



Theorie des femtosekundenlaserinduzierten
intermolekularen Elektronentransfers mittels
zeitabhängiger
Konfigurationswechselwirkungs-Methoden

DIPLOMARBEIT

Institut für Chemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Universität Potsdam

vorgelegt von

Stefan Klinkusch

aus Berlin

Betreuer: Prof. Dr. Peter Saalfrank, Priv.-Doz. Dr. Tillmann Klamroth

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Saalfrank
2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Tillmann Klamroth

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Stationäre Quantenchemie	5
2.1.1	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	5
2.1.2	Die Hartree-Fock-Methode	7
2.1.3	Die Roothaan-Hall-Gleichungen	9
2.1.4	Das Self-Consistent-Field-Verfahren	10
2.1.5	Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Methoden	11
2.1.5.1	CIS	13
2.1.5.2	CISD	13
2.1.5.3	CIS(D)	14
2.2	Quantendynamik im Laserfeld	15
2.2.1	Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	15
2.2.2	Zeitabhängige Konfigurationswechselwirkungsmethoden (TD-CI) . .	15
2.2.3	Laserpulse	17
2.2.3.1	π -Pulse	17
2.2.3.2	Optimal Control Theory	18
2.2.4	Elektronische Übergänge	19
2.2.5	Induziertes Dipolmoment	19
3	Elektronentransfer in einem Donor-Akzeptor-System	23
3.1	Auswahl eines Donor-Akzeptor-Systems	24
3.2	Quantenchemie des Ethen-Tetracyanoethen-Systems	25
3.2.1	Gleichgewichtsgeometrie	26
3.2.2	Potentialkurven des Ethen-Tetracyanoethen-Systems	29

3.2.3	Quantenchemische Rechnungen an der Gleichgewichtsgeometrie . . .	31
3.3	Dynamik im Donor-Akzeptor-System nach Laserpulsanregung	36
3.3.1	Dynamik an der Gleichgewichtsgeometrie	36
3.3.1.1	Mögliche Anregungswege	36
3.3.1.2	Direktanregung mit π -Pulsen	37
3.3.1.3	Anregung mit einem OCT-Puls	40
3.3.1.4	Anregung mit einer π -Pulssequenz	41
3.3.1.5	Schalten zwischen Grund- und Zielzustand mit π -Pulsen .	43
3.3.2	OCT-Anregung bei einem größeren Abstand	44
4	Größere Systeme	47
4.1	Das Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-System	47
4.1.1	Quantenchemische Charakterisierung	47
4.1.1.1	Geometrie	47
4.1.1.2	Energien und Dipolmomente	48
4.1.2	Anregung in den Charge-Transfer-Zielzustand S_9	49
4.1.3	Anregung eines elektronischen Wellenpakets	53
4.2	Das Ethen-Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-System	57
4.2.1	Quantenchemische Charakterisierung	57
4.2.1.1	Geometrie	57
4.2.1.2	Energien und Dipolmomente	58
4.2.2	Anregung in den Charge-Transfer-Zielzustand S_{14}	63
4.2.3	Anregung eines elektronischen Wellenpakets	64
4.3	Das Ethen-Tetracyanoethen-Tetracyanoethen-System	67
4.3.1	Quantenchemische Charakterisierung	67
4.3.1.1	Geometrie	67
4.3.1.2	Energien und Dipolmomente	67
4.3.2	Anregung in den Charge-Transfer-Zielzustand S_{18}	71
5	TD-CI-Rechnungen am Wassermolekül	75
5.1	Bestimmung mit der TD-CIS-Methode	76
5.2	Bestimmung mit der TD-CIS(D)-Methode	79
5.3	Bestimmung mit der TD-CISD-Methode	81

6	Zusammenfassung und Ausblick	83
---	------------------------------	----

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2007 bis Februar 2008 am Institut für Chemie der Universität Potsdam angefertigt.

Bei Prof. Dr. P. Saalfrank möchte ich mich dafür bedanken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe die Diplomarbeit anfertigen durfte. Weiterhin danke ich ihm für die Überlassung dieses interessanten Themas, sein Vertrauen, das er mir entgegenbrachte, und anregende Diskussionen.

Ich möchte mich ebenfalls bei Priv.-Doz. Dr. Tillmann Klamroth für die hervorragende Betreuung, anregende Diskussionen und für die Hilfe bei programmiertechnischen Fragen bedanken.

Ich danke Dr. Pascal Krause für die gute Einführung in das Forschungsthema und die vorhandenen Programme sowie für seine Hilfsbereitschaft.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das entspannte Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Ich schulde meiner Familie für die finanzielle und mentale Unterstützung einen besonderen Dank.

Schließlich möchte ich an dieser Stelle noch meinem früheren Kommilitonen Stefan Földner danken für die Zeit in gemeinsamen Vorlesungen, Seminaren und Praktika. Seine Kompetenz in den Bereichen der Synthesechemie und der Spektroskopie ermöglichten mir eine weitere Sichtweise auf die Chemie.

Kapitel 1

Einleitung

Der Elektronentransfer hat in der Chemie eine große Bedeutung. Er bildet die Grundlage für diverse Reaktionen, so z.B. bei der Entstehung von Charge-Transfer-Komplexen, bei Radikalreaktionen sowie bei Redoxreaktionen, wobei bei letzteren mehrere Elektronen transferiert werden können. Darüber hinaus ist er für die Erklärung elektrochemischer und STM-induzierter Prozesse sehr wichtig.

Die zeitaufgelöste Beobachtung der Elektronenbewegung ist vor allem dank der Fortschritte in der Lasertechnologie ermöglicht worden, die seit der Begründung der Femtosekundenchemie ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) durch Zewail [1, 2] weiter vorangetrieben wurde. Durch die Möglichkeit, Attosekundenpulse ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) zu generieren [3] kann die Elektronenbewegung in einem System nicht nur beobachtet, sondern auch kontrolliert werden. Auf diesen Zeitskalen hat die Kernbewegung oft keine oder lediglich eine geringe Bedeutung.

Auch von Seiten der Theorie wurden einige Methoden zur Simulation und Kontrolle der Elektronenbewegung entwickelt. Zum einen wurde die Hartree-Fock-Theorie (HF) [4, 5] von Kulander 1987 explizit zeitabhängig als so genannte zeitabhängige Hartree-Fock-Methode (TD-HF, TD = Time-Dependent) [6] angewandt. Die explizit zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) wurde bereits 1984 von Runge und Gross [7] aus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [8, 9] entwickelt. Während TD-HF keine Elektronenkorrelation enthält, wird diese in TD-DFT näherungsweise über ein Korrelationsfunktional behandelt. Um Korrelation im Rahmen von Mehr-Determinanten-Ansätzen zu behandeln, kann zum einen die Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Fock-Methode (MCTDHF) [10, 11, 12] verwendet werden, die einerseits als zeitabhängige Formulierung der Complete Active Space Self-Consistent Field-Methode (CASSCF) [13], andererseits als Erweiterung der Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Methode (MCTDH) [14]

auf Fermionen wie Elektronen gesehen werden kann. Zum anderen können aber auch explizit zeitabhängige Konfigurationswechselwirkungs-Methoden (TD-CI) [15, 16, 17] verwendet werden, die je nach Problemstellung mit Einfach-, Zweifach- oder höheren Anregungen versehen werden. In der MCTDHF-Methode sind im Gegensatz zur TD-CI-Methode nicht nur die Koeffizienten, sondern auch die einzelnen Slaterdeterminanten zeitabhängig. Dadurch sind die Ergebnisse aus MCTDHF-Rechnungen in der Regel genauer. Allerdings ist sie rechentechnisch bisher nur auf kleine Systeme (bis ca. 10 Elektronen) anwendbar. Beide Methoden haben allerdings z.B. gegenüber der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie den Vorteil, dass sie systematisch zu verbessern sind, und eine Elektronenkorrelation berücksichtigen. Diese zeitabhängigen Methoden haben den Vorteil, dass der Laserpuls explizit behandelt werden kann und sie auch für starke Felder bzw. nicht-lineare Prozesse anwendbar sind. Dadurch zeichnen sie sich insbesondere gegenüber der zeitabhängigen Störungstheorie (TD-PT, PT = Perturbation Theory) [18] aus, die bereits viele Prozesse bei der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschreiben kann. Dazu gehören z.B. Absorption, stimulierte Emission und Fluoreszenz.

Ein Elektronentransfer kann z.B. gezielt mit einem ultrakurzen Laserpuls angeregt werden. Wenn ein solcher Puls auf ein elektronisches System eingestrahlt wird, so gibt es eine Reihe von interessanten Prozessen, die dabei auftreten können. Einerseits können durch ultrakurze und intensive Pulse elektronische Wellenpakete [19, 20] entstehen durch Superposition mehrerer Eigenzustände. Andererseits kann durch geeignete resonante Pulse ein sehr schnelles Umschalten eines vorhandenen permanenten Dipolmoments [20, 21] erreicht werden. Weitere Folgeprozesse können eine Ladungsmigration nach Ionisation [22] oder das Auftreten von Ringströmen bei entsprechender Molekülgeometrie und zirkular polarisierten Pulsen [23] sein.

Simulationen für intramolekulare Elektronentransfers (Lithiumcyanid oder Lithiumoligophenylcyanide) wurden bereits mit Hilfe von zeitabhängigen Konfigurationswechselwirkungs-Ansätzen [19, 21] behandelt. Dort konnte durch gezielte Laserpulsanregung das bestehende permanente Dipolmoment mit einem positiven Ladungsschwerpunkt am Lithiumatom umgekehrt werden, so dass die negative Ladung am Lithiumatom lokalisiert war.

In dieser Arbeit soll die Methode für den intermolekularen Ladungstransfer nach Laserpulsanregung verwendet werden. Dazu werden Donor-Akzeptor-Systeme (Kap. 3) (teilweise auch mit mehreren gleichen Donoren oder Akzeptoren (Kap. 4)) mit Hilfe der

zeitabhängigen Konfigurationswechselwirkungs-Methode mit Einfachanregungen behandelt. Dabei werden drei Arten von Laserpulsen verwendet: Erstens, so genannte π -Pulse, die aufgrund der Fläche unterhalb ihrer Formfunktion eine vollständige Populationsinversion in einem idealisierten Zweiniveausystem erreichen würden; zweitens, analoge Pulse, bei denen die π -Pulsparameter so verändert werden, dass nur eine bestimmte Teilpopulation des Zielzustandes erreicht wird. Die dritte Art stellen optimale Pulse dar, die im Rahmen der Optimal Control Theory [24, 25] berechnet werden. Dabei wird der Puls so lange für das bestehende System angepasst, bis er eine optimale Ausbeute erzielt.

Darüberhinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit TD-CI-Rechnungen am Wassermolekül (Kap. 5) durchgeführt. Hierbei war das Ziel, aus dem zeitabhängigen induzierten Dipolmoment des Moleküls Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten zu bestimmen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Stationäre Quantenchemie

2.1.1 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Die Grundlage der stationären Quantenchemie ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung [26, 27, 28, 29]. Sie besagt, dass sich die Energie E_i eines stationären Zustands als Eigenwert des Hamiltonoperators \hat{H} zu der Eigenfunktion Ψ_i ergibt:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad . \quad (2.1)$$

In molekularen Systemen kann für den zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H} ein molekularer Hamiltonoperator \hat{H}_{mol} nach Gl. (2.2) eingesetzt werden, der die kinetische Energie der Kerne und der Elektronen \hat{T}_{nuc} bzw. \hat{T}_{el} (Gl. (2.3) und (2.4)), die Potentiale der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen $\hat{V}_{el,el}$, der Kern-Kern-Wechselwirkungen $\hat{V}_{nuc,nuc}$ sowie der Kern-Elektron-Wechselwirkungen $\hat{V}_{el,nuc}$ (Gl. (2.5), (2.6) und (2.7)) beinhaltet.

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{el,nuc} \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_{nuc} = - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{el,nuc} = - \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{el,el} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{nuc,nuc} = \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{B>A}^{N_A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

In den Gleichungen werden die Größen wie in der gesamten Arbeit in atomaren Einheiten (d.h. $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) angegeben, sofern keine andere Vereinbarung getroffen wird. Hierbei werden Elektronenindizes durch Kleinbuchstaben und Kernindizes durch Großbuchstaben dargestellt. In diesen Gleichungen steht N_A für die Anzahl der Kerne, N für die Anzahl der Elektronen. Z_A ist die Kernladungszahl des Kerns A , r_{iA} ist der Abstand zwischen dem Elektron i und dem Kern A , r_{ij} ist der Abstand zwischen den Elektronen i und j , und R_{AB} ist der Abstand zwischen den Kernen A und B . Der Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ ist in Gl. (2.8) definiert.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [30] wird dann die Wellenfunktion Ψ als Produkt einer elektronischen Wellenfunktion Ψ_{el} , die von den Kernkoordinaten nur parametrisch abhängig ist, und einer Kernwellenfunktion Ψ_{nuc} geschrieben:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) \cdot \Psi_{nuc}(\{\vec{R}_A\}) \quad . \quad (2.9)$$

Die elektronische Wellenfunktion $|\Psi_{el}\rangle$ wird durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{el}|\Psi_{el}\rangle = (\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{el,nuc})|\Psi_{el}\rangle = E_{el}|\Psi_{el}\rangle \quad (2.10)$$

gewonnen, wobei i.a. wieder unterschiedliche Lösungen ($|\Psi_{el,i}\rangle, E_{el,i}$) möglich sind.

Diese Näherung kann angewandt werden, weil eine Elektronenbewegung innerhalb weniger Femtosekunden oder sogar im sub-Femtosekundenbereich stattfindet, während die Kernbewegung auf der Zeitskala mehrerer 10 fs oder länger abläuft. Somit spielt bei ultrakurzen Prozessen, in denen die Elektronenbewegung kontrolliert werden soll, die Kernbewegung noch keine Rolle. Es können aber nachfolgend Prozesse der Kernbewegung (z.B. Isomerisierungen) durch elektronische Anregungen induziert werden.

