Quantenchemische Untersuchung der Relaxation der elektronisch angeregten Zustände des Thiophenmoleküls unter besonderer Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

Diplomarbeit

vorgelegt von

Susanne Salzmann

aus

München

Düsseldorf, im August 2005

Quantenchemische Untersuchung der Relaxation der elektronisch angeregten Zustände des Thiophenmoleküls unter besonderer Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

von

Susanne Salzmann

Diplomarbeit in Chemie

angefertigt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

August 2005

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich mit Hilfe der im Literaturverzeichnis aufgeführten Hilfsmittel erstellt sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben.

Düsseldorf, den 26.08.2005

Referentin:	Frau Prof. Dr. Christel M. Marian
Korreferent:	Herr Prof. Dr. Rainer Weinkauf

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Motivation **1**

I Theorie **3**

1 Nichtrelativistische Quantenchemie **5**
1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung 5
1.2 Variationsprinzip und Slaterdeterminanten 7
1.3 Das Hartree-Fock-Verfahren 8
1.4 Berücksichtigung von Elektronenkorrelation 10
1.4.1 Konfigurationswechselwirkungen 10
1.4.2 Störungstheorie 11
1.4.3 Multikonfigurationsansätze und DFT/MRCI 12
1.5 Dichtefunktionaltheorie 12

2 Spin-Bahn-Wechselwirkungen **15**
2.1 Spin-Bahn-Operatoren 15
2.2 Die Meanfield-Näherung 17

3 Intramolekulare Relaxationsprozesse **19**

II Anwendungen **21**

4 Das Anregungsspektrum von Thiophen **23**
4.1 Allgemeines 23
4.2 Basissätze 23
4.3 Geometrieoptimierung und Anregungsspektren 24
4.3.1 Details der Rechnungen 24
4.3.2 Der S_0 Grundzustand 26
4.3.3 Elektronisch angeregte Singulett- und Triplettzustände 40
4.4 Constrained Minimum Energy Path Rechnungen 57

5 Spin-Bahn-Rechnungen am Thiophen **67**
5.1 Details der Rechnungen 67
5.2 Phosphoreszenzraten 67
5.3 Spin-Bahn-Matrixelemente 70

6 Zusammenfassung **77**

A Daten der Rechnungen **83**

Tabellenverzeichnis **96**

Abbildungsverzeichnis **98**

Literaturverzeichnis **101**

Danksagung **103**

Einleitung und Motivation

Die Motivation für diese Arbeit lieferten zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von L. Lehr und R. Weinkauf [1]. Sie haben mittels Femtosekunden-*pump-probe*-Spektroskopie zeitaufgelöste Photoelektronenspektren aufgenommen, um die Dynamik der strahlungslosen Prozesse aus dem S_1-Zustand untersuchen zu können. Hierbei wird mit einem Femtosekundenpuls des sogenannten *pump*-Lasers das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Die zeitliche Entwicklung des Systems wird mit einem weiteren Femtosekundenpuls des sogenannten *probe*-Lasers abgefragt, welcher das elektronisch angeregte Molekül ionisiert. Der Nachweis des *probe*-Signals kann hierbei auf verschiedene Arten erfolgen. Lehr et al. arbeiteten mit dem energieselektiven Nachweis der Photoelektronen. Die Ionisation kann hierbei aus dem durch den *pump*-Laser angeregten Zustand oder einem durch Relaxationsprozesse populierten angeregten Zustand erfolgen. Im Fall des Thiophens wurde mit einer Energie von 5.2 eV aus dem elektronischen Grundzustand in das unterste Schwingungsniveau des ersten angeregten Singulettzustands angeregt. Die zeitliche Entwicklung des Systems wurde mit einem Puls einer Energie von 4.5 eV abgefragt. Die durch den *probe*-Puls zugeführte Energie reicht aus, um sowohl in den Grundzustand als auch den ersten angeregten Zustand des Kations zu ionisieren. Die Spektren zeigen ein fast zeitgleiches Auftauchen von Photoelektronen aus dem ersten angeregten Singulettzustand sowie einem weiteren Zustand, der als der zweite angeregte Triplettzustand angesehen wurde. Es ergibt sich für das ISC von dem S_1- in den T_2-Zustand eine Zeitkonstante $\tau_{ISC} = 81fs \pm 6fs$. Dieses Ergebnis erklährt, warum am Thiophenmolekül keine Fluoreszenz beobachtet werden kann.
Eine quantenchemische Untersuchung der Spin-Bahn-Kopplung bei der experimentellen Geometrie des elektronischen Grundzustands von M. Kleinschmidt, J. Tatchen und C. M. Marian [2] suchte eine Erklärung für das schnelle ISC. In den Spin-Bahn-Rechnungen können dann große Matrixelemente erwartet werden, wenn es sich um eine Einfachanregung handelt und eine nicht zu vernachlässigende Möglichkeit besteht, das Elektron in den beiden beteiligten Orbitalen nahe des schwersten Elements zu finden. Die Anwesenheit des Schwefels lässt somit große Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente erwarten, jedoch zeigen die Rechnungen ein anderes Ergebnis. Auf Grund der C_{2v}-Symmetrie des Moleküls sind die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem S_1- (2^1A_1) und dem T_2-Zustand (1^3A_1) verboten. Die Kopplung zwischen dem S_1- und dem T_1-Zustand (1^3B_2) ist zwar symmetrieerlaubt, jedoch zeigt immer eines der beteiligten Orbitale einen Knoten am Schwefel, woraus ein kleiner Wert des Spin-Bahn-Integrals resultiert. Eine Reduktion der Symmetrie des Moleküls auf C_s durch eine Auslenkung des Schwefels aus der Ringebene, hebt zwar das Symmetrieverbot für die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem S_1- und dem T_2-Zustand auf, jedoch resultieren nur kleine Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente. Die Symmetrieerniedrigung zeigt auf die Spin-Bahn-Kopplungs Matrixelemente zwischen dem S_1- und dem T_1-Zustand keine nennenswerte Veränderung. Um aber solch ein schnelles ISC zu erklären, wären wesentlich größere Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente notwendig. Das schnelle ISC kann durch die Rechnungen

von Kleinschmidt *et al.* an der experimentellen Geometrie des elektronischen Grundzustands also nicht erklärt werden.
Ein Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich damit, das Relaxationsverhalten des Thiophenmoleküls aus dem ersten elektronisch angeregten Singulettzustand näher zu untersuchen. Dazu werden neben dem Grundzustand des Moleküls auch die niederenergetischen elektronisch angeregte Zustände (S_1-S_3 und T_1-T_3) optimiert und vertikale Anregungsspektren an den gefundenen Geometrien berechnet. Mittels Constrained-Minimum-Energie-Path-Rechnungen sollen die Eigenschaften eventueller Relaxationspfade, wie z. B. konische Durchdringungen näher untersucht werden. An herausstechenden Punkten entlang eines solchen Relaxationspfades sollen dann Spin-Bahn-Matrixelemente berechnet werden.

Teil I

Theorie

Kapitel 1

Nichtrelativistische Quantenchemie[a]

Bevor 1900 die *UV Katastrophe* die Welt der Physiker erschütterte, waren viele davon ausgegangen, dass die wesentlichen Gesetzmäßigkeiten der Physik entdeckt seien. Dennoch war es Rayleigh und Jeans nicht möglich, die Hohlraumstrahlung einen schwarzen Körpers mit Hilfe der Klassischen Physik zu erklären. Die Lösung dieses Problems gelang Planck erst durch Einführung der Quantisierung. Somit war der Grundstein gelegt, um die Physik der mikroskopischen Welt, der Welt der Elektronen und Protonen, zu erkunden und zu begreifen. Die zentrale Gleichung der Quantenmechanik, die zeitabhängige Schrödingergleichung *Gl. (1.1)*, erfasst die Dynamik solch eines mikroskopischen Systems.

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\delta\Psi}{\delta t} \tag{1.1}$$

Hierbei ist $\hat{H}$ der Hamiltonoperator, E der zugehörige Energieeigenwert und Ψ die Wellenfunktion, welche alle Informationen über das System enthält. Ein Seperationsansatz führt zu einer Trennung der Variablen von Ort und Zeit. Durch diesen Ansatz wird die zeitunabhängige Schrödingergleichung *Gl. (1.2)* zugänglich.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1.2}$$

1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Grundlage der molekularen Quantenmechanik bildet der molekulare Hamiltonoperator *Gl.(1.3)*. Hierbei wird von den Kernen und Elektronen als Punktmassen ausgegangen. Vernachlässigt man nun Spin-Bahn-Wechselwirkungen und andere relativistische Effekte, so setzt sich der Hamiltonoperator in atomaren Einheiten für N Kerne und n Elektronen wie folgt zusammen

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N}\frac{1}{m_A}\nabla_A^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{j=1}^{n}\sum_{i>j}^{n}\frac{1}{r_{ij}}. \tag{1.3}$$

Die Indizes A und B bezeichnen hierbei Kerne, die Indizes i und j Elektronen. Z_A und Z_B stehen für die Ordnugszahlen der Kerne A und B, bei m_A handelt es sich um das Massenverhältnis zwischen dem Kern A und einem Elektron. Gleichung (1.3) setzt sich somit aus dem

[a] Grundlage für dieses Kapitel bilden folgende Lehrbücher: Szabo/Ostlund [3], Jensen [4], Levine [5] und Atkins [6].

Operator der kinetischen Energie der Kerne (*1. Term*) und der Elektronen (*2. Term*), sowie der potentiellen Energie der Kern-Kern-, Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Repulsion (*3., 4. und 5. Term*) zusammen. r_{AB} ist hierbei der Abstand zwischen Kern A und Kern B, bei r_{Ai} und r_{ij} handelt es sich analog um Kern-Elektron-, bzw. Elektron-Elektron-Abstände. Eine analytische Lösung von *Gl (1.3)* ist auch für das einfachste Molekül H_2^+ nicht möglich. Um dieses Problem umgehen zu können, wird von der Born-Oppenheimer-Näherung Gebrauch gemacht. Diese macht sich den großen Massenunterschied zwischen Kern und Elektronen zu nutze. Aufgrund dieses Unterschieds ist die Bewegung der Elektronen um ein Vielfaches schneller als die Bewegung der Kerne, so dass die Anpassung der Elektronen an eine veränderte Kerngeometrie nahezu augenblicklich erfolgt.
Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Wellenfunktion als ein Produkt angesetzt:

$$|\Psi_{ges}(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_A\})\rangle = |\Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\},\{\bar{R}_A\})\rangle \cdot |\Psi_{nuc}(\{\vec{R}_A\})\rangle \tag{1.4}$$

Die elektronische Wellenfunktion $|\Psi_{elec}\rangle$ hängt hierbei sowohl von den Koordinaten der Elektronen, als auch parametrisch von den Koordinaten der Kerne ab. Die Kern-Wellenfunktion $|\Psi_{nuc}\rangle$ hängt nur von der Position der Kerne ab. Somit ist, unter Vernachlässigung einiger Terme, eine Seperation der Gesamtschrödingergleichung in eine elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{elec}|\Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\},\{\bar{R}_A\})\rangle = E_{elec}|\Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\},\{\bar{R}_A\})\rangle \tag{1.5}$$

mit

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{j=1}^{n}\sum_{i>j}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.6}$$

und eine Kernschrödingergleichung möglich.
Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bewegen sich die Kerne daher in einem effektiven Potential E_{tot}:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \tag{1.7}$$

Somit folgt das Konzept der Potentialhyperflächen, welches sich als ein mächtiges Werkzeug herausstellt. Die Born-Oppenheimer-Näherung liefert vor allem für den Grundzustand von Molekülen, aber auch für angeregte Zustände gute Resultate. Jedoch stößt sie an ihre Grenzen, wenn eine starke Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung stattfindet. Der Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung erfolgt zum Beispiel, wenn sich in einem zweiatomigen Molekül zwei Zustände gleicher Symmetrie sehr nahe kommen. Die Potentialhyperflächen dieser beiden Zustände gleicher Symmetrie zeigen eine sogenannte vermiedene Kreuzung.
Das Prinzip einer solchen vermiedenen Kreuzung wird schematisch in *Abbildung 1.1* gezeigt. Hierbei verändert sich der Charakter der Wellenfunktion der beiden Zustände im Bereich der vermiedenen Kreuzung von A-B nach A + B, bzw. von A + B nach A-B. Der Grund für dieses Verhalten ist die im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung gemachte adiabatische Näherung, welche die Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung vernachlässigt und die Wellenfunktion eines Zustands auf eine Potentialfläche einschränkt. Diese Kopplung ergibt sich aus dem Wirken des kinetischen Energieoperators der Kerne auf die elektronische Wellenfunktion. Sie macht den Wechsel von einer Potentialfläche auf eine andere möglich.

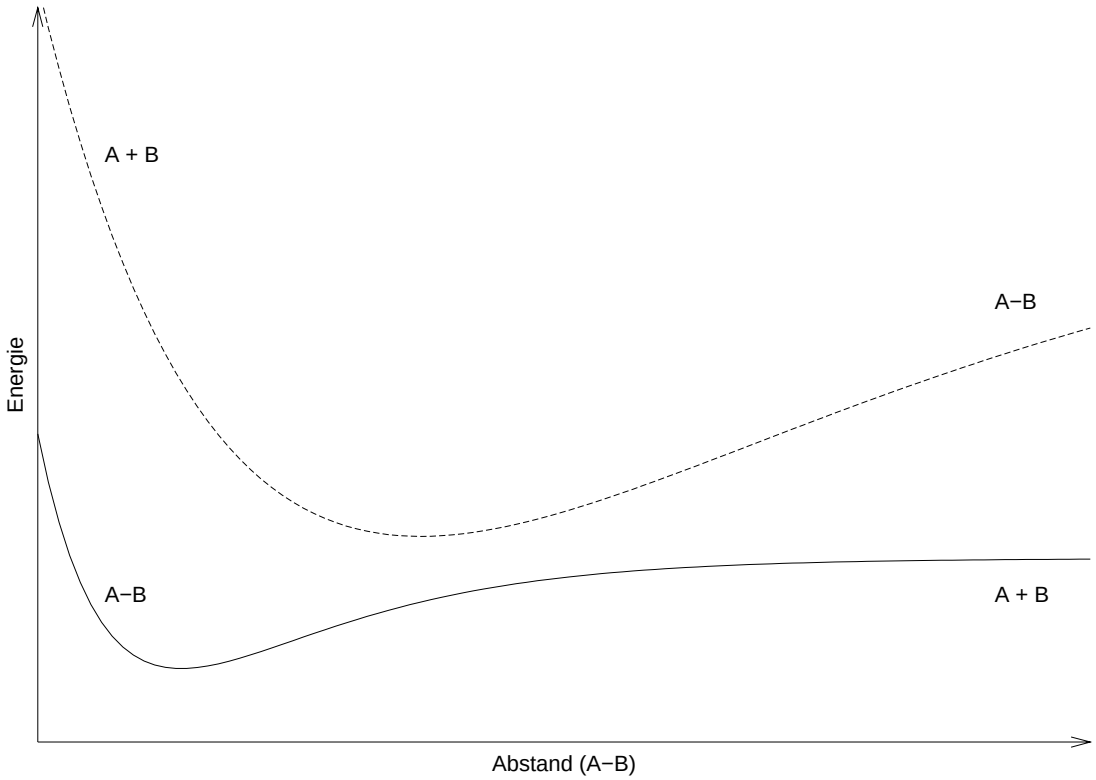


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer vermiedenen Kreuzung

In der Region einer vermiedenen Kreuzung, an der sich der Charakter einer Wellenfunktion ändert, bricht die adiabatische Näherung und somit auch die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen.
Das nach Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung verbliebene Problem liegt nun in der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Hierauf wird in den folgenden Abschnitten das Kapitels eingegangen.

1.2 Variationsprinzip und Slaterdeterminanten

Ist mehr als nur ein Elektron in dem zu untersuchenden System zu finden, so wird es nötig, die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu berücksichtigen. Die exakte Lösung eines solchen Systems ist nicht bekannt. Jedoch kann eine genäherte Lösung erfolgen, indem man sich des Variationsprinzips[7] bedient. Dieses besagt, dass die Energie einer Testfunktion $|\Phi_0\rangle$ größer oder gleich der exakten Energie ist. Indem die Testfunktion einige Parameter enthält, kann die "beste" Testfunktion gefunden werden, indem die Energie als Funktion der Parameter minimiert wird. Diese Energie kann wie folgt über den Energieerwartungswert berechnet werden:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle} \geq E_0 \tag{1.8}$$

Für eine normierte Testfunktion ist der Nenner der Gleichung 1.

Das Stern-Gerlach Experiment[8][9] hat gezeigt, dass neben den drei räumlichen Freiheitsgraden des Elektrons noch ein vierter existiert: der Spin. In der nichtrelativistischen Theorie ist der Spin der Elektronen nicht intrinsisch in der Wellenfunktion enthalten. Er muss sozusagen *ad hoc* eingeführt werden. Hierbei resultieren die beiden verschiedenen Spinfunktionen $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$, welche auch als *spin-up* und *spin-down* bezeichnet werden können und auf welche der Hamiltonoperator keinen Einfluss hat. Die Spinfunktionen sind orthonormiert, was in *Gl. 1.9* gezeigt wird.

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \end{aligned} \tag{1.9}$$

Berücksichtigt man nun den Spin, so existieren ausgehend von jedem Raumorbital $\phi(\mathbf{r})$, wie *Gl. (1.10)* zeigt, zwei verschiedene Spinorbitale $\chi(\mathbf{x})$.

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{oder} \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{1.10}$$

Die elektronische Gesamtwellenfunktion muss dem Antisymmetrieprinzip genügen, also bei der Vertauschung von zwei Elektronenkoordinaten das Vorzeichen wechseln. Diese Antisymmetrie der Wellenfunktion kann erreicht werden, indem die Wellenfunktion ausgehend von einer Slaterdeterminante aufgebaut wird. Solch eine Slaterdeterminante für den Fall von N Elektronen und somit auch N Spinorbitalen ist im Folgenden gezeigt.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \tag{1.11}$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1), \chi_j(\mathbf{x}_2) \ldots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \tag{1.12}$$

Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ dient hierbei der Normierung. *Gl.(1.12)* zeigt eine abgekürzte Notation der Slaterdeterminante. Die Normierung ist enthalten und es werden nur die Diagonalelemente der Determinante aufgeführt.

1.3 Das Hartree-Fock-Verfahren

Beim Hartree-Fock-Verfahren handelt es sich um das grundlegendste Verfahren der *ab initio* Quantenchemie. Es basiert auf der Idee der Zentralfeldnäherung (Mean-Field-Approximation). Hierbei wird die Wechselwirkung der Elektronen durch eine Wechselwirkung zwischen einem Elektron und dem gemittelten Potential der übrigen Elektronen beschrieben.
Die Darstellung der Wellenfunktion erfolgt im Hartree-Fock-Verfahren durch eine einzelne Slaterdeterminante $|\Psi_0\rangle$ für die N Elektronen des Systems:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_a, \chi_b \cdots \chi_N\rangle \tag{1.13}$$

Das Minimum der elektronischen Energie solch einer Slaterdeterminante wird durch Variation der Spinorbitale (MO's) in einer Orthonormalbasis gesucht. Der Erwartungswert der elektronischen Energie E_0 in der Matrixdarstellung der Spinorbitale lautet wie folgt:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{ab} (J_{ab} - K_{ab}) \tag{1.14}$$

$$h_{aa} = \langle \chi_a(1) | -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \sum_A \frac{Z_a}{r_{1A}} | \chi_a(1) \rangle \tag{1.15}$$

$$J_{ab} = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1)\chi_b(2) \rangle \tag{1.16}$$

$$K_{ab} = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1)\chi_a(2) | \rangle \tag{1.17}$$

Bei h_{aa} handelt es sich um einen Einelektronenterm, J_{ab} und K_{ab} sind Zweielektronenterme. J_{ab} beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen a und b, also die klassich beschreibbare Abstoßung zwischen zwei Teilchen gleicher Ladung. Eine Slaterdeterminante beinhaltet die klassisch nicht erklärbare, in K_{ab} beschriebene Austauschwechselwirkung (Fermi-Korrelation), was bedeutet, dass die Bewegung von zwei Elektronen mit gleichem Spin korreliert ist. Die Fermi-Korrelation verringert die Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen gleichen Spins, was zu dem Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzuständen führt.
Die erfolgte Festlegung der MO's auf eine Orthonormalbasis wird mit Hilfe von Lagrangemultiplikatoren berücksichtigt. Dies führt zu einem System von gekoppelten Integrodifferentialgleichungen, den Hartree-Fock-Gleichungen, welche durch eine unitäre Transformation in die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen *Gl. 1.18* überführt werden können.

$$\mathbf{f}_a \chi_a = \epsilon_a \chi_a \tag{1.18}$$

$$\mathbf{f}_a = \mathbf{h}_a + \sum_b^N (\mathbf{J}_b - \mathbf{K}_b) \tag{1.19}$$

Beim Fockoperator $\mathbf{f}_a$ handelt es sich um einen effektiven Einelektronenoperator. Die Summe der Fockoperatoren unterscheidet sich vom Hamiltonoperator, welcher auch einen Zweielektronenteil beinhaltet. Die Summe über ϵ_a entspricht nicht dem Energieerwartungswert $\mathcal{E}_0$ aus *Gl. 1.14*, da der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung doppelt gezählt wird. Die ϵ_a beschreiben die Energien der kanonischen MO's. Ihre physikalische Bedeutung wird in Koopmanns' Theorem[b] verdeutlicht.
In der Praxis wird ein iteratives Verfahren (self consistened field, SCF) benutzt. Ausgehend von einem sogenannten *initial guess* werden die durch Einführung einer AO-Basis entstandene Roothaan-Hall-Gleichung (*Gl. 1.20*) gelöst.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \tag{1.20}$$

Hierbei wird die Energie des n-ten Iterationsschritts mit der des $(n-1)$-ten Schritts verglichen. Unterschreitet diese Differenz einen vorher definierten Schwellwert, wird die Rechnung beendet.

[b] Koopmanns' Theorem besagt, dass die Differenz zweier Orbitalenergien in erster Näherung die entsprechende Anregungsenergie ist.

1.4 Berücksichtigung von Elektronenkorrelation

Ein Problem des Hartree-Fock-Verfahrens ist die fehlende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Durch eine Berücksichtigung dieser sollte die Energie des Systems abgesenkt werden. Die Korrelationsenergie kann wie folgt definiert werden:

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_{HF}. \tag{1.21}$$

Hierbei handelt es sich bei E_{corr} um die Korrelationsenergie selbst, bei E_{HF} um die HF-Energie und bei $\mathcal{E}_0$ um die exakte Energie, alle drei im Limit des Basissatzes.
Gebräuchlicherweise wird zwischen verschiedenen Arten von Korrelationseffekten unterschieden. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um die Unterscheidung von dynamischer und statischer Korrelation. Bei der dynamischen Korrelation handelt es sich um die kurzreichweitige Elektronenkorrelation. Sie ist umso stärker, je näher sich die Elektronen kommen. Die statische Korrelation tritt vornehmlich bei naheentarteten Systemen auf. In einem solchen Fall ist die Beschreibung des Systems durch einen Eindeterminantenansatz ungenügend. Jedoch sei angemerkt, dass es sich bei diesen beiden genannten Korrelationsarten nicht um zwei klar trennbare Effekte handelt.
Die im Folgenden dargestellten Theorien sollen verschiedene Möglichkeiten aufzeigen, die Korrelation zu behandeln.

1.4.1 Konfigurationswechselwirkungen

Die Konfigurationswechselwirkungstheorie ist vom Konzept sehr simpel und liefert bei der Berücksichtigung aller Konfigurationen im Rahmen der Näherung des Basissatzes einen exakten Wert für $\mathcal{E}_0$. Jedoch birgt ihre Anwendung auf mittlere und größere Systeme diverse Probleme in sich, auf welche im Folgenden nur skizzenartig eingegangen werden soll.
Die CI-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ wird als folgende Linearkombination angesetzt:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b\\r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c\\r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \cdots \tag{1.22}$$

Bei $|\Psi_0\rangle$ handelt es sich um die Referenzdeterminante, meist das Ergebnis einer Hartree-Fock-Rechnung. $|\Psi_a^r\rangle$ beschreibt hierbei die Anregung eines Elektrons aus dem besetzten Spinorbital χ_a in das unbesetzte Spinorbital χ_r, also eine Einfachanregung (Singles). $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ steht somit für eine Doppelanregung (Doubles) und $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$ für eine Dreifachanregung (Triples). Bei einem sogenannten *full*-CI werden alle möglichen Anregungen gebildet. Die Lösung des Systems, also die Kenntnis der Koeffizienten c_0, c_a^r, c_{ab}^{rs}, etc. wird erreicht, indem die Hamiltonmatrix $H_{ij} = \langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle$ diagonalisiert wird.
Ein großes Problem der Konfigurationswechselwirkungstheorie ist der große Rechenaufwand. Die Anzahl der Determinanten Z hängt sowohl von der Anzahl der Elektronen N als auch von der Anzahl der Orbitale K ab und ist durch $Z = \begin{pmatrix} 2K \\ N \end{pmatrix}$ gegeben. Die Anzahl der Determinanten überschreitet schon bei Systemen mittlerer Größe die Grenzen des technisch Möglichen. Als Konsequenz dessen wird gebräuchlicherweise kein *full*-CI gerechnet, sondern nur Anregungen bis zu einem bestimmten Grad bezüglich der Referenzdeterminante in der Linearkombination berücksichtigt (*truncated* CI). So werden zum Beispiel beim sogenannten Singles Doubles CI (SDCI) lediglich Einfach- und Doppelanregungen zur Referenzdeterminante gebildet.

Ein weiteres Problem des CI-Verfahrens ist die Größenkonsistenz. Laut Definition ist eine Methode größenkonsistent, wenn die Gesamtenergie von n gemeinsam behandelten, nicht wechselwirkenden, identischen Subsystemen gleich der n-fachen Summe der Gesamtenergie eines dieser Subsysteme ist. Für das *full* CI trifft dies zu, jedoch nicht für das sogenannte *truncated* CI. So werden bei einem SDCI in einem Supersystem nicht wechselwirkender, identischer Subsysteme nur Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt, während bei der Behandlung als n Subsysteme auch $n \cdot 2$-fache Anregungen auftreten. Aus diesem Grund ist SDCI in der Praxis auf Systeme mit wenigen Valenzelektronen (etwa 30) beschränkt.

1.4.2 Störungstheorie

Dieser nicht auf dem Variationsprinzip basierende Ansatz zur näherungsweisen Lösung der Schrödingergleichung soll im Folgenden grob skizziert werden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich der exakte Hamiltonoperator $\hat{H}$ aus einem bekannten, genäherten Hamiltonoprator $\hat{H}_0$ und einem bekannten Störpotential $\hat{V}$ zusammensetzt (*siehe Gl. 1.23*). Die Lösungen $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ des Eigenwertproblems von $\hat{H}_0$ sind hierbei bekannt.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \tag{1.23}$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{1.24}$$

In der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie wird somit nach der Lösung des folgenden Eigenwertproblems gesucht:

$$\hat{H} |\Phi_i^{(0)}\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\Phi_i^{(0)}\rangle = \epsilon_i |\Phi_i^{(0)}\rangle \tag{1.25}$$

Die Energien ϵ_i und die Wellenfunktionen $|\Phi_i\rangle$ werden nun in einer Potenzreihe nach λ entwickelt:

$$\epsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \tag{1.26}$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \tag{1.27}$$

Bei den $E_i^{(n)}$ und den $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ handelt es sich um die Korrekturen n-ter Ordnung zur Energie und zur Wellenfunktion. Unter Verwendung der intermediären Normierung $\langle \Psi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle = 1$ kann man die Energiekorrekturen der verschiedenen Ordnungen formulieren. Im Folgenden sind die Energiekorrekturen der nullten, ersten und zweiten Ordnung gezeigt:

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle \tag{1.28}$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \tag{1.29}$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \tag{1.30}$$

Die für die Berechnung der Energiekorrektur zweiter Ordnung benötigte Korrektur erster Ordnung $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ der Wellenfunktion ergibt sich zu:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} |\Psi_n^{(0)}\rangle \tag{1.31}$$

Bei $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ handelt es sich um die Eigenfunktion welche zu dem Eigenwert $E_n^{(0)}$ des ungestörten Operators gehört.
Dadurch dass die Störungstheorie keine variationelle Lösung der Schrödingergleichung ist, liefert sie keine Obergrenze für die Energie, sondern nur eine Näherung. Jedoch ist sie, im Gegensatz zur Konfigurationswechselwirkung, in jeder Ordnung größenkonsistent.

1.4.3 Multikonfigurationsansätze und DFT/MRCI[c]

Bei vielen Problemen ist ein Eindeterminantenansatz nicht mehr ausreichend. Eine Lösung hierzu stellt ein Multikonfigurationsansatz da. Hierbei wird nicht nur von einer Referenzdeterminante ausgegangen, sondern von einem erweiterten Referenzraum. Dieser weist Ein-, bzw. Mehrfachanregungen zur Hartree-Fock-Determinante auf. Im Fall eines Multireferenz-SDCI (MRSDCI) werden somit nicht nur Doppelanregungenen bezüglich der Hartree-Fock-Determinante, sondern auch Doppelanregungen aller anderen Referenzdeterminanten berücksichtigt.
Während der Mehrdeterminantenansatz für die Beschreibung der statischen Korrelation gut ist, ist er bei der Erfassung der dynamischen Korrelation äußerst ineffizient, d. h. seine Konvergenz in Abhängigkeit von der Anzahl der Konfigurationen ist sehr langsam. Im Gegensatz dazu wird in der Dichtefunktionaltheorie die dynamische Elektronenkorrelation mit einem geringen rechnerischen Aufwand sehr gut beschrieben. Eine Erfassung der statischen Korrelation findet in solch einem Eindeterminanten-Kohn-Sham-Ansatz jedoch kaum statt. Die Hauptidee des DFT/MRCI-Verfahrens von Grimme und Waletzke ist es, die dynamische Korrelation durch Dichtefunktionaltheorie und die statische Elektronenkorrelation durch eine kurze MRCI-Entwicklung zu erfassen. Die DFT/MRCI-Hamiltonmatrix wird unter der Verwendung einer Kohn-Sham-Orbitalbasis aufgebaut. Das Doppeltzählen von dynamischer Korrelation soll durch Verwendung einer effektiven, parametrisierten Hamiltonmatrix verhindert werden. Grundprinzip ist eine energieabhängige Skalierung außerdiagonaler Matrixelemente, welche den Beitrag energetisch hochliegender Konfigurationen dämpft. Dabei werden fünf globale Parameter verwendet, welche durch Anpassen an experimentelle Spektren empirisch ermittelt wurden. Die gegenwärtige Paramtrisierung erlaubt lediglich Rechnungen für Singuletts und Tripletts.

1.5 Dichtefunktionaltheorie (DFT)[d]

1964 bewiesen Hohenberg und Kohn [11], dass die elektronische Grundzustandsenergie vollständig durch die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ beschrieben werden kann. Dieser Beweis , dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der Energie eines Systems existiert, bildet die Basis für die Dichtefunktionaltheorie. Jedoch gibt dieser Beweis keinen Aufschluss darüber, wie die Funktionale, welche Dichte und Energie verbinden und die Elektronendichte selber aussehen. Dieser Punkt ist noch immer Gegenstand der Forschung. Ein exaktes Funktional ist nicht bekannt, seine Kenntniss würde es möglich machen die exakte Gesammtenergie

[c] Auf die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

[d] Für eine umfassende Einführung in die Dichtefunktionaltheorie kann die Literatur herangezogen werden [10].

eines Systems, in welcher die Elektronenkorrelation vollständig enthalten ist, zu berechnen. Das Energiefunktional $E_{DFT}[\rho]$ kann im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung in folgende fünf Terme aufgespalten werden:

$$E_{DFT}[\rho] = E_T[\rho] + E_V[\rho] + E_J[\rho] + E_X[\rho] + E_C[\rho] \tag{1.32}$$

Bei $E_T[\rho]$ handelt es sich um das Funktional der kinetischen Energie der Elektronen, $E_V[\rho]$ beschreibt die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne. $E_J[\rho]$ ist das Coulombfunktional, $E_X[\rho]$, bzw. $E_C[\rho]$ beschreiben das Austausch-, bzw. Korrelationsfunktional. Die beiden letzteren werden in der Literatur stellenweise zu dem Austauschkorrelationsfunktional $E_{XC}[\rho]$ zusammengefasst.
$E_V[\rho]$ und $E_J[\rho]$ werden durch ihre klassischen Ausdrücke beschrieben und sind somit bekannt. Frühe Ansätze um zu einem Ausdruck für die verbleibenden Terme zu gelangen, gingen von einem nichtwechselwirkenden uniformen Elektronengas aus. Die Voraussage der Gesamtenergie dieser *Thomas-Fermi-Dirac*-Theorie (TFD) zeigt mit 15 - 50 % starke Abweichungen. Noch gravierender ist, dass diese Theorie keine Bindung zwischen Atomen voraussah, d. h. Moleküle existieren nicht. Durch das Hinzufügen von Korrekturtermen kann zwar erreicht werden, dass Bindungen erlaubt sind, jedoch ist der Ansatz durch die schlechte Beschreibung der kinetischen Energie als solches nicht geeignet.
Den Grundstein für die Verwendung der DFT-Methode in der Computerchemie wurde 1965 von Kohn und Sham [12] durch die Einführung von Orbitalen gelegt. Die exakte Dichte wird hierbei wie folgt aus einer Summe von Orbitalen unabhängiger Teilchen aufgebaut:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} |\phi(\mathbf{r})|^2 \tag{1.33}$$

Im Zuge des Kohn-Sham-Formalismus wird das Funktional für die kinetische Energie in zwei Teile aufgeteilt. Der wesentlich größere der beiden Teile kann dabei exakt berechnet werden, solange ein System nicht wechselwirkender Elektronen (*homogenes Elektronengas*) angenommen wird. Bei dem anderen Teil handelt es sich um eine kleine Korrektur, welche im Austauschkorrelationsfunktional mit berücksichtigt wird.
Somit beschränkt sich das Problem auf die Suche nach einer geeigneten Beschreibung von $E_{XC}[\rho]$, welche bis heute noch nicht abgeschlossen ist. Berechnet man $E_{XC}[\rho]$ mit dem oben erwähnten Modell des homogenen Elektronengases, so kommt man zur lokalen Dichtenäherung (LDA). Dieser noch nicht optimale Ansatz kann durch das Einbeziehen der Gradienten der Dichte im Rahmen eines gradientenkorrigierten Dichtefunktionals (*generalized gradient approximation*) verbessert werden. Dieses komplexere Modellsystem beschreibt ein Elektronengas mit langsam veränderlicher Dichte.
Bei den in dieser Arbeit verwendeten Funktionalen *B3-LYP* und *BH-LYP* handelt es sich um sogenannte Hybridfunktionale. Bei diesen wird ein Teil der exakten Hartree-Fock-Austauschenergie verwendet.
Die Berechnung der DFT-Energien verläuft, ähnlich wie die Berechnung der Hartree-Fock-Energie, nach einem SCF-Schema. Der große Vorteil der DFT liegt darin, dass bei einer günstigeren Skalierung ein mehr oder minder großer Teil der Elektronenkorrelation berücksichtigt wird.

Kapitel 2

Spin-Bahn-Wechselwirkungen[a]

Viele Probleme verlangen einen Ansatz, der über die nichtrelativistische Quantenchemie hinausgeht. Wie im letzten Kapitel erwähnt wurde, ist der Elektronenspin in der nichtrelativistischen Betrachtung nicht intrinsisch in der Wellenfunktion enthalten, sondern muss *ad hoc* eingeführt werden. Alle Phänomene, die mit dem Elektronenspin in Zusammenhang stehen, wie Spin-Bahn- und Spin-Spin-Kopplung, werden somit in der nichtrelativistischen Betrachtung nicht beachtet, sondern müssen im Nachhinein berücksichtigt werden.

Den Grundstein für die relativistische Quantenchemie legte Albert Einstein mit der Relativitätstheorie. Die im vorangegangenen Kapitel in *Gl. 1.1* beschriebene zeitabhängige Schrödingergleichung erfüllt nicht die Anforderungen der speziellen Relativitätstheorie[b]. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems für ein einzelnes Elektron stellt die Diracgleichung dar, deren Lösung sowohl positiv (elektronische Zustände) als auch negativ (positronische Zustände) sein kann. Die positronischen Zustände führen dazu, dass eine variationelle Behandlung nicht möglich ist, da die Suche nach der niedrigsten Energie zu unendlich hoch angeregten positronischen Zuständen ($-\infty$) führen würde. Für mehrere Elektronen ist auf Grund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung kein exakter relativistischer Hamiltonoperator verfügbar, sondern nur Näherungen.

2.1 Spin-Bahn-Operatoren

Bei der Spin-Bahn-Wechselwirkung handelt es sich um einen relativistischen Effekt. Ebenso wie auch der Spin selbst, ist die Spin-Bahn-Kopplung in der relativistischen Theorie automatisch enthalten. Sie kann in einem Mehrelektronensystem approximativ aus einem Einelektronen- und einem Zweielektronenoperator zusammengesetzt werden. Im Folgenden werden mit dem Breit-Pauli- und dem *no-pair*-Douglas-Kroll-Operator zwei verschiede Spin-Bahn-Operatoren vorgestellt, die aus einem Einelektronen- und einen Zweielektronenteil zusammengesetzt werden, bevor im nächsten Abschnitt die Annäherung der vollständigen Ein- und Zweielektronenoperatoren durch einen effektiven Einelektronenoperator, dem Meanfield-Operator skizziert wird.

[a] Dieses Kapitel hält sich eng an [13]

[b] Physikalische Gesetze müssen kovariant gegenüber einer Lorentz-Transformation sein. Die zeitabhängige Schrödingergleichung ist bezüglich der räumlichen Koordinaten eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, während sie bezüglich der Zeitkoordinate lediglich eine Differentialgleichung erster Ordnung ist.

Breit-Pauli-Operator 1927, ein Jahr, bevor Dirac seine vierkomponentige Theorie veröffentlichte, leitete Pauli den in *Gl. 2.1-2.4* gezeigten Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator ab.

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{SO}^{BP} &= \frac{e^2}{2m^2c^2}\left\{\sum_i\left[-\vec{\nabla}_i\left(\sum_I\frac{Z_i}{\hat{r}_{iI}}\right)\times\vec{\hat{p}}_i\right]\cdot\vec{\hat{s}}_i\right. && (2.1)\\
&+\sum_i\sum_{j\neq i}\left[\vec{\nabla}_i\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)\times\vec{\hat{p}}_i\right]\cdot\vec{\hat{s}}_i && (2.2)\\
&+\sum_i\sum_{j\neq i}\left[\vec{\nabla}_j\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)\times\vec{\hat{p}}_j\right]\cdot\vec{\hat{s}}_i && (2.3)\\
&\left.+\sum_j\sum_{i\neq j}\left[\vec{\nabla}_i\left(\frac{1}{r_{ji}}\right)\times\vec{\hat{p}}_i\right]\cdot\vec{\hat{s}}_j\right\} && (2.4)
\end{aligned}$$

Hierbei bezeichnen I Kerne, i und j Elektronen. Die ersten beiden Terme (*2.1* und *2.2*) beschreiben den sogennanten *spin-same-orbit* Teil, die beiden letzten Terme (*2.3* und *2.4*) den *spin-other-orbit* Teil. Beim ersten Term handelt es sich um den Einelektronenanteil $\mathcal{H}_{SO}(1)$, während die restlichen drei Terme Zweielektronenterme $\mathcal{H}_{SO}(1,2)$ sind. Term *2.1* kann anschaulich als die Wechselwirkung des Spinmoments von Elektron i mit dem magnetischen Moment dargestellt werden, welches durch die Bewegung dieses Elektrons im Feld der Kerne entsteht. Der zweite Term (*2.2*) beschreibt die Wechselwirkung des Spinmoments von Elektron i mit dem durch die Bewegung im Feld von Elektron j erzeugten magnetischen Moment. Die Terme 2.3 und 2.4 beziehen sich auf die Kopplung zwischen dem Spinmoment von Elektron i und dem Bahnmoment von Elektron j, bzw. andersherum. Eine weitere, umgeformte Schreibweise des Breit-Pauli-Operators ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{SO}^{BP} &= \frac{e^2}{2m^2c^2}\left\{\sum_i\sum_I Z_I\left(\frac{\vec{\hat{r}}_{iI}}{\hat{r}_{iI}^3}\times\vec{\hat{p}}_i\right)\cdot\vec{\hat{s}}_i\right.\\
&\left.-\sum_i\sum_{j\neq i}\left(\frac{\vec{\hat{r}}_{ij}}{\hat{r}_{ij}^3}\times\vec{\hat{p}}_i\right)\cdot\left(\vec{\hat{s}}_i+2\vec{\hat{s}}_j\right)\right\} && (2.5)
\end{aligned}$$

Ein großes Problem des Breit-Pauli-Operators ist, dass implizit Terme enthalten sind, welche elektonische Zustände mit positronischen Zuständen koppeln. Der Breit-Pauli-Operator ist somit nicht variationell stabil und kann somit nicht nach belieben eingesetzt werden. Er eignet sich aber als Korrektur zum nichtrelativistischen Hamiltonoperator bei einer störungstheoretischen Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung.
Trotz dieser Probleme wird der Breit-Pauli-Operator in den variationellen Spin-Bahn-CI(SOCI)-Rechnungen (*siehe Kapitel 5*) eingesetzt. Zum einen hat dies einen praktischen Grund, da der weiter unten im Text vorgestellte *no-pair*-Douglas-Kroll-Operator noch nicht im SPOCK-Programmpaket [2] implementiert ist, zum anderen kann das Problem für "leichtere Elemente", wie hier zum Beispiel beim Schwefel, umgangen werden. Der Variationskollaps wird bei diesen durch die Kontraktion der AO-Basis verhindert. Für schwere Elemente, wie zum Beispiel Tallium oder Blei trifft dies nicht mehr zu.[14]

***no-pair*-Douglas-Kroll-Operator** Einen anderer Ansatz steht hinter dem *no-pair*-Douglas-Kroll-Operator *Gl. 2.6*. Hier werden von Anfang an Elektron-Positron-Paarbildungs Pro-

zesse ausgeschlossen (*no pair*-Näherung). Dies hat zur Folge, dass der Douglas-Kroll-Operator nach unten beschränkt ist, also in variationellen Rechnungen eingesetzt werden kann.

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{SO}^{+} &= e^2\hbar c\left\{\sum_i\sum_I Z_I\frac{\hat{A}_i}{\hat{E}_i+mc^2}\left(\frac{\vec{\hat{r}}_{iI}}{\hat{r}_{iI}^3}\times\vec{\hat{p}}_i\right)\cdot\vec{\hat{s}}_i\frac{\hat{A}_i}{\hat{E}_i+mc^2}\right.\\ &\left.-\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{\hat{A}_i\hat{A}_j}{\hat{E}_i+mc^2}\left[\left(\frac{\vec{\hat{r}}_{ij}}{\hat{r}_{ij}^3}\times\vec{\hat{p}}_i\right)\cdot\left(\vec{\hat{s}}_i+2\vec{\hat{s}}_j\right)\right]\frac{\hat{A}_i\hat{A}_j}{\hat{E}_i+mc^2}\right\} \qquad (2.6)\end{aligned}$$

$$\text{mit}\qquad \hat{E}_i=\sqrt{\hat{p}_i^2c^2+m^2c^4}\qquad\text{und dem Faktor}\qquad \hat{A}_i=\sqrt{\frac{\hat{E}_i+mc^2}{2\hat{E}_i}}. \qquad (2.7)$$

Im Vergleich mit *Gl. 2.5* erkennt man, dass der Douglas-Kroll-Operator in *Gl. 2.6* die gleiche Struktur wie der Breit-Pauli Operator hat. Der Unterschied liegt in den in *Gl. 2.7* definierten kinematischen Faktoren, welche die Singularitäten $\frac{1}{\hat{r}_{iI}^3}$ und $\frac{1}{\hat{r}_{ij}^3}$ dämpfen.

