



Diplomarbeit

Stickstoffinversion in Azacyclen:
Modellsimulationen für einen molekularen Schalter

Bastian Klaumünzer

März 2008

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen
Bedingungen 2.0 Deutschland

Um die Lizenz anzusehen, gehen Sie bitte zu:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/de/>

Elektronisch veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2008/1748/>

urn:nbn:de:kobv:517-opus-17482

[<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-17482>]

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Saalfrank

2. Gutachter: Dr. Dominik Kröner

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2007 bis März 2008 am Institut für Chemie, Theoretische Chemie der Universität Potsdam angefertigt.

Bei Prof. Dr. P. Saalfrank möchte ich mich bedanken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe meine Diplomarbeit anfertigen durfte und dafür, dass er das Interesse für Theoretische Chemie in mir geweckt hat.

Bei Dr. D. Kröner möchte ich mich bedanken, dass er mir dieses spannende Thema überlassen hat und mich hervorragend betreut hat. Weiterhin möchte ich ihm für die vielen Diskussionen danken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Darüber hinaus möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe für das entspannte und freundliche Arbeitsklima danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel der Arbeit	1
1.2	Heterocyclen	1
1.3	Isomerie am Stickstoff	2
1.4	Molekulare Schalter	2
1.5	Modellsysteme	4
1.6	Gliederung der Arbeit	4
2	Theoretische Konzepte	5
2.1	Quantenchemie	5
2.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	5
2.1.2	Die Hartree-Fock-Methode	7
2.1.3	Dichtefunktionaltheorie	9
2.1.4	Fourier-Grid-Hamiltonian Methode	12
2.2	Quantendynamik	15
2.2.1	Zeitabhängige Kernschrödingergleichung	15
2.2.2	Der Splitoperator	16
2.2.3	Zeitabhängige Laserfelder	17
2.3	Laserpulskontrolle	18
3	Quantenchemische Ergebnisse	19
3.1	Das Azetidinderivat	19
3.1.1	Geometrieoptimierung	19
3.1.2	Nicht-relaxierte Potentialkurve	20
3.2	Das Azabicyclopentanderivat	22
3.2.1	Geometrieoptimierung	22
3.2.2	Nicht-relaxierte Potentialkurve	23
3.2.3	Relaxierte Potentialkurve	24
3.2.4	Basissatzvergleich	25
3.2.5	Dipolmomente	26
3.2.6	Inversionsgeschwindigkeitsraten	27
3.2.7	Zweidimensionale Potentialfläche	28
3.2.8	Alternative Referenzgeometrie	33
4	Quantendynamische Ergebnisse	35
4.1	Eindimensionales Modell: Hamiltonoperator	35
4.2	Inversionseigenzustände	36
4.3	Lasergetriebenes Schalten durch IR-Anregung	37
4.3.1	Laserpulsdesign	37

4.3.2	Ergebnisse	38
4.3.3	Diskussion	42
4.3.4	Hin- und Zurückschalten	43
4.3.5	Elektronisch angeregte Zustände	45
5	Zusammenfassung und Ausblick	51
	Literaturverzeichnis	53
A	Inputfiles	57
A.1	Geometrieoptimierung mit Molcas	57
A.2	Shellskript für die N-Inversion	59
A.3	Shellskript für die zweidimensionale Fläche	60
B	Infrarot-Spektren des Azabicyclopentanderivats	62
B.1	IR-Spektrum des Minimum1	62
B.2	IR-Spektrum des Minimum2	63
B.3	IR-Spektrum des Minimum3	64
B.4	IR-Spektrum des Übergangszustandes	65
C	Basissätze	66
D	Elektronisch angeregte Zustände	67
D.1	Orbitale	67

*„Der Beginn aller Wissenschaften
ist das Erstaunen, dass die Dinge
sind, wie sie sind.“*

Aristoteles (griechischer Philosoph, 384 v.Chr. - 322 v.Chr.)

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Ziel der Arbeit

Es sollen quantendynamische Modellsimulationen zur laserpuls-kontrollierten Konformationsänderung von Azacyclen (Stickstoff enthaltende Heterocyclen) durchgeführt werden. Das System soll dabei als Modell für einen molekularen Schalter dienen, der entsprechend seiner Konformation sein Dipolmoment ändert. Als Konformationsänderung soll in dieser Arbeit die Stickstoffinversion (N-Inversion) untersucht werden [1, 2] (siehe Kap. 1.3 und 1.5). Durch entsprechende Ankergruppen kann das molekulare System auf einer Oberfläche immobilisiert werden und könnte so als ein Baustein in molekularer Elektronik [3] oder zur Informationsspeicherung [4] dienen. Durch geeignete unsymmetrische Substitution kann aus dem einfachen Schalter auch ein chiroptischer Schalter werden [5, 6], der durch N-Inversion seine Chiralität ändert. Darüber hinaus ist das molekulare System durch Bindung an eine Oberfläche zu einem molekularen Rotor [7, 8] ausbaubar, in dem um die N-R-Bindung (hier R=Me, siehe Abb. 1.5) eine Rotation angeregt wird.

1.2 Heterocyclen

Heterocyclen sind Ringsysteme, die außer Kohlenstoff auch noch andere Atome enthalten, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. In der Natur sind Stickstoffheterocyclen sehr bedeutend. Sie bilden das Grundgerüst der Desoxyribonukleinsäure (DNS) in Form der Pyrimidin- und Purinbasenpaare (Abb. 1.1).

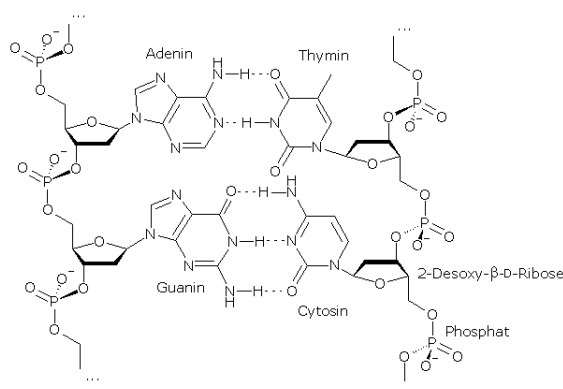


Abbildung 1.1: Die DNS-Basenpaare

Auch in Aminosäuren kommen stickstoffhaltige Ringverbindungen vor. Stickstoffhaltige Heterocyclen sind schließlich so wichtig, dass sie eine eigene Gruppe der Naturstoffe bilden, die heterocyclischen Alkaloide [9].

1.3 Isomerie am Stickstoff

In Aminen mit drei Substituenten und dem freien Elektronenpaar ist der Stickstoff sp^3 -hybridisiert. Er bildet also einen Tetraeder und stellt damit ein potentielles Stereozentrum dar. Dennoch lassen sich bei Raumtemperatur keine Enantiomere beobachten. Dies ist eine Folge des Invertierens des freien Elektronenpaares am Stickstoff; selbst bei geringen Temperaturen bleibt das freie Elektronenpaar nicht auf einer Seite des Moleküls (Stickstoffinversion [1]). Durch eine einfache chemische Reaktion lässt sich diese Inversion verhindern. Wird das freie Elektronenpaar zum Beispiel durch eine Protonierung Teil einer Bindung, so lassen sich „Enantiomere“ isolieren.

Die Stickstoffinversion wird auch Umbrella-Mode genannt, da das Invertieren des Elektronenpaares am Stickstoff, dem Umklappen eines Regenschirms im Sturm ähnelt. Diese Inversion ist ein viel untersuchtes physikalisch-chemisches Phänomen. Das einfachste Molekül das Stickstoffinversion zeigt ist der Ammoniak. Auf Grund seiner Polarität ist das Umklappen beim Ammoniak mit einer Richtungsänderung des Dipolmoments verbunden, was im Ammoniak-Maser seine Anwendung findet [10, 11, 12].

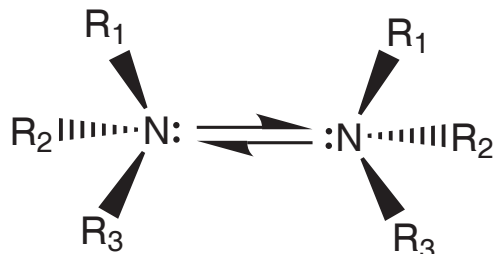


Abbildung 1.2: Die Stickstoffinversion in einem tertiären Amin

1.4 Molekulare Schalter

Ein molekularer Schalter ist ein Molekül, das reversibel zwischen zwei oder mehr stabilen Zuständen hin- und hergeschaltet werden kann. Die Moleküle können zwischen den Zuständen auf Grund von Änderungen in z.B. pH, Licht, Temperatur oder einem elektrischen Strom geschaltet werden. Die ältesten molekularen Schalter sind pH-Indikatoren, die verschiedene Farben als eine Funktion des pH-Wertes zeigen. Zur Zeit sind viele synthetische molekulare Schalter auf dem Gebiet der Nanotechnologie von Interesse zur Anwendung in Quantencomputern.

Auch in biologischen Prozessen spielen molekulare Schaltprozesse eine Rolle [13]. So tritt z.B. beim Sehprozess die Umwandlung von cis-Retinal(A) zu all-trans-Retinal(B) (Abb. 1.3) auf. Retinal (besser 11-cis-Retinal) ist der lichtempfindliche Bestandteil des Rhodopsin-Moleküls, welches in den Stäbchen im Auge der entscheidende lichtempfindliche Farbstoff

ist. Bei Absorption von Licht ($h\nu$) wird das 11-cis-Retinal zu all-trans-Retinal umgewandelt.

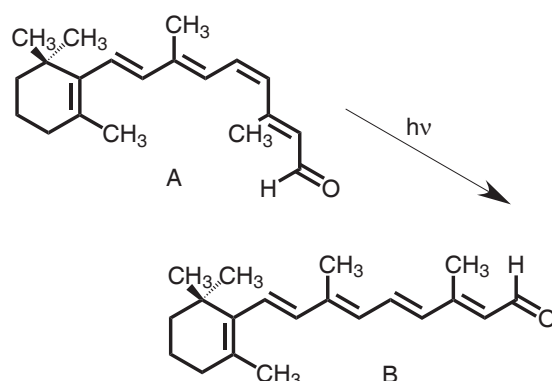


Abbildung 1.3: Umwandlung von cis-Retinal(A) zu all-trans-Retinal(B)

Dies löst eine Signaltransduktionskaskade aus, durch die das Lichtsignal in ein elektrochemisches Signal umgewandelt wird, das Rezeptorpotential der Stäbchenzelle. Fällt die Reizung durch Licht weg, wird das Retinal durch eine Isomerase wieder in die cis-Form umgewandelt.

Auch der Sauerstofftransport im Blut zeigt eine Art Schaltprinzip. Die Trägerfunktion des Sauerstoffes im Blut übernimmt das Hämoglobin. Es besteht aus vier Untereinheiten, wobei sich jede aus einem eisenhaltigen Porphyrinsystem (Abb. 1.4) - dem Häm - und einem Proteinanteil - dem Globulin - zusammensetzt.

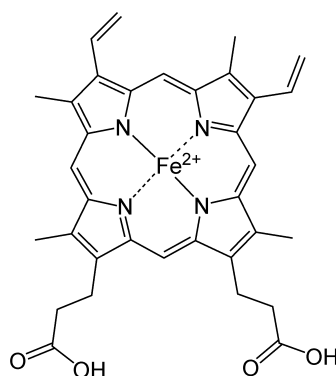


Abbildung 1.4: Die Hämgruppe

Bindet ein Sauerstoffmolekül an das Eisen der Hämgruppe, so ändert das Eisen seinen Spinzustand und damit seinen Ionenradius. Dies hat zur Folge, dass das Eisen nun in das Ringsystem passt. Diese strukturelle Veränderung zieht nun wieder eine strukturelle Veränderung des gesamten Hämoglobinmoleküls nach sich. Dadurch wird die Affinität der anderen Untereinheiten für Sauerstoff stark erhöht. Man kann also sagen, dass die Sauerstoffaffinität geschaltet wird. Man spricht hier von allosterischer Regulation - von griech. allo (anders) und steros (Ort).

1.5 Modellsysteme

In dieser Arbeit wurden zwei Azacyclen hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als molekulare Schalter untersucht. Dabei sollen die Inversionskonformere des Modellsystems durch Laserpulse selektiv angeregt und ineinander überführt werden. In der Regel ist die Inversionsbarriere bei sp^3 -konfigurierten Aminen niedrig [1]. Durch das Einbringen des Stickstoffs in einen Ring kann diese Barriere erhöht werden. Damit sich die Konformere hinsichtlich ihres Dipolmoments unterscheiden, wird ein elektronegativer Substituent eingeführt, z.B. ein Halogen. Um später das Modellmolekül auf einer Oberfläche zu befestigen, wird als Modell für einen Oberflächenanker eine Methylgruppe gewählt.

Deshalb wurde zum einen ein Azetidinderivat (3-Fluoro-1-methylazetidin) **1** untersucht und zum anderen ein Azabicyclopentanderivat (5-Fluoro-2-methyl-2-azabicyclo[1.1.1]pentan) **2** (Abb. 1.5), welches durch den so genannten „bicyclischen Effekt“, wie in [1] und [14] beschrieben, eine besonders hohe Inversionsbarriere [15, 16, 17] aufweist.

Um als molekularer Schalter dienen zu können, sollten die beiden Konformere hinreichend thermisch stabil sein, aber trotzdem nach „Anregung“ leicht ineinander überführbar sein. Dazu werden die Modellsysteme als erstes hinsichtlich der Geometrie der Konformere und des Übergangszustandes untersucht. Anschließend wurde die Potentialkurve bezüglich der Stickstoffinversion berechnet. Alle quantenchemischen Rechnungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Molcas 6.4 [18] durchgeführt.

Im Anschluss an die quantenchemischen Untersuchungen, soll eine Laserpulssequenz gefunden werden, die das Modellmolekül über Schwingungszustände von einem Konformer in das andere überführt, die also den eigentlichen Schaltvorgang induziert. Um die quantendynamischen Berechnungen durchzuführen, wird das Programmpaket WavePacket [19] benutzt.

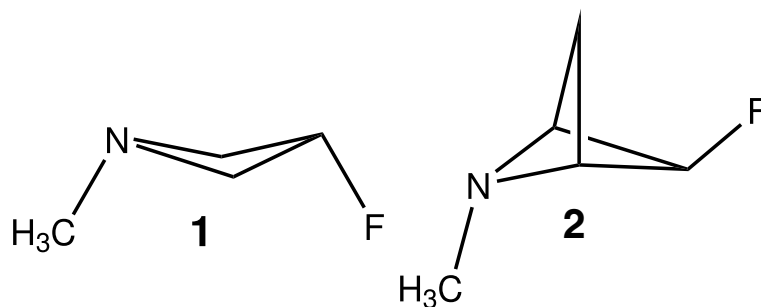


Abbildung 1.5: Modellmoleküle: (a) 3-Fluoro-1-methylazetidin (b) 5-Fluoro-2-methyl-2-azabicyclo[1.1.1]pentan

1.6 Gliederung der Arbeit

Im Folgenden wird der Leser zunächst in die Theoretischen Konzepte der in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Quantenchemie in Kapitel 2.1 und der der Quantendynamik in Kapitel 2.2 eingeführt. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen zu den Modellsystemen **1** und **2** präsentiert. Im anschließenden Kapitel 4 werden die Ergebnisse der quantendynamischen Simulationsrechnungen vorgestellt. Im abschließenden Kapitel 5 wird eine kurze Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick zur Erweiterung der Untersuchungen gegeben.

Kapitel 2

Theoretische Konzepte

2.1 Quantenchemie

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden eine Reihe von quantenchemischen Untersuchungen vorgenommen. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Molcas 6.4 [18] oder Gaussian03 [20] durchgeführt. Im ersten Teil der Arbeit werden die Theoretischen Konzepte der allgemeinen Quantenchemie kurz erläutert.¹

2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Um die Energie und diverse Eigenschaften eines Moleküls zu berechnen, muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst werden:

$$\hat{H}_{mol}\Psi = E_{ges}\Psi. \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt \hat{H}_{mol} den molekularen Hamiltonoperator aller Interaktionen zwischen Elektronen und Kernen. Da es für Moleküle im Allgemeinen unmöglich ist, eine analytische Lösung für die Schrödingergleichung zu finden, wird diese nach der so genannten Born-Oppenheimer(BO)-Näherung [24] vereinfacht. Dabei geht man davon aus, dass die Kernbewegung von der Bewegung der Elektronen unabhängig ist, da die Masse der Kerne sehr viel größer ist als die der Elektronen.

So kann der Hamiltonoperator \hat{H}_{mol} aus Gleichung (2.1) in eine Summe aus Kern- und Elektronenanteil zerlegt werden:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_K + \hat{H}_e. \quad (2.2)$$

Dabei enthält \hat{H}_K die reinen Kernanteile:

$$\hat{H}_K = \hat{T}_K + \hat{V}_{KK} \quad (2.3)$$

mit \hat{T}_K der kinetischen Energie der Kerne

$$\hat{T}_K = \sum_{N=1}^{N_K} \frac{\vec{P}_N^2}{2M_N} \quad (2.4)$$

¹Die Theoretischen Konzepte sind den Büchern [21], [22] und [23] sowie verschiedenen Referenzen (siehe Text) entnommen.

und \hat{V}_{KK} der Kern-Kern-Wechselwirkung:

$$\hat{V}_{KK} = \sum_{N=1}^{N_K} \sum_{M=1}^{N_K} \frac{Z_N Z_M e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_N - \vec{R}_M|} \quad \text{für } N > M. \quad (2.5)$$

\hat{H}_e enthält die elektronischen Anteile und die Kern-Elektron-Wechselwirkung:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK}, \quad (2.6)$$

mit \hat{T}_e der kinetischen Energie der Elektronen:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e}, \quad (2.7)$$

\hat{V}_{ee} der Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{u=1}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_u|} \quad \text{für } u > i, \quad (2.8)$$

und \hat{V}_{eK} der Elektron-Kern-Wechselwirkung:

$$\hat{V}_{eK} = - \sum_N^{N_K} \sum_i^{N_e} \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_N|}. \quad (2.9)$$

Dabei sind N_K die Anzahl der Kerne, N_e die Anzahl der Elektronen, M_N die Kernmassen, m_e die Elektronenmasse, \vec{r} bzw. \vec{R} die Elektronen- bzw. Kernkoordinaten, Z_N die Kernladungszahl und \vec{p}_i und \vec{P}_N der Elektronen- bzw. Kernimpuls.

Die gesuchten Funktionen $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ lassen sich als Produkt:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \Psi_K(\vec{R}) \quad (2.10)$$

ansetzen. Somit ergibt sich mit (2.2) eine elektronische Schrödingergleichung, die nur parametrische von den Kernkoordinaten abhängt:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.11)$$

Zuerst löst man also das elektronische Problem und formuliert anschließend eine Kernschrödingergleichung, die man wegen der BO-Näherung² als

$$(\hat{T}_K + \hat{V}(\vec{R})) \Psi_K(\vec{R}) = E_K \Psi_K(\vec{R}) \quad (2.12)$$

schreiben kann. Im Allgemeinen bezeichnet man die Funktionen

$$\hat{V}(\vec{R}) = \hat{V}_{KK}(\vec{R}) + \hat{E}_e(\vec{R}) \quad (2.13)$$

als Potentialflächen.

²Man vernachlässigt die 1. und 2. Ableitung der elektronischen Wellenfunktion Ψ_e nach den Kernkoordinaten.

2.1.2 Die Hartree-Fock-Methode

2.1.2.1 Hartree-Fock-Gleichungen

Ein Verfahren, um die elektronische Schrödingergleichung zu lösen, wurde von D.R. Hartree 1928 [25] entwickelt und 1930 von V. Fock [26] weiterentwickelt. Fock berücksichtigte insbesondere die Effekte des Elektronenaustauschs.

Bei diesem Verfahren wird die Annahme gemacht, dass sich jedes beliebige Elektron in einem Potential bewegt, welches durch alle übrigen Elektronen und die Kerne erzeugt wird. Die Wellenfunktion wird dabei mit einer so genannten Slater-Determinante beschrieben, die sich aus dem antisymmetrischen Produkt von N_e Einelektronenfunktionen $\chi_i(\vec{x}_j)$ zusammensetzt:

$$\Psi_e(1, 2, \dots, N_e) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_{N_e}(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_{N_e}(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_{N_e}) & \chi_2(\vec{x}_{N_e}) & \cdots & \chi_{N_e}(\vec{x}_{N_e}) \end{vmatrix}. \quad (2.14)$$

Die $\chi_i(\vec{x}_j)$ sind dabei Spinorbitale, die einen Raum- ($\psi_i(\vec{r}_j)$) und einen Spinanteil ($\alpha(\omega_j)$ bzw. $\beta(\omega_j)$) haben:

$$\chi_i(\vec{x}_j) = \psi_i(\vec{r}_j) \cdot \begin{cases} \alpha(\omega_j) \\ \beta(\omega_j) \end{cases}. \quad (2.15)$$

Wobei gilt, dass $\langle \chi_i(\vec{x}) | \chi_u(\vec{x}) \rangle = \delta_{iu}$ ist.

Um den besten Satz an Spinorbitalen zu finden, sucht man nach dem Minimum der elektronischen Energie nach dem Variationsprinzip:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} = \min. \quad (2.16)$$

Dies führt dann zu den Hartree-Fock-Gleichungen (HF-Gleichungen) für jedes individuelle Spinorbital i :

$$\hat{F}(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1); \quad i = 1, \dots, N_e. \quad (2.17)$$

Dabei ist ε_i die Energie des Spinorbitals i und $\hat{F}(\vec{x}_1)$ der Fock-Operator:

$$\hat{F}(\vec{x}_1) = \hat{h}(\vec{x}_1) + \sum_u^{N_e} (\hat{J}_u(\vec{x}_1) - \hat{K}_u(\vec{x}_1)). \quad (2.18)$$

In Gleichung (2.18) $\hat{h}(\vec{x}_1)$ ist der Einelektronenhamiltonoperator für ein Elektron, \hat{J}_u der Coulomboperator und \hat{K}_u der Austauschoperator:

$$\hat{h}(\vec{x}_1) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_e} - \sum_{N=1}^{N_K} \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{R}_N|}, \quad (2.19)$$

$$\hat{J}_u \chi_i(\vec{x}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int d\vec{x}_2 \chi_u^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_u(\vec{x}_2) \right] \chi_i(\vec{x}_1), \quad (2.20)$$

$$\hat{K}_u \chi_i(\vec{x}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int d\vec{x}_2 \chi_u^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i(\vec{x}_2) \right] \chi_u(\vec{x}_1). \quad (2.21)$$

Der Coulomboperator beschreibt die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen. Der Austauschoperator ändert die Energie auf Grund der Spinkorrelation. Wie man erkennt,

hängt der Fockoperator $\hat{F}_i(\vec{x}_1)$ selbst schon von den N_e-1 Elektronenspinorbitalen ab, so dass man schon vorher die Lösung kennen muss. Deshalb muss man eine iterative Methode zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen (2.17) heranziehen. Man nimmt zunächst einen Probesatz an Spinorbitalen, um den Fockoperator aufzustellen, löst dann die Hartree-Fock-Gleichungen und erhält damit einen neuen Satz an Spinorbitalen. Damit kann man wieder einen neuen Fockoperator aufstellen, wieder die HF-Gleichungen lösen, usw. Dieses Verfahren führt man solange durch, bis die Lösung konvergiert ist, d.h. ein bestimmtes Konvergenzkriterium erreicht ist. Deshalb heißt das Verfahren auch self-consistent-field (SCF) Verfahren.

2.1.2.2 Basissätze

In der Praxis werden die Raumanteile der Orbitale durch eine Linearkombination von Basisfunktionen ϕ zusammengesetzt:

$$\psi_i(\vec{r}_j) = \sum_{k=1}^M C_{ik} \phi_k(\vec{r}). \quad (2.22)$$

Die M Basisfunktionen ϕ_k können Linearkombinationen aus Gaußfunktionen des Typs

$$\chi = N x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2} \quad (2.23)$$

in kartesischen Koordinaten sein. Sie werden dann kontrahierte Slater-Type-Orbitals (STO) genannt. Die einzelnen Funktionen χ werden als primitive Gaußfunktionen bezeichnet. Es gibt eine Reihe von Standardbasissätzen:

Ein *minimaler* Basissatz enthält eine kontrahierte Funktion für jedes im freien Atom besetzte Atomorbital (AO) sowie jedes unbesetzte Valenzorbital. Das bedeutet also für H eine 1s Funktion oder für C eine 1s, eine 2s und drei 2p Funktionen. Der üblichste Minimalbasissatz ist STO-3G. STO-3G bedeutet, dass die ein Atomorbital beschreibende Slaterfunktion durch ein kontrahiertes STO ersetzt wird, welches seinerseits aus drei primitiven Gaußfunktionen zusammengesetzt ist.

Erweiterte Basissätze bestehen aus mehreren Gaußfunktionen (mehrere kontrahierte oder auch einzelne primitive) für die einzelnen Atomorbitale. Ein weitverbreiteter Typ von Basissätzen sind *split-valence* Basissätze, bei denen die inneren Orbitale von *single-zeta* und die Valenzorbitale von mindestens *double-zeta* Qualität³ sind. Bei relativ geringem Rechenaufwand wird so eine größere Flexibilität für die Valenzorbitale gewährleistet.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Ladungsverteilung, die im freien Atom herrscht, sich im Molekül nicht wesentlich verändert. Um der Ladungsanisotropie Rechnung zu tragen, werden *Polarisationsfunktionen* eingeführt. Das sind zusätzliche Basisfunktionen mit höheren Nebenquantenzahlen. Die Einführung ist vor allem für stark polare Bindungen nötig, z.B. C-F.