2.1.2 Die Hartree-Fock-Methode

Eine exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (Gl. (2.10)) ist v.a. bei Mehrelektronensystemen kaum möglich. Daher wird im Rahmen der Hartree-Fock-Methode [4, 5] die Wellenfunktion eines N -Elektronensystems für den elektronischen Grundzustand als einzelne, so genannte Slaterdeterminante [31] angenähert:

$$|\Psi_{el}^{HF}\rangle = |\Psi_0^{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.11)$$

$$\chi_j(\vec{x}) = \chi_j(\vec{r}, \omega) = \begin{cases} \psi_i(\vec{r}) \cdot \alpha(\omega), j = 2i - 1 \\ \psi_i(\vec{r}) \cdot \beta(\omega), j = 2i \end{cases}. \quad (2.12)$$

Die Elemente der Determinante sind die Eielektronenwellenfunktionen χ_j (dabei werden nicht-kursive Indizes für Spinorbitale und kursive Indizes für Raumorbitale verwandt) in Abhängigkeit der Elektronenkoordinaten \vec{x} , die sich aus den Raumkoordinaten \vec{r} und den Spinkoordinaten ω zusammensetzen. Dabei ist ein Spinorbital nach Gl. (2.12) das Produkt aus einem Raumorbital ψ_i und einer Spinfunktion, die bei Fermionen durch α (für die Spinquantenzahl $+\frac{1}{2}$) oder β (für $-\frac{1}{2}$) gegeben ist.

Für Wellenfunktionen existiert ein so genanntes Variationsprinzip (Gl. (2.13)). Dieses besagt, dass bei der Verwendung einer beliebigen Wellenfunktion Ψ_0^{HF} die Energie als Erwartungswert des Hamiltonoperators nur gleich der exakten Grundzustandsenergie, wenn die Wellenfunktion der exakten Grundzustandswellenfunktion des Systems entspricht, oder größer als die exakte Grundzustandsenergie sein kann:

$$E_0^{exakt} \leq \langle \Psi_0^{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_0^{HF} \rangle \stackrel{!}{=} \min. \quad (2.13)$$

Minimiert man nun die Energie einer Slaterdeterminante unter der Nebenbedingung der Orthogonalität der Spinorbitale (Gl. (2.14)), so erhält man gekoppelte effektive Ein-Teilchen-Gleichungen zur Bestimmung der Spinorbitale, die so genannten Hartree-Fock-Gleichungen (Gl. (2.15)). Also:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad , \quad (2.14)$$

$$\hat{f}(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_1) = \varepsilon_a\chi_a(\vec{x}_1); \quad a = 1, \dots, \infty \quad . \quad (2.15)$$

Der Fockoperator \hat{f} ist die Summe des so genannten Rumpf-Hamiltonoperator \hat{h} , und von Coulomboperatoren \hat{J} und Austauschoperatoren \hat{K} :

$$\hat{f}(\vec{x}_1) = \hat{h}(\vec{x}_1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(\vec{x}_1) - \hat{K}_b(\vec{x}_1)) \quad . \quad (2.16)$$

Dabei beinhaltet der Rumpf-Hamiltonoperator die kinetische Energie der Elektronen und die Kern-Elektron-Wechselwirkungen (Gl. (2.17)), der Coulomboperator enthält die klassische Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Gl. (2.18)), und der Austauschoperator beschreibt die Austauschwechselwirkung von Elektronen mit parallelem Spin (Gl. (2.19)):

$$\hat{h}(\vec{x}_i) = \hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad , \quad (2.17)$$

$$\hat{J}_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \chi_a(\vec{x}_1) \quad , \quad (2.18)$$

$$\hat{K}_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right] \chi_b(\vec{x}_1) \quad . \quad (2.19)$$

Dabei haben die Hartree-Fock-Gleichungen unendlich viele Lösungen χ_a mit Energien ε_a , sogenannte Molekülorbitale (MO). In der Praxis werden jedoch $2K$ Basisfunktionen eingeführt um die MOs darzustellen, was auch nur $2K$ Lösungen zulässt. Dabei ergeben sich N besetzte und $2K - N$ unbesetzte Spinorbitale. Durch eine Integration über die Spinkoordinaten können Hartree-Fock-Gleichungen für den Restricted-Hartree-Fock-Fall aufgestellt werden, die nur noch die Raumorbitale ψ und die räumlichen Elektronenkoordinaten \vec{r} enthalten (Gl. (2.20)). Dabei ist der Fockoperator nach Gl. (2.21) sowie die darin enthaltenen Coulomb- und Austauschoperatoren nach Gl. (2.22) - (2.23) gegeben. Im „closed-shell“ Fall (N Elektronen jeweils paarweise in $\frac{N}{2}$ Raumorbitalen) gilt:

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1); \quad j = 1, \dots, K \quad , \quad (2.20)$$

$$\hat{f}(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{V}^{HF} = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{c=1}^{N/2} (2\hat{J}_c(\vec{r}_1) - \hat{K}_c(\vec{r}_1)) \quad , \quad (2.21)$$

$$\hat{J}_c(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \left[\int \psi_c^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \psi_j(\vec{r}_1) \quad , \quad (2.22)$$

$$\hat{K}_c(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \left[\int \psi_c^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \psi_c(\vec{r}_1) \quad . \quad (2.23)$$

In Gl. (2.21) wurde auch das Hartree-Fock-Potential \hat{V}^{HF} definiert.

2.1.3 Die Roothaan-Hall-Gleichungen

Um Gl. (2.20) zu lösen werden üblicherweise die Molekülorbitale ψ als Linearkombination von Atomorbitalen ϕ geschrieben (LCAO-MO). Die Atomorbitale sind somit Basisfunktionen:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad . \quad (2.24)$$

Von der LCAO-Methode ausgehend können nun die Operatoreigenwertgleichungen der Hartree-Fock-Methode in Matrixeigenwertgleichungen nach Gl. (2.25) [32, 33] umgestellt werden. Diese enthalten nun keine Wellenfunktionen mehr, sondern lediglich eine Fock-Matrix \mathbf{F} (Gl. (2.26)), eine Koeffizientenmatrix \mathbf{C} aus der LCAO-Methode (Gl. (2.27)), eine diagonale Eigenwertmatrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ (Gl. (2.28)) sowie eine Überlappmatrix \mathbf{S} (Gl. (2.29)), die den Überlapp der Atomorbitale widerspiegelt:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad , \quad (2.25)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{f} | \phi_{\nu} \rangle \quad , \quad (2.26)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad , \quad (2.27)$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad , \quad (2.28)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad . \quad (2.29)$$

Als nächstes wird eine Ladungsdichtebindungsordnungsmatrix (LDBO-Matrix) \mathbf{P} (Gl. (2.30)) definiert, mit deren Hilfe die Fockmatrix (Gl. (2.31)) als Summe einer Rumpfmatrix \mathbf{H} (Gl. (2.32)) und einer Zweielektronenmatrix \mathbf{G} (Gl. (2.33)) umgeschrieben wird.

Die Zweielektronenmatrix enthält dabei sowohl die Elemente der LDBO-Matrix als auch Zweielektronenintegrale (Gl. (2.34)). In Gl. (2.35) ist der Laplace-Operator definiert.

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.30)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{h} | \phi_\nu \rangle + \langle \phi_\mu | \hat{V}_{HF} | \phi_\nu \rangle \quad (2.31)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\Delta | \phi_\nu \rangle - \sum_{A=1}^{N_A} \langle \phi_\mu | \frac{Z_A}{r_{1A}} | \phi_\nu \rangle \quad (2.32)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \phi_\mu \phi_\sigma | \phi_\nu \phi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_\mu \phi_\sigma | \phi_\lambda \phi_\nu \rangle \right] \quad (2.33)$$

$$\langle \phi_\mu \phi_\sigma | \phi_\nu \phi_\lambda \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_2) \quad (2.34)$$

$$\Delta = \vec{\nabla}^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.35)$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Fockmatrix von den Koeffizientenvektoren $\{\vec{C}_j\}$ abhängt. Das Gleichungssystem (Gl. (2.25)) ist nicht trivial lösbar. Mit Hilfe eines iterativen Verfahrens, des SCF(Self Consistent Field)-Verfahrens wird im Abschnitt 2.1.4 eine Möglichkeit vorgestellt, die Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen (Gl. (2.36)) zu lösen:

$$\mathbf{F}(\{\vec{C}_j\}) \vec{C}_j = \varepsilon_j \mathbf{S} \vec{C}_j \quad . \quad (2.36)$$

2.1.4 Das Self-Consistent-Field-Verfahren

Durch symmetrische Orthogonalisierung kann zuletzt noch die Überlappmatrix eliminiert werden. Dadurch ergibt sich eine Matrixeigenwertgleichung (Gl. (2.37)) mit den Koeffizientenvektoren \vec{C}_j als Eigenvektoren und den Energien der Raumorbitale ε_j als Eigenwerten der Fockmatrix:

$$\tilde{\mathbf{F}} \tilde{\vec{C}}_j = \varepsilon_j \tilde{\vec{C}}_j, \quad j = 1, \dots, K \quad . \quad (2.37)$$

Man erhält $\frac{N}{2}$ doppelt besetzte und $K - \frac{N}{2}$ unbesetzte (virtuelle) Raumorbitale, was $2K$ Spinorbitalen entspricht. Da allerdings die Fockmatrix von der LDBO-Matrix abhängt

und die LDBO-Matrix wieder abhängig ist von den Koeffizientenvektoren, ist dieses Problem nicht in einem Schritt lösbar. Deshalb wird zur Lösung ein iterativer Weg gewählt, das bereits erwähnte Self-Consistent-Field (SCF). Dabei werden ausgehend von der Geometrie und dem Basissatz die Ein- und Zweielektronenintegrale berechnet. Als nächstes wird eine Start-LDBO-Matrix generiert, die dann in den Berechnungszyklus eingeht. Dann wird eine Fockmatrix berechnet und diese diagonalisiert, wobei die Ergebnisse die Orbitalenergien, die Koeffizientenvektoren und eine neue LDBO-Matrix sind. Nach der Prüfung auf Konvergenz bei den Orbitalenergien und den Elementen der LDBO-Matrix werden entweder die Eigenschaften berechnet (falls Konvergenz vorliegt) oder die neue LDBO-Matrix wird zur Berechnung einer neuen Fockmatrix verwendet und der Rechenzyklus beginnt neu. Am Ende erhält man u.a. eine konvergierte Hartree-Fock-Wellenfunktion $|\Psi_0^{HF}\rangle$, und die zugehörige elektronische Grundzustandsenergie E_0^{HF} .

2.1.5 Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Methoden

Die Hartree-Fock-Methode macht mehrere Fehler. Darunter befindet sich als einer der größeren Fehler die Vernachlässigung der Korrelationsenergie (Gl. (2.38)), die nach einer Faustregel 1 eV je Elektron ausmacht und somit in der Größenordnung chemischer Bindungen liegen kann:

$$E_{corr} = E_0^{exakt} - E_0^{HF} \quad . \quad (2.38)$$

Hierbei ist E_0^{exakt} die Grundzustandsenergie für die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung. Eine Möglichkeit, diesen Fehler zu minimieren oder ganz auszublenden, sind so genannte Konfigurationswechselwirkungs-Methoden [34]. Dabei werden zusätzlich zu der Hartree-Fock-Grundzustands-Slaterdeterminante auch mehrere angeregte elektronische Konfigurationen berücksichtigt. Je nach Methode werden dabei nur Einfachanregungen (CIS, S = Singles), Einfach- und Zweifachanregungen (CISD, D = Doubles), weitere Anregungen (CISDT, T = Triples usw.) oder alle Anregungen (Full-CI) mitgenommen. Dabei werden die Anregungen von den besetzten Hartree-Fock-Orbitalen in die unbesetzten Spinorbitale vorgenommen. Man kann zeigen, dass die Lösung für die Full-CI-Methode der exakten Lösung für den verwendeten Basissatz entspricht. Als mögliche weitere Näherungen können besonders niederenergetische besetzte Orbitale (z.B. wenn 1s-Orbitale von Schweratomen großen Anteil an den MOs haben) und besonders hochenergetische unbesetzte Orbitale von den Anregungen ausgeschlossen werden (so genannte frozen cores und

frozen virtuals). In Gl. (2.39) ist ein Ausdruck für die CI-Wellenfunktion $|\Psi^{CI}\rangle$ dargestellt:

$$|\Psi^{CI}\rangle = D_0|\Psi_0^{HF}\rangle + \sum_a \sum_r D_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} D_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} D_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.39)$$

Dieser enthält nicht nur die Hartree-Fock-Slaterdeterminante $|\Psi_0^{HF}\rangle$, sondern weitere Determinanten, die Einfach-, Zweifach- und höhere Anregungen beinhalten. Die Slaterdeterminante $|\Psi_a^r\rangle$ ist z.B. die Slaterdeterminante eines Systems, bei dem ein Elektron aus dem besetzten Hartree-Fock-Spinorbital a in das unbesetzte Spinorbital r angeregt wurde. Die D_0 , D_a^r , D_{ab}^{rs} usw. sind Koeffizienten, die im Rahmen einer linearen Variationsrechnung durch die CI-Gleichung (Gl. (2.40)) bestimmt werden können:

$$\mathbf{H}\vec{D}_i = E_i^{CI} \vec{D}_i \quad (2.40)$$

Diese Gleichung ist wieder eine Matrixeigenwertgleichung mit den Energien E_i für den Zustand i als Eigenwert und den Koeffizientenvektoren \vec{D}_i als Eigenvektoren der Hamiltonmatrix \mathbf{H} (Gl. (2.41)). Diese ist die Darstellung des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{el} in der Basis der benutzten Slaterdeterminanten (Ψ_I und Ψ_J):

$$H_{IJ} = \langle \Psi_I | \hat{H}_e | \Psi_J \rangle \quad (2.41)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen ist es möglich, neben der Korrelationsenergie auch die Energien angeregter Zustände zu bestimmen. In der Praxis werden jedoch nicht alle Anregungen in die Rechnung mit einbezogen, da eine solche Rechnung aufgrund sehr vieler benötigter Slaterdeterminanten zu aufwändig ist. Daher werden häufig nur Konfigurationswechselwirkungsmethoden mit Einfachanregungen (CIS), mit Doppelanregungen (CID) oder mit Einfach- und Doppelanregungen (CISD) verwandt.

