

Theoretische Chemie 2009

Robert Berger, Joonsuk Huh, Ulrich Kleinekathöfer, Christian Ochsenfeld

Fortschritte bei vibronischen Strukturmethoden ermöglichen Einblicke in Schwingungs- und Elektronenübergänge von Systemen mit Hunderten von Freiheitsgraden. Durch Kombination von klassischen und quantenmechanischen Zugängen in einem Multiskalenansatz lassen sich quantendynamische Prozesse in komplexen Systemen auf atomarer Skala simulieren. Mit linear-skalierenden Methoden sind selbst auf Workstation-Computern Moleküle mit mehr als 1000 Atomen auf HF-, DFT- und MP2-Niveau berechenbar.

Vibronische Strukturmethoden

◆ Vibronische (vibratorisch-elektronische) Strukturmethoden beschreiben sowohl die Bewegung der Elektronen als auch die Schwingungsbewegung der Atomkerne. Dies kann einerseits in einer adiabatischen Näherung geschehen (z.B. grob-, Born-Oppenheimer(BO)- oder Born-Huang-adiabatisch), bei welcher die Elektronen- und Schwingungswellenfunktion als separabel angesetzt werden; andererseits kann eine diabatische (nicht-adiabatische) Beschreibung nötig werden, wenn sich zwei Zustände energetisch nahe kommen und (stark) miteinander wechselwirken.¹⁾

Paradeanwendungen für vibronische Strukturmethoden sind die Berechnung von schwingungsaufgelösten Elektronenspektren wie UV/Vis-Absorptions- und -emissionspektren²⁾ sowie von Elektronenübertragungsprozessen, z.B. lichtinduziertem Elektronentransfer, Transport durch molekulare Kontakte oder Franck-Condon-Blockaden.³⁾ In diesen Anwendungen wird oft die Franck-Condon(FC)-Näherung verwendet. Die zugehörigen FC-Faktoren, die Betragsquadrate der mehrdimensionalen Überlap-

pungsintegrale der beteiligten Schwingungswellenfunktionen, geben Aufschluss über die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Schwingungszuständen. Deren Berechnung ist vergleichsweise einfach, sofern man Freiheitsgrade als separabel annehmen darf, so dass N -dimensionale FC-Integrale in Produkte von N 1-dimensionalen FC-Integrale zerfallen.

Im Allgemeinen beobachtet man jedoch eine Duschinsky-Rotation, die eine Veränderung der Form der Normalschwingungen beim elektronischen Übergang beschreibt. Als Konsequenz müssen N -dimensionale Überlappungsintegrale bestimmt werden, die nicht notwendigerweise in einfache Produkte separieren. In einem zeitunabhängigen Bild ist neben der Berechnung der Integrale insbesondere deren schiefe Anzahl ein Problem. Dieses nimmt mit der steigenden Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade sowie zunehmender Übergangsenergie und Temperatur noch stark zu.

Auswahl der Integrale

◆ Seit Rekursionsformeln für mehrdimensionale Franck-Condon-Integrale in der harmonischen Näherung mit Duschinsky-Effekt eingeführt wurden, gibt es viele Ansätze

zur Auswahl der relevanten Integrale. Diese variieren von einfachen Beschränkungen in den berücksichtigten Quantenzahlen, über eine Vorselektion mit angenäherten Modellen, gefolgt von einer Nachbesserung,⁴⁾ bis hin zu ausgefeilteren neuen Strategien. Letztere verwenden die Integrale für ein oder zwei angeregte Oszillatoren, um Integrale mit mehreren gleichzeitig angeregten Oszillatoren abzuschätzen und gegebenenfalls zu verwerfen.⁵⁾

Es lassen sich jedoch auch rigorose Integralauswahlstrategien etablieren,^{6a)} die auf analytischen Summenregeln basieren.^{6a,6b)} Sie berechnen den Gesamtbeitrag ganzer Klassen