Bei der Berechnung von anionischen Systemen oder Systemen mit Atomen ab der 3. Periode reichen die bisher beschriebenen Basissätze oft nicht aus. Man hat *diffuse* Funktionen hinzuzufügen, bei Hauptgruppenelementen einen Satz aus einer s-Funktion und drei p-Funktionen mit sehr kleinen Exponenten. Sie tragen dem Umstand Rechnung, dass bei diesen Systemen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen bei großem Abstand vom Kern relativ hoch ist.

³Hier sind jeweils zwei Basisfunktionen ϕ pro AO vorhanden, also z.B. für H zwei 1s-Basisfunktionen; Minimalbasissätze sind in diesem Sinne von single-zeta Qualität.

Mit neueren, modernen Basissätzen ist man bestrebt sehr akkurate Wellenfunktionen zu erzeugen. Eine Möglichkeit dazu bieten die so genannten Atomic Natural Orbital (ANO) Basissätze [27]. Dabei wird ein großer Satz primitiver Gaußfunktionen zu einer kleinen Anzahl von Basisfunktionen kontrahiert. Dabei werden natürliche Orbitale⁴ verwendet, die man aus CISD-Rechnungen (Configuration interaction singles doubles) erhalten hat. Beim ANO-L-Double-Zeta (DZ) z.B. werden für H acht primitive s-Funktionen zu vier s-Funktionen kontrahiert und vier p-Funktionen zu einer p-Funktion kontrahiert.

2.1.2.3 Roothaan-Hall-Gleichungen

Wenn man nun den LCAO-Ansatz (2.22) in die Hartree-Fock-Gleichungen (2.17) einsetzt, erhält man die Roothaan-Hall Gleichungen (in Matrixschreibweise) [28]:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon. \quad (2.24)$$

F_{iu} sind die Fockmatrixelemente:

$$F_{iu} = \langle \phi_i(\vec{r}) | \hat{F}(\vec{r}) | \phi_u(\vec{r}) \rangle; \quad i, u = 1, \dots, M. \quad (2.25)$$

und S_{iu} die Überlappmatrix:

$$S_{iu} = \langle \phi_i(\vec{r}) | \phi_u(\vec{r}) \rangle. \quad (2.26)$$

Die Matrix \mathbf{C} enthält die Koeffizienten aus Gl. (2.24). Die Roothaan-Hall-Gleichungen müssen iterativ gelöst werden, da die Fockmatrixelemente den Austausch- und den Coulomboperator enthalten, welche selbst wiederum von den Wellenfunktionen abhängen. Es wird also das SCF-Verfahren angewandt, bei dem man nach jeder Iteration einen neuen Satz Koeffizienten erhält bis eines oder mehrere Konvergenzkriterien erreicht werden.

2.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Eine Alternative zu den Hartree-Fock-Verfahren ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche zudem auch die Korrelationsenergie berücksichtigt.

Bezeichnet man die aus der Schrödingergleichung in nichtrelativistischer Näherung gewonnene Energie als exakte Energie, so gilt stets:

$$E_{HF} > E_{ex}. \quad (2.27)$$

Die Korrelationsenergie ist die Differenz aus exakter Energie und der HF-Energie:

$$E_{ex} - E_{HF} = E_{corr}. \quad (2.28)$$

Der Korrelationsfehler ist der Fehler, den man macht, wenn man die Elektronen als unabhängig von einander betrachtet. Das heißt man lässt die unmittelbaren Coulombkräfte außeracht.

Die Grundidee der DFT ist, dass die Energie eines elektronischen Systems von der Elektronendichte, ρ , abhängt. Da die Dichte ortsabhängig ist, also selbst eine Funktion $\rho = \rho(\vec{r})$ ist, spricht man von der Energie als einem Funktional, geschrieben als $E[\rho]$.

Dass man die Energie und alle anderen Grundzustandsgrößen aus der Elektronendichte berechnen kann, bewiesen 1964 W. Kohn und P. Hohenberg in den so genannten Hohenberg-Kohn-Theoremen. Sie machten aber noch keine Aussage über den funktionalen Zusammenhang zwischen der zu berechnenden Größe und der Dichte.

⁴Natürliche Orbitale sind jene, die die Dichtematrix diagonalisieren. Siehe auch Anhang C und Ref. [27].

2.1.3.1 Zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie

1. Hohenberg-Kohn-Theorem

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem lautet: „Die Grundzustandsenergie ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte“, daher kann man die Grundzustandsenergie schreiben als:

$$E_0 = E_0^{HK} = T[\rho] + V_{eK}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.29)$$

mit:

- $T[\rho]$ = kinetisches Energiefunktional,
- $V_{eK}[\rho]$ = Kern-Elektron-Wechselwirkung,
- $J[\rho]$ = Elektron-Elektron-Wechselwirkung,
- $E_{xc}[\rho]$ = nichtklassische Wechselwirkung (Austausch (x) und Korrelation (c)).

2. Hohenberg-Kohn-Theorem

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass ein Variationsprinzip für Dichten existiert, d.h.:

$$\underbrace{E_0^{ex}}_{\text{exakt}} \leq \underbrace{E_0^{HK}}_{\text{E aus DFT}}, \quad (2.30)$$

mit der Nebenbedingung, dass (N_e = Anzahl der Elektronen)

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e. \quad (2.31)$$

Kohn-Sham-Gleichungen

1965 zeigten W. Kohn und L. J. Sham, dass die Grundzustandsenergie eines N_e -Elektronensystems in Analogie zu Gleichung (2.29) geschrieben werden kann als:

$$E_0[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{K=1}^{N_K} \int \frac{Z_K e^2}{r_{N1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (2.32)$$

Dabei ist $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Ferner sind ψ_i ($i=1,2,\dots,N_e$) nun die Kohn-Sham-Orbitale; und die Elektronendichte ist gegeben durch:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.33)$$

Löst man die Gleichung (2.32) mit (2.33) nach dem Variationsprinzip, so erhält man die so genannten Kohn-Sham-Gleichungen für Eielektronenorbitale:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{N=1}^{N_K} \frac{Z_N}{r_{N1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1). \quad (2.34)$$

Hierbei sind ε_i die Eigenenergien der KS-Orbitale und das Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} gegeben ist durch die Funktionalableitung:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.35)$$

Falls E_{xc} bekannt ist, kann V_{xc} berechnet werden.

Austausch-Korrelations-Funktionale

Um das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} zu berechnen, wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, wie z.B. LDA (local density approximation) oder B3LYP [21]. Es gibt sowohl Funktionale, die Parameter enthalten (B3LYP), die in semiempirischer Weise an genaue Rechnungen oder experimentelle Daten von Atomen und Molekülen angepasst wurden, als auch parameterfreie Funktionale (LDA).

In der LDA z.B. lautet das Austausch-Korrelations-Funktional:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Dabei ist $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ die Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas.

Für die Berechnung der Moleküle wurde B3LYP als Funktional benutzt. Dieses setzt sich wie folgt zusammen:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A)E_x^{Slater} + AE_x^{exact} + BE_x^{Becke} + CE_c^{LYP} + (1 - C)E_c^{VWN}. \quad (2.37)$$

Es enthält zum einen den Slaterschen (LDA), einen exakten Hartree-Fock-artigen, sowie den gradientenkorrigierten Teil des Beckeschen Austauschfunktionals, zum anderen die Korrelationsfunktionale von Lee, Young und Parr sowie von Vosko, Wilk und Nusair. Die drei empirischen Parameter A, B und C geben die einzelnen Anteile (die ihrerseits empirische Parameter enthalten) an. Diese Parameter wurden von Becke in [29] mit einem Fit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an verschiedene atomare bzw. molekulare Eigenschaften errechnet. Nach [29] ergibt sich für A einen Wert von 0.20, für B 0.72 und für C 0.81.

2.1.3.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) wird benutzt, um die Antwort von Molekülen auf elektrische und magnetische Felder zu untersuchen. Deshalb können mit TD-DFT Polarisierbarkeiten, Hyperpolarisierbarkeiten sowie Anregungsenergien und elektronische Spektren berechnet werden.

Die zeitunabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen von Gl. (2.34) werden in TD-DFT zu:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_N}{r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{ext}(t) + V_{xc}(\vec{r}_1, t) \right\} \psi_i(\vec{r}_1, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}_1, t), \quad (2.38)$$

mit:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r}, t)|^2. \quad (2.39)$$

Das externe Potential V_{ext} kann z.B. einem äußeren elektromagnetischen Feld entsprechen. Die KS-Orbitale, das Austausch-Korrelations-Potential und die Dichte werden alle zeitabhängig. Obwohl die funktionale Abhängigkeit von $V_{xc}(\vec{r}_1, t)$ von $\rho(\vec{r}_1, t)$ nicht dieselbe sein muss wie im zeitunabhängigen Fall, so wird dies doch oft angenommen. Man nimmt dann die sog. adiabatische Näherung an, d.h. das Austausch-Korrelations-Potential hängt nur noch implizit über die Dichte von der Zeit ab. Wird das Molekül nun mit einem äußeren zeitabhängigen Feld, z.B. einem elektrischen Feld, angeregt, so zeigen sich diskrete

Polstellen bei den exakten Anregungsenergien des ungestörten Systems [23]. Die Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ ist frequenzabhängig und beschreibt die Antwort des Dipolmoments auf das zeitabhängige elektrische Feld mit der Frequenz ω . Seine Beziehung zur Frequenz der elektronischen Anregung $\hbar\omega_i = E_i - E_0$ und zur entsprechenden Oszillatorstärke f_i ist in atomaren Einheiten ($\hbar = 4\pi\varepsilon_0 = m_e = e = 1$) gegeben durch:

$$\alpha(\omega) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}. \quad (2.40)$$

Die Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ hat also Polstellen bei $\omega_i = \omega$, also der Anregungsenergie des Zustandes i . Im Kohn-Sham-Schema bedeutet das, dass die Orbitalenergien so lange um ω verändert werden, bis eine Polstelle in Gleichung (2.40) gefunden wurde.

Es ist jedoch in der Quantenchemie üblicher, das Problem, die Polstellen zu finden, in ein Eigenwertproblem umzuformulieren [30, 31, 32]. So ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X} \\ \vec{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X} \\ \vec{Y} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

wobei die Matrixelemente der Matrices \mathbf{A} und \mathbf{B} für ein bestimmtes Austausch-Korrelations-Funktional gegeben sind durch:

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \langle ia|jb \rangle + \langle ia|F_{xc}|jb \rangle \\ B_{ia,jb} &= \langle ia|bj \rangle + \langle ia|F_{xc}|bj \rangle. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Hierbei sind i, j die Indices der besetzten Kohn-Sham-Orbitale, a, b die Indices der unbesetzten Kohn-Sham-Orbitale⁵ und \vec{X} und \vec{Y} die Übergangsvektoren. F_{xc} stellt den sog. Austausch-Korrelations-Kern dar. Dieser wird gegeben durch:

$$F_{xc} = \frac{\delta V_{xc}(\vec{r}_1, t)}{\delta \rho(\vec{r}_1, t)} \quad (2.43)$$

Hat man nun Gleichung (2.41) gelöst, so erhält man die Übergangsfrequenzen ω und die Übergangsvektoren \vec{X} und \vec{Y} .

2.1.4 Fourier-Grid-Hamiltonian Methode

Hat man die elektronische Schrödingergleichung für verschiedene Molekülgeometrien gelöst und die Potentialflächen (siehe auch Gleichung (2.13)) erhalten, kann die Kernschrödingergleichung für jedes elektronisches Potential gelöst werden. Im Allgemeinen beschreibt die Kernschrödingergleichung jeden Freiheitsgrad des Moleküls, wie Translation, Rotation und Vibration. Werden massenbezogene Koordinaten verwandt, so kann man die Translation von allen anderen Freiheitsgraden trennen:

$$|\Psi_K^i\rangle = |\Psi_{trans}^i\rangle \times |\Phi_v^i\rangle \quad (2.44)$$

Somit ergibt sich die Kernschrödingergleichung in internen Koordinaten⁶ als:

$$\hat{H}|\Phi_v^i\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_i)|\Phi_v^i\rangle = E_v^i|\Phi_v^i\rangle \quad (2.45)$$

⁵Der Einfachheit halber wurde in Gl. (2.42) statt ψ_i i geschrieben, statt ψ_j j , usw.

⁶Der Einfachheit halber wird der Index K weggelassen, vgl. Gleichung (2.12)

Dabei sind E_v^i und $|\Phi_v^i\rangle$ die Rotations-Schwingungs-Eigenenergien des Systems mit ihren Eigenfunktionen in elektronischen Zustand i . Diese Zustände können als Startzustände für eine quantendynamische Berechnung genutzt werden, in dem man die zeitabhängige Schrödingergleichung löst.

Um die Kernschrödingergleichung (2.45) zu lösen, wurde in dieser Arbeit eine numerische Methode verwandt: die Fourier-Grid-Hamiltonian (FGH) Methode [33, 34]. Dieser Methode liegt zu Grunde, dass der kinetische Energieoperator \hat{T} im Impulsraum diagonal ist während der Potentialenergieoperator \hat{V} im Ortsraum diagonal ist. Um die Wellenfunktion zwischen Orts- und Impulsraum hin- und herzutransformieren, wird die Fouriertransformation benutzt.

Die FGH-Methode wird anhand eines Beispielles, der eindimensionalen Bewegung eines Teilchens, näher erläutert. Der Hamiltonoperator \hat{H} eines einzelnen Teilchens der Masse m und mit Impuls \hat{p} im Potential $V(\hat{x})$ wird gegeben durch:

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}). \quad (2.46)$$

Es werden zwei Basissätze gewählt, in denen der Hamiltonoperator im Hilbertraum ausgedrückt werden kann. Die Basisvektoren des Ortsraumes sind die Eigenvektoren des Ortsoperators \hat{x} :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (2.47)$$

Die Eigenvektoren bilden eine Orthonormalbasis, d.h. sie genügen:

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'), \quad (2.48)$$

$$\hat{I}_x = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|. \quad (2.49)$$

Das Potential ist in dieser Darstellung bereits diagonal:

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(x)\delta(x - x'). \quad (2.50)$$

Im Impulsraum sind die Basisvektoren die Eigenvektoren des Impulsoperators \hat{p} :

$$\hat{p}|k\rangle = k\hbar|k\rangle, \quad (2.51)$$

welche auch eine Orthonormalbasis bilden:

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k - k'), \quad (2.52)$$

$$\hat{I}_k = \int_{-\infty}^{\infty} dk |k\rangle \langle k|. \quad (2.53)$$

Im Impulsraum ist der kinetische Energieoperator diagonal:

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = T_k\delta(k - k') = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k - k'). \quad (2.54)$$

Zwischen den Basisvektoren des Impuls- und Ortsraums existiert folgende Beziehung zueinander:

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx} \quad (2.55)$$

Damit und mit Gleichung (2.53) kann ein Ausdruck für das Matrixelement des Hamiltonoperators im Ortsraum hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}
 \langle x|\hat{H}|x'\rangle &= \langle x|\hat{T}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') \\
 &= \langle x|\left\{\int_{-\infty}^{\infty}|k'\rangle\langle k'|dk'\right\}\hat{T}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}|k\rangle\langle k|dk\right\}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|k\rangle T_k\langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \\
 &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik(x-x')}T_k dk + V(x)\delta(x-x').
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

Anschließend wird die stetige Funktion x durch einen Satz diskreter Gitterpunkte x_i ersetzt. Für ein Gitter mit N Gitterpunkten, in festen Intervallen von Δx liegt jeder Gitterpunkt bei:

$$x_i = i\Delta x, \quad i = 1, \dots, N. \tag{2.57}$$

Die Eigenvektoren der diskreten Basis genügen:

$$\Delta x\langle x_i|x_j\rangle = \delta_{ij}, \tag{2.58}$$

$$\hat{I}_x = \sum_{i=1}^N|x_i\rangle\Delta x\langle x_i|. \tag{2.59}$$

Damit ergeben sich die Matrixelemente $\langle x_i|\hat{H}|x_j\rangle$ zu:

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x}\left\{\sum_{l=-N/2}^{N/2}\frac{e^{il2\pi(i-j)/N}}{N}\cdot T_l + V(x_i)\delta_{ij}\right\} \tag{2.60}$$

mit

$$T_l = \frac{\hbar^2}{2m}\cdot(l\Delta k)^2, \quad \Delta k = \frac{2\pi}{N\Delta x}. \tag{2.61}$$

Jede beliebige Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ kann als Linearkombination der Basisfunktionen $|x_i\rangle$ ausgedrückt werden. Man kann sich diese als eine Art Deltafunktion verteilt auf dem Gitter vorstellen:

$$|\Phi\rangle = \sum_i|x_i\rangle\Delta x\Phi(x_i) = \sum_i|x_i\rangle\Delta x\Phi_i, \tag{2.62}$$

mit der zugehörigen Funktion Φ_i an den Gitterpunkten. Damit ergibt sich für den Energieerwartungswert:

$$E = \frac{\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = \frac{\sum_{ij}\Phi_i^*\Delta x\hat{H}_{ij}\Delta x\Phi_j}{\Delta x\sum_i|\Phi_i|^2} \tag{2.63}$$

Wird die Hamiltonmatrix diagonalisiert, so erhält man die Eigenfunktionen und -energien, z.B. Φ_v^i und E_v^i im Fall von Gleichung (2.45).

Ein Nachteil dieser Methode ist ihre Gittergrößenabhängigkeit, da die Größe der Hamiltonmatrix auf dem Gitter mit N Punkten N^2 ist. Das heißt man kann schnell an die technische Grenze stoßen. Ein Vorteil ist, dass die Darstellung der Wellenfunktionen auf einem Gitter auch für spätere quantendynamische Berechnungen genutzt werden kann (siehe Kapitel 2.2.1).

2.2 Quantendynamik

Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen Konzepte der Quantendynamik kurz erläutert werden [35].

2.2.1 Zeitabhängige Kernschrödingergleichung

Zur Beschreibung zeitabhängiger Eigenschaften eines Moleküls, wie zum Beispiel die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld, muss die zeitabhängige Kernschrödingergleichung (TDSE) gelöst werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H}(t) |\Psi\rangle \quad (2.64)$$

mit

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}(t) \quad (2.65)$$

Der Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ enthält den kinetischen Energieoperator $\hat{T}(= \hat{T}_K)$, das Potential \hat{V} und die zeitabhängige Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld $\hat{W}(t)$, z.B. einem Laserpuls.

Betrachtet man ein System mit mehreren elektronischen Zuständen, so kann der Hamiltonoperator im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung (Kapitel 2.1.1) als Matrix formuliert werden. Damit ergibt sich für die TDSE:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} |\Psi^0(t)\rangle \\ \vdots \\ |\Psi^n(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{0,0} & \dots & \hat{H}_{0,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{H}_{n,0} & \dots & \hat{H}_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi^0(t)\rangle \\ \vdots \\ |\Psi^n(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

dabei sind $0, 1, \dots, n$ die elektronischen Zustände. Die Matrixelemente $\hat{H}_{i,j}$ ergeben sich für adiabatische Potentiale mit Gleichung (2.65) zu:

$$\hat{H}_{i,j} = \hat{T}_{i,j} \delta_{i,j} + \hat{V}_{i,j} \delta_{i,j} + \hat{W}_{i,j}(t). \quad (2.67)$$

Die zeitliche Entwicklung des Zustandes i wird durch die Wellenfunktion $|\Psi_i(t)\rangle$ beschrieben. Eine Kopplung zwischen den einzelnen Zuständen resultiert aus dem Operator $\hat{W}_{i,j}(t)$, der die Kopplung des Moleküls mit einem zeitlich abhängigen Laserfeld beschreibt. Die Diagonalelemente der Matrix \hat{W} beschreiben dabei Übergänge zwischen Schwingungszuständen des jeweiligen elektronischen Zustandes.

Ungeachtet der Anzahl elektronischer Zustände kann eine allgemeine Lösung der Gleichung (2.64) aufgestellt werden:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.68)$$

dabei ist \hat{U} der Zeitentwicklungsoperator, der die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ propagiert.

Dieser ist durch:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') \hat{U}(t', t_0) dt' \quad (2.69)$$

gegeben. Gleichung (2.69) kann durch Einsetzen in sich selbst gelöst werden:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \hat{H}(\tau_n) \hat{H}(\tau_{n-1}) \dots \hat{H}(\tau_1). \quad (2.70)$$

Ist der Hamiltonoperator nicht explizit zeitabhängig, so vereinfacht sich der Zeitentwicklungsoperator \hat{U} zu:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \quad \text{für } \hat{H} \neq \hat{H}(t). \quad (2.71)$$

Diskretisierung der Zeitachse

Hier ist der Hamiltonoperator nicht zeitunabhängig, d.h. Gleichung (2.71) ist nicht streng erfüllt, da dieser ein zeitabhängiges Laserfeld im Wechselwirkungsoperator $\hat{W}(t)$ enthält. Aber für sehr kleine Zeitschritte Δt kann Gleichung (2.71) als erfüllt angesehen werden, so dass sich die TDSE (2.64) als Produkt aus den Zeitentwicklungsoperatoren $\hat{U}(t_i, t_{i-1})$ schreiben lässt:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_n)\hat{U}(t_n, t_{(n-1)}) \dots \hat{U}(t_1, t_0)|\Psi(t_0)\rangle \quad (2.72)$$

Damit ergibt sich dann mit Gleichung (2.71) für jeden Zeitentwicklungsoperator mit $\Delta t = t_i - t_{i-1}$:

$$\hat{U}(t_i, t_{i-1}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t_i-t_{i-1})} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t_i)\Delta t} \quad (2.73)$$

Diskretisierung des Ortsraums

Um die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen, wurden in dieser Arbeit numerische Gitterverfahren verwendet [36, 37, 38]. Wie bereits in Kapitel 2.1.4 beschrieben, wird der Ortsraum auf einem Gitter dargestellt, indem man die kontinuierliche Ortsvariable r durch N Gitterpunkte r_i mit Abstand Δr ersetzt.

Da im Ortsraum der Operator der potentiellen Energie \hat{V} diagonal ist, kann man schreiben:

$$\hat{V}|\Psi(r_i, t)\rangle = V(r_i)|\Psi(r_i, t)\rangle, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.74)$$

Das Gleiche gilt für den Störoperator \hat{W} , der zeitunabhängig innerhalb des Zeitschritt Δt ist.

Mittels Fouriertransformation wird die Wellenfunktion vom Ortsraum in den Impulsraum transformiert, wo der Operator der kinetischen Energie diagonal ist, dann lässt sich schreiben:

$$\hat{T}|\Psi(k_j, t)\rangle = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m}|\Psi(k_j, t)\rangle, \quad j = -N/2, \dots, N/2, \quad (2.75)$$

mit

$$k_j = (j - 1) \cdot \frac{2\pi}{N \cdot \Delta r}, \quad j = 1, \dots, N/2 \quad (2.76)$$

und

$$k_{j+N/2} = (j - 1) \cdot \frac{2\pi}{N \cdot \Delta r} - k_{max}, \quad j = 1, \dots, N/2. \quad (2.77)$$

Damit ergibt sich für den maximal auf diesem Gitter darstellbaren Impuls k_{max} :

$$k_{max} = \frac{\pi}{\Delta r} \quad (2.78)$$

2.2.2 Der Splitoperator

Da der Gesamthamiltonoperator in der Gitterdarstellung nicht diagonal ist, d.h. der Operator der kinetischen Energie \hat{T} kommutiert nicht mit dem Operator der potentiellen Energie \hat{V} ,

$$[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0, \quad (2.79)$$

kann die Wirkung des Zeitentwicklungsoperator nicht direkt in der Gitterdarstellung berechnet werden. Deshalb gilt:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t} = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} \neq e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t} \quad (2.80)$$

Für kleine Zeitschritte Δt jedoch kann man folgende Zerlegung vornehmen [39, 40, 41, 42]:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} \approx e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t)^3. \quad (2.81)$$

Diese Zerlegung des Hamiltonoperator nennt man Splitoperator, dieser enthält einen Fehler der dritten Ordnung ($\mathcal{O}(\Delta t)^3$). Wird der Zeitschritt klein genug gewählt, so wird auch der Fehler relativ gering. Damit wird dann auch der Hamiltonoperator ungefähr zeitunabhängig, da sich der Wechselwirkungsoperator \hat{W} in diesem kleinen Zeitintervall sehr wenig ändert. Der Splitoperator ist unitär.

In der Praxis geschieht die zeitliche Propagation einer Wellenfunktion in mehreren Zeitschritten. Zuerst wird eine Anfangswellenfunktion, z.B. eine Eigenfunktion des Systems, auf dem Gitter zu einer Zeit t_0 vom Ortsraum in den Impulsraum mittels Fouriertransformation transformiert. Dann wird dieses Ergebnis mit $e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{T}}{2}\Delta t}$ multipliziert und wieder in den Ortsraum zurück transformiert. Jetzt wird mit $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t}$ multipliziert, wieder zurück in den k-Raum transformiert und wieder mit $e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{T}}{2}\Delta t}$ multipliziert. Zum Schluss wird die Wellenfunktion wieder in den Ortsraum transformiert und man hat eine Wellenfunktion $|\Psi_k(t_0 + \Delta t)\rangle$ erhalten, die um Δt propagiert wurde. Auf diese Art und Weise wird die Wellenfunktion bis zur Zeit t_f propagiert.