Eine weitere Vereinfachung ist es, anstelle von Slaterdeterminanten spinadaptierte Linearkombinationen von Slaterdeterminanten zu verwenden, so genannte Configuration State Functions [35]. Auch können nur Einfachanregungen mit Hilfe von Konfigurationswechselwirkungsmethoden betrachtet werden, während Doppelanregungen durch störungstheoretische Korrekturen berücksichtigt werden (CIS(D), siehe Abschnitt 2.1.5.3).

2.1.5.1 CIS

Bei der CIS-Methode [36] werden zusätzlich zu der Hartree-Fock-Grundzustands-Slaterdeterminante die Slaterdeterminanten aller möglicher Einfachanregungen zur Darstellung der Wellenfunktion verwandt. Die Gl. (2.42) zeigt die Singulett Configuration State Function $|^1\Psi_a^r\rangle$ einer beliebigen Einfachanregung:

$$|^1\Psi_a^r\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_a^r\rangle + |\Psi_{\bar{a}}^{\bar{r}}\rangle) \quad . \quad (2.42)$$

Darin steht $|\Psi_a^r\rangle$ für die Slaterdeterminante eines Systems nach der Anregung eines Elektrons mit α -Spin vom besetzten Raumorbital a in das unbesetzte Raumorbital r und $|\Psi_{\bar{a}}^{\bar{r}}\rangle$ für die Slaterdeterminante nach derselben Anregung mit einem Elektron mit β -Spin.

Dabei führen die Einfachanregungen in der Wellenfunktion aufgrund von Brillouins Theorem [37] nicht zu einer Abweichung der Energie des elektronischen Grundzustandes gegenüber dem Hartree-Fock-Ergebnis, weil alle Nicht-Diagonalelemente der Hamilton-Matrix, die eine Korrelation zwischen dem elektronischen Grundzustand und den Einfachanregungen darstellen, gleich null sind. Somit ist der Grundzustand immer noch durch die Hartree-Fock-Wellenfunktion gegeben und enthält keine Korrelation. Die Methode liefert jedoch angeregte Zustände, die zudem auch korreliert sind.

2.1.5.2 CISD

Bei der CISD-Methode werden zu der Grundzustands-Slaterdeterminante noch die Slaterdeterminanten sämtlicher Einfach- und Zweifachanregungen zur Darstellung der Wellenfunktion benutzt. Dabei spielen zusätzlich die in Gl. (2.43) aufgeführten Singulett Configuration State Functions eine Rolle:

$$\begin{aligned} |^1\Psi_{aa}^{rr}\rangle &= |\Psi_{aa}^{r\bar{r}}\rangle \\ |^1\Psi_{aa}^{rs}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{aa}^{r\bar{s}}\rangle + |\Psi_{aa}^{\bar{r}s}\rangle) \\ |^1\Psi_{ab}^{rs}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{r}r}\rangle + |\Psi_{ab}^{r\bar{r}}\rangle) \quad . \quad (2.43) \\ |^A\Psi_{ab}^{rs}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + 2|\Psi_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{r}\bar{s}}\rangle - |\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{r}s}\rangle + |\Psi_{ab}^{\bar{r}\bar{s}}\rangle + |\Psi_{\bar{a}\bar{b}}^{r\bar{s}}\rangle - |\Psi_{ab}^{s\bar{r}}\rangle) \\ |^B\Psi_{ab}^{rs}\rangle &= \frac{1}{2}(|\Psi_{\bar{a}b}^{\bar{s}r}\rangle + |\Psi_{ab}^{\bar{r}s}\rangle + |\Psi_{\bar{a}\bar{b}}^{r\bar{s}}\rangle + |\Psi_{ab}^{s\bar{r}}\rangle) \end{aligned}$$

2.1.5.3 CIS(D)

Eine Besonderheit ist die CIS(D)-Methode [38]. Hierbei werden wie in der CIS-Methode alle Einfachanregungen explizit mit einbezogen. Die Doppelanregungen allerdings werden nur störungstheoretisch behandelt. Dabei werden die Wellenfunktionen des Grundzustands und der angeregten CIS-Zustände nicht verändert, lediglich die Energie enthält Korrekturen analog der Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2). Dabei entspricht die Grundzustandsenergie auch der Energie, die MP2 dafür liefert.

Die Energie eines Zustandes nach der CIS(D)-Methode $E_i^{CIS(D)}$ berechnet sich als Summe der CIS-Energie E_i^{CIS} und der Zweifachanregungskorrekturen $E_i^{(D)}$ (Gl. (2.44)). Die Korrekturen lassen sich nach den Gleichungen (2.45) - (2.50) berechnen:

$$E_i^{CIS(D)} = E_i^{CIS} + E_i^{(D)} \quad , \quad (2.44)$$

$$E_i^{(D)} = -\frac{1}{4} \sum_{\text{abrs}} \frac{(u_{\text{ab},i}^{\text{rs}})^2}{(\Delta_{\text{ab}}^{\text{rs}} - E_i^{CIS})} + \sum_{\text{ar}} D_{\text{a},i}^{\text{r}} v_{\text{a},i}^{\text{r}} \quad , \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} u_{\text{ab},i}^{\text{rs}} = & \sum_{\text{t}} [\langle \chi_{\text{r}} \chi_{\text{s}} | | \chi_{\text{t}} \chi_{\text{b}} \rangle D_{\text{a},i}^{\text{t}} - \langle \chi_{\text{r}} \chi_{\text{s}} | | \chi_{\text{t}} \chi_{\text{a}} \rangle D_{\text{b},i}^{\text{t}}] \\ & + \sum_{\text{c}} [\langle \chi_{\text{c}} \chi_{\text{r}} | | \chi_{\text{a}} \chi_{\text{b}} \rangle D_{\text{c},i}^{\text{s}} - \langle \chi_{\text{c}} \chi_{\text{s}} | | \chi_{\text{a}} \chi_{\text{b}} \rangle D_{\text{c},i}^{\text{r}}] \quad , \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$v_{\text{a},i}^{\text{r}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{bcst}} \langle \chi_{\text{b}} \chi_{\text{c}} | | \chi_{\text{s}} \chi_{\text{t}} \rangle (D_{\text{a},i}^{\text{s}} w_{\text{bc}}^{\text{tr}} + D_{\text{b},i}^{\text{r}} w_{\text{ac}}^{\text{ts}} + 2D_{\text{b},i}^{\text{s}} w_{\text{ac}}^{\text{rt}}) \quad , \quad (2.47)$$

$$w_{\text{ab}}^{\text{rs}} = -\frac{\langle \chi_{\text{r}} \chi_{\text{s}} | | \chi_{\text{a}} \chi_{\text{b}} \rangle}{\Delta_{\text{ab}}^{\text{rs}}} \quad , \quad (2.48)$$

$$\Delta_{\text{ab}}^{\text{rs}} = \varepsilon_{\text{r}} + \varepsilon_{\text{s}} - \varepsilon_{\text{a}} - \varepsilon_{\text{b}} \quad , \quad (2.49)$$

$$\langle \chi_{\text{i}} \chi_{\text{j}} | | \chi_{\text{k}} \chi_{\text{l}} \rangle = \langle \chi_{\text{i}} \chi_{\text{j}} | \chi_{\text{k}} \chi_{\text{l}} \rangle - \langle \chi_{\text{i}} \chi_{\text{j}} | \chi_{\text{l}} \chi_{\text{k}} \rangle \quad . \quad (2.50)$$

In diesen Gleichungen sind die χ und ε die RHF-Spinorbitale und deren MO-Energien. Die Notation $\langle \chi_{\text{i}} \chi_{\text{j}} | | \chi_{\text{k}} \chi_{\text{l}} \rangle$, die in Gl. (2.50) definiert wurde, stellt ein Zweielektronenintegral dar.

2.2 Quantendynamik im Laserfeld

2.2.1 Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Als ein Postulat der Quantenmechanik wurde die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (Gl. (2.51)) [26, 27, 28, 29] eingeführt:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{x}_i\}, t)}{\partial t} = \hat{H}_{el}(t) \Psi(\{\vec{x}_i\}, t) \quad . \quad (2.51)$$

In dieser wird die zeitliche Ableitung der Wellenfunktion Ψ , multipliziert mit der imaginären Zahl i und \hbar ($\hbar = 1$ in atomaren Einheiten), aus dem Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$, der auch explizit zeitabhängig sein kann, angewendet auf dieselbe Wellenfunktion berechnet.

Der Hamiltonoperator wird als die Summe des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{el} sowie eines Störoperators $\hat{W}(t)$ dargestellt (Gl. (2.52)). Dieser Störoperator beinhaltet hier ein äußeres elektromagnetisches Laserfeld und dessen Auswirkungen auf das zu untersuchende System. Im Rahmen der elektronischen Dipolnäherung [39] werden allerdings, sofern die Wellenlänge deutlich kleiner als die Teilchengröße ist (das ist außer bei Röntgen- und Gammastrahlung für Moleküle immer der Fall), die räumliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes und das magnetische Feld vernachlässigt. Somit vereinfacht sich der Störoperator zum negativen Produkt aus dem Dipoloperator $\hat{\vec{\mu}}$ und der eingestrahlten elektrischen Feldstärke $\vec{F}(t)$ (Gl. (2.52)). Der Dipoloperator ist die Summe aus dem elektronischen Dipoloperator $\hat{\vec{\mu}}_{el}$ und dem Dipoloperator der Kerne $\hat{\vec{\mu}}_{nuc}$:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{el} + \hat{W}(t) = \hat{H}_{el} - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{F}(t) \quad , \quad (2.52)$$

$$\hat{\vec{\mu}} = \hat{\vec{\mu}}_{el} + \hat{\vec{\mu}}_{nuc} = - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + \sum_{A=1}^{N_A} Z_A \vec{R}_A \quad . \quad (2.53)$$

2.2.2 Zeitabhängige Konfigurationswechselwirkungsmethoden (TD-CI)

Eine Möglichkeit, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung näherungsweise zu lösen, ist es, die Wellenfunktion über einen Mehrdeterminantenansatz zu bestimmen und diese zeitabhängig zu entwickeln. Im Falle der zeitabhängigen Konfigurationswechselwirkungsmethoden (TD-CI) [15, 40] sind nur die Koeffizienten C_i der Slaterdeterminanten (nicht zu

verwechseln mit den AO-Koeffizienten in Gl. (2.24)) zeitabhängig, die Wellenfunktionen Ψ_i des Grundzustands (Hartree-Fock-Slaterdeterminante) und der angeregten Zustände (Linearkombination von Configuration State Functions) werden mit zeitunabhängigen Slaterdeterminanten beschrieben (Gl. (2.54)). Wenn auch die Slaterdeterminanten zeitabhängig sind, so ist das die Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Fock(MCTDHF)-Methode [12]. Der Ausdruck für die elektronische Wellenfunktion im TD-CI-Fall ist:

$$\Psi(t) = \sum_i C_i(t) \Psi_i \quad . \quad (2.54)$$

Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für dieses Problem ist durch die Zeitentwicklung der Koeffizienten gegeben. Für die Zeitentwicklung der Koeffizientenvektoren haben Bandrauk *et al.* [41] eine Operator-Splitting-Methode entwickelt, die hier ihre Anwendung findet:

$$\vec{C}(t + \Delta t) = \left[\prod_{q=x,y,z} \mathbf{U}_q^\dagger e^{iF_q(t)\boldsymbol{\mu}_q\Delta t} \mathbf{U}_q \right] e^{-i\tilde{\mathbf{H}}\Delta t} \vec{C}(t) \quad . \quad (2.55)$$

Dabei ist $\tilde{\mathbf{H}}$ eine diagonalisierte Hamiltonmatrix in der Basis der CI-Eigenzustände mit den CI-Energien E_i^{CI} als Diagonalelementen. Weiterhin ist \mathbf{U}_q eine unitäre Transformationsmatrix, die die Wellenfunktion von der CI-Eigenzustandsbasis in die Basis überführt, in der die Dipolmatrix $\boldsymbol{\mu}_q$ diagonal ist.

Nach Abschaltung des Lasers zum Zeitpunkt t_f muss die Zeitentwicklung der Wellenfunktion nicht mehr über eine Operator-Splitting-Methode fortgesetzt werden. Diese kann quasi analytisch in der Eigenzustandsbasis der Hamiltonmatrix ermittelt werden:

$$\Psi(t_f + \Delta t) = \sum_i C_i(t_f) e^{-iE_i^{CI}\Delta t} \Psi_i \quad . \quad (2.56)$$

Die zeitabhängigen Populationen der einzelnen Zustände $P_i(t)$ können als das Betragsquadrat des Überlappintegrals der zeitunabhängigen Wellenfunktion des Zustandes i , Ψ_i , mit der zeitabhängigen Gesamtwellenfunktion $\Psi(t)$ berechnet werden:

$$P_i(t) = |\langle \Psi_i | \Psi(t) \rangle|^2 \quad . \quad (2.57)$$

Auch die Bestimmung des Dipolmomentes $\mu_q(t)$ als Erwartungswert des Dipolmomentoperators $\hat{\mu}_q$ über eine normierte Wellenfunktion $\Psi(t)$ nach Gl. (2.58) ist interessant:

$$\mu_q(t) = \langle \Psi(t) | \hat{\mu}_q | \Psi(t) \rangle \quad . \quad (2.58)$$

2.2.3 Laserpulse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Induktion elektronischer Übergänge Laserpulse eingesetzt. Es wurden drei Arten von Pulsen verwandt: so genannte π -Pulse (Abschnitt 2.2.3.1), $\frac{\pi}{n}$ -Pulse und Pulse nach der Optimal Control Theory (Abschnitt 2.2.3.2). Dabei sind $\frac{\pi}{n}$ -Pulse Pulse, bei denen ausgehend von den Parametern für einen π -Puls die Feldamplitude so reduziert wird, dass der Zielzustand nicht vollständig, sondern nur mit einer vorgegebenen Population besetzt wurde.