2.2 Die Meanfield-Näherung

Die im letzten Abschnitt vorgestellten Spin-Bahn-Operatoren haben den großen Nachteil, dass der Aufwand für Rechnungen an Molekülen, bedingt durch die große Anzahl der Zweielektronenintegrale, schnell das Mögliche übersteigt. Der von *spinfreien* Rechnungen bekannte Ansatz, Elektronen in Orbitalen mit einer großen Bindungsenergie im sogenanten *frozen-core* einzufrieren, kann auch bei Spin-Bahn Rechnungen verwendet werden. Die Wechselwirkung zwischen den eingefrorenen und den aktiven Elektronen wir hierbei mit Hilfe einer Zentralfeld(Meanfield)näherung berücksichtigt. Die Herleitung der Matrixelemente bedient sich hierbei einem den Slater-Condon-Regeln verwandtem Verfahren. Die Zweielektronenterme werden durch Einführung mittlerer Besetzungszahlen für die Valenzorbitale über alle besetzten Orbitale gemittelt. Zudem werden Matrixelemente zwischen Determinanten, die sich in zwei Spinorbitalen unterscheiden, vernachlässigt. Nach erfolgter Spinintegration ist ein Matrixelement des effektiven Einelektronen-Spin-Bahn-Meanfield-Operators gegeben durch:

$$\begin{aligned}\langle i(1)|\hat{\mathcal{H}}_{SO}^{mf}|j(1)\rangle &= \langle i(1)|\hat{h}_{SO}(1)|j(1)\rangle\\ &+ \frac{1}{2}\sum_k n_k\left\{2\langle i(1)k(2)|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(1,2)|j(1)k(2)\rangle\right.\\ &- 3\langle k(1)i(2)|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(1,2)|j(1)k(2)\rangle\\ &\left.- 3\langle i(1)k(2)|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(1,2)|k(1)j(2)\rangle\right\} \qquad (2.8)\end{aligned}$$

Der Index k der Summation läuft über alle MOs. Bei n_k handelt es sich um die mittleren Besetzungszahlen, welche einen Wert zwischen 0 und 2 annehmen können.
Die Auswertung der Spin-Bahn-Integrale hat sich durch die Näherungen des effektiven Einelektronen-Spin-Bahn-Meanfield-Operators um mehrere Größenordnungen verschnellert. Der durch die Näherungen eingeführte Fehler bleibt im Bereich weniger Wellenzahlen.

Kapitel 3

Intramolekulare Relaxationsprozesse

Durch die Absorption von Energie kann ein Atom oder Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführt oder ionisiert werden. Das Spektrum des dynamischen Verhaltens nach einer Absorption reicht, abhängig von der aufgenommenen Energie, über intramolekulare Relaxationen zu verschiedensten Photoreaktionen und Zerfällen.
Der Verlauf der Relaxationen aus einem elektronisch angeregten Zustand zum Grundzustand ist bei größeren Molekülen durchaus komplex. *Abbildung 3.1* zeigt in einem sogenannten Jablonski-Diagramm einige ausgewählte intramolekulare Relaxationspfade.
Prinzipiell können die intramolekularen Relaxationen in zwei verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Zum einen sind das Prozesse, die Lumineszenz zeigen, zum anderen solche, die strahlungslos verlaufen. Solch ein Beispiel für einen strahlungsfreien Prozess ist die Schwingungsrelaxation (VR: Vibrational Relaxation). Hier wird die überschüssige Schwingungsenergie stückweise in Form von Wärmeenergie an die Umwelt abgegeben. Ein weiterer strahlungsfreier Prozess ist die interne Konversion (IC: Internal Conversion). Hierbeit tritt ein Übergang des angeregten Elektrons zwischen zwei Energiezuständen gleicher Multiplizität (z.B. $S_2 \rightarrow S_1$) auf. Ähnlich der internen Konversion ist das Inter-System-Crossing (ISC). Jedoch erfolgt hier der Übergang des Elektrons zwischen Potentialhyperflächen unterschiedlicher Multiplizität (z.B. $S_1 \rightarrow T_1$). Die Zeitskala der spinerlaubten internen Konversion ist im Allgemeinen wesentlich kürzer die des spinverbotenen Inter-System-Crossings. Eine Durchschneidung der beiden an dem IC, bzw. ISC beteiligten Potentialhyperflächen kann den Übergang des Elektrons deutlich beschleunigen. Eine weitere, in *Abbildung 3.1* nicht berücksichtigte Form der strahlungsfreien Relaxation ist die sogenannte Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR: Internal Vibrational Redistribution). Diese funktioniert umso effektiver, je größer das Molekül ist, ergo je mehr Schwingungsfreiheitsgrade in dem Molekül zur Verfügung stehen. Bei der Intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung wird Schwingungsenergie von einer anfänglich lokalisierten Mode auf andere Moden des selben elektronischen Zustands umverteilt.
Zu den lumineszenten Prozessen gehören die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz wird beim Übergang des angeregten Elektrons zwischen zwei Energiezuständen gleicher Multiplizität (z.B. $S_1 \rightarrow S_0$) ein Photon emittiert. Bei der Phosphoreszenz erfolgt die Emission des Photons durch einen Übergang des angeregten Elektrons zwischen Potentialflächen unterschiedlicher Multiplizität (z.B. $T_1 \rightarrow S_0$). Durch die nötige Spinumkehr läuft die Phosphoreszenz wesentlich langsamer ab als die Fluoreszenz.

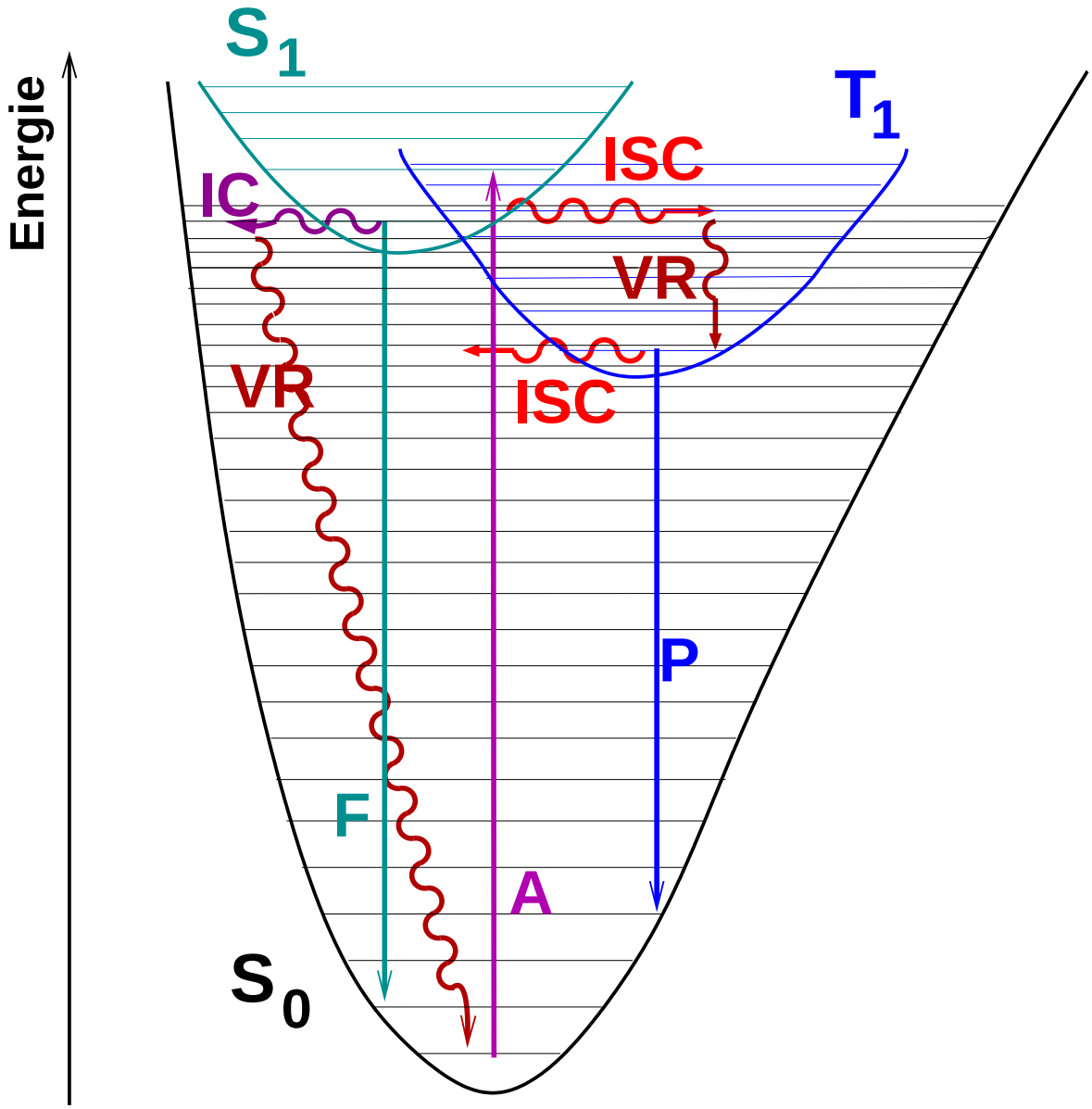


Abbildung 3.1: Jablonski-Diagramm: SchematischeDarstellung der Potentialkurven des Grundzustands (S_0), des ersten angeregten Singulettzustands ($S_!1$) und des ersten angeregten Triplettzustands (T_1). A: Adsorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszens, VR: Vibrational Relaxation, IC: Internal Conversion, ISC: Inter-System-Crossing (Quelle: C. M. Marian)

Teil II

Anwendungen

Kapitel 4

Das Anregungsspektrum von Thiophen

4.1 Allgemeines

Der Heterozyklus Thiophen *(Abbildung 4.1)* besteht aus einem Fünfring mit einem Schwefelatom. Die vier π -Elektronen der beiden C-C-Doppelbindungen und das senkrecht zum Ring stehende freie Elektronenpaar des Schwefels bilden ein voll konjugiertes, aromatisches System, vergleichbar dem Benzol aus. [15] Die Chemie der farblosen, leichtentzündlichen und giftigen Flüssigkeit ist gut untersucht. [16][17]

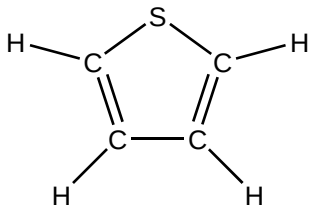


Abbildung 4.1: Thiophen

Thiophen weist weder Fluoreszenz noch nennenswerte Phosphoreszenz auf, was darauf schließen lässt, dass effiziente strahlungslose Prozesse stattfinden. [18] Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat der S_1-Zustand mit 80 fs eine sehr geringe Lebensdauer. [1] Die schnelle Triplett-Bildung konnte durch Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplungs Matrixelemente an der experimentellen Grundzustandsgeometrie nicht erklärt werden. [2] In diesem Abschnitt soll somit nach einem plausiblen Relaxationspfad gesucht werden, bevor im nächsten Kapitel an ausgewählten, herausstechenden Geometrien, zur weiteren Klärung, erneut Spin-Bahn-Kopplungs Matrixelemente berechnet werden.

4.2 Basissätze [a]

Für die Berechnungen wurden drei verschiedene Basissätze verwendet. Zum einen sind das der Standard TZVP- und der Standard TZVPP-Basissatz aus der Turbomole-Bibliothek [19] [20] , zum anderen ein sogenannter TZVPP+Rydberg-Basissatz (TZVPP+R).

[a] Die Grundlagen der folgenden Darstellungen können der Literatur entnommen werden [4] [3]

Die Abkürzung TZV steht hierbei für *triple zeta valence*. Dies bedeutet, dass für die Beschreibung der Valenzschale dreimal so viele Funktionen (kontrahierte Gaußfunktionen) verwendet werden wie in einer minimalen Basis. Beim Wasserstoffatom kommt man somit auf drei s-Funktionen, beim Schwefel auf 5 s-Funktionen (je eine Funktion für die Beschreibung von 1s und 2s, 3 für 3s) und 4 Sätze von p-Funktionen. Als Element der zweiten Periode bildet der Kohlenstoff eine Ausnahme. So sollten 4 s-Funktionen und drei Sätze p-Funktionen als Basisfunktionen dienen. Jedoch tritt im Hinblick auf die s-Funktionen das Problem auf, dass das Kontraktionsschema {6311} [b] nicht *triple zeta valence*-Qualität aufweist. [21] Die Lösung des Problems liegt darin, eine zweite s-Funktion für die Beschreibung der inneren Schale einzuführen, was zu der Gesamtzahl von 5 s-Funktionen in der Basis des Kohlenstoffatoms führt. Zu diesen Funktionen wird in der TZVP-Basis noch je ein Satz Polarisationsfunktionen hinzugefügt, der für eine verbesserte Beschreibung der Polarisation der Elektronenverteilung, sowie der Korrelation sorgt. Beim Wasserstoff wird ein Satz unkontrahierter p-Funktionen, bei Kohlenstoff und Schwefel je ein Satz unkontrahierter d-Funktionen hinzugefügt. Somit ergibt sich für die TZVP-Basis folgendes Kontraktionsschema:

h-TZVP	(5s 1p)/[3s 1p]	{311/1}
c-TZVP	(11s 6p 1d)/[5s 3p 1d]	{62111/411/1}
s-TZVP	(14s 9p 1d)/[5s 4p 1d]	{73211/6111/1}.

Die TZVPP-Basis wird ausgehend von der TZVP-Basis um einen weiteren Satz Polarisationsfunktionen aufgestockt. Beim Wasserstoff wird ein weiterer Satz p-Funktionen und ein Satz d-Funktionen, bei Kohlenstoff und Schwefel ein weiterer Satz d-Funktionen und ein Satz f-Funktionen hinzugefügt. (Bei allen aufgezählten Funktionen handelt es sich um unkontrahierte Gaußfunktionen.) Das Kontraktionsschema der TZVPP-Basis sieht somit folgendermaßen aus:

h-TZVP	(5s 2p 1d)/[3s 2p 1d]	{311/11/1}
c-TZVP	(11s 6p 2d 1f)/[5s 3p 2d 1f]	{62111/411/11/1}
s-TZVP	(14s 9p 2d 1f)/[5s 4p 2d 1f]	{73211/6111/11/1}.

Der oben erwähnte TZVPP+Rydberg-Basissatz entsteht durch Hinzufügen von je einem Satz diffuser, unkontrahierter Gaußscher s-, p- und d-Rydbergfunktionen mit Ursprung am Schwefel zum oben aufgelisteten TZVPP-Basissatz. Die Exponenten wurden analog zu [2] mit 0.011253(s), 0.009988(p) und 0.014204(d) gewählt.

4.3 Geometrieoptimierung und Berechnung der Anregungsspektren des Thiophenmoleküls

4.3.1 Details der Rechnungen

Geometrieoptimierung Für die Geometrieoptimierung wurde das Programmpaket TURBOMOLE 5.6 [22] verwendet. Bei der Optimierung wurde von Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (*density funcional theory, kurz DFT*), unter Verwendung des im TURBOMOLE-Programmpaket implementierten *B3-LYP*-Funktionals, Gebrauch gemacht. Die angeregten Singulett- und Triplettzustände wurden mit Hilfe von zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie

[b] 1s wird hierbei durch eine Kontraktion aus 6 primitiven Gaußfunktionen erzeugt, 2s wird durch eine Kontraktion aus 3 primitiven Gaußfunktionen und zwei weiteren unkontrahierten Gaußfunktionen beschrieben.

[23] (*time-dependent density functional theory, kurz TDDFT*) berechnet. Bei einigen Triplettzuständen war die Optimierung mit TDDFT nicht möglich, alternativ wurde mit (spin)unbeschränkter Dichtefunktionaltheorie (*unrestricted density functional theory, kurz UDFT*) optimiert, der S^2-Erwartungswert, welcher ein Maß für die Spinkontamination darstellt, wird mit angegeben. Die Rechnungen an den angeregten Zuständen wurden ebenfalls unter Verwendung des *B3-LYP*-Funktionals durchgeführt. An diesen optimierten Geometrien wurde durch harmonische Schwingungsanalysen festgestellt, ob es sich bei der gefundenen Geometrie wirklich um ein Minimum der Potentialhyperfäche oder nur einen Sattelpunkt handelt.

Schwingungsanalysen Die harmonischen Schwingungsfrequenzen wurden, soweit nicht anders beschrieben, mit dem Programm SNF [24] berechnet. Hierbei wird die Hesse-Matrix numerisch bestimmt. Für die teilweise erfolgte, stets gekennzeichnete Skalierung der berechneten Schwingungsfrequenzen wurde der von Scott et al. [25] bestimmte Faktor (0.9614) verwendet.

Vertikale elektronische Spektren Die vertikalen Anregungsspektren an den jeweiligen optimierten Geometrien wurden mit der DFT/MRCI-Methode von Grimme und Waletzke [26] berechnet. Die Kohn-Sham-Orbitale wurden mit dem *BH-LYP*-Funktional erhalten. Alle 8 Elektronen der 1s-Orbitale der Kohlenstoffatome und alle 10 Elektronen der 1s-, 2s- und 2p-Orbitale des Schwefelatoms wurden für die CI-Entwicklung zum sogenannten *Frozen Core* eingefroren. Die restlichen 26 Elektronen der Valenzschale wurden frei korreliert, Orbitale mit einer Energie oberhalb von 2 a.u. werden als *Anti Core* aus der CI-Entwicklung ausgeschlossen. In C_{2v}-Symmetrie werden in jeder der vier irreduziblen Darstellungen die fünf untersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustände berechnet. In C_s-Symmetrie sind es die 10 untersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustände und in C_1-Symmetrie die 20 untersten, angeregten Singulett- und Triplett-Zustände, die pro irreduzibler Darstellung berechnet werden, so dass bei allen CI-Entwicklungen insgesammt 41 Zutände berechnet werden. Die Dimensionen des Referenzraums sowie des MRCI-Raumes sind für alle Symmetrien und die verwendeten Basissätze in *Tabelle 4.1* aufgelistet.

Tabelle 4.1: Anzahl der Konfigurationszustandsfunktionen (configuration state functions, kurz CSF) je Raum- und Spinsymmetrie für alle Symmetrien und die verwendeten Basissätze

	Referenzraum		**MRCI-Raum**	
Symmetrie	**TZVP**	**TZVPP+R**	**TZVP**	**TZVPP+R**
$\mathbf{C}_{2v}$	ca. 30 - 50	ca. 20 - 30	ca. $5{\cdot}10^4$ - $7{\cdot}10^4$	ca. $2{\cdot}10^5$ - $3{\cdot}10^5$
$\mathbf{C}_s$	ca. 60 - 90	ca. 50 - 90	ca. $8{\cdot}10^4$ - $11{\cdot}10^4$	ca. $4{\cdot}10^5$ - $7{\cdot}10^5$
$\mathbf{C}_1$	ca. 120	ca. 110	ca. $18{\cdot}10^4$ - $25{\cdot}10^4$	ca. $9{\cdot}10^5$ - $13{\cdot}10^5$

Spektroskopische Daten Die Berechnung spektroskopischer Daten, wie Dipolmomente und Oszillatorenstärken, erfolgte mit dem Programm PROPER[27]. Benötigt wird hierfür die Berechnung der Dichte- und Übergangsdichtematrizen aus der DFT/MRCI-Wellenfunktion.

4.3.2 Der S_0 Grundzustand

Analog zum Experiment [28] wurde bei der Ermittlung der Geometrie des Grundzustands von einem Zustand mit der Multiziplität 1 in C_{2v}-Symmetrie ausgegangen. Das kartesische Koordinatensystem wurde so gewählt, dass alle Atome in der yz-Ebene liegen. Die C_2-Achse verläuft somit durch den Schwefel und die Mitte der C(2)-C(2')-Bindung, die auf der Ringebene senkrecht stehenden p-Orbitale liegen somit parallel zur x-Achse. Diese Ausrichtung wird bei allen berechnten Geometrien beibehalten. Ausgewählte Daten der optimierten Geometrien des Grundzustands, berechnet in allen drei Basissätzen, sind in *Tabelle 4.2* zusammengefasst und den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Bezeichnung der Atome kann *Abbildung 4.2* entnommen werden.

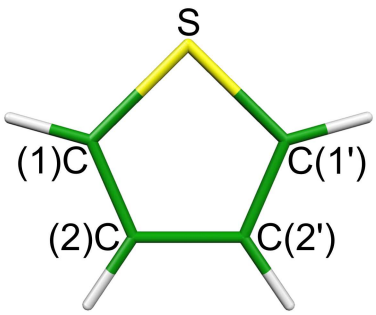


Abbildung 4.2: Optimierte Geometrie des Grundzustands mit Nummerierung der Atome

Von den Geometrien der drei Basissätze zeigt die Geometrie der TZVP-Basis die schlechteste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Werte der TZVPP und der TZVPP+Rydberg-Basis sind nahezu ununterscheidbar. Die Länge der C(1)-C(2)-Bindung wird durch jede Basis leicht unterschätzt (0.006 - 0.008 Å), während die Länge der C(2)-C(2')-Bindung leicht überschätzt (0.001 - 0.004 Å) wird. Die Fehler bei der TZVPP-Basis und der TZVPP+Rydbergbasis bleiben jedoch innerhalb der Ungenauigkeit des Experiments. Anders verhält es sich bei der Voraussage der C-S-Bindungslänge. Diese wird um 0.11 - 0.026 Å überschätzt. Eine vergleichbare Beobachtung lässt sich auch im Bezug auf die Winkel machen. Der C(1')-S-C(1)-Winkel wird mit einer Abweichung von 0.5 - 1° deutlich unterschätzt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Daten der optimierten Geometrien des Grundzustands der drei verschiedenen Basissätze im Vergleich mit den experimentellen Daten [28]. Die Zahlen in den Klammern hinter den experimentellen Werten geben den geschätzten Fehler der letzten angegebenen Stelle(n) an.

	TZVP	**TZVPP**	**TZVPP+R**	**Experiment**
r (S-C(1)) [Å]	1.740	1.726	1.725	1.7140(20)
r (C(1)-C(2)) [Å]	1.362	1.364	1.364	1.3696(50)
r (C(2)-C(2')) [Å]	1.427	1.424	1.424	1.4232(30)
θ (C(1')-S-C(1)) [°]	91.2	91.7	91.7	92.2(2)
θ (S-C(1)-C(2)) [°]	111.6	111.5	111.4	111.5(2)
θ (C(1)-C(2)-C(2')) [°]	112.9	112.7	112.7	112.5(2)

Die Abweichungen der S-C-C/C-C-C-Winkel sind wesentlich geringer. So wird der C(1)-C(2)-C(2')-Winkel nur leicht überschätzt (0.2 - 0.4°), zudem bleibt Fehler bei der TZVPP-Basis und der TZVPP+Rydberg-Basis innerhalb der Ungenauigkeit des Experiments. Die Abweichung des S-C(1)-C(2)-Winkels liegt bei allen drei Basissätzen innerhalb des Fehlers des Experiments.Betrachtet man die berechnten Werte der C-C-Abstände des TZVPP+Rydberg-Basissatzes, so erkennt man, dass $r(\mathrm{C}(1) - \mathrm{C}(2))$ mit 1.364 Å etwas länger als eine C-C-Doppelbindung in Alkanen (1.34 Å) ist. $r(\mathrm{C}(2) - \mathrm{C}(2'))$ ist mit 1.424 Å deutlich zu kurz für eine Einfachbindung (1.54 Å) und etwas länger als eine Bindung der voll konjugierten Kohlenstoffatome im Benzol (1.40 Å). Beide Beobachtungen weisen auf die eingangs erwähnte Konjugation der π-Elektronen im Thiophen hin.
Die generell schlechtere Vorhersage der C-S-Bindungslänge und des C-S-C-Winkels wurde auch schon von El-Azhary *et al.*[c] beobachted. Die deutliche Verbesserung der Beschreibung der C-S-Bindungslänge durch Einführung eines zweiten Satzes Polarisationsfunktionen (Übergang von TZVP zu TZVPP) lässt darauf schließen, dass die Beschreibung des Schwefels in der TZVP-Basis nicht ausreichend ist. Die Berücksichtigung der Rydbergorbitale im TZVPP+Rydberg-Basissatz führt zu einer weiteren, wenn auch um eine Größenordnung schwächeren, Verbesserung. Jedoch ist die Beschreibung des Schwefels auch mit dem TZVPP+Rydberg-Basisatz noch nicht vergleichbar mit der des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs.
Neben den Rechnungen von El-Azhary *et al.* existiert noch einen Vielzahl von weiteren Rechnungen zur Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands von Thiophen (*siehe Liteartur [15], [30], [31] und [32]*). Eine Erwähnung aller quantenchemischen Untersuchungen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

An den optimierten Geometrien des TZVP-Basissatzes und des TZVPP+Rydberg-Basisatzes wurden Frequenzrechnungen durchgeführt. Hierbei wurden die Schwingungsfrequenzen für die Geometrie des TZVP-Basissatzes sowohl numerisch (SNF) als auch analytisch (AO-FORCE) bestimmt. *Tabelle 4.3* zeigt eine Auflistung der Schwingungsfrequenzen der drei Rechnungen im Vergleich zu den experimentellen Daten[d]. Die Anordnung und Nummerierung der Moden wurde analog zur Literatur [35], [15], [37] und [29] gewählt. Die Ergebnisse der Schwingungsanalysen weisen die gefundenen Geometrien als Minima auf den B3-LYP-Potentialhyperflächen aus.
Die skalierten Schwingungsfrequenzen der drei Rechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Bei der Voraussage der Schwingungsfrequenzen zeichnet sich der Trend ab, dass die prozentuale Abweichung vom Literaturwert mit sinkender Wellenzahl größer wird. Die Schwingungsfrequenzen bei niedrigen Wellenzahlen werden unterschätzt, während die Schwingungsfrequenzen bei hohen Wellenzahlen sehr gut vorausgesagt werden.

[c] El-Azhary *et al.* [29] berechneten die Gleichgewichtsgeometrien des Grundzustands von Thiophen unter anderem auf DFT-Niveau mit dem *B3-LYP*-Funktional. Sie verwendeten hierbei drei verschiedene Basissätze (6-31G**, cc-pVDZ und cc-pVTZ). Die Ergebnisse der 6-31G** und der cc-pVDZ liegen sehr nahe zusammen und sind vergleichbar mit den eigenen Ergebnissen des TZVP-Basissatzes. Die Ergebnisse der cc-pVTZ-Basis von El-Azhary *et al.* sind deutlich besser als die beiden zuvor genannten und vergleichbar mit denen des TZVPP- und TZVPP+Rydbergbasissatzes.

[d] Frühe experimentelle Studien der IR- und Ramanspektren von Thiophen wurden von Thompson und Temple [33] und Hidalgo [34] durchgeführt. Jedoch muss erwähnt werden, dass die ersten beiden Arbeiten eine sehr geringe Auflösung zeigen. Detallierte Studien der Schwingungen von Thiophen in der Gasphase, resultiert von Rico *et al.* [35] und Klots *et al.* [36]. Es konnten von Rico *et al.* nicht alle fundamentalen Schwingungen in der Gasphase beobachtet werden. Klots *et al.* gelang dies bis auf die höchste CH-Schwingung in B_2-Symmetrie. Die Daten der beiden zuletzt genannten Veröffentlichungen sind in *Tabelle 4.3* und *4.4* aufgelistet.

Tabelle 4.3: S_0: Vergleich der Schwingungsfrequenzen, [cm^{-1}] *berechnet mit den TZVP- und dem TZVPP+R-Basissatz, mit den experimentellen Daten[35][36]. Die angegebenen Schwingungsfrequenzen sind skaliert. In Klammern ist die jeweilige Abweichung vom experimentellen Wert ([35],[36]) in % angegeben. Das Programm AOforce ermittelt die Hessematrix analytisch, das Programm SNF numerisch.*

Modus/		**TZVP**				**TZVPP+R**		**Exp. Werte**	
Symmetrie		**AOforce**		**SNF**		**SNF**		**[35]**	**[36]**
1	A_1	3127	(0.0,0.0)	3127	(0.0,0.0)	3126	(0.0,0.0)	3126	3125.6
2		3089	(0.3,0.3)	3089	(0.3,0.3)	3088	(0.3,0.3)	3098	3097.0
3		1391	(1.3,1.3)	1391	(1.3,1.3)	1386	(1.6,1.7)	1409	1409.7
4		1343	(1.3,1.5)	1343	(1.3,1.5)	1342	(1.3,1.6)	1360	1364[e]
5		1068	(1.4,1.3)	1069	(1.4,1.3)	1063	(1.8,1.7)	1083	1081.9
6		1011	(2.4,2.5)	1011	(2.4,2.5)	1014	(2.1,2.2)	1036	1036.4
7		799	(4.8,4.8)	799	(4.8,4.8)	808	(3.7,3.8)	839	839.5
8		589	(3.1,3.3)	589	(3.1,3.3)	592	(2.6,2.8)	608	608.8
9	A_2	878	(2.2,2.4)	878	(2.2,2.4)	895	(0.3,0.6)	898[f]	900
10		662	(3.1,3.1)	662	(3.1,3.1)	669	(2.0,2.1)	683[f]	683.5
11		545	(3.5,3.4)	545	(3.5,3.4)	558	(1.2,1.1)	565[f]	564.4
12	B_1	847	(2.3,2.2)	848	(2.3,2.2)	857	(1.2,1.1)	867	866
13		694	(2.5,2.5)	694	(2.5,2.5)	699	(1.8,1.8)	712	711.7
14		436	(3.5,3.6)	435	(3.5,3.6)	444	(1.8,1.8)	452	452.3
15	B_2	3124	(0.0,-)	3124	(0.0,-)	3122	(0.1,-)	3125[g]	-
16		3077	(0.7,0.3)	3077	(0.7,0.3)	3075	(0.7,0.4)	3098	3087
17		1498	(0.6,0.8)	1498	(0.6,0.8)	1493	(0.9,1.1)	1507[f]	1510
18		1232	(1.9,1.9)	1232	(1.9,1.9)	1233	(1.8,1.8)	1256	1255.8
19		1069	(1.5,1.5)	1069	(1.5,1.5)	1064	(1.9,1.9)	1085	1085
20		842	(3.4,3.5)	843	(3.4,3.5)	845	(3.1,3.2)	872	872.8
21		712	(5.1,5.5)	712	(5.1,5.5)	723	(3.7,4.4)	751[h]	753.5

[e]Geschätzter Wert des durch Fermiresonanz gestörten Wertes.
[f]Rico *et al.* berichten einen korrigierten Wert der Messung im Lösungsmittel.
[g]Rico *et al.* berichten lediglich den Wert der Messung im Lösungsmittel.
[h]Rico *et al.* schätzen diese Zuordnung

Die leichte Überschätzung der C-S-Bindung macht sich hierbei bemerkbar, da somit die Frequenz der C-S-Streckschwingung ν_{CS} falsch vorrausgesagt wird. Dies zeigt sich auch daran, dass die Abreichungen der berechneten Frequenzen der TZVPP+Rydberg-Basis, welche die C-S-Bindung deutlich besser beschreibt, fast überall niedriger sind als die der TZVP-Basis.
Diese Beobachtungen lassen sich auch durch die von El-Azhary *et al.* [i] gemachten Rechnungen unterstützen.
Nachdem die Grundzustandsgeometrie zur Punktgruppe C_{2v} gehört, setzen sich die Fundamentalschwingungen als $8A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 7B_2$ zusammen, wobei die drei Schwingungen in A_2-Symmetrie keine IR-Aktivität aufweisen. Bei den Schwingungen in A_1- und B_2-Symmetrie

[i]El-Azhary *et al.* [29] haben an den in [c] erwähnten Geometrien Schwingungsanalysen durchgeführt. Die Schwingungsfrequenzen der cc-pVDZ-Basis zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den eigenen Daten des TZVP-Basissatzes, während die Daten der cc-pVTZ-Basis von El-Azhary *et al.* eine hohe Übereinstimmung mit den eigenen Daten des TZVPP+Rydberg-Basissatzes zeigen.

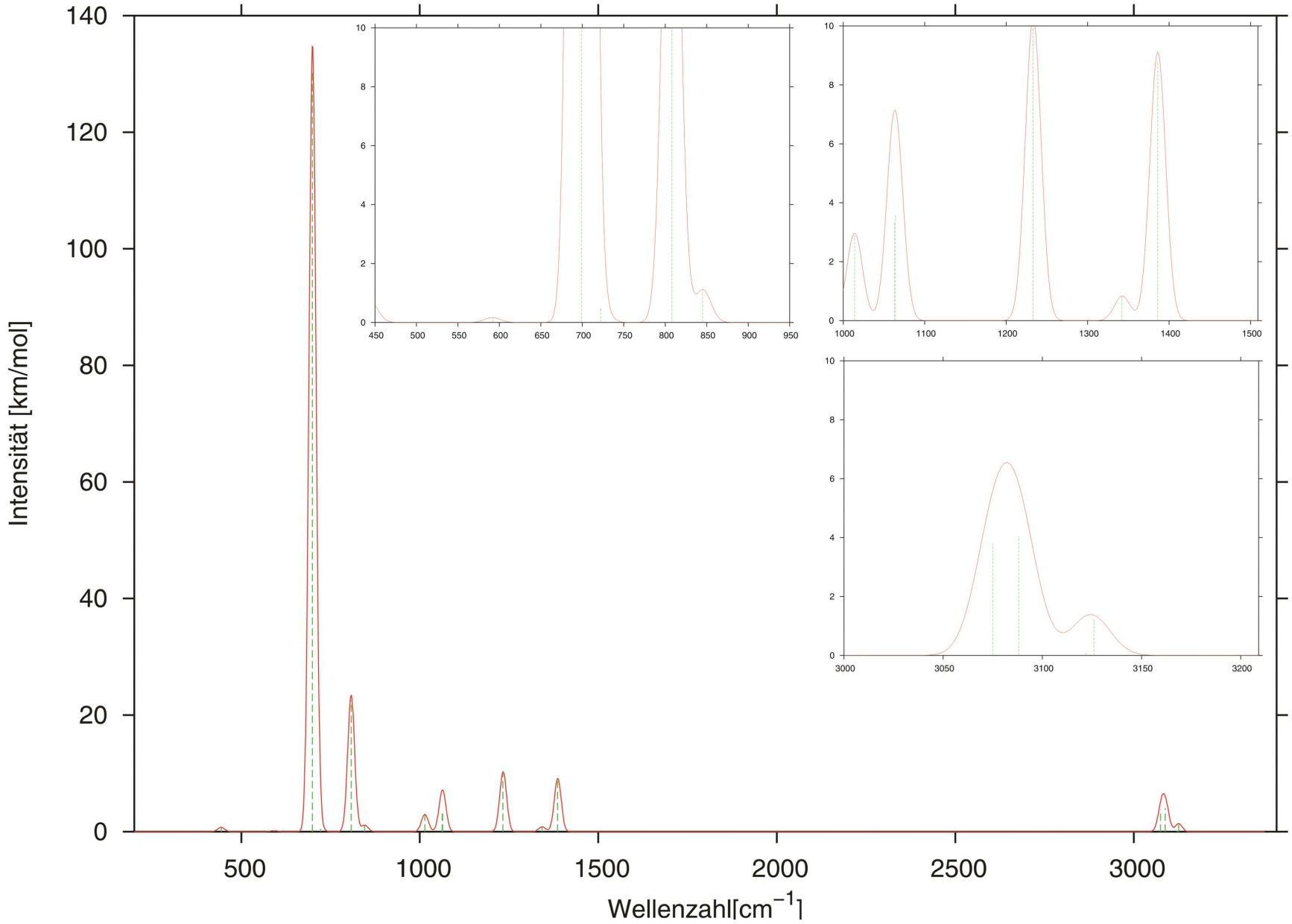


Abbildung 4.3: Berechnetes IR-Spektrum des Grundzustands. Das berechntet Strichspektrum (grün) wurde mit Gaußfunktionen (Halbwertsbreite = 20 cm^{-1}) verbreitert. Es wurden die Absorptionsintensitäten gegen die skalierten Schwingungsfrequenzen des TZVPP+Rydberg-Basissatztes aufgetragen.

Tabelle 4.4: S_0: Berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] *(berechnet/ skaliert), zugehörige berechnete IR-Intensitäten (Absorption)* [km/mol] *und ihre experimentellen Stärken, [35] sowie die Beschreibung der Schwingung für den TZVPP+Rydberg-Basisatz. (vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak)*

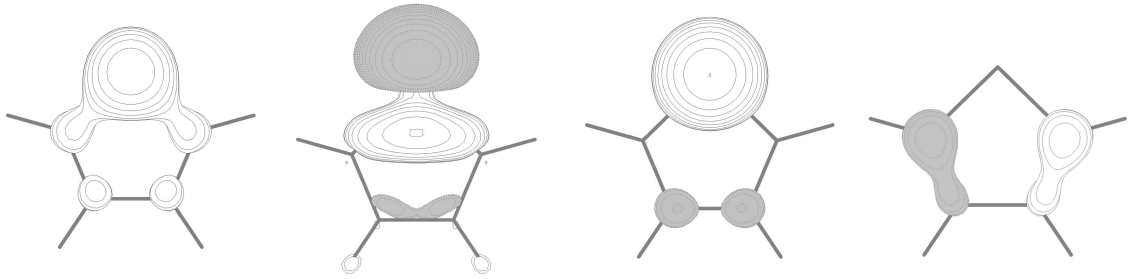
Modus/		**Wellenzahl**			**Intensität**		**Beschreibung**
Symmetrie			*skaliert*	*exp.*	*berechnet*	*exp.*	**d. Schwingung**
1	A_1	3250	3126	3126	0.95	m	ν_{CH}
2		3212	3088	3098	2.46	s	ν_{CH}
3		1442	1386	1409	8.80	s	$\nu_{CC} + \delta_{CH}$
4		1397	1342	1360	0.58	vw	$\nu_{CC} + \nu_{CS} + \delta_{CH}$
5		1106	1063	1083	3.29	s	δ_{CH}
6		1055	1014	1036	2.71	s	$\nu_{CC} + \delta_{CH} + \delta_R$
7		840	808	839	22.39	vs	$\nu_{CS} + \delta_R$
8		615	592	608	0.21	w	$\delta_R + \nu_{CS}$
9	A_2	931	895	898	-		$\gamma_{CH} + \gamma_R$
10		696	669	683	-		γ_{CH}
11		581	558	565	-	vw	$\gamma_{CH} + \gamma_R$
12	B_1	891	857	867	0.00		γ_{CH}
13		727	699	712	127.63	vs	γ_{CH}
14		461	444	452	0.72	w	γ_R
15	B_2	3247	3122	3125	0.03		ν_{CH}
16		3199	3075	3098	3.22	s	ν_{CH}
17		1553	1493	1507	0.04	vw	$\delta_{CH} + \nu_{CC}$
18		1283	1233	1256	10.39	s	$\delta_{CH} + \nu_{CS}$
19		1107	1064	1085	3.43		$\delta_{CH} + \nu_{CC}$
20		879	845	872	1.39	m	$\nu_{CS} + \delta_R$
21		752	723	751	0.32		$\nu_{CS} + \delta_R$

handelt es sich um *in-plain* Verzerrungen, während A_2 und B_1 *out-of-plane* schwingen.
Die mit dem TZVPP+Rydberg-Basissatz berechneten Schwingungsfrequenzen (berechnet, sowie skaliert), die zugehörigen IR-Intensitäten (Absorption) sowie die Beschreibung der Schwingungen sind in *Tabelle 4.4* aufgelistet, das IR-Spektrum ist in *Abbildung 4.3* gezeigt. Explizite Zahlenwerte für die experimentellen IR-Intensitäten (Absorption) sind weder von Rico *et al.* noch von Klots *et al.* verfügber, jedoch machen Rico *et al.* Angaben über ihre Stärke. Vergleicht man die berechneten Intensitäten mit den Angaben des Experiments, so zeigt sich für einen Großteil der Schwingungsfrequenzen eine gute Übereinstimmung. Probleme treten bei der Voraussage der Intensitäten von ν_1 und ν_4 auf, wobei erstere unter- und letztere überschätzt wird. Die Art der beobachteten Schwingungen stimmt mit den Beschreibungen der Literatur [35], [36] und [37] überein.

In *Tabelle 4.5* sind die Gesamtenergien der DFT-Rechnungen, sowie der DFT/MRCI-Rechnungen aufgelistet. Ein direkter Vergleich der Energiewerte ist hiebei nicht sinnvoll, da unterschiedliche Funktionale verwendet wurden. Es fällt auf, dass die Verbesserung der Gesamtenergie durch Berücksichtigung eines zweiten Satzes Polarisationsfunktionen für beide Methoden zwar vergleichbar ist, sich aber im Bezug auf die Addition der Rydbergfunktionen um eine Größenordnung (0.000208 [E_H] für DFT, im Vergleich mit 0.002838 [E_H] für DFT/MRCI) unterscheidet.

Tabelle 4.5: Vergleich der DFT- und DFT/MRCI-Gesamtenergien [E_H] *der drei verschiedenen Basissätze mit zusätzlicher Auflistung der Änderung der Energie durch Vergrößerung der Basis*

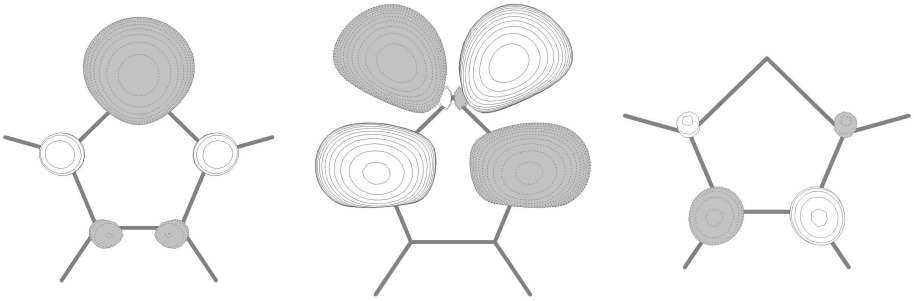
Basissatz	**DFT-Energie** *B3-LYP*	**ΔE**	**DFT/MRCI-Energie** *BH-LYP*	**ΔE**
TZVP	-552.915579	-	-552.968265	-
TZVPP	-552.932491	0.016912	-552.985700	0.017444
TZVPP+R	-552.932699	0.000208	-552.982862	0.002838



(a) π_1 (1 b_1) (b) σ (6 a_1) (c) π_2 (2 b_1) (d) π_3 (1 a_2), HOMO

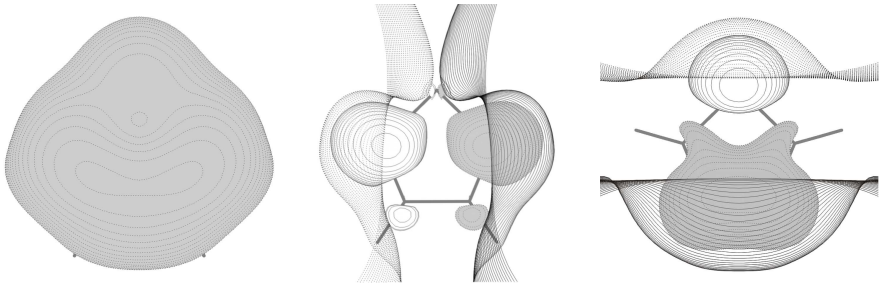
Abbildung 4.4: Ausgewählte besetzte Valenzorbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der Grundzustandsgeometrie (TZVP/TZVPP+Rydberg). Abbildungen in energetischer Reihenfolge; bei π_3 (1 a_2) handelt es sich um das HOMO. Alle Isolinien wurden bei einem Wert von 0.050 gezeichnet.