2.2.3 Zeitabhängige Laserfelder

Der Operator \hat{W} , der die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem elektrischen Feld beschreibt, wird in der semi-klassischen Dipolnäherung wie folgt definiert:

$$\hat{W}_{i,j}(t) = -\vec{\mu}^{ij} \cdot \vec{E}(t), \quad (2.82)$$

mit $\vec{\mu}^{ij}$ dem Übergangsdipolmoment zwischen den Zuständen i und j und \vec{E} dem zeitabhängigen elektrischen Feld. Ein zeitabhängiges elektrisches Feld $\vec{E}(t)$ wird gegeben durch:

$$\vec{E}(t) = \vec{\varepsilon} \cdot E^0 \cdot s(t) \cdot \frac{e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}}{2}, \quad (2.83)$$

wobei E^0 die Amplitude des Feldes mit der Frequenz ω , $\vec{\varepsilon}$ der Polarisationsvektor, \vec{k} der Wellenvektor und $s(t)$ die Einhüllende des Laserfeldes ist. Der Term $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ kann in einer Taylorreihe entwickelt werden:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 + i\vec{k}\vec{r} + \dots \quad (2.84)$$

Da für alle Moleküle die klassische Dipolnäherung gilt, wenn alle Wellenlängen größer sind als die betrachteten Moleküle, kann die Taylorentwicklung nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Der Ausdruck für das E-Feld vereinfacht sich also dahingehend:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}^0 \cdot s(t) \cos(\omega t). \quad (2.85)$$

In dieser Arbeit wurde als Einhüllende $s(t)$ eine \sin^2 -Funktion verwandt:

$$s(t) = \sin^2\left(\frac{\pi(t-t_s)}{t_e}\right) \text{ für } t_s \leq t \leq t_s + t_e, \quad (2.86)$$

wobei t_e die Pulsdauer und t_s die Anfangszeit, auch Verzögerungszeit genannt, des betrachteten Laserpulses in einer Laserpulssequenz darstellt.

2.3 Laserpulskontrolle

Eine der Hauptaufgaben der Quantendynamik ist die Kontrolle von Molekülen mit externen Laserfeldern [35]. Das Ziel ist es dabei, ein Molekül von einem Anfangszustand zu einem gewünschten Endzustand zu bringen. In dieser Arbeit sollen gezielt mit Hilfe von IR-Laserpulsen die beiden Stereoisomere des Azacyclus **2** ineinander überführt werden.

Ein einfacher Weg dies zu erreichen ist, indem man analytische Laserpulse benutzt, wie z.B. in Gleichung (2.85). Diese Laserpulse kann man sowohl als Pumppulse benutzen, die das Molekül in einen angeregten Zustand bringen oder als Dumppulse, die vom angeregten Zustand eine stimulierte Emission hervorrufen. Solche Pumpdumppulssequenzen wurden z.B. von David J. Tannor entwickelt [35]. In dieser Arbeit wird ebenfalls eine Pumpdumpsequenz im elektronischen Grundzustand verwendet, es wird also auf einer Potentialfläche verblieben.

Bevor man eine geeignete Laserpulssequenz erzeugen kann, muss man sich einen Reaktionsmechanismus überlegen, der das System von einem Anfangszustand über einen oder mehrere Übergangszustände selektiv zu einem Endzustand führt. Dabei ist es wichtig, dass jeder einzelne Übergang möglichst hoch selektiv ist, um keine Population unterwegs zu verlieren.

Mit den Gleichung (2.85) und (2.86) kann man einen analytischen, linear polarisierten Laserpuls erhalten:

$$\vec{E}_i(t) = \vec{E}_i^0 \cdot \sin^2\left(\frac{\pi(t - t_{s_i})}{t_{e_i}}\right) \cdot \cos(\omega_i(t - t_{s_i}) + \eta_i) \quad \text{für } t_{s_i} \leq t \leq t_{s_i} + t_{e_i}, \quad (2.87)$$

wobei t_{e_i} die Pulsdauer, t_{s_i} die Anfangszeit, η_i die Phase und \vec{E}_i^0 die Amplitude des Pulses i darstellt.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Anregungen mit Frequenzen im Infrarotbereich verwandt, d.h. es wurden nur Schwingungsniveaus populiert. Um dabei die Anharmonizität des Potentials auszugleichen, wurden Pulse mit sogenannten „chirped“ Frequenzen verwandt, d.h. die Frequenzen sind zeitabhängig:

$$\omega(t) = \omega_0 + \lambda \left(t - t_s - \frac{t_e}{2} \right), \quad (2.88)$$

wobei λ die lineare Chirprate und ω_0 die Resonanzfrequenz des gewünschten Übergangs ist. Für eine erste Abschätzung der Pulssequenz muss man also die Übergangsfrequenz des Übergangs kennen, der angeregt werden soll. Doch die optimale Laserfrequenz wird ein wenig davon abweichen, denn die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit den Diagonalelementen der Übergangsdipolmomentmatrix $\vec{\mu}_{vv}^{00} = \langle \Phi_v^0 | \hat{\vec{\mu}} | \Phi_v^0 \rangle$ resultieren in einer Veränderung der Lage der einzelnen Energieniveaus v (linearer AC-Stark-Effekt)⁷.

Die Wahl der Dauer des Laserpulses hingegen wird durch die Unschärfe in Energie und Zeit bestimmt:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.89)$$

Das bedeutet z.B., dass wenn der Puls sehr kurz ist, die Energieunschärfe so groß wird, dass auch andere Zustände als die gewünschten besetzt werden können. Andererseits kann bei einer IR-Anregung eine gewisse Unschärfe auch von Nutzen sein, um die Anharmonizität im Potential auszugleichen.

⁷Da die Diagonalelemente nicht Null gesetzt wurden, wurde der AC-Stark-Effekt im Folgenden berücksichtigt. Die Superskripte 0 für den el. Grundzustand wurden im Folgenden weggelassen.

Kapitel 3

Quantenchemische Ergebnisse

3.1 Das Azetidinderivat

3.1.1 Geometrieoptimierung

Das erste Modellsystem, welches untersucht wurde, war das Fluorazetidinderivat **1**. Die Geometrieoptimierung mit B3LYP/ANO-L-DZ ergab zwei Minima, die nicht entartet sind. Um später die Stickstoffinversion simulieren zu können, wurde der Winkel des Kohlenstoffatoms zur x-Achse -bezeichnet als α -, als Geometrieparameter festgelegt (siehe Abb. 3.1).

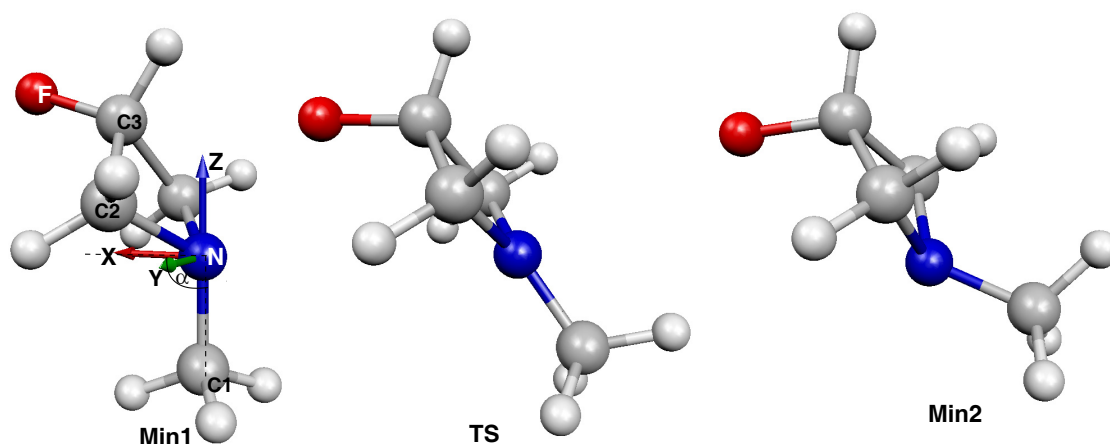


Abbildung 3.1: Orientierung von **1** im Raum

Aus der Geometrieoptimierung erhält man, dass die beiden Minima bei $\alpha_{Min1} = 90^\circ$ und $\alpha_{Min2} = 159.7^\circ$ liegen. Dabei ist das Minimum bei α_{Min1} das stabilere. Hier stehen das Fluoratom und die Methylgruppe äquatorial zum Ring. Bei Min2 liegt die Methylgruppe weiterhin äquatorial, das Fluoratom aber axial zum Ring, d.h. Min2 ist nicht das reine N-Inversionskonformer von Min1. Der Übergangszustand (TS) der N-Inversion wurde bei $\alpha_{TS} = 123.0^\circ$ gefunden. Hier ist der Ring flach und das Kohlenstoffatom der Methylgruppe bildet eine Ebene mit dem Ring. Dass es sich in der Tat um den Übergangszustand der N-Inversion handelt, zeigt der negative Eigenwert der Hessematrix in der Inversionsmode. Die Aktivierungsenergie für die N-Inversion beträgt von der Gleichgewichtsgeometrie (Min1) ausgehend 2578 cm^{-1} . Die Aktivierungsenergie der N-Inversion für Ammoniak zum Vergleich beträgt 2020 cm^{-1} [43]. Das heißt, die N-Inversionsbarriere des Azetidinderivats **1** ist relativ klein, so dass die einzelnen Konformere Min1 und Min2 bei Raumtemperatur

thermisch nicht stabil genug sind (s.a. Kap. 3.1.2) und damit sind auch die zugehörigen Schaltzustände nicht stabil genug. Gerade Min2 ist thermisch nicht stabil genug für einen solchen Schaltvorgang, hier beträgt die Barriere nur 2118 cm^{-1} (s. Tab. 3.1). Die Rückreaktion von Min2 zu Min1 ist also sehr rasch. Alle Molekülgeometrien haben C_S -Symmetrie bezüglich der xz -Ebene.

In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Energien und Dipolmomente aufgeführt:

	Min1	Min2	TS	$E_{TS} - E_{Min2}$
E/cm^{-1}	0	460.90	2578.83	2117.93
μ/Db	1.4677	2.6806	1.9696	

Tabelle 3.1: Wichtige Energien (E) und Gesamtdipolmomente (μ) nach Abb. 3.1 von **1**

3.1.2 Nicht-relaxierte Potentialkurve

Prinzipiell gibt es bei diesem System drei, für Schaltvorgänge interessante, Freiheitsgrade. Da wäre zum einen die Inversion der Kohlenstoffatome am Stickstoff (Umbrella-Mode) und zum anderen das Umklappen des Azetidinringes (Envelope-Motion). Dazu kann noch die Drehung des Moleküls um die Methylgruppe kommen.

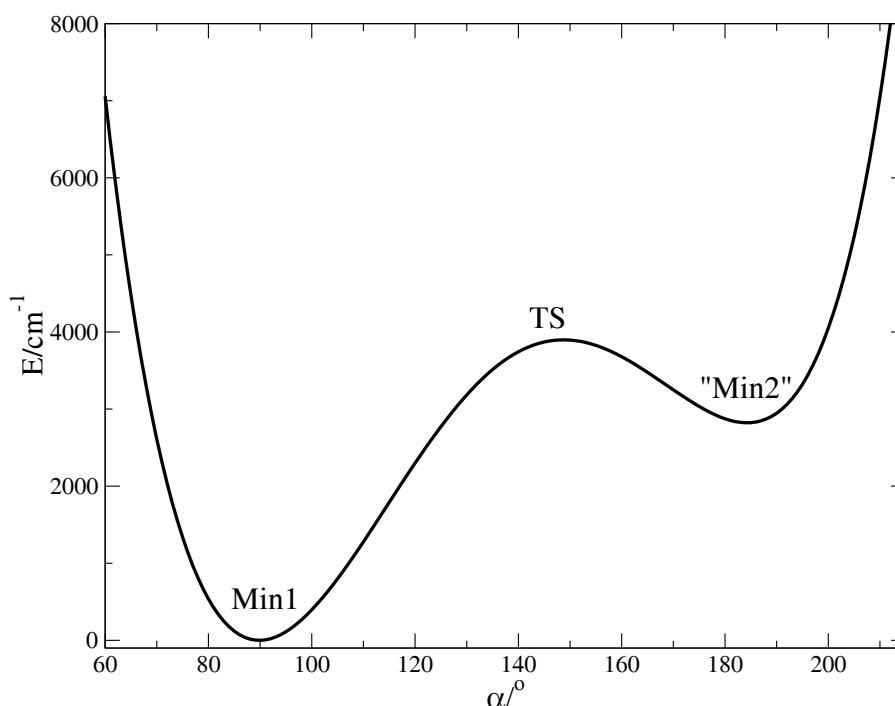


Abbildung 3.2: Nicht-relaxierte Potentialkurve der N-Inversion von **1** (B3LYP/ANO-L-DZ)

Für ein eindimensionales Modell wird als erstes die N-Inversion modelliert: Dazu wird ausgehend von der Geometrie des absoluten Minimums (Min1) die Methylgruppe um den Koordinatenursprung (das Stickstoffatom) mit der y-Achse als Drehachse um den Winkel α gedreht¹. Alle übrigen Geometrieparameter werden festgehalten². Zur Berechnung der Potentialkurve wird B3LYP/ANO-L-DZ benutzt. Es wurden 29 Punkte entlang α gerechnet³. Es wird vom absoluten Minimum ausgegangen, da dieser Zustand bei T=298K am höchsten populiert ist. Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der N-Inversion größer ist als die der Relaxation der anderen Freiheitsgrade, daher sollte eine Beschreibung der N-Inversion durch eine nicht-relaxierte Potentialkurve ausreichen.

Die Stickstoffinversion wird hier im Rahmen der Näherungen qualitativ richtig repräsentiert, da die Lage der Geometrien bezüglich α und die relative Lage ihrer Energien mit den relaxierten Geometrien (Tab. 3.1) qualitativ übereinstimmt. Quantitativ gibt es erhebliche Unterschiede. So ist die Barriere von Min1 ausgehend auf ca. 4000 cm^{-1} angestiegen. Die Barriere von „Min2“ ausgehend auf 1100 cm^{-1} gesunken, dies hat vor allem den Grund, dass hier weder der Ring mit invertiert ist, noch dass sich die Methylgruppe mit gedreht hat⁴.

Also spielt auch die Ringinversion des Azavierrings eine große Rolle. Wie bereits für Azetid in López et al. [44] gezeigt, kann nicht allein die N-Inversion als Schaltmode genutzt werden, die Kopplung von N-Inversionsmode und Ringinversionsmode kann nicht vernachlässigt werden. Mit der N-Inversion geht auch eine Ringinversion einher. Dies zeigt sich auch bei dem Versuch, die Geometrie des Azetinderivates **1** mit festgehaltener Ringgeometrie und nur invertiertem Stickstoff zu optimieren. Das heißt, in diesem Fall soll sich nur die Methylgruppe von der äquatorialen Position in die axiale Position bewegen. Hier ist es nicht gelungen, ein Minimum zu finden, d.h. eine reine N-Inversion findet nicht statt.

¹Es ist anzunehmen, dass sich in der Gasphase die Methylgruppe bewegt und nicht der viel schwerere Rest des Moleküls.

²Im Folgenden werden in Abbildungen die Energie in cm^{-1} angeben, dabei ist E immer als $\frac{E}{hc}$ zu verstehen.

³Alle Punkte aller 1D Schnitte wurden anschließend mit einem kubischen Spline interpoliert.

⁴Deshalb wird „Min2“ hier auch in Anführungszeichen geschrieben.

3.2 Das Azabicyclopentanderivat

Um nun diese Ringinversion zu unterbinden und um das Problem der kleinen Barriere zwischen „Min2“ und Min1 (s. Abb. 3.2), die thermisch leicht überwunden werden kann, zu umgehen, wurde als zweites Modellsystem ein Fluorazabicyclopentanderivat (**2**) gewählt, welches bei näherer Betrachtung wie ein überbrücktes Azetidin aussieht. Intramolekulare Dynamik eines ähnlichen Moleküls wurde bereits mittels einer MM3⁵-Studie von Belostotskii *et al.* beschrieben [15]. Auf Grund dieser „Brücke“ wird nun die Ringinversion verhindert und es kann nur die Stickstoffinversion stattfinden. Die räumlich Anordnung des Moleküls zeigt Abbildung 3.3.

3.2.1 Geometrieoptimierung

Auch bei diesem Molekül findet man bei einer Geometrieoptimierung mit B3LYP/ANO-L-DZ zwei nicht entartete Minima, die als Min1 und Min2 in Abbildung 3.3 gezeigt sind. Als späterer Simulationsparameter der N-Inversion wurde wieder der Winkel α zwischen der x-Achse und dem Kohlenstoffatom C₁ festgelegt (s.a. Abb. 3.1).

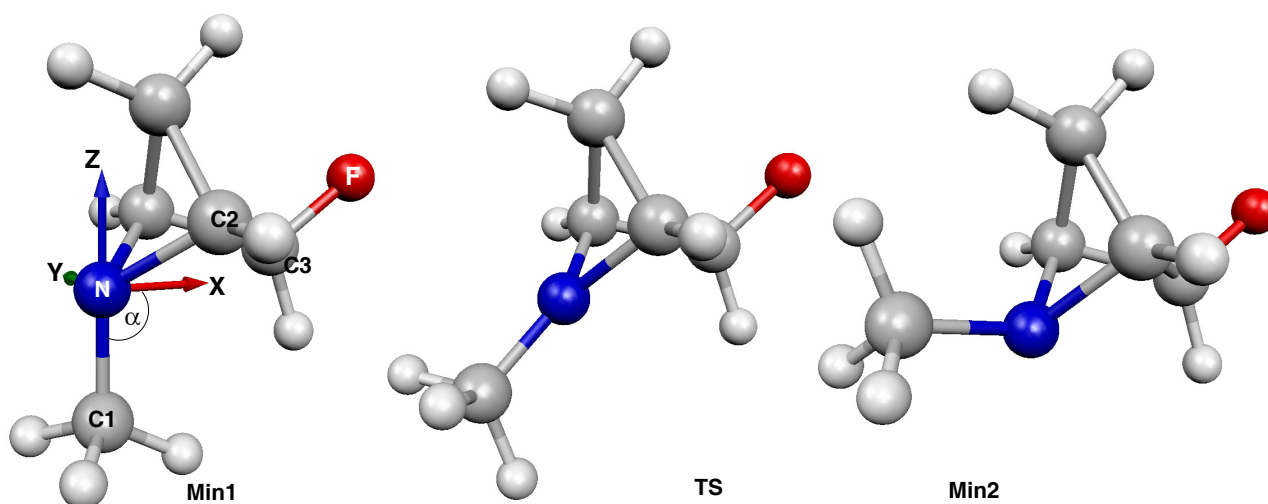


Abbildung 3.3: Orientierung von **2** im Raum

Die Minima liegen bei $\alpha_{Min1} = 90.00^\circ$ und $\alpha_{Min2} = 189.40^\circ$. Dabei ist Min1 die Struktur der Gleichgewichtsgeometrie (absolutes Minimum). Der Übergangszustand (TS) der N-Inversion findet sich bei $\alpha_{TS} = 140.21^\circ$. Auch hier zeigt der negative Eigenwert der Hessematrix in der Inversionsmode (siehe Spektrum B.4), dass ein Übergangszustand vorliegt. Auch hier handelt es sich bei den beiden Minima wieder nicht um Minima der reinen Stickstoffinversion, da sich die Methylgruppe von Min1 zu Min2 um 180° gedreht hat. Jedoch findet keine Ringinversion mehr statt. Der energetische Abstand zwischen der Gleichgewichtsgeometrie und dem Übergangszustand beträgt 6397.9 cm^{-1} . Alle Geometrien sind auch hier wieder bezüglich der xz-Ebene C_s -symmetrisch.

⁵Molekülmechanik 3. Die Molekülmechanik behandelt Moleküle im Rahmen der klassischen Physik. Atome werden als klassische Teilchen beschrieben, zwischen denen mechanische Federkräfte entlang von Bindungen sowie elektrostatische Kräfte wirken. Die Summe aller wirkenden Kräfte bilden das Kraftfeld.

In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Energien und Dipolmomente aufgeführt:

	Min1	Min2	TS	$E_{TS}-E_{Min2}$
E/cm^{-1}	0	192.70	6397.9	6205.21
μ/Db	1.3885	2.0600	2.2116	

Tabelle 3.2: Wichtige Energien (E) und Gesamtdipolmomente (μ) nach Abb. 3.3 (s. auch Abb. 3.7 von **2**)

3.2.2 Nicht-relaxierte Potentialkurve

Zunächst wird die Potentialkurve der N-Inversion untersucht. Dazu wird ausgehend vom absoluten Minimum die Methylgruppe um den Winkel α um den Koordinatenursprung (das Stickstoffatom) mit der y-Achse als Drehachse gedreht, wobei alle anderen Geometrieparameter festgehalten werden. Es wurden 33 Punkte entlang α berechnet. Im Modell wird wie auch beim Azetidin davon ausgegangen, dass die N-Inversion schneller verläuft als das Molekül relaxieren kann; deshalb wird auch hier eine nicht-relaxierte Potentialkurve mit B3LYP/ANO-L-DZ berechnet.

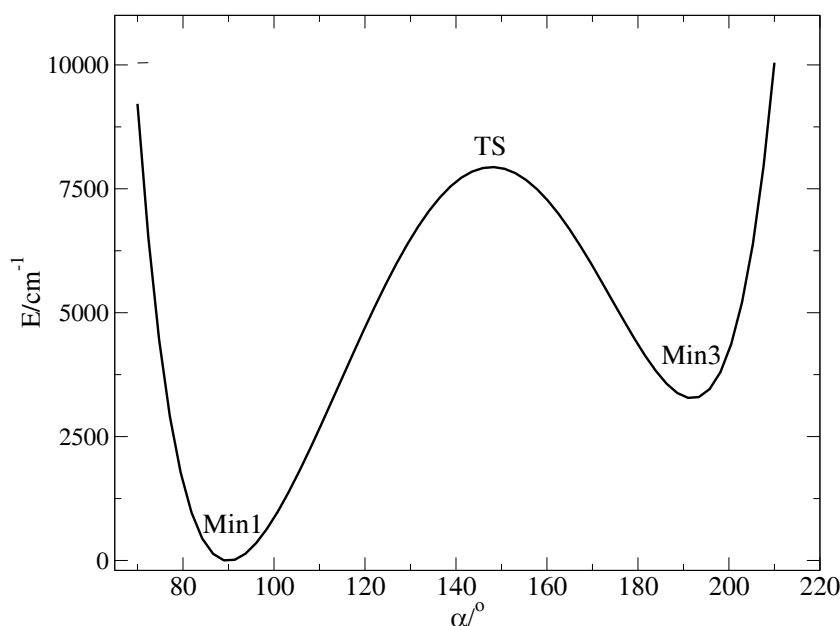


Abbildung 3.4: Nicht-relaxierte Potentialkurve der N-Inversion des Modellsystems **2** (B3LYP/ANO-L-DZ)

Man sieht in Abbildung 3.4, dass auf Grund der nicht-relaxierten Geometrie die Barriere um ca. 1600 cm^{-1} im Vergleich zur relaxierten erhöht ist (siehe auch Abb. 3.5). Das Minimum Min3⁶ liegt auf Grund der nicht nicht relaxierten Geometrie etwa 3000 cm^{-1} höher. Damit liegen die Inversionsbarrieren sowohl von Min1 nach Min3 als auch umgekehrt viel höher als im Fall des Fluorazetidins **1**. Dass diese Barrieren jetzt nicht mehr leicht thermisch überwunden werden können, wird in Kapitel 3.2.6 näher erläutert.

⁶Min2 wird hier als Min3 bezeichnet wg. der Methylgruppenrotation s. Kap. 3.2.7

3.2.3 Relaxierte Potentialkurve

Um besser einschätzen zu können, wie groß die Abweichung zwischen nicht-relaxiertem und relaxiertem Potential ist, wurde eine relaxierte Potentialkurve der N-Inversion mit B3LYP/ANO-L-DZ berechnet (Abb. 3.5). Dabei stellt sich heraus, dass im relaxierten Fall die Inversionsbarriere niedriger ist als im nicht-relaxierten Fall (siehe auch Kapitel 3.2.2). Es zeigt sich ebenso, dass der Übergangszustand im nicht-relaxierten Fall um ca. 15° verschoben ist gegenüber dem relaxierten Fall. Die Minima bleiben bezüglich α bei denselben Winkeln im relaxierten wie im nicht-relaxierten Fall. Die stationären Punkte Min1, Min2 und TS sind dieselben Punkte wie aus Tabelle 3.2.