2.2.3.1 π -Pulse

Um eine möglichst hohe Population eines Zielzustandes zu erreichen, werden so genannte π -Pulse eingesetzt. Das sind Pulse, die aufgrund der Fläche ihrer Formfunktion in einem idealisierten Zweiniveausystem eine vollständige Populationsinversion erreichen (Gl. (2.59)), sofern die Rotating Wave Approximation gültig ist und die Frequenz resonant ist [42]:

$$|\vec{\mu}_{fi}| \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt = \pi \quad . \quad (2.59)$$

In dieser Gleichung ist $\vec{\mu}_{fi}$ das Übergangsdipolmoment vom Anfangszustand $|i\rangle$ zum Zielzustand $|f\rangle$, und $f(t)$ ist die Formfunktion. Die π -Pulse hatten stets eine \cos^2 -Formfunktion:

$$\vec{F}(t) = \vec{f}(t) \cos[\omega(t - t_p)] \quad , \quad (2.60)$$

$$\vec{f}(t) = \begin{cases} \vec{f}_0 \cos^2 \left[\frac{\pi}{2\sigma} (t - t_p) \right] & \text{wenn } |t - t_p| < \sigma \\ \vec{0} & \text{sonst} \end{cases} \quad . \quad (2.61)$$

In den Gleichungen ist $\vec{F}(t)$ das elektrische Feld zur Zeit t , ω ist die Frequenz des Laserfeldes, t_p ist der Mittelpunkt des Pulses (Zeitpunkt des Maximums der Formfunktion), \vec{f}_0 ist der Funktionswert der Formfunktion zur Zeit $t = t_p$ und σ ist die Full Width of Half Maximum der Formfunktion, was bei \cos^2 -Pulsen der halben Pulslänge entspricht. Aus der Verwendung von \cos^2 -Pulsen ergibt sich die folgende Beziehung zwischen den π -Pulsparametern, sofern \vec{f}_0 und $\vec{\mu}_{fi}$ parallel sind:

$$|\vec{f}_0| = \frac{\pi}{\sigma |\vec{\mu}_{fi}|} \quad . \quad (2.62)$$

2.2.3.2 Optimal Control Theory

Die Optimal Control Theory (OCT) [24, 25] ist eine Möglichkeit, einen optimalen Laserpuls zu berechnen, wenn die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Zielzustandes bekannt sind. In dieser Diplomarbeit wurde ein Algorithmus von Rabitz *et al.* [43, 44, 45] verwendet.

Dazu wird ein positiver Target-Operator \hat{O} definiert, der einen maximalen Erwartungswert zum Ende der Kontrollzeit t_f haben soll. Typischerweise ist \hat{O} der Projektor auf einen Zielzustand, $\hat{O} = |\Psi(t_f)\rangle\langle\Psi(t_f)|$, aber auch Anderes ist möglich. Daraus kann ein Zielfunktional J (Gl. (2.63)) gebildet werden, das zusätzlich zwei Nebenbedingungen enthält: Zum einen soll die verwendete elektrische Feldintensität möglichst klein sein, zum anderen soll die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erfüllt sein:

$$J = \langle\Psi(t_f)|\hat{O}|\Psi(t_f)\rangle - \int_0^{t_f} \alpha(t) |\vec{F}(t)|^2 dt - 2\Re \left[\int_0^{t_f} \langle\Phi(t)| \frac{\partial}{\partial t} + i(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\vec{F}(t)) |\Psi(t)\rangle dt \right] \quad . \quad (2.63)$$

In dieser Gleichung enthält der zweite Term eine positive Funktion $\alpha(t)$, die die Intensität des eingestrahlten Feldes kontrolliert und sich nach Gl. (2.64) aus dem Penalty-Faktor α und einer weiteren Formfunktion $g(t)$ berechnen lässt. Im Folgenden wird eine Formfunktion $g(t)$ nach Gl. (2.65) verwendet:

$$\alpha(t) = \frac{\alpha}{g(t)} \quad , \quad (2.64)$$

$$g(t) = e^{-\left(\frac{t-t_m}{\Delta t_s}\right)^{N_s}} \quad . \quad (2.65)$$

In Gl. (2.65) ist der Puls mit einer verallgemeinerten Gaußschen Funktion $g(t)$ definiert. Dabei ist t_m der zeitliche Mittelpunkt von $g(t)$, Δt_s seine Breite und N_s ein Exponent. Die Wahl der Parameter wird später erläutert.

Der dritte Term in Gl. (2.63) kontrolliert die Einhaltung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Dabei ist $\Phi(t)$ ein Lagrange-Multiplikator, der sich nach Gl. (2.66) durch die Anwendung des Target-Operators auf die Wellenfunktion zum Ende der Kontrollzeit t_f ergibt:

$$\Phi(t_f) = \hat{O}\Psi(t_f) \quad . \quad (2.66)$$

Das Laserfeld ergibt sich aus der Bedingung $\delta J = 0$ über drei gekoppelte Gleichungen (Gl. (2.67) - (2.69)). Zur Lösung des OCT-Problems wird der iterative Weg nach Rabitz *et al.* [45] verwendet, wonach nach mehreren Vor- und Rückwärtspropagationen das Feld zu einem optimalen Feld konvergiert. Dabei wird Gl. (2.67) für eine Vorwärtspropagation und Gl. (2.68) für eine Rückwärtspropagation genutzt. Als Startzustand Ψ_0 wird im allgemeinen die Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion Ψ_0^{HF} gewählt:

$$i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 - \hat{\vec{\mu}}\vec{F}(t))\Psi(t) \text{ mit } \Psi(t_0) = \Psi_0 \quad , \quad (2.67)$$

$$i\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 - \hat{\vec{\mu}}\vec{F}(t))\Phi(t) \quad , \quad (2.68)$$

$$\vec{F}(t) = -\frac{1}{\alpha(t)}\Im[\langle\Phi(t)|\hat{\vec{\mu}}|\Psi(t)\rangle] \quad . \quad (2.69)$$

Hierbei sind die Gl. (2.67) und (2.68) zeitabhängige Schrödinger-Gleichungen, die wie in Gl. (2.52) gelöst werden können.

2.2.4 Elektronische Übergänge

In den hier beschriebenen Modellen sind alle elektronischen Übergänge enthalten, die auf stimulierten Prozessen beruhen. Spontane Prozesse wie spontane Emission, Fluoreszenz, Zerfälle angeregter Zustände mit endlicher Lebensdauer sind in dem Modell nicht enthalten. Wenn die Laserfrequenz der Resonanzfrequenz entspricht, so ist z.B. eine Einphotonenabsorption möglich. Auch eine Mehrphotonenabsorption kann bei starken Laserfeldern beschrieben werden, ebenso wie stimulierte Emission. Einige mögliche Prozesse sind in Abb. 2.1 dargestellt. Desweiteren sind auch alle möglichen stimulierten Mehrphotonenprozesse im Rahmen der Dipolnäherung bei den TD-CI-Simulationen berücksichtigt.

2.2.5 Induziertes Dipolmoment

Wenn die Laserfrequenz nicht der Resonanzfrequenz entspricht, dann hat der Laser dennoch Auswirkungen auf das System. Das Laserfeld bewirkt eine Verschiebung der Elektronen innerhalb des Systems, so dass zusätzlich zum bereits bestehenden permanenten Dipolmoment $\vec{\mu}_0$ ein induziertes Dipolmoment $\vec{\mu}^{ind}(t)$ auftritt, das zeitabhängig ist:

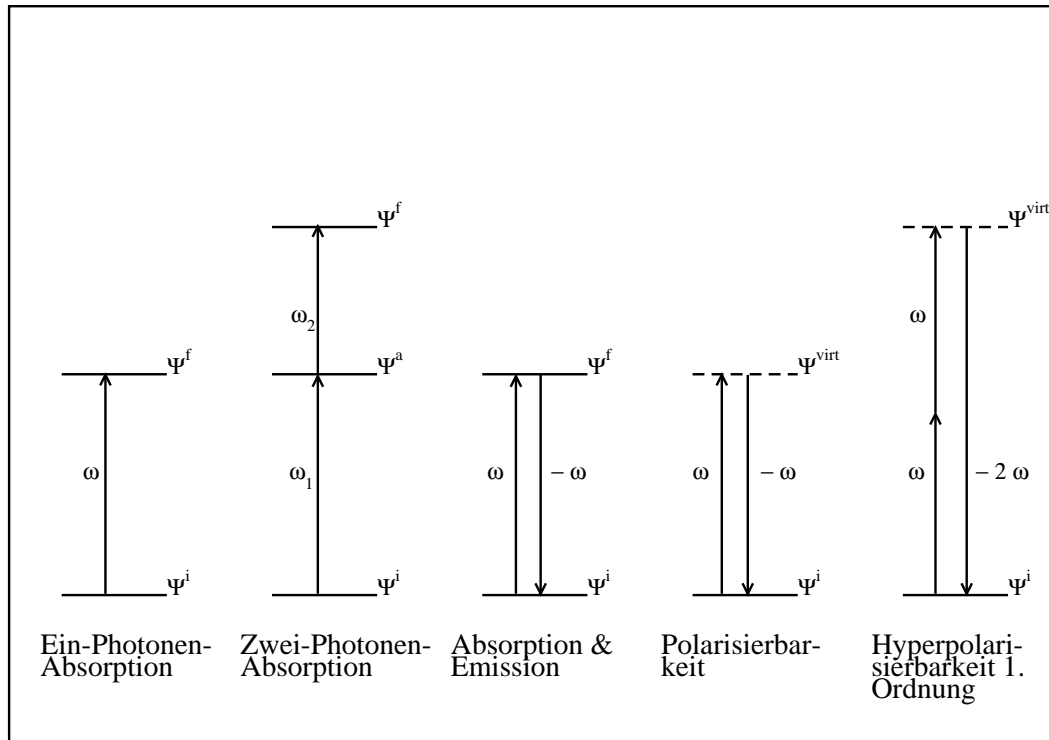


Abbildung 2.1: Dargestellt sind schematisch einige elektronische Übergänge und Prozesse, die bei einer Wechselwirkung eines Laserfeldes mit Materie innerhalb der TD-CI-Methode betrachtet werden können. In der Abbildung stellt Ψ_{virt} einen virtuellen Zustand dar.

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}^{ind}(t) \quad . \quad (2.70)$$

Dieses induzierte Dipolmoment ist in erster Näherung nur vom momentanen elektrischen Laserfeld abhängig und kann in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \mu_q^{ind}(t) = & \sum_{q'} \alpha_{qq'} F_{q'}(t) + \frac{1}{2!} \sum_{q'} \sum_{q''} \beta_{qq'q''} F_{q'}(t) F_{q''}(t) \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{q'} \sum_{q''} \sum_{q'''} \gamma_{qq'q''q'''} F_{q'}(t) F_{q''}(t) F_{q'''}(t) + \dots \end{aligned} \quad (2.71)$$

In dieser Gleichung ist $\alpha_{qq'}$ ein Element des Polarisierbarkeitstensors, das bei Einstrahlung eines q' -polarisierten Laserfeldes ein induziertes Dipolmoment entlang der q -Achse bewirkt. β ist die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung und γ die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung. Diese Gleichung ist streng genommen nur für statische Laserfelder (mit konstanter elektrischer Feldstärke) gültig, näherungsweise kann sie aber auch für schwache periodische Laserfelder verwendet werden. Dann werden alle Polarisierbarkeiten zeitabhängig („dynamisch“). Für Laserfelder mit großer Feldamplitude kann das induzier-

te Dipolmoment entlang der Achse q (x,y oder z) nach Gl. (2.73) [18, 46] berechnet werden. Das Laserfeld wird dazu als Summe eines konstanten Feldes \vec{F}_0 und eines periodischen Feldes mit der Kreisfrequenz ω und der Amplitude \vec{F}_ω aufgespalten:

$$\vec{F} = \vec{F}_0 + \vec{F}_\omega \cos(\omega t) \quad , \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} \mu_q(t) = & \mu_{0q} + \alpha_{qq'}(0;0)F_{0,q'} + \alpha_{qq'}(-\omega;\omega)F_{\omega,q'} \cos(\omega t) \\ & + \frac{1}{2}\beta_{qq'q''}(0;0,0)F_{0,q'}F_{0,q''} + \frac{1}{4}\beta(0;\omega,-\omega)F_{\omega,q'}F_{\omega,q''} \\ & + \beta_{qq'q''}(-\omega;\omega,0)F_{0,q'}F_{\omega,q''} \cos(\omega t) + \frac{1}{4}\beta_{qq'q''}(-2\omega;\omega,\omega)F_{\omega,q'}F_{\omega,q''} \cos(2\omega t) + \dots \quad . \end{aligned} \quad (2.73)$$

In dieser Gleichung steht z.B. die Notation $\alpha(-\omega;\omega)$ für die dynamische Polarisierbarkeit in einem Fall, in dem zunächst ein Photon der Frequenz ω absorbiert wird und ein Photon der Frequenz $-\omega$ wieder emittiert wird. In diesem Fall schwingt das induzierte Dipolmoment mit der gleichen Frequenz wie das eingestrahlte Feld. Die Werte vor dem Semikolon geben also die Frequenz des emittierten Photons an (gleichzeitig Frequenz des induzierten Dipolmoments), die Werte hinter dem Semikolon geben die Frequenzen der absorbierten Photonen (also des eingestrahnten Feldes) an. In Gl. (2.73) wird ferner die Summenkonvention verwendet, nach der über in einem Term doppelt vorkommende Indizes zu summieren ist.