In den *Abbidungen 4.4 bis 4.6* sind einige, für die weitere Diskussion der elektronischen Struktur interessante Molekülorbitale (MO) dargestellt. Ein Vergleich der Orbitalenergien (BH-LYP, DFT/MRCI, *Tabelle A.1* und *A.2*) der ausgewählten Valenzorbitale zeigt keinen Unterschied zwischen den berechneten Werten des TZVP-Basissatzes und des TZVPP+Rydberg-Basissatzes. Die Reihenfolge der Valenzorbitale ergibt sich zu π_1 (1 b_1, $\epsilon = -12.04eV$), σ (6 a_1, $\epsilon = -10.97eV$), π_2 (2 b_1, $\epsilon = -8.12eV$) und π_3 (1 a_2 $\epsilon = -7.75eV$) und befindet sich in Übereinstimmung mit der Literatur. [15][38] Die in *Abbildung 4.4* gezeigten Formen der Valenzorbitale sind für beide Basissätze gleich und wie erwartet in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [2].
Beim HOMO (*Abbildung 4.4(d)*) handelt es sich um das 1 a_2-Orbital (π_3). Es zeigt eine senkrecht zum Ring stehende Knotenebene, welche die C_2-Achse des Moleküls enthält und hat somit einen Knoten am Schwefel. Das zweite π-Orbital mit einer Knotenebene senkrecht zur Ringebene ist das $2b_1$-Orbital (π_2, *Abbildung 4.4(c)*). Die Knotenebene geht hierbei durch die beiden C(1)-Atome, senkrecht zur C_2-Achse. Das nächste, energetisch tieferliegende π-Orbital ist das 1 b_1-Orbital (π_1, *Abbidung 4.4(a)*), welches bis auf die Molekülebene keine Knotenfläche aufweist. Außer den drei abgebildeten, besetzten π-Orbitalen existiert noch ein viertes, ebenfalls in b_1-Symmetrie, das jedoch im *Frozen Core* eingefroren wurde. Es handelt sich hierbei um das senkrecht zum Ring stehende $2p_x$-Orbital des Schwefels. Als letztes, für die weitere Beschreibung relevantes Orbital ist das höchste besetzte σ-Orbital (6 a_1, *Abbidung 4.4(b)*) aufzuführen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um das einasme $3p_z$-Orbital am Schwefel.

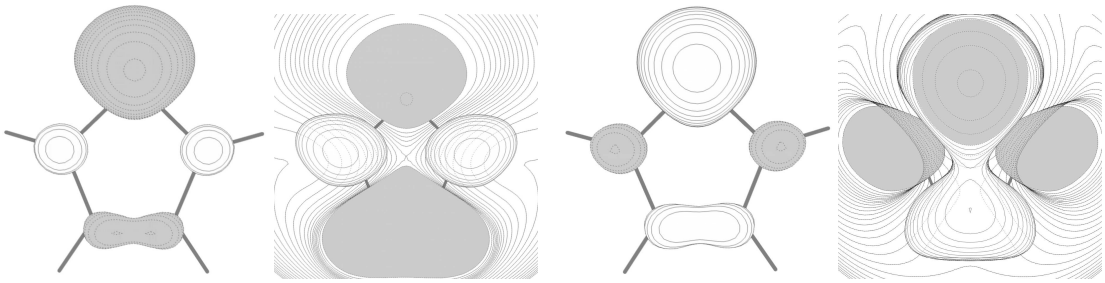


(a) $\pi_4{}^*$ (3 b_1), LUMO (b) σ^* (5 b_2) (c) $\pi_5{}^*$ (2 a_2)

Abbildung 4.5: Ausgewählte virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der Grundzustandsgeometrie (TZVP). Abbildungen in energetischer Reihenfolge; bei $\pi_4{}^*$ (3 b_1) handelt es sich um das LUMO. Alle Isolinien wurden bei einem Wert von 0.05 erzeugt.



(a) *s-Rydberg* (7 a_1) *Rydbergteil* (b) *p-Rydberg/σ^** (5 b_2) *Rydbergteil* (c) *p-Rydberg* (8 a_1) *Rydbergteil*



(d) $\pi_{4a}{}^*$ (3 b_1) *Valenz- (0.03)* und *Rydbergteil* (e) $\pi_{4b}{}^*$ (4 b_1) *Valenz- (0.03)* und *Rydbergteil*

Abbildung 4.6: Ausgewählte virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg). Abbildungen in energetischer Reihenfolge; s-Rydberg (7 a_1) ist das niedrigste, unbesetzte MO. Die Isolinien der Valenzteile wurden bei einem Wert von 0.03 und die der Rydbergteile bei einem Wert von 0.006 erzeugt.

Während die Valenzorbitale der beiden betrachteten Basissätze äquivalent sind, sieht die Situation bei den virtuellen Orbitalen ganz anders aus. Um einen generellen Überblick zu schaffen und Unterschiede zu diskutieren, sind die ausgewählten virtuellen Orbitale des TZVP-Basissatzes in *Abbildung 4.5* abgebildet, die energetisch niedrigstliegenden fünf virtuellen Orbitale der TZVPP+Rydberg-Basis zum Vergleich in *Abbildung 4.6*.
Das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital der Berechnungen des TZVP-Basissatzes ist $\pi_4{}^*$ (3 b_1) (*siehe Abbildung 4.5(a)*). Danach kommt das in *Abbildung 4.5(b)* gezeigte σ^* (5 b_2), $\pi_5{}^*$ (2 a_2) (*siehe Abbildung 4.5(c)*) ist das vierte unbesetzte Orbital. Beim LUMO handelt es sich um das 3 b_1-Orbital (π_4^*), welches zwei senkrecht zur Ringebene stehende, parallele Knotenebenen hat, auf denen die C_2-Achse senkrecht steht. Das energetisch höchstliegende π_5^*-Orbital (2 a_2) hat ebenfalls zwei auf der Ringebene senkrecht stehende Knotenebenen, die aber nicht parallel sondern aufeinander senkrecht stehen, und somit zu einem Knoten am Schwefel führen. Eine weitere wichtige Rolle bei den folgenden Betrachtungen der elektronischen Spektren spielt das σ^*-Orbital 5 b_2. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um das $3p_y$-Orbital am Schwefel und, in antibindender Wechselwirkung dazu, einer Kombination von 2s- und 2p-Orbitalen an den benachbarten Kohlenstoffatomen.
Anders sieht die Situation bei den virtuellen Orbitalen des TZVPP+Rydberg-Basissatzes aus. Hierbei treten durch die Addition der Rydbergfunktionen deutliche Unterschiede auf. Durch den stark diffusen Charakter der Rydbergorbitale liegen diese bei Orbitalenergien um die 0 eV, also zwischen den besetzten und den virtuellen Valenzorbitalen. So ist nun das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital der Berechnungen des TZVPP+Rydberg-Basissatzes ein Rydbergorbital (*s-Rydberg* (7 a_1), *siehe Abbildung 4.6(a)*), gefolgt von zwei weiteren Rydbergorbitalen (*p-Rydberg*/σ^* (5 b_2) und *p-Rydberg* (8 a_1), *siehe Abbildung 4.6(b) und 4.6(c)*). Danach kommen zwei π^*-Orbitale, deren Valenzteil gleich ist und die sich nur im Rydbergteil unterscheiden (*siehe Abbildung 4.6(d) und 4.6(e)*). Hierbei handelt es sich um die zwei verschiedenen Linearkombinationen zwischen dem $\pi_4{}^*$- und dem senkrecht zur Ringebene stehenden p_x-Rydberg-Orbital. $\pi_{4a}{}^*$ (3 b_1)/ $\pi_{4b}{}^*$ (4 b_1) wird, auch wenn es nicht das unterste, unbesetzte Orbital ist, um Analogie zu den Ergebnissen des TZVP-Basissatzes zu gewähren, als LUMO bezeichnet. Ähnliche Verhältnisse, wie beispielhaft für die beiden π_4^*-Orbitale gezeigt, treten auch bei den σ^*-Orbitalen auf. Auch hier erfolgt wieder eine Wechselwirkung mit Rydbergorbitalen. Im Gegensatz dazu weist das $\pi_5{}^*$-Orbital keine erkennbare Wechselwirkung mit einem Rydbergorbital auf und hat die in *Abbildung 4.5(c)* gezeigte Form.

Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen und eine gewisse Übersichtlichkeit zu gewähren, werden im folgenden Text die durch Linearkombinationen mit den Rydbergorbitalen aufgespalteten Orbitale des TZVPP+Rydberg-Basissatzes unter der für den TZVP-Basissatz gewählten Bezeichnung zusammengefasst. Die verschiedenen Rydbergorbitale werden einheitlich mit der Abkürzung *Ryd.* versehen. Eine so erfolgte Vereinfachung wird stets gekennzeichnet. Bei den *Tabellen A.3, A.5, A.4* und *A.6* sind die Anregungen ohne diese Vereinfachungen wiedergegeben.

Die DFT/MRCI Einzelpunkt-Rechnungen des vertikalen Anregungsspektrums an der S_0 Grundzustandsgeometrie wurden für alle drei Basissätze ausgeführt. Die Daten aller berechneten, angeregten Zustände der TZVP- und TZVPP+Rydberg-Basis sind im Anhang in den *Tabellen A.3 - A.6* aufgelistet, die *Tabellen 4.6* und *4.7* zeigen nur eine Auswahl von Zuständen. Die Werte der beiden niederenergetischsten ($\pi \rightarrow \pi^*$) und ($\pi \rightarrow \sigma^*$) Anregungen der Singulett- sowie der Triplettmannigfaltigkeit aller Basissätze und alle weiteren in diesem Energiebereich liegenden Energieniveaus sind in *Abbildung 4.8* abgebildet, der zugehörige

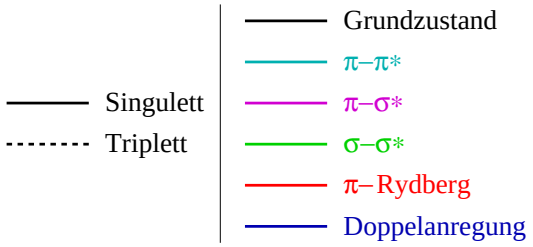


Abbildung 4.7: Farbcode für Abbildung 4.8 und 4.16

Farbcode ist in *Abbildung 4.7* zu sehen.

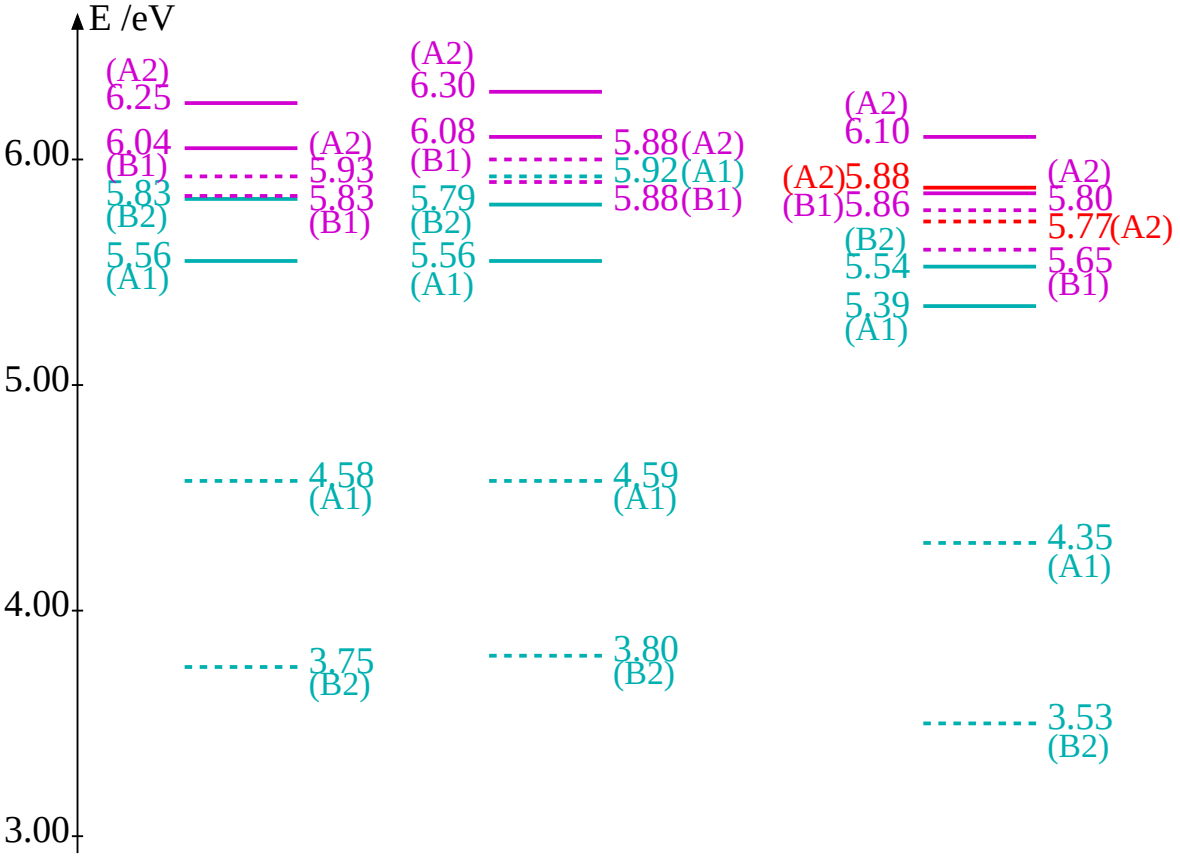


Abbildung 4.8: S_0:Vergleich der Anregungsenergien der unteren Zustände aller drei Basissätze. Von links nach rechts: TZVP, TZVPP und TZVPP+Rydberg. Der Farbcode ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

Im Gegensatz zur Geomterie ändern sich durch die Einführung des zweiten Satzes Polarisationsfunktionen die Anregungsenergien kaum. Der Unterschied zwischen den Werten des TZVP- und des TZVPP-Basissatzes ist für die gezeigten Werte nicht größer als 0.005 eV. Bei den Anregungen der Singulettmannigfaltigkeit ist die Energie des S_1 in beiden Basissätzen mit 5.56 eV die gleiche, die Anregungsenergien von S_3 und S_4 liegen beim TZVPP-Basissatz höher als beim TZVP-Basissatz. Eine vergleichbare Beobachtung lässt sich auch für die Triplettmannigfaltigkeit machen. Die beiden niederenergetischen ($\pi \rightarrow \pi^*$) und ($\pi \rightarrow \sigma^*$) Anregungen haben beim TZVPP-Basissatz eine etwas größere Anregungsenergie als beim TZVP-Basissatz.

Der dritte ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand rutscht in der TZVPP-Basis unter den zweiten ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Zustand und ist deshalb aufgelistet. Die Einführung der diffusen Rydbergfunktionen zeigt nun eine deutliche Absenkung der Anregungenenergien des TZVPP+Rydberg-Basissatzes um 0.1 bis 0.3 eV im Vergleich mit dem TZVP-Basissatz.
Nachdem schon bei der Betrachtung der Orbitale aufgefallen war, dass die Einführung der Rydberg-Funktionen zu einer deutlichen Zunahme der Komplexität des Systems beiträgt, spiegelt sich diese Beobachtung auch in Lage und Anzahl der Energieniveaus des TZVPP-Rydberg-Basissatzes wider. Vergleicht man die Daten des TZVP-Basisatzes mit denen des TZVPP+Rydberg-Basissatzes, erkennt man, dass bei ersterem nur 15 der 20 berechneten, angeregten Singulettzustände und 16 der 20 berechneten, angeregten Triplettzustände unterhalb des ersten Ionisationspotentials (8.872eV [15]) liegen. Bei der TZVPP+Rydberg-Basis liegt die Anregungsenergie in den 20. Singulettzustand bei 7.89 eV und für die Anregung in den 20. angeregten Triplettzustand bei 7.80 eV und somit in beiden Fällen unter der nötigen Ionisationsenergie.
In den folgenden Ausführungen wird hauptsächlich auf die Ergebnisse des TZVPP+Rydberg-Basissatzes eingegangen. Die gefundenen Ergebnisse hinsichtlich Anregungsenergien, Charakteristika der Wellenfunktion und Oszillatorstärken befinden sich in exzellenter Übereinstimmung mit der Literatur. (Siehe *Tabelle 4.7* für die Auflistung der experimentellen und quantenchemischen Anregungsenergien und *Tabelle 4.8* für die Auflistung der Oszillatorstärken. Zum Vergleich der Charakteristika der Wellenfunktion in *Tablelle 4.6* können die Arbeiten von Kleinschmidt *et al.*[o], Wan *et al.*[p], Palmer *et al.*[q] und Serrano-Andrés *et al.*[r] herangezogen werden. Hierbei sticht die gute Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der SAC-CI Rechnungen von Wan *et al.* ins Auge. Die Unterschiede zu den Ergebnissen des selektierenden MRCI von Palmer *et al.* liegen sowohl in der geringeren Qualiät der dort verwendeten Basis, als auch in der geringen Anzahl der CSF's begründet.) Generell muss beachtet werden, dass aus den quantenchemischen Berechnungen an der Grundzustandsgeometrie vertikale Anregungsenergien resultieren, während bei den experimentellen Werten zum Teil die vertikalen, teilweise auch die adiabatischen Anregungsenergien, also der Ursprung der Anregung, angegeben wurden.
Zur Unterscheidung zwischen Valenz- und Rydberganregungen werden die Δr^2-Werte der verschiedenen Zustände zur Hilfe genommen. Hierbei handelt es sich um die Differenz der

[o]Kleinschmidt *et al.*[2] haben, wie in der Einleitung schon erwähnt, eine Einzelpunkt DFT/MRCI-Rechnung an der experimentellen Geometrie durchgeführt. Die rechnerischen Details entsprechen denen der eigenen Rechnungen. Der dort verwendete Basissatz unterscheidet sich nur sofern von dem hier verwendeten TZVPP+Rydberg-Basissatz, dass die Rydbergfunktionen nicht am Schwefel, sondern am Massenschwerpunkt zentriert sind.

[p]Wan *et al.*[39] führten SAC-CI-Rechnungen (symmetrie-adapted cluster configuration interaction) an der experimentellen Grundzustandsgeometrie durch. Für die Rechnungen wurden für Schwefel und Kohlenstoff eine AUG-cc-pVTZ- und für Wasserstoff eine cc-pVTZ-Basis benutzt. Zudem wurde ein Satz diffuser Rydbergfunktionen (*5s5p5d*) hinzugefügt. Bei den SAC-CI-Rechnungen wurden lediglich die 1s-Orbitale von Schwefel und Kohlenstoff eingefroren.

[q]Palmer *et al.*[15] haben MR-CI-Rechnungen an der zuvor von ihnen bestimmten Gleichgewichtsgeometrie durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit einer QZVP-Basis durchgeführt.

[r]Serrano-Andrés *et al.*[38] führten CASPT2-Rechnungen an der experimentellen Geometrie durch. Für die Rechnungen wurde eine kontrahierte ANO-Basis (atomic natural orbital) verwendet, der Rydbergfunktionen hinzugefügt wurden. Es wurden zwei verschiedene aktive Räume verwendet, in welchen ausschließlich die sechs π-Elektronen, sowie die zwei Elektronen des einsamen p-Orbitals am Schwefel aktiv korreliert wurden. Der aktive Raum zur Berechnung der $\pi - \pi^*$ und $n - \pi^*$ Anregungen besteht hierbei aus den fünf Valenz-π-Orbitalen, dem Valenz-σ-Orbital und drei Rydbergorbitalen in a_2- und b_1-Symmetrie. Zur Berechnung der $\pi - \sigma^*$ und $n - \sigma^*$ Anregungen wurde der aktive Raum aus den fünf Valenz-π-Orbitalen, dem Valenz-σ-Orbital und sechs Rydbergorbitalen in a_1- und b_2-Symmetrie aufgebaut.

Tabelle 4.6: S_0: Ausgewählte elektronisch angeregte Zustände. Charakter der Anregung, vorherrschende Anregung(en) [%] und Änderung der r^2-Werte [a_0^2] des TZVPP+Rydberg-Basissatzes im Vergleich mit TZVP-Basissatz.

Zustand	Charakter d. Anregung	Vorherrschende Anregung(en) TZVPP+Rydberg	Vorherrschende Anregung(en) TZVP	Δr^2-Wert[j] [k]	Δr^2-Wert[j] [l]
1^1A_1	*Grundzustand*	(98.4) *Grundzustand*	(97.8) *Grundzustand*	0.0	0.0
2^1A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	(**77.1**[m]) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (12.5) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	(74.8) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (13.5) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	–2.4	–2.0
3^1A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	(**34.5**) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (31.2) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	(43.6) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (16.8) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$	–38.7	–3.2
		(**9.5**) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$, (7.5) $\pi_3 \rightarrow$ *Ryd.*	(14.1) *Doppelan.*, (12.0) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$		
1^1A_2	$\pi \rightarrow R$	(91.3) $\pi_3 \rightarrow$*Ryd.*	[n]	–56.7	
2^1A_2	$\pi \rightarrow \sigma^*$	(54.7) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$, (**28.6**) $\pi_2 \rightarrow$ *Ryd.*	[o](87.5) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	–19.6	–3.6
1^1B_1	$\pi \rightarrow \sigma^*$	(48.0) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$, (**43.9**) $\pi_3 \rightarrow$ *Ryd.*	(84.8) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$	–25.3	–3.8
1^1B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	(90.9) $\pi_3 \rightarrow \pi_4{}^*$	(89.2) $\pi_3 \rightarrow \pi_4{}^*$	–2.4	–2.4
4^1B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	(51.7) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$, (21.9) $\pi_2 \rightarrow$ *Ryd.*	[p](83.4) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$	–38.7	–4.2
		(13.7) $\pi_3 \rightarrow$ *Ryd.*			
1^3A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	(**89.7**) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (6.5) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	(86.7) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (9.0)$\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	–1.3	–1.3
2^3A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	(73.7) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (**12.6**) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$	(72.4) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (12.4) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$	–3.2	–3.1
		(**7.7**) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$	(10.6) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$		
1^3A_2	$\pi \rightarrow R$	(74.3) $\pi_3 \rightarrow$*Ryd.*, (11.5[n]) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	[l]	–47.2	
2^3A_2	$\pi \rightarrow \sigma^*$	(49.7) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$, (**42.6**) $\pi_2 \rightarrow$ *Ryd.*	(87.0) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	–21.6	–3.4
1^3B_1	$\pi \rightarrow \sigma^*$	(54.9) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$, (37.5) $\pi_3 \rightarrow$ *Ryd.*	(87.5) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$	–18.7	–3.5
1^3B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	(**94.2**) $\pi_3 \rightarrow \pi_4{}^*$	(93.3) $\pi_3 \rightarrow \pi_4{}^*$	1.1	1.0

[h]Negative r^2-Werte bedeuten eine Ausdehnung, positive Werte eine Kontraktion
[i]TZVPP+Rydberg-Basissatz
[j]TZVP-Basissatz
[k]Das Gewicht der Anregung setzt sich aus verschiedenen Termen zusammen.
[l]Durch das Fehlen der Rydbergorbitale im TZVP-Basissatz existiert dieser Zustand nur beim TZVPP+Rydberg-Basissatz.
[m]Dieser Zustand wird als 1^1A_2 gefunden
[n]Dieser Zustand wird als 2^1B_2 gefunden

Erwartungwerte $\langle r^2 \rangle$ zwischen der jeweiligen Anregung und dem Grundzustand. Die Δr^2-Werte sind demnach ein Maß für die Ausdehnung eines Zustands. Negative Δr^2-Werte bedeuten eine Ausdehnung, positive Werte eine Kontraktion der Elektronenhülle des jeweiligen elektronisch angeregten Zustands im Vergleich mit dem Grundzustand.
Sowohl bei der Singulettmannigfaltigkeit, als auch bei der Triplettmannigfaltigkeit handelt es sich bei den beiden tiefliegensten Anregungsniveaus um ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge, gefolgt von einem ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-, einem ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)- und einem weiteren ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Übergang. Die Anregung erfolgt hierbei aus dem π_3- ($1a_2$) und dem π_2-Orbital ($2b_1$), in die Linearkombinationen des π_4^*- ($3b_1/4b_1$) das σ^*- ($7b_2$) und diverse niedrigliegende *Rydberg*-Orbitale.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Singulett- und Triplett-Anregungsenergien [eV] *an der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg)*

		Energie					
		Theoret. Werte					**Exp. Werte**
		DFT/MRCI		**SACCI**	**CASPT2**	**MRCI**	
Zustand		**diese Arbeit**	**[2]**[a]	**[39]**[a]	**[38]**[a]	**[15]**[a]	
S_0	1^1A_1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_1	2^1A_1	5.39	5.24	5.41	5.33	6.55	5.16[b], 5.16[c], 5.43[d], 5.16[e], 5.26[f]
S_2	1^1B_2	5.54	5.42	5.72	5.72	6.61	5.52[g], 5.61[d], 5.64[f]
S_3	1^1B_1	5.86	5.88	5.87	-	6.41	
S_4	1^1A_2	5.88	5.72	5.70	5.93	5.78	
S_5	2^1A_2	6.10	6.33	6.03	-	6.39	
⋮	⋮	⋮					
S_{13}	3^1A_1	7.18	7.03	7.32	6.69	8.11	6.76[c], 6.61[e]
⋮	⋮	⋮					
S_{18}	4^1B_2	7.60	7.54	7.40	7.32	8.59	
T_1	1^3B_2	3.53	3.39	3.94	3.75	4.45	3.15[h],3.75[i], 3.74[j], 3.44[k]
T_2	1^3A_1	4.35	4.33	4.86	4.50	5.03	4.38[d], 4.62[i], 4.62[j], 4.38[l]
T_3	1^3B_1	5.65	5.69	5.94	5.90	-	
T_4	1^3A_2	5.77	5.64	5.75	5.88	-	
T_5	2^3A_2	5.80	6.11	-	-	-	

[a] Die Daten dieser quantenchemischen Studie wurden an der experimentellen Geometrie ermittelt
[b] Femtosekunden-Multiphotonenionisationsspektrum[1]; 0-0-Übergang
[c] Absorption[15]; 0-0-Übergang
[d] Elektronenenergieverlustspektroskopie[40]; Bandenmaximum
[e] Absorption[41]; Bandenursprung
[f] Magnetischer Circulardichroismus[42]
[g] Absorption[15]; Bandenmaximum
[h] Elektronenstoß[43]; Bandenursprung
[i] Elektronenstoß[43]; Bandenmaximum
[j] Elektronenenergieverlustspektroskopie[15]; Bandenmaximum
[k] Phosphoreszenz[18]; 0-0-Übergang
[l] Photoelektronenspektroskopie[44]

Bei der niederenergetischsten Singulettanregung S_1 an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes handelt es sich nicht um den HOMO-LUMO-Übergang (1^1B_2), sondern in Übereinstimmung mit der Literatur um den 2^1A_1-Zustand. Letzterer resultiert aus der negativen

Linearkombination der beiden ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregungen $1a_2 \rightarrow 2a_2$ und $2b_1 \rightarrow 3b_1/4b_1$ in A_1-Symmetrie, wobei das Gewicht der (HOMO-1)-LUMO-Anregung wesentlich größer ist. Der von Di Lonardo *et al.* [41] berichtete Wert des Absorptionsmaximums von 5.39 eV zeigt exzellente Übereinstimmung mit der hier berechneten vertikalen Anregungsenergie. Die ebenfalls von Di Lonardo *et al.* bestimmte Oszillatorenstärke von 0.1 stimmt ebenfalls exzellent mit dem berechneten Wert von 0.1142 überein. Beim zweiten angeregten Singulettzustand S_2 handelt es sich um den HOMO-LUMO-Übergang. Dieser liegt 0.15 eV über dem S_1-Zustand und wird in den experimentellen Spektren von diesem überlappt. Die gefundene vertikale Anregungsenergie von 5.54 eV stimmt exzellent mit den anderen experimentellen Werten überein. Die Oszillatorenstärke ist mit 0.1121 nur minimal schwächer als die des S_1-Zustands. Bei dem S_3-Zustand (1^1B_1) handelt es sich um die energetisch niedrigste ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregung. Die Anregungsenergie von 5.86 stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein. Bei den vorherrschenden Konfiguration handelt es sich um die ($\pi \rightarrow \sigma^*$)- und ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregungen aus dem HOMO, welche eine annähernd gleiche Dominanz besitzen. Im TZVP-Basissatz ist die ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregung aus dem HOMO mit einem c^2-Wert von 84.8 die vorherschende Anregung. Mit einer Oszillatorenstärke von 0.0040 ist dieser Übergang nur schwach erlaubt. Nur 0.02 eV über dem S_3-Zustand, bei 5.88 eV folgt die niederenergetischste ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung, deren Beobachtung im TZVP-Basissatz nicht möglich ist. Die vorherrschende Konfiguration des S_4-Zustandes in A_2-Symmetrie ist die ($\pi_3 \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung. Auch der nächste, höherliegende Zustand hat A_2-Symmetrie, jedoch handelt es sich hierbei um eine ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregung. Die vorherrschende Konfiguration ist hierbei die ($\pi_2 \rightarrow \sigma^*$)-Anregung. Wie schon beim S_3-Zustand zeigt der S_5-Zustand ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss der entsprechenden ($\pi_2 \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung. Elektronische Anregungen zwischen dem Grundzustand und diesen beiden A_2-Zuständen sind symmetrieverboten. Desweiteren sind noch zwei ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge erwähnenswert. Hierbei handelt es sich um den S_{13}- und den S_{18}-Zustand. Beim Ersten handelt es sich um die positive Linearkombination der beiden ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregungen $1a_2 \rightarrow 2a_2$ und $2b_1 \rightarrow 3b_1/4b_1$ in A_1-Symmetrie (3^1A_1). Im Gegensatz zum S_1-Zustand zeigen beide Konfigurationen bei dieser Anregung eine vergleichbare Dominanz. Zusätzlich treten noch mit geringer Dominanz eine weitere ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung und eine ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung aus dem HOMO auf. Die mit dem TZVP-Basissatz gefundene und auch von CASPT2 [38] Rechnungen vorausgesagte Beimischung einer Doppelanregung kann dabei nicht beobachtet werden. Mit einer Oszillatorenstärke von 0.2706 handelt es sich um den intensivsten Übergang im berechneten Spektrum. Die dominante Konfiguration des S_{18}-Zustands ist die ($\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$)-Anregung. Zusätzlich mischen noch ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung aus dem HOMO und dem HOMO-1 bei. Mit einer Oszillatorenstärke von 0.0971 hebt sich dieser Zustand deutlich von den ihn umgebenden Rydbergzuständen ab, kommt aber nicht an die Intensiät des S_{13}-Übergangs heran. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit vorangegangenen SAC-CI[39] und MRD-CI[15] Rechnungen, aber im Gegensatz zu den CASPT2[38] Rechnungen. Hier wird die Intensität der beiden Übergänge in umgekehrter Reihenfolge gefunden. Zwischen dem S_5- und dem S_{13}-, sowie dem S_{13}- und dem S_{18}-Zustand befindet sich eine Mannigfaltigkeit von ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregungen, auf die nicht weiter eingegangen wird. Eine Betrachtung der Δr^2-Werte zeigt, dass im Gegensatz zu den Berechnungen des TZVP-Basissatzes nur der S_1- und der S_2-Zustand mit je –2.4 a_0^2 reine Valenzanregungen sind. Die beiden diskutierten ($\pi_2 \rightarrow \sigma^*$)-Anregungen ($S_3$ und S_5), sowie der S_{13}- und der S_{18}-Zustand zeigen mit –25.3, –19.6, –38.7 und –38.7 a_0^2 deutlich höhere Werte als für einen reinen Valenzzustand angenommen. Dies folgt aus der mehr oder weniger starken Beimischung von ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Konfigurationen, wobei eine größere Dominanz der Rydberganregungen unter den vorherschenden Anregungen sich auch in einem deutlich diffuseren Charakter der

Elektronenhülle widerspiegelt. Der Δr^2-Wert weist die ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung mit –56.7 a_0^2 erwartungsgemäß als den diffusesten betrachteten Singulettzustand aus.

Tabelle 4.8: Ausgewählte Singulett und Triplett Dipolmomente [Debye] *und Oszillatorenstärke an der Grundzustandsenergie (TZVPP+Rydberg)*

		Oszillatorenstärke				**Dipol-**
		Theoret. Werte				**moment**
		DFT/MRCI	**SACCI**	**CASPT2**	**MRCI**	**DFT/MRCI**
Zustand		**diese Arbeit**	**[39]**	**[38]**	**[15]**	**tot**[m]
S_0	1^1A_1	0.0000		0.000		0.59
S_1	2^1A_1	0.1142	0.0911	0.089	0.119	0.36
S_2	1^1B_2	0.1121	0.1131	0.070	0.154	0.53
S_3	1^1B_1	0.0040	0.0112	-	-	5.69
S_4	1^1A_2	0.0000		*verboten*		1.89
S_5	2^1A_2	0.0000		*verboten*		4.85
⋮	⋮	⋮				⋮
S_{13}	3^1A_1	0.2706	0.3614	0.185	0.429	0.18
⋮	⋮	⋮				⋮
S_{18}	4^1B_2	0.0971	-	-	-	1.92
T_1	1^3B_2	0.0000	-	-	-	1.36
T_2	1^3A_1	0.0010	-	-	-	0.78
T_3	1^3B_1	0.0000	-	-	-	5.52
T_4	1^3A_2	0.0000	-	-	-	0.79
T_5	2^3A_2	0.0047	-	-	-	3.22

[m] Auf Grund der C_{2v}-Symmetrie der S_0-Geometrie, haben nur die Dipolmomente in z-Richtung einen von Null verschieden Wert

Unterhalb des S_1-Zustandes befinden sich die zwei niederenergetischen Triplettzustände (T_1 und T_2). Es handelt sich in beiden Fällen um ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregungen. Beim T_1-Zustand handelt es sich um den HOMO-LUMO-Übergang in B_2-Symmetrie, welcher mit einem c^2-Wert von 94.2 die dominante Konfiguration ist. Die vertikale Anregungsenergie von 3.53 eV ist im Einklang mit dem experimentellen Wert für das Bandenmaximum des Elektronenenergieverlustspektrums[40][15] und stimmt mit dem 0-0-Übergang bei 3.44 eV überein. Der T_2-Zustand, mit der schon beim S_1-Zustands beobachteten, negativen Linearkombination der beiden ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregungen $1a_2 \rightarrow 2a_2$ und $2b_1 \rightarrow 3b_1/4b_1$ in A_1-Symmetrie, liegt mit einer vertikalen Anregungsenergie von 4.35 eV deutlich über der HOMO-LUMO-Anregung. Im Bezug auf den S_1-Zustand ist die Dominanz der (HOMO-1)-LUMO-Anregung noch vergrößert. Eine Betrachtung der Δr^2-Werte der beiden Zustände weist diese als reine Valenzanregungen aus. Die beiden ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregungen T_3 und T_5, sowie die ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung T_4 liegen alle zwischen dem S_3 und dem S_4. Der T_3-Zustand mit einer Anregungsenergie von 5.65 eV ist, wie auch der korrespondierene Singulettzustand (S_3) eine Mischung aus den ($\pi \rightarrow \sigma^*$)- und ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregungen aus dem HOMO, wobei bei der Triplettanregung die erste Konfiguration dominiert. Dies spiegelt sich auch in einem kleineren Δr^2-Wert verglichen mit der entspechenden Singulettanregung wider. Jedoch bleibt der leichte Rydbergcharakter der Anregung erhalten. Auch die beiden weiteren aufgelisteten Triplettanregungen zeigen eine große Ähnlichkeit mit den korrespondierenden Singulettanregungen. Die niederener-

getischste ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung (T_4) liegt bei einer Anregungsenergie von 5.77 eV. Neben der dominanten Konfiguration der ($\pi \rightarrow$*Ryd.*)-Anregung aus dem HOMO, mischen noch die ($\pi_2 \rightarrow \sigma^*$)-Anregung hinein, was im Vergleich mit dem S_4 zu einer leichten Kontraktion der Elektronenhülle führt.

4.3.3 Elektronisch angeregte Singulett- und Triplettzustände

Bei der Diskussion der elektronisch angeregten Zustände werden jeweils die beiden Singulett- und Triplettzustände gemeinsam aufgeführt, welche aus der gleichen Anregung, bezüglich der elektronischen Gundzustandsstruktur, resultieren. Die Anregungsenergien der vertikalen MRCI-Rechnung an der Gleichgewichtsgeometrie eines elektronisch angeregten Zustands wurden auf das Minimum der Grundzustandspotentialhyperfläche bezogen und verstehen sich für den jeweiligen optimierten Zustand als adiabatische Anregungsenergien. Im Folgenden werden nicht nur die jeweiligen optimierten Zustände aufgeführt und diskutiert. Um einen Einblick in die Auswirkungen der jeweiligen Struktur, sowohl auf die energetische Lage der Zustände, als auch den Charakter der zugehörigen Wellenfunktion zu bekommen, werden die beiden niederenergetischsten ($\pi \rightarrow \pi^*$) und ($\pi \rightarrow \sigma^*$) Anregungen, beziehungsweise die beiden ($\pi \rightarrow \pi^*$)- und ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigen Anregungen, der Singulett-, sowie der Triplettmanigfaltigkeit aufgelistet und diskutiert.

S_1 und T_2 Bei der Bestimmung der Geometrie des ersten angeregten Singulettzustands, sowie des zweiten angeregten Triplettzustands wurde eine Auslenkung des Schwefels aus der Ringebene zugelassen, was zu einer Geometrie in C_s(xz)-Symmetrie führt. Eine Schwingungsanalyse zeigte, dass zwar die T_2-Geometrie ein Minimum, jedoch die erhaltene S_1-Geometrie auf TDDFT-Niveau lediglich ein Sattelpunkt, aber kein Minimum auf der Potentialhyperfläche ist. Eine zusätzliche Auslenkung der Atome analog der aufgetretenen imaginären Schwingung ($\bar{\nu}_1 = i207.27cm^{-1}$, siehe *Abbildung 4.9*) führt zu einer S_1-Geometrie in C_1-Symmetrie, die durch eine weitere Schwingungsanalyse als lokales Minimum der TDDFT-Potentialkurve ausgewiesen wird. Die gefundenen, optimierten Geometrien des S_1- und T_2-Zustands sind in *Abbildung 4.10* gezeigt.
An den optimierten S_1-Geometrien in C_s- und C_1-Symmetrie resultiert, auf *TDDFT*-Niveau, durch den Symmetrieverlust eine Absenkung der Anregungsenergie um 0.03 eV. Betrachtet man aber die Anregungsenergien der DFT/MRCI Rechnungen, so findet man genau den ungekehrten Fall. Der Symmetrieverlust führt hier zu einer Anhebung der Anregungsenergie um 0.09 eV. Um ein genaueres Bild der vorherrschenden Situation der Form der *TDDFT*- und DFT/MRCI-Potentialflächen zu bekommen, ist in *Abbildung 4.9* ein Schnitt durch diese entlang der Auslenkung der imaginären Normalmode $\bar{\nu}_1$ gezeigt[n]. Am Punkt der Auslenkung bei 0 Å handelt es sich um die Anregungsenergie der in C_s-Symmetrie optimierten Geometrie. Diese ist das Minimum der bei erfolgender Auslenkung rasch ansteigenden DFT/MRCI-Potentialkurve. Die *TDDFT*-Potentialfläche zeigt die Form eines Doppelminimapotentials, mit einer extrem flachen Barriere von, wie weiter oben bereits erwähnt, $242cm^{-1}$ (0.03 eV). Im folgenden wird die Barriere als ein Artefakt der *TDDFT*-Rechnung gesehen und der Aussage der höherkorrelierten Methode vertraut. Die Daten aller optimierten S_1- und T_2-Geometrien sind in *Tablelle 4.9* aufgelistet, die Geometrien selbst in *Abbildung 4.10* gezeigt. Die Nummerierung der Atome kann *Abbilung 4.2* entnommen werden. Bei der Nummerierung der C_1-Geometrie sind auf der linken Seite die Werte der C-, auf der rechten Seite die der C'-Atome aufgelistet. Zusätzlich sind vorangegangene quantenchemische Rechnungen

[n] Die Auslenkung entlang der Normalmode erfolgte mit dem Programm *Distort* [45]

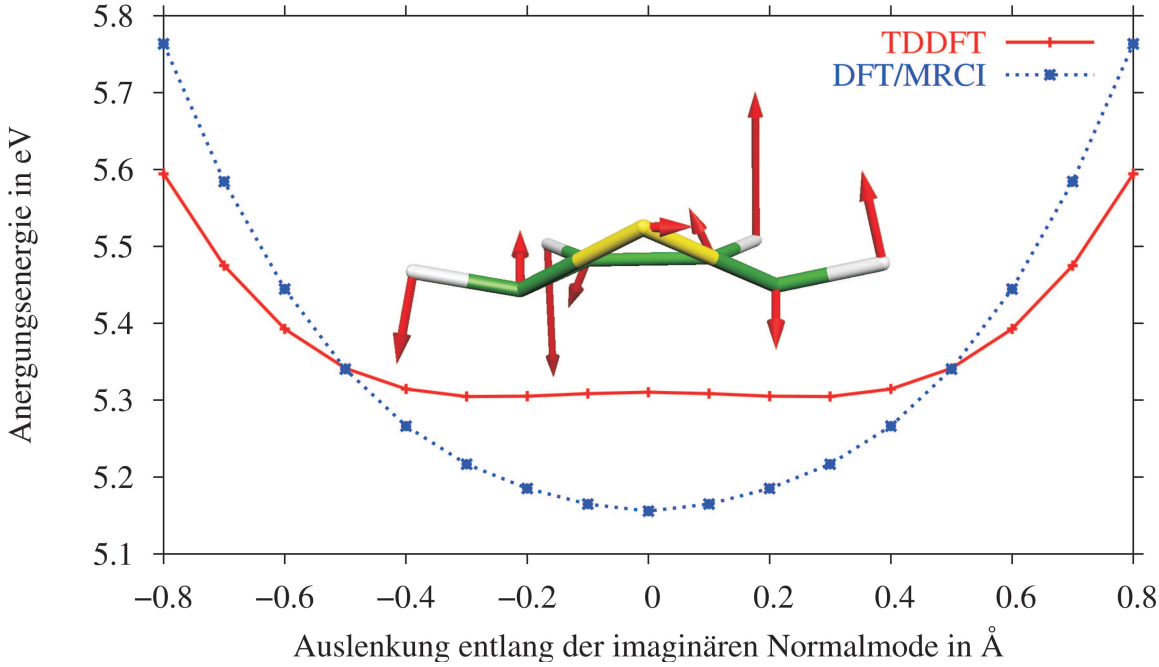


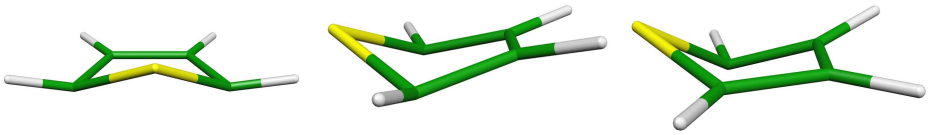
Abbildung 4.9: $S_1(C_s)$: Potentialverlauf der TDDFT- und der DFT/MRCI-Energie entlang der Auslenkung entlang der imaginären Normalmode, sowie Auslenkungsvektoren der virtuellen a''-Schwingung.

auf QCFF/PI+CISD(kurz: QCFF)- und CASSCF-Niveau° zum Vergleich mit aufgelistet. Jedoch handelt es sich hierbei lediglich um Rechnungen an einer planaren Geometrie in C_{2v}-Symmetrie.