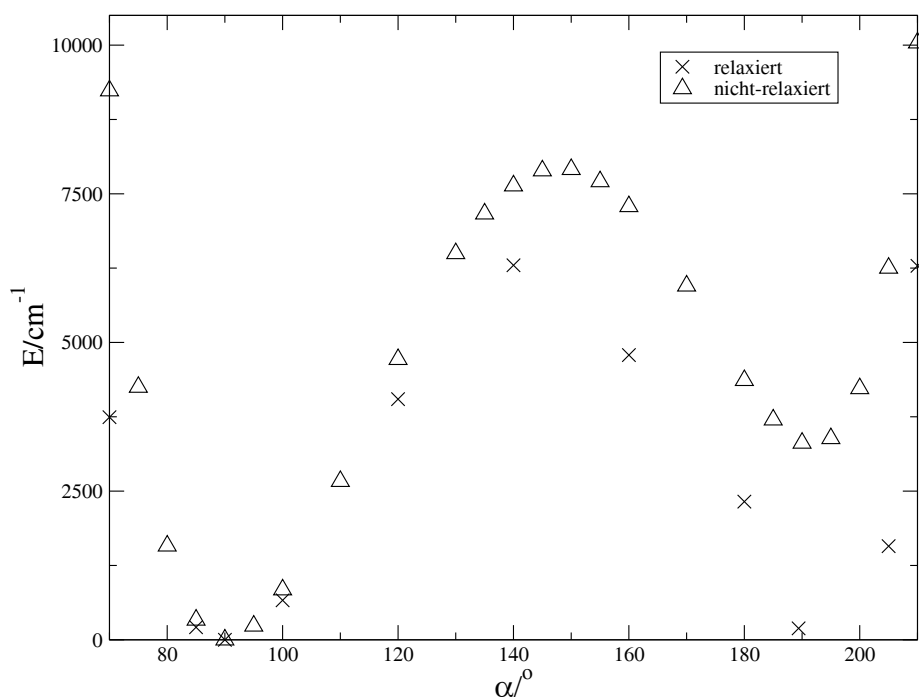


Abbildung 3.5: Vergleich der nicht-relaxierten mit der relaxierten Potentialkurve der N-Inversion von **2** (B3LYP/ANO-L-DZ)

3.2.4 Basissatzvergleich

Eine Erweiterung des Basissatzes auf Triple Zeta (TZ)⁷ sowohl in der Optimierung als auch in der Berechnung der Potentialkurve bringt nur Veränderungen im Bereich von 2.5% bezüglich der Geometrie und der relativen Energien. Eine dahingehende Vergrößerung des Basissatzes wirkt sich also wenig aus. Da eine Singlepointrechnung mit Triple Zeta Basis etwa doppelt solange dauert wie eine mit Double Zeta Basis und weiter unten eine zweidimensionale Fläche berechnet werden soll, wurde in dieser Arbeit ANO-L-DZ als Basissatz verwendet.

Der Standardbasissatz 6-31G führt dazu, dass das Minimum Min3 weniger stabilisiert wird als bei den ANO-L-Basissätzen (Abb. 3.6), da sowohl die Energie des Min3 ansteigt als auch der Übergangszustand energetisch absinkt.

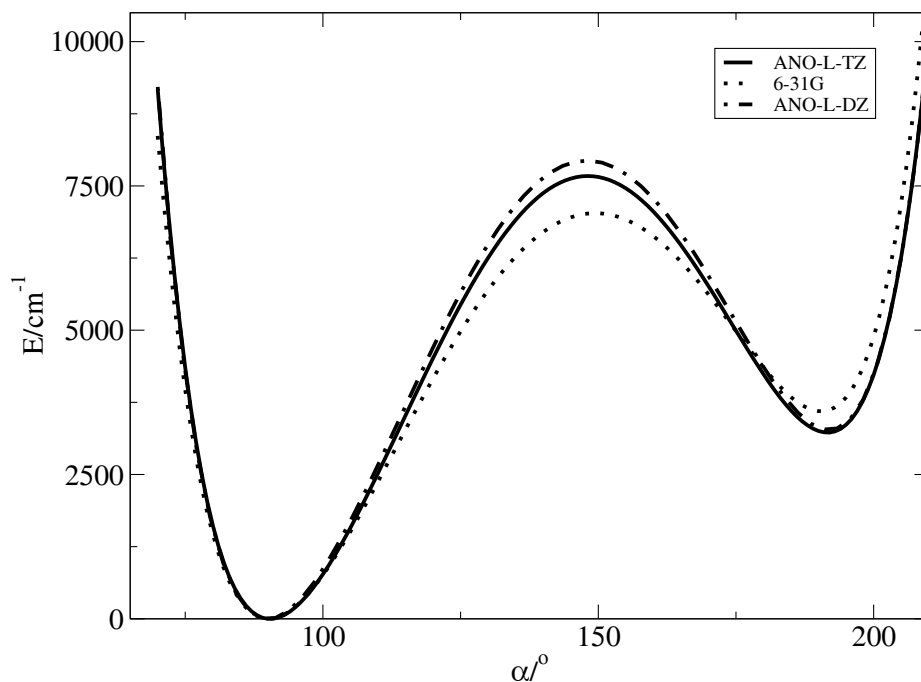


Abbildung 3.6: Vergleich der Potentialkurven der N-Inversion von **2** mit verschiedenen Basissätzen (B3LYP)

⁷Näheres zu den Basissätzen findet sich in Anhang C und Ref. [27, 45]

3.2.5 Dipolmomente

Die permanenten Dipolmomente wurden wie die Potentialkurve mit mit B3LYP/ANO-L-DZ berechnet. Die permanenten Dipolmomentkomponenten μ_x und μ_z werden für die Laserpulse benötigt, um xz-polarisiertes Licht zu erzeugen (siehe Gl. (2.82)). Auf Grund der C_S -Symmetrie zur xz-Ebene ist das Dipolmoment μ_y immer Null. Deshalb kann dieses nicht für einen Laserpuls herangezogen werden. μ_x hat seine größte Veränderung im Bereich von 150-210°, somit wird der Dumppuls der Laserpulssequenz x-polarisiert sein. μ_z hingegen zeigt seine größte Veränderung im Bereich von 70-150°, so dass diese Dipolmomentkomponente für die Polarisation des Pumpulses benutzt wird (siehe Kapitel 4.3.1).

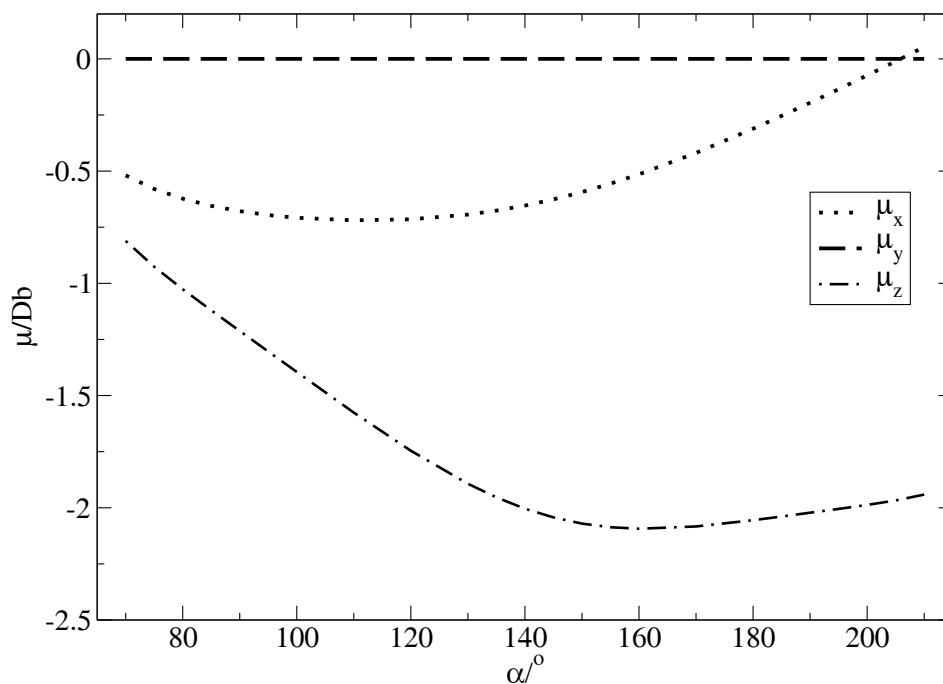


Abbildung 3.7: x-, y- und z-Komponente des Dipolmoments der N-Inversion von **2** (B3LYP/ANO-L-DZ)

3.2.6 Inversionsgeschwindigkeitsraten

Um einen Eindruck zu gewinnen, wie groß die thermische Stabilität des Moleküls hinsichtlich der N-Inversion ist, wurde eine Frequenzanalyse bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Auch wurden dabei thermodynamische Größen berechnet. Als Temperaturen T wurden gewählt: 100 K, 273 K, 298 K, 323 K und 373 K. Zudem wurden Infrarot-Spektren⁸ für den Übergangszustand und die beiden Minima berechnet. Danach ergeben sich für die Inversionsmode 251 cm^{-1} für Min1 und 242 cm^{-1} für Min2 als Schwingungsfrequenz. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian03 mit B3LYP/6-31G(d,p)⁹ durchgeführt. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung [46] wurde die Geschwindigkeitsraten in Tabelle 3.3 von Min1 nach Min2 bzw. Min2 nach Min1 bestimmt:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \text{ bzw. } \ln k(T) = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (3.1)$$

mit der Gibbs Freien Aktivierungsenthalpie G^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = G_{TS} - G_{\text{Min1/Min2}} \quad (3.2)$$

$$G = H - T \cdot S \quad (3.3)$$

Dabei sind G_{TS} , $G_{\text{Min1/Min2}}$ die Gibbs Freien Enthalpien der einzelnen Konformere, k_B die Boltzmann-Konstante, H die Enthalpie, S die Entropie und R die allgemeine Gaskonstante.

T/K	$k(\text{Min2})/(1/\text{s})$	$k(\text{Min1})/(1/\text{s})$	$1/T$	$\ln k(\text{Min2})$	$\ln k(\text{Min1})$
100	$5.06 \cdot 10^{-25}$	$2.30 \cdot 10^{-30}$	0.0100	-55.94	-57.14
273	$2.44 \cdot 10^{-1}$	$2.39 \cdot 10^{-3}$	0.00366	-1.41	-1.91
298	3.54	2.20	0.00336	1.26	0.79
323	11.19	21.70	0.00310	3.53	3.08
373	1268.48	843.47	0.00268	7.15	6.74

Tabelle 3.3: Inversionsgeschwindigkeitsraten k und $\ln k$ bei verschiedenen Temperaturen der Konformere Min1 und Min2 von **2** (B3LYP/6-31G(d,p))

⁸Spektren siehe Anhang B

⁹Da Molcas keine Frequenzanalyse mit DFT vornimmt, wurde Gaussian03 gewählt. Da in Gaussian03 aber der ANO-L-DZ Basissatz nicht implementiert ist, wurde 6-31G(d,p) gewählt, der dem ANO-L-DZ Basissatz ähnelt (s. Anhang C).

Man stellt fest, dass die Inversionswahrscheinlichkeit selbst bei Raumtemperatur immer noch relativ gering ist, die N-Inversion also spielt selbst bei Raumtemperatur nur eine geringe Rolle im Vergleich zu Ammoniak ($k(298\text{K})=1.2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$). Das heißt unsere beiden Konformere sind thermisch hinreichend stabil und damit die beiden Schaltzustände Min1 und Min2.

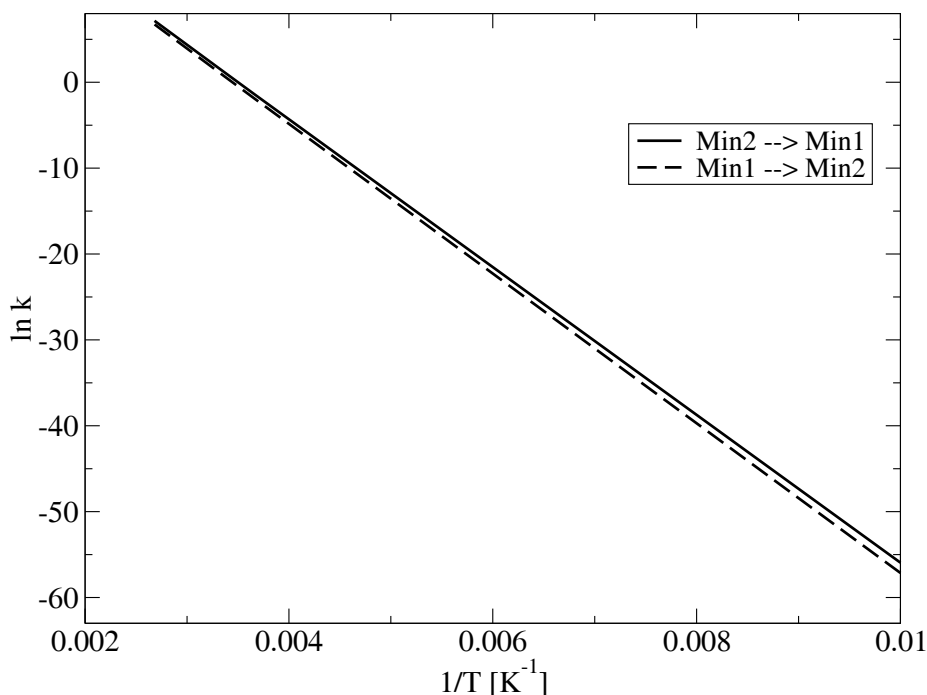


Abbildung 3.8: $\ln k$ -gegen- $1/T$ -Plot der Geschwindigkeitskonstanten der N-Inversion von **2** (B3LYP/6-31G(d,p))

3.2.7 Zweidimensionale Potentialfläche

Um den Einfluss der Methylgruppenrotation um die C1-N-Bindungsachse auf das Schaltverhalten zu untersuchen, wurde eine Potentialfläche in Abhängigkeit von der N-Inversion und der Methylgruppenrotation mit B3LYP/ANO-L-DZ berechnet. Dazu wurde das absolute Minimum (Min1) als Referenzgeometrie genommen und die Methylgruppe um 360° um die C1-N Bindung (β) gedreht. Als Modell für die N-Inversion wurde die Methylgruppe schrittweise um die y-Achse gedreht (α) (siehe Abb. 3.9).

Nach den Abbildungen 3.9 und 3.10 ist dabei festzustellen, dass die Rotation der Methylgruppe ein nicht zu vernachlässigendes Phänomen ist. Zusätzlich zu den aus Abbildung 3.4 bekannten stationären Punkten bei $\beta = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ (Min1), $\alpha = 190^\circ$ (Min3) und $\alpha = 150^\circ$ (TS1) finden sich noch zwei weitere stationäre Punkte bei $\beta = 180^\circ$ und $\alpha = 190^\circ$ (Min2) und $\beta = 180^\circ$ und $\alpha = 150^\circ$ (TS2). TS2 ist ein ganz neuer stationärer Punkt, der in der bisherigen Betrachtung noch nicht erwähnt wurde. TS2 liegt etwa 500 cm^{-1} tiefer als TS1. Die beiden Punkte TS1 und TS2 unterscheiden sich nur hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe. Bei TS2 ist die Methylgruppe um 180° gegenüber TS1 gedreht. Als weiteres interessantes Phänomen ist zu erkennen, dass es von Min1 ($\alpha = 90^\circ$) ausgehend kein weiteres Minimum entlang des Winkels β gibt. Das energetische Maximum des Schnitts

bei $\alpha = 90^\circ$ liegt bei ca. 1000 cm^{-1} (Max1). Die Energiebarriere zwischen Min2 und Min3 ist so gering (ca. 1100 cm^{-1}), ebenso wie die zwischen TS1 und TS2 (ca. 600 cm^{-1}), dass eine Rotation sehr wahrscheinlich ist (siehe Abbildung 3.11). Dass eine freie Drehbarkeit der Methylgruppe vorliegt, zeigt ein Vergleich zur Rotationsbarriere von Ethan, die bei ca. 12 kJ/mol (1000 cm^{-1}) [47] liegt.

Ist die Kopplungstärke groß genug, so ist weiterhin davon auszugehen, dass die Rotation der Methylgruppe mit der Schwingung der N-Inversion angeregt wird, da die Frequenz dieser Rotationsmode bei etwa 240 cm^{-1} und die der N-Inversion bei ca. 250 cm^{-1} liegt.

In dieser Arbeit soll die Methylgruppe erst einmal für einen Rest stehen, der in Zukunft einen Linker zu einer Oberfläche oder einen sterisch anspruchsvollen Rest für die zusätzliche Schaltmode, den Rotor (s. Kap. 1.1), darstellt. Und deshalb wird die Rotation der Methylgruppe im Folgenden erst einmal vernachlässigt.

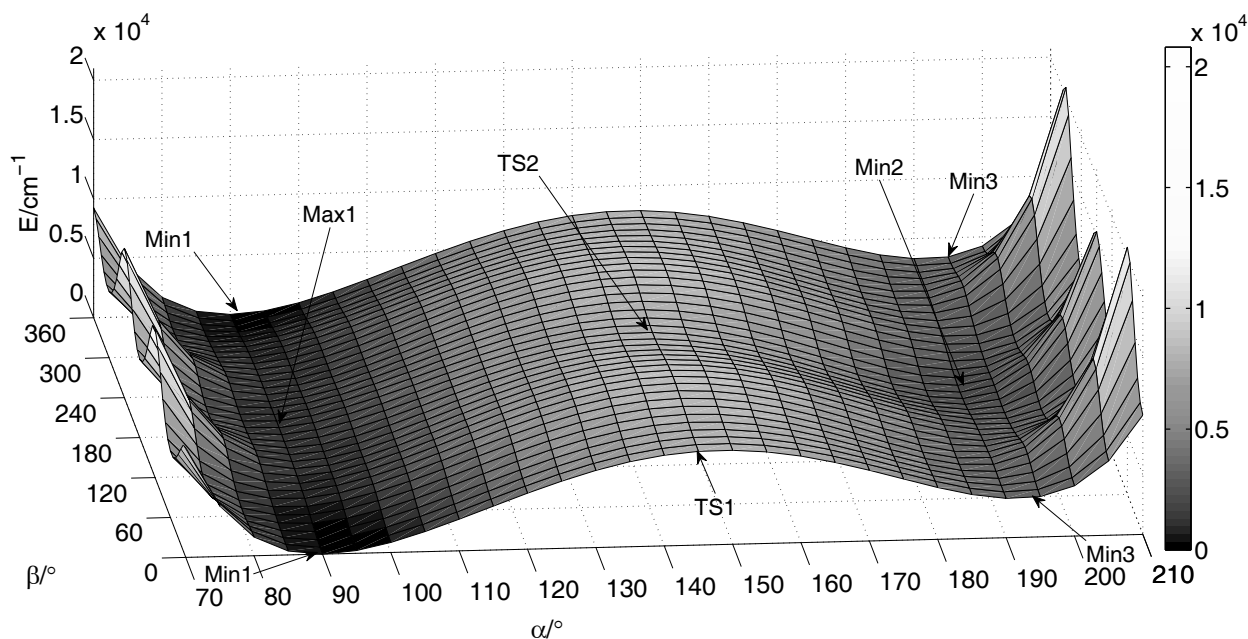


Abbildung 3.9: Zweidimensionale Potentialfläche der N-Inversion (α) und Rotation der Methylgruppe um die C1-N Bindung (β) (B3LYP/ANO-L-DZ)

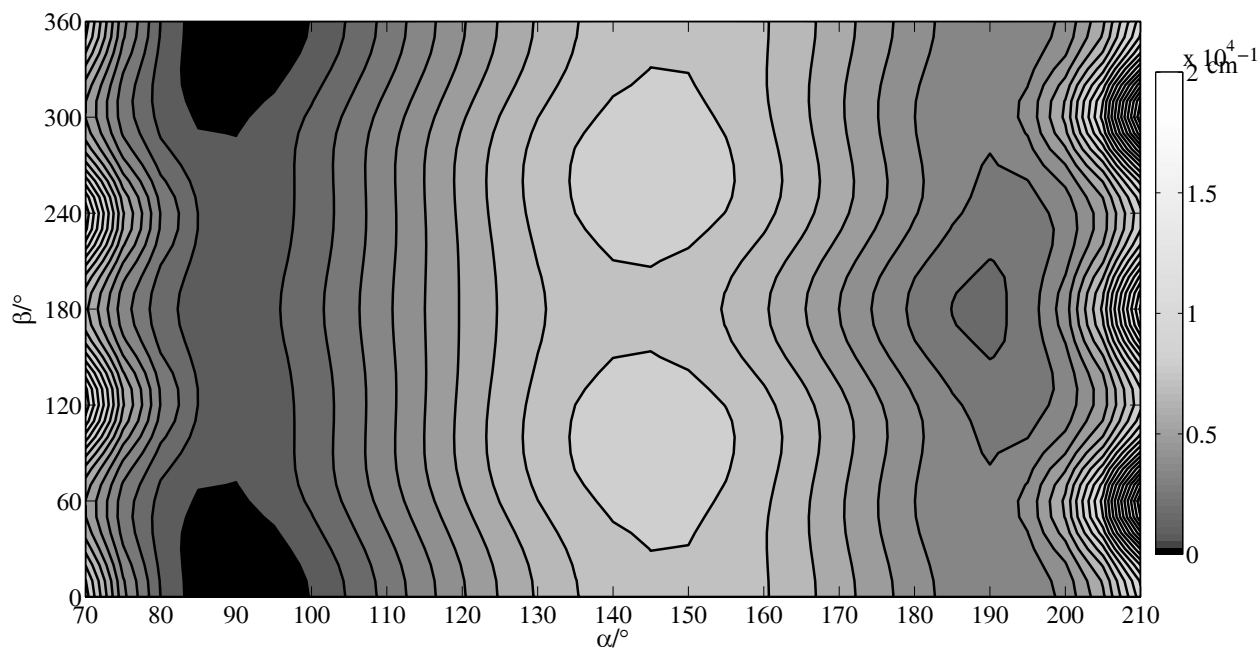


Abbildung 3.10: Kontourdiagramm (Kontourlinien alle 800 cm^{-1}) zur zweidimensionalen Potentialfläche der N-Inversion (α) und Rotation der Methylgruppe um die C1-N Bindung (β) (B3LYP/ANO-L-DZ)

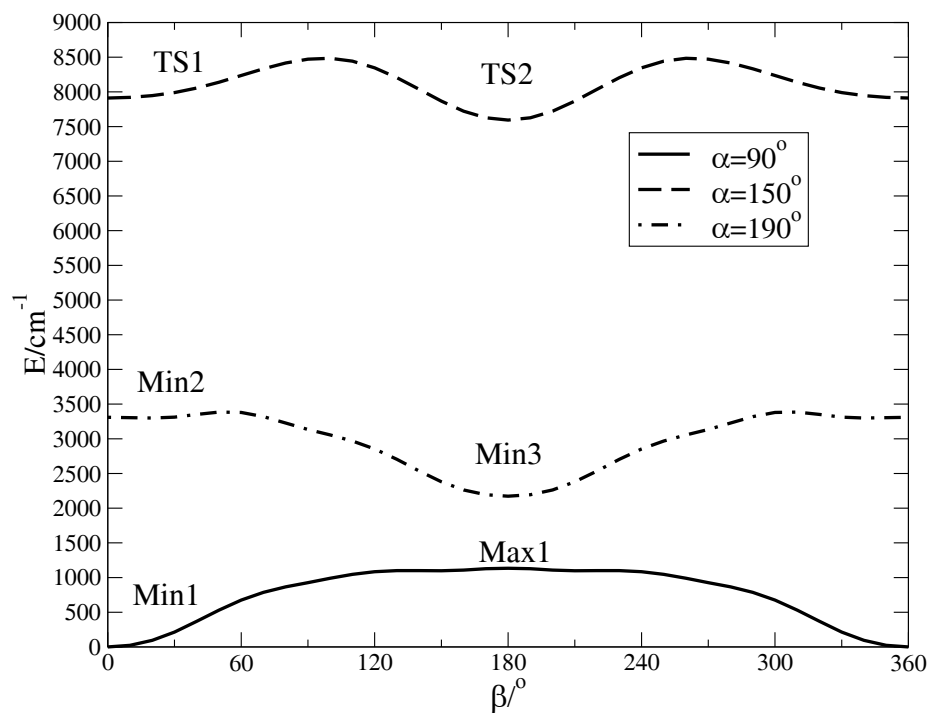


Abbildung 3.11: Schnitte entlang der zweidimensionalen Potentialfläche bei $\alpha = 90^\circ, 150^\circ, 190^\circ$ (B3LYP/ANO-L-DZ)

Dipolmomentflächen in zwei Dimensionen

Die permanenten Dipolmomente wurden wie die Potentialfläche (Abb. 3.9) mit B3LYP/ANO-L-DZ berechnet. Die größte Änderung des Dipolmoments in β (Methylgruppenrotation) beträgt in x- und in z-Richtung ca. 10% der größten Änderung in α (N-Inversion). In y-Richtung sind die relativen Änderungen viel größer, da bei Rotation der Methylgruppe die C_S -Symmetrie gebrochen wird. Allerdings sind die entlang y auftretenden Dipolmomente insgesamt sehr klein.