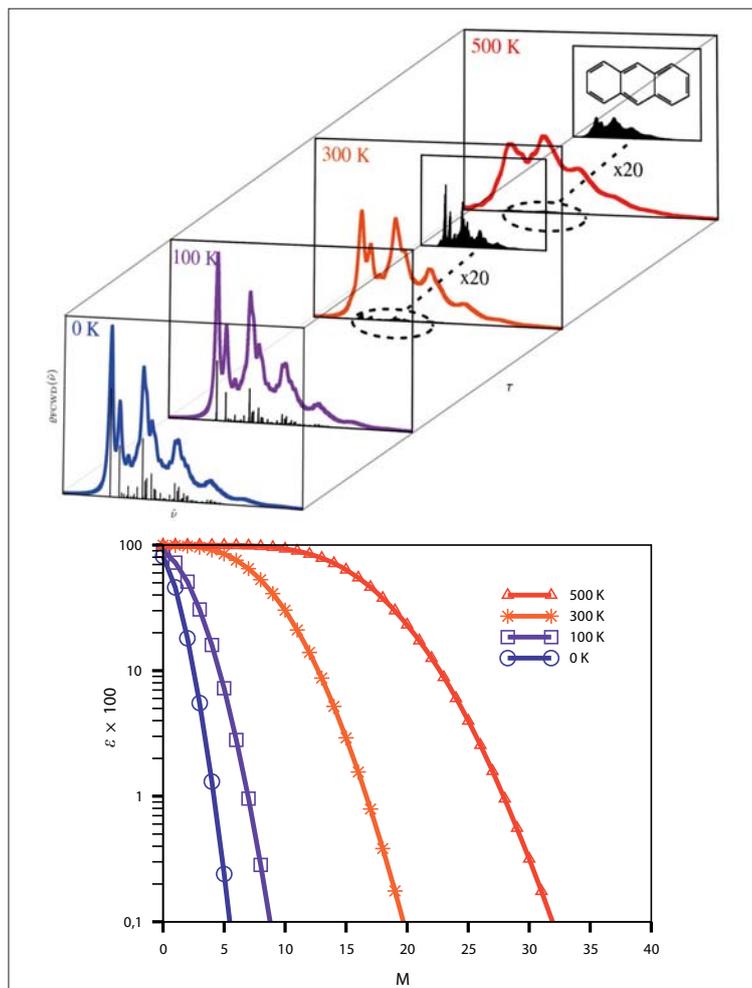


Abb. 1. Oben: Berechnetes Franck-Condon-Profil für den $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$ Übergang in Anthracen bei verschiedenen Temperaturen^{7a)} im zeitabhängigen und zeitunabhängigen Bild. Unten: Bei einem zeitunabhängigen Ansatz nimmt mit zunehmender Temperatur die Zahl M der für eine vorgegebene Fehlerschranke ϵ erforderlichen, gleichzeitig anzuregenden Schwingungen stark zu.

von FC-Faktoren zum spektralen Profil und verwerfen eine Klasse, sofern deren Gesamtbeitrag unerheblich ist. Der Vorteil derartiger Strategien liegt in einer detaillierten Kontrolle durch obere und untere Fehlerschranken. Mit diesen Verfahren lassen sich Effekte endlicher Temperaturen^{7a)} und Beiträge, die über die Franck-Condon-Näherung hinausgehen (Herzberg-Teller), abschätzen.^{7b)} So können andere jüngste Auswahlansätze⁸⁾ um eine rigorose Selektionsstrategie ergänzt werden.

Für ausgedehnte Systeme kann trotz Auswahl die Zahl der Zustände so groß werden, dass selbst eine Berechnung lediglich der relevanten Integrale ausscheidet. Dann bietet sich der Wechsel in ein zeitabhängiges

Bild an, in dem sich das FC-Profil über eine Fouriertransformation der Zeitkorrelationsfunktion ergibt.^{3,7a,9)} Dies ist beispielsweise auch in einem kombinierten Ansatz möglich, der einen bequemen Wechsel zwischen zeitabhängigem und zeitunabhängigem Bild erlaubt (Abbildung 1), auch in Systemen mit Hunderten von Freiheitsgraden.^{7a)} Bei Bedarf lässt sich dieser Ansatz um eine zeitunabhängige Kumulantentwicklung ergänzen, die ein grobes Überblicksspektrum liefert.^{7c)}

Anharmonische Effekte in elektronischen Spektren werden zum Beispiel im Rahmen von Schwingungskonfigurationswechselwirkungsansätzen (vibrational configuration interaction, VCI) berücksichtigt, die mehrere Gruppen unter-

suchen und zur Berechnung von FC-Profilen einsetzen.¹⁰⁾ Für gewöhnlich werden die zugehörigen BO-Potenziale in konventionellen Normalkoordinaten entwickelt, die sich für starre Moleküle eignen. Für beweglichere Moleküle verfolgt zum Beispiel Luckhaus¹¹⁾ einen flexibleren Ansatz in krummlinigen Schwingungskordinaten, den er zusammen mit Kollegen erfolgreich auf das ZEKE - Photoelektronenspektrum (ZEKE = Zero-Kinetic-Energy) von Essigsäure anwandte.¹²⁾ Bei Wahl geeigneter Koordinaten für Bewegungen großer Amplitude erscheint dieser Zugang sehr leistungsfähig.