Tabelle 4.9: Optimierte Geometrien des S_1- und T_2-Zustands im Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen[30] (TZVPP+Rydberg-Basissätz).

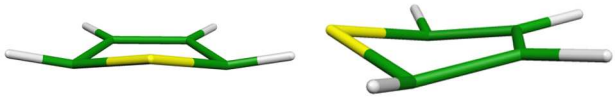
	$\mathbf{S_1}$				$\mathbf{T_2}$
	$(\mathbf{C_s})$	$(\mathbf{C_1})$	**QCFF**	**CASSCF**	
$r(\mathrm{S-C(1)})$	1.799	1.814/1.781	1.692	1.740	1.780
$r(\mathrm{C(1)-C(2)})$	1.394	1.356/1.431	1.482	1.490	1.398
$r(\mathrm{C(2)-C(2')})$	1.436	1.441	1.463	1.455	1.443
θ (C(1')-S-C(1)) [°]	92.7	92.6	96.2	94.4	93.2
θ (S-C(1)-C(1')) [°]	99.8	103.8/96.7	111.0	111.2	105.6
θ (C(1)-C(2)-C(2')) [°]	114.7	112.7/114.8	110.9	111.6	114.2
δ (S-C(1)-C(2)-C(2')) [°]	27.4	13.1/39.6	0.0	0.0	17.9

°Negri *et al.* [30] führten Geometrieoptimierungen auf QCFF/PI+CISD-, CIS- und CASSCF-Niveau sowohl für die elektonisch angeregten 2^1A_1- und 1^1B_2-Zustände, als auch für den elektronischen Grundzustand durch. Für die Gleichgewichtsgeometrien der beiden Zustände wurde C_{2v}-Symmetrie angenommen. Bei den QCFF/PI+CISD-Rechnungen (quantum consistent force field/ π electron configuration interaction singles diffraction) handelt es sich um eine semiempirische Methode, welche eine individuelle Parametrisierung jedes einzelnen Elements erfordert. Für die CASSCF-Rechnungen wurden die sechs π-Elektronen in den drei besetzten und den zwei unbesetzten π-Orbitalen des Valenzbereichs als aktiver Raum gewählt. Für die CIS-Rechnung wurde ein 6-31+G*-Basissatz verwendet.



(a) S_1, C_s-Symmetrie, *TDDFT* Sattelpunkt

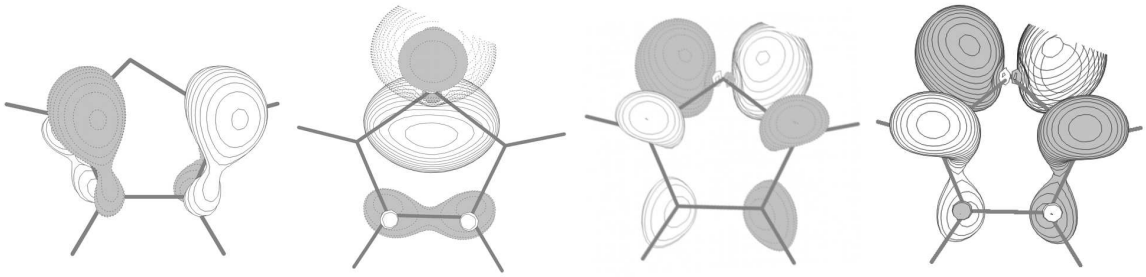
(b) S_1, C_1-Symmetrie, *TDDFT* Minimum



(c) T_2, C_s-Symmetrie, *TDDFT* Minimum

Abbildung 4.10: Optimierte Geometrien des S_1 in (a) C_s- und (b) C_1-Symmetrie und optimierte Geometrie des T_2 in C_s-Symmetrie (c).

Ein Blick auf die in *Tablelle 4.9* gelistenen Werte der beiden C_s-Geometrien zeigt, dass der Unterschied zwischen diesen beiden nur minimal ist. Wie der Auflistung der vorherrschenden Anregungen des S_1- und T_2-Zustands an der Grundzustandsgeometrie zu entnehmen ist (*siehe Tabelle 4.6*) gehen beide hauptsächlich aus der (HOMO-1)-LUMO- sowie der HOMO-(LUMO+1)-Anregung hervor. Beide Geometrien in C_s-Symmetrie zeigen eine Aufweitung aller Bindungen, wobei der Effekt bei der C-S-Bindung am stärksten und bei der C(2)-C(2')-Bindung am schwächsten ist. Der wesentlichste Unterschied zwischen der S_1- und der T_2-Geometrie kann schon auf den beiden, in *Abbildung 4.10(a)* und *4.10(c)* gezeigten Bildern ausgemacht werden. So ist die T_2-Geometrie mit einem Diederwinkel von 17.9° wesenlich näher an der Grundzustandsgeometrie als die um 10° stärker gefaltete S_1-Geometrie. Zudem ist die Aufweitung der C-S-Bindung bei der T_2-Geometrie auf 1.780 Ådeutlich geringer als die bei der S_1-Geometrie auf 1.799 Å. Gegenteilig verhält es sich bei der Verlängerung der C-C-Abstände.
Vergleicht man diese Daten der S_1-Geometrie mit den in *Tabelle 4.9* aufgelisteten Daten vorangegangener quantenchemischer Rechnungen, so muss man bedenken, dass auf Grund der Unterschiede der Symmetrie, sowie der verwendeten Methoden nicht die Zahlen selbst, sondern nur die Trends berücksichtigt werden sollten. Die semiempirische QCFF-Rechnung zeigt eine, im Gegensatz zu der eigenen Rechnung stehende, Verringerung des C-S-Abstandes. Die Entwicklung der C-C-Bindungen wird in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen vorausgesagt. Ebenfalls in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen befinden sich die Trends der CASSCF-Rechnung.
Die optimierte S_1-Geometrie in C_1-Symmetrie zeigt einen deutliche Verzerrung im Bezug auf die optimierte Geometrie in C_s-Symmetrie. So folgt, im Bezug auf die $S_1(C_s)$-Geometrie, auf einer Seite des Rings eine Verlängerung der C-S-Bindung kombiniert mit einer Verkürzung der C(1)-C(2)-Bindung, auf der anderen Seite eine Verkürzung der C-S-Bindung kombiniert mit einer Verlängerung der C(1')-C(2')-Bindung. Die Veränderung der C(2)-C(2')-Bindung ist vernachlässigbar. Alle weiteren Betrachtungen der S_1-Geometrie beziehen sich auf die Geometrie in C_s-Symmetrie.



(a) S_1: π_3' (5 a'') (b) S_1: π_2' (8 a') (c) S_1: $\sigma^{*\prime}$ (9 a'') (d) T_2: $\sigma^{*\prime}$ (9 a'')

Abbildung 4.11: Ausgewählte Valenzorbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der S_1- und T_2-Geometrie (TZVPP+Rydberg). S_1: Bei (b) handelt es sich um das HOMO. Alle Isolinien wurden bei einem Wert von 0.050 gezeichnet.

Eine Auswahl der relevanten Valenz- und virtuellen Orbitale an der optimierten S_1-Geometrie sind in *Abblidung 4.11* gezeigt. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei um die optimierten Orbitale des Grundzustands dieser Geometrie handelt, nicht um relaxierte Orbitale des ersten angeregten Zustands. Die ausgewählten Orbitale dienen hauptsächlich der Herausarbeitung gravierender Unterschiede und Trends. Obwohl die Aufgabe der Ringebene und die damit verbundene Aufgabe der (xy)-Spiegelebene keine typische Klassifikation der Molekülorbitale in π-, beziehungsweise σ-Orbitale zulässt, wurde zur Steigerung der Übersichtlichkeit die Nomenklatur der MO's beibehalten. Die MO's des S_1 und des T_2-Zustands zeigen im Aussehen große Ähnlichkeiten, weshalb hauptsächlich die des S_1-Zustands gezeigt sind. Der einzige auffällige Unterschied liegt in der Vertauschung der beiden höchsten besetzten Orbitale (π_2' und π_3'). Die MO's am Minimum des S_1-Zustands zeigen hier eine Umkehrung der energetischen Reihenfolge von HOMO und (HOMO-1) bezüglich den MO's am Minimum des Grundzustands. Bei dem HOMO (π_3') und dem (HOMO-1)(π_2') (*siehe Abbildung 4.11(a), 4.11(b)* handelt es sich um π-artige MO's, welche beide hauptsächlich durch die p_x-Orbitale der fünf Ringatome aufgebaut werden. Beim π_3'-Orbital liegen durch den Knoten am Schwefel alle vier p_x-Orbitale der Kohlenstoffatome in einer Ebene, was dafür verantwortlich ist, weshalb es an der stärker gewinkelten S_1-Geometrie energetisch tiefer als das π_2'-MO liegt. Letzteres hat durch das starke Abknicken der Ladungsverteilung am Schwefel schon einen erkennbaren σ-artigen Charakter. Beim niederenergetischsten unbesetzten Orbital handelt es sich nicht, wie bei den Orbitalen an der Grundzustandsgeometrie um ein Rydbergorbital, sondern um das π-artige ${\pi_4}^{*\prime}$. Eine Mischung von diesem mit Rydbergorbitalen, wie sie bei den Orbitalen an der Grundzustandsgeometrie beobachtet wird, findet nicht statt. Die niederenergetischsten Rydbergorbitale folgen nach dem ${\pi_4}^{*\prime}$-Orbital. Ihre Gestalt ist mit denen an der S_0-Geometrie zu vergleichen. Darauf folgt eine Anzahl von Orbitalen, die aus der Wechselwirkung zwischen dem niederenergetischsten σ-artigen Orbital und einer Vielzahl von Rydbergorbitalen hervorgehen, wobei der Valenzanteil des Orbitals mit wachsender Orbitalenergie immer größer wird. Die beiden $\sigma^{*\prime}$-Orbitale an der S_1- und T_2-Geometrie (*siehe Abbildung 4.11(c) und 4.11(d)*) zeigen eine große Ähnlichkeit mit dem σ^*-Orbital des Grundzustands, unterscheiden sich aber etwas durch die vorhandene Elektronendichte an den beiden C(2)-Atomen. Diese zeigt besonders im $\sigma^{*\prime}$-Orbital der T_2-Geometrie einen antibindenden, π-artigen Charakter, wie er im π_5^*-Orbital an der Grundzustandsgeometrie beobachtet wird. Ein explizit ${\pi_5}^*$-artiges Orbital wird in den in *Tabelle 4.10* gezeigten Anregungen nicht beobachtet.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Singulett- und Triplett-Anregungsenergien [eV]*, Charakter der Anregung, vorherrschende Anregung(en)* [%] *und Änderung der r^2-Werte* [a_0^2] *an den optimierten Geometrien des S_1 und T_2-Zustands. (TZVPP+Rydberg) In der Spalte @S_0 ist der Zustand an der S_0-Geometrie aufgeführt, welcher mit dem jeweiligen Zustand an der S_1/ T_2-Geometrie korreliert.*

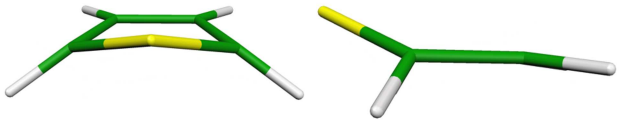
				S_1			**T_2**		
Zustand		**@S_0**	**Charakter der Anregung**	**DFT/ MRCI Energie**	**Vorherrschende Anregung(en)**	**Δr^2-Wert**	**DFT/ MRCI Energie**	**Vorherrschende Anregung(en)**	**Δr^2-Wert**
S_0	$1^1A'$	1^1A_1	*Grundzust.*	1.78	(96.1) *Grundzustand*	0.0	0.77	(96.9) *Grundzustand*	0.0
S_1	$2^1A'$	2^1A_1	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	5.16	(84.1) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	–0.6	5.12	(74.2) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	–1.5
S_2	$1^1A''$	2^1A_2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	6.27	(**87.6**) $\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–4.6	[p]6.16	(**87.6**) $\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–2.4
S_3	$2^1A''$	1^1B_2	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	6.36	(84.3) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	–2.3	[q]5.83	(83.9) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	–11.5
S_4	$3^1A'$	1^1B_1	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	6.86	(**67.4**) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–4.9	6.35	(**67.4**) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–12.9
T_1	$1^3A''$	1^3B_2	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	4.29	(89.0) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	0.0	3.74	(84.2) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	0.0
T_2	$1^3A'$	1^3A_1	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	4.52	(89.7) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	0.2	4.34	(82.5) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	0.0
T_3	$2^3A''$	2^3A_2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	5.71	(**89.9**) $\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–1.9	5.64	(**87.8**) $\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–4.6
T_4	$2^3A'$	1^3B_1	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	6.25	(**82.6**) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–1.7	5.71	(**78.8**) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	–3.1

[p]Dieser Zustand ist im Spektrum an der T_2-Geometrie der S3-Zustand.
[q]Dieser Zustand ist im Spektrum an der T_2-Geometrie der S2-Zustand.

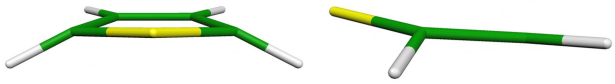
Einige ausgewählte Anregungsenergien der DFT/MRCI Einzelpunkt-Rechnungen an den optimierten S_1- und T_2-Geometrien sind in *Tabelle 4.10* aufgelistet. Es handelt sich hierbei, wie schon weiter oben angekündigt, um die beiden jeweils niederenergetischten ($\pi \rightarrow \pi^*$)- und ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigen Anregungen der Singulett-, sowie der Triplettmannigfaltigkeit. Im Gegensatz zum Vertikalspektrum der S_0-Geometrie und wie schon bei den Orbitalen beobachtet, liegen die Rydbergzustände energetisch etwas angehoben und mischen auch nicht mit den Valenzanregungen. Diese Beobachtung wird auch durch die Größe der Δr^2-Werte gestützt, welche für fast alle aufgelisteten Zustände über einem Wert von –5 a_0^2 liegen, was für reine Valenzanregungen spricht. Lediglich die Δr^2-Werte der S_3- und S_4-Zustände an der T_2-Geometrie weisen Werte von knapp unter –10 a_0^2, bleiben aber trotzdem im Bereich von Valenzanregungen. Eine nähere Betrachtung der adiabatischen DFT/MRCI-Anregungsenergien der beiden gezeigten Zustände zeigt, dass die Energien an der Gleichgewischtsgeometrie des zweiten angeregten Triplettzustands bei allen aufgelisteten Zuständen niedriger sind als jene am *TDDFT*-Minimum des ersten angeregten Singulettzustands. An der T_2-Geometrie zeigt sich nicht nur wie erwartet der niedrigste Wert für die Anregungsenergie des hierbei optimierten $1^3A'$-Zustandes, sondern auch der niedrigere Wert für den $2^1A'$-Zustand. Es handelt sich bei der auf *TDDFT*-Niveau gefundenen S_1-Geometrie nicht um das Minimum auf DFT/MRCI-Niveau. Der hervorstechendste Unterschied zwischen der S_1- und der T_2-Geometrie liegt in der 10° stärkere Abknickung der Ersten im Vergleich mit der Zweiten. Die S_1-Potentialhyperfläche ist für die Verknickung des Rings sehr flach, während die Auswirkungen auf die Energie des T_1-Zustands groß sind. Eine Betrachtung der vorherrschenden Anregung des optimierten Zustands auf *TDDFT*-Niveau zeigt das gleiche Ergebnis, das auch auf DFT/MRCI-Niveau gefunden wird. Die abweichenden Tendenzen der Energien bei Geometrieänderung resultieren also nicht aus einer Vertauschung der Reihenfolge von elektronischen Zuständen, sondern werden als ein Artefakt der *TDDFT*-Rechnungen mit dem *B3-LYP*-Funktional interpretiert. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für andere Heterozyklen wie Cytosin[46] und Psoralene[47] gemacht.
Der $1^1A'$-Zustand zeigt an der S_1- und der T_2-Geometrie mit 1 eV einen großen Energieunterschied. Dieser kann durch die 10° stärkere Abknickung der S_1-Geometrie im Vergleich mit der T_2-Geometrie erklärt werden. Ansonsten zeigen die Anregungsspektren der beiden Geometrien eine sehr große Ähnlichkeit. Beim ersten angeregten Singulettzustand der beiden Geometrien handelt es sich um eine Anregung mit der dominierenden Konfiguration ($\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$). Diese erfolgen bei einer adiabatischen Anregungsenergie von 5.16, bzw. 5.12 eV, also in exzellenter Übereinstimmung mit den in *Tabelle 4.7* aufgeführten experimentellen Werten. Die Lage der beiden folgenden Singulettanregungen ist an den beiden Geometrien unterschiedlich. Der $1^1A''$-Zustand ist an der S_1-Geometrie eine ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artige Anregung und der $2^1A''$-Zustand eine ($\pi \rightarrow \pi^*$)-artige Anregung, an der T_2-Geometrie verhält es sich umgekehrt. Bei den ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigen Anregungen herrscht in beiden Fällen die ($\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Konfiguration vor. Die beiden ($\pi \rightarrow \pi^*$)-artigen Anregungen werden hauptsächlich von der Konfiguration ($\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$) dominiert. Der letzte aufgelistete Singulettzustand wird von der ($\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregung beherrscht. Zudem zeigt er Einflüsse einer Doppelanregung und verschiedener $n' \rightarrow \pi^{*\prime}$-Anregungen. Die Reihenfolge der aufgelisteten Triplettanregungen ist an beiden Geometrien gleich. Bei den ersten beiden angeregten Zuständen der Triplettmannigfaltigkeit ($1^3A''$ und $1^3A'$) handelt es sich um ($\pi \rightarrow \pi^*$)-artige Anregungen. Der $1^3A''$-Zustand wird von der Anregung aus dem π_3'-Orbital dominiert, der $1^3A'$-Zustand von der Anregung aus dem π_2'-Orbital. Die gefundenen Anregungsenergien des $1^3A'$-Zustands von 4.52 eV an der S_1-Geometrie und 4.34 eV an der T_2-Geometrie stimmen gut mit den experimentellen Werten aus *Tabelle 4.7* überein. Mit mehr als 1 eV Abstand folgen die beiden niederenerge-

tischen ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigen Anregungen der Triplettmannigfaltigkeit. Der $2^3A''$-Zustand wird von der Anregung aus dem π'_2-Orbital beherrscht, der $2^3A'$-Zustand von der Anregung aus dem π'_3-Orbital.

S_2 und T_1 Bei der Bestimmung der Geometrie des zweiten angeregten Singulettzustands, sowie des ersten angeregten Triplettzustands wurde, analog zu der Bestimmung der Geometrie von S_1 und T_2, von einer Auslenkung des Schwefels aus der Ringebene ausgegangen, was ebenfalls zu Geometrien in C_s(xz)-Symmetrie führt. Die gefundenen Geometrien werden beide durch Schwingungsanalysen als Minima auf den *TDDFT*-Potentialhyperflächen ausgewiesen. Sie sind in *Abbildung 4.12* gezeigt, ausgewählte Daten sind in *Tabelle 4.11* aufgelistet.



(a) S_2, *TDDFT*-Minimum



(b) T_1, *TDDFT*-Minimum

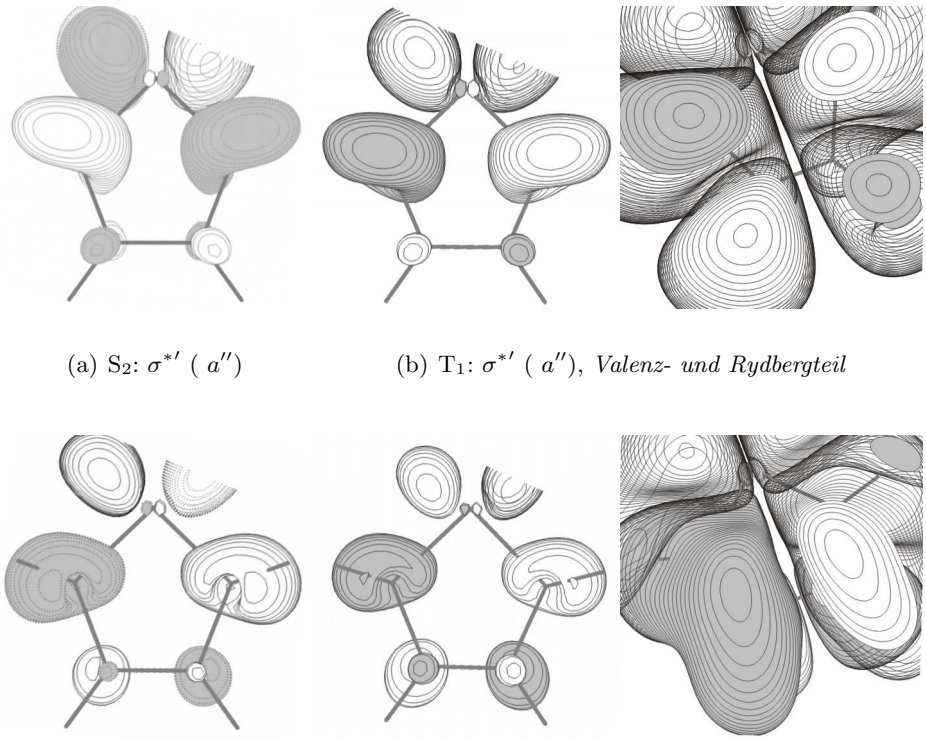
Abbildung 4.12: Optimierte Geometrien des S_2- und T_1-Zustands.

Tabelle 4.11: Optimierte Geometrien des zweiten angeregten Singulettzustands und des ersten angeregten Triplettzustands im Vergleich mit Daten vorangegangener quantenchemischer QCFF- und CIS-Rechnungen von Negri et al.*[30]. (TZVPP+Rydberg-Basissatz)*

	S_2			T_1
	diese Arbeit	**QCFF**	**CIS**	**diese Arbeit**
r(S-C(1)) [Å]	1.756	1.731	1.770	1.779
r(C(1)-C(2)) [Å]	1.444	1.457	1.430	1.463
r(C(2)-C(2'))[Å]	1.369	1.402	1.366	1.344
θ(C(1')-S-C(1)) [◦]	86.7	92.6	88.0	89.5
θ(S-C(1)-C(1')) [◦]	111.5	111.5	113.5	111.1
θ(C(1)-C(2)-C(2')) [◦]	111.2	112.2	112.5	113.4
δ(S-C(1)-C(2)-C(2'))[◦]	19.2	0.0	0.0	8.7

Wie *Abbildung 4.12(a)* und 4.12(b) zeigen, weisen die optimierten S_2- und T_1-Geometrien zwar eine gewisse Ähnlichkeit in der Anordnung ihrer Atome auf, zeigen aber ansonsten deutliche Unterschiede. Bei beiden optimierten Zuständen handelt es sich bei der dominierenden Konfiguration um die HOMO-LUMO-Anregung. Der gravierendste Unterschied der

beiden aufgelisteten Geometrien liegt im Ausmaß der Faltung des Rings. Der Singulettzustand ist mit 19.2° wesentlich stärker verformt als der Triplettzustand mit 8.7°. Verglichen mit der Geometrie des Grundzustands zeigen sowohl die S_2-, als auch die T_1-Geometrie eine deutliche Aufweitung der C-S-Bindung auf 1.756 Å, beziehungsweise 1.779 Å. Diese Aufweitung der Bindung geht mit einer Verringerung des C-S-C-Winkels einher. Die Veränderung der S-C-C- und C-C-C-Winkel bleibt vernachlässigbar. Bei den C(1)-C(2)-Abständen erfolgt eine Aufweitung der Bindung von 1.364 Å auf 1.444 Å, beziehungsweise 1.463 Å. Somit zeigt der C(1)-C(2)-Abstand an der S_2-Geometrie eine Länge, welche nur ein wenig länger ist als der Abstand der Kohlenstoffatome im Benzol. An der T_1-Geometrie herrscht ein C(1)-C(2)-Abstand, der genau zwischen einer C-C-Einfachbindung und der C-C-Bindung im Benzol liegt. Im Gegensatz zu den C(1)-C(2)-Abständen werden die C(2)-C(2')-Abstände beider Geometrien von 1.424 Å auf 1.369Å, bzw. 1.344 Å verkürzt. Der C(2)-C(2')-Abstand zeigt somit an der S_2-Geometrie einen Wert, der nur wenig über dem einer C-C-Boppelbindung liegt. An der T_1-Geometrie wird der Abstand einer C-C-Doppelbindung genau getroffen.
Ein erneuter Vergleich der hier berechneten Werte der S_2-Geometrie mit denen vorangegangener quantenchemischer QCFF- und CIS-Rechnungen von Negri *et al.*[30] zeigt vergleichbare Ergebnisse. So wird in beiden Rechnungen im Bezug auf den Grundzustand ebenfalls eine Aufweitung der C-S- und der C(1)-C(2)-Abstände, sowie eine Verringerung des C(2)-C(2')-Abstands gefunden.



(a) S_2: $\sigma^{*\prime}$ (a'') (b) T_1: $\sigma^{*\prime}$ (a''), *Valenz- und Rydbergteil*

(c) S_2: $\sigma^{*\prime\prime}$ (a'') (d) T_1: $\sigma^{*\prime\prime}$ (a''), *Valenz- und Rydbergteil*

Abbildung 4.13: Ausgewählte virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) an der S_2- und T_1-Geometrie (TZVPP+Rydberg). Für den Valenzteil und, wenn nichts weiter angegeben, wurden die Isolinien bei einem Wert von 0.050 gezeichnet, für den Rydbergteil bei einem Wert von 0.006.

Die Gestalt der Orbitale an den Minima der S_2- und T_1-Zustände ähnelt stark denen an den S_1- und T_2-Minima. Die energetische Reihenfolge der beiden π-artigen Valenzorbitale gleicht der an der Geometrie des Grundzustands. Das π_3'-Orbital der beiden Geometrien zeigt im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Orbitalen dieser Art ein wenig Elektronendichte am Schwefel. Ebenfalls analog zu den Ergebnissen für die weiter oben besprochenen Geometrien der angeregten Singulett- und Triplettzustände findet keine Wechselwirkung zwischen Rydbergorbitalen und dem ${\pi_4}^{*\prime}$-Orbital statt, dafür ebenfalls mit dem $\sigma^{*\prime}$-Orbital. Zwei aufeinanderfolgende $\sigma^{*\prime}$-Orbitale der S_2- und T_1-Geometrie sind in *Abbildung 4.13* gezeigt. Sie zeigen den schon bei den Orbitalen des S_1- und T_2-Zustands bemerkten Einfluss eines ${\pi_5}^*$-artigen Orbitals, welcher jedoch an Stärke gewonnen hat.

Ausgewählte Anregungsenergien der vertikalen DFT/MRCI-Rechnungen an der S_2- und der T_1-Geometrie sind in *Tabelle 4.12* aufgelistet. Erneut sind jeweils die beiden niederenergetischen ($\pi \rightarrow \pi^*$)- und ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigen Anregungen berücksichtigt, sowie alle anderen Zustände, welche dazwischen liegen. Bei der Triplettmannigfaligkeit handelt sich bei diesen vier auch tatsächlich um die vier niedrigliegendsten Zustände. Bei der Singulettmannigfaltigkeit müssen sechs angeregte Zustände berücksichtigt werden. Die aufgelisteten Anregungsspektren an den beiden verschiedenen Geometrien zeigen eine erkennbare Analogie, auch wenn die Reihenfolge einiger Zustände vertauscht ist.
Wie schon an der S_1- und der T_2-Geometrie bemerkt, zeigen die Grundzustandsenergien des $1^1A'$-Zustands erneut einen Unterschied für die S_2- und T_1-Geometrien. So ist die weniger geknickte T_1-Geometrie energetisch wesentlich günstiger (0.59 eV) als die stärker geknickte S_2-Geometrie. Die Abfolge der ersten drei angeregten Singulettzustände ist an beiden Geometrien gleich. Beim ersten angeregten Singulettzustand ($1^1A''$) handelt es sich um eine ($\pi \rightarrow \pi^*$)-artige Anregung mit der dominierenden Konfiguration ($\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$), d. h. der HOMO-LUMO-Übergang bildet in diesem Bereich ein lokales Minimum auf der S_1-Potentialhyperfläche aus. Um die Diskussion nicht unnötig zu erschweren, wird die Bezeichnung des Zustands als S_2-Zustand entsprechend seiner Reihenfolge an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands beibehalten. Die Anregungsenergie von 5.05 eV an der S_2-Geometrie liegt wesentlich niedriger als die experimentellen Werte für das Bandenmaximum (*siehe Tabelle 4.7*). Der Ursprung der Bande wurde bisher nicht identifiziert. Man weiß lediglich, dass sie mit der ($1^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$)-Bande stark überlappt und sehr breit ist. Es ist nicht auszuschließen, dass dieser Übergang von den "*hot bands*", welche mit geringer Intensität im Überschallstrahl[u] zu beobachten sind [1], überlappt werden. An beiden Geometrien handelt es sich laut Δr^2-Wert um eine reine Valenzanregung. Bei den beiden folgenden Zuständen, $2^1A'$ und $3^1A'$ liegt ein starker Multireferenzcharakter vor. Bei beiden Zuständen zeigen die ($\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$)- und die ($\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregungen eine ähnlich große Dominanz, woraus sich schließen lässt, dass es sich hier um den Bereich einer vermiedenen Kreuzung zwischen den beiden Zuständen in A'-Symmetrie handelt. Beim $3^1A'$-Zustand treten zusätzlich zu den zwei zuvor genannten Anregungen noch eine ($\pi' \rightarrow Rydberg$)-Anregung und die ($\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime\prime}$)-Anregung auf. Die Δr^2-Werte des $2^1A'$-Zustands liegen im Bereich der Valenzanregung, die des $3^1A'$-Zustands sind auf Grund der Rydberganregung etwas negativer. Die Lage der beiden folgenden Singulettanregungen ist an den beiden Geometrien unterschiedlich. An der S_2-Geometrie liegt der $4^1A'$-Zustand niedriger als der $2^1A''$-Zustand, an der T_1-Geometrie verhält es sich andersherum. Beim $4^1A'$-Zustand handelt es sich um eine Doppelanregung, beim $2^1A''$-Zustand um die niederenergetischste Rydberganregung aus dem π_3'-Orbital. Die zuletzt genannten Anregungen fallen besonders

[u] Kleine Moleküle wie Thiophen kühlen im Überschallstrahl nicht so stark ab, dass *hot bands* vermieden werden können[48].

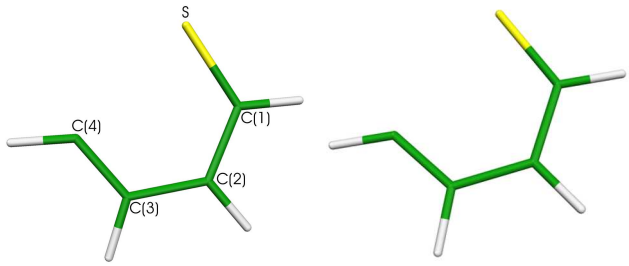
Tabelle 4.12: Ausgewählte Singulett- und Triplett-Anregungsenergien [eV]*, Charakter der Anregung, Vorherrschende Anregung in* [%] *und Änderung der r^2-Werte in* [a_0^2] *an der S_2- und der T_1-Geometrie. (TZVPP+Rydberg)*

Charakter			**Charakter**	**S_2**			**T_1**		
Zustand		**@S_0**	**der Anregung**	**DFT/ MRCI**	**Vorherrschende Anregung(en)**	**Δr^2- Wert**	**DFT/ MRCI**	**Vorherrschende Anregung(en)**	**Δr^2- Wert**
S_0	$1^1A'$	1^1A_1	*Grundzust.*	1.75	(94.5) *Grundzustand*	0.0	1.16	(95.2) *Grundzustand*	0.0
S_1	$1^1A''$	1^1B_2	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	5.05	(88.7) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-1.3	5.11	(87.2) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-1.6
S_2	$2^1A'$	2^1A_1/	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	5.73	(34.4) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-4.4	5.66	(42.9) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-5.4
		1^1B_1	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		(30.2) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			(26.1) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	
S_3	$3^1A'$	1^1B_1/	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	6.18	(30.5) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-10.0	5.88	(**26.9**) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*	-12.8
		2^1A_1	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$		(**24.4**) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*			(21.4) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	
					(15.4) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			(21.4) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	
					(12.6) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime\prime}$			(14.9) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime\prime}$	
S_4	$4^1A'$	-	*Doppelanr.*	6.29	(54.5) *Doppelanregung*	-3.3	[r]6.43	(44.6) *Doppelanregung*	-3.0
S_5	$2^1A''$	1^1A_2	$\pi' \rightarrow$ *Ryd.*	6.67	(88.5) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*	-54.2	[s]6.33	(89.6) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*	-58.8
S_6	$3^1A''$	2^1A_2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	7.25	(36.5) $\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-19.0	[t]7.02	(36.8) $\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-27.8
					(**30.2**) $\pi_2' \rightarrow$ *Ryd.*			(**27.6**) $\pi_2' \rightarrow$ *Ryd.*	
T_1	$1^3A''$	1^3B_2	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	3.28	(94.0) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-0.9	3.17	(95.0) $\pi_3' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-1.2
T_2	$1^3A'$	1^3A_1	$\pi' \rightarrow \pi^{*\prime}$	5.17	(67.7) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-1.6	5.04	(84.7) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	-1.6
					(17.0) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$				
T_3	$2^3A''$	2^3A_2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	5.66	(43.6) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-5.6	5.85	(54.5) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-10.8
					(**23.6**) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*			(**29.8**) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*	
					(23.5) $\pi_2' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$				
T_4	$2^3A'$	1^3B_1	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	6.59	(49.6) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime\prime}$	-12.9	6.25	(58.9) $\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime\prime}$	-5.9
					(13.1) $\pi_3' \rightarrow$ *Ryd.*			(17.3) $n \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	
					(11.6) $n \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$				

[r]Dieser Zustand ist im Anregungsspektrum an der T_1-Geometrie der S5
[s]Dieser Zustand ist im Anregungsspektrum an der T_1-Geometrie der S4
[t]Dieser Zustand ist im Anregungsspektrum an der T_1-Geometrie der S7

durch die für Rydberganregungen typisch negativen Δr^2-Werte von –54.2 und –58.8 a_0^2 auf. Bei dem sechsten angeregten Singulettzustand ($3^1A''$) an der S_2-Geometrie handelt es sich um die zweite aufgelistete ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artige Anregung. Im Anregungsspektrum an der T_2-Geometrie handelt es sich hierbei um den siebten angeregten Zustand. Die beiden Zustände werden von der ($\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregung dominiert, zeigen aber auch einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag einer ($\pi' \rightarrow Rydberg$)-Anregung, ebenfalls aus dem π_2'-Orbital. Die Beimischung der ($\pi' \rightarrow Rydberg$)-Anregung spiegelt sich zusätzlich in den Δr^2-Werten wider, welche mit –19.0 und –27.8 a_0^2 zu groß für reine Valenzanregungen sind. Die Reihenfolge der aufgelisteten Triplettanregungen ist an beiden Geometrien die gleiche. Bei den beiden niederenergetischen Zuständen der Triplettmannigfaltigkeit handelt es sich um ($\pi \rightarrow \pi^*$)-artige Anregungen, die durch ihre Δr^2-Werte als reine Valenzanregungen ausgewiesen werden. Der erste angeregte Triplettzustand ($1^3A''$) wird von der HOMO-LUMO-Anregung dominiert. Die Anregungsenergien von 3.28 eV an der S_2-Geometrie und 3.17 eV an der T_1-Geometrie liegen etwas niedriger als der experimentell beobachtete 0-0-Übergang der Phosphoreszenz [18]. Beim darauffolgendem $1^3A'$-Zustand herrscht die (HOMO-1)-LUMO-Anregung vor, zu dieser kommt an der S_2-Geometrie noch eine Beimischung der ($\pi_3' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregung. Die beiden folgenden Triplettzustände ($2^3A''$ und $2^3A'$) werden beide von ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigen Anregungen aus dem π_3'-Orbital dominiert. Ziel der Anregung ist für den $2^3A''$-Zustand das $\sigma^{*\prime}$-Orbital, für den $2^3A'$-Zustand das $\sigma^{*\prime\prime}$-Orbital. Zudem haben beim $2^3A''$-Zustand die ($\pi' \rightarrow Rydberg$)-Anregung aus dem π_3'-Orbital und beim $2^3A''$-Zustand eine $n \rightarrow \pi^{*\prime}$-Anregung einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag.

S_3 und T_3 Bei der Bestimmung der Geometrie des dritten angeregten Singulettzustands, sowie des dritten angeregten Triplettzustands wurde im Gegensatz zu den oben aufgeführten Zuständen die Planarität des Rings erhalten. Erste Rechnungen unter Erhalt der C_{2v}-Symmetrie lieferten einen Sattelpunkt im Hinblick auf eine Verzerrung der beiden C-S-Bindungen. Nachfolgende Geometrieoptimierungen in C_s(yz)-Symmetrie führten zu stationären Punkten, welche durch eine Schwingungsanalyse als Geometrien mit minimaler Energie ausgewiesen werden. Diese Geometrien sind in *Abbildung 4.14* gezeigt. Ausgewählte Daten der optimierten Geometrien des S_3 und T_3 sind in *Tabelle 4.13* aufgelistet. Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 4.14(a) entnommen werden.



(a) S_3, *TDDFT*-Min. (b) T_3, *TDDFT*-Min.

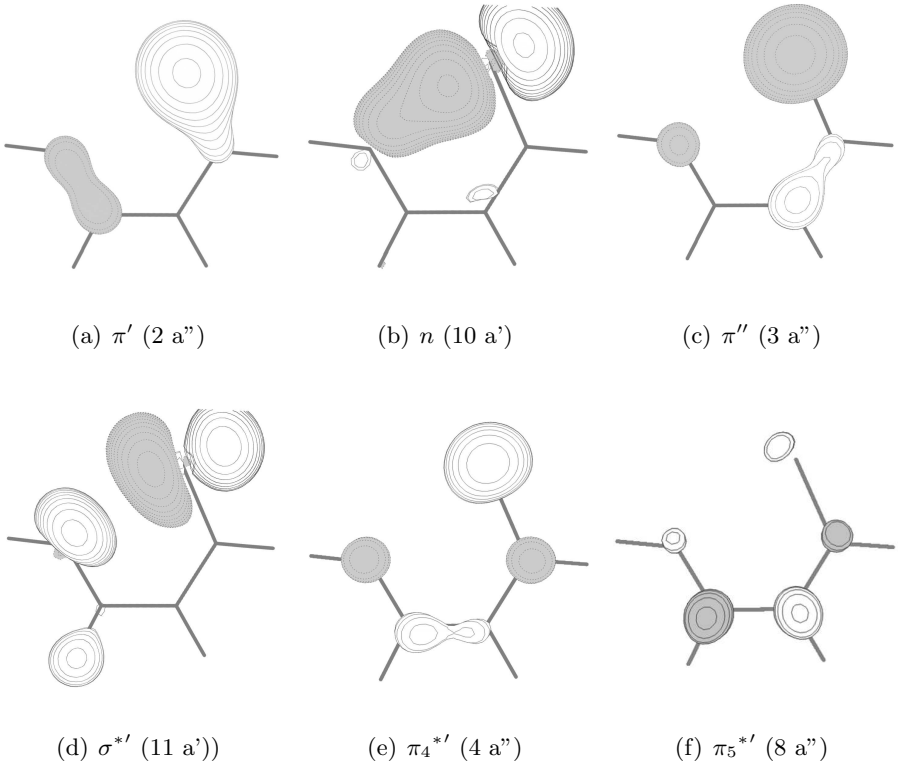
Abbildung 4.14: Optimierte Geometrien des dritten, angeregten Singulett- und Triplettzustands. Die Nummerierung der Atome ist in (a) gezeigt.

Tabelle 4.13: Ausgewählte Daten der optimierten Geometrie des dritten, angeregten Singulett- und Triplettzustands. Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 4.14(a) entnommen werden. (TZVPP+Rydberg-Basis)

[Å]	S_3	T_3	[°]	S_3	T_3
r(S-C(1))	1.662	1.665	θ(C(4)-S-C(1))	77.8	
r(S-C(4))	2.693	2.820	θ(S-C(1)-C(2))	124.4	124.8
r(C(1)-C(2))	1.404	1.400	θ(C(1)-C(2)-C(3))	122.6	124.2
r(C(2)-C(3))	1.422	1.418	θ(C(2)-C(3)-C(4))	120.1	122.7
r(C(3)-C(4))	1.340	1.344	θ(C(3)-C(4)-S)	95.2	

Betrachtet man die in *Tabelle 4.13* aufgelisteten Werte, so sieht man, dass der Unterschied zwischen der S_3- und der T_3-Geometrie nur sehr gering ist. Letztere zeigt zwar eine etwas stärkere Aufweitung des Rings, was in einem deutlich größeren S-C(4)-Abstand resultiert, jedoch ist der Unterschied der anderen Atomabstände vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu zeigt der Vergleich der Atomabstände der S_3-Geometrie mit denen der S_0-Geometrie (*siehe Tabelle 4.2*) mehrere interessante Unterschiede. So ist durch den Aufbruch des Rings eine der beiden C-S-Bindungen aufgeweitet worden, die andere C-S-Bindung ist etwas kürzer geworden. Die an der Grundzustandsgeometrie gleichen C(1)-C(2)- und C(3)-C(4)-Bindungen haben nun verschiedene Längen. Erstere ist länger geworden und hat nun mit 1.4 Å den gleichen Wert wie die konjugierten C-C-Bindungen im Benzol, letztere ist kürzer geworden und hat nun mit 1.34 Å die typische Länge einer Doppelbindung. Lediglich die C(2)-C(3)-Bindung behält ihre Länge bei. Betrachtet man die drei Winkel $\theta(\mathrm{S-C(1)-C(2)})$, $\theta(\mathrm{C(1)-C(2)-C(3)})$ und $\theta(\mathrm{C(2)-C(3)-C(4)})$, so liegen diese nahe bei 120°, dem spannungsfreien Winkel für sp^2-hybridisierte Atomzentren.