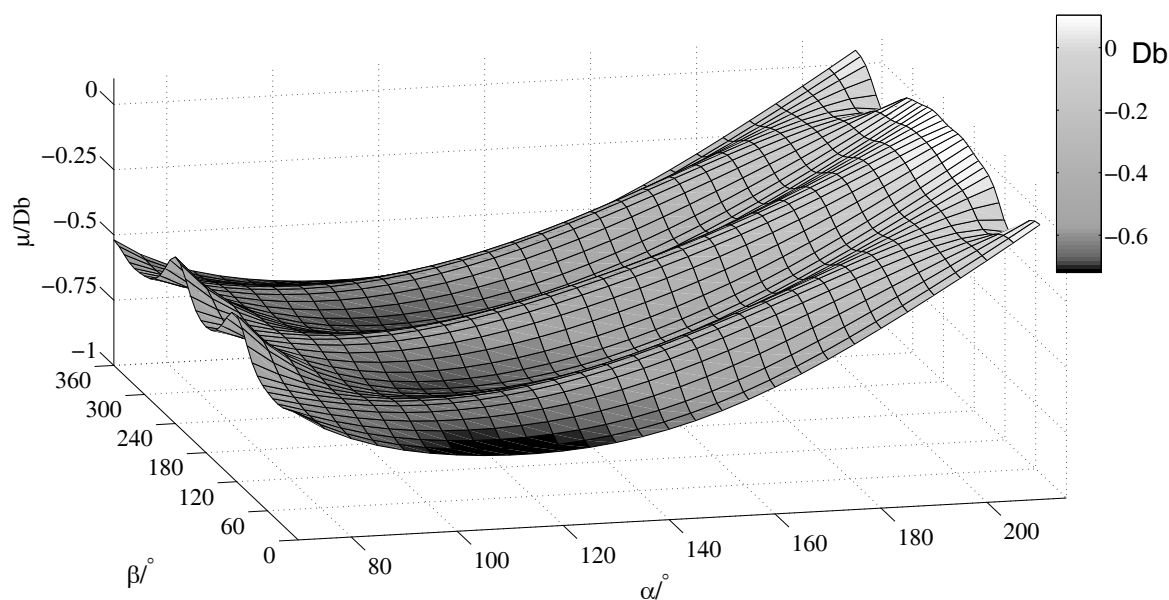


Abbildung 3.12: x-Komponente des Dipolmoments von **2** (B3LYP/ANO-L-DZ)

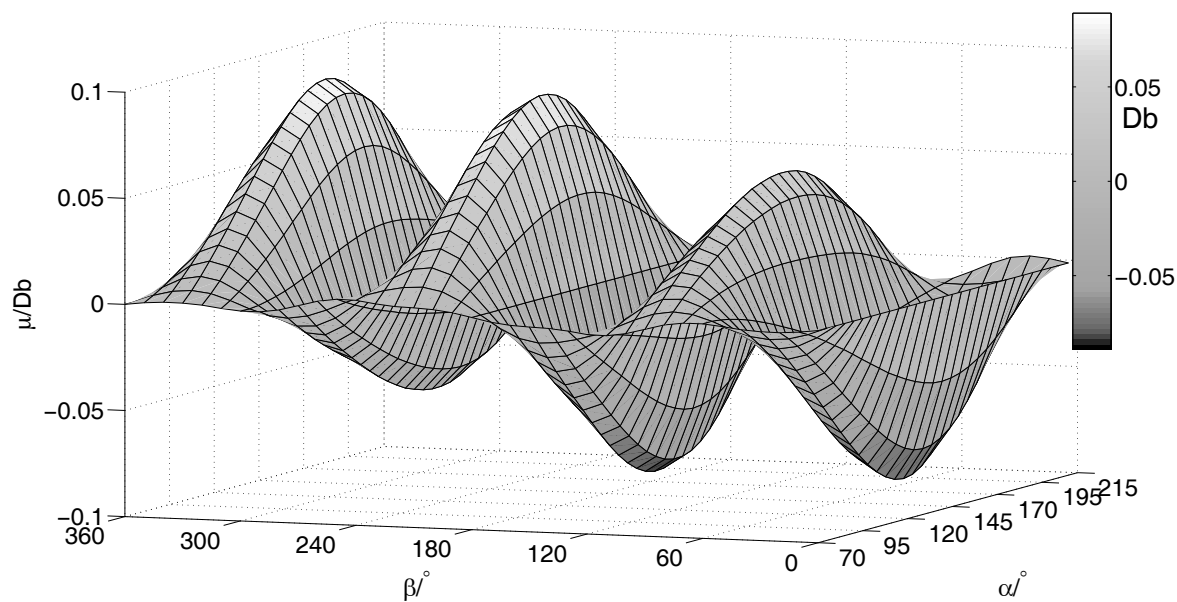


Abbildung 3.13: y-Komponente des Dipolmoments von **2** (B3LYP/ANO-L-DZ)

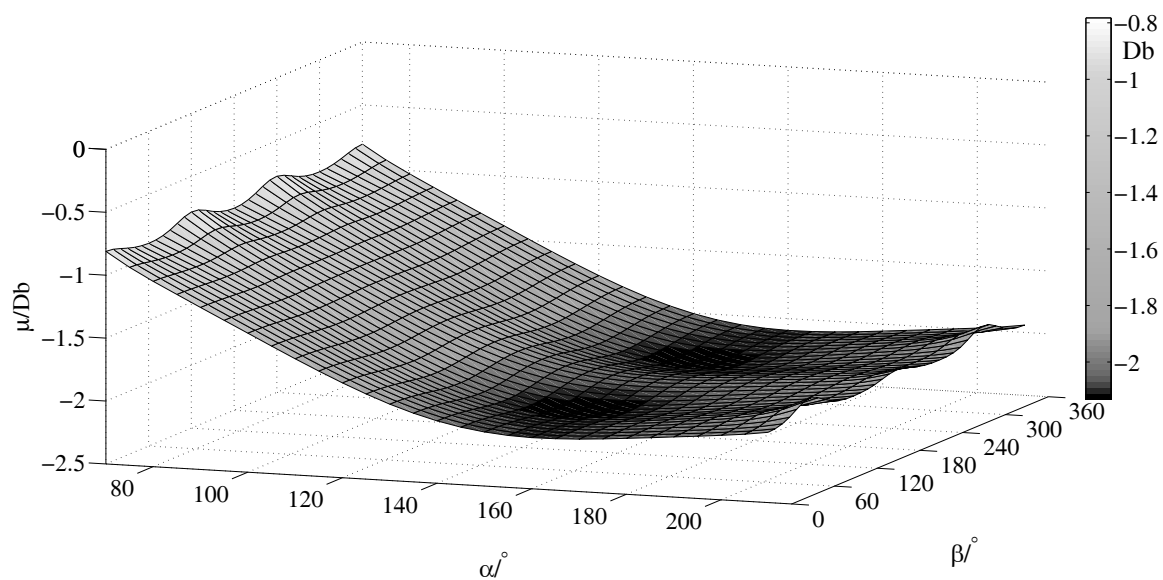


Abbildung 3.14: z-Komponente des Dipolmoments von **2** (B3LYP/ANO-L-DZ)

3.2.8 Alternative Referenzgeometrie

Als alternative Referenzgeometrie wurde anstelle der Geometrie von Min1 die Geometrie des Übergangszustandes als Referenzgeometrie benutzt, um eine nicht-relaxierte Potentialkurve der Stickstoffinversion zu berechnen. Dabei wurde auch wieder die Methylgruppe um das Stickstoffatom als Koordinatenursprung um die y-Achse gedreht.

Die resultierende Potentialkurve 3.15 ähnelt der relaxierten Kurve in Abb. 3.5 viel mehr als diejenige mit dem absoluten Minimum (Min1) als Referenz (Abb. 3.4). Die Inversionsbarriere liegt etwa 1000 cm^{-1} niedriger als die der relaxierten Kurve. Dafür ist der energetische Abstand zwischen den beiden Minima deutlich gesunken (von 3300 cm^{-1} mit Min1 als Referenz auf 700 cm^{-1}). Auf Grund der hohen Inversionsbarriere ist nach der Boltzmann-Verteilung nicht davon auszugehen, dass sich eine ausreichende Anzahl von Molekülen bei Raumtemperatur in der Übergangskonformation befindet. Deshalb wird diese Potentialkurve nicht zur weiteren Diskussion herangezogen.

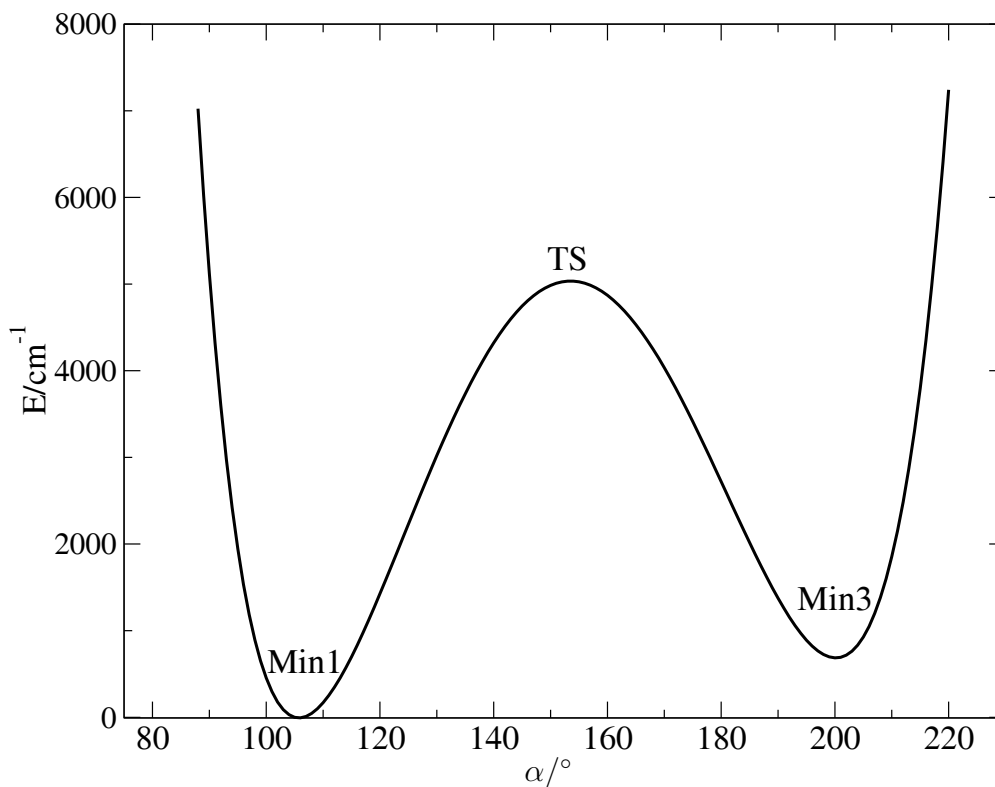


Abbildung 3.15: Nicht-relaxierte Potentialkurve der N-Inversion von **2** mit der Übergangszustandskonformation als Referenzgeometrie (B3LYP/ANO-L-DZ)

Kapitel 4

Quantendynamische Ergebnisse

Alle hier vorgestellten Rechnungen wurden mit dem Programmpaket WavePacket [19] durchgeführt.

4.1 Eindimensionales Modell: Hamiltonoperator

Um die Eigenenergien E_v und Eigenfunktionen Φ_v der Stickstoffinversionsmode von Molekül **2** zu erhalten, wird die zeitunabhängige Schrödingergleichung nach Kapitel 2.1.4 gelöst. Dabei wird der Hamiltonoperator gegeben durch:

$$H_K(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2I_{CH_3/y}} \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha), \quad (4.1)$$

wobei $V(\alpha)$ das Grundzustandspotential der Stickstoffinversion von **2** (Abb. 3.4), α der Inversionswinkel nach Kapitel 3.2 und

$$I_{CH_3/y} = \sum_{i=1} m_i r_i^2 = 24739.32 m_e a_0^2 \quad (4.2)$$

das Trägheitsmoment der Methylgruppe bezüglich der Modelldrehachse (y-Achse) ist. Um die Schrödingergleichung mit der FGH-Methode zu lösen, erwiesen sich nach Konvergenztests 256 Gitterpunkte in dieser Arbeit als ausreichend.

Das Molekül befindet sich in der Gasphase und der Rest des Moleküls **2** besitzt ein sehr viel größeres Trägheitsmoment als die Methylgruppe

$$I_{Rest/y} = 2577200.57 m_e a_0^2, \quad (4.3)$$

damit ergibt sich ein Trägheitsmomentverhältnis von

$$\frac{I_{Rest/y}}{I_{CH_3/y}} = 104.17. \quad (4.4)$$

Deshalb wurde in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass sich die Methylgruppe im Raum bewegt und nicht der Rest des Moleküls.

4.2 Inversionseigenzustände

Es wurden Inversionseigenenergien E_v von **2** mit der Gittermethode berechnet. Ein Überblick ist in Abb. 4.1 gegeben.

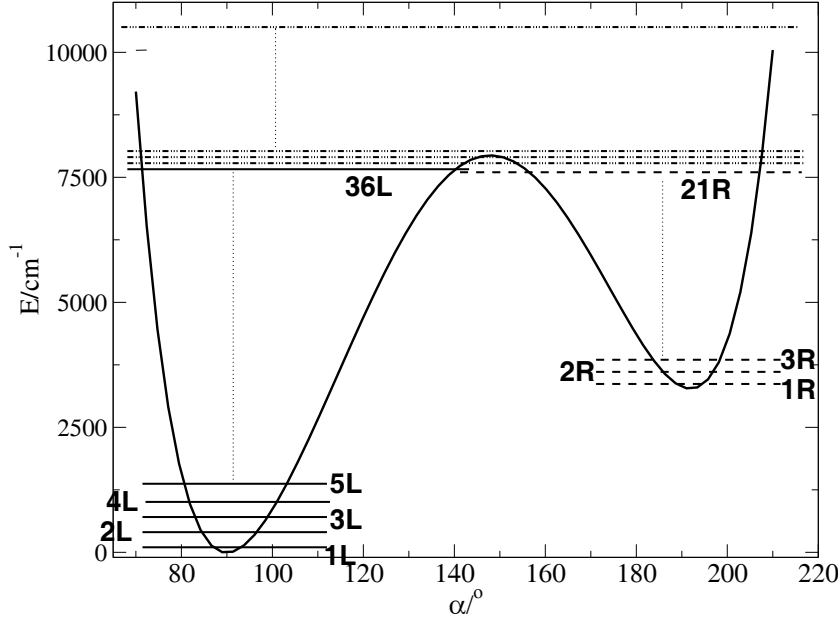


Abbildung 4.1: Skizze der Eigenzustände von **2** (Notation der Zustände siehe Text)

Es befinden sich links unterhalb der Barriere 36 Zustände und rechts 21 Zustände, deren Eigenfunktionen Φ_v als auf ihrer Seite lokalisiert zu sehen sind. Als links lokalisiert werden alle Eigenfunktionen bezeichnet, für die gilt, dass $\sum_{i=1}^{K-1} |\Phi_v(\alpha_i)|^2 \Delta\alpha \geq 0.999$ ist. Als rechts lokalisiert werden demzufolge alle Eigenfunktionen bezeichnet, für die gilt, dass $\sum_{K+1}^N |\Phi_v(\alpha_i)|^2 \Delta\alpha \geq 0.999$, wobei $V(\alpha_K)$ dem Übergangszustand TS entspricht und N die Anzahl der Gitterpunkte ist. Alle Zustände unterhalb der Barriere links werden als L und die im rechten Potentialtopf als R bezeichnet. Die Wellenfunktionen Φ_v werden dann für links mit Φ_{uL} mit Φ_{1L} bis Φ_{36L} bezeichnet und für rechts Φ_{uR} mit Φ_{1R} bis Φ_{21R} bezeichnet. Es gibt noch drei Zustände, deren Eigenfunktion über beide Potentialtöpfe verteilt ist, die noch unter der Barriere liegen.

Für die niedrigsten Zustände links sowie rechts ist die harmonische Näherung gut erfüllt und die Zustandsdichte nimmt mit steigender Energie zu. Im harmonischen Bereich der linken Potentialhälfte findet sich eine Übergangsfrequenz benachbarter Zustände von 252 cm^{-1} und in der rechten Hälfte eine Frequenz von 229 cm^{-1} . Unmittelbar oberhalb der Barriere verkleinern sich die Frequenzen zwischen benachbarten Zuständen auf $150\text{-}160 \text{ cm}^{-1}$. Als Startzustand wird in dieser Arbeit der Schwingungsgrundzustand 1L gewählt, da dieser Zustand bei $T \rightarrow 0K$ nach der Boltzmann-Verteilung als 100% populiert angenommen wird. Dann gilt:

$$\Psi(t=0) = \Phi_{1L} \quad T \rightarrow 0K \quad (4.5)$$

Ein erfolgreiches Ende der Propagation (erfolgreiches Schalten) soll dann vorliegen, wenn sich ein möglichst großer Anteil des Wellenpakets in den Zuständen 1R bis 21R befindet.

4.3 Lasergetriebenes Schalten durch IR-Anregung

4.3.1 Laserpulsdesign

Um nun einen Pumplaserpuls bzw. Dumpmpuls für die IR-induzierte N-Inversion zu erzeugen, müssen die Parameter nach den Gleichungen (2.87) und (2.88) bestimmt werden. Es resultieren so folgende Feldstärken:

$$|E_i(t)| = E_i^0 \cdot \sin^2\left(\frac{\pi(t - t_{s_i})}{t_{e_i}}\right) \cdot \cos\left(\left[\omega_0 + \lambda\left(t - t_{s_i} - \frac{t_{e_i}}{2}\right)\right] \cdot (t - t_{s_i}) + \eta_i\right) \quad \text{für } t_{s_i} \leq t \leq t_{s_i} + t_{e_i}. \quad (4.6)$$

Als optimaler Pumppuls ($i=p$) ergab sich ein Puls mit einer Länge von $t_{e_p} = 640$ fs, dieser beginnt bei $t_{s_p} = 0$ fs und hat sein Maximum bei $t = 320$ fs. Der Dumpmpuls ($i=d$) beginnt bei $t_{s_d} = 105$ fs und endet bei $t_{s_d} + t_{e_d} = 1165$ fs; damit ergibt eine optimale Dumpmpulslänge von $t_{e_d} = 1060$ fs. Hier wurden Pulse mit einer \sin^2 -Funktion als Einhüllende nach Gleichung (4.6) verwendet. In den meisten der in der Literatur untersuchten Fälle beginnt der Dumpmpuls erst, wenn der Pumppuls geendet hat, so dass $t_{s_p} + t_{e_p} < t_{s_d}$ ist. Dies ist in dieser Arbeit nicht der Fall, die beiden Pulse überlappen (s.u.).

Polarisation

Um die Polarisation der Laserpulse zu berechnen, wurden die Übergangsdipolmomente in x- bzw. z-Richtung (μ_{uv}^x bzw. μ_{uv}^z) zwischen den Eigenzuständen $u = 1L \rightarrow u = 2L$ und $u = 1R \rightarrow v = 2R$ berechnet nach:

$$\mu_{uv}^x = \langle \Phi_u | \hat{\mu}_x | \Phi_v \rangle \quad \text{bzw.} \quad \mu_{uv}^z = \langle \Phi_u | \hat{\mu}_z | \Phi_v \rangle \quad (4.7)$$

u → v	μ_{uv}^z/Db	μ_{uv}^x/Db
1L → 2L	-0.0438	-0.00948
2R → 1R	0.00818	0.0287

Tabelle 4.1: Übergangsdipolmomente für den Start- bzw. Endübergang in **2**

Mit den Übergangsdipolmomenten kann dann der Polarisationswinkel φ nach Gleichung (4.8) [48] bestimmt werden:

$$\tan \varphi_i = \left(\frac{E_x^0}{E_z^0}\right) = \frac{\mu_{uv}^x}{\mu_{uv}^z}. \quad (4.8)$$

Damit erhält man für den Startübergang $1L \rightarrow 2L$ einen Polarisationswinkel φ_p von 12.20° für den Pumppuls (p) und für den gewünschten Endübergang $2R \rightarrow 1R$ ein Winkel φ_d von 74.05° für den Dumpmpuls (d). Somit ergibt sich mit Gleichung (4.8), wie bereits in Kapitel 3.2.5 vermutet, eine überwiegende z-Polarisation für den Pumppuls und eine überwiegende x-Polarisation für den Dumpmpuls. Die jeweilige Polarisation erkennt man auch an der Größe der Übergangsdipolmomente in Tabelle 4.1: das Übergangsdipolmoment für den Pumppuls in z-Richtung beträgt das 4.6-fache von dem in x-Richtung, für den Dumpmpuls ist das Übergangsdipolmoment in x-Richtung 3.5-mal so groß wie dasjenige in z-Richtung.

Frequenzen

Es soll nun so angeregt werden, dass das Wellenpaket vom linken Potentialtopf (L) über den Übergangszustand in den rechten Potentialtopf (R) gelangt. Dies soll durch sog. „ladder climbing“ geschehen. Dabei wird das Wellenpaket von Schwingungszustand zu Schwingungszustand angeregt und so über die Barriere gebracht.

Um, wie bereits erwähnt, Anharmonizitäten des Potentials bei höheren Schwingungszuständen auszugleichen, sollen sich die Frequenzen nach Gleichung (2.88) zeitlich verändern („Chirp“). Dazu wird der Pumpuls einen negativen Chirp haben, d.h. die Frequenz nimmt mit der Zeit ab. Der Dumpuls hingegen wird einen positiven Chirp haben. Als ω_0 nach Gleichung (2.88) wurden zunächst die Übergangsfrequenzen der jeweiligen Übergänge gewählt, also für den Pumpuls 252 cm^{-1} und für den Dumpuls 229 cm^{-1} .

Beim Design der Pulsfolge wurde nun so vorgegangen, dass zunächst versucht wurde, einen Puls zu erzeugen, der das Wellenpaket über die Barriere bringt. Anschließend sollte ein Puls gefunden werden, der das Wellenpaket in das rechte Potential „hinunterdrückt“. Die Pulsparameter wurden solange optimiert, bis sich ein sehr großer Teil des Wellenpaket in R befand, siehe Tab. 4.2.

4.3.2 Ergebnisse

Abbildung 4.2 zeigt das so optimierte E-Feld der Laserpulssequenz. Es handelt sich um eine überlappende Pump-dump-Sequenz, mit optimalen Parametern, wie in Tabelle 4.2. Es stellte sich heraus, dass es schwierig war, eine Sequenz von Pump- und Dumpuls zu finden, bei der sich die beiden Pulse nicht überlappen.

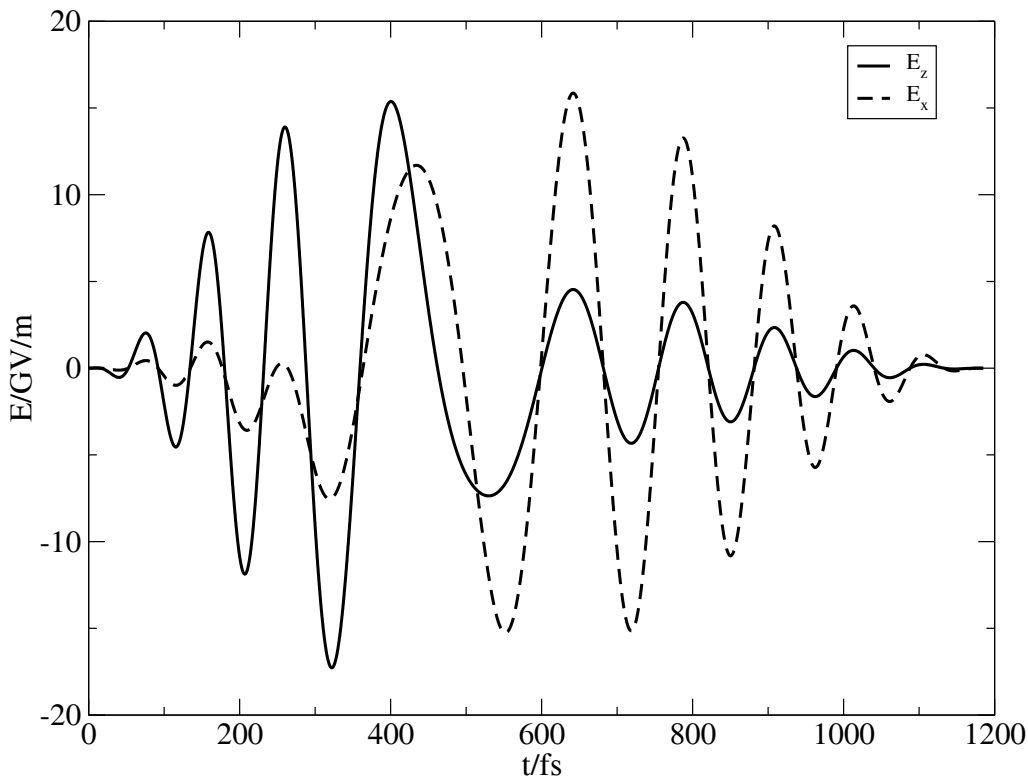


Abbildung 4.2: E_x und E_z -Feldkomponente der optimalen Pump-dump-Pulssequenz nach Tab. 4.2

Puls	$\varphi/^\circ$	t_s/fs	t_e/fs	$E^0/\text{GV m}^{-1}$	ω_0/cm^{-1}	$\lambda/\text{cm}^{-1}\text{fs}^{-1}$	η/rad
Pump	12.2	0	640	16.5	243.25	-0.365	-3.25
Dump	74.05	105	1060	16.5	202.00	0.178	0.125

Tabelle 4.2: Laserpulsparameter der Pulsfolge nach Gln. (2.87) und (2.88)

Man erkennt in Abbildung 4.2, dass der überlagerte Gesamtpuls zunächst vornehmlich in z-Richtung polarisiert ist und nach ca. 450-500 fs mehr in x-Richtung polarisiert ist. Den Wechsel der Polarisation sieht man noch viel deutlicher in den Husimi-Quasi-Wahrscheinlichkeitsverteilungen (Abb. 4.3 (a) und (b)) zwischen der Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ und der Zeit t . Die Husimi-Verteilung [49] ist:

$$P_H(t, \varepsilon) = \int dt' \int \frac{1}{\hbar} d\varepsilon' e^{-\frac{(t-t')^2}{\kappa}} e^{-\frac{\kappa(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\hbar}} P_W(t', \varepsilon') \quad (4.9)$$

mit P_W der Wigner-Quasi-Wahrscheinlichkeitsverteilung [50]:

$$P_W(t, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E^*(t-t') E(t+t') e^{-\frac{2it'\varepsilon}{\hbar}}. \quad (4.10)$$

mit E das E-Feld, und $\kappa = 2\sigma^2$ der Parameter der Gaußschen Verbreiterung mit $\sigma = 4000 \frac{\hbar}{E_h}$, ε der Energie, t die Zeit und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ dem Planckschen Wirkungsquantum.

Abbildung 4.3 zeigt die Husimi-Verteilung des E-Feldes aus Abbildung 4.2. Man erkennt deutlich den Abwärts-Chirp für die z-Komponente und den Aufwärts-Chirp für die x-Komponente des Laserfeldes.