Die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Polarisierbarkeit kann z.B. durch Gl. (2.74) wiedergegeben werden, sofern von einem System im elektronischen Grundzustand $|0\rangle$ ausgegangen wird. Darin ist $|n\rangle$ ein höherer elektronischer Zustand mit der Übergangsfrequenz $\omega_{n,0}$, und ω die eingestrahlte Frequenz:

$$\alpha_{qq'}(-\omega;\omega) = \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle 0|\hat{\mu}_q|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_{q'}|0\rangle}{\omega_{n,0} - \omega} + \frac{\langle 0|\hat{\mu}_{q'}|n\rangle\langle n|\hat{\mu}_q|0\rangle}{\omega_{n,0} + \omega} \right] \quad . \quad (2.74)$$

Wenn das induzierte Dipolmoment parallel zum eingestrahnten Feld ist, vereinfacht sich Gl. (2.74) zu Gl. (2.75):

$$\alpha_{qq}(-\omega;\omega) = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\omega_{0,n}\mu_{0,n;q}^2}{\omega_{0,n}^2 - \omega^2} \quad . \quad (2.75)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung kann durch Gl. (2.76) wiedergegeben werden. Dazu müssen noch ein weiterer elektronischer Zustand $|p\rangle$ und ein Permutationsoperator $\mathcal{P}_{-\sigma,1,2}$ eingeführt werden. Weiterhin gilt $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$:

$$\beta_{qq'q''}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \sum \mathcal{P}_{-\sigma,1,2} \sum_{n,p \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_q | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_{q'} | p \rangle \langle p | \hat{\mu}_{q''} | 0 \rangle}{(\omega_n - \omega_\sigma)(\omega_p - \omega_2)} . \quad (2.76)$$

Im Rahmen der Arbeit werden allerdings nur Felder mit kleinen Amplituden verwendet, so dass mit Gl. (2.71) gerechnet werden kann.

Wenn nun das Dipolmoment gegen das elektrische Feld aufgetragen wird (jeweils nur entlang einer Achse), so ergibt sich die so genannte Kennlinie [47]. Diese Kennlinie kann horizontal sein (keine Abhängigkeit vom elektrischen Feld), aber auch linear (bei kleinen Feldstärken spielen Hyperpolarisierbarkeiten noch keine Rolle) oder einem Polynom n-ter Ordnung ähneln. Aus dieser Kennlinienauftragung können durch Anpassung z.B. eines Polynoms zweiter Ordnung Abschätzungen über die Größenordnung der Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten gemacht werden. Zur Abschätzung der Polarisierbarkeits-elemente kann auch die Gl. (2.77) genutzt werden. Dort kann das entsprechende Element durch Bildung des Quotienten aus dem induzierten Dipolmoment am Amplitudenmaximum des Feldes $\mu_q^{ind}(t = t_p)$ und der elektrischen Feldstärke am Amplitudenmaximum des Feldes $f_{0,q'}$ berechnet werden. Dabei ist aber darauf zu achten, dass die elektrische Feldstärke ausreichend klein ist (jedoch nicht null), da sonst die Hyperpolarisierbarkeiten das Ergebnis verfälschen:

$$\alpha_{qq'} = \frac{\mu_q^{ind}(t = t_p)}{f_{0,q}} . \quad (2.77)$$

Häufig wird in der Literatur anstelle der einzelnen Matrixelemente der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung nur ein Mittelwert angegeben, der sich nach Gl. (2.78) berechnen lässt:

$$\bar{\beta} = \frac{3}{5}(\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz}) . \quad (2.78)$$

Kapitel 3

Elektronentransfer in einem Donor-Akzeptor-System

In diesem Kapitel soll es vorrangig um die Quantendynamik in einem einfachen Donor-Akzeptor-System gehen. Es werden Laseranregungen (π -Pulse und Optimal Control Theory) mittels der TD-CIS-Methode simuliert, die zum Eielektronentransfer vom Donor zum Akzeptor führen. Es werden folgende Bedingungen an das System gestellt: Sowohl der Donor als auch der Akzeptor sollen möglichst planar sein. Damit wird garantiert, dass bei einer Erweiterung des Systems die Moleküle auch „stapelbar“ sind. Weiterhin soll eine Laseranregung mit möglichst geringer Frequenz erfolgen um eine Ionisation des Gesamtsystems zu vermeiden. Daher muss die Anregungsenergie E_{ex} zum Zielzustand gering sein. Diese Anregungsenergie lässt sich aus der Gl. (3.1) annähern, sofern das erste Ionisationspotential des Donors IP_D , die Elektronenaffinität des Akzeptors EA_A und der Donor-Akzeptor-Abstand R_{D-A} bekannt sind. Die Gl. (3.1) gilt nur bei hinreichend großen R_{D-A} , wenn weder chemische noch Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle spielen:

$$E_{ex} \approx IP_D - EA_A - \frac{1}{R_{D-A}} \quad . \quad (3.1)$$

Nach Gl. (3.1) sollte das Ionisationspotential gering sein, die Elektronenaffinität hingegen möglichst hoch. Der anzuregende Übergang im System sollte also vom Übergang eines Elektrons vom HOMO des Donors auf das LUMO des Akzeptors dominiert sein. Zur Verfolgung des Übergangs wird das zeitabhängige Dipolmoment über den gesamten Prozess beobachtet. Das permanente Dipolmoment sollte von nahezu null im Grundzustand (es liegt dann noch kein Ladungstransfer vor) auf den Wert einer Elektronenladung multipli-

ziert mit dem Donor-Akzeptor-Abstand steigen (dem Dipolmoment eines D^+A^- -Systems nach Übergang eines Elektrons).

Zur Bestimmung des Ionisationspotentials und der Elektronenaffinität wird Koopmans' Theorem verwendet, da dieses bei Voruntersuchungen zu guten Ergebnissen geführt hat. Demnach entspricht das Ionisationspotential bzw. die Elektronenaffinität dem negativen Wert der Energie des Orbitals, aus dem ein Elektron angeregt wird (beim Ionisationspotential), oder das mit einem zusätzlichen Elektron besetzt werden soll (bei der Elektronenaffinität).

3.1 Auswahl eines Donor-Akzeptor-Systems

In dieser Arbeit wurden als mögliche Donoren und Akzeptoren kleine planare organische Moleküle mit einer oder mehreren C-C-Doppelbindungen untersucht. Diese Doppelbindungen sollen dabei elektronenreich (beim Donor) und elektronenarm (beim Akzeptor) sein. Zunächst werden in Tab. 3.1 die Ionisationspotentiale der untersuchten Donoren aufgelistet.

Donormolekül	Summenformel	Ionisationspotential
Cyclobutadien	C_4H_4	0,27421 E_h
Benzol	C_6H_6	0,33060 E_h
Ethen	C_2H_4	0,37420 E_h
Ethin	C_2H_2	0,40853 E_h

Tabelle 3.1: Aufgelistet sind hier mehrere mögliche Donoren mit ihren ersten Ionisationspotentialen nach Koopmans' Theorem. Die dazu benötigten Molekülorbitalenergien wurden aus RHF-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G* [48] und dem Programm GAUSSIAN 03 [49] erhalten, wobei die Molekülgeometrie vorher optimiert worden war. (1 E_h = 1 Hartree = 27,211 eV)

Aus der Tab. 3.1 wird deutlich, dass rein von der energetischen Seite das Cyclobutadienmolekül am geeignetsten ist. Allerdings sollte aus rechentechnischen Gründen auch die Größe des Donormoleküls beachtet werden, so dass die Verwendung von Ethen als Donormolekül am zweckmäßigsten erscheint.

Weiterhin muss auch ein geeigneter Akzeptor gefunden werden. Die hierfür untersuchten Moleküle sind mit ihren Elektronenaffinitäten in Tab. 3.2 aufgelistet.

Akzeptormolekül	Summenformel	Elektronenaffinität
Tetracyanoethen	C_6N_4	0,04796 E_h
Tetraformylethen	$C_6H_4O_4$	0,00795 E_h
E-Dicyanoethen	$C_6H_2N_2$	-0,03835 E_h
Dicyanoethin	C_4N_2	-0,03862 E_h
Z-Dicyanoethen	$C_6H_2N_2$	-0,04109 E_h
Tetrafluorethen	C_2F_4	-0.06262 E_h

Tabelle 3.2: Aufgelistet sind hier mehrere mögliche Akzeptoren mit ihren Elektronenaffinitäten nach Koopmans' Theorem. Die dazu benötigten Molekülorbitalenergien wurden aus RHF-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G* [48] und dem Programm GAUSSIAN 03 [49] erhalten.

In der Tab. 3.2 ist ersichtlich, dass von der energetischen Seite das Tetracyanoethenmolekül als Akzeptor sehr geeignet ist. Außerdem enthalten Akzeptoren vergleichbarer Qualität mindestens die gleiche Anzahl an Schweratomen, so dass die Verwendung von Tetracyanoethen zweckmäßig ist.

3.2 Quantenchemie des Ethen-Tetracyanoethen-Systems

Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung des Donor-Akzeptor-Systems mit Hilfe des GAUSSIAN-Programmpakets [49] mit dem Basissatz 6-31G* [48] durchgeführt. Dann wurden die Energien des elektronischen Grundzustands sowie einiger angeregter Zustände sowohl mit CIS/6-31G* als auch mit dem reinen Dichtefunktional TD-BP86 und 6-31G* (ebenfalls mit GAUSSIAN 03) [50, 51] in Abhängigkeit des Donor-Akzeptor-Abstandes bestimmt. Daraufhin wurde an der Gleichgewichtsgeometrie eine RHF-Rechnung mit dem Basissatz 6-31G* mit dem GAMESS-Programmpaket [52] durchgeführt. Die daraus erhaltenen Ein- und Zweielektronenintegrale wurden für die CIS-Rechnungen verwendet. Als Ergebnis dieser quantenchemischen Untersuchung erhalten wir die einzelnen angeregten Zustände, ihre Anregungsenergien und dominierenden Orbitalübergänge sowie die permanenten Dipolmomente und Übergangsdipolmomente. Dabei wurden von den 188 berechneten Molekülorbitalen die 12 Orbitale mit der niedrigsten Energie als frozen core angenommen. Es ergeben sich 4145 Configuration State Functions für die CIS-Rechnung.

3.2.1 Gleichgewichtsgeometrie

Aus der GAUSSIAN-Rechnung wurden die optimierten Parameter in den Tabellen 3.3 - 3.5 für das Donor-Akzeptor-System erhalten. Die Bezeichnungen der einzelnen Atome sind in Abb. 3.1 links dargestellt. Als weitere Hilfe wird noch die Lage der Moleküle im Raum angegeben (Abb. 3.1 rechts). Die beiden Moleküle sind fast ideal flach und stapeln sich übereinander. Damit definiert sich der Donor-Akzeptor-Abstand vollständig durch die y-Koordinate senkrecht zu den Molekülebenen, die z-Achse liegt parallel zu den beiden C-C-Doppelbindungen.

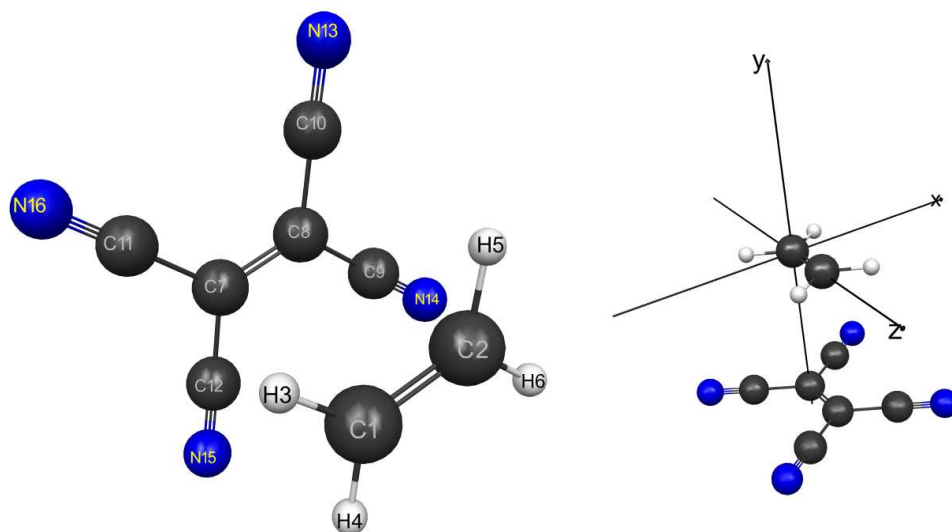


Abbildung 3.1: Dargestellt ist auf der linken Seite die Zuordnung der in Tab. 3.3 - 3.5 verwendeten Atombezeichnungen. Rechts wird die Lage des Donor-Akzeptor-Systems im Raum gezeigt.

Aus Tab. 3.3 ist ersichtlich, dass es nur geringe Unterschiede zwischen der Geometrie eines freien Ethenmoleküls und der Geometrie eines Ethenmoleküls im Ethen-Tetracyanoethen-System gibt. Zum einen wird die C-C-Doppelbindung minimal gestreckt, zum anderen werden die C-C-H-Bindungswinkel etwas zu Gunsten der H-C-H-Bindungswinkel verkleinert. Weiterhin wird das eigentlich planare Molekül ein wenig verdrillt (erkennbar am leichten Anstieg der Diederwinkel, z.B. von 0,000 ° auf 0,020 °).