Auch die MO's der S_3- und der T_3-Geometrie zeigen einen deutlichen Unterschied zu denen der Grundzustandsgeometrie, während die Unterschiede untereinander vernachlässigbar sind. *Abbildung 4.15* zeigt die für die weitere Diskussion relevaten Orbitale. Bei den drei oberen, abgebildeten MO's (*siehe Abbildung 4.15(a) - 4.15(c)*) handelt es sich um die höchstliegenden besetzten Orbitale. Das niederenergetischste dieser drei ist ein π-Orbital, gefolgt von einem σ-Orbital und einem weiteren π-Orbital. Das σ-Orbital (σ', *siehe Abbildung 4.15(b)*) besteht hauptsächlich aus einer bindenden Linearkombination zwischen dem einsamen 3p-Elektronenpaar des Schwefels und einer Mischung aus 2p und 2s am 2.7 Å entfernten Kohlenstoffatom. Die dementsprechende antibindene Linearkombination ist das LUMO ($\sigma^{*\prime}$, *siehe Abbildung 4.15(d)*). Die beiden besetzten π-Orbitale zeigen beide je eine Knotenfläche zusätzlich zur Molekülebene. Doch im Gegensatz zu den Orbitalen der Grundzustandsgeometrie liegt keiner der Knoten an der Position des Schwefels. Bei den beiden Orbitalen handelt es sich jeweils um eine bindende Linearkombination zwischen den 3p-Atomorbitalen des Schwefels mit dem $2p_\pi$-Orbital eines der beiden benachtbarten Kohlenstoffatome. Zusätzlich existiert, in antibindender Wechselwirkung dazu, eine bindende Wechselwirkung des zweiten benachtbarten Kohlenstoffatoms mit dessen anderen Nachtbarn. Im Falle des π'-Orbitals handelt es sich dabei um bindende Wechselwirkungen zwischen S und C(1), sowie C(3) und C(4), im Falle des π''-Orbitals um die bindenden Wechselwirkungen zwischen S und C(4), sowie C(1) und C(2). Das π''-Orbital ist auf Grund der großen Distanz der bindend wechselwirkenden Atome und der geringen Distanz der antibindendes Atome energetisch ungünstiger und somit das HOMO. Unter den virtuellen Orbitalen befinden sich noch zwei π-Orbitale. Diese ähneln



(a) π' (2 a”) (b) n (10 a’) (c) π'' (3 a”)

(d) $\sigma^{*\prime}$ (11 a’)) (e) ${\pi_4}^{*\prime}$ (4 a”) (f) ${\pi_5}^{*\prime}$ (8 a”)

Abbildung 4.15: Besetzte und virtuelle Valenzorbitale des dritten, angeregten Singulettzustands der TZVPP+Rydbergbasis. Die Abbildung der Orbitale erfolgt in der energetischen Reihenfolge. Die Isolinien sind bei einem Wert von 0.05 gezeigt.

beide stark den beiden virtuellen π-Orbitalen an der Geometrie des Grundzustands. Beim π_5^*-Orbital fällt jedoch auf, dass am Schwefel kein Knoten lokalisiert ist. Eine Wechselwirkung der aufgeführten Orbitale mit Rydbergorbitalen erfolgt nicht.

Einige ausgewählte Anregungsenergien der DFT/MRCI Einzelpunkt-Rechnungen an den optimierten S_3- und T_3-Geometrien sind in *Tabelle 4.14* aufgelistet. Will man bei der Auflistung die beiden niederenergetischen ($\pi \rightarrow \pi^*$)-,sowie ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregungen berücksichtigen sowie alle Zustände, die eine niedrigere Energie aufweisen, so handelt es sich an diesen beiden Geometrien nicht mehr nur um 4-5 angeregte Zustände pro Multiplizität, sondern um weitaus mehr.

Vergleicht man die aufgelisteten angeregten Singulett- und Triplettzustände der S_3- und der T_3-Geometrie, so zeigen sich kaum Unterschiede. Vor allem die niederenergetischen Anregungen zeigen eine hohe Übereinstimmung. Bei einer genaueren Betrachtung kann man erkennen, dass an der T_3-Geomtrie nicht nur der optimierte Triplettzustand ($1^3A''$) eine geringere Anregungsenergie als der entsprechende Zustand der S_3-Geometrie hat, sondern auch der erste angeregte Singulettzustand ($2^1A''$), der mit dem S_3-Zustand an der Gleichgewichtsgeometrie korreliert. Wie schon bei den S_1- und T_2-Geometrien liegen die Minima der *TDDFT*- und der DFT/MRCI-Potentialflächen bei unterschiedlichen Geometrien.

Bei allen hier aufgeführten Zuständen handelt es sich um Valenzanregungen, was durch Δr^2-Werten zwischen 0.0 und –3.2 a_0^2 bestätigt wird. Die Energie des Grundzustands ($1^1A'$) ist

Tabelle 4.14: Ausgewählte Singulett- und Triplett-Anregungsenergien in eV, Charakter der Anregung, Vorherrschende Anregung in % und Änderung der r^2-Werte in Bohr^2 an der S_3- und der T_3-Geometrie. (TZVPP+Rydberg)

				S_3			T_3		
Zustand		**@S_0**	**Charakter der Anregung**	**DFT/ MRCI Energie**	**Vorherrschende Anregung(en)**	**Δr^2-Wert**	**DFT/ MRCI Energie**	**Vorherrschende Anregung(en)**	**Δr^2-Wert**
S_0	$1^1A'$	1^1A_1	*Grundzust.*	2.78	(89.4) *Grundzustand*	0.0	2.99	(86.9) *Grundzustand*	0.0
S_1	$1^1A''$	1^1B_1/ 2^1A_2	$\pi \rightarrow \sigma^*$	3.81	(86.4) $\pi'' \rightarrow \sigma^*$	-1.9	3.77	(85.0) $\pi'' \rightarrow \sigma^*$	-1.9
S_2	$2^1A''$	2^1A_2/ 1^1B_1	$\pi \rightarrow \sigma^*$	5.39	(68.7) $\pi' \rightarrow \sigma^*$	-1.9	5.37	(63.7) $\pi' \rightarrow \sigma^*$	-1.6
					(15.3) *Doppelanregung*			(18.8) *Doppelanregung*	
S_3	$2^1A'$	-	*Doppelan.*	5.66	(81.2) *Doppelanregung*	-1.4	5.47	(78.6) *Doppelanregung*	-1.2
S_4	$3^1A'$	1^1B_2/ 2^1A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	6.13	(52.7) $\pi'' \rightarrow \pi_4^*$	-1.1	6.05	(44.4) $\pi'' \rightarrow \pi_4^*$	-1.5
					(27.1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$			(31.0) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
S_{14}	$7^1A'$	2^1A_1/ 1^1B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	8.33	(39.2) $\pi' \rightarrow \pi_4^*$	-3.2	8.42[v]	(20.2) $\pi' \rightarrow \pi_4^*$	-3.2
					(13.8) $\pi'' \rightarrow \pi_5^*$			(16.2) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	
								(11.3) $\pi'' \rightarrow \pi_5^*$	
T_1	$1^3A''$	1^3B_1/ 2^3A_2	$\pi \rightarrow \sigma^*$	3.52	(89.4) $\pi'' \rightarrow \sigma^*$	-1.6	3.52	(88.8) $\pi'' \rightarrow \sigma^*$	-1.6
T_2	$1^3A'$	-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	4.65	(92.3) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-0.3	4.45	(92.8) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-0.1
T_3	$2^3A''$	2^3A_2/ 1^3B_1	$\pi \rightarrow \sigma^*$	5.49	(85.1) $\pi' \rightarrow \sigma^*$	-2.4	5.52	(83.1) $\pi' \rightarrow \sigma^*$	-2.5
T_4	$2^3A'$	1^3B_2/ 2^3A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.52	(85.1) $\pi'' \rightarrow \pi_4^*$	-0.8	5.70	(84.5) $\pi'' \rightarrow \pi_4^*$	-0.9
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
T_{10}	$5^3A'$	2^3A_1/ 1^3B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	7.52	(57.1) $\pi' \rightarrow \pi_4^*$	-1.6	7.68	(68.1) $\pi' \rightarrow \pi_4^*$	-1.3
					(11.6) *Doppelanregung*				

[v] Dieser Zustand ist im Anregungsspektrum an der T_3-Geometrie der S15

auf Grund der fortgeschrittenen Dissoziation einer C-S-Bindung deutlisch angehoben. Bei den ersten beiden angeregten Singulettzuständen ($1^1A''$ und $2^1A''$) handelt es sich um ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregungen. Der niedrigerliegende $1^1A''$-Zustand wird von der Anregung aus dem π''-Orbital dominiert und liegt mit 3.81 eV an der S_3-Geometrie, beziehungsweise 3.77 eV an der T_3-Geometrie wesentlich tiefer als die anderen Minima auf der S_1-Potentialhyperfläche. Vermutlich handelt es sich dabei um das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche des ersten angeregten Singulettzustands, das bisher experimentell nicht beobachtet wurde. Möglicherweise liegt der Übergang unter der breiten EELS-Bande (Elektronenenergieverlustspektroskopie), die dem 1^3B_2-Zustand zugeordnet wurde [40]. Mit einem Abstand von über 1.5 eV folgt der $2^1A''$-Zustand, welcher vorherrschend aus der Anregung aus dem π'-Orbital hervorgeht. Zusätzlich mischen noch Anteile einer Doppelanregung bei. Der dritte angeregte Singulettzustand ($2^1A'$) wird komplett von einer Doppelanregung dominiert. Darauf folgt die niederenergetischste ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung. Der $3^1A'$-Zustand setzt sich neben der dominierenden ($\pi'' \rightarrow \pi_4^*$)-Anregung auch noch aus der ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-Anregung zusammen. Bei der zweiten aufgelisteten ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung ($7^1A'$) handelt es sich an der S_3-Geometrie um den 14. angeregten Singulettzustand, an der T_3-Geometrie um den 15. angeregten Singulettzustand. Die dazwischenliegenden Zustände werden großteils von Doppelanregungen dominiert. Der $7^1A'$-Zustand zeigt einen starken Multikonfigurationscharakter. Bei den Anregungen mit der größten Dominanz handelt es sich um die ($\pi' \rightarrow \pi_4^*$)- und die ($\pi'' \rightarrow \pi_5^*$)-Anregung. An der T_3-Geometrie spielt zusätzlich die ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-Anregung eine Rolle. Beim Triplettzustand mit der niedrigsten Energie ($1^3A''$) handelt es sich um eine ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregung. Diese wird von der Anregung aus dem HOMO dominiert. Die Anregungsenergie ist für beide Geometrien gleich, experimentelle Werte sind nicht verfügbar. Der zweite angeregte Triplettzustand ($1^3A'$) wird von der $\sigma \rightarrow \sigma^*$-Anregung dominiert, bei welcher es sich im Spektrum an der S_0-Geometrie um den 19. angeregten Triplettzustand handelt. Beim dritten Zustand der Triplettmannigfaltigkeit ($2^3A''$) handelt es sich um die ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Anregung aus dem π'-Orbital. Ein wenig darüber liegt der $2^3A'$-Zustand. Dieser wird von der ($\pi'' \rightarrow \pi_4^*$)-Anregung dominiert. Die zweitniedrigste ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung tritt als 10. angeregter Zustand der Triplettmannigfaltigkeit ($5^3A'$) auf. Bei den dazwischenliegenden Zuständen handelt es sich hauptsächlich um Doppelanregungen. Im $5^3A'$-Zustand herrscht die ($\pi' \rightarrow \pi_4^*$)-Anregung vor.

Vergleich der Anregungsenergien von S_0 - S_3 In den zeitaufgelösten Messungen von Lehr und Weinkauf [1] wurde ein Elektron mit einem Femtosekundenpuls eines *pump*-Lasers (5.2 eV) in den ersten angeregten Singulettzustand angeregt. Die Lebensdauer des S_1-Zustands bezüglich der Relaxation durch ISC in den T_2-Zustand wurde von Lehr mit 81 fs $\pm$ 6 fs angegeben. Wie schon in einem früheren Kapitel erwähnt, beschleunigt eine Durchschneidung von einer Singulett- und einer Triplettpotentialfläche die ISC-Geschwindigkeit deutlich. Aber auch ohne eine solche Durchschneidung der Potentialflächen kann durch nicht verschwindende, hinreichend große Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente ein schneller Singulett-Triplett-Übergang erfolgen. Um eine möglichst große Überlappung der jeweiligen Schwingungswellenfunktionen zu erreichen darf der Energieunterschied zwischen den betreffenden Zuständen nicht zu groß sein.

Um eine bessere Übersicht über die bisher gewonnenen Daten zu erlangen und somit einen plausiblen Relaxationspfad zu finden, sind in *Abbildung 4.16* die vertikalen Anregungsenergien an den Geometrie des Grundzustands, sowie der drei niederenergetischen Singulettzustände nebeneinander aufgetragen. Es findet erneut der Farbcode aus *Abbildung 4.7* Verwendung. Die Abbildung zeigt von links nach rechts die Anregungsenergien an der S_3-Geometrie (C_s(yz)-

Symmetrie), der S_0-Geometrie (C_{2v}-Symmetrie), sowie der S_1-Geometrie (C_s(xz)-Symmetrie) und der S_2-Geometrie (C_s(xz)-Symmetrie). Diese spezielle Aufteilung berücksichtigt, dass zwar alle aufgeführten Geometrien angeregter Zustände C_s-Symmetrie aufweisen, aber bei der Geometrie des S_1- und des S_2-Zustands die (xz)-Ebene, bei der Geomtrie des S_3-Zustands die (yz)-Ebene als Symmetrieelement erhalten wurde. Der Übergang der entsprechenden irreduziblen Darstellungen (IRREP) bei Veränderung der Symmetrie ist im Folgenden gezeigt.

Sym.	**IRREP**			
C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
C_s(xz)	A'	A''	A'	A''
C_s(yz)	A'	A''	A''	A'

Wie schon weiter oben im Text festgestellt, liegt bei den DFT/MRCI-Rechnungen der erste angeregte Singulettzustand an der S_1-Geometrie 0.04 eV über dem ersten angeregten Singulettzustand an der T_2-Geometrie. Ebenso liegt der erste angeregte Singulettzustand an der S_3-Geometrie 0.04 eV über dem ersten angeregten Singulettzustand an der T_3-Geometrie. Jedoch wird in den folgenden Betrachtungen mit der S_1- und der S_3-Geometrie gearbeitet, da zum einen der Energieunterschied sehr gering ist und zum anderen dieses Problem auf *(TD)DFT*-Level, auf welchem alle Geometrieoptimierungen stattfinden, nicht auftritt.

Aus *Abbildung 4.16* wird an der Grundzustandsgeometrie der große Energiespalt von über 1 eV zwischen dem 1^3A_1- und dem 2^1A_1-Zustand gut sichtbar. Dieser ist im Spektrum an der optimierten S_1-Geometrie (*TDDFT*-Sattelpunkt) durch eine Absenkung des korrespondierenden Singulettzustands ($2^1A'$) und eine Anhebung des korrespondierenden Triplettzustands ($1^3A'$) auf 0.64 eV geschrumpft. An der S_2-Geometrie setzt sich dieser Trend fort und der Abstand liegt mit 0.12 eV nur noch bei einem Bruchteil des vorherigen Wertes. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um den Energiespalt zwischen dem $2^1A'$- und dem $1^3A'$-Zustand, wie an der S_1-Geometrie, sondern um den zwischen dem $1^1A''$- und dem $1^3A'$-Zustand, wobei hier der zweite angeregte Triplettzustand eine höhere Energie als der erste angeregte Singulettzustand zeigt. Betrachtet man das Spektrum der S_3-Geometrie, so findet man hier ebenfalls einen nur sehr kleinen Spalt zwischen dem ersten angeregten Singulettzustand ($1^1A''$) und dem ersten angeregten Triplettzustand ($1^3A''$) von 0.29 eV. Zudem liegen diese beiden Zustände an dieser Geometrie wesentlich tiefer, als an den anderen Geometrien.

In *Abbildung 4.17* sind ausgehend vom durch das Experiment adiabatisch angeregten Minimum des S_1-Zustands (*hier mittig*), zwei mögliche Relaxationspfade (*rot*) gezeigt. Die angenommenen Endpunkte dieser beiden möglichen Relaxationen sind zum einen das Minimum des S_2-Zustands (*hier rechts*), sowie das Minimum des S_3-Zustands (*hier links*). In beiden Fällen darf jedoch nicht vergessen werden, dass bei solch einem Weg von einem Minimum zu einem zweiten zuerst eine Energiebarriere überwunden werden muss. Betrachtet man zunächst die Relaxation des S_1-Zustands in das Minimum des S_2-Zustands, so liegt dieses Minimum mit 5.05 eV um 0.11 eV energetisch günstiger als der Ausgangszustand. Wie die Abbildung eindeutig zeigt, kreuzt der zweite angeregte Triplettzustand diesen Relaxationspfad, was auf eine konischen Durchschneidung der Singulett- und Triplettpotenialflächen hinweist. Betrachtet man nun die Relaxation des S_1-Zustands in das Minimum des S_3-Zustands, so sieht man dass dieses mit 3.81 eV deutlich tiefer liegt als das Minimum des S_2-Zustands. Zudem kreuzen drei Triplettzustände diesen Relaxationspfad. Die Warscheinlichkeit, an einer der drei

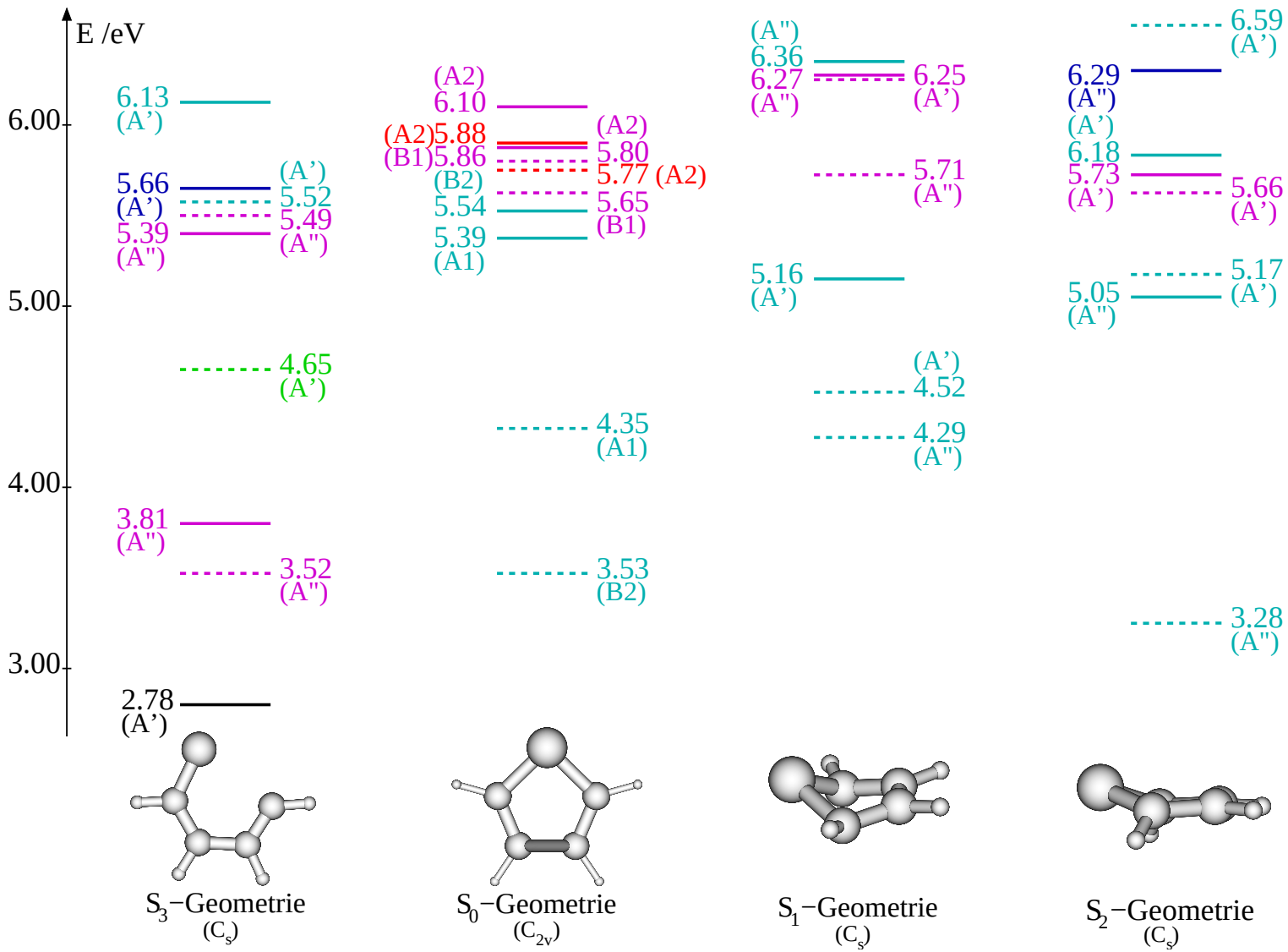


Abbildung 4.16: Vergleich der Anregungsenergien an den Geometrien der Singulettzustände S_0 bis S_3 (Werte des TZVPP+Rydberg-Basissatzes). Bei dem S_1-Zustand wurden die DFT/MRCI-Anregungsenergien der Geometrie des TDDFT-Sattelpunktes verwendet.Der Farbcode ist aus Abbildung 4.7 *zu entnehmen. Die S_1- und S_2-Geometrie haben $C_s(xz)$-Symmetrie, die S_3-Geometrie hat $C_s(yz)$-Symmetrie.*

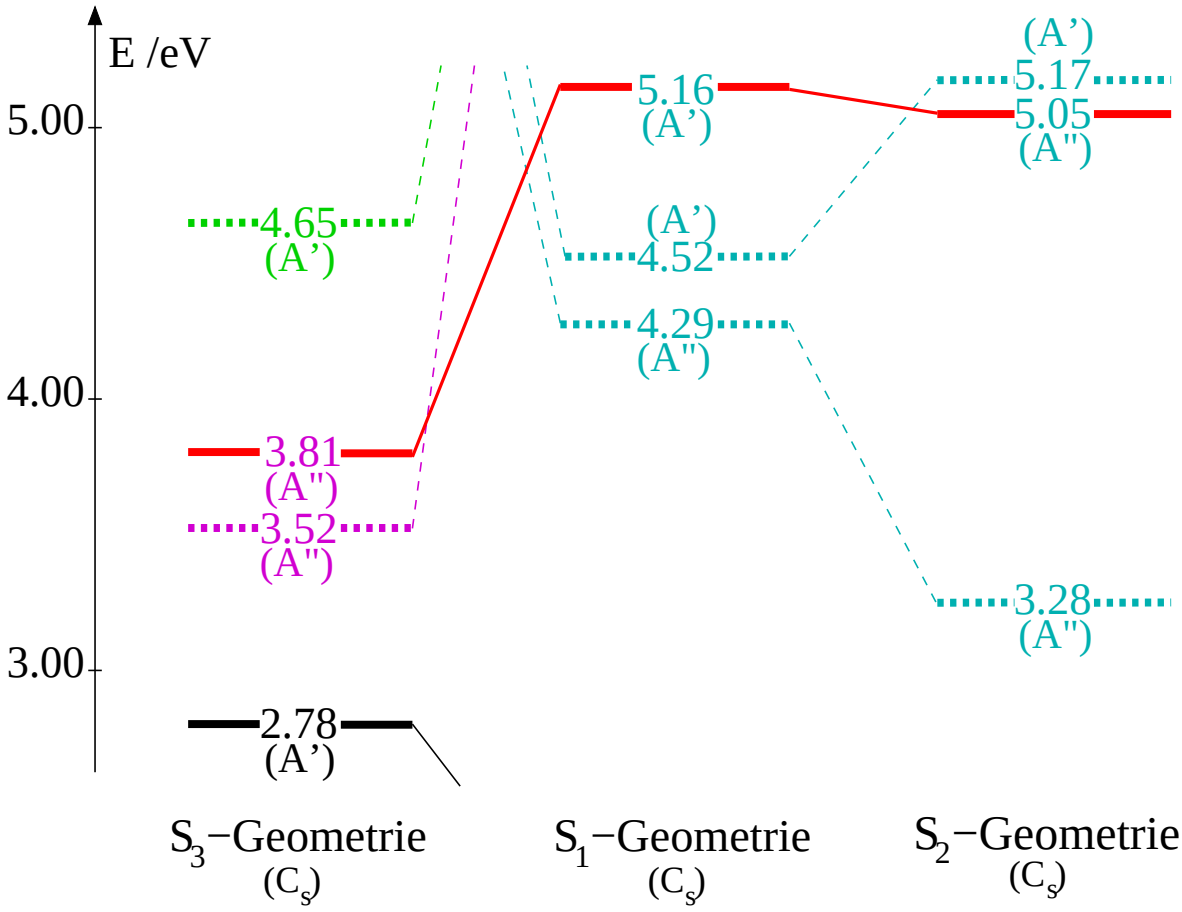


Abbildung 4.17: Auf der Suche nach einem Relaxationspfad... Ausschnitt der Anregungsenergien des ersten, zweiten und dritten angeregten Singulettzustands im Energiebereich des Pump-Lasers (5.2 eV, [1]). Der Farbcode orientiert sich an Abbildung 4.7, die möglichen Relaxationspfade sind rot eingezeichnet.

Kreuzungspunkte optimale Bedingungen für ein ISC zu finden, ist sehr groß. Somit werden zunächst die S_1- und die S_3-Geometrie als Eckpunkte für die Suche nach einem plausiblen Relaxationspfad verwendet.

4.4 Constrained Minimum Energy Path Rechnungen

Details der Rechnungen Für die Constrained Minimum Energy Path (CMEP) Rechnungen wurde das Programm EF.x [49][50] benutzt. Hierbei wird mittels *TDDFT* (CMEP(S_1-S_3)), bzw. *UDFT* (CMEP(T_3-3.4Å)) der Pfad minimaler Energie entlang einer Reaktionskoordinate bestimmt. Der Wert dieser Reaktionskoordinate wird dabei Schrittweise von Rechnung zu Rechnung variiert, innerhalb einer solchen aber konstant gehalten. Die beschränkte Optimierung auf der Suche nach dem Pfad minimaler Energie wurde im Fall (S_1-S_3) auf der Potentialfläche des ersten angeregten Singulettzustands, bei (T_3-3.4Å) auf der Potentialfläche des ersten angeregten Triplettzustands durchgeführt. An den erhaltenen Geometrien erfolgten vertikale DFT/MRCI-Rechnungen. Die erhaltenen Anregungsenergien sind im Bezug auf den elektronischen Grundzustand der S_0-Geometrie angegeben.

CMEP der C-S-Bindung (S_1-S_3) Den Ausgangs- und den Endpunkt des CMEP's haben die weiter oben gemachten Betrachtungen ergeben. Somit bleibt die Wahl einer geeigneten Reaktionskoordinate. Die beiden Hauptunterschiede der S_1- und der S_3-Geometrie sind der Diederwinkel $\delta(\mathrm{S-C-C-C})$ und die Länge der C-S-Bindungen. Für die CMEP-Rechnungen wurde die Länge einer der beiden C-S-Bindungen im Bereich der Werte der S_1- und der S_3-Geometrie (*siehe Tabelle 4.9 und 4.13*), also von 1.799 bis 2.693 Å (TZVPP+Rydberg-Basis) schrittweise variiert. Die Optimierung erfolgte hierbei in C_1-Symmetrie, um einen Übergang von der C_s(xz)- in die C_s(yz)-Symmetrie zu ermöglichen.

Tabelle 4.15: Auswirkung der Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen entlang des CMEP(S_1-S_3) auf die Krümmung des Rings. Die Angabe der C-S-Abstände (d(C-S)) erfolgt in Å, bei δ_1 handelt es sich um den Winkel S-C(1)-C(2)-C(3), bei δ_2 um den Winkel S-C(4)-C(3)-C(2). Die Angaben erfolgen in beiden Fällen in °.

d(C-S)	δ_1	δ_2	**d(C-S)**	δ_1	δ_2	**d(C-S)**	δ_1	δ_2
1.799	27.4	27.4	1.96	11.2	6.6	2.30	0.4	0.1
1.88	26.5	26.9	1.98	9.5	5.7	2.40	0.4	0.1
1.90	26.2	25.1	2.00	9.3	5.9	2.50	0.3	0.1
1.92	12.1	7.6	2.10	2.2	1.3	2.60	0.3	0.1
1.94	11.3	6.7	2.20	0.5	0.1	2.693	0.0	0.0

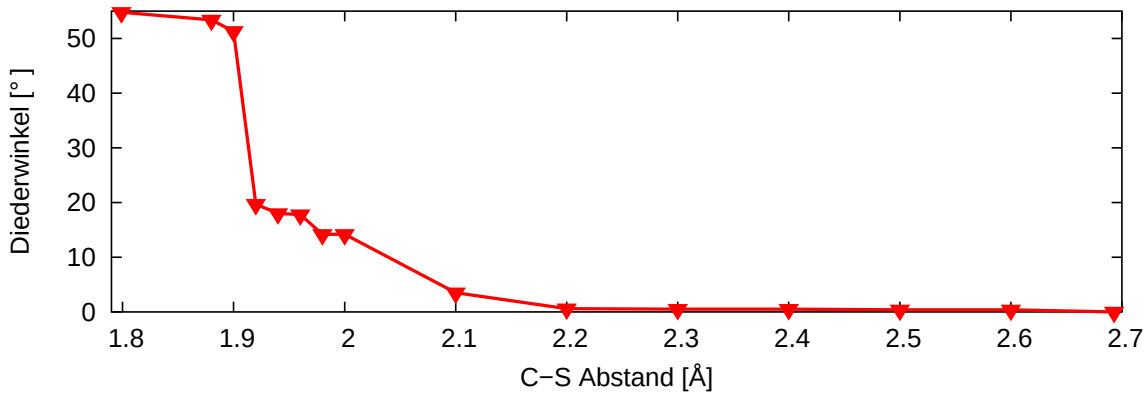


Abbildung 4.18: Auswirkung der Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen auf die Summe der beiden Diederwinkel δ_1 und δ_2.

Bei den erhaltenen Geometrien entlang des Pfades minimaler Energie fällt auf, dass die Faltung des Rings immer mehr verschwindet, je mehr die C-S-Bindung aufgeweitet wird. Diese Auswirkung der Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen entlang der Werte des CMEP auf die Werte der beiden Diederwinkel δ_1 und δ_2 ist in *Tabelle 4.15* gezeigt. Zusätzlich ist in *Abbildung 4.18* die Entwicklung der Summe der beiden Diederwinkel gegen den C-S-Abstand aufgetragen. Bis zu einer Aufweitung der Bindung von 1.9 Å bleibt die Verringerung der beiden Diederwinkel mit ca. 2° noch sehr gering. Bei einer C-S-Bindungslänge von 1.92 Å tritt eine drastische Verkleinerung der Werte ein. Die Summe der beiden Diederwinkel wird hierbei mehr als halbiert. Bei einer weiteren Aufweitung bis 2.10 Å sinken die Werte der Diederwinkel langsamer, aber dafür kontinuierlich ab. Ab einem C-S-Abstand von 2.20 Å kann der Ring als planar angesehen werden. Daraus folgt, dass bis zu einem C-S-Abstand von 2.10 Å wegen der fehlenden Spiegelebene in der 'Ringebene' nur von π-, beziehungsweise

σ-artigen Orbitalen oder Anregungen gesprochen werden kann. Ab einer C-S-Bindungslänge von 2.20 Å ist die Faltung des Rings vernachlässigbar, so dass näherungsweise von π- und σ-Orbitalen und Anregungen gesprochen wird.
Um die erhaltenen Anregungsenergien der DFT/MRCI-Rechnungen entlang des CMEP sinnvoll auswerten zu können, ist eine Kenntnis von Aussehen und energetischer Lage der an den Anregungen beteiligten Orbitale notwendig. Bei diesen Orbitalen handelt es sich um die beiden höchsten besetzten π-artigen und das höchste besetzte σ-artige Orbital, sowie die ein bis zwei niedrigsten unbesetzten π-artigen, das niedrigste unbesetzte σ-artige Orbital und niederenergetische Rydbergorbitale. Die Veränderung der beiden höchstliegenden besetzten π-artigen Orbitale in Abhängigkeit von der Länge der C-S-Bindung ist an ausgewählten Punkten in *Abbildung 4.19* gezeigt. Die in der Länge festgelegte C-S-Bindung liegt in allen Bildern links oben. Auf die Veränderung der anderen, oben aufgezählten Orbitale wird im Folgenden nicht weiter eingegangen. Es sei nur angemerkt, dass die virtuellen Orbitale weitgehend denen an der S_1-Geometrie (1.88 - 2.10 Å), sowie der S_3-Geometrie (2.20 - 2.60 Å) gleichen.
Schon bei einem C-S-Abstand von 1.88 Å sind die Auswirkungen der Verzerrung der beiden C-S-Abstände gut an den beiden Orbitalen zu sehen. Während das π_2'-Orbital noch eine starke Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Orbital an der S_1-Geometrie zeigt, kann das π-Orbital nicht direkt mit dem π_3'-Orbital an der S_1-Geometrie in Verbindung gebracht werden. Auffällig ist vor allem, dass der Knoten am Schwefel verschwunden ist. Bei einem Abstand von 1.90 Å ist die Verzerrung des π_2'-Orbital noch stärker fortgeschritten. Zwischen den berechneten Punkten von 1.90 und 1.92 Å wird nicht nur eine starke Verringerung der Faltung des Rings gefunden, es findet zudem eine Vertauschung der beiden Orbitale statt. Das nun energetisch günstigere π_2'-Orbital zeigt bei einem C-S-Abstand von 1.92 Å eine wesentlich geringere Verzerrung als bei einem Abstand von 1.90 Å. Die Gestalt des HOMOs (π'') bei einem C-S-Abstand von 1.90 Å ist schon vergleichbar mit der Gestalt des entspechenden Orbitals an der S_3-Geometrie. Ab einem C-S-Abstand von 2.20 Å kann, wie weiter oben ausgesagt, der Ring als planar angesehen werden. Dies spiegelt sich auch in der Gestalt der beiden besetzten π-Orbitale wider.

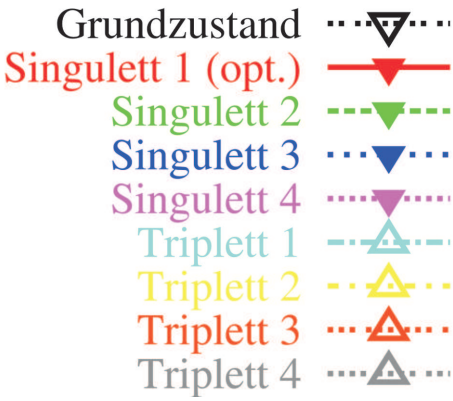


Abbildung 4.20: Farbcode für Abbildung 4.21 und 4.23

Abbildung 4.21 zeigt die vier niederenergetischen Anregungen der Singulett-, sowie der Triplettmannigfaltigkeit der berechneten Punkte entlang des CMEP. Eine genaue Aufschlüsselung der dominierenden Anregungen der jeweils neun Zustände pro berechnetem Punkt ist im Anhang in *Tabelle A.7* zu finden.

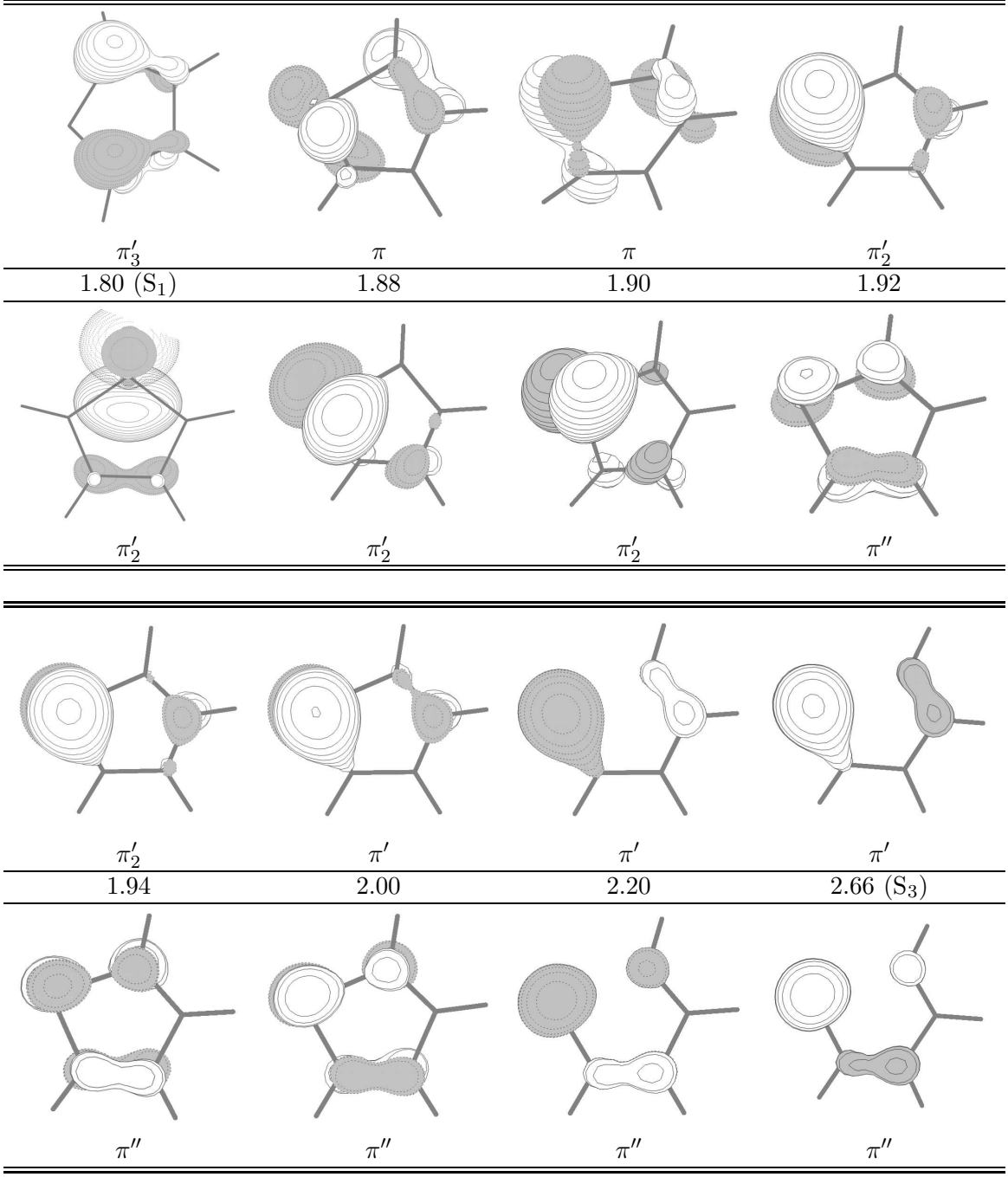


Abbildung 4.19: CMEP(S_1-S_3): Darstellung der Veränderung der beiden höchstliegenden besetzten π-artigen Orbitale (BH-LYP) in Abhängigkeit von der Länge der C-S-Bindung. Das jeweils untere Orbital ist das HOMO. Alle Orbitale sind bei einem Isowert von 0.05 gezeichnet.

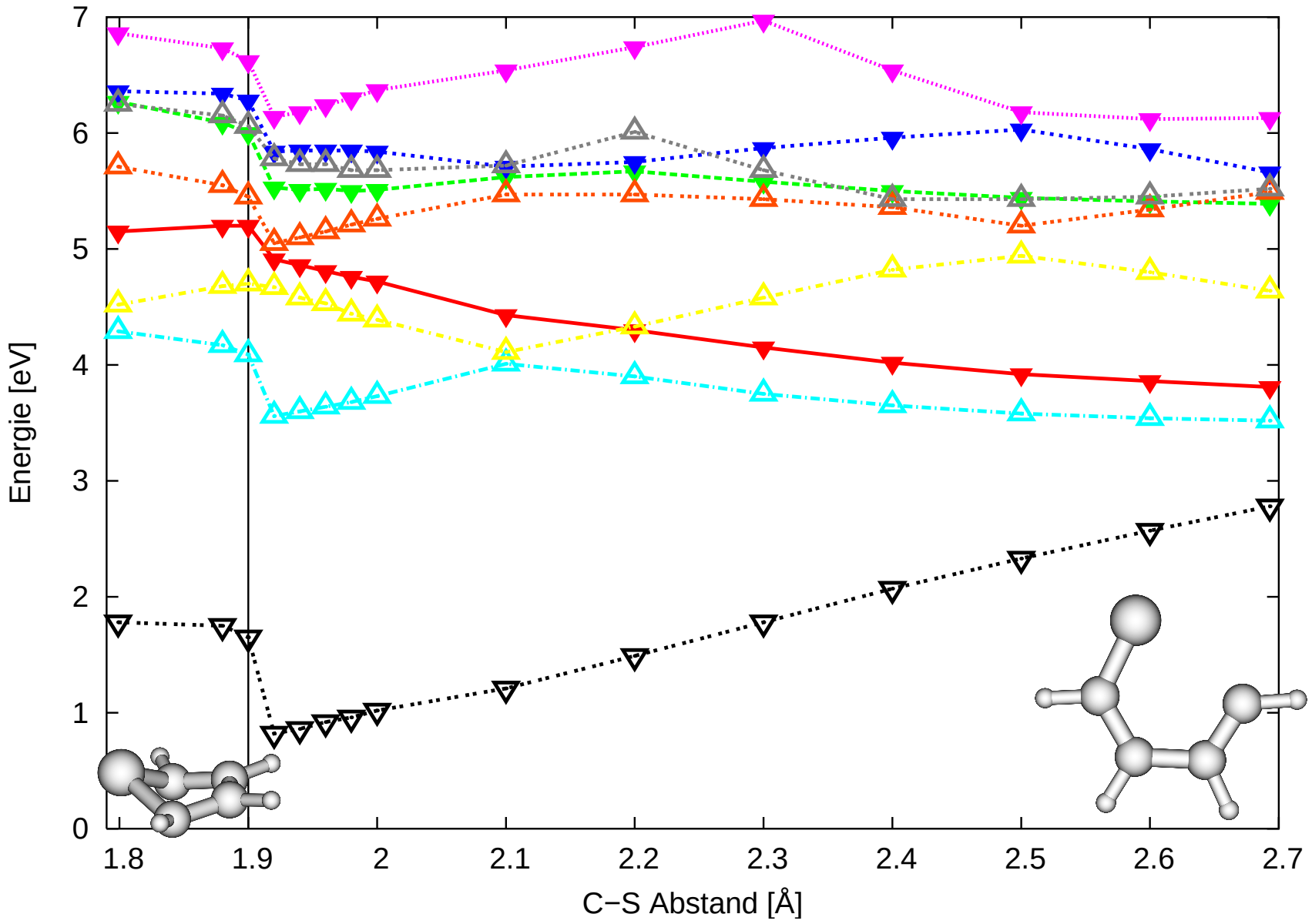


Abbildung 4.21: Anregungsenerien der je vier niedrigstliegenden, angeregten Singulett- und Triplettzustände des TZVPP+Rydberg-Basissatzes, berechnet entlang den Verschiedenen Punkten des CMEP(S_1-S_3). Optimiert wurde der erste Singulettzustand, der Farbcode kann Abbildung 4.20 entnommen werden.