Der Wechsel von der z-Polarisation zur x-Polarisation steht in klarem Zusammenhang mit dem Überschreiten des Wellenpakets der Barriere. In der Tat führt das in Abbildung 4.2 gezeigte Feld zu einem fast vollständigen Umschalten von der Min1-Konformation in die Min3-Konformation. Dies kann man z.B. dem Ortserwartungswert $\langle \alpha \rangle$ entnehmen, der in Abbildung 4.4 gezeigt ist.

Während der Anregung beginnt das Wellenpaket zunächst im linken Potentialtopf zu „schwingen“, um nach ca. 500 fs über die Barriere zu kommen. Im rechten Potentialtopf verliert das Wellenpaket an Energie, so dass sich nach 1200 fs ca. 92.5% des ursprünglichen Wellenpakets in den 21 R-Zuständen im rechten Potentialtopf befinden. Dies ist in Abbildung 4.5 demonstriert, wo über die 21 R-Zustände (P_R) bzw. 36 L-Zustände (P_L) summierte Populationen gezeigt sind. Dabei gilt Folgendes für die Populationen:

$$P_L(t) = \sum_{u=1}^{36} P_{uL}(t) \quad (4.11)$$

$$P_R(t) = \sum_{u=1}^{21} P_{uR}(t) \quad (4.12)$$

$$P_C(t) = 1 - P_L(t) - P_R(t). \quad (4.13)$$

Dabei ist P_C die Population der Zustände oberhalb der Barriere und die der drei Zustände knapp unterhalb der Barriere (siehe Kapitel 4.2). Dabei ergeben sich $P_{uL}(t)$ und $P_{uR}(t)$ aus $|\langle \Psi(t) | \Phi_{uL/R} \rangle|^2$.

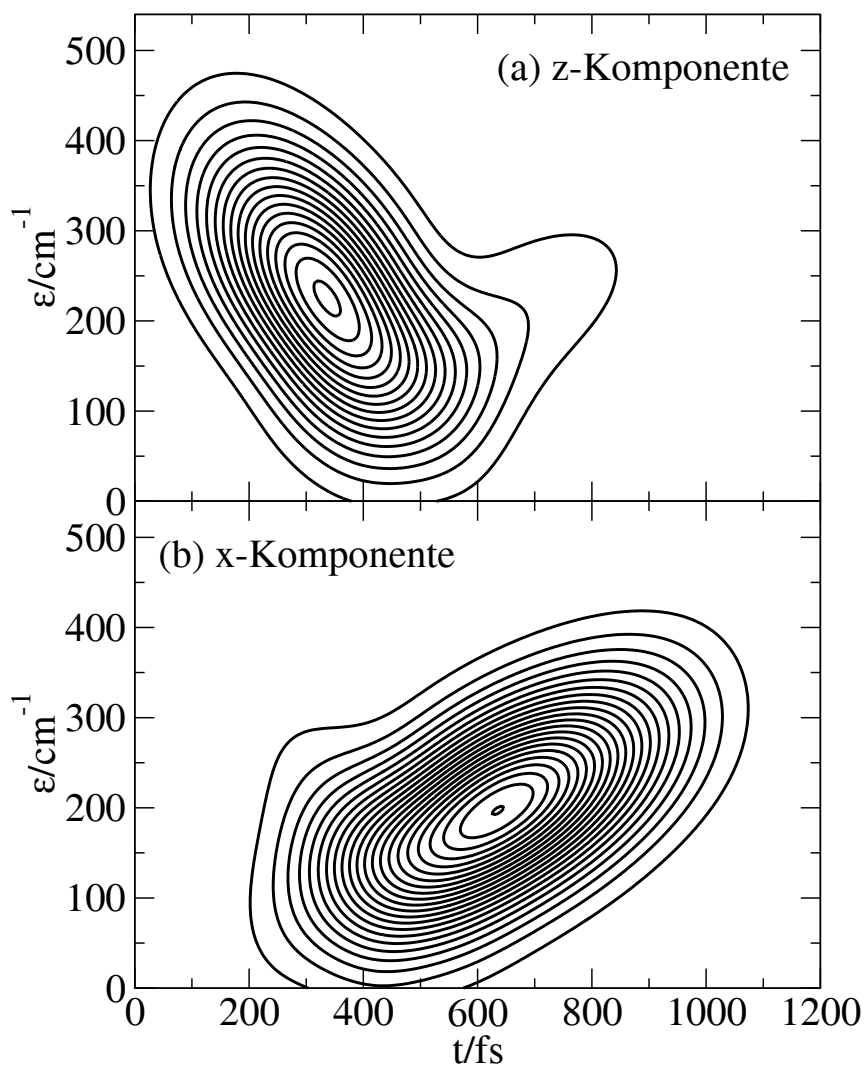


Abbildung 4.3: Husimi-Quasi-Wahrscheinlichkeitsverteilung des E-Feldes aus Abb. 4.2

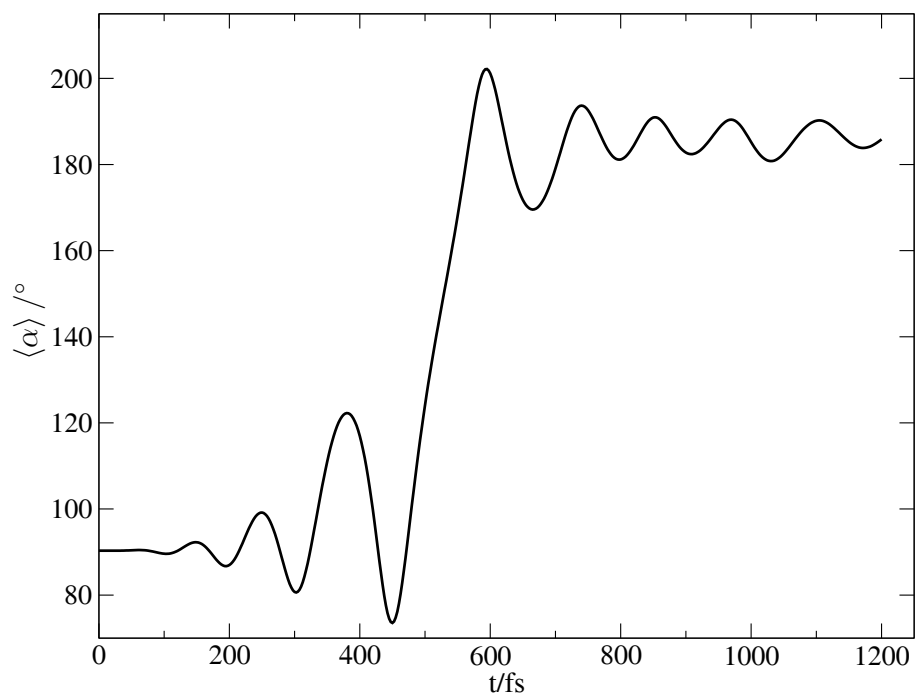


Abbildung 4.4: Zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes des Winkels α

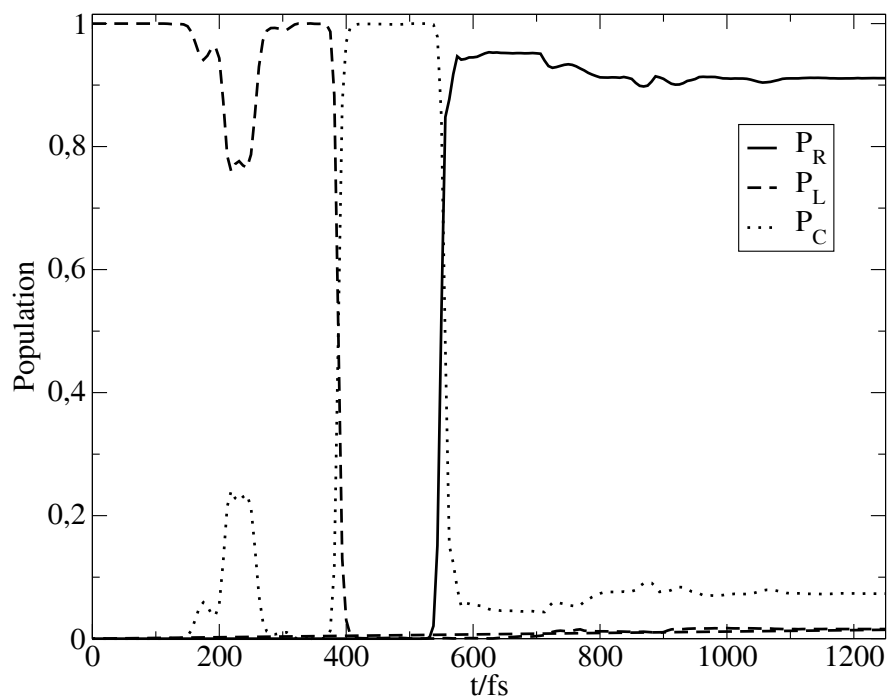


Abbildung 4.5: Zeitliche Entwicklung der Population

Bei einer Fourieranalyse des Laserfeldes findet man, dass im z-polarisierten Teil des Feldes die Frequenzen der Übergänge unter der Barriere links und auch der Übergänge oberhalb der Barriere einen großen Anteil haben. Im x-polarisierten Teil des Lichts findet man den größten Anteil der Frequenzen bei Frequenzen von Übergängen oberhalb der Barriere, aber auch einen Anteil der Frequenzen von Übergängen im rechten Minimum. Damit und mit der Quasi-Wahrscheinlichkeitsverteilung zeigt sich, dass im Wesentlichen die z-Komponente des Laserfeldes als Pumpuls und ganz überwiegend die x-Komponente als Dumpuls dient, denn wie in Kapitel 4.3.1 gefordert, soll der Pumpuls einen Abwärts- und der Dumpuls einen Aufwärts-Chirp haben.

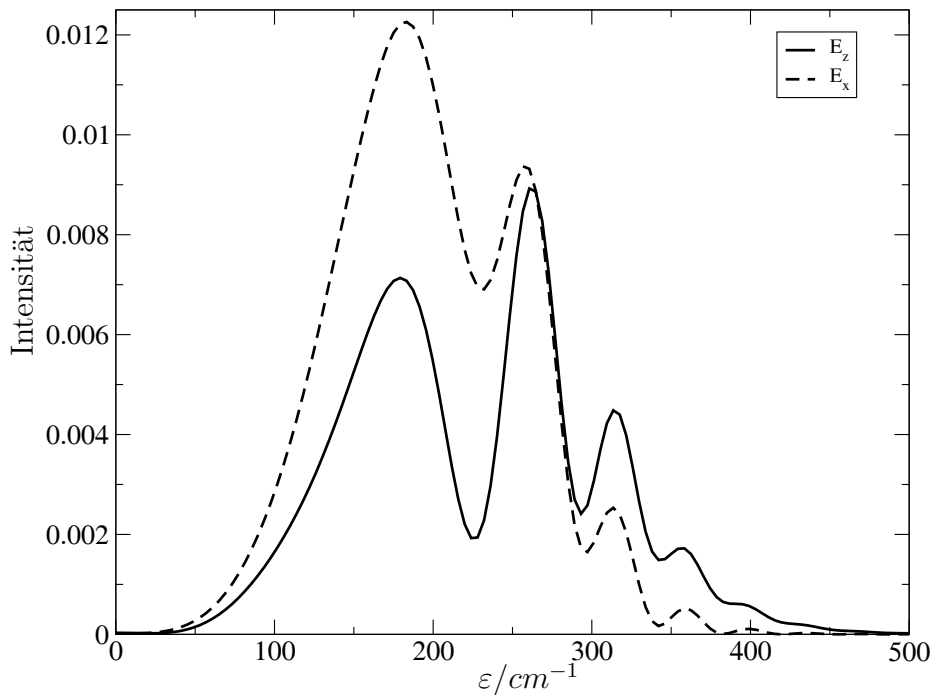


Abbildung 4.6: Fouriertransformierte x- und z-Komponente des E-Feldes

4.3.3 Diskussion

Beim Übergang über die Barriere zerläuft das Wellenpaket ein wenig, so dass der Orts-erwartungswert nach Ende der Pulssequenz zwischen 180° und 190° pendelt (Abb. 4.4). Es kann aber von einem erfolgreichen Schaltvorgang gesprochen werden, da es gelungen ist, 92.5% Population vom linken Potentialtopf mit $\alpha = 90^\circ$ in den rechten Potentialtopf mit $\alpha = \text{ca. } 185^\circ$ zu überführen. Die restliche Population verbleibt dabei größtenteils in Zuständen über der Barriere gefangen.

Doch es sind sehr hohe Feldstärken nötig, um das Wellenpaket über die Barriere zu bringen. Die mittlere Intensität ist proportional zum Quadrat der maximalen Feldstärke ($\bar{I} = 0.5 \cdot \epsilon_0 \cdot c \cdot |E^0|^2$) [51], damit resultiert eine mittlere Intensität von 36.1 TWcm^{-2} . Bei Intensitäten größer als 10 TWcm^{-2} können Ionisierungsprozesse stattfinden. Durch längere Laserpulse könnte zwar die Intensität verkleinert werden, es würde aber auch Effektivität, Population von linken Minimum ins rechte zu transferieren, verloren gehen. Deshalb sollten in Zukunft auch Schaltvorgänge über elektronisch angeregte Zustände in Betracht gezogen werden, siehe Kapitel 4.3.5

4.3.4 Hin- und Zurückschalten

Trotz der hohen Intensitäten des Laserfeldes wurde auch ein Versuch unternommen, das Wellenpaket 65 fs nach Ende der Hinpulssequenz wieder zurückzuschalten, also von rechts nach links. Es wurde 65 fs gewartet bis die Laserpulssequenz für das Rückschalten gestartet wurde, da dann das Wellenpaket die günstigste Phase relativ zum Laserpuls hatte. Dabei wurden die Vorzeichen des Chirps umgedreht und ein paar Anpassungen in Frequenz und Phase des Pulses vorgenommen, bis ein optimaler Puls entstand, der das Wellenpaket wieder in den linken Potentialtopf bringt. Die optimierten Parameter für die Laserpulssequenz sind in Tabelle 4.3 gegeben. Dabei stehen „Pump“ und „Dump“ für die Hinpulssequenz aus Tabelle 4.2, während „Pump'“ und „Dump'“ den Rückpuls bezeichnen. Abbildung 4.7 zeigt die zeitliche Entwicklung des Laserfeldes (a), des Erwartungswerts $\langle\alpha\rangle$ (b) und der Populationen im rechten Minimum R und linken Minimum L (c).

Puls	$\varphi/^\circ$	t_s/fs	t_e/fs	$E^0/GV\ m^{-1}$	ω_0/cm^{-1}	$\lambda/cm^{-1}fs^{-1}$	η/rad
Pump	12.2	0	640	16.5	243.25	-0.365	-3.25
Dump	74.05	105	1060	16.5	202.00	0.178	0.125
Pump'	74.05	1230	1040	16.5	215.75	-0.200	0.15
Dump'	12.2	1585	660	16.5	173.50	0.400	-2.47

Tabelle 4.3: Laserpulsparameter der Pulsfolge Hin- und Zurückschalten

Beim Zurückschalten ist es gelungen wieder 61% des ursprünglichen Wellenpakets zurück in den linken Potentialtopf zu bringen, wie die Populationsanalyse in Abb. 4.7(c) zeigt. Da beim Zurückschalten das „Start“wellenpaket jetzt über mehrere Zustände delokalisiert ist, ist es schwieriger einen gezielten Populationstransfer in einen gewünschten Zustand zu erreichen, so dass es nicht optimal gelingt, das einmal von links nach rechts gebrachte Wellenpaket unter diesen - in vorangehenden Kapitel beschriebenen Voraussetzungen - wieder zurückzubringen. Man kann aber trotzdem feststellen, dass ein reversibles Schalten gelungen ist.

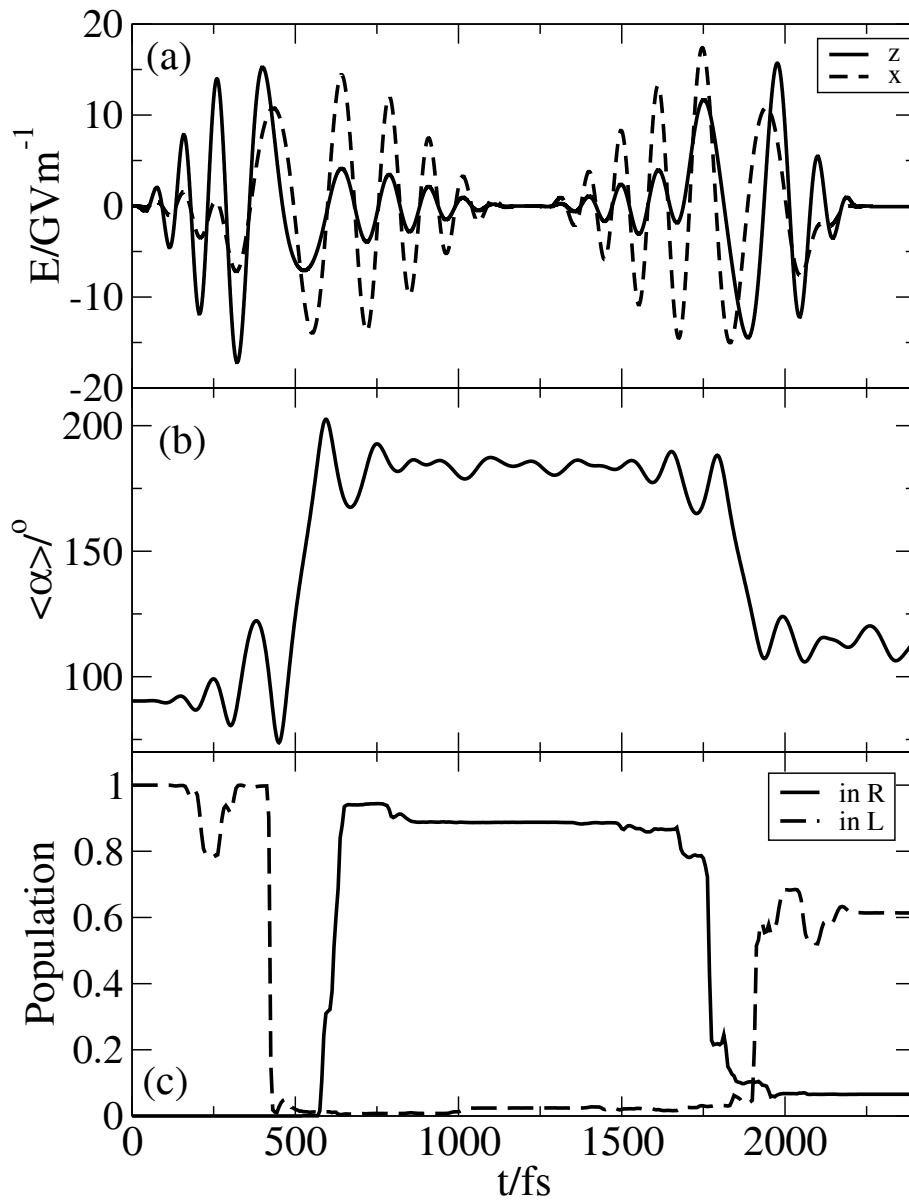


Abbildung 4.7: Hin- und Zurückschalten des Wellenpakets: Zeitliche Entwicklung (a) des E-Felds, (b) des Erwartungswerts des Winkels α , (c) der Populationen im linken (L) bzw. rechten (R) Minimum

4.3.5 Elektronisch angeregte Zustände

4.3.5.1 Anregungsenergien

Um einen Schaltvorgang mit weniger hohen Intensitäten als im IR-Fall (siehe Kap. 4.3.3) zu erzeugen, soll dieser über die elektronisch angeregten Zustände verlaufen.

Für einen ersten Einblick in die elektronischen Zustände wurden diese mit TD-B3LYP/6-31G(d,p) berechnet. Diese Berechnung erfolgte mit dem Programmpaket Gaussian03, da Molcas 6.4 keine TDDFT Spektren berechnet. Es wurden die ersten zehn Anregungsenergien entlang α berechnet. Die Berechnung erfolgte wie bei dem Grundzustand (Kapitel 3.2.2) auch unrelaxiert mit der Min1 als Referenzgeometrie. Diese ersten zehn angeregten Zustände sind in Abbildung 4.10 gezeigt.

Der Verlauf der angeregten Potentialkurven ähnelt denen in Ref. [52] verschiedener Amine. Dabei ist festzustellen, dass der niedrigste elektronisch angeregte Zustand S_1 bei $\alpha = 90^\circ$ ca. 7.5 eV über dem Grundzustand S_0 liegt. Die Topologie aller angeregter Zustände ist anders als die des Grundzustandes. Statt zwei Minima entlang α gibt es jetzt nur noch eines. Es gibt einige Regionen, wo Zustände S_x sich so stark nähern, dass man im diabatischen Bild davon sprechen kann, dass sie sich kreuzen. Dass sich die Zustände „kreuzen“ zeigen auch die Symmetrien der einzelnen Zustände, die sich „kreuzen“. In einem Bereich $100^\circ < \alpha < 185^\circ$ kreuzt sich augenscheinlich keiner der Zustände, so dass die Symmetrie in diesem Bereich als Symmetrie des Zustandes festgelegt wird. Damit ergeben sich für die einzelnen Zustände folgende Symmetrien:

	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}
Symmetrie	A'	A'	A'	A''	A'	A''	A'	A''	A'	A'	A''

Tabelle 4.4: Symmetrien der elektronisch angeregten Zustände bei $100^\circ < \alpha < 185^\circ$

Am auffälligsten ist die Kreuzung zwischen den Zuständen S_9 und S_{10} . Hier ändert sich bei $\alpha < 100^\circ$ und $\alpha > 185^\circ$ die Symmetrie zu der des jeweils anderen. Also bei S_9 zu A'' und bei S_{10} zu A'. Der Zustand S_9 wird durch den Übergang von HOMO-1 (Abb. 4.8) ins LUMO (Abb. 4.9) dominiert.

Die Topologie der elektronischen Zustände eignet sich gut für eine Isomerisierung von Min1 nach Min3 über die angeregten Flächen, da das Wellenpaket schon auf Grund der Potentialform in die richtige Richtung laufen wird. Deshalb würde sich S_1 besonders gut für einen Schaltvorgang eignen. Wenn man x-polarisiertes Licht verwendet ist auch das Übergangsdipolmoment recht gut (s. Abb. 4.11).

Eine Orbitalanalyse zeigt, dass die Orbitale mit den größten Gesamtszillatorstärken (Abbildung 4.14) und Gesamtübergangsdipolmomenten (Kapitel 4.3.5.2) $n \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$ Charakter haben (Anhang D.1).

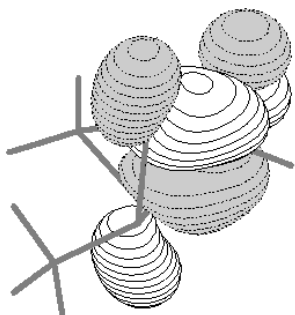


Abbildung 4.8: Orbital 26 (HOMO-1)

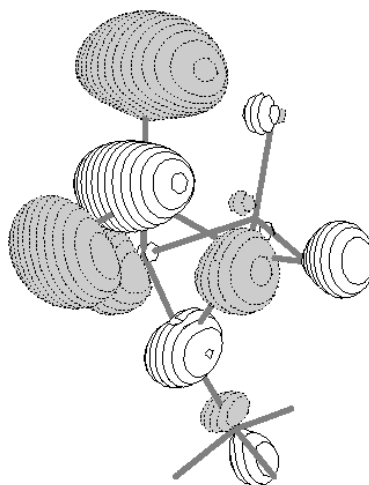


Abbildung 4.9: Orbital 28 (LUMO)

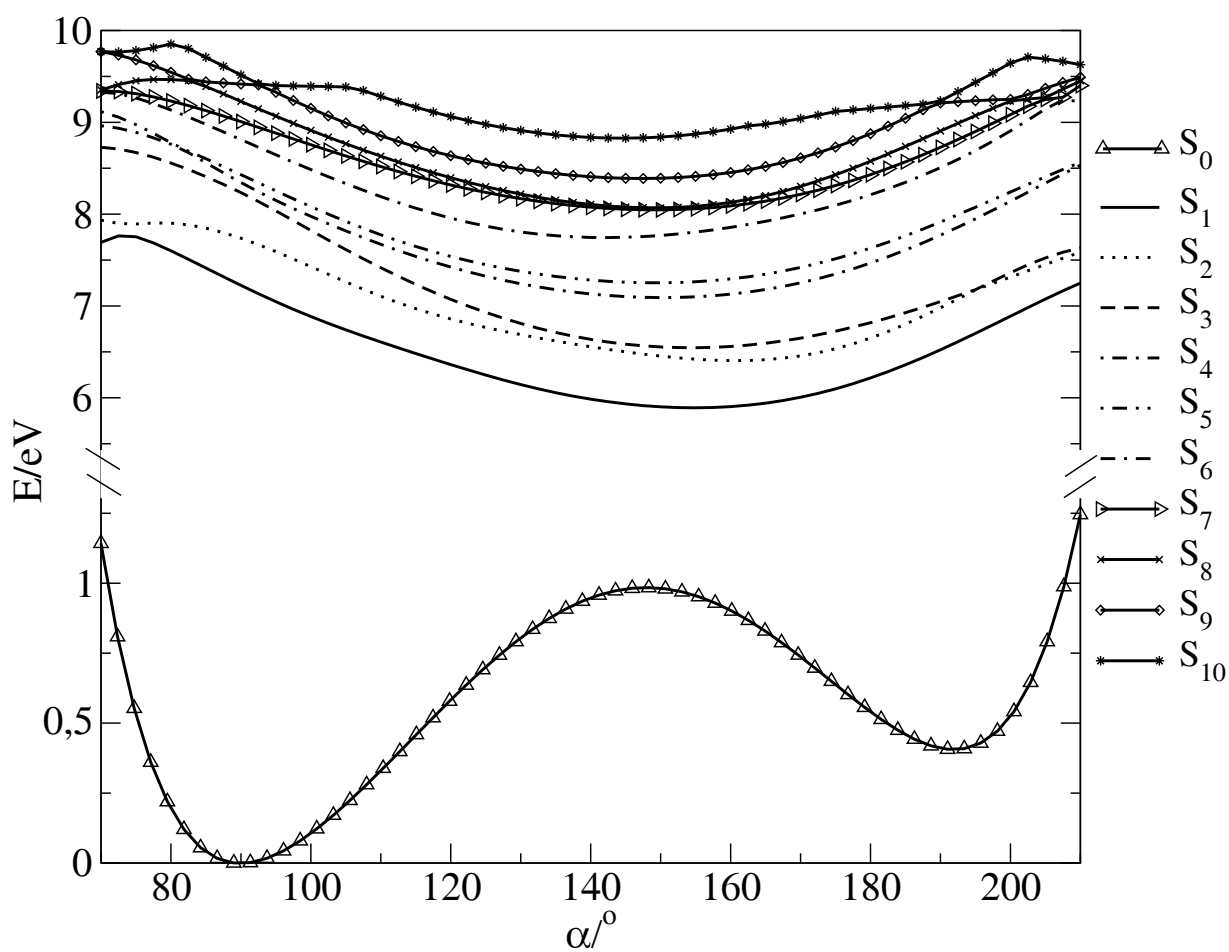


Abbildung 4.10: Die ersten zehn elektronisch angeregten Zustände entlang der N-Inversion von **2** (TD-DFT/B3LYP 6-31G(d,p))

4.3.5.2 Übergangsdipolmomente

Die Übergangsdipolmomente zwischen den elektronischen Zuständen $\vec{\mu}^{ij} = \langle \Psi_i | \vec{\mu} | \Psi_j \rangle$ wurden ebenfalls mit TD-B3LYP/6-31G(d,p)/NOSYMM berechnet, wobei der Zustand $|i\rangle$ jeweils S_0 ist und $|j\rangle$ die Zustände S_1 bis S_{10} sind. An den Übergangsdipolmomenten erkennt man deutlich bei $\alpha < 100^\circ$ und $\alpha > 180^\circ$, dass sich im diabatischen Bild Zustände kreuzen.