Jenseits von Franck-Condon

◆ Der einfachste Schritt über die Franck-Condon-Näherung hinaus ist die Herzberg-Teller (HT)-Näherung. Diese berücksichtigt die Abhängigkeit der elektronischen Übergangsmomente von den Kernkoordinaten. Im grob-adiabatischen Bild berücksichtigt die HT-Näherung zwar eine kernkoordinatenabhängige Kopplung zwischen elektronischen Zuständen, sie bleibt aber im BO-Bild weiterhin eine adiabatische Näherung.^{1b)}

In der HT-Näherung erster Ordnung benötigt man für elektrische Dipolübergänge beispielsweise den Gradienten des elektronischen Übergangsdipolmoments bezogen auf die Auslenkung der Kernkoordinaten. Während diese mit verschiedenen Methoden der Quantenchemie numerisch bestimmt werden können, stellten Coriani et al. einen Zugang im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie über analytische Gradiententechniken bereit und setzten diesen für Berechnungen von HT-Profilen ein.¹³⁾ HT-artige Terme spielen auch bei der Berechnung von schwingungsaufgelösten elektronischen Circular dichroismus (CD)-Spektren (siehe z.B. Lit.^{14a,b)}) sowie von Zweiphotonen-CD-Varianten eine zentrale Rolle.¹⁴⁾

Eine andere Betrachtungsweise ergibt sich im diabatischen Bild. Nähert man diabatische Zustände harmonisch an und berücksichtigt eine

endliche Kopplung zwischen diesen Zuständen, so entstehen Anharmonizitäten durch die vibronische Kopplung. Die Parameter des diabatischen Modells sind üblicherweise durch eine Punkt-für-Punkt-Berechnung von BO-Potenzialen bestimmbar, an die der Modellhamiltonoperator angepasst wird. Im letzten Jahr wurden Implementierungen zur effizienten Bestimmung dieser Parameter mit analytischen Ableitungen im Rahmen der Equation-Of-Motion-Coupled-Cluster-(EOM-CC)-Theorie vorgestellt; sie ergänzen frühere Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field(CASSCF)-Zugänge.¹⁵⁾

Diabatische Modelle erlauben es, Systeme mit konischen Durchdringungen zu beschreiben [s. Trendbericht *Nachr. Chem.* 2008, 56, 325]. Da für große Moleküle der rechnerische Aufwand jedoch erheblich wird, formulierten und untersuchten Cederbaum et al.¹⁶⁾ in einer Serie von Artikeln einen Ansatz zur Unterteilung eines Systems in ein Subsystem mit stark gekoppelten Schwingungen sowie eine Umgebung mit schwacher Kopplung. Dieser Ansatz erzeugt mit wiederholten Transformationen der Umgebungsfreiheitsgrade eine Sequenz effektiver Hamiltonoperatoren für den Einfluss der Umgebung. Dadurch lassen sich der gewünschte Detailgrad und damit auch die zugänglichen Zeitskalen variieren.

Ein alternativer Ansatz zur Berücksichtigung dissipativer Umgebungseinflüsse basiert auf einem nichtlinearen nichthermiteschen Hamiltonoperator, der neben Wellenpaketlösungen auch entsprechende zeitabhängige Green- und Wigner-Funktionen liefert und die Möglichkeit beinhaltet, Umgebungseffekte durch nichtunitäre Transformationen zu eliminieren¹⁷⁾ (weitere Ansätze unter „Quantendynamik komplexer Systeme“ S. 334).

Direkte Dynamikansätze versuchen schließlich, die notwendige Vorausberechnung von diabatischen Potenzialflächen zu vermeiden [s. *Nachr. Chem.* 2008, 56, 325]. Sie erzeugen die Potenzialflächen im Zuge der Simulation,¹⁸⁾ gegebenen-

falls auch mit aufwendigeren Multi-Referenzverfahren. Ähnliche Strategien verfolgen auch semiklassische oder klassische Car-Parinello-Simulationen [s. *Nachr. Chem.* 2009, 57, 307 und unter „Quantendynamik komplexer Systeme“ S. 334].

Joosuk Huh, Jahrgang 1978, schloss im Jahr 2003 seinen Bachelor am Chemiedepartment der Pohang Universität, Korea, und erhielt seinen Master in Computational Science and Engineering an der TU München. Seit 2007 ist er Stipendiat der Frankfurt International Graduate School for Science am Frankfurt Institute for Advanced Studies (FIAS).