Tabelle 4.16: CMEP(S_1-S_3): Entwicklung der Anregungsenergie, sowie der vorherrschenden Anregungen des S_1-Zustands entlang des CMEP der Streckung der C-S-Bindung. Die Angabe der Energie erfolgt in eV*, die der Δr^2-Werte in a_0^2, bei der Zahl in Klammern vor den jeweiligen vorherrschenden Anregungen handelt es sich um den c^2-Wert. Bei den fettgedruckten c^2-Werte erfolgte eine Anregung in mehrere $\sigma^{*\prime}$-Orbitale, die sich im Wesentlichen durch den Rydbergteil unterscheiden.*

d(CS)	ΔE	**Vorherrschende Anregung(en)**	$\Delta(\mathbf{r}^2)$	**@S$_0$**
1.799	5.16	(84.1) $\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-0.6	$^1A_1$
1.88	5.20	(80.0) $\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$, (7.5) $\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-4.0	$^1A_1$
1.90	5.20	(71.5) $\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$, (10.5) $\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-3.9	$^1A_1$
1.92	4.91	(**44.0**) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$, (39.5) $\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-0.2	$^1B_1/^1B_2$
1.94	4.86	(**46.0**) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$, (36.3) $\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-0.5	$^1B_1/^1B_2$
1.96	4.81	(**44.8**) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$, (37.0) $\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-0.7	$^1B_1/^1B_2$
1.98	4.76	(**44.8**) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$, (34.6) $\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$, (10.3) $\pi'' \rightarrow$ *Ryd.*	-0.9	$^1B_1/^1B_2$
2.00	4.72	(51.4) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$, (37.4) $\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-1.0	$^1B_1$
2.10	4.43	(**80.9**) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.1	$^1B_1$
2.20	4.30	(86.0) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.8	$^1B_1(^1A_2)$
2.30	4.15	(89.0) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.6	$^1B_1(^1A_2)$
2.40	4.02	(89.2) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.5	$^1B_1(^1A_2)$
2.50	3.92	(88.6) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.5	$^1B_1(^1A_2)$
2.60	3.86	(87.6) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.6	$^1B_1(^1A_2)$
2.693	3.81	(86.4) $\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.9	$^1B_1(^1A_2)$

Die Rechnungen ergeben, dass, ausgehend von der S_1-Geometrie, der untersuchte Reaktionspfad bei einer leichten Aufweitung der C-S-Bindung (1.90 Å) einen Sattelpunkt aufweist und dann ohne weitere Barriere in das Minimum der S_3-Geometrie läuft. Die Höhe der Barriere beträgt hierbei lediglich 0.04 eV.
Bis zu einem C-S-Abstand von 1.90 Å handelt es sich bei der vorherrschenden Konfiguration um die ($\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$)-Anregung. Der c^2-Wert nimmt hierbei mit wachsendem C-S-Abstand ab, der Multikonfigurationscharakter zu. Im Bereich des C-S-Abstands von 1.92 bis 2.0 Å herrschen sowohl die ($\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)- als auch die ($\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$)-Anregung vor, wobei erstere eine etwas größere Dominanz zeigt. Es handelt sich hierbei um die Gegend einer Kreuzung zwischen den beiden Zuständen. Ab einem C-S-Abstand von 2.10 Å dominiert die ($\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregung mit einem c^2-Wert über 0.80 klar den ersten angeregten Singulettzustand. Die Δr^2-Werte liegen an den meisten Geometrien nahe bei Null a_0^2. Nur bei den C-S-Abständen von 1.88 Å und 1.90 Å sind sie mit ca. 4 a_0^2 etwas negativer, trozdem kann an allen Geometrien von Valenzanregungen gesprochen werden.
Der Energieverlauf des Grundzustands wird von zwei gegensätzlichen Effekten beeinflusst. Die fortschreitende Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen hebt die Energie des Grundzustands an, während die Verringerung der Faltung des Rings eine starke Absenkung der Energie mit sich führt. Besonders deutlich ist der ungünstige Einfluss dieser Faltung beim Vergleich der Energien der Punkte bei einem C-S-Abstand von 1.90 und 1.92 Å. Die starke Verringerung der Werte der Diederwinkel werden begleitet von einem deutlichen Abfall der Energie. Eine vergleichbare Beobachtung wurde auch schon bei der deutlich geknickten S_1- und der weniger stark geknickten T_2-Geometrie gemacht. Die Anhebung der Energie durch die Dissoziation der Bindung erfolgt kontinuierlich. Wie weitere unten im Text gezeigt wird, erfolgt bei

größeren C-S-Abständen eine Durchschneidung mit dem ersten angeregten Triplettzustand, bzw. Singulettzustand.

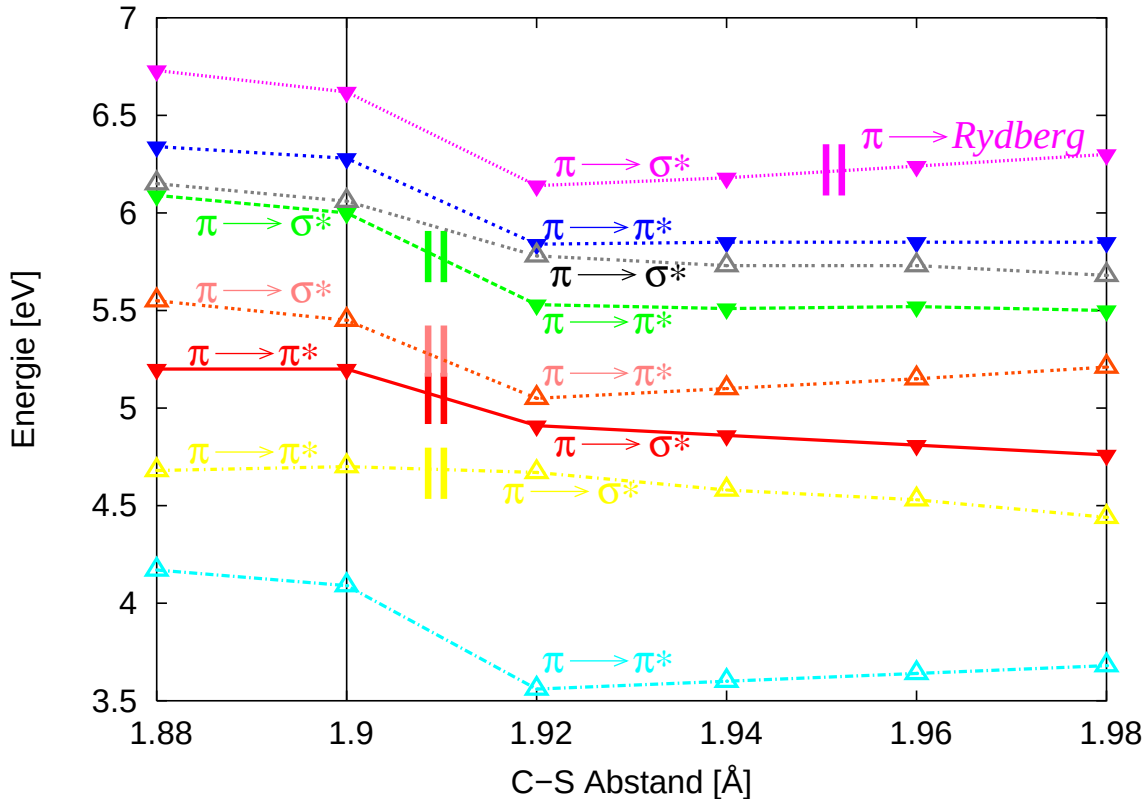


Abbildung 4.22: Ausgewählter Ausschnitt aus Abbildung 4.21 im Bereich des C-S-Abstandes von 1.90 bis 1.98 Å, mit zusätzlischer Angabe des Charakters der Wellenfunktion. Der Farbcode kann Abbildung 4.20 entnommen werden.

In *Abbildung 4.22*, einem Ausschnitt von *Abbildung 4.21*, sind die Anregungsenergien im Bereich des C-S-Abstandes von 1.90 bis 1.98 Å gezeigt. Betrachtet man den jeweiligen Charakter der Anregung des zweiten und dritten Triplettzustandes in diesem Bereich etwas genauer, so erkennt man, dass diese zwischen 1.90 und 1.92 Å vertauschen. Es tritt eine Wechselwirkung zwischen dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-artigen und dem ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-artigem Zustand auf, welche somit einer explizit sichtbaren Durchschneidung der beiden Triplettzustände mit dem Singuletzustand entgegenwirkt. Eine Betrachtung des weiteren Verlaufs (*siehe Abbildung 4.23*) des ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Triplettzustands, bei welchem die ($\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregung dominiert, zeigt, dass dieser nahezu parallel, ca. 0.25 - 0.30 eV unterhalb des ersten angeregten Singulettzustandes verläuft. Der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Singulettzustand, in welchem die ($\pi'' \rightarrow \pi_4{}^*$)-Anregung vorherrscht, ist durch die starke Verkleinerung der Diederwinkel zwischen 1.90 und 1.92 Å, ähnlich wie der Grundzustand, energetisch begünstig. Mit wachsendem Grad der Dissoziation steigt jedoch die Anregungsenergie, nahezu parallel mit der des Grundzustands, wieder an. Dabei schneidet er bei einem C-S-Abstand von 2.20 Å den ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Singulettzustand.
Generell ist der Verlauf der in *Abbildung 4.21* und *4.22* gezeigeten Zustände durchaus komplex. Die erfolgte Zuordnung des Charakters der Wellenfunktion gestaltete sich durch einen starken Multikonfigurationsanteil an den meisten Punkten alles andere als trivial. Die Be-

sprechung des Verhaltens weiterer Zustände (insbesonders jene mit einer Anregungsenergie von über 5.20 eV) entlang des CMEP ist für das Verständnis der Relaxation aus dem ersten angegregten Singulettzustand nicht nötig und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

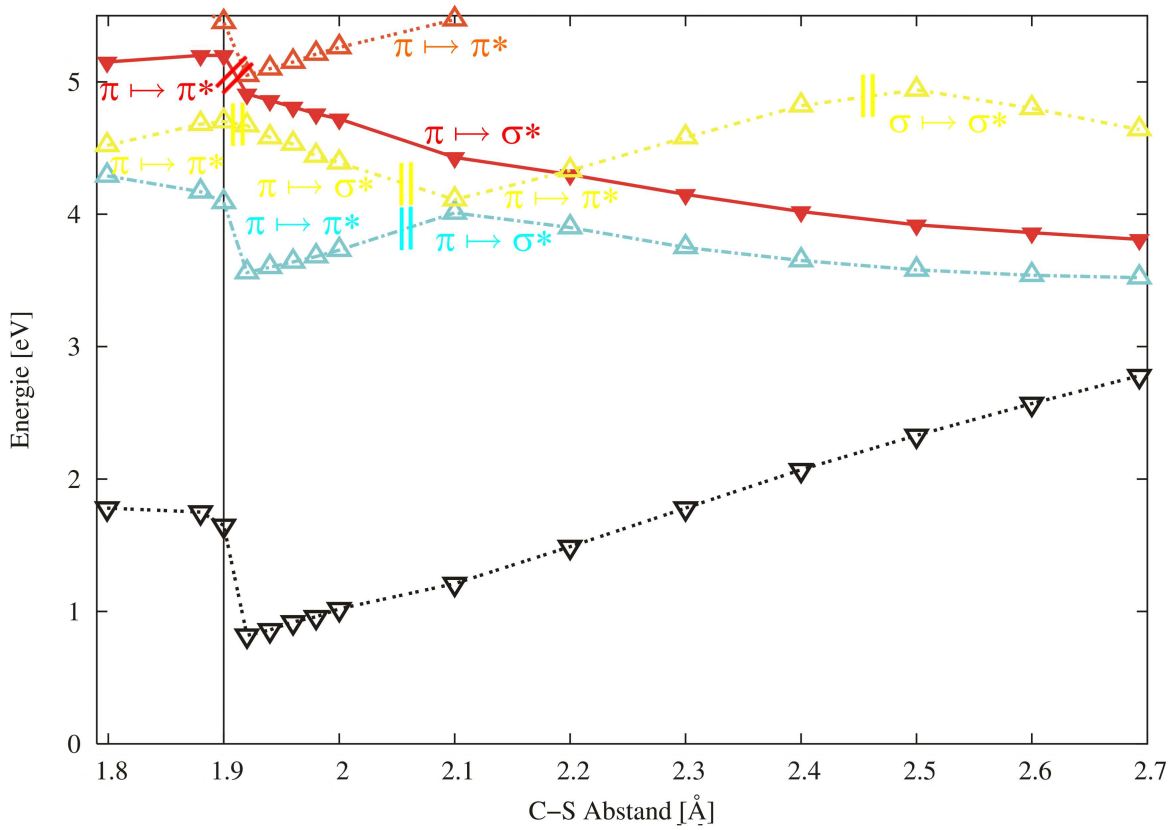


Abbildung 4.23: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 4.21 im Energiebereich des Pumplasers (5.20 eV) [1], mit zusätzlicher Angabe des Charakters der Wellenfunktion. Der Farbcode kann Abbildung 4.20 entnommen werden.

Die Motivation für die Constrained Minimum Energy Path Rechnungen war es, einen plausiblen Relaxationspfad zu suchen. In *Abbildung 4.23*, einem weiteren Ausschnitt von *Abbildung 4.21*, sind die Anregungsenergien entlang des CMEP im Energiebereich des Pumplasers (5.20 eV) [1] aufgezeigt. Es handelt sich hierbei um den gleichen Ausschnitt, welcher auch schematisch im linken Teil von *Abbildung 4.17* zu sehen ist. Wie schon zuvor bemerkt, zeigt die Potentialfäche des ersten angeregten Singulettzustands auf dem gewählten Relaxationspfad nur eine extrem kleine Barriere von 0.04 eV, welche einfach überwunden werden kann. Aus den Kreuzungen zwischen dem Singulettzustand und den drei Triplettzuständen resultieren zwei Punkte, an denen sich die S_1- und die T_2-Potentialfläche sehr nahe kommen, bzw. durchschneiden. Bei diesen Punkten handelt es sich zum einen um die Wechselwirkung zwischen dem zweiten und dritten angeregten Triplettzustand bei einem C-S-Abstand von 1.92 Å, bei dem sich die Singulett- und Triplettpotentialhyperflächen sehr nahe kommen, zum anderen handelt sich hierbei um den Schnittpunkt zwischen dem Relaxationspfad und dem zweiten angeregten Triplettzustand bei 2.2 Å.

CMEP der C-S-Bindung (T_3-3.4Å) Die Werte der Anregungsenergien des CMEP(S_1-S_3) deuten schon darauf hin, dass sowohl der erste angeregte Singulettzustand, als auch der erste angeregte Triplettzustand den Grundzustand bei wachsendem C-S-Abstand schneiden. Bei hinreichend großen Kopplungs-Matrixelementen[w] weisen solche Schnittpunkte angeregter Zustände mit dem elektronischen Grundzustand auf einen effektiven strahlungslosen Relaxationspfad hin.
Aus diesem Grund sind ausgehend von der T_3-Geometrie weitere CMEP-Rechnungen erfolgt. Als Reaktionskoordinate wurde die Länge der C-S-Bindung beibehalten. Aus rechentechnischen Gründen wurde der erste angeregte Triplettzustand optimiert. Die Rechnungen erfolgten bis zu dem C-S-Abstand, an dem die Kreuzung des jeweils niederenergetischsten Singulett- und Triplettzustands mit dem Grundzustand erfolgt ist. Entsprechend des als Ausgangspunkt für den CMEP gewählten T_3-Zustands, wurden die Rechnungen in C_s(yz)-Symmetrie durchgeführt.

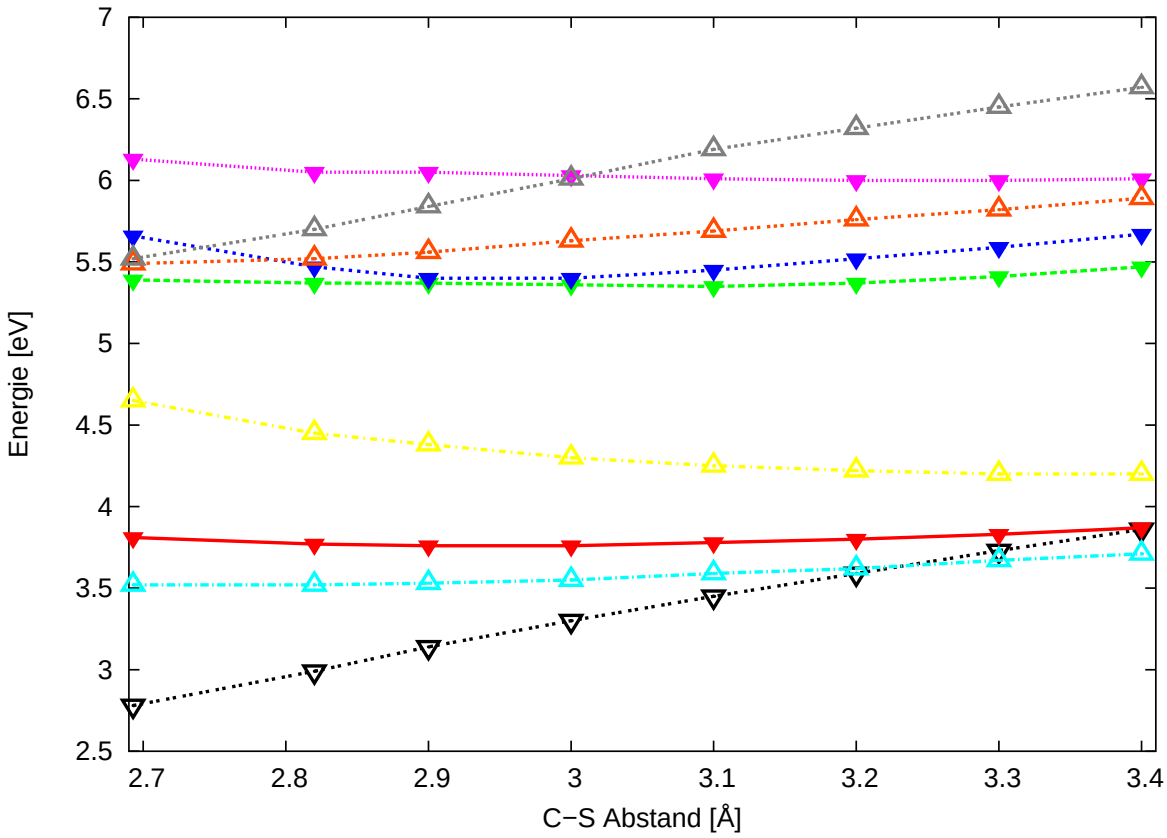


Abbildung 4.24: CMEP(T_3-3.4Å): Anregungsenerien der je vier niedrigstliegenden, angeregten Singulett- und Triplettzustände des TZVPP+Rydberg-Basissatzes, berechnet entlang den Verschiedenen Punkten des CMEP. Optimiert wurde der erste angeregte Triplettzustand, der Farbcode kann Abbildung 4.20 entnommen werden.

Eine Auflistung der Anregungsenergien kann im Anhang in *Tabelle A.8* eingesehen werden. Eine Auftragung der Anregungsenergien der berechneten Punkte gegen den C-S-Abstand ist

[w]Im Fall der beiden Singulettzustände handelt es sich hierbei um das nichtadiabatische Kopplungsmatrixelement $\langle S_1|\frac{\delta}{\delta_{CS}}|S_0\rangle$. Sind Singulett- und Triplettzustand beteiligt handelt es sich zusätzlich zu dem nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelement $\langle T_1|\frac{\delta}{\delta_{CS}}|S_0\rangle$ auch noch um das Spin-Bahn-Matrixelement $\langle T_1|\mathcal{H}_{SO}|S_0\rangle$.

in *Abbildung 4.24* gezeigt. Die Abbildung zeigt die Anregungsenergien der jeweils vier niederenergetischen Singulett- und Triplettanregungen. Um den Rahmen der Arbeit nicht zu sprengen, wird im folgenden nur auf die Zustände eingegeangen, welche unter einer Anregungsenergie von 4.0 eV liegen. Die vorherrschenden Konfiguration des ersten Singulett, wie auch Triplettzustands ist die ($\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$)-Anregung. Der Schnittpunkt der Potentialkurve des ersten angeregten Triplettzustands mit der des Grundzustands erfolgt zwischen einem C-S-Abstand von 3.2 und 3.3 Å. Die Kreuzung der Potentialkurve des ersten angeregten Singulettzustands mit der des Grundzustands erfolgt bei 3.4 Å.

Kapitel 5

Spin-Bahn-Rechnungen am Thiophen

Die im vorangegangenen Kapitel erfolgten spinfreien Rechnungen haben einen Ausgangspunkt für die in diesem Kapitel erfolgten Spin-Bahn-Rechnungen geschaffen. Nach einer kurzen Beschreibung der Details der Rechnungen im ersten Abschnitt, soll im zweiten Abschnitt dieses Kapitels auf die Phosphoreszenzraten des Thiophenmoleküls an zwei verschiedenen Geometrien eingegangen werden. Hierbei handelt es sich zum einen um die T_1-Geometrie, zum anderen um die T_3-Geometrie. Im dritten und letzten Abschnitt des Kapitels werden dann die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente entlag der im vorangegangenen Kapitel gefundenen Geometrien des CMEPs besprochen. Zudem erfolgt ein Vergleich der Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente an der Grundzustandsgeometrie der eigenen Arbeit mit denen vorangegangener Berechnungen.
Abweichend von der Nomenklatur der Zustände in den vorangegangenen Kapiteln bezeichnet hier T_1 den niedrigsten Triplettzustand an der jeweiligen Geometrie und zwar unabhängig von der elektronischen Struktur. Die Nomenklatur der Geometrien ist aus den vorangegangenen Kapiteln entnommen.

5.1 Details der Rechnungen

Die Spin-Bahn-Matrixelemente und Phosphoreszenzraten werden unter Verwendung des SPOCK-Pakets [2] in der Basis der DFT/MRCI-Wellenfunktion mit dem TZVPP+Rydberg-Basissatz berechnet. Bei der Beschreibung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die Einzentren-*Mean-Field*-Näherung zum Breit-Pauli-Operator verwendet. Zur Bestimmung der Spin-Bahn-Matrixelemente wird quasientartete Störungstheorie (QDPT) angewendet, für die Phosphoreszenzraten Spin-Bahn-CI (SOCI). Bei den Bechnungen der vertikalen Anregungsenergien $\Delta E_{\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta}}$ [cm^{-1}], sowie der Übergangsdipolmomente $|\mu_{el}(\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|$ [ea_0] für die weiter unten gezeigte Berechnung der Phosphoreszenzraten der Feinstrukturniveaus des ersten angeregten Triplettzustands an der T_1- und T_3-Geometrie wurden acht spingemischte Wurzeln berücksichtigt.

5.2 Phosphoreszenzraten

Bei der Phosphoreszenz handelt es sich um den lumineszenten, spinverbotenen Übergang eines Elektrons von der Potentialhyperfläche des ersten angeregten Triplettzustand auf die

Potentialhyperfläche des Singulettgrundzustands eines Moleküls. Im folgenden Abschnitt soll die Phosphoreszenz des Thiophenmoleküls an zwei verschiedenen Geometrien näher untersucht werden. Bei der ersten betrachteten Geometrie handelt es sich um die um die T_1-Geometrie. Hier zeigt der erste angeregte Triplettzustand, welcher wie oben beschrieben der Ausgangspunkt dieses elektronischen Übergangs ist, die niedrigeste in dieser Arbeit gefundene adiabatische Anregungsenergie. Bei der anderen untersuchten Geometrien handelt es sich um die T_3-Geometrie. Auch bei dieser Geometrie handelt es sich um ein lokales Minimum auf der niedrigsten Triplettpotentialhyperfläche. Die adiabatische Anregungsenergie in den ersten angeregten Triplettzustand istbei der T_3-Geometrie größer als bei der T_1-Geometrie, die vertikalen Anregungsenergien verhalten sich umgekehrt. Experimentell wurde von Becker *et al.* [18] eine schwache Phosphoreszenz mit einem Bandenmaximum bei 4.09 eV und einem 0-0-Übergang bei 3.44 eV gefunden, Angaben über die Lebensdauer des ersten angeregten Triplettzustands, welche mit den eigenen Ergebnissen verglichen werden könnten, erfolgen in der Literatur aber nicht.
Für die Bestimmung der Phosphoreszenzraten der jeweiligen Feinstrukturniveaus des ersten angeregten Triplettzustands wird folgende Gleichung [13] verwendet:

$$\Gamma_{1,\zeta} = 2.0261 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta E^2_{\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta}} \cdot |\mu_{el}(\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|^2 \tag{5.1}$$

Bei $\Delta E_{S_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta}}$ handelt es sich hierbei um die vertikalen Anregungsenergien [cm^{-1}] der verschiedenen Feinstrukturniveaus, bei $|\mu_{el}(\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|$ um die entsprechenden Übergangsdipolmomente [ea_0]. Die Übergangswarscheinlichkeit $\Gamma_{1,\zeta}$ [s^{-1}] ist der Kehrwert der Strahlungslebensdauer $\tau_{1,\zeta}$ [s].

T_1-Geometrie Die berechneten Daten der Phosphoreszenz des Thiophenmoleküls an der T_1-Geometrie sind in *Tabelle 5.1* aufgelistet. Die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente (*kurz:* SOME) $\langle \mathsf{T}_1 | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \mathsf{S}_0 \rangle$ an dieser Geometrie liegen bei –16.65 cm^{-1} für die y-Komponente und –2.14 cm^{-1} für die z-Komponente. Das Matrixelement der x-Komponente ist aus Symmetriegründen null.

Tabelle 5.1: Phosphoreszenz von Thiophen ($\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta}$) *an der T_1-Geometrie. Aufgelistet sind die mittels Spin-Bahn-CI (SOCI) berechneten vertikalen Anregungsenergien* $\Delta E_{\mathsf{S}_0 \leftarrow T_{1,\zeta}}$ [cm^{-1}], *Übergangsdipolmomente* $|\mu_{el}(\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|$ [ea_0], *Übergangswarscheinlichkeiten* $\Gamma_{1,\zeta}$ [s^{-1}] *und Strahlungslebensdauern* $\tau_{1,\zeta}$ *[s] der drei Feinstrukturniveaus* $T_{1,\zeta}(\zeta = a, b, c)$ *des* T_1*-Zustands. Die Polarisationsrichtungen des Übergangsdipolmoments sind in den Klammern angegeben.*

	SOCI			
	$\Delta E_{\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta}}$	$\lvert\mu_{el}(\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})\rvert$	$\Gamma_{1,\zeta}$	$\tau_{1,\zeta}$
$\mathsf{T}_{1,a}$	16236.6	$1.56 \cdot 10^{-4}$(x)	0.21	4.76
$\mathsf{T}_{1,b}$	16236.6	$2.25 \cdot 10^{-4}$(y/z)	0.44	2.27
$\mathsf{T}_{1,c}$	16236.7	$7.12 \cdot 10^{-4}$(y/z)	4.40	0.23
	Hochtemperaturmittel		1.68	0.59

Die Übergangsdipolmomente $|\mu_{el}(\mathsf{S}_0 \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|$ der drei Feinstrukturniveaus liegen im Bereich von 10^{-4} ea_0 und sind damit klein. Sie werden von $\mathsf{T}_{1,a}$ über $\mathsf{T}_{1,b}$ zu $\mathsf{T}_{1,c}$ immer größer. Die sich daraus ergebenen Strahlungslebensdauern der drei Feinstrukturniveaus $\mathsf{T}_{1,a}$, $\mathsf{T}_{1,b}$ und $\mathsf{T}_{1,c}$ liegen im Bereich von Sekunden. Der Übergang erfolgt von $\mathsf{T}_{1,a}$ über $\mathsf{T}_{1,b}$ zu $\mathsf{T}_{1,c}$

immer schneller, wobei die Übergänge aus den ersten beiden Feinstrukturniveaus hierbei eine Größenordung langsamer verlaufen, als der aus dem dritten Feinstrukturniveaus. Wegen der geringen Feinstrukturaufspaltung muss davon ausgegangen werden, dass bereits bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K), bei der viele Messungen der Phosphoreszenz stattfinden, bei der Besetzung der Feinstrukturniveaus eine statistische Verteilung stattfindet. Deshalb ist es sinnvoller, eine Mittelung der Raten vorzunehmen, was zum Hochtemperaturmittel führt. Dieses berechnet sich wie folgt:

$$\Gamma_{1,HT} = \frac{1}{3}(\Gamma_{1,a} + \Gamma_{1,b} = \Gamma_{1,c}) \tag{5.2}$$

Die Hochtemperaturlebensdauer des $\mathsf{T_1}$-Zustands liegt etwas unter einer Sekunde.
Die oben angegebenen Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente sind zwar nicht verschwindend gering, aber auch nicht so groß, um auf einen effektiven strahlungslosen Übergang zwischen den 2.01 eV entfernten Potentialflächen des ersten angeregten Triplettzustands und des Singulettgrundzustands schließen zu können.

T_3-Geometrie Die berechneten Daten der Phosphoreszenz des Thiophenmoleküls an der T_3-Geometrie sind in *Tabelle 5.2* aufgelistet. Die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ an der T_3-Geometrie ist in *Tabelle 5.6* zu finden.

Tabelle 5.2: Phosphoreszenz von Thiophen ($\mathsf{S_0} \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta}$) *an der T_3-Geometrie. Aufgelistet sind die mittels Spin-Bahn-CI (SOCI) berechneten vertikalen Anregungsenergien* $\Delta E_{\mathsf{S_0}\leftarrow\mathsf{T}_{1,\zeta}}$ [cm^{-1}], *Übergangsdipolmomente* $|\mu_{el}(\mathsf{S_0} \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|$ [ea$_0$], *Übergangswarscheinlichkeiten* $\Gamma_{1,\zeta}$ [s^{-1}] *und Strahlungslebensdauern* $\tau_{1,\zeta}$ *[s] der drei Feinstrukturniveaus* $\mathsf{T}_{1,\zeta}(\zeta = a, b, c)$ *des T_1-Zustands. Die Polarisationsrichtungen des Übergangsdipolmoments sind in den Klammern angegeben.*

	SOCI			
	$\Delta E_{\mathsf{S_0}\leftarrow\mathsf{T}_{1,\zeta}}$	$\lvert\mu_{el}(\mathsf{S_0} \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})\rvert$	$\Gamma_{1,\zeta}$	$\tau_{1,\zeta}$
$\mathsf{T}_{1,\mathsf{a}}$	4278.5	$1.24 \cdot 10^{-3}$(z)	0.25	4.07
$\mathsf{T}_{1,\mathsf{b}}$	4278.5	$0.90 \cdot 10^{-3}$(x/y)	0.13	7.76
$\mathsf{T}_{1,\mathsf{c}}$	4283.0	$10.2 \cdot 10^{-3}$(x/y)	16.43	0.06
	Hochtemperaturmittel		5.60	0.18

Die Übergangsdipolmomente $|\mu_{el}(\mathsf{S_0} \leftarrow \mathsf{T}_{1,\zeta})|$ der drei Feinstrukturniveaus an der T_3-Geometrie liegen im Bereich von 10^{-3} ea_0 und somit eine Größenordnung über denen an der T_1-Geometrie. Die Strahlungslebensdauern der beiden ersten Feinstrukturniveaus $\mathsf{T}_{1,\mathsf{a}}$ und $\mathsf{T}_{1,\mathsf{b}}$ an den beiden Geometrien liegen im Bereich von Sekunden, die Lebensdauer des Feinstrukturniveaus $\mathsf{T}_{1,\mathsf{c}}$ ist um zwei Größenordnungen kürzer. Entspechend zu den Übergangsdipolmomenten werden die Strahlungslebensdauern von $_{1,\mathsf{b}}$, über $_{1,\mathsf{a}}$ zu $_{1,\mathsf{c}}$ immer kürzer. Die Hochtemperaturlebensdauer liegt im Bereich von 10^{-1} s. Alle berechneten Überänge, sowie der Hochtemperaturmittel an der T_3-Geometrie zeigen im Vergleich mit den Lebensdauern der T_1-Geometrie, dass sich alle Werte in der gleichen Größenordnung bewegen. Die Spin-Bahn-Kopplngs-Matrixelemente der T_3-Geometrie zeigt Werte, die deutlich größer sind als die an der T_1-Geometrie. Ihre genaue Besprechung erfolgt im nächsten Abschnitt.

5.3 Spin-Bahn-Matrixelemente

Im Folgenden werden ausgewählte Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente präsentiert und diskutiert. Die Auswahl beschränkt sich hierbei auf die Kopplungs-Matrixelemente, welche zwischen den T_2-, T_1-, S_1- und S_0-Zustand hervorgehen. Der Grund für die Wahl der Zustände ist, dass nur diese Zustände im Energiebereich des *pump*-Lasers (5.20 eV) [1] liegen.

Spin-Bahn-Rechnungen an der $\mathbf{S}_0$-Grundzustandsgeometrie Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden von Kleinschmidt *et al.* [2] vergleichbare Spin-Bahn-Rechnungen an der experimentellen Geometrie des Grundzustandes durchgeführt. Diese Spin-Bahn-Rechnungen wurden an der im vergangenen Kapitel vorgestellten optimierten Geometrie des Grundzustands wiederholt. Im Folgenden sind die Spin-Bahn-Matrixelemente der beiden Rechnungen in *Tabelle 5.3* verglichen.

Tabelle 5.3: Vergleich ausgewählter berechtener SOME [cm^{-1}] *der eigenen Rechnungen an der optimierten Grundzustandsgeometrie mit denen von Kleinschmidt* et al. *[2] an der experimentellen Geometrie.*

	diese Arbeit	**[2]**
$\langle \mathsf{T}_1(1^3\mathsf{B}_2)\vert\hat{\mathcal{H}}_{SO}\vert\mathsf{S}_0(1^1\mathsf{A}_1)\rangle$	–0.17	–0.07
$\langle \mathsf{T}_1(1^3\mathsf{B}_2)\vert\hat{\mathcal{H}}_{SO}\vert\mathsf{S}_1(2^1\mathsf{A}_1)\rangle$	–0.36	–0.35
$\langle \mathsf{T}_2(1^3\mathsf{A}_1)\vert\hat{\mathcal{H}}_{SO}\vert\mathsf{S}_0(1^1\mathsf{A}_1)\rangle$	-[a]	-
$\langle \mathsf{T}_2(1^3\mathsf{A}_1)\vert\hat{\mathcal{H}}_{SO}\vert\mathsf{S}_1(2^1\mathsf{A}_1)\rangle$	-	-
$\langle \mathsf{T}_1(1^3\mathsf{B}_2)\vert\hat{\mathcal{H}}_{SO}\vert\mathsf{T}_2(1^3\mathsf{A}_1)\rangle$	–0.27	–0.32

[a] Wegen der C_{2v}-Symmetrie ist die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Zuständen gleicher Symmetrie verboten.

Bei den ausgewählten SOME in *Tabelle 5.3* kann kein deutlicher Unterschied zwischen den Werten der eigenen Rechnungen an der optimierten Grundzustandsgeometrie und denen von Kleinschmidt *et al.* an der experimentellen Geometrie festgestellt werden. Die Abweichungen liegen bei maximal 0.1 cm^{-1}.
Die Werte der SOME sind an beiden Geometrien zu klein, um das schnelle ISC zu erklären.

Spin-Bahn-Rechnungen entlang des CMEP Im vorangegangenen Kapitel wurde nach einem geeigneten Pfad für die Relaxation aus dem ersten angeregten Singulettzustand gesucht. Hiebei wurde der Pfad minimaler Energie entlang der Aufweitung einer der beiden C-S-Bindungen verfolgt. Die CMEP-Rechnungen wurden in zwei Schritten durchgeführt. Die Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente [cm^{-1}] entlang des CMEP(S_1-S_3) sind in *Tabelle 5.4*, die des CMEP(T_3-3.4 Å) sind in *Tabelle 5.6* aufgelistet. Zur anschaulicheren Diskussion wurden die Absolutwerte der SOME des CMEP(S_1-S_3) in den *Abbildungen 5.1* bis *5.3* grafisch dargestellt.
Wie schon in der Einleitung erwähnt, resultieren die kleinen Matrixelemente an der S_0-Geometrie aus dem Sachverhalt, dass bei einem Teil die Spin-Bahn-Kopplung der Zustände auf Grund der C_{2v}-Symmetrie verboten ist, beim anderen, symmetrieerlaubten Teil eines der Orbitale stets einen Knoten am Schwefel zeigt.[c] Da die hier aufgelisteten Rechnungen entweder in C_s oder in C_1-Symmetrie erfolgt sind, können nicht mehr alle Komponenten der

[c] Die Spin-Bahn-Rechnungen lassen, sofern es sich um Einfachanregungen handelt, dann große Matrixelemente erwarten, wenn es eine nicht verschwindende Möglichkeit gibt, das Elektron in den beiden beteiligten Orbitalen nahe des Schwefels zu finden.

Tabelle 5.4: Ausgewählte SOME [cm^{-1}] *entlang des CMEP(S_1-S_3).*

S_1	**1.88**	**1.90**	**1.92**	**1.94**	**1.96**	**1.98**	**2.00**	**2.10**	**2.20**	**2.30**	**2.40**	**2.50**	**2.60**	S_3
							$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO} \vert \mathsf{S}_0 \rangle$[b]							
-	4.33	4.71	–0.60	–0.70	0.88	–0.82	0.96	0.93	0.61	0.41	0.37	0.31	0.31	-
–0.06	9.57	10.21	–10.84	–11.52	13.37	–14.14	16.70	75.27	103.01	109.09	113.10	116.05	117.90	115.07
6.12	–20.20	–17.98	–4.82	–4.81	5.25	–5.36	6.21	25.98	31.62	31.25	31.59	32.13	33.09	46.24
							$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO} \vert \mathsf{S}_1 \rangle$							
-	0.27	–0.08	2.23	–2.30	2.22	1.70	–1.56	1.68	–2.49	1.96	1.45	–0.92	0.47	0.08
5.98	–6.46	–8.01	46.31	–47.91	48.34	49.87	–49.66	28.61	0.03	0.10	0.14	–0.13	0.27	-
–10.36	–11.22	–11.77	28.66	–28.74	28.02	28.02	–27.12	14.24	0.08	–0.01	$5{\cdot}10^{-3}$	0.02	0.07	-
							$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO} \vert \mathsf{S}_0 \rangle$							
57.29	25.76	26.40	–4.51	–5.47	–6.15	–5.94	5.99	1.25	0.78	–1.77	–4.61	–15.74	–16.86	13.82
-	33.14	34.54	–55.01	–62.78	–67.54	–72.86	76.13	56.32	0.79	–0.48	–0.51	–0.67	–1.00	-
-	–35.75	–33.65	–23.66	–26.44	–27.80	29.46	29.85	19.13	0.24	–0.08	–0.09	–0.18	–0.31	-
							$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO} \vert \mathsf{S}_1 \rangle$							
–11.85	5.01	5.10	–4.07	–4.30	4.37	–3.99	4.04	–2.70	–0.37	–0.28	–0.16	–0.18	0.25	-
-	7.50	6.45	–29.53	27.34	27.21	–23.97	24.43	–45.61	–49.41	–41.66	–24.61	–45.57	92.45	–96.13
-	–5.37	–5.13	–13.26	11.78	11.65	–10.18	10.29	–21.49	–22.44	–19.57	–15.94	0.38	15.46	–46.56
							$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO} \vert \mathsf{T}_2 \rangle$							
-	$-2{\cdot}10^{-3}$	–1.19	3.23	3.42	–3.46	2.83	2.81	1.28	0.45	–0.39	–0.37	–0.40	–0.38	-
–0.62	–0.86	–1.46	56.66	57.80	–58.66	59.43	60.04	62.01	62.83	–64.77	–73.02	–104.90	–107.48	99.98
–0.06	–1.62	–2.39	30.40	29.78	–28.97	28.51	27.81	25.09	22.85	–21.65	–21.98	–22.90	–21.81	46.97

[b] In der ersten Zeite steht die x-Komponente, in der zweiten Zeile die y-Komponente und in der dritten Zeile die z-Komponente des SOMEs.

Spin-Bahn-Kopplung zwischen zwei Zuständen auf Grund der Symmetrie verschwinden. Zudem zeigen die involvierten Orbitale, abgesehen von denen an der S_1-Geometrie, durch die Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen keinen Knoten am Schwefel. An den Untersuchten Geometrien können somit im Allgemeinen deutlich gößere Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente festgestellt werden.
Um den Verlauf der in den *Abbildung 5.1 - 5.3* gezeigten Kurven richtig deuten zu können, werden die relevanten Ergebnisse der CMEP(S_1-S_3)-Rechnungen aus dem letzten Kapitel nochmal kurz in *Tabelle 5.5* zusammengefasst. Zusätzlich ist noch erwähnenswert, dass bei einer C-S-Bindungslänge von 2.10 Å eine starke Wechselwirkung zwischen den ersten beiden angeregten Triplettzuständen erfolgt. Bei einem C-S-Abstand von 2.2 Å schneiden sich die Potentialhyperflächen des $\mathsf{S_1}$- und des $\mathsf{T_2}$-Zustands.