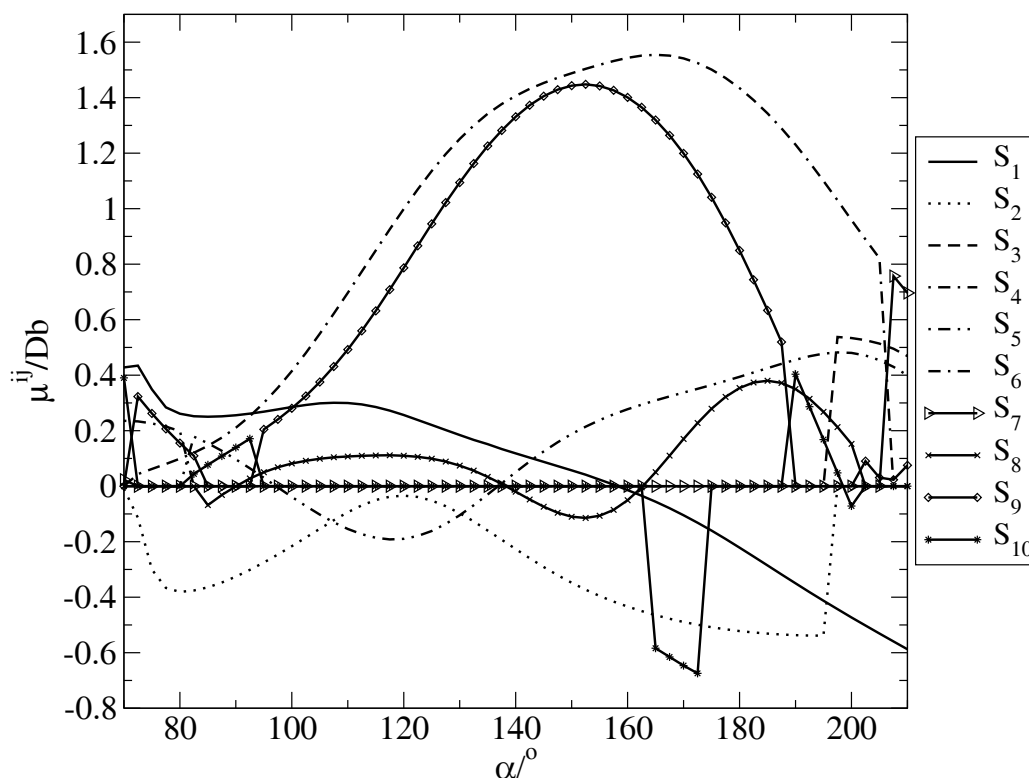


Abbildung 4.11: Übergangsdipolmomente in x-Richtung entlang der N-Inversion von **2** (TD-DFT/B3LYP 6-31G(d,p))

Nach Symmetriebetrachtung sieht man, dass mit x-polarisiertem Licht nur Übergänge zwischen S_0 und Zuständen der Symmetrie A' erlaubt sind. Damit sind nur sechs der zehn Übergänge erlaubt (s. Tab. 4.4 und Abb. 4.11). Mit y-polarisiertem Licht sind nur vier Übergänge erlaubt, nämlich die zwischen S_0 und Zuständen mit der Symmetrie A'' (s. Abb. 4.12). Mit z-polarisiertem sind wieder die gleichen Übergänge erlaubt wie mit x-polarisiertem Licht (s. Abb. 4.13).

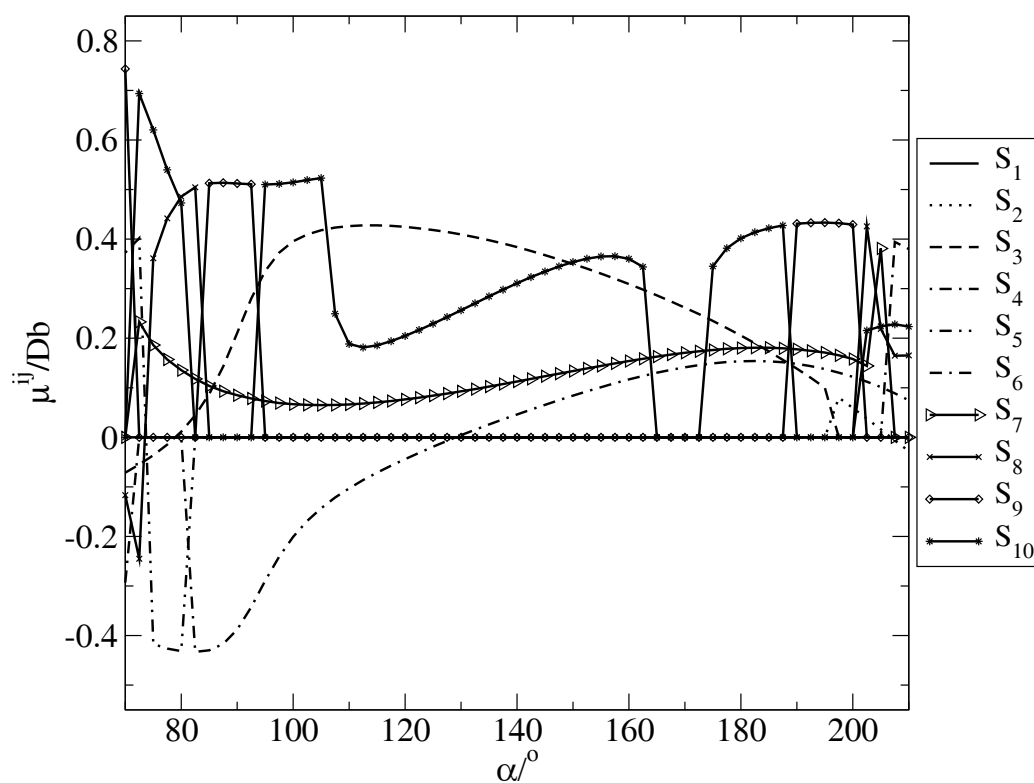


Abbildung 4.12: Übergangsdipolmomente in y-Richtung entlang der N-Inversion von **2** (TD-DFT/B3LYP 6-31G(d,p))

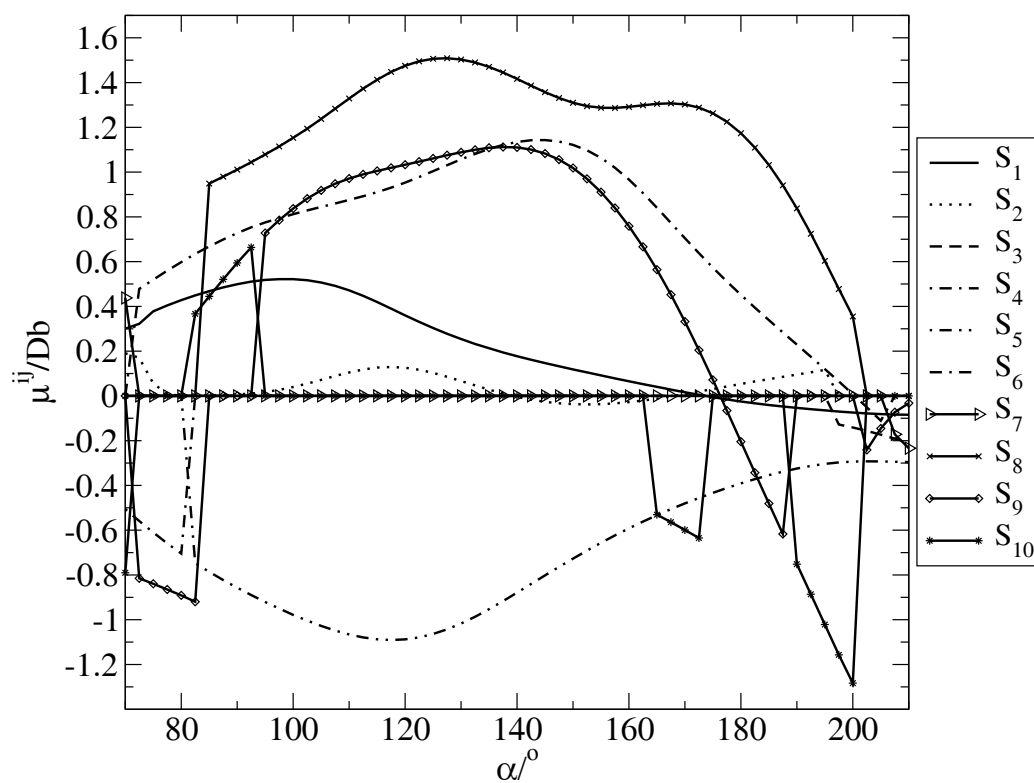


Abbildung 4.13: Übergangsdipolmomente in z-Richtung entlang der N-Inversion von **2** (TD-DFT/B3LYP 6-31G(d,p))

4.3.5.3 Oszillatorstärken

Auch die Gesamtoszillatorstärken $f_{ij} = \frac{2}{3} \frac{m_e \nu^{ij}}{\hbar e^2} |\vec{\mu}_{ij}|^2$ zwischen den Zuständen sind bei diesem System **2** recht klein, wie Abbildung 4.14 demonstriert. Es ist also zu erwarten, dass auch bei der elektronischen Anregung hohe Feldstärken notwendig sein werden.

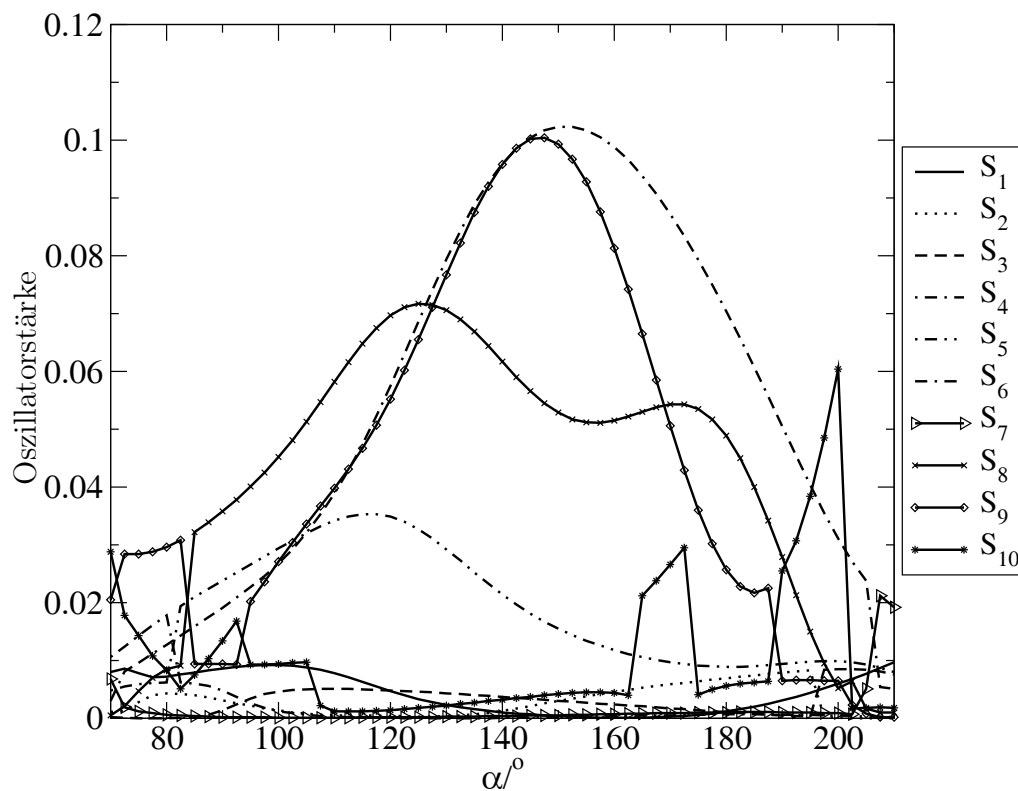


Abbildung 4.14: Gesamtoszillatorstärken entlang der N-Inversion von **2** (TD-DFT/B3LYP 6-31G(d,p))

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Azacyclen, 3-Fluoro-1-methylazetidin (**1**) und 5-Fluoro-2-methyl-2-azabicyclo[1.1.1]pentan (**2**), hinsichtlich ihrer Verwendung als molekulare Schalter in der Stickstoffinversionsmode untersucht.

Dabei stellte sich nach einer quantenchemischen Untersuchung (vgl. Kapitel 3.1), wie Geometrieoptimierung und Berechnung der nicht-relaxierten Potentialkurve, heraus, dass eine eindimensionale Beschreibung des Systems **1** bezüglich der Stickstoffinversion nicht ausreicht. Bei diesem Modellmolekül muss die Kopplung zur Ringinversion berücksichtigt werden. Für eine weitere Untersuchung dieses Systems muss in Zukunft der Modellhamiltonoperator aufgestellt werden, der die Kopplung zwischen der Stickstoffinversion und der Ringinversion enthält.

Mit dem Molekül **2** wurde die Ringinversion verhindert. Hier konnte nach quantenchemischen Voruntersuchungen (Kapitel 3.2), wie Geometrieoptimierung und Berechnung der nicht-relaxierten Potentialkurve zur Stickstoffinversion, eine Modellsimulation zur lasergetriebenen Stickstoffinversion vorgenommen werden (Kapitel 4.3). Es konnte eine Laserpulssequenz gefunden werden, die das Molekül **2** vom stabileren Minimum in das weniger stabile Minimum überführt. Dazu wird das Wellenpaket über die Inversionseigenzustände (ladder climbing) von links nach rechts transferiert. Es gelang dabei einen Populationstransfer von 92.5% zu erreichen. Bei der in dieser Arbeit vorgestellten Laserpulssequenz sind die Intensitäten so hoch, dass Konkurrenzprozesse wie Ionisation oder Dissoziation stattfinden könnten. Um eine stärkere Kopplung zum Laserfeld zu erreichen und um damit die Intensität der Pulse senken zu können, muss eine stärkere Änderung in den Komponenten des permanenten Dipolmoments erreicht werden. So könnten andere Substituenten anstelle des Fluors an das System **2** angebracht werden oder das Fluor von der trans in die cis Position zur Methylgruppe angebracht werden.

Laserpulse, die einen Schaltmechanismus induzieren, der über die elektronisch angeregten Zustände führt, haben im Allgemeinen auch niedrigere Intensitäten. Deshalb soll in Zukunft versucht werden, einen Schaltmechanismus für **2** zu finden, der über die elektronisch angeregten Zustände führt. Es sollte noch eine Methode zur Berechnung der elektronisch angeregten Zustände verwendet werden, welche die elektronischen Anregungen im Allgemeinen besser beschreibt als TD-DFT. Man könnte z.B. Multireferenz-Methoden verwenden, wie z.B. die im Programmpaket Molcas enthaltene CASPT2-Methode.

Desweiteren kann im Molekül **2** die Methylgruppe durch einen sterisch anspruchsvollen Rest ersetzt werden, der auch gleichzeitig noch eine Ankergruppe zu einer Oberfläche darstellt, auf der das Molekül befestigt werden kann. Dann hätte man zum einen das Molekül im Raum fixiert, könnte aber auch die Drehung um den Linker als molekularen Rotor benutzen [7, 8] (siehe Kap. 1.1).

Der Erfolg des Schaltvorgangs, also eine möglichst hohe Population in den Zuständen 1R-21R (siehe Kapitel 4.2), kann durch dissipative Effekte verringert werden. In machen Fällen kann eine solcher dissipativer Effekt aber auch hilfreich sein, wie im Falle der sog. Laserdestillation in [2].

In dieser Arbeit wurden andere Freiheitsgrade vernachlässigt, obwohl es sein kann, dass durch sog. *intramolecular vibrational redistribution* IVR, also eine Umverteilung der Energie auf andere Schwingungsfreiheitsgrade, stattfindet und damit Effizienz verloren gehen kann. Es kann auch sein, dass durch den gechirpten Laserpuls andere Freiheitsgrade mit angeregt werden, wie z.B. die CH₃-Rotation (siehe Kap. 3.2.7 und IR-Spektren im Anhang B), was zu einer Verringerung der Effizienz beitragen kann.

Man kann zunächst die Dissipationseffekte zwischen der N-Inversionsmode und anderen Freiheitsgraden untersuchen, indem man eine Methode verwendet, die zwischen einem Bad und einem System unterscheidet. Hier wäre das System die N-Inversionsmode, während das Bad alle anderen Moden oder eine Auswahl davon in nicht expliziter Form beschreibt. Diese Art von Problemen wird im Allgemeinen durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben und durch Dichte-Matrix-Propagations-Verfahren gelöst [53, 54].

Um die Kopplung zu anderen Freiheitsgraden in das Modell einzubinden, z.B. die gleichzeitige Anregungen anderer Moden, könnten Rechnungen mit der Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Methode [55] durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Lehn, *Fort. d. Chem. Forsch.*, 1970, **15**, 311–377.
- [2] G. K. Paramonov und P. Saalfrank, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **301**, 509–516.
- [3] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, und J. R. Heath, *Science*, 2004, **306**(5704), 2055–2056.
- [4] B. L. Feringa, R. A. van Delden, und M. K. J. ter Wiel, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**(5), 563–575.
- [5] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, und B. L. Feringa, *Chem. Commu.*, 2004, pp. 200–201.
- [6] D. Kröner und B. Klaumünzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**(36), 5009–5017.
- [7] Y. Fujimura, L. González, D. Kröner, J. Manz, I. Mehdaoui, und B. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386**, 248–253.
- [8] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, und B. L. Feringa, *Nature*, 1999, **401**, 152–155.
- [9] F. A. Carey und R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- [10] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, und C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 1954, **95**(1), 282–284.
- [11] C. H. Townes, *Production of coherent radiation by atoms and molecules*, Nobel Lecture, 1964.
- [12] R. L. Walsworth, *Science*, 2004, **306**(5694), 236–237.
- [13] G. Wald, *The molecular basis of visual excitation*, Nobel Lecture, 1967.
- [14] S. F. Nelsen, J. T. Ippoliti, T. B. Frigo, und P. A. Petillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**(5), 1776–1781.
- [15] A. M. Belostotskii, P. Aped, und A. Hassner, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1998, **429**, 265–273.
- [16] A. Belostotskii, H. Gottlieb, und M. Shokhen, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**(26), 9257–9266.
- [17] A. M. Belostotskii, P. Aped, und A. Hassner, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1997, **398-399**, 427–434.
- [18] G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, und L. Seijo., *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222–239.

- [19] B. Schmidt, *Wavepacket: A program package for quantum-mechanic wavepacket propagation.*, 1999.
- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*.
- [21] F. Jensen, *Computational Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [22] P. W. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2005.
- [23] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [24] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927, **84**, 457–484.
- [25] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, **24**, 89–110.
- [26] V. Fock, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, 1930, **61**(1-2), 126–148.
- [27] P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, und B. O. Ross, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**(5), 291–306.
- [28] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**(2), 69–89.
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7), 5648–5652.
- [30] M. E. Casida in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, ed. J. M. Seminario; Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [31] A. Dreuw, *Chem. Phys. Chem*, 2006, **7**(11), 2259–2274.
- [32] A. Dreuw und M. Head-Gordon, *Chemical Reviews*, 2005, **105**(11), 4009–4037.
- [33] R. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**(4), 2053–2059.
- [34] C. C. Marston und G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(6), 3571–3576.
- [35] D. J. Tannor, *Introduction To Quantum Mechanics - A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, 2007.
- [36] T. N. Truong, J. J. Tanner, P. Bala, J. A. McCammon, D. J. Kouri, B. Lesyng, und D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**(3), 2077–2084.

- [37] R. Kosloff, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1994, **45**(1), 145–178.
- [38] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.*, 1991, **94**, 59–80.
- [39] M. D. Feit und J. J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(1), 301–308.
- [40] J. Alvarellos und H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(8), 4957–4966.
- [41] A. D. Bandrauk und H. Shen, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(2), 1185–1193.
- [42] A. D. Bandrauk und H. Shen, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**(2), 555–559.
- [43] J. D. Swalen und J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**(7), 1914–1918.
- [44] J. C. Lopez, S. Blanco, A. Lesarri, und J. L. Alonso, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(5), 2237–2250.
- [45] W. J. Hehre, R. Ditchfield, und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**(5), 2257–2261.
- [46] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**(2), 107–115.
- [47] J. D. Kemp und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**(11), 749–749.
- [48] D. Kröner, M. F. Shibl, und L. González, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **372**(1-2), 242–248.
- [49] K. Husimi, *Proc. Phys.-Math. Soc. Jap.*, 1940, **22**, 264–314.
- [50] E. Wigner, *Phys. Rev.*, 1932, **40**(5), 749–759.
- [51] M. V. Korolkov, J. Manz, und G. K. Paramonov, *Adv. Chem. Phys.*, 1997, **101**, 374–377.
- [52] T. Solling, C. Kotting, und A. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(50), 10872–10887.
- [53] I. Andrianov und P. Saalfrank, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 191–197.
- [54] I. Andrianov und P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**(3), 034710–1–10.
- [55] H. D. Meyer, U. Manthe, und L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **165**, 73–78.
- [56] K. Irikura, R. Johnson, und R. Kacker, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**(37), 8430–8437.