Robert Berger, Jahrgang 1970, war Postdoc an der ETH Zürich und Liebig-Stipendiat an der TU Berlin, bevor er 2003 von der Volkswagen-Stiftung ein Nachwuchsrpenstipendium erhielt. Im Jahr 2005 wurde er Fellow des FIAS und seit 2009 ist er Professor am Clemens-Schöpf-Institut der TU Darmstadt.
berger@fias.uni-frankfurt.de



Literatur

- 1) M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995; G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Academic Press, New York, 1984.
- 2) siehe z. B.:
 - a) T. Petrenko, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 164319;
 - b) T. Petrenko, O. Krylova, F. Neese, M. Sokolowski, *New J. Phys.* 2009, 11, 015001;
 - c) F. P. Diehl, C. Roos, H.-C. Jankowiak, R. Berger, A. Köhn, G. Diezemann, T. Basché, *J. Phys. Chem. B* 2010, doi:10.1021/jp909862x
- 3) siehe z. B.:
 - a) K. K. Liang, C.-K. Lin, H.-C. Chang, A. A. Villaes, M. Hayashid, S. H. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 853;
 - b) R. Leturcq, C. Stampfer, K. Inderbitzin, L. Durrer, C. Hierold, E. Mariani, M. G. Schultz, F. von Oppen, K. Ensslin, *Nat. Phys.* 2009, 5, 327;
 - c) J. S. Seldenthuis, H. S. J. van der Zant, M. A. Ratner, J. M. Thijssen, *ACS Nano* 2008, 2, 1445;
 - d) S. Yeganeh, M. A. Ratner, E. Medina, V. Mujica, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 014707;
 - e) C. Benesch, M. Čížek, J. Klimeš, I. Kondov, M. Thoss, W. Domcke, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 9880.
- 4) M. Dierksen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 244101.
- 5) F. Santoro, R. Imbrota, A. Lami, J. Bloino, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 084509.

- 6) a) H.-C. Jankowiak, J. L. Stuber, R. Berger, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 234101.
b) E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *Chem. Phys. Lett.* 1977, 46, 183; *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 77, 178.
- 7) a) J. S. Huh, H.-C. Jankowiak, J. L. Stuber, R. Berger, *unveröffentlichte Ergebnisse*;
b) J. S. Huh, J. L. Stuber, R. Berger, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 8) F. Santoro, A. Lami, R. Imbrota, J. Bloino, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 224311;
- 9) J. Tatchen, E. Pollak, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 164304.
- 10) a) J. Bowman, X. Huang, L. Harding, S. Carter, *Mol. Phys.* 2006, 104, 33;
b) J.M. Luis, B. Kirtman, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 154114;
c) V. Rodriguez-Garcia, K. Yagi, K. Hirao, S. Iwata, S. Hirata, *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 014109;
d) G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 184109;
e) J. S. Huh, M. Neff, G. Rauhut, R. Berger, *Mol. Phys.* 2010, doi: 10.1080/00268970903521178;
- 11) D. Luckhaus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6215.
- 12) P. Zielke, P. W. Forsysinski, D. Luckhaus, R. Signorell, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 211101.
- 13) S. Coriani, T. Kjærgaard, P. Jørgensen, K. Ruud, J. S. Huh, R. Berger, *J. Chem. Theory Comput.* 2010, doi:10.1021/ct900506c.
- 14) a) N. Lin, Y. Luo, F. Santoro, X. Zhao, A. Rizzo, *Chem. Phys. Lett.* 2008, 464, 144;
b) N. Lin, F. Santoro, X. Zhao, A. Rizzo, V. Barone, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 12401;
c) N. Lin, F. Santoro, A. Rizzo, Y. Luo, X. Zhao, V. Barone, *J. Phys. Chem.* 2009, 113, 4198.
- 15) a) T. Ichino, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 174105;
b) A. Tajti, P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 124104.
- 16) a) L. S. Cederbaum, E. Gindensperger, I. Burghardt, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 113003;
b) L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 144103;
c) E. Gindensperger, I. Burghardt, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 144104;
d) E. Gindensperger, H. Koepfel, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 034106;
e) E. Gindensperger, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 124107;
f) M. Basler, E. Gindensperger, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys.* 2008, 347, 78.
- 17) D. Schuch, *J. Math. Phys.* 2007, 48, 122701.
- 18) z. B. a) H. Tao, B. G. Levine, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 13656;
b) J. Tatchen, E. Pollak, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 041103.