*Tabelle 5.5: CMEP(S_1-S_3): Zusammenfassung relevanter Ergebnisse aus dem letzten Kapitel (*siehe Abbildung 4.23*). Es wird der jeweilige Charakter der Wellenfunktion angegeben.*

	Charakter der Wellenfunktion												
	1.799	1.88	1.90	1.92	1.96	2.00	2.10	2.20	2.30	2.40	2.50	2.60	2.693
$\mathsf{S_0}$	*Grundzustand (GZ)*												
$\mathsf{S_1}$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$			$(\pi \rightarrow \sigma*)$									
$\mathsf{T_1}$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$						$(\pi \rightarrow \sigma^*)$						
$\mathsf{T_2}$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$			$(\pi \rightarrow \sigma*)$			$(\pi \rightarrow \pi^*)$				$(\sigma \rightarrow \sigma^*)$		

In *Abbildung 5.1* sind die jeweils drei kartesischen Komponenten der SOME zwischen dem $\mathsf{T_1}$-, bzw. $\mathsf{T_2}$- und dem $\mathsf{S_0}$-Zustand entlang des CMEP(S_1-S_3) dargestellt. Im Folgenden sollen, soweit nichts anderes angegeben wird, die Werte der y- und z-Komponenten von $\langle T_1|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|S_0\rangle$ und $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ besprochen werden. Hierzu sei noch angemerkt, dass von 1.92 bis 2.793 Å die y-Komponente beider SOME jeweils größere Werte zeigt als die z-Komponente. Die x-Komponente von $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ zeigt durchgehend sehr niedrige Werte und wird in den folgenden Betrachtungen außer Acht gelassen. Die Abbildung zeigt, dass die Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \sigma^*)/^1(GZ)$ groß ist und mit wachsendem C-S-Abstand immer größer wird. Im Gegensatz dazu ist die Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \pi^*)/^1(GZ)$ verschwindend gering. Der Verlauf der Absolutwerte der $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ zeigt somit deutlich den Wechsel des Charakters zwischen den ersten beiden angeregten Triplettzuständen zwischen 2.00 und 2.10 Å. Beim C-S-Abstand von 2.10 Å, an welchem die Wechselwirkung zwischen den ersten beiden angeregten Triplettzuständen sehr stark ist, zeigen die Matrixelemente $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ fast gleich große Werte. Ab einem C-S-Abstand von 2.5 Å zeigt die x-Komponente von $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$ erneut eine schwache, jedoch nicht verschwindende Spin-Bahn-Kopplung. Diese resultiert aus der Kopplung von Zuständen der Form $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)/^1(GZ)$.
In *Abbildung 5.2* sind die jeweils drei kartesischen Komponenten der SOME zwischen dem $\mathsf{T_1}$-, bzw. $\mathsf{T_2}$- und dem $\mathsf{S_1}$-Zustand entlang des CMEP(S_1-S_3) dargestellt. Die Werte der x-Komponenten von $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ sind fast durchgehend verschwindent gering und nicht Gegenstand der folgenden Betrachtungen. Es sei noch angemerkt, dass von 1.92 bis 2.793 Å die y-Komponente beider SOME jeweils größere Werte zeigt, als die z-Komponente. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, zeigt die Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \pi^*)/^1(\pi \rightarrow \sigma^*)$ mittelgroße Matrixelemente, die jedoch mit fortschreitender Dissoziation der C-S-Bindung kleiner werden. Die größten Matrixelemente tauchen hierbei am Schnittpunkt der Potentialhyperflächen des $\mathsf{S_1}$- und des $\mathsf{T_2}$-Zustands bei 2.2 Å auf. Die Spin-

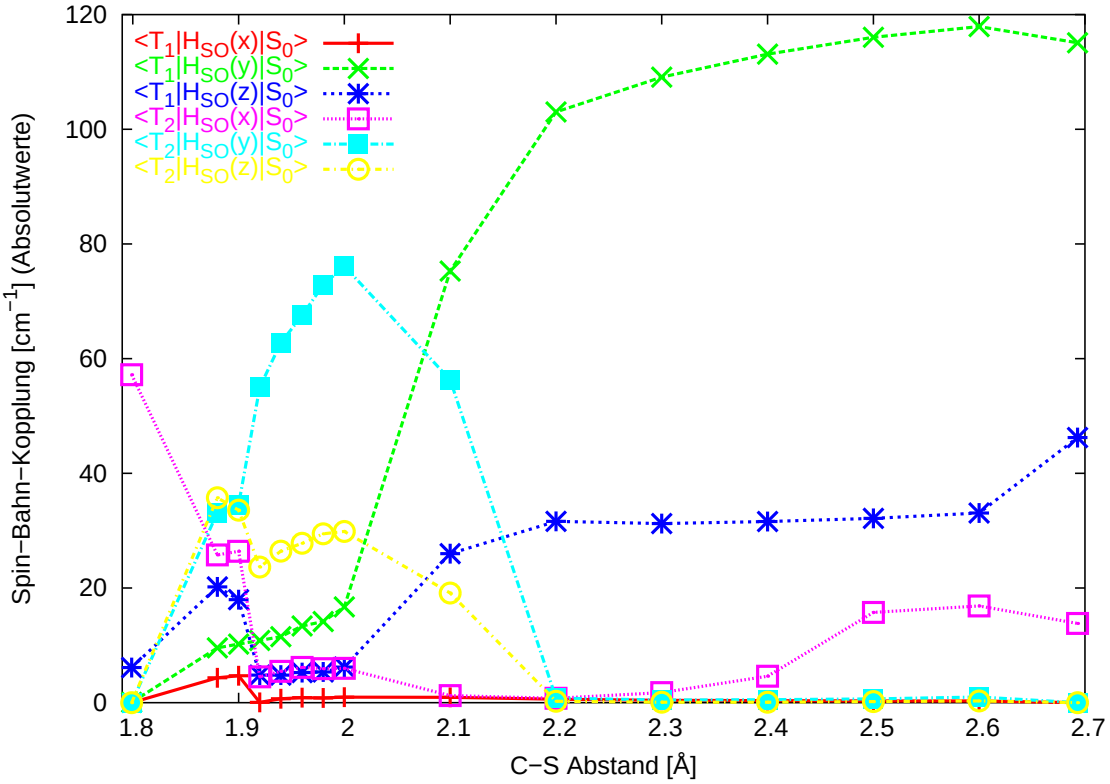


Abbildung 5.1: CMEP(S_1-S_3): SOME zwischen dem T_1-, bzw. T_2- und dem S_0-Zustand

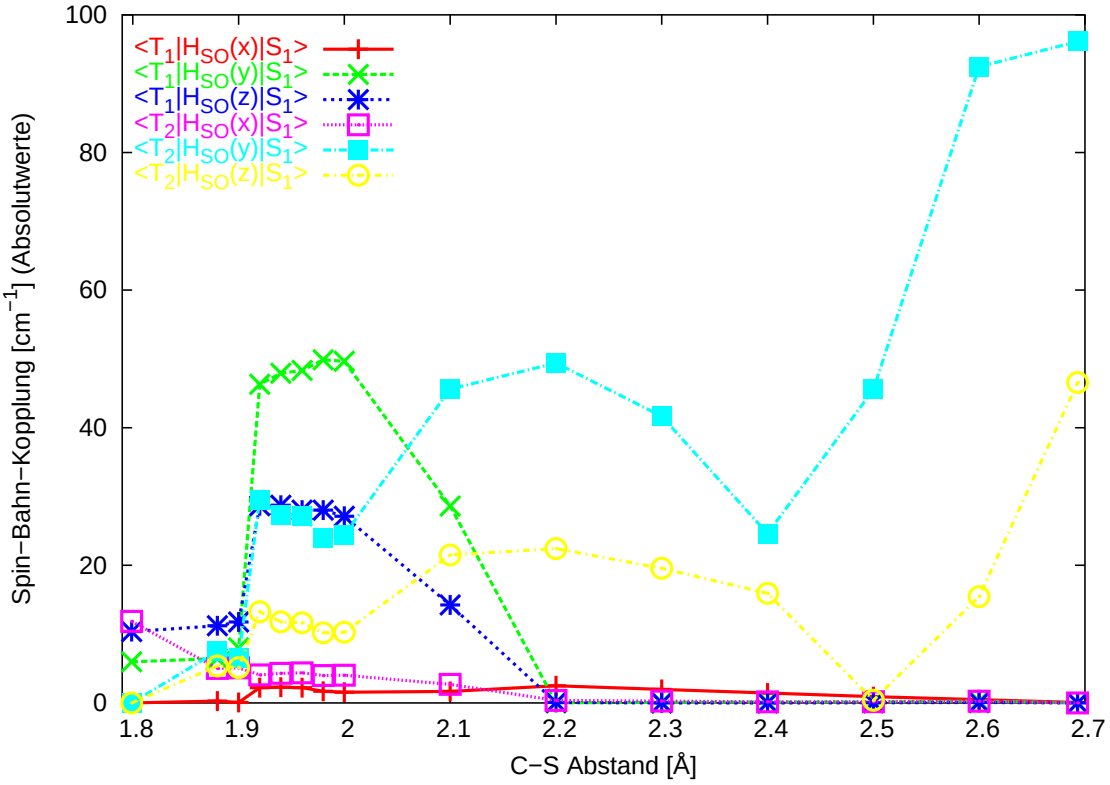


Abbildung 5.2: CMEP(S_1-S_3): SOME zwischen dem T_1-, bzw. T_2- und dem S_1-Zustand

Bahn-Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \sigma^*)/^1(\pi \rightarrow \sigma^*)$ resultiert in sehr kleinen Matrixelementen, welche mit Vergrößerung des C-S-Abstands verschwindend gering werden. Wie auch schon in *Abbildung 5.1* zeigt der Verlauf der Absolutwerte der $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ deutlich den Wechsel des Charakters zwischen den ersten beiden angeregten Triplettzuständen bei einem C-S-Abstand zwischen 2.00 und 2.10 Å. Bei letzterem zeigen die fast gleich großen Werte von $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ die starke Wechselwirkung zwischen den ersten beiden angeregten Triplettzuständen an. Große Matrixelemente zeigt die Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen der Form $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)/^1(\pi \rightarrow \sigma^*)$.

In *Abbildung 5.3* sind die drei kartesischen Komponenten der SOME zwischen dem T_1- und dem T_2-Zustand entlang des CMEP(S_1-S_3) dargestellt. Die Werte der $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(y)|\mathsf{T_2}\rangle$ sind hierbei ca. doppelt so groß, wie die Werte der $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(z)|\mathsf{T_2}\rangle$. Die $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(x)|\mathsf{T_2}\rangle$ zeigen durchgehend äußerst kleine Werte und werden im weiteren nicht diskutiert. Die Abbildung zeigt, dass die Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \pi^*)/^3(\pi \rightarrow \pi^*)$, wie sie von 1.799 bis 1.90 Å stattfindet, verschwindend gering ist. Betrachtet man die Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \pi^*)/^3(\pi \rightarrow \sigma^*)$, wie das von 1.92 bis 2.40 Å möglich ist, so ergeben sich an allen Punkten große Werte für die SOME. Der zuvor stets aufgefallene Wechsel des Charakters zwischen den ersten beiden angeregten Triplettzustaände zeigt hierbei keine Auswirkung auf die Matrixelemente. Noch größere Werte für die $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(y)|\mathsf{T_2}\rangle$ können von 2.50 bis 2.793 Å beobachtet werden. Hier wechselt der Charakter des zweiten angeregten Triplettzustands von $(\pi \rightarrow \pi^*)$ auf $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$, wodurch eine Kopplung von Zuständen der Form $^3(\pi \rightarrow \sigma^*)/^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ erfolgt.

Die gemachten Beobachtungen setzen sich auch bei den Werten der SOME entlang des CMEP(T_3-3.4 Å) fort. Die Berechnung der SOME erfolgte hierbei nur bis zum Schnittpunkt der Potentialflächen des ersten angeregten Trippletzustands und Singulettgrundzustands bei etwa 3.2 Å. Die nicht symmetrieverbotenen Komponenten von $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_0}\rangle$, $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{T_2}\rangle$ zeigen Werte, die über 100 cm^{-1} (y-Komponente), bzw. 40 cm^{-1} (z-Komponente) liegen und somit sehr groß sind.

Im Gegensatz zu den Spin-Bahn-Rechnungen an der experimentellen, sowie der in dieser Arbeit optimierten Grundzustandsgeometrie treten entlang des CMEP der Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen an allen Punkten große Matrixelemente auf, welche das schnelle ISC erklären können. Entlang des CMEP(S_1-S_3) waren im letzten Kapitel zwei Punkte ins Interesse gerückt, an denen sich die Potentialflächen des $\mathsf{S_1}$- und des $\mathsf{T_2}$-Zustandes sehr nahe kommen, bzw. durchschneiden. Es handelt sich hierbei um die Punkte bei einem C-S-Abstand von 1.92 Å und 2.20 Å. Die (y)- und (z)-Komponenten von $\langle \mathsf{T_2}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}|\mathsf{S_1}\rangle$ zeigen an diesen Punkten besonders große Werte.

Eine Lebensdauer für den strahlungslosen Zerfall des ersten angeregten Triplettzustands am Schnittpunkt mit dem Singulettgrundzustand kann nicht angegeben werden, die Berechnung hätte den Rahmen der Arbeit gesprengt. Jedoch kann auf Grund der sehr großen Matrixelemente $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(y)|\mathsf{S_0}\rangle$ und $\langle \mathsf{T_1}|\hat{\mathcal{H}}_{SO}(z)|\mathsf{S_0}\rangle$ ein sehr schneller Übergang vorausgesagt werden. Die Lebensdauer dieses strahlungslosen Übergangs im Vergleich zu der Hochtemperaturlebensdauer an der T_3-Geometrie mindestens fünf bis acht Größenordnungen schneller geschätzt werden.

Die Gleichung für die Berechnung der Gesammtlebensdauer $\tau_{Ges.}$ ist im folgenden angegeben:

$$\frac{1}{\tau_{Ges.}} = \sum_{i}^{Kanäle} \frac{1}{\tau_i} \tag{5.3}$$

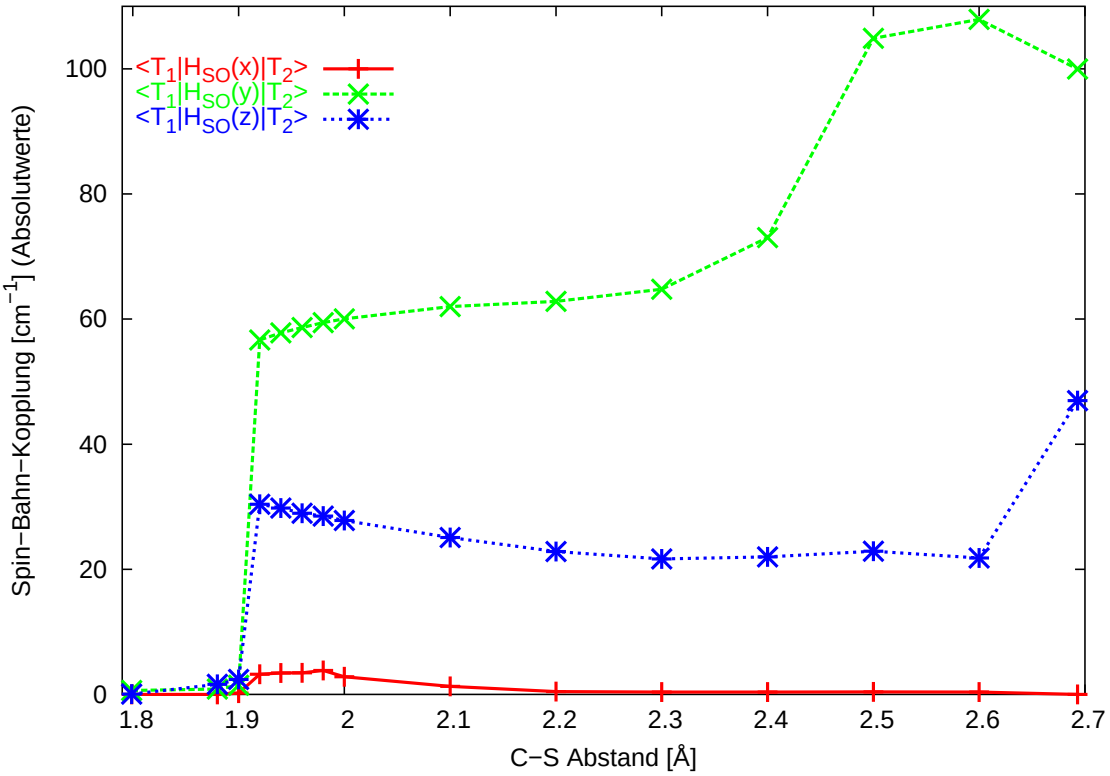


Abbildung 5.3: CMEP(S_1-S_3): SOME zwischen dem T_1- und dem T_2-Zustand

Tabelle 5.6: Ausgewählte SOME [cm^{-1}] *entlang des CMEP(T_3-3.4 Å).*

	T_3	**2.9**	**3.0**	**3.1**	**3.2**
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(x) \vert \mathsf{S}_0 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(y) \vert \mathsf{S}_0 \rangle$	116.85	–121.05	–121.85	–122.20	–122.42
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(z) \vert \mathsf{S}_0 \rangle$	45.00	–36.30	–38.48	–40.99	–43.91
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(x) \vert \mathsf{S}_1 \rangle$	0.18	–0.31	0.41	0.43	0.39
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(y) \vert \mathsf{S}_1 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(z) \vert \mathsf{S}_1 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(x) \vert \mathsf{S}_0 \rangle$	10.75	8.74	–6.83	–5.20	3.89
$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(y) \vert \mathsf{S}_0 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(z) \vert \mathsf{S}_0 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(x) \vert \mathsf{S}_1 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(y) \vert \mathsf{S}_1 \rangle$	–108.31	118.78	122.61	124.86	–126.18
$\langle \mathsf{T}_2 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(z) \vert \mathsf{S}_1 \rangle$	–46.72	32.57	37.45	42.16	–46.75
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(x) \vert \mathsf{T}_2 \rangle$	-	-	-	-	-
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(y) \vert \mathsf{T}_2 \rangle$	105.02	112.45	–114.06	–115.30	116.12
$\langle \mathsf{T}_1 \vert \hat{\mathcal{H}}_{SO}(z) \vert \mathsf{T}_2 \rangle$	44.83	31.02	–34.97	–39.07	43.21

Betrachtet man *Gl. 5.3* genauer, so erkennt man, dass der deutlich schnellere Schritt die Gesammtlebensdauer bestimmt. Ein Auftreten der sehr langlebigen Phosphoreszenz an der T_3-Geometrie wird somit durch den äußerst kurzlebigen strahlungslosen Zerfall weitgehend verhindert.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, war es die Motivation dieser Arbeit, eine Erklärung für die von Lehr *et al.* [1] gemachten Beobachtungen zu finden. Um dem Grund für die in der Zeitskala von Femtosekunden erfolgende Depopulation des ersten angeregten Singulettzustands näher zu kommen, wurden zuerst spinfreie Rechnungen durchgeführt, welche nach einem Relaxationspfad suchen. Abschließend erfolgte in weiteren Rechnungen die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

Spinfreie Rechnungen Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Geometrie des Singulettgrundzustands (*kurz:* S_0) auf DFT-Niveau mit dem *B3-LYP*-Funktional optimiert. Die gefundene Grundzustandsgeometrie[a], welche in Übereinstimmung mit dem Experiment C_{2v}-Symmetrie aufweist, stimmt exzellent mit den Ergebnissen bisheriger quantenchemischer Rechnungen vergleichbarer Qualität überein. Als ebenfalls exzellent kann die Übereinstimmung der optimierten Stuktur mit den experimentellen Werten beschrieben werden. Einziger Schwachpunkt bleibt die Vorhersage des C-S-Abstands, welche etwas zu groß ausfällt. Folgerichtig erfolgt auch eine etwas zu spitze Voraussage des C-S-C-Bindungswinkels.
Eine Berechnung der vertikalen Anregungsenergie an der S_0-Geometrie auf DFT/MRCI-Niveau führen zu dem ausschnittsweise in *Tabelle 6.1* gezeigten Spektrum. In Übereinstimmung mit vorangegangenen quantenchemischen Rechnungen werden unterhalb des ersten angereten Singulettzustands (*kurz:* S_1) die ersten beiden angeregten Triplettzustände gefunden. Der erste angeregte Triplettzustand in B_2-Symmetrie wird von der HOMO-LUMO-Anregung, welche ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Charakter aufweist, dominiert. In der Singulettmannigfaltigkeit handelt es sich bei dem korrespondierenden Zustand um den zweiten angeregten Singulettzustand. Der erste angeregte Singulettzustand, in A_1-Symmetrie, zeigt Multikonfigurationscharakter. Er geht aus der negativen Linearkombination der (HOMO-1)-LUMO-Anregung mit der HOMO-(LUMO+1)-Anregung, beide mit ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Charakter, hervor. Die positive Linearkombination der beiden Anregungen wird als dreizehnter angeregter Singulettzustand gefunden. Bei dem zu S_1 korrespondierenden Zustand der Triplettmannigfaltigkeit handelt es sich um den zweiten angregten Triplettzustand. Zwischen dem zweiten und dem dritten angeregten Singulettzustand liegen drei angeregte Triplettzustände. Der dritte angeregte Singulettzustand zeigt, ebenso wie der dritte angeregte Triplettzustand, eine Anregung mit ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Charakter aus dem HOMO in B_1-Symmetrie.
Anschließend an die Optimierung der Geometrie des Singulettgrundzustands wurden die Geometrien der ersten drei angegregten Singulett-, sowie Triplettzustände optimiert. Die Nomen-

[a] Alle hier getätigten Aussagen beziehen sich auf die Ergebnisse des TZVPP+Rydberg-Basissatzes

klatur dieser Geometrien bezieht sich auf die Reihenfolge der elektronischen Anregungsenergien an der Grundzustandsgeometrie. Die Geometrieoptimierung der angeregten Zustände erfolgte auf TDDFT-Niveau mit dem *B3-LYP*-Funktional. Beim ersten und dritten angeregten Triplettzustand war eine Optimierung auf TDDFT-Niveau nicht möglich, sie erfolgte hier auf UDFT-Niveau. Alle optimierten Geometrien angeregter Zustände bilden Minima auf der Potentialfläche des ersten angeregten Zustands ihrer Multiplizität aus. An der S_1- und der S_3-Geometrie tritt das Problem auf, dass die Potentialkurven der TDDFT-Rechnungen und der DFT/MRCI-Rechnungen ein unterschiedliches Minimum zeigen. Da eine Vertauschung der Reigenfolge von elektronischen Zuständen zwischen den Rechnungen auf TDDFT- und DFT/MRCI-Niveau ausgeschlossen werden konnte, wird das Problem als ein Artefakt der TDDFT-Rechnungen mit dem *B3-LYP*-Funktional interpretiert.
Einige ausgewählte vertikale und die verfügbaren adiabatischen Singulett- und Triplettanregungsenergien des Thiophenmoleküls sind in *Tabelle 6.1* mit den entsprechenden experimentellen Daten verglichen. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Werten ist, soweit Aussagen getroffen werden können, exzellent. Die teilweise angegebenen zweiten Werte für die adiabatischen Anregungsenergien an der S_1- und der S_3-Geometrie resultieren aus dem oben angesprochenen Problem.

Im zweiten Teil der spinfreien Betrachtungen wurde nach einem Relaxationsweg auf der niedrigsten angeregten Singulettpotentialfläche gesucht. Die Constrained Minimum Energie Path Rechnungen (*kurz: CMEP*) erfolgten hierbei ausgehend vom Minimum der S_1-Geometrie in das Minimum der S_3-Geometrie. Als Reaktionskoordinate dient die Vergrößerung einer der beiden C-S-Abstände. Die beschränkten Geometrieoptimierungen erfolgten auf TDDFT-Niveau mit dem *B3-LYP*-Funktional. In Anschluss daran wurde die Dissoziation der C-S-Bindung bis zu dem Punkt weiterverfolgt, an dem ein Schnitt zwischen den Potentialflächen des Singulettgrundzustands und des ersten angeregten Singulett-, bzw. Triplettzustands erfolgt ist. Die erneut durch den C-S-Abstand beschränkten Geometrieoptimierungen erfolgten auf der niedrigsten Triplettpotentialfläche auf UDFT-Niveau unter Verwendung des *B3-LYP*-Funktionals.

Tabelle 6.2: CMEP: Zusammenfassung relevanter Ergebnisse aus dem 4. Kapitel. Es wird der jeweilige Charakter der Wellenfunktion angegeben.

	Charakter der Wellenfunktion												
	1.799	1.88	1.90	1.92	1.96	2.00	2.10	2.20	2.30	2.40	2.50	3.00	3.40
S_0	*Grundzustand (GZ)*												
S_1	$(\pi \rightarrow \pi^*)$			$(\pi \rightarrow \sigma*)$									
T_1	$(\pi \rightarrow \pi^*)$						$(\pi \rightarrow \sigma^*)$						
T_2	$(\pi \rightarrow \pi^*)$			$(\pi \rightarrow \sigma*)$			$(\pi \rightarrow \pi^*)$				$(\sigma \rightarrow \sigma^*)$		

Die Anregungsenergien des Singulettgrundzustands und des ersten angeregten Singulettzustands, sowie des ersten und zweiten angeregten Triplettzustands sind in *Abbildung 6.1* gezeigt. Der jeweilige Charakter der Wellenfunktion auf diesen Potentialflächen ist in *Tabelle 6.2* aufgelistet. Die Potentialfäche des ersten angeregten Singulettzustands zeigt auf dem gewählten Relaxationspfad nur eine extrem kleine Barriere von 0.04 eV, welche einfach überwunden werden kann. Entlang des CMEP rücken vier Punkte besonders ins Interesse. Es handelt sich hierbei zum einen um die Punkte bei einem C-S-Abstand von 1.92 Å und 2.20 Å, an denen sich die Potentialflächen des S_1- und des T_2-Zustandes sehr nahe kommen, bzw. durchschneiden. Zum anderen handelt es sich um die Schnittpunkte der Potentialfläche des

Tabelle 6.1: Ausgewählte vertikale und die verfügbaren adiabatischen Singulett- und Triplett-Anregungsenergien [eV] *des Thiophenmoleküls im Vergleich mit dem Experiment (TZV-PP+Rydberg). Es wird darauf hingewiesen, dass die optimierten Geometrien angeregter Zustände Minima auf der Potentialfläche des ersten angeregten Zustands ihrer Multiplizität ausbilden.*

		Energie			
		DFT/MRCI		**Exp. Werte**	
Zustand		*vertikal*	*adiabatisch*	*0-0-Übergang*	*Bandenmaximum*
S_0	1^1A_1	0.00			
S_1	2^1A_1	5.39	5.16, 5.12[b]	5.16[cde],	5.43[f], 5.26[g]
S_2	1^1B_2	5.54	5.05		5.52[h], 5.61[f], 5.64[g]
S_3	1^1B_1	5.86	3.81, 3.77		
S_4	1^1A_2	5.88	-		
S_5	2^1A_2	6.10	-		
⋮	⋮	⋮			
S_{13}	3^1A_1	7.18	-	6.76[d], 6.6[e]	
⋮	⋮	⋮			
S_{18}	4^1B_2	7.60	-		
T_1	1^3B_2	3.53	3.17	3.15[i], 3.44[j]	3.75[k],3.74[l]
T_2	1^3A_1	4.35	3.74		4.38[f],4.62[k],4.62[l], 4.38[m]
T_3	1^3B_1	5.65	3.52		
T_4	1^3A_2	5.77	-		
T_5	2^3A_2	5.80	-		

[b] Ist eine zweite adiabatische Anregungsenergie angegeben, handelt es sich bei der zweiten, niederenergetischeren Anregungsenergie um den Wert an der optimierten Geometrie des korrespondierenden Triplettzustands
[c] Femtosekunden-Multiphotonenionisationsspektrum[1]; 0-0-Übergang
[d] Absorption[15]; 0-0-Übergang
[e] Absorption[41]; Bandenursprung
[f] Elektronenenergieverlustspektroskopie[40]; Bandenmaximum
[g] Magnetischer Circulardichroismus[42]
[h] Absorption[15]; Bandenmaximum
[i] Elektronenstoß[43]; Bandenursprung
[j] Phosphoreszenz[18]; 0-0-Übergang
[k] Elektronenstoß[43]; Bandenmaximum
[l] Elektronenenergieverlustspektroskopie[15]; Bandenmaximum
[m] Photoelektronenspektroskopie[44]

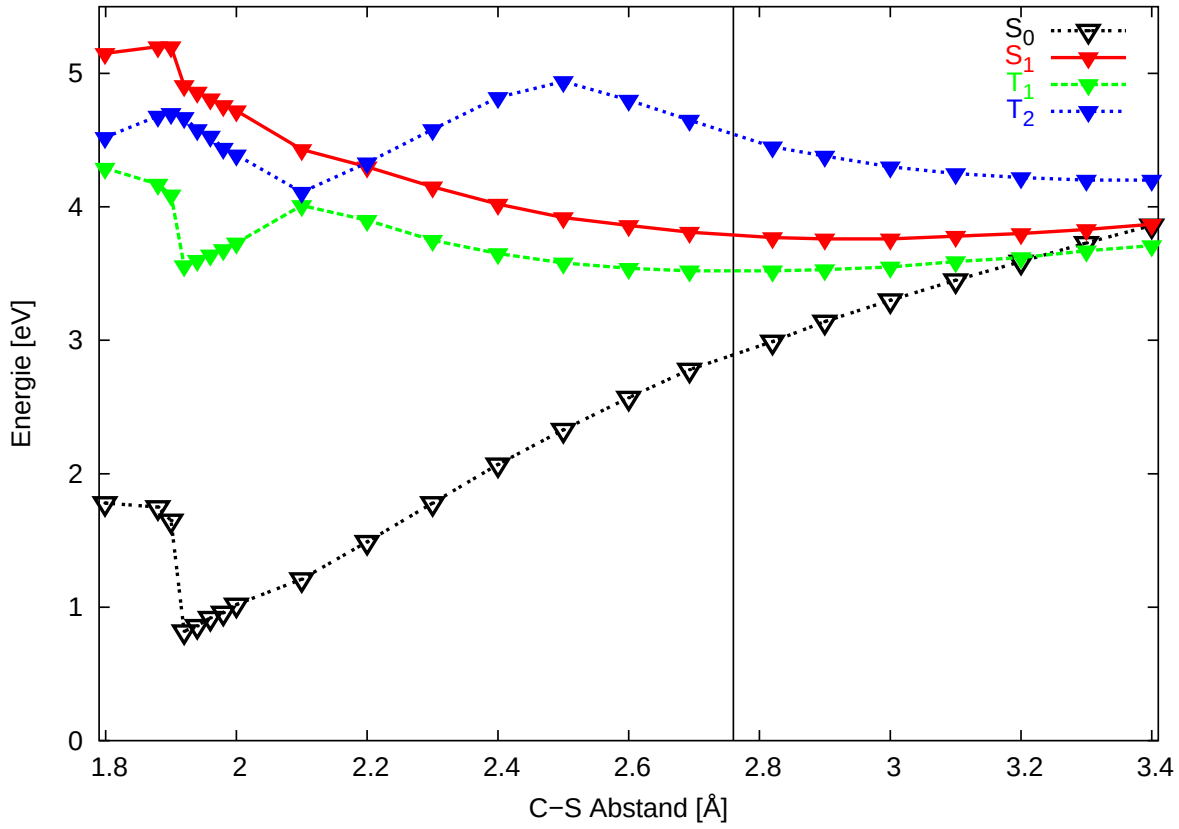


Abbildung 6.1: CMEP: Anregungsenergien des Singulettgrundzustands und des ersten angeregten Singulettzustands, sowie des ersten und zweiten angeregten Triplettzustands. Links der Begrenzungslinie wurde auf der ersten angeregten Singulettpotentialfläche optimiert, recht der Bergenzunglinie erfolgte die Optimierung auf der ersten angeregten Triplettpotentialfläche.

Singulettgrundzustands mit der des ersten angeregten Singulett-, bzw. Triplettzustands.

Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung Im Zuge der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erfolgten zum einen Berechnungen der Phosphoreszenzraten an zwei verschiedenen Geometrien, zum anderen wurden entlang des oben erwähnten CMEP Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente ermittelt.
Bei den beiden Geometrien, an welchen mittels Spin-Bahn-CI Phosphoreszenzraten berechnet wurden, handelt es sich um die T_1-Geometrie und die T_3-Geometrie. Die Hochtemperaturmittel der Lebensdauer des ($\mathsf{S_0} \rightarrow \mathsf{T_1}$)-Übergangs der untersuchten Geometrien liegt in der Größenordnung von 10^{-1} s, verläuft also sehr langsam.
Die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente (*kurz:* SOME) wurden mittels quasientarteter Störungstheorie berechnet. Im Gegensatz zu den SOME an der Grundzustandsgeometrie tritt eine große Kopplung auf. Die oben ins Interesse gefallenen vier Punkte entlang des CMEP stechen auch hier hervor.

Eine Aussage über das exakte Relaxationsverhalten des Thiophenmoleküls aus dem ersten angeregten Singulettzustand können letztendlich nur dynamische Untersuchungen erbringen. Dennoch ist es auf der Basis der hier erfolgten Rechnungen möglich, abschließend drei verschiedene, plausible Relaxationspfade anzugeben. Allen drei Pfaden liegt die Tatsache zugrunde, dass die Barriere für die Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen sehr flach ist und kein Hindernis dastellt. Dies wird experimentell durch das Fehlen der Fluoreszenz, sowie die von Lehr *et al.* gemachten Beobachtungen bestätigt.

- Jenseits der Barriere kann das System entlang der Potentialfläche des ersten angegregten Singulettzustands relaxieren. An der Durchschneidung der Potentialhyperflächen des ersten angeregten Singulettzustands und des Singulettgrundzustands erfolgt ein sehr schneller, strahlungsloser Zerfall in den Singulettgrundzustand.

- Jenseits der Barriere kann, dank der großen Spin-Bahn-Kopplngsmatrixelemente, ein schnelles Intersystemcrossing erfolgen. An Schnittpunkt der Potentialflächen der ersten beiden angreregten Triplettzustände bei 2.1 Å, kann das System zwei verschiedenen Relaxationswegen folgen:

  - Das System kann auf der ersten angeregten Triplettpotentialfläche entlang des CMEP relaxieren. An der Durchschneidung der Potentialhyperflächen des ersten angeregten Triplettzustands und des Singulettgrundzustands erfolgt ein sehr schneller, strahlungsloser Zerfall in den Singulettgrundzustand. Der lumineszente Zerfall durch Phosphoreszenz an der T_3-Geometrie kann auf Grund der langen Lebensdauer als äußerst unwarscheinlich angesehen werden,
  - Das System kann auf einem hier nicht näher untersuchten Relaxationspfad in das Minimum der T_1-Geometrie laufen. Von dort erfolgt der lumineszente Zerfall durch Phosphoreszenz, welcher eine sehr lange Lebensdauer zeigt. Ein effizienter strahlungsloser Zerfall in den Singulettgrundzustand wird auf Grund der kleinen SOME und des großen Abstands der beiden beteiligten Potentialflächen nicht erwartet.

Anhang A

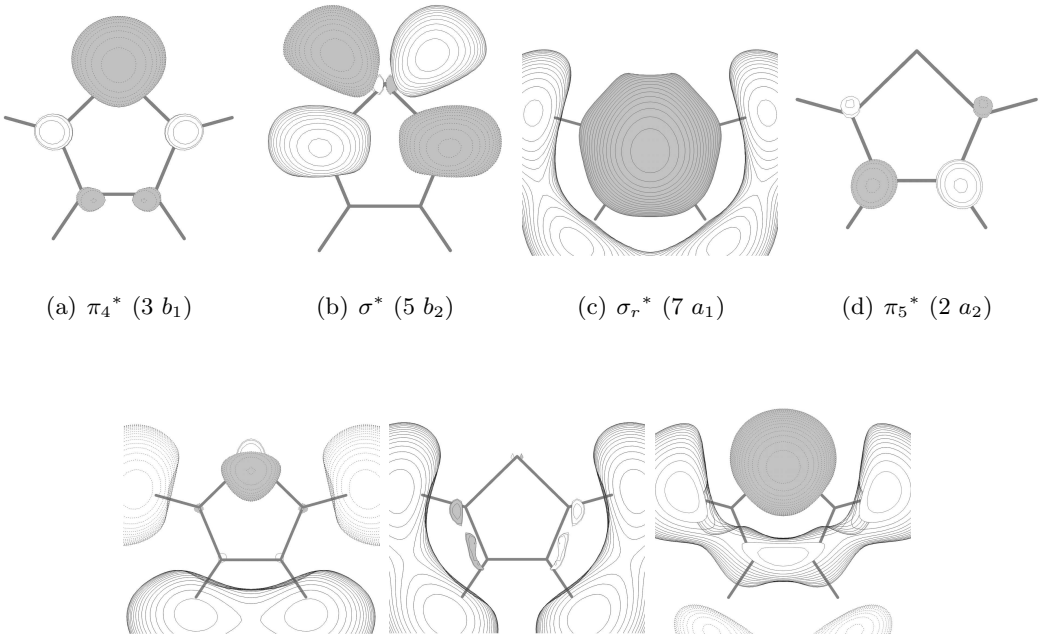
Daten der Rechnungen

Tabelle A.1: S_0: Orbitalenergien ausgewählter Orbitale (BH-LYP/TZVP)

Orbital	**Energie [a.u.]**	**Energie [eV]**	**Besetzung**
σ' (4 b_2)	-0.4492	-12.22	2
π_1 (1 b_1)	-0.4425	-12.04	2
σ (6 a_1)	-0.4033	-10.97	2
π_2 (2 b_1)	-0.2985	-8.12	2
π_3 (1 a_2)	-0.2847	-7.75	2
${\pi_4}^*$ (3 b_1)	0.0203	0.55	0
σ^* (5 b_2)	0.0736	2.00	0
${\sigma_r}^*$ (7 a_1)	0.0920	2.50	0
${\pi_5}^*$ (2 a_2)	0.0976	2.66	0
${\sigma_s}^*$ (8 a_1)	0.1217	3.31	0
${\sigma_t}^*$ (6 b_2)	0.1239	3.37	0
${\sigma_u}^*$ (9 a_1)	0.1362	3.71	0

Tabelle A.2: S_0: Orbitalenergien ausgewählter Orbitale (BH-LYP/TZVPP+Rydberg)

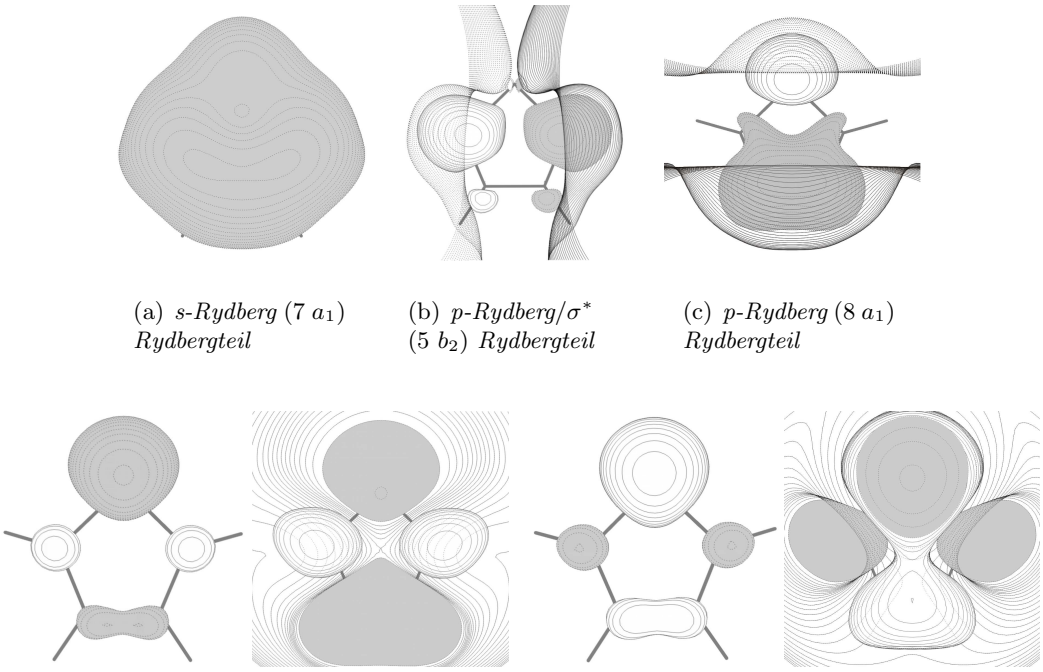
Orbital	**Energie [a.u.]**	**Energie [eV]**	**Besetzung**
π_1 (1 b_1)	-0.4446	-12.04	2
σ (6 a_1)	-0.4018	-10.97	2
π_2 (2 b_1)	-0.2980	-8.12	2
π_3 (1 a_2)	-0.2841	-7.75	2
s-Rydberg (7 a_1)	0.0072	0.19	0
p-Rydberg (5 b_2)	0.0134	0.37	0
p-Rydberg/σ^* (8 a_1)	0.0172	0.47	0
${\pi_{4a}}^*$ (3 b_1)	0.0194	0.55	0
${\pi_{4b}}^*$ (4 b_1)	0.0230	0.55	0
d-Rydberg/σ^* (6 b_2)	0.0365	0.99	0
d-Rydberg (9 a_1)	0.0370	1.00	0
Rydberg (10 a_1)	0.0414	1.13	0
p-Rydberg/π^* (2 a_2)	0.0432	1.17	0
d-Rydberg/π^* (5 b_1)	0.0443	1.12	0
σ^* (7 b_2)	0.0860	2.34	0
${\pi_5}^*$ (3 a_2)	0.0953	2.59	0
${\sigma_r}^*$ (11 a_1)	0.1341	3.65	0
${\sigma_s}^*$ (12 a_1)	0.1403	3.82	0



(a) $\pi_4{}^*$ (3 b_1) (b) σ^* (5 b_2) (c) $\sigma_r{}^*$ (7 a_1) (d) $\pi_5{}^*$ (2 a_2)

(e) $\sigma_s{}^*$ (8 a_1) (f) $\sigma_t{}^*$ (6 b_2) (g) $\sigma_u{}^*$ (9 a_1)

Abbildung A.1: Virtuelle Orbitale der Grundzustandsgeometrie (TZVP)



(a) *s-Rydberg* (7 a_1) *Rydbergteil*

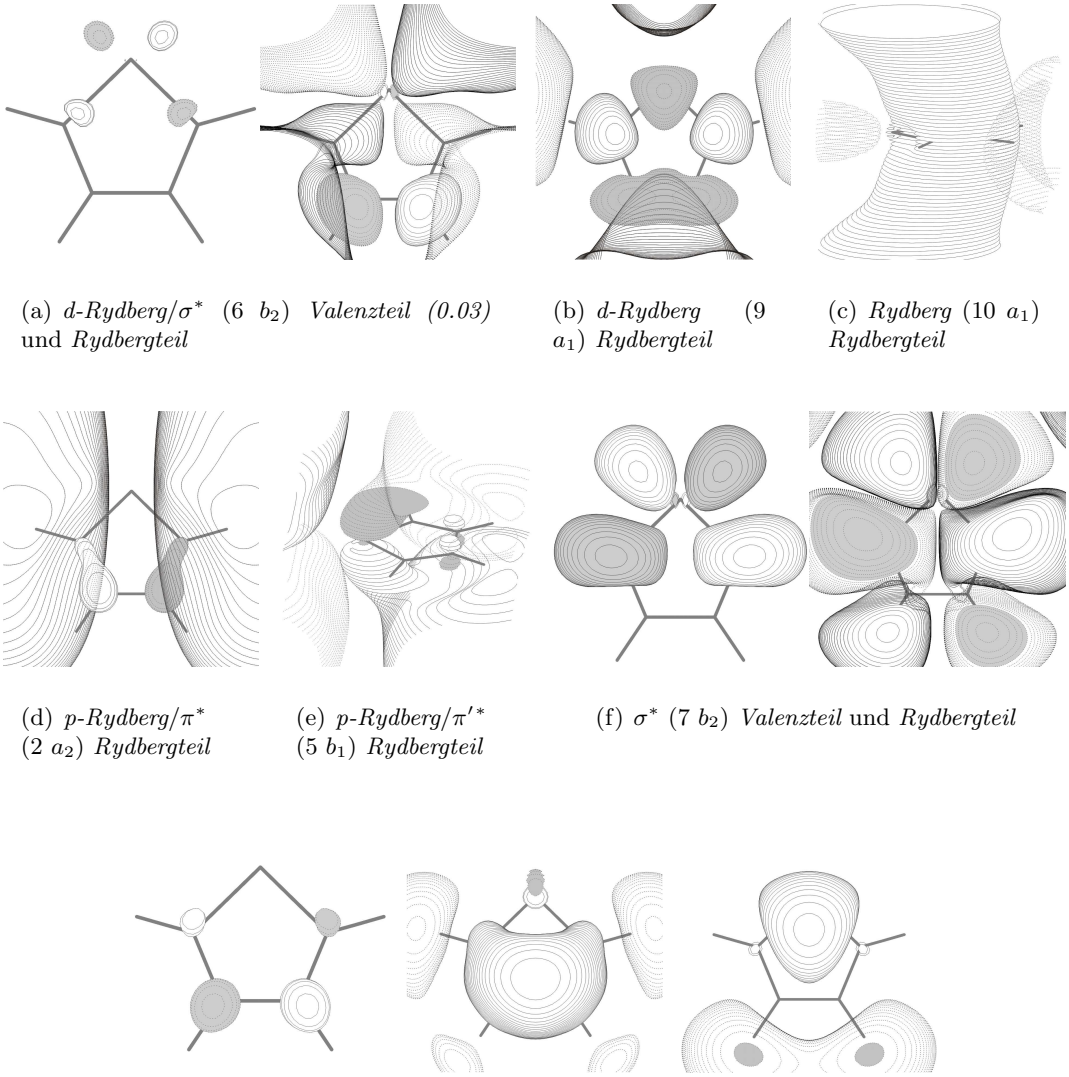
(b) *p-Rydberg*/σ^* (5 b_2) *Rydbergteil*

(c) *p-Rydberg* (8 a_1) *Rydbergteil*

(d) $\pi_{4a}{}^*$ (3 b_1) *Valenzteil (0.03)* und *Rydbergteil*

(e) $\pi_{4b}{}^*$ (4 b_1) *Valenzteil (0.03)* und *Rydbergteil*

Abbildung A.2: Virtuelle Orbitale der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg)