Anhang A

Inputfiles

A.1 Geometrieoptimierung mit Molcas

```
*Optimierung für FaxNbuMe mit ANO-L
*File: FaxNbuMe.in
*
>>> Set maxiter 150
>>> Do while

&SEWARD &END
Title
minimum optimization
SYMMETRY
X
Basis set
N.ANO-L...3s2p1d.
N1 0.000000 0.000000 0.000000 Angstrom
End of Basis
Basis set
C.ANO-L...3s2p1d.
C1 0.000000 0.508020 -1.382421 Angstrom
C2 0.000000 -0.058632 2.067970 Angstrom
C3 0.942532 0.661390 1.044772 Angstrom
C4 0.000000 1.908926 1.140356 Angstrom
End of Basis
Basis set
F.ANO-L...3s2p1d.
F1 0.000000 0.430022 3.403962 Angstrom
End of Basis
Basis set
H.ANO-L...2s1p.
H1 2.025869 0.617123 0.963265 Angstrom
H2 0.871529 0.116252 -1.893198 Angstrom
H3 0.000000 1.602752 -1.501972 Angstrom
H4 0.000000 -1.145582 2.084538 Angstrom
H5 0.000000 2.456524 2.083702 Angstrom
H6 0.000000 2.588781 0.288183 Angstrom
End of Basis
End of input

&SCF &END
KSDFT
B3LYP
```

End of input

&ALASKA &END

End of input

&SLAPAF &END

*(Für den Übergangszustand wird an dieser Stelle das Keyword: TS eingefügt)

End of input

>>> EndDo

&SCF

End of Input

A.1.0.4 Fortanprogramm zur Erzeugung der Kernkoordinaten während der N-Inversion

```

PROGRAM KHV
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL XC,ZC,XH,ZH,HX,HY,HZ
c Molekülkoordinaten
parameter (PI=3.141592654,C1X=0.0644772,C1Z=-1.1514334)
parameter (C3X=-1.0270165)
parameter (C3Z=-1.7816149,C4X=1.1569029,C4Z=-1.7848528)
parameter (H1X=0.0538145,H1Z=-1.0487671)
parameter (H3X=2.1204763,H3Z=-1.2577575)
parameter (H4X=1.2517762,H4Z=-2.8806444,H5X=-2.0141039)
parameter (H5Z=-1.3016527,F1X=-1.2037333,F1Z=-3.1692236)
OPEN(1,FILE='alpha.grad',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(3,FILE='alpha',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(2,FILE='molrot.xyz',STATUS='UNKNOWN')
READ(3,*)alpha
a=(alpha*PI)/180
cx1=(C1X*cos(a))+(C1Z*sin(a))
cz1=-(C1X*sin(a))+(C1Z*cos(a))
cx3=(C3X*cos(a))+(C3Z*sin(a))
cz3=-(C3X*sin(a))+(C3Z*cos(a))
cx4=(C4X*cos(a))+(C4Z*sin(a))
cz4=-(C4X*sin(a))+(C4Z*cos(a))
hx1=(H1X*cos(a))+(H1Z*sin(a))
hz1=-(H1X*sin(a))+(H1Z*cos(a))
hx3=(H3X*cos(a))+(H3Z*sin(a))
hz3=-(H3X*sin(a))+(H3Z*cos(a))
hx4=(H4X*cos(a))+(H4Z*sin(a))
hz4=-(H4X*sin(a))+(H4Z*cos(a))
hx5=(H5X*cos(a))+(H5Z*sin(a))
hz5=-(H5X*sin(a))+(H5Z*cos(a))
fx1=(F1X*cos(a))+(F1Z*sin(a))
fz1=-(F1X*sin(a))+(F1Z*cos(a))
WRITE(2,14)cx1,cz1
WRITE(2,15)cx1,cz1
WRITE(2,16)cx3,cz3
WRITE(2,17)cx4,cz4
WRITE(2,18)hx1,hz1
WRITE(2,19)hx1,hz1
WRITE(2,20)hx3,hz3
WRITE(2,21)hx4,hz4
WRITE(2,22)hx5,hz5

```

```

WRITE(2,23)fx1,fz1
c Schreiben des neuen xyz-files (y ist konstant da Drehachse) 14 FORMAT(2x,'C ',f10.6, 2x,' -
0.9326590',2x,f10.6)
15 FORMAT(2x,'C ',f10.6, 2x,' 0.9326590',2x,f10.6)
16 FORMAT(2x,'C ',f10.6, 2x,' 0.0000000', 2x,f10.6)
17 FORMAT(2x,'C ',f10.6, 2x,' 0.0000000', 2x,f10.6)
18 FORMAT(2x,'H ',f10.6, 2x,' -2.0257000', 2x,f10.6)
19 FORMAT(2x,'H ',f10.6, 2x,' 2.0257000', 2x,f10.6)
20 FORMAT(2x,'H ',f10.6, 2x,' 0.0000000', 2x,f10.6)
21 FORMAT(2x,'H ',f10.6, 2x,' 0.0000000', 2x,f10.6)
22 FORMAT(2x,'H ',f10.6, 2x,' 0.0000000', 2x,f10.6)
23 FORMAT(2x,'F ',f10.6, 2x,' 0.0000000', 2x,f10.6)
CLOSE(1)
CLOSE(2)
CLOSE(3)
STOP
END

```

A.2 Shellskript zur Simulation der N-Inversion mit Molcas

```

#!/bin/sh
#alpha Winkel der N-Inversion
# Winkel alpha ist hier der interne Winkel, beschreibt die Auslenkung aus der Minimumsgeometrie
alpha="-70 -60 -55 -50 -45 -40 -35 -30 -20 -10 -5 0 5 10 20 30 35 40 45 50 55 60 70"
gfortran-4.1 drehmol.f
for i in $alpha
do
echo $i > alpha
./a.out
echo fertig $i gedreht
cp molrot.xyz molrot${i}zw.xyz
cat geometrieref.xyz molrot${i}zw.xyz > geometrie-alpha${i}.xyz
rm molrot${i}zw.xyz
cat geometrie-alpha${i}.xyz >> ges.xyz
#cat <<END > /dev/null
cat <<END > PES_refgeo_ANOLCS_mol_${i}
*Unrelaxed PES mit STO-3G
*File: soso
*

&SEWARD &END
Title
FaxNbuMe minimum optimization
> coord geometrie-alpha${i}.xyz Basis ?=ANO-L-VDZP
End of input

&SCF &END
KSDFT
B3LYP
End of input

END

./run_molcas481 PES_refgeo_ANOLCS_mol_${i}

```

¹Molcas-RUN-Skript

```
grep "Total KS-DFT energy" PES_refgeo_ANOLCS_
mol_${i}.log | awk 'print $4' > energy echo $i > i
paste i energy > we
cat we >> PES_molCS.dat
grep " X=" PES_refgeo_ANOLCS_mol_${i}.log | awk 'print $8' > dipol
paste i dipol > wd
cat wd >> PDS_molCS.dat
rm i we wd energy
echo $i fertig gerechnet und zu PES_mol.dat hinzugefuegt
done
```

A.3 Shellskript zur Berechnung der zweidimensionalen Fläche mit Molcas

```
#!/bin/sh
#{alpha Winkel der N-Inversion
#{beta Winkel der CH3-Drehung
# Winkel alpha ist hier der interne Winkel, beschreibt die Auslenkung aus der Minimumsgeometrie
alpha="-140 -130 -120 -110 -105 -100 -90 -80 -70 -60 -50 -40 -30 -20 -10 -5 0 5 10 20"
beta="0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180"
gfortran-4.1 drehmol.f -o a.out
gfortran-4.1 CH3drehZ.f -o b.out
rm ges.xyz
rm 2DPES_ANOLCS.dat
for i in $alpha
do
echo $i > alpha
./a.out
#{echo fertig $i gedreht
mv molrot.xyz molrot${i}.xyz
for j in $beta
do
echo $j > beta
./b.out
mv MethylC.xyz MethylC${j}.xyz
echo " 15" > braze_alpha${i}_beta${j}.xyz
echo " " >> braze_alpha${i}_beta${j}.xyz
echo " N 0.000000 0.000000 0.000000" >> braze_alpha${i}_beta${j}.xyz
echo " C 0.000000 0.000000 -1.463096" >> braze_alpha${i}_beta${j}.xyz
cat molrot${i}.xyz MethylC${j}.xyz >> braze_alpha${i}_beta${j}.xyz
cat braze_alpha${i}_beta${j}.xyz >> ges.xyz
#{cat <<END > /dev/null
cat <<END > 2DPES_EQ_alpha${i}_beta${j}
*Unrelaxed PES mit STO-3G
*File:
*
&SEWARD &END
Title
```

```

FaxNbuMe minimum optimization
> coord braze_alpha${i}_beta${j}.xyz BASIS ANO-L-VDZP nosym
End of input

&SCF &END
KSDFT
B3LYP
End of input

END
./run_molcas48 2DPES_EQ_alpha${i}_beta${j}
grep "Total KS-DFT energy" 2DPES_EQ_alpha${i}_beta${j}.log | awk '{print $4}' > energy
echo $i > i
echo $j > j
paste i j energy > we
cat we >> 2DPES_ANOLCS${i}.dat
grep " X=" 2DPES_EQ_alpha${i}_beta${j}.log | awk '{print $8}' > dipol
paste i dipol > wd
cat wd >> 2DPDS_ANOLCS${i}.dat
rm i j we wd energy
echo $i/$j fertig gerechnet und zu PES.dat hinzugefuegt
done
done
exit

```

Anhang B

Infrarot-Spektren des Azabicyclopentanderivats

B.1 IR-Spektrum des Minimum1

Frequenzen¹

245.34	250.51	286.29	340.71	352.21	539.07
566.86	717.8	719.52	812.52	869.04	869.71
888.51	1009.28	1011.75	1026.15	1053.76	1087.46
1109.11	1141.27	1143.37	1158.78	1174.51	1201.47
1221.67	1240.73	1361.28	1410.32	1440.68	1460.24
1460.34	2851.8	2915.89	2931.11	2943.84	2948.89
2952.88	3002.67	3012.49			

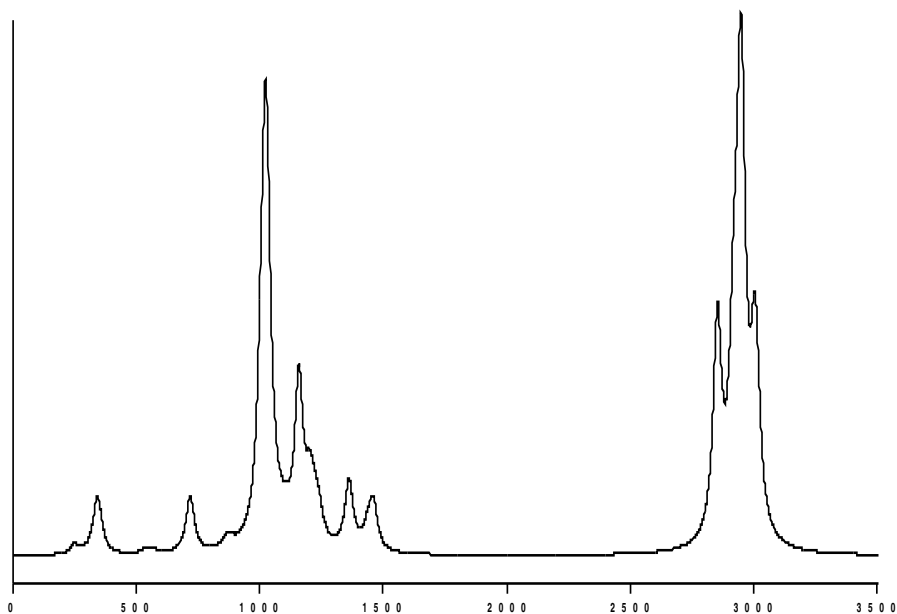


Abbildung B.1: IR-Spektrum des Min1-Konformers von **2** (DFT/B3LYP 6-31G(d,p)). Intensität ohne Einheit gegen Wellenzahl in cm^{-1}

¹Die in Fettdruck gehaltenen Frequenzen entsprechen der Umbrella-Mode (Inversionsmode). Frequenzen skaliert mit 0.9611 [56].

B.2 IR-Spektrum des Minimum2

Frequenzen

239.27	241.83	271.23	385.74	407.73	510.29
579.42	708.9	738.49	769.97	861.66	888.92
895.81	986.37	1019.81	1033.75	1079.96	1080.88
1102.82	1126.65	1150.23	1163.91	1173.41	1200.16
1224.81	1249.23	1328.67	1402.69	1440.82	1459.54
1480.25	2849.46	2916.47	2934.98	2945.29	2946.20
2951.02	2973.83	3004.55			

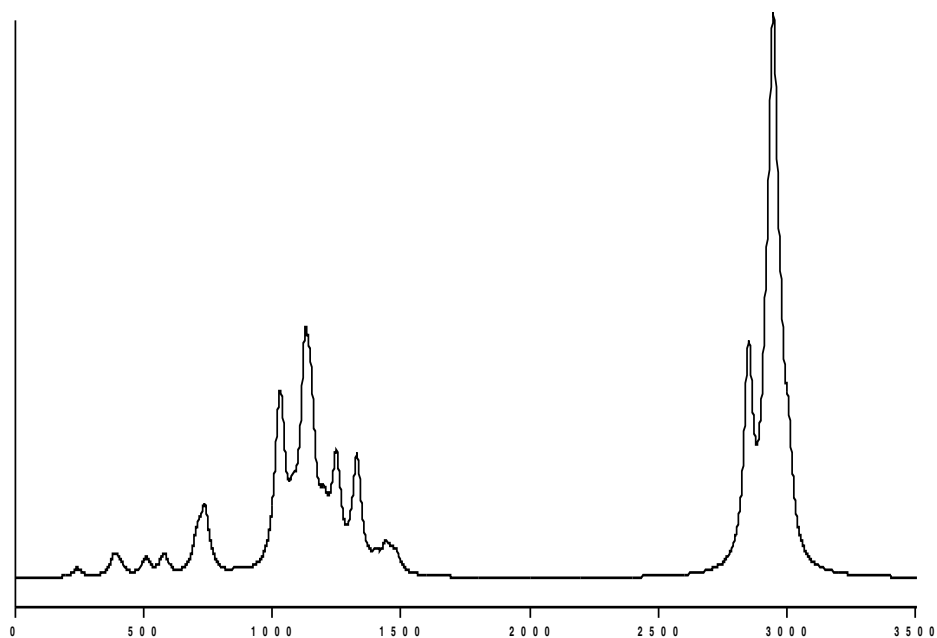


Abbildung B.2: IR-Spektrum des Min2-Konformers von **2** (B3LYP/6-31G(d,p)). Intensität ohne Einheit gegen Wellenzahl in cm^{-1}

B.3 IR-Spektrum des Minimum3

Frequenzen

65.19	225.14	265.45	369.77	420.01	486.68
619.36	709.05	749.35	770.49	872.36	894.68
895.89	1004.57	1018.01	1052.92	1073.37	1087.35
1095.11	1110.53	1140.91	1153.06	1177.33	1200.69
1215.50	1246.86	1321.95	1398.57	1440.46	1472.02
1488.42	2856.94	2912.63	2921.87	2927.43	2948.33
2951.81	2996.87	2999.80			

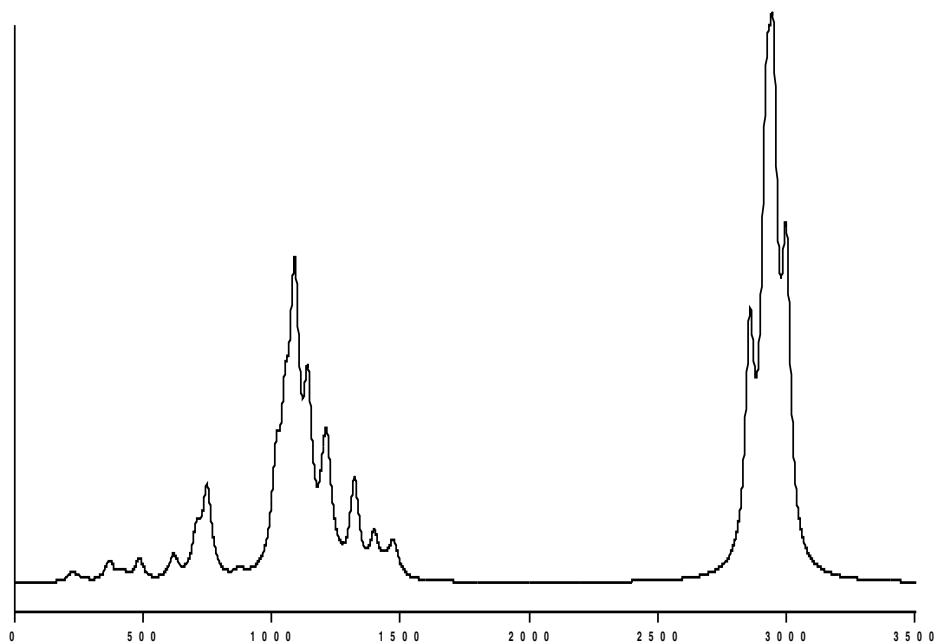


Abbildung B.3: IR-Spektrum des nicht-relaxierten Min2-Konformers von **2** (B3LYP/6-31G(d,p)). Intensität ohne Einheit gegen Wellenzahl in cm^{-1}

B.4 IR-Spektrum des Übergangszustandes

Frequenzen

-306.02	185.48	248.18	268.67	373.88	474.65
514.48	673.69	722.36	789.36	835.75	878.92
902.3	989.8	992.18	1025.14	1074.1	1093.98
1114.75	1114.82	1159.73	1171.56	1181.66	1204.58
1222.24	1307.94	1383.65	1407.3	1438.65	1463.6
1477.62	2763.92	2860.87	2898.89	2905.99	2951.51
2953.7	2964.95	2979.45			

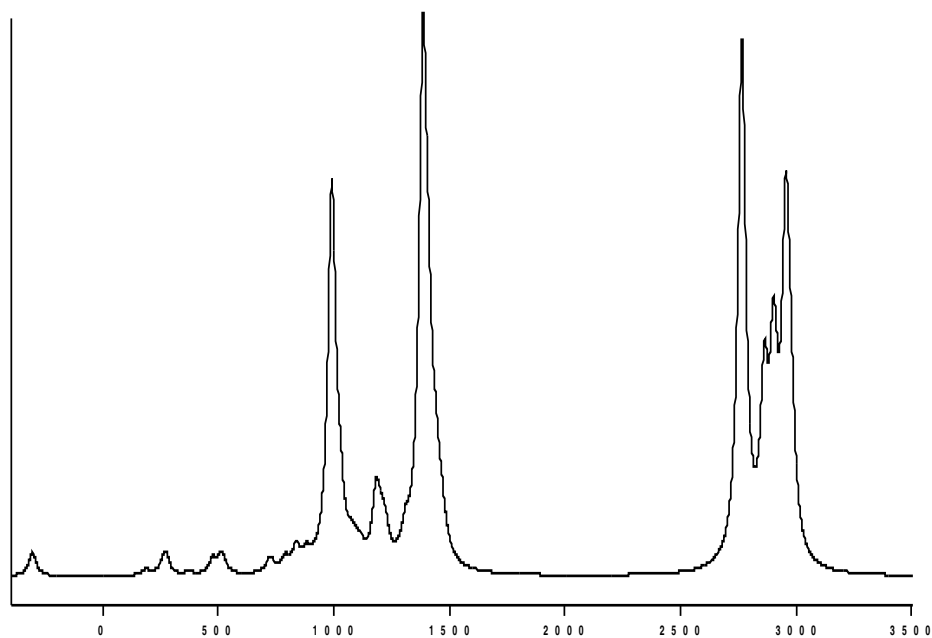


Abbildung B.4: IR-Spektrum des Übergangszustandes von **2** (B3LYP/6-31G(d,p)). Intensität ohne Einheit gegen Wellenzahl in cm^{-1}

Anhang C

Basissätze

ANO-L-DZ [27]			
C/N/F	(14s,9p,4d)	→	[3s,2p,1d]
H	(8s,4p)	→	[2s,1p]
<hr/>			
ANO-L-TZ [27]			
C/N/F	(14s,9p,4d,3f)	→	[4s,3p,2d,1f]
H	(8s,4p,3d)	→	[3s,2p,1d]
<hr/>			
6-31G [45]			
C/N/F	(10s,4p)	→	[3s,2p]
H	(4s)	→	[2s]
<hr/>			
6-31G(d,p) [45]			
C/N/F	(10s,4p,1d)	→	[3s,2p,1d]
H	(4s,1p)	→	[2s,1p]

Tabelle C.1: Kontraktionen für die einzelnen Elemente für jeden Basissatz

Anhang D

Elektronisch angeregte Zustände

D.1 Orbitale

Die angeregten Zustände 5, 6, 8, und 10 werden durch Übergänge von Orbital 27 (HOMO) zu den Orbitalen 31, 33, 34 und 36 dominiert. Die TD-B3LYP/6-31G** Kohn-Sham-Orbitale sehen wie folgt aus:

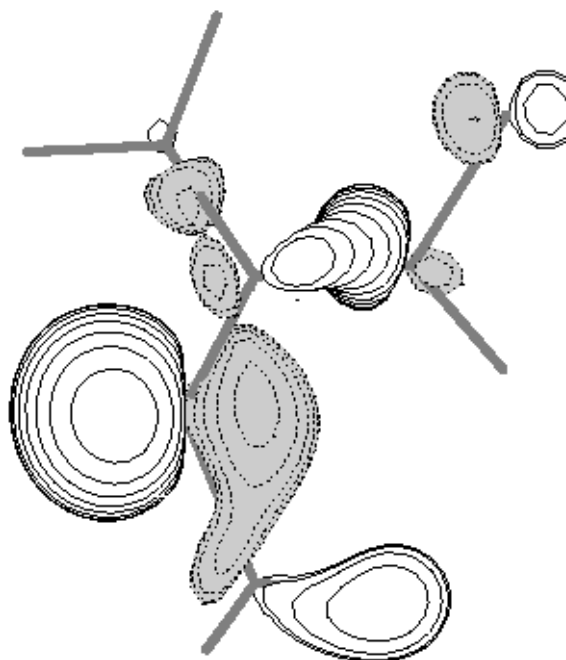


Abbildung D.1: Orbital 27 (HOMO)

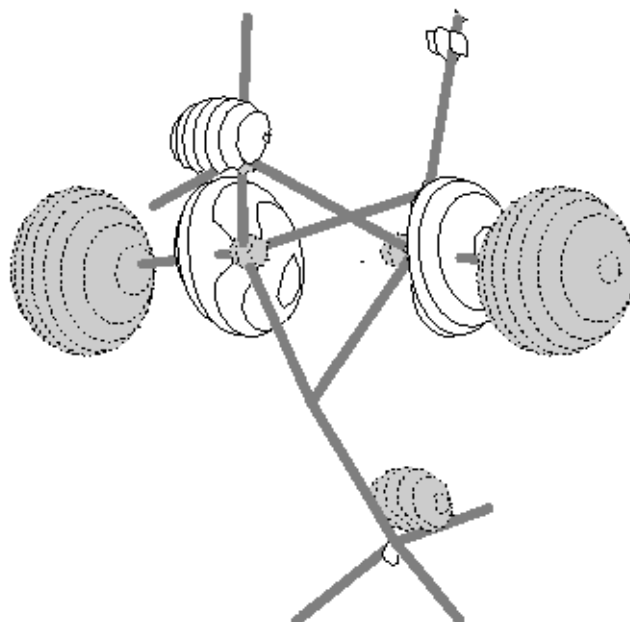


Abbildung D.2: Orbital 31 (HOMO+4)

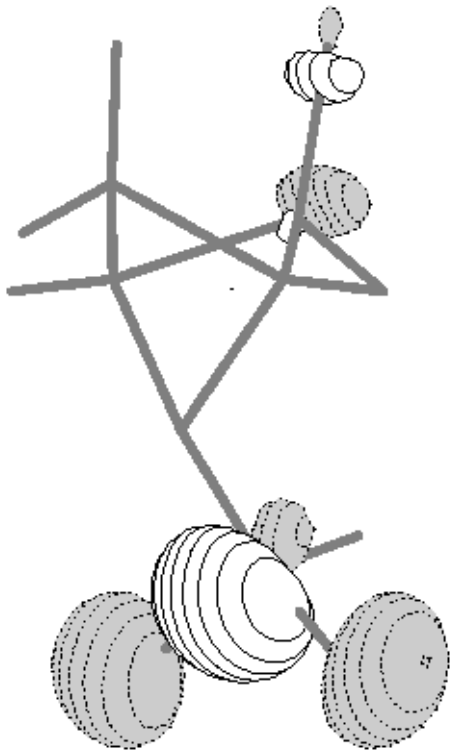


Abbildung D.3: Orbital 33 (HOMO+6)

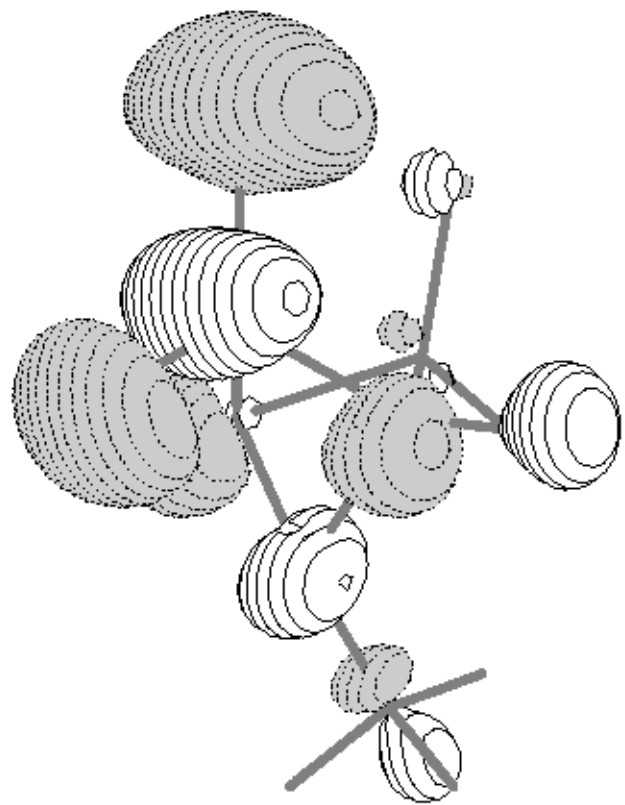


Abbildung D.4: Orbital 34 (HOMO+7)

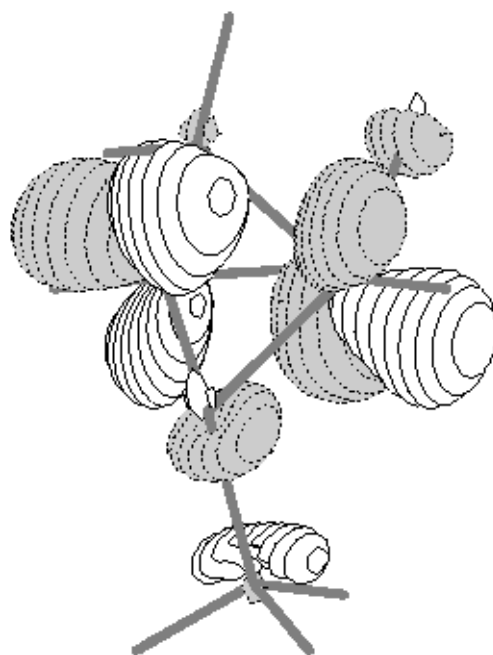


Abbildung D.5: Orbital 36 (HOMO+9)

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe.

Potsdam im März 2008