Im Tetracyanoethenmolekül (siehe Tab. 3.4) sind größere Unterschiede zwischen der Geometrie eines freien und eines im Donor-Akzeptor-System gebundenen Moleküls sichtbar, die sich v.a. auf die Diederwinkel auswirken (diese können durchaus um bis zu 10,2 ° differieren). Also wird auch hier ein planares Molekül ein wenig verdrillt.

Bei der Gleichgewichtsgeometrie des Gesamtsystems (Tab. 3.5) fällt auf, dass die C-

	Donor-Akzeptor-System	freies Ethen
	Abstände	Abstände
C1 - C2	2,493 a_0	2,490 a_0
C1 - H3	2,033 a_0	2,033 a_0
	Winkel	Winkel
C1 - C2 - H5	121,769 °	121,802 °
H3 - C1 - H4	116,455 °	116,396 °
	Diederwinkel	Diederwinkel
H3 - C1 - C2 - H5	0,020 °	0,000 °
H3 - C1 - C2 - H6	178,948 °	179,738 °

Tabelle 3.3: Aufgelistet sind die Parameter der Gleichgewichtsgeometrie des Ethenmoleküls, einmal für den Fall im Donor-Akzeptor-System und einmal für den Fall des freien Moleküls. Die Erklärung der Atombezeichnungen ist in Abb. 3.1 links zu finden. ($1 a_0 = 1 \text{ Bohr} = 0.52918 \text{ \AA}$)

C-Abstände zwischen den beiden Molekülen minimal ungleich sind. Weiterhin sind die Unterschiede auch bei den CCC-Winkeln zu sehen. Daher ist davon auszugehen, dass bei der Geometrieoptimierung zusätzlich noch eine Verschiebung der Molekülschwerpunkte entlang der z-Koordinate erfolgt ist. Die Berechnung der Molekülschwerpunkte bestätigt diese Vermutung: diese sind um $7,197 a_0$ in y-Richtung (entspricht zirka dem Gleichgewichtsabstand $R_{0,D-A}$, s.u.) und um $0,021 a_0$ in z-Richtung verschoben.

Dieser Gleichgewichtsabstand zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül ist $R_{0,D-A} = R_{0,C1-C7} = 7,213 a_0$. Da er im Rahmen einer RHF-Geometrieoptimierung bestimmt wurde, ist er allerdings sehr unzuverlässig. Die Hartree-Fock-Rechnung berücksichtigt nämlich keine van-der-Waals-Wechselwirkungen.

	Donor-Akzeptor-System	freies Tetracyanoethen
	Abstände	Abstände
C7 - C8	2,525 a_0	2,526 a_0
C7 - C11	2,723 a_0	2,723 a_0
C9 - N14	2,143 a_0	2,143 a_0
	Winkel	Winkel
C7 - C8 - C9	121,831 °	121,833 °
C7 - C11 - N16	179,189 °	179,176 °
C9 - C8 - C10	116,332 °	116,333 °
C11 - C7 - C12	116,332 °	116,333 °
	Diederwinkel	Diederwinkel
C7 - C8 - C10 - N13	169,759 °	180,000 °
C8 - C7 - C12 - N15	170,315 °	180,000 °
C9 - C8 - C7 - C11	179,250 °	180,000 °
C10 - C8 - C7 - C11	0,018 °	0,000 °
C10 - C8 - C9 - N14	9,525 °	0,000 °
C12 - C7 - C11 - N16	8,980 °	0,000 °

Tabelle 3.4: Aufgelistet sind die Parameter der Gleichgewichtsgeometrie des Tetracyanoethenmoleküls, einmal für den Fall im Donor-Akzeptor-System und einmal für den Fall des freien Moleküls. Die Erklärung der Atombezeichnungen ist in Abb. 3.1 links zu finden.

	Abstände
C1 - C7	7,213 a_0
C2 - C8	7,216 a_0
	Winkel
C1 - C2 - C8	90,289 °
C1 - C7 - C8	90,098 °
C2 - C1 - C7	89,966 °
C2 - C8 - C7	89,647 °
	Diederwinkel
C1 - C2 - C8 - C7	0,000 °

Tabelle 3.5: Aufgelistet sind die Parameter der Gleichgewichtsgeometrie. Die Erklärung der Atombezeichnungen ist in Abb. 3.1 links zu finden.

3.2.2 Potentialkurven des Ethen-Tetracyanoethen-Systems

Zunächst wurden die Energien des elektronischen Grundzustandes und einiger angeregter Zustände für verschiedene Abstände im Bereich von 2,0 Å ($3,8 a_0$) bis 9,0 Å ($17,0 a_0$) mit CIS/6-31 G* im Programmpaket GAUSSIAN 03 [49] berechnet und gegen den Donor-Akzeptor-Abstand aufgetragen (Abb. 3.2). Die übrigen Geometrieparameter der Moleküle entsprechen der Geometrie des freien Ethen- bzw. Tetracyanoethenmoleküls. In Abb. 3.2 wurde auch die ideale Energie des Charge-Transfer-Zustandes nach Gl. (3.1) als weiterer Graph (rot) eingezeichnet. Dabei ist ersichtlich, dass die Potentialkurve des Hartree-Fock-Grundzustandes sehr flach ist. Auch das folgt aus der Tatsache, dass RHF eine Methode ist, die wegen ihrer fehlenden Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung zur Beschreibung eines Donor-Akzeptor-Systems nicht gut geeignet ist.

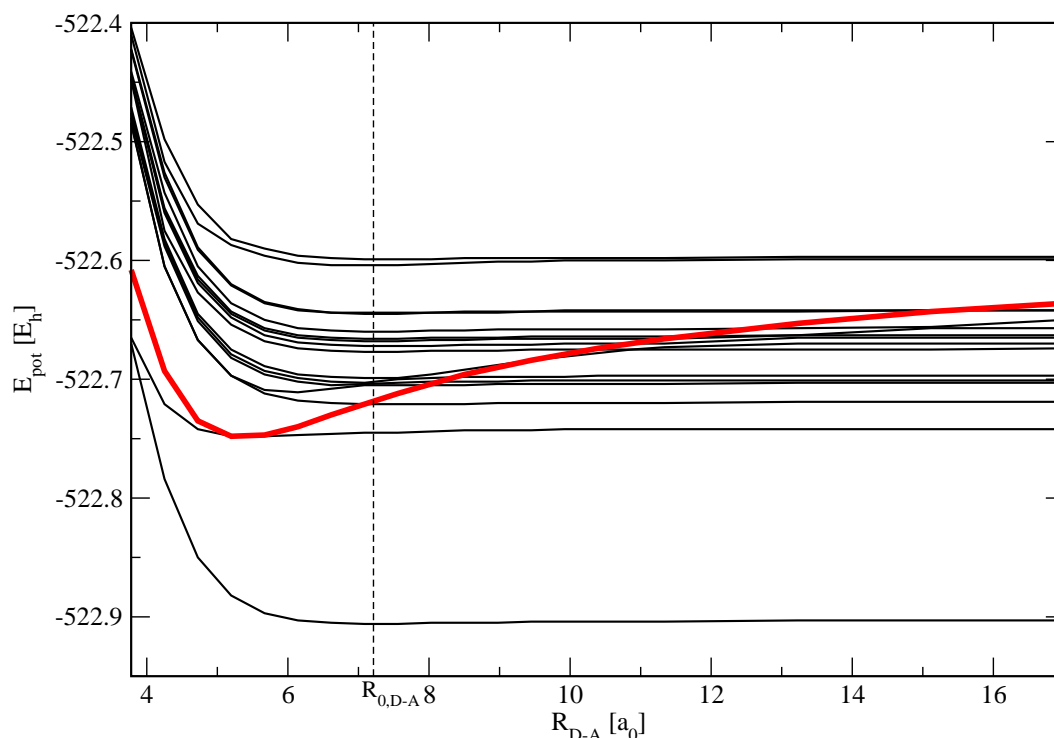


Abbildung 3.2: Dargestellt sind die Potentiale des Ethen-Tetracyanoethen-Systems für den elektronischen Grundzustand sowie für die angeregten Zustände (berechnet mit CIS/6-31G*). Die rote Linie ist die ideale Energie des niedrigsten Charge-Transfer-Zustandes nach Gl. (3.1). Der Gleichgewichtsabstand $R_{0,D-A}$ ist ebenfalls angedeutet.

Analoge Rechnungen wurden auch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (TD-BP86 [50, 51], ebenfalls mit GAUSSIAN [49]) durchgeführt. Ein Charge-Transfer-Zustand wie bei der CIS-Rechnung ist nicht zu erkennen. Das erkennt man dort daran, dass in Abb. 3.2 jeweils ein adiabatischer Zustand stückweise dem Idealfall (rote Linie) folgt. Das ist

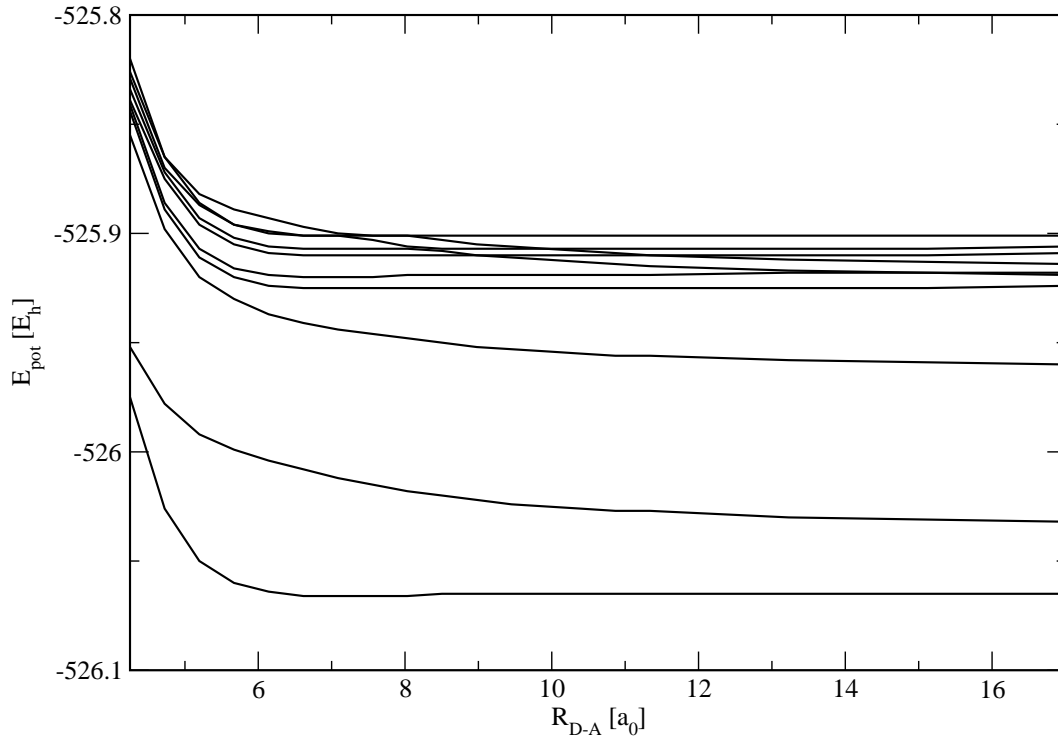


Abbildung 3.3: Gezeigt sind die Potentiale des Ethen-Tetracyanoethen-Systems, berechnet mit TD-BP86/6-31G*, in Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand.

v.a. bei großen Abständen, wo Gl. (3.1) gut erfüllt ist, der Fall. Ein weiterer Unterschied ist die Art der vorhandenen vermiedenen Kreuzungen. Während bei den CIS-Rechnungen die Potentialkurve des Charge-Transfer-Zustands (rote Kurve in Abb. 3.2) in einer diabatischen Auftragung von unten eine andere Kurve kreuzen würde (also durch die vermiedene Kreuzung in der adiabatischen Darstellung eine Kurve einer höherenergetischen Potentialkurve ausweicht), gibt es bei den TD-BP86 nur Kreuzungen von „oben“ (in der diabatischen Auftragung wären also einige Zustände stärker repulsiv). Dies bestätigt auch eine Auftragung der Anregungsenergie gegen den reziproken Abstand (Abb. 3.4). Hierbei wurde jeweils die Anregungsenergie desjenigen Zustandes verwandt, der vom HOMO-LUMO-Übergang des Systems dominiert wird. Im CIS-Fall (Abb. 3.4 links) wird dabei näherungsweise eine abfallende Gerade erhalten, die dem genäherten Ergebnis nach Gl. (3.1) entspricht. Das bestätigt das Vorhandensein eines bindenden Charge-Transfer-Zustandes, was auch schon bei der Betrachtung der Potentialkurven zu vermuten war. Im Fall der TD-BP86-Rechnung (Abb. 3.4 rechts) ist kein linearer, monoton fallender Verlauf erkennbar. Dieses ist eine Konsequenz aus der Tatsache, dass mit den meisten Dichtefunktionalen langreichweitige Charge-Transfer-Zustände nicht beschrieben werden können [53].