(a) *d-Rydberg/σ^** (6 b_2) *Valenzteil (0.03)* und *Rydbergteil*

(b) *d-Rydberg* (9 a_1) *Rydbergteil*

(c) *Rydberg* (10 a_1) *Rydbergteil*

(d) *p-Rydberg/π^** (2 a_2) *Rydbergteil*

(e) *p-Rydberg/π'^** (5 b_1) *Rydbergteil*

(f) σ^* (7 b_2) *Valenzteil* und *Rydbergteil*

(g) ${\pi_5}^*$ (3 a_2) *Valenzteil*

(h) ${\sigma_r}^*$ (11 a_1) *Valenzteil*

(i) ${\sigma_s}^*$ (11 a_1) *Valenzteil*

Abbildung A.3: Virtuelle Orbitale der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg) - Fortsetzung

Tabelle A.3: Dominierende Anregung(en) [%] und Änderung der r^2-Werte [a_0^2] an der Grundzustandsgeometrie (TZVP)

Zustand	**Dominierende Anregung(en)**	r^2**-Wert**
1^1A_1	(97.8) *Grundzustand*	0.0
2^1A_1	(74.8) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (13.5) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-2.0
3^1A_1	(43.6) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (16.8) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$	-3.2
	(14.1) *Doppelan.*, (12.0) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$	
4^1A_1	(41.3) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$, (31.4) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-3.8
	(10.3) *Doppelan.*, (5.4) *Doppelan.*	
5^1A_1	(49.8) *Doppelan.*, (14.4) *Doppelan.*, (11.9) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$	-3.8
6^1A_1	(26.6) $\sigma' \rightarrow \sigma^*$, (22.7) *Doppelan.*	-6.7
	(18.4) $\sigma \rightarrow \sigma_s{}^*$, (10.6) $\sigma \rightarrow \sigma_u{}^*$, (8.6) $\sigma \rightarrow \sigma_r{}^*$	
1^1A_2	(87.5) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	-3.6
2^1A_2	(90.7) $\pi_3 \rightarrow \sigma_r{}^*$	-23.7
3^1A_2	(56.6) $\pi_3 \rightarrow \sigma_s{}^*$, (27.5) $\pi_3 \rightarrow \sigma_u{}^*$	-8.5
4^1A_2	(60.9) $\pi_3 \rightarrow \sigma_u{}^*$, (27.3) $\pi_3 \rightarrow \sigma_s{}^*$	-24.7
5^1A_2	(85.0) $\sigma' \rightarrow \pi_4{}^*$	-1.2
1^1B_1	(84.8) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$	-3.8
2^1B_1	(83.4) $\pi_2 \rightarrow \sigma_r{}^*$	-13.3
3^1B_1	(40.8) $\pi_2 \rightarrow \sigma_r{}^*$, (41.7) $\sigma \rightarrow \pi_4{}^*$	-12.9
4^1B_1	(51.7) $\pi_2 \rightarrow \sigma_s{}^*$, (24.4) $\pi_2 \rightarrow \sigma_u{}^*$, (10.9) $\sigma \rightarrow \pi_4{}^*$	-9.5
5^1B_1	(68.6) $\pi_3 \rightarrow \sigma_t{}^*$, (8.8) $\pi_2 \rightarrow sigma^*$	-24.8
1^1B_2	(89.2) $\pi_3 \rightarrow \pi_4{}^*$	-2.4
2^1B_2	(83.4) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$	-4.2
3^1B_2	(83.8) *Doppelan.*	-3.5
4^1B_2	(77.9) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-3.1
5^1B_2	(66.9) $\pi_1 \rightarrow \pi_5{}^*$, (9.0) *Doppelan.*	-5.6
1^3A_1	(86.7) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$, (9.0) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-0.3
2^3A_1	(72.4) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (12.4) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$, (10.6) $\pi_2 \rightarrow \pi_4{}^*$	-2.1
3^3A_1	(74.7) $\pi_1 \rightarrow \pi_4{}^*$, (13.1) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-2.4
4^3A_1	(70.1) $\sigma' \rightarrow \sigma^*$, (8.9) $\sigma \rightarrow \sigma_s{}^*$	-2.1
5^3A_1	(31.8) $\sigma \rightarrow \sigma_s{}^*$, (22.3) $\sigma \rightarrow \sigma_u{}^*$	-9.6
	(20.9) $\sigma \rightarrow \sigma_r{}^*$, (11.4) $\sigma' \rightarrow \sigma^*$	
1^3A_2	(87.0) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	-2.4
2^3A_2	(78.7) $\pi_3 \rightarrow \sigma_r{}^*$, (12.0) $\pi_3 \rightarrow \sigma_s{}^*$	-20.1
3^3A_2	(48.6) $\pi_3 \rightarrow \sigma_s{}^*$, (25.5) $\pi_3 \rightarrow \sigma_u{}^*$, (13.3) $\pi_3 \rightarrow \sigma_r{}^*$	-9.3
4^3A_2	(58.0) $\pi_3 \rightarrow \sigma_u{}^*$, (24.5) $\pi_3 \rightarrow \sigma_s{}^*$	-22.0
5^3A_2	(82.8) $\sigma' \rightarrow \pi_4{}^*$, (6.9) $\sigma \rightarrow \pi_5{}^*$	0.1
1^3B_1	(87.5) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$	-2.5
2^3B_1	(91.9) $\sigma \rightarrow \pi_4{}^*$	0.3
3^3B_1	(40.0) $\pi_2 \rightarrow \sigma_s{}^*$, (15.7)$\pi_2 \rightarrow \sigma_r{}^*$, (18.8) $\pi_2 \rightarrow \sigma_u{}^*$	-12.5
4^3B_1	(53.4) $\pi_2 \rightarrow \sigma_r{}^*$,(15.7) $\pi_2 \rightarrow \sigma_s{}^*$,	-17.6
	(10.4) $\pi_3 \rightarrow \sigma_t{}^*$,(9.6) $\pi_2 \rightarrow \sigma_u{}^*$	
5^3B_1	(65.9) $\pi_3 \rightarrow \sigma_t{}^*$, (12.6) $\pi_2 \rightarrow \sigma_r{}^*$, (11.1) $\pi_3 \rightarrow \sigma_v{}^*$	-23.7
1^3B_2	(93.3) $\pi_3 \rightarrow \pi_4{}^*$	0.0
2^3B_2	(85.4) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$	-1.9
3^3B_2	(85.0) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	-0.8
4^3B_2	(51.7) $\pi_1 \rightarrow \pi_5{}^*$, (13.2) *Doppelan.*, (10.9) *Doppelan.*	-3.4
5^3B_2	(71.2) *Doppelan.*, (14.7) $\pi_1 \rightarrow \pi_5{}^*$	-3.1

Tabelle A.4: Singulett- und Triplett-Anregungsenergien [eV], *Dipolmomente* [Debye] *und Oszillatorenstärke an der Grundzustandsgeometrie (TZVP)*

Zustand		**DFT/MRCI Energie**	**Dipol-moment**	**Oszillatoren-stärke**	**Charakter der Anregung**
S_0	1^1A_1	0.00	0.63	0.0000	*Grundzustand*
S_1	2^1A_1	5.56	0.23	0.1038	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_2	1^1B_2	5.83	0.30	0.1207	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_3	1^1B_1	6.04	3.94	0.0001	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_4	1^1A_2	6.25	3.15	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_5	3^1A_1	7.28	0.48	0.2791	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_6	2^1A_2	7.39	2.15	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_7	3^1A_2	7.64	2.08	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_8	2^1B_2	7.71	2.24	0.1430	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_9	2^1B_1	7.79	2.61	0.0014	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_{10}	3^1B_1	7.83	2.22	0.0081	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_{11}	4^1B_1	8.22	1.27	0.0001	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_{12}	5^1B_1	8.31	0.03	0.0108	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_{13}	4^1A_1	8.54	0.72	0.3373	$\sigma \rightarrow \pi^*$
S_{14}	4^1A_2	8.60	1.58	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_{15}	5^1A_2	8.83	0.36	0.0000	$\sigma \rightarrow \pi^*$
S_{16}	3^1B_2	9.39	1.21	0.0024	*Doppelanregung*
S_{17}	4^1B_2	9.62	1.74	0.4255	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
S_{18}	5^1A_1	10.10	1.40	0.0199	*Doppelanregung*
S_{19}	6^1A_1	10.51	1.14	0.0133	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
S_{20}	5^1B_2	10.53	1.68	0.0042	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_1	1^3B_2	3.75	1.42	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_2	1^3A_1	4.58	0.71	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_3	1^3B_1	5.83	4.29	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_4	1^3A_2	5.93	2.95	0.0053	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_5	2^3A_1	5.96	1.92	0.0006	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_6	2^3B_2	6.48	1.22	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_7	2^3A_2	7.22	0.94	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_8	3^3A_2	7.44	1.32	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_9	2^3B_1	7.46	1.77	0.0000	$\sigma \rightarrow \pi^*$
T_{10}	3^3B_1	7.61	0.91	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_{11}	4^3B_1	7.74	1.51	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_{12}	3^3B_2	7.90	1.03	0.0000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
T_{13}	3^3A_1	8.17	0.09	0.1155	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_{14}	5^3B_1	8.19	0.28	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_{15}	4^3A_2	8.45	1.65	0.0004	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_{16}	5^3A_2	8.55	0.58	0.0001	$\sigma \rightarrow \pi^*$
T_{17}	4^3A_1	9.49	2.93	0.0003	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
T_{18}	4^3B_2	9.51	1.42	0.0006	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_{19}	5^3A_1	10.18	0.40	0.0000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
T_{20}	5^3B_2	10.27	0.27	0.1316	*Doppelanregung*

Tabelle A.5: Dominierende Anregung(en) [%] *und Änderung der* r^2*-Werte* [a_0^2] *an der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg)*

Zustand	Dominierende Anregung(en)	r^2-Wert
1^1A_1	(98.4) *Grundzustand*	0.0
2^1A_1	(41.2) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (35.9) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (12.5) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-2.4
3^1A_1	(31.2) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (31.2)$\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (7.5) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\pi^*$,	-38.7
	(4.8) $\pi_1 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (4.7) $\pi_1 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (3.3) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	
4^1A_1	(45.5) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (17.3) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\pi^*$,	-83.4
	(16.5) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (6.3) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	
5^1A_1	(69.2) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\pi^*$, (7.0) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-89.3
6^1A_1	(90.2) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$ -123.8	
1^1A_2	(91.3) $\pi_2 \rightarrow s-Ryd.$	-56.7
2^1A_2	(54.7) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$, (26.2) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$, (12.4) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$	-19.6
3^1A_2	(86.7) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd.$	-96.3
4^1A_2	(57.8) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd.$, (14.7) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$, (14.7) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$,	-79.3
	(5.7) $\pi_3 \rightarrow \sigma_r{}^*$, (86.7) $\pi_3 \rightarrow Ryd.$	
5^1A_2	(44.0) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$, (22.3) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd.$,	-83.4
	(15.6) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$, (5.3) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	
1^1B_1	(48.0) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$, (34.3)$\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$,(9.6) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$	-25.3
2^1B_1	(86.7) $\pi_2 \rightarrow s-Ryd.$	-57.5
3^1B_1	(47.8) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$, (26.4) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$, (10.2) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$	-75.6
4^1B_1	(88.3) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd.$	-96.6
5^1B_1	(68.8) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd.$, (7.8) $\sigma \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (7.5) $\sigma \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	-67.4
1^1B_2	(46.6) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (44.3) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$	-2.4
2^1B_2	(43.8) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (43.8) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (8.2) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd.$	-99.0
3^1B_2	(73.7) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$, (11.3) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$, (5.1) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (2.8) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	-108.7
4^1B_2	(51.7) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$, (21.9) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd./\pi^*$, (13.7) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$	-38.7
5^1B_2	(72.7) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd./\pi^*$, (20.2)$\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$	-93.4
1^3A_1	(46.4) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (43.3)$\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (6.5) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$	-0.2
2^3A_1	(73.7) $\pi_3 \rightarrow \pi_5{}^*$, (6.5)$\pi_1 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (6.1) $\pi_1 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$,	-2.1
	(4.0) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (3.7) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	
3^3A_1	(44.9) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (43.0) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (4.9) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$	-99.2
4^3A_1	(7.5) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\pi^*$	-103.9
5^3A_1	(88.9) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$, (2.9) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (2.0) $\pi_2 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	-117.7
1^3A_2	(74.3) $\pi_2 \rightarrow s-Ryd.$, (11.5) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$	-46.1
2^3A_2	(49.7) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$, (17.7) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$,	-20.5
	(16.5) $\pi_2 \rightarrow s-Ryd.$, (8.4) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$	
3^3A_2	(85.7) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd.$	-93.2
4^3A_2	(69.1) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd.$, (10.7) $\pi_3 \rightarrow \sigma_r{}^*$	-68.9
	(5.2) $\pi_3 \rightarrow Ryd.$, (4.5) $\pi_3 \rightarrow \sigma_s{}^*$	
5^3A_2	(59.7) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$, (17.2) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$,	-84.2
	(5.4) $\pi_2 \rightarrow \sigma^*$, (5.2) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd.$	
1^3B_1	(54.9) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$, (27.1) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$, (10.4) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$	-17.6
2^3B_1	(84.6) $\pi_2 \rightarrow s-Ryd.$	-55.9
3^3B_1	(52.3) $\pi_3 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$, (21.6) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$,	-76.1
	(7.9) $\pi_2 \rightarrow s-Ryd.$, (7.8) $\pi_3 \rightarrow \sigma^*$	
4^3B_1	(85.7) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd.$	-92.0
5^3B_1	(46.6) $\sigma \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (46.1) $\sigma \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	-0.5
1^3B_2	(47.2) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (47.0) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$	0.0
2^3B_2	(84.6) $\pi_2 \rightarrow \pi_5{}^*$	-3.4
3^3B_2	(45.1) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (41.7) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$, (8.0) $\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$	-96.5
4^3B_2	(87.9)$\pi_3 \rightarrow d-Ryd./\pi^*$, (4.7) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4b}{}^*$, (3.6) $\pi_3 \rightarrow \pi_{4a}{}^*$	-124.3
5^3B_2	(65.3) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, (11.8) $\pi_2 \rightarrow p-Ryd./\sigma^*$, (10.5) $\pi_2 \rightarrow d-Ryd./\sigma^*$	-8.5

Tabelle A.6: Singulett- und Triplett-Anregungsenergien [eV], *Dipolmomente* [Debye] *und Oszillatorenstärke an der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg)*

Zustand		**DFT/MRCI Energie**	**Dipol-moment**	**Oszillatoren-stärke**	**Charakter der Anregung**
S_0	1^1A_1	0.00	0.59	0.0000	*Grundzustand*
S_1	2^1A_1	5.39	0.36	0.1142	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_2	1^1B_2	5.54	0.53	0.1121	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_3	1^1B_1	5.86	5.69	0.0040	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_4	1^1A_2	5.88	1.89	0.0000	$\pi \rightarrow R$
S_5	2^1A_2	6.10	4.85	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
S_6	2^1B_1	6.29	1.88	0.0011	$\pi \rightarrow R$
S_7	3^1A_2	6.56	5.21	0.0000	$\pi \rightarrow R$
S_8	3^1B_1	6.57	2.53	0.0254	$\pi \rightarrow R$
S_9	2^1B_2	6.90	0.90	0.0304	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_{10}	4^1B_1	6.93	4.07	0.0264	$\pi \rightarrow R$
S_{11}	4^1A_2	6.99	2.60	0.0000	$\pi \rightarrow R$
S_{12}	5^1A_2	7.03	0.17	0.0000	$\pi \rightarrow R$
S_{13}	3^1A_1	7.18	0.18	0.2706	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_{14}	4^1A_1	7.33	1.13	0.0311	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_{15}	5^1B_1	7.41	4.39	0.0002	$\pi \rightarrow R$
S_{16}	5^1A_1	7.46	4.79	0.0075	$\pi \rightarrow R$
S_{17}	3^1B_2	7.49	12.21	0.0192	$\pi \rightarrow R$
S_{18}	4^1B_2	7.60	1.92	0.0971	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_{19}	6^1A_1	7.89	12.75	0.0003	$\pi \rightarrow R$
S_{20}	5^1B_2	7.89	4.32	0.0136	$\pi \rightarrow R$
T_1	1^3B_2	3.53	1.36	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_2	1^3A_1	4.35	0.78	0.0000	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_3	1^3B_1	5.65	5.52	0.0000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_4	1^3A_2	5.77	0.79	0.0010	$\pi \rightarrow R$
T_5	2^3A_2	5.80	3.22	0.0002	$\pi \rightarrow \sigma^*$
T_6	2^3A_1	5.84	1.59	0.0047	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_7	2^3B_1	6.19	2.02	0.0000	$\pi \rightarrow R$
T_8	2^3B_2	6.33	0.89	0.0010	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_9	3^3B_1	6.47	1.80	0.0000	$\pi \rightarrow R$
T_{10}	3^3A_2	6.51	5.50	0.0000	$\pi \rightarrow R$
T_{11}	3^3B_2	6.80	0.81	0.0001	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_{12}	4^3B_1	6.85	4.48	0.0000	$\pi \rightarrow R$
T_{13}	4^3A_2	6.86	3.40	0.0034	$\pi \rightarrow R$
T_{14}	5^3A_2	6.96	1.56	0.0000	$\pi \rightarrow R$
T_{15}	5^3B_1	7.11	1.72	0.0000	$\sigma \rightarrow \pi^*$
T_{16}	3^3A_1	7.18	0.06	0.0004	$\pi \rightarrow \pi^*$
T_{17}	4^3A_1	7.34	6.16	0.0035	$\pi \rightarrow R$
T_{18}	4^3B_2	7.46	14.31	0.0085	$\pi \rightarrow R$
T_{19}	5^3B_2	7.76	1.82	0.0000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
T_{20}	5^3A_1	7.80	11.99	0.0033	$\pi \rightarrow R$

Tabelle A.7: Ausgewählte Anregungsenergien entlang des CMEP(S_1-S_3) entlang der Streckung der CS-Bindung [Å] (TZVPP+Rydberg-Basissatz). Aufgelistet sind der Singulettgrundzustand und die je vier niederenergetischen Anregungen der Singulett- und Triplettmannigfaltigkeit. Angabe der Anregungsenergie [eV] und der Δr^2-Werte [a_0^2]. Bei den fettgedruckten c^2-Werte erfolgte eine Anregung in mehrere $\sigma^{*\prime}$-Orbitale, die sich im Wesentlichen durch den Rydbergteil unterscheiden.

d(CS)	Zustand	ΔE	c^2	Charakter der Wellenfunktion			$\Delta(r^2)$
1.88	S_0	1.75	96.1	*Grundzustand*			0.0
	S_1	5.20	80.0	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	7.5	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-4.0
	S_2	6.09	**53.9**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**28.5**	$\pi_2' \rightarrow Ryd.$	-3.8
	S_3	6.34	68.5	$\pi \rightarrow \pi^{*\prime}$	9.6	$\pi_2' \rightarrow \pi^{*\prime}$	-3.2
	S_4	6.73	**39.4**	$\pi \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**23.2**	$\pi \rightarrow Ryd.$	-2.6
	T_1	4.17	52.4	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	37.1	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.0
	T_2	4.68	51.6	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	37.2	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-2.1
	T_3	5.55	**58.8**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**28.0**	$\pi_2' \rightarrow Ryd.$	-2.4
	T_4	6.15	**55.8**	$\pi \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**25.2**	$\pi \rightarrow Ryd.$	-1.6
1.90	S_0	1.65	96.2	*Grundzustand*			0.0
	S_1	5.20	71.5	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	10.5	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-3.9
	S_2	6.00	**51.3**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**27.3**	$\pi_2' \rightarrow Ryd.$	-3.5
	S_3	6.28	61.8	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	12.6	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-3.0
	S_4	6.62	**38.9**	$\pi \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**20.9**	$\pi \rightarrow Ryd.$	-2.4
			12.6	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			
	T_1	4.09	61.3	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	28.1	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.0
	T_2	4.70	60.2	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	28.0	$\pi \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-2.1
	T_3	5.45	**58.4**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**27.8**	$\pi_2' \rightarrow Ryd.$	-2.3
	T_4	6.06	**55.9**	$\pi \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**25.6**	$\pi_1' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	-1.5
1.92	S_0	0.82	96.9	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.91	**44.0**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	39.5	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.2
	S_2	5.53	35.9	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**28.9**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	-3.6
			19.4	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			
	S_3	5.84	52.3	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**24.7**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.1
			5.0	$\pi'' \rightarrow \pi_5{}^{*\prime}$			
	S_4	6.14	**35.8**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	30.6	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	-20.2
			12.3	$\pi'' \rightarrow \pi_5{}^{*\prime}$			
	T_1	3.56	79.0	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**12.9**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	0.0
	T_2	4.67	**83.2**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	T_3	5.05	73.2	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	9.0	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.3
			6.8	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			
	T_4	5.78	**80.5**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-1.5
1.94	S_0	0.86	96.4	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.86	**46.0**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	36.3	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.5
	S_2	5.51	38.3	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**30.0**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	-3.3
			15.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			
	S_3	5.85	44.9	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**35.2**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.5
	S_4	6.18	**29.3**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	26.1	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	-17.1
			11.0	$\pi'' \rightarrow \pi_5{}^{*\prime}$	8.3	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	
	T_1	3.60	76.5	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	15.1	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	0.0
	T_2	4.58	**92.6**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.4
	T_3	5.10	72.4	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	8.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.2
	T_4	5.73	**82.2**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-0.9
1.96	S_0	0.92	97.0	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.81	**44.8**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	37.0	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.7
	S_2	5.52	37.8	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**31.2**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	-3.2
			14.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			
	S_3	5.85	41.9	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**38.6**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.2

Tabelle A.7 – Fortsetzung

d(CS)	Zustand	ΔE	c^2	Charakter der Wellenfunktion			$\Delta(r^2)$
	S_4	6.24	27.6	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	**18.1**	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-18.1
			15.5	$\pi'' \rightarrow \pi_5{}^{*\prime}$	10.7	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	
	T_1	3.64	75.2	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**16.2**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	0.0
	T_2	4.53	**81.3**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	6.3	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.6
	T_3	5.15	72.5	$\pi_2' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	8.6	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.2
	T_4	5.73	59.6	$\pi_2' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	22.0	$\pi_2' \rightarrow Ryd.$	-0.6
1.98	S_0	0.97	97.1	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.76	**44.8**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	34.6	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.9
			10.3	$\pi'' \rightarrow Ryd.$			
	S_2	5.50	40.0	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**32.8**	$\pi' \rightarrow Ryd.$	-3.2
			11.0	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			
	S_3	5.85	**42.0**	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	36.6	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.1
	S_4	6.30	28.0	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	15.3	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-19.3
			14.6	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			
	T_1	3.68	73.0	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**18.3**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	0.0
	T_2	4.44	**78.6**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.8
	T_3	5.21	71.9	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	8.4	$\pi'' \rightarrow \sigma_3{}^{*\prime}$	-1.1
	T_4	5.68	**55.7**	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**30.0**	$\pi' \rightarrow Ryd.$	-0.4
2.00	S_0	1.02	97.0	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.72	51.4	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	37.4	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	1.0
	S_2	5.51	37.9	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**35.3**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	-3.2
			10.4	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			
	S_3	5.84	**39.1**	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	37.7	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.3
	S_4	6.37	30.6	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	14.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-21.9
			13.7	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			
	T_1	3.73	71.8	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**19.4**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	0.0
	T_2	4.39	**52.9**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**26.5**	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	0.8
	T_3	5.26	72.6	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			-1.0
	T_4	5.68	**50.0**	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	**34.6**	$\pi' \rightarrow Ryd.$	-0.3
2.10	S_0	1.21	96.5	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.43	**80.9**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			1.1
	S_2	5.62	76.6	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			-3.3
	S_3	5.71	**76.7**	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.7
	S_4	6.55	82.1	$\pi'' \rightarrow Ryd.$	6.1	$\pi'' \rightarrow \sigma_b{}^{*\prime}$	-62.7
	T_1	4.01	**70.2**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	16.6	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	0.0
	T_2	4.11	72.4	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	**14.6**	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-0.4
	T_3	5.47	**82.8**	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-0.1
	T_4	5.72	75.0	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	11.8	$\pi'' \rightarrow \pi_5{}^{*\prime}$	-2.2
2.20	S_0	1.49	95.0	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.30	86.0	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.8
	S_2	5.67	80.6	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.6
	S_3	5.75	79.6	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	10.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-3.5
	S_4	6.74	88.7	$\pi'' \rightarrow Ryd.$			-62.7
	T_1	3.90	85.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	T_2	4.33	90.7	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			-1.1
	T_3	5.47	85.4	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-0.2
	T_4	6.01	64.5	$\pi' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	11.0	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-2.4
			10.9	$\pi'' \rightarrow \sigma_3{}^{*\prime}$			
2.30	S_0	1.78	94.8	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.15	89.0	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.6
	S_2	5.58	81.8	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.5
	S_3	5.87	76.6	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$			3.5

Tabelle A.7 – Fortsetzung

d(CS)	Zustand	ΔE	c^2	Charakter der Wellenfunktion			$\Delta(r^2)$
	S_4	6.97	88.8	$\pi' \rightarrow$ *Ryd.*			-63.0
	T_1	3.75	99.1	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	T_2	4.58	89.5	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$			-1.0
	T_3	5.43	88.0	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.1
	T_4	5.68	90.7	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-2.4
2.40	S_0	2.07	93.7	*Grundzustand*			0.0
	S_1	4.02	89.2	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.5
	S_2	5.50	80.1	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.4
	S_3	5.96	72.1	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	17.2	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-3.3
	S_4	6.54	83.4	*Doppelan.*			-2.0
	T_1	3.65	89.8	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	T_2	4.82	84.9	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$			-1.0
	T_3	5.36	87.7	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-2.4
	T_4	5.43	87.7	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.2
2.50	S_0	2.33	92.4	*Grundzustand*			0.0
	S_1	3.92	88.6	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.5
	S_2	5.44	77.0	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.3
	S_3	6.03	58.6	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$			-2.5
	S_4	6.18	75.1	*Doppelan.*			-2.6
	T_1	3.58	89.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	T_2	4.94	53.7	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	38.2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-2.1
	T_3	5.20	50.8	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	40.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-1.4
	T_4	5.43	87.3	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.3
2.60	S_0	2.57	91.0	*Grundzustand*			0.0
	S_1	3.86	87.6	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.6
	S_2	5.41	73.2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	S_3	5.86	79.4	*Doppelan.*			-2.4
	S_4	6.12	58.4	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	23.4	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	-2.3
	T_1	3.54	89.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.0
	T_2	4.80	88.8	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			-3.0
	T_3	5.34	82.9	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$			-0.8
	T_4	5.45	86.3	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$			0.4

Tabelle A.8: Ausgewählte Anregungsenergien [eV] *entlang des CMEP(T_3-3.4Å) entlang der Streckung der CS-Bindung* [Å] *(TZVPP+Rydberg-Basissatz). Aufgelistet sind der Singulettgrundzustand und die je vier niederenergetischen Anregungen der Singulett- und Triplettmannigfaltigkeit.*

d(CS)	**Zustand**	ΔE	c^2	**Charakter der Wellenfunktion**		
2.90	$1^1A'$	3.14	85.0	*Grundzustand*		
	$1^1A''$	3.76	83.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A''$	5.37	73.2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A'$	5.39	79.4	*Doppelan.*		
	$3^1A'$	6.05	58.4	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	23.4	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$
	$1^3A''$	3.53	89.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$1^3A'$	4.38	88.8	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A''$	5.56	82.9	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A'$	5.85	86.3	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$		
3.00	$1^1A'$	3.30	82.5	*Grundzustand*		
	$1^1A''$	3.76	82.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A'$	5.36	59.2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	22.1	*Doppelan.*
	$2^1A''$	5.40	77.4	*Doppelan.*	10.1	*Doppelan.*
	$3^1A'$	6.03	39.1	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	32.4	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$
	$1^3A''$	3.55	88.5	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$1^3A'$	4.30	92.8	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A''$	5.63	81.9	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A'$	6.01	83.4	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$		
3.10	$1^1A'$	3.45	79.8	*Grundzustand*		
	$1^1A''$	3.78	82.3	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A'$	5.35	75.5	*Doppelan.*	11.5	*Doppelan.*
	$2^1A''$	5.45	55.0	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	24.5	*Doppelan.*
	$3^1A'$	6.01	34.4	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	34.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$
	$1^3A''$	3.59	87.8	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$1^3A'$	4.25	92.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A''$	5.69	79.1	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A'$	6.19	79.2	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$		
3.20	$1^1A'$	3.59	76.8	*Grundzustand*		
	$1^1A''$	3.80	81.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A'$	5.37	71.1	*Doppelan.*	14.1	*Doppelan.*
	$2^1A''$	5.32	49.5	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	25.5	*Doppelan.*
	$3^1A'$	6.00	38.6	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	27.5	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$
	$1^3A''$	3.62	87.5	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$1^3A'$	4.22	91.5	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A''$	5.76	77.7	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A'$	6.32	75.2	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$		
3.30	$1^1A'$	3.73	73.7	*Grundzustand*		
	$1^1A''$	3.83	81.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A'$	5.41	69.0	*Doppelan.*	15.3	*Doppelan.*
	$2^1A''$	5.59	48.4	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	24.6	*Doppelan.*
	$3^1A'$	6.00	40.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	25.0	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$
	$1^3A''$	3.67	87.2	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$1^3A'$	4.20	90.8	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A''$	5.82	76.3	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A'$	6.45	67.4	$\pi'' \rightarrow {\pi_4}^{*\prime}$	11.2	*Doppelan.*
3.40	$1^1A'$	3.86	70.4	*Grundzustand*		
	$1^1A''$	3.87	81.7	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^1A'$	5.47	66.8	*Doppelan.*	16.4	*Doppelan.*

Tabelle A.8 – Fortsetzung

d(CS)	Zustand	ΔE	c^2	Charakter der Wellenfunktion		
	$2^1A''$	5.67	48.2	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	23.0	*Doppelan.*
	$3^1A'$	6.01	41.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$	22.8	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$
	$1^3A''$	3.71	86.9	$\pi'' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$1^3A'$	4.20	90.1	$\sigma' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A''$	5.89	75.0	$\pi' \rightarrow \sigma^{*\prime}$		
	$2^3A'$	6.57	53.5	$\pi'' \rightarrow \pi_4{}^{*\prime}$	21.8	*Doppelan.*

Tabellenverzeichnis

4.1 Dimensionen der Referenz-, sowie der MRCI-Räume 25
4.2 Ausgewählte Daten der Grundzustandsgeometrie 26
4.3 Vergleich der Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes 28
4.4 Schwingungsfrequenzen und Intensitäten des Grundzustandes 30
4.5 Vergleich der DFT- und DFT/MRCI-Gesamtenergien der drei verschiedenen Basissätze 31
4.6 Ausgewählte Anregungen des Grundzustands (TZVPP+Rydberg im Vergleich mit TZVP) 36
4.7 Ausgewählte Anregungsenergien des Vertikalspektrums an der Grundzustandsgeometrie 37
4.8 Dipolmomente und Oszillatorenstärken des Vertikalspektrums an der Grundzustandsgeometrie 39
4.9 Optimierte Geometrie des S_1 und T_2-Zustands 41
4.10 Ausgewählte Anregungsenergien an den optimierten Geometrien des S_1 und T_2-Zustands 44
4.11 Optimierte Geometrie des S_2 und T_1-Zustandes 46
4.12 Ausgewählte Anregungsenergien der S_2- und der T_1-Geometrie 49
4.13 Ausgewählte Daten der S_3- und T_3-Geometrie 51
4.14 Ausgewählte Anregungsenergien der S_3- und der T_3-Geometrie 53
4.15 Auswirkung der Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen auf die Krümmung des Rings 58
4.16 Entwicklung der Anregungsenergie des S_1-Zustands entlang des CMEP(S_1-S_3) der C-S-Bindung (TZVPP+Rydberg) 62

5.1 Phosphoreszenz von Thiophen I 68
5.2 Phosphoreszenz von Thiophen II 69
5.3 Vergleich ausgewählter berechtener SOME an der S_0-Grundzustandsgeometrie mit denen der Literatur 70
5.4 Ausgewählte SOME entlang des CMEP(S_1-S_3) 71
5.5 Relevante Ergebnisse der CMEP(S_1-S_3)-Rechnungen 72
5.6 Ausgewählte SOME entlang des CMEP(T_3-3.4Å) 75

6.2 Relevante Ergebnisse der CMEP-Rechnungen 78
6.1 Ausgewählte Anregungsenergien des Thiophenmoleküls im Vergleich mit dem Experiment 79

A.1 S_0: Orbitalenergien ausgewählter Orbitale (BH-LYP/TZVP) 83
A.2 S_0: Orbitalenergien ausgewählter Orbitale (BH-LYP/TZVPP+Rydberg) . . . 83

A.3 Dominierende Anregungen des Grundzustands(TZVP) 86
A.4 Spektroskopische Daten an der Grundzustandsgeometrie (TZVP) 87
A.5 Dominierende Anregungen des Grundzustands(TZVPP+Rydberg) 88
A.6 Spektroskopische Daten an der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg) 89
A.7 CMEP der C-S-Bindung(S_1-S_3, TZVPP+Rydberg) 90
A.8 CMEP der C-S-Bindung(T_3-3.4Å, TZVPP+Rydberg) 93

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung einer vermiedenen Kreuzung 7

3.1 Jablonski-Diagramm 20

4.1 Thiophen 23
4.2 Optimierte Grundzusatndsgeometrie 26
4.3 Berechnetes IR-Spektrum des Grundzustands 29
4.4 Ausgewählte besetzte Valenzorbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der Grundzustandsgeometrie 31
4.5 Ausgewählte virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der Grundzustandsgeometrie (TZVP-Basis) 32
4.6 Ausgewählte virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg-Basis) 32
4.7 Farbcode für Abbildung 4.8 und 4.16 34
4.8 Vergleich der Anregungsenergien der unteren Zustände 34
4.9 Potentialverlauf entlang der imaginären Normalmode des S_1-Zustands 41
4.10 Optimierte S_1- und T_2-Geometrien 42
4.11 Ausgewählte Valenz- und virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der S_1- und T_2-Geometrie 43
4.12 Optimierte S_2- und T_1-Geometrien 46
4.13 Ausgewählte virtuelle Orbitale (BHLYP, DFT/MRCI) der S_2- und T_1-Geometrie 47
4.14 Optimierte S_3- und T_3-Geometrien 50
4.15 Besetzte und virtuelle Valenzorbitale bei der S_3-Geometrie (TZVPP+Rydberg) 52
4.16 Vergleich der Anregungsenergien an den Geometrien von S_0 bis S_3, TZVPP+Rydberg 56
4.17 Ausschnitt zu *Abbildung 4.16* 57
4.18 Auswirkung der Dissoziation einer der beiden C-S-Bindungen auf die Summe der beiden Diederwinkel 58
4.20 Farbcode für Abbildung 4.21 und 4.23 59
4.19 Veränderung der π-Orbitale entlang des CMEP 60
4.21 Anregungsenergien der CMEP-Rechnungen des TZVPP+Rydberg-Basissatzes 61
4.22 Ausschnitt 1 aus Abbildung 4.21 63
4.23 Ausschnitt 2 aus Abbildung 4.21 64
4.24 Anregungsenergien der CMEP-Rechnungen des TZVPP+Rydberg-Basissatzes 65

5.1 SOME zwischen dem T_1-, bzw. T_2- und dem S_0-Zustand entlang des CMEP(S_1-S_3) 73

5.2 SOME zwischen dem T_1-, bzw. T_2- und dem S_0-Zustand entlang des CMEP(S_1-S_3) 73
5.3 SOME zwischen dem T_1- und dem T_2-Zustand entlang des CMEP(S_1-S_3) . . 75

6.1 Relevante Ergebnisse der CMEP-Rechnungen 80

A.1 Virtuelle Orbitale der Grundzustandsgeometrie (TZVP) 84
A.2 Virtuelle Orbitale der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg) 84
A.3 Virtuelle Orbitale der Grundzustandsgeometrie (TZVPP+Rydberg) - Fortsetzung 85

Literaturverzeichnis

[1] L Lehr. *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Molekülen und Molekülclustern.* PhD thesis, Technische Universität München, 2000.

[2] M Kleinschmidt, J Tatchen, and C M Marian. Spin-Orbit Coupling of DFT/MRCI Wavefunctions: Method, Test Calculations, and Application to Thiophene. *J. Comput. Chem.*, 23:824, 2002.

[3] A Szabo and N S Ostlund. *Modern Quantum Chemistry.* 1996.

[4] F Jensen. *Introduction to Computational Chemistry.* 2001.

[5] Ira N Levine. *Quantum Chemistry.* 5 edition, 2000.

[6] P W Atkins and R S Friedmann. *Molekular Quantum Mechanics.* 3 edition, 2003.

[7] M Weissblut. *Atoms and Molekules.* 1978.

[8] O Stern and W Gerlach. *Z. Phys.*, 8:110, 1922.

[9] O Stern and W Gerlach. *Z. Phys.*, 9:349, 1922.

[10] R G Parr and W Yang. *Density-Funktional Theory of Atoms and Molekules.* 1989.

[11] P Hohenberg and W Kohn. *Phys. Rev*, 136, 1964.

[12] W Kohn and L J Sham. *Phys. Rev*, 140, 1965.

[13] C.M. Marian. Spin-orbit coupling in molecules. In K. Lipkowitz and D. Boyd, editors, *Reviews In Computational Chemistry*, volume 17, pages 99–204. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

[14] C M Marian. Persönliche Mitteilung.

[15] M H Palmer, I C Walker, and M F Guest. The electronic states of thiophene studied by optical (VUV) adsorption, near-threshold electron energy-loss (EEL) spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations, journal = Chem. Phys. 241:275, 1999.

[16] The chemistry of heterocyclic compounds. In A Weissberger, E C Taylor, and S Gronowitz, editors, *Thiophene and its derivatives*, volume 3. 1992.

[17] The chemistry of heterocyclic compounds. In A Weissberger, E C Taylor, and S Gronowitz, editors, *Thiophene and its derivatives*, volume 44. 1992.

[18] R S Becker, J Seixas de Melo, A L Maçanita, and F Elisei. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α-Oligothiophenes with One to Seven Rings. *J. Phys. Chem.*, 100:18683, 1996.

[19] R Ahlrichs, M Bär, M Häser, H Horn, and C Kölmel. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165, 1989.

[20] A Schäfer, C Huber, and R Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 100:5829, 1994.

[21] R S Grev and H F Schäfer. 6-311G is not of valence triple-zeta quality. *J. Chem. Phys.*, 91:7305, 1989.

[22] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M.Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, and H. Weiss. Turbomole (vers. 5.6). 2002.

[23] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time-dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 256:454–464, 1996.

[24] C. Kind, M. Reiher, and J. Neugebauer. SNF Version 2.2.1: A Program Package for Numerical Frequency Analyses. Universität Erlangen, 1999-2002.

[25] A P Scott and L Radom. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, 100:16502, 1996.

[26] S Grimme and M Waletzke. A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.*, 111:5645, 1999.

[27] S Grimme. Proper. Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1995-2000.

[28] J H Callomon, E Hirota, W J Lafferty, A G Maki, and C S Pote. *LANDOLT-BORNSTEIN, Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology*, volume 7 of *New Series, Group II: Atomic and Molecular Physics, Structure Data of Free Polyatomic Molecules*. Springer Verlag, 1976.

[29] A A El-Azhary and H U Suter. Comparison between Optimized Geometries and Vibrational Frequencies Calculated by the DFT Methods. *J. Phys. Chem.*, 100:15056, 1996.

[30] F Negri and M Z Zgierski. The vibronic structure of the $S_0 \leftrightarrow S_1$ and $S_0 \leftrightarrow S_2$ transitions in simple oligomeres of thiophene. *J. Chem. Phys.*, 100:2571, 1994.

[31] M Kofranek, T Kovar, H Lischka, and A Karpfen. Ab initio studies on heterocyclic conjugated polymers: structure and vibrational spectra of thiophene, oligothiophenes and polythiophene. *J. Mol. Struct.*, 181:259, 1992.

[32] E D Simandiras, N C Handy, and R D Amos. Correlated ab Initio Harmonic Frequencies and Infrared Intensities for Furan, Pyrrole and Thiophene. *J. Phys. Chem.*, 92:1739, 1988.

[33] H W Thompson and R B Temple. *Trans. Faraday Soc.*, 41:27, 1945.

[34] A Hidalgo. *J. Phys. Radium*, 16:366, 1955.

[35] M Rico, J M Orza, and J Morcillo. Fundamental vibrations of thiophene and its deuterated derivatives. *Spectrochimica Acta*, 21:689, 1965.

[36] T D Klots, R D Chirico, and W V Steele. complete vapor phase assignment for the fundermental vibrations of furan, pyrrole and thiophene. *Spectrochimnica Acta*, 50:765, 1993.

[37] A A El-Azhary and R H Hilal. Vibrational analysis of the spectra of furan and thiophene. *Spectrochimica Acta Part A*, 53:1365, 1997.

[38] L Serrano-Andrés, M Merchán, M Fülscher, and B O Roos. A theoretical study of the electronic spectrum of thiophene. *Chem. Phys. Lett.*, 211:125, 1993.

[39] J Wan, M Hada, M Ehara, and H Nakatsuji. Electronic excitation spectrum of thiophene studied by symmetry-adapted cluster configuration interaction method. *J. Chem. Phys.*, 114:842, 2001.

[40] K R Asmis. *Electron-Molecule Collisions: A Novel Instrument for Measuring Inelastic Differential Cross Sections at 180° Angle and Applications, Diss. Nr. 1142.* PhD thesis, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg (Schweiz), 1996.

[41] G Di Lonardo, G Galloni, A Trombetti, and C Zauli. Electronic Spectrum of Thiophene and some Deuterated Thiophenes. *Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 68:2009, 1972.

[42] R Håkansson, B Nordén, and E N Thulstrup. Magnetic circular dichroism of heterocycles: thiophene. *Chem. Phys. Lett.*, 50:306, 1977.

[43] W M Flicker, O A Mosher, and A Kuppermann. *Chem. Phys. Lett.*, 38:489, 1976.

[44] J E Chadwick and B E Kohler. *J. Chem. Phys.*, 98:3031, 1994.

[45] J Tatchen. Distort.

[46] K Tomic, J Tatchen, and C M Marian. Quantum chemical investigation of the electronic spectra of the keto, enol, and keto-imine tautomers of cytosine . *J. Phys. Chem.*, 2005. accepted.

[47] J Tatchen. *Spin-verbotene photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen: Entwicklung quantenchemischer Methoden und Anwendung auf Psoralen.* PhD thesis, Institut für Theoretische und Computerchemie der Heinrich Heine Universität Düsseldorf, to appear.

[48] R Weinkauf. Persönliche Mitteilung.

[49] S Grimme, C M Marian, M Gastreich, J Tatchen, and S Raub. EFX: Optimization by Eigenvector Following 3, Version 3.0.1, 1994-2004.

[50] J Baker, 1958.

Danksagung

Diese Arbeit enstand am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich Heine Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Frau Prof. Dr. Christel M. Marian. Ich möchte mich bei ihr für das interessante Thema, die vielen Anregungen, sowie die exzellente Betreuung und Unterstützung bedanken.
Jörg Tatchen danke ich für die Geduld bei der Beantwortung meiner 1000 Fragen, sowie für die Einführung in und Hilfe mit diversen Programmen. Desweiteren geht mein Dank an alle Mitglieder des Instituts für die gute Arbeitsatmosphäre.
Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauf möchte ich zum einen dafür danken, dass er die Motivation für diese Arbeit lieferte, zum anderen das arbeitsintensive Korreferat übernimmt.
Abschließend möchte ich noch meinen Eltern danken. Sie haben mich stets unterstützt und diese Arbeit somit erst möglich gemacht.