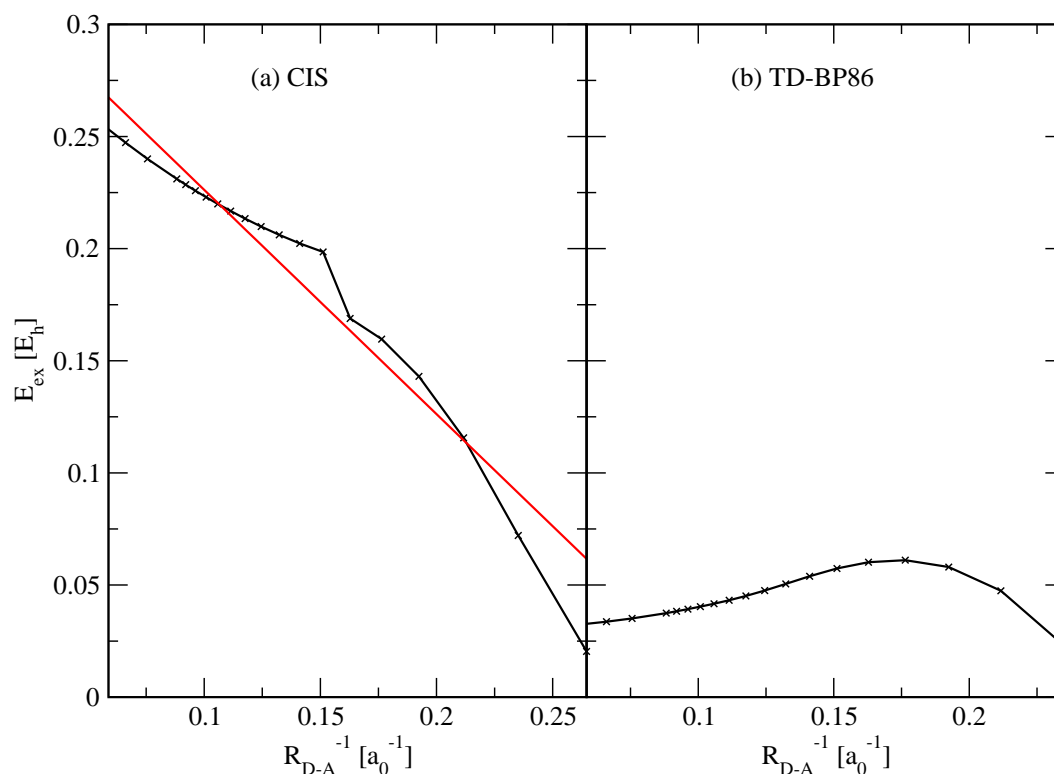


Abbildung 3.4: Dargestellt ist die Anregungsenergie zum Zustand, der vom Elektronenübergang vom HOMO des Donors zum LUMO des Akzeptors dominiert wird, aufgetragen gegen den reziproken Donor-Akzeptor-Abstand. Im linken Bild wurde dies für eine CIS-Rechnung und im rechten Bild für eine TD-BP86-Rechnung getan. Die rote Gerade im linken Bild ist das ideale Ergebnis nach Gl. (3.1).

3.2.3 Quantenchemische Rechnungen an der Gleichgewichtsgeometrie

An der Gleichgewichtsgeometrie ($R_{0,D-A} = 7,213 a_0$) wurden über eine CIS-Rechnung die Grundzustandsenergie sowie die Anregungsenergien der angeregten Zustände und die Elektronenübergänge, die diese Zustände dominieren, bestimmt und im Folgenden verwendet. Einige davon sind in Tab. 3.6 aufgelistet.

Weiterhin wurden in der CIS-Rechnung auch alle Dipol- und Übergangsdipolmomente dieser bzw. zwischen diesen Zuständen bestimmt, von denen einige in Tab. 3.7 dargestellt werden. Wie erwartet, existiert in keinem der Zustände ein Dipolmoment in x-Richtung, da beide Moleküle bezüglich einer Spiegelung an der yz-Ebene symmetrisch sind. Ein kleines Dipolmoment entlang z ergibt sich, weil die Schwerpunkte des Ethen- und des Tetracyanoethenmoleküls gegeneinander um $0,208 a_0$ leicht verschoben sind. Die stärksten Dipolmomente existieren erwartungsgemäß entlang y, da hier bereits im elektronischen

		Anregungs-			
n	CIS-Energie	energie	Dominanter Übergang (MOs)		Anregungstyp
0	-522,9529 E_h	0,0000 E_h			
1	-522,7489 E_h	0,2040 E_h	39 \rightarrow 41	HOMO-1 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
2	-522,7322 E_h	0,2207 E_h	40 \rightarrow 41	HOMO \rightarrow LUMO	Donor \rightarrow Akzeptor
3	-522,7231 E_h	0,2298 E_h	37 \rightarrow 41	HOMO-3 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
4	-522,7100 E_h	0,2429 E_h	35 \rightarrow 41	HOMO-5 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor

Tabelle 3.6: Aufgelistet sind hier die Energien des elektronischen Grundzustandes und der ersten vier angeregten Zustände, sowie deren dominante Übergänge, berechnet in einer CIS-Rechnung (Basissatz: 6-31G*). Gezeigt sind die dominant beteiligten Orbitale (HOMO ist MO Nr. 40, LUMO ist MO Nr. 41), sowie der Anregungstyp. Die Rechnung wurde am RHF-Gleichgewichtsabstand ($R_{0,D-A} = 7,213a_0$) durchgeführt.

Grundzustand an einem Ende eine elektronenreiche, am anderen eine elektronenarme π -Bindung liegt. Dies wird insbesondere im zweiten angeregten Zustand noch verstärkt. Beim Übergang des Systems vom elektronischen Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand hat ein Elektronentransfer von einem π -Orbital im Donor auf ein π^* -Orbital im Akzeptor stattgefunden. Dies wird beim Blick auf die beim dominanten Übergang beteiligten Orbitale (Tab. 3.8) auch bestätigt. Nach Tab. 3.6 ist zu sehen, dass ein Elektron vom HOMO in das LUMO transferiert wird. Ersteres ist nach Tab. 3.8 im wesentlichen das π -Orbital vom Ethenmolekül, letzteres das π^* -Orbital vom Tetracyanoethenmolekül.

Die berechnete Dipolmomentkomponente $\mu_{22,y}$ des zweiten angeregten Zustandes liegt bei 6,0883 ea_0 . Bei einem idealen, reinen Ladungstransfer ist das erwartete Dipolmoment des Zielzustandes ca. 7,2 ea_0 (Übergang eines Elektrons, daher $\mu_y = eR_{0,D-A}$). Folglich findet bei der Anregung des Systems vom elektronischen Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand nicht der Transfer einer ganzen Elementarladung statt. Das wird auch beim Blick auf die Mulliken-Ladungen der beiden Moleküle (Tab. 3.9) [54] in den einzelnen Zuständen deutlich.

x	0	1	2	3	4
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000
1	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0001	0,0118
2	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0004	-0,0209
3	0,0001	-0,0001	-0,0004	0,0000	0,0000
4	0,0000	0,0118	-0,0209	0,0000	0,0000
y	0	1	2	3	4
0	0,0822	-0,0036	-0,0030	0,0000	0,0000
1	-0,0036	1,0374	2,3963	0,0000	0,0000
2	-0,0030	2,3963	6,0883	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0887	-0,0017
4	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0017	0,0882
z	0	1	2	3	4
0	-0,0009	1,8120	-0,8583	0,0000	0,0000
1	1,8120	-0,0023	-0,0055	0,0000	0,0000
2	-0,8583	-0,0055	-0,0185	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0028	1,8395
4	0,0000	0,0000	0,0000	1,8395	0,0011

Tabelle 3.7: Gezeigt sind hier die Dipolmomentkomponenten $\mu_{ii,q}$ des elektronischen Grundzustandes ($i = 0$) und der ersten vier angeregten Zustände entlang der kartesischen Koordinaten als Diagonalelemente, sowie die Übergangsdipolmomente $\mu_{ij,q}$ als Nicht-Diagonal-Elemente ($i, j = 0, 1, 2, 3, 4; q = x, y, z$). Fettgedruckte Zahlen symbolisieren Übergangsdipolmomente, die für die Laseranregungen (Kap. 3.3) besonders wichtig sind. Alle Angaben sind in ea_0 ($1ea_0 = 2,542$ Db).

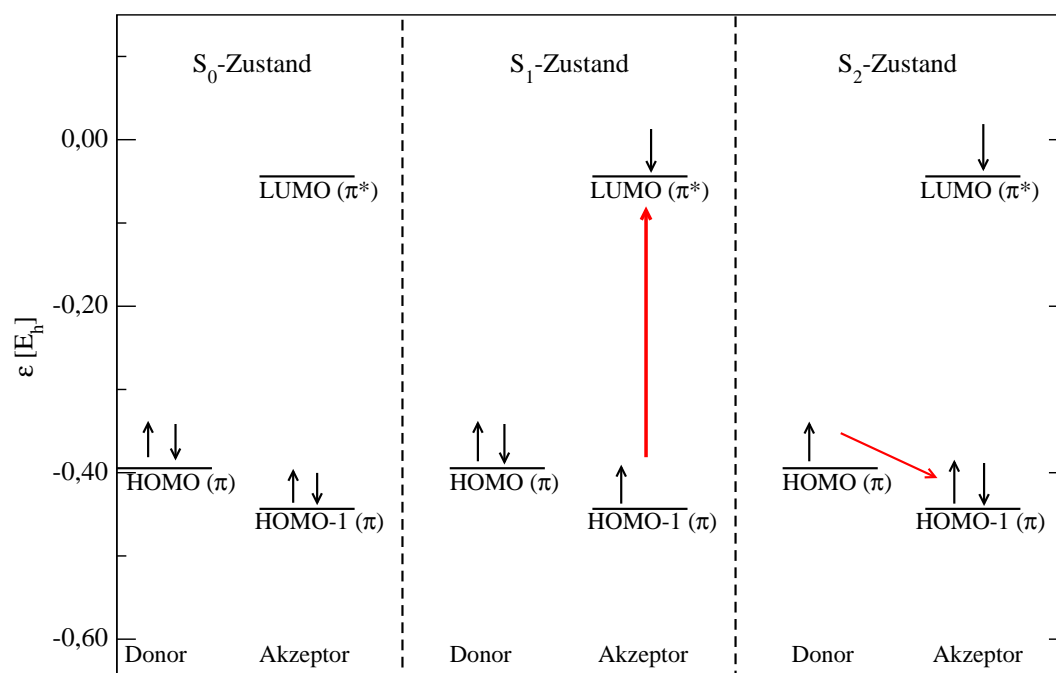


Abbildung 3.5: Gezeigt sind die Konfigurationen des elektronischen Grundzustandes und der beteiligten angeregten Zustände bei sequentieller Anregung $S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_2$. Die roten Pfeile symbolisieren die Anregungen. Die beteiligten Orbitale sind in Tab. 3.8 abgebildet.

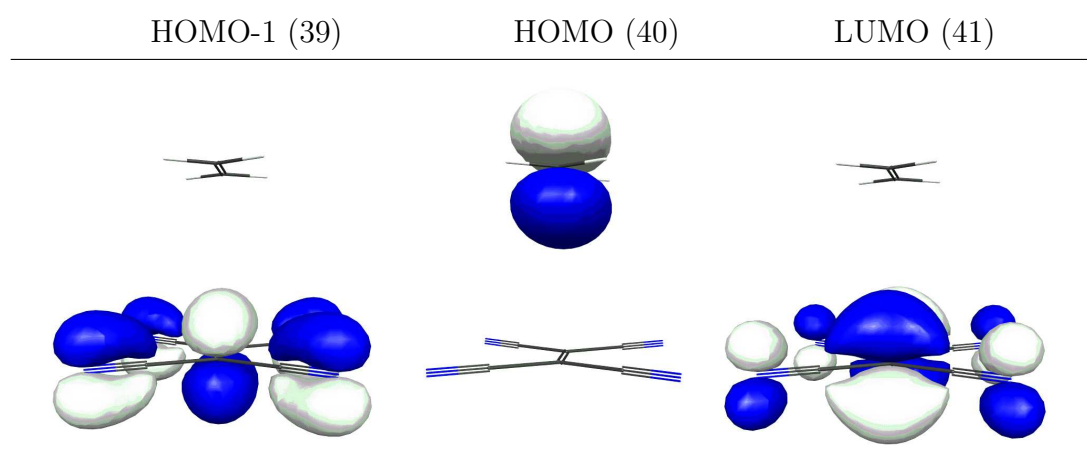


Tabelle 3.8: Dargestellt sind die in Abb. 3.5 erwähnten Orbitale.

	S_0 -Zustand	S_1 -Zustand	S_2 -Zustand
Ethen	+ 0,003 e	+ 0,137 e	+ 0,842 e
Tetracyanoethen	− 0,003 e	− 0,137 e	− 0,842 e

Tabelle 3.9: Aufgelistet sind die Mulliken-Ladungen [54] des Ethen- und des Tetracyanoethenmoleküls im elektronischen Grundzustand und in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen. Die Werte wurden im Rahmen einer CIS/6-31G*-Rechnung beim Gleichgewichtsabstand $R_{0,D-A}$ mit dem Programmpaket GAUSSIAN [49] erhalten.

3.3 Dynamik im Donor-Akzeptor-System nach Laserpulsanregung

3.3.1 Dynamik an der Gleichgewichtsgeometrie

3.3.1.1 Mögliche Anregungswege

Für das gewählte Donor-Akzeptor-System kann mit Kenntnis der Übergangsdipolmomente eine Laserpulsanregung simuliert werden. Unser Ziel ist es dabei durch Übergang von S_0 nach S_2 einen intermolekularen Ladungstransfer zu erreichen. Dabei gibt es hier prinzipiell drei Möglichkeiten. Erstens wäre die Direktanregung des Charge-Transfer-Zustandes ($S_0 \rightarrow S_2$) mittels eines π -Pulses zu nennen. Dazu ist das Übergangsdipolmoment μ_{02} in z-Richtung geeignet, da dieses ($-0,8591 \text{ ea}_0$) ausreichend groß ist. Ein Übergang von einem Anfangszustand Ψ_i zu einem Endzustand Ψ_f gilt im Rahmen der Gruppentheorie dann als erlaubt, wenn mindestens eine Komponente (x, y oder z) des direkten Produktes $\Psi_f \otimes x$ (oder y oder z) $\otimes \Psi_i$ wie die totalsymmetrische Darstellung der Punktgruppe transformiert. In guter Näherung hat das Gesamtsystem eine C_{2v} -Symmetrie, so dass die totalsymmetrische Darstellung A_1 ist. Die (auf die hier verwendeten Achsenbezeichnungen angepasste) Charaktertafel ist in Tab. 3.10 gegeben. In guter Näherung kann die Analyse auf der Ebene der Molekülorbitale durchgeführt werden. Dabei transformiert das HOMO wie A_1 , das LUMO wie B_1 , siehe Tab. 3.8 Das direkte Produkt $A_1 \otimes B_1$ transformiert wie B_1 . Nur wenn dieses Produkt mit einer Koordinate multipliziert wird, die wie B_1 transformiert, wird im direkten Produkt die totalsymmetrische Darstellung erreicht. Laut Charaktertafel der C_{2v} -Punktgruppe transformiert die z-Koordinate wie B_1 , also kann innerhalb der Gruppentheorie nur ein Übergang, der entlang z induziert wird, erlaubt sein. Das wird in Tab. 3.7 gefunden.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma'_v(xy)$		
A_1	1	1	1	1	y	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_y	xz
B_1	1	-1	1	-1	z, R_x	yz
B_2	1	-1	-1	1	x, R_z	xy

Tabelle 3.10: Gezeigt ist die Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} mit der C_2 -Achse entlang der y-Koordinate.

Um hohe Laserintensitäten zu vermeiden, empfiehlt sich als zweiter Weg eine Sequenz aus zwei π -Pulsen, wobei der erste in z-Richtung polarisiert ist und das System möglichst vollständig in den ersten angeregten Zustand S_1 überführt (was einem $\pi - \pi^*$ -Übergang im Akzeptor entspricht, also $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}$ oder $S_0 \rightarrow S_1$), während der zweite Puls dann einen Elektronentransfer vom HOMO des Donors in das (frühere) HOMO des Akzeptors bewirkt ($S_1 \rightarrow S_2$, siehe Abb. 3.5 und Tab. 3.8). Im Fall der ersten Teilanregung ($S_0 \rightarrow S_1$) transformiert das HOMO-1 wie A_1 , das LUMO wie B_1 , das direkte Produkt ($A_1 \otimes B_1$) transformiert wie B_1 , so dass wie erwähnt wieder nur entlang z (transformiert wie B_1) angeregt werden kann, da nur dieses direkte Produkt ($B_1 \otimes B_1$) wie die total-symmetrische Darstellung (A_1) transformiert. Bei der zweiten Teilanregung ($S_1 \rightarrow S_2$) transformiert das HOMO wie A_1 , das HOMO-1 ebenfalls wie A_1 , das direkte Produkt ($A_1 \otimes A_1$) ist A_1 . Es muss also entlang einer Koordinate angeregt werden, die ebenfalls wie A_1 transformiert. Diese Koordinate ist die y-Koordinate. Der zweite π -Puls muss also y-polarisiert sein.

Der dritte Weg versucht die gezielte Direktanregung ($S_0 \rightarrow S_2$) mit Hilfe von kurzen Pulsen, die durch die Optimal Control Theory [24, 25, 43, 44, 45] ermittelt wurden.

Bei sämtlichen Laseranregungen wird als Anfangswellenfunktion die Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion verwendet ($\Psi(0) = \Psi_0^{HF} = \Psi_{S_0}$).

3.3.1.2 Direktanregung mit π -Pulsen

Zunächst wurde mit Hilfe von π -Pulsen verschiedener Pulsdauern 2σ die Direktanregung in den zweiten angeregten Zustand simuliert. Es wurden unterschiedliche Pulslängen verwendet. Als Frequenz wurde die Übergangsfrequenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem zweiten angeregten Zustand verwendet ($\omega = \omega_{02} = \frac{E_2 - E_0}{\hbar}$), und der Zeitschritt der Propagation betrug $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$ ($1 \frac{\hbar}{E_h} = 1 \text{ a.t.u.} = 2,419 \times 10^{-17} \text{ s}$). Die am Ende der Pulse erhaltenen Populationen sind in Tab. 3.11 dargestellt. Dabei fällt auf, dass erst mit Erreichen einer gewissen Pulsbreite (hier ab $500 \frac{\hbar}{E_h}$ oder 12,1 fs) eine gewünschte, hohe Zielzustandspopulation ($> 0,9$) erreicht wird. Bei kürzeren Pulsen werden auch andere Zustände populierte als der Grundzustand und der Zielzustand (zu erkennen an den von eins differierenden Summen der Grund- und Zielzustandspopulation). Das liegt daran, dass bei kurzen π -Laserpulsen die spektrale Breite des Pulses größer ist als bei längeren Pulsen. V.a. aber werden durch die entsprechend höhere elektrische Feldstärke (siehe Gl. (2.62)) auch Mehrphotonenprozesse induziert.

$\sigma \left[\frac{\hbar}{E_h} \right]$	$P(S_0)$	$P(S_2)$	$P(S_0) + P(S_2)$
125	0,460	0,180	0,640
250	0,164	0,706	0,870
500	0,024	0,974	0,998
1000	0,006	0,994	1,000
2000	0,001	0,998	1,000
4000	0,000	1,000	1,000

Tabelle 3.11: Gezeigt sind die Populationen des elektronischen Grundzustandes (S_0) und des Zielzustandes (S_2), sowie deren Summe nach Anregung mit π -Pulsen der Pulsbreite σ . Die Pulse sind alle entlang der z-Achse polarisiert und besitzen die Resonanzfrequenz $\omega_{02} = 0,2207 \frac{E_h}{\hbar}$.

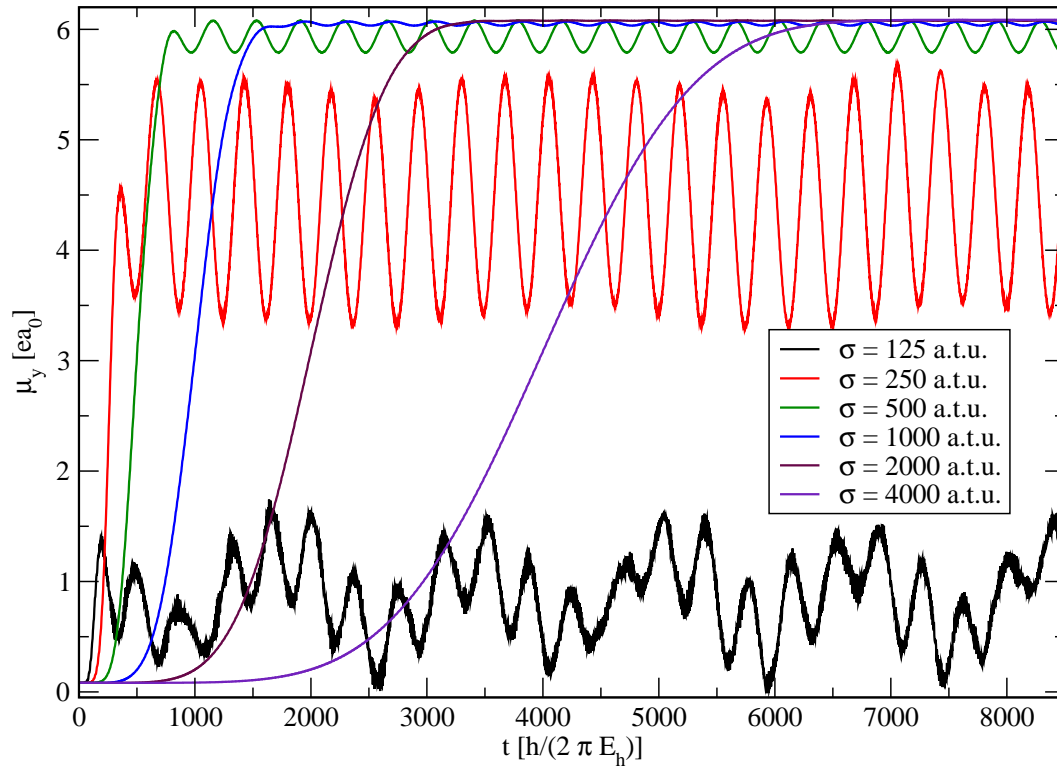


Abbildung 3.6: Gezeigt ist die zeitliche Entwicklung des Dipolmoments entlang der y-Achse während und nach der Anregung mit resonanten π -Pulsen unterschiedlicher Länge.

Die zeitliche Entwicklung des Dipolmoments in y-Richtung ist für alle Pulse in Abb. 3.6 dargestellt. Auch daran ist die unterschiedliche Besetzung des Zielzustandes für π -Pulse unterschiedlicher Dauer anhand der Oszillationen des Dipolmoments um den Wert für den Zielzustand zu sehen. Kurze Pulse führen zu geringeren Populationen im Charge-Transfer-Zustand, es entsteht also anstelle eines reinen Zustands ein elektronisches Wel-

lenpaket, d.h. eine Linearkombination mehrerer Zustände. Je mehr Zustände besetzt sind, desto mehr Übergangsfrequenzen tragen zur Zeitentwicklung bei. Für Erwartungswerte $\langle \hat{A} \rangle$ eines quantenmechanischen Operators \hat{A} , gebildet mit einem Wellenpaket aus Eigenzuständen Ψ_i gilt allgemein:

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \sum_i \sum_j C_i C_j e^{i\omega_{ij}t} \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle \quad (3.2)$$

Daher können nur Oszillationen des Dipolmoments entlang der y-Achse zwischen Zuständen beobachtet werden, wenn diese ein ausreichend großes Übergangsdipolmoment entlang der y-Achse haben.

Bei einem Puls der Pulsbreite $\sigma = 125 \frac{\hbar}{E_h}$ sind drei verschiedene Oszillationsfrequenzen $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$ erkennbar. Diese könnten durch die verbleibende Population im Grundzustand S_0 (45,95 %), im zweiten angeregten Zustand S_2 (17,97 %) sowie in weiteren Zuständen, von denen der S_{143} -Zustand (Anregungsenergie: $0,624 E_h$) mit 10,87 % die größte Population aufweist, entstehen. Allerdings sind die Übergangsdipolmomente entlang y zwischen den Zuständen S_0 und S_2 ($-0,0030 ea_0$) oder S_0 und S_1 ($-0,0036 ea_0$) annähernd null, so dass nach Gl. (3.2) davon keine Oszillationen herrühren können. Im Fall des Pulses der Breite $\sigma = 125 \frac{\hbar}{E_h}$ gibt es u.a. eine Oszillation der Kreisfrequenz $\omega \approx 0,0189 \frac{E_h}{\hbar}$, die auch bei längeren Pulsen bis zur Pulsbreite $\sigma = 1000 \frac{E_h}{\hbar}$ in Abb. 3.6 erkennbar ist. Diese Frequenz kann näherungsweise der Übergangsfrequenz zwischen S_1 - und S_2 -Zustand zugeordnet werden, die mit $2,3963 ea_0$ auch ein ausreichend großes Übergangsdipolmoment entlang y besitzt. Weiterhin ist eine hochfrequente Oszillation vorhanden, die in der Abb. 3.6 nur als Verbreiterung des Graphen erkennbar ist. Diese (Kreisfrequenz $\omega \approx 0,4189 \frac{E_h}{\hbar}$) könnte von dem Übergang zwischen dem S_1 -Zustand und dem bereits erwähnten S_{143} -Zustand stammen. Auch bei diesem Übergang ist das Übergangsdipolmoment ausreichend groß ($0,0117 ea_0$). Die niederfrequente Oszillation (Kreisfrequenz $\omega \approx 0,0033 \frac{E_h}{\hbar}$) entsteht durch Superposition angeregter Zustände.

Beim Puls der Pulsbreite $\sigma = 250 \frac{E_h}{\hbar}$ ist außer der Oszillation, deren Kreisfrequenz der Übergangsfrequenz zwischen S_1 - und S_2 -Zustand entspricht, noch eine weitere niederfrequente Oszillation (Kreisfrequenz $\omega \approx 0,0021 \frac{E_h}{\hbar}$), die durch Superposition angeregter Zustände entsteht, sichtbar. Bei den Pulsen der Pulsbreiten $\sigma = 500 \frac{\hbar}{E_h}$ und $\sigma = 1000 \frac{\hbar}{E_h}$ ist jeweils nur eine Oszillation erkennbar, deren Frequenz wieder der Übergangsfrequenz zwischen S_1 - und S_2 -Zustand zugeordnet werden kann. Bei längeren Laserpulsen wird der Zielzustand nahezu vollständig (zu 99,8 % und mehr) populierte, so dass kaum noch

Oszillationen vorhanden sind - es wird ein nahezu reiner Eigenzustand S_2 erzeugt.

3.3.1.3 Anregung mit einem OCT-Puls

Wie in Tab. 3.11 und Abb. 3.6 ersichtlich, erreichen kurze π -Pulse oft nur unbefriedigende Resultate, d.h. der Zielzustand wird nur wenig populierte. Hier könnte ein iterativ nach der OCT optimierter Puls die Lösung sein. Dazu wurde der π -Puls mit der Pulsdauer $\sigma = 125 \frac{\hbar}{E_h}$ als Ausgangsfeld für die OCT-Iterationen gewählt. Als weitere Parameter wurden der Penalty-Faktor $\alpha = 3,2 \times 10^{-13} \frac{e^2 a_0^2}{E_h^2}$, das zeitliche Maximum $t_m = 125 \frac{\hbar}{E_h}$, die Breite $\Delta t_s = 220 \frac{\hbar}{E_h}$, der Exponent der verallgemeinerten Gauß-Funktion $N_s = 12$, die Kontrollzeit $t_f = 250 \frac{\hbar}{E_h}$ und die Zahl der Iterationen auf den Wert 20 gesetzt (siehe Gl. (2.64) - (2.65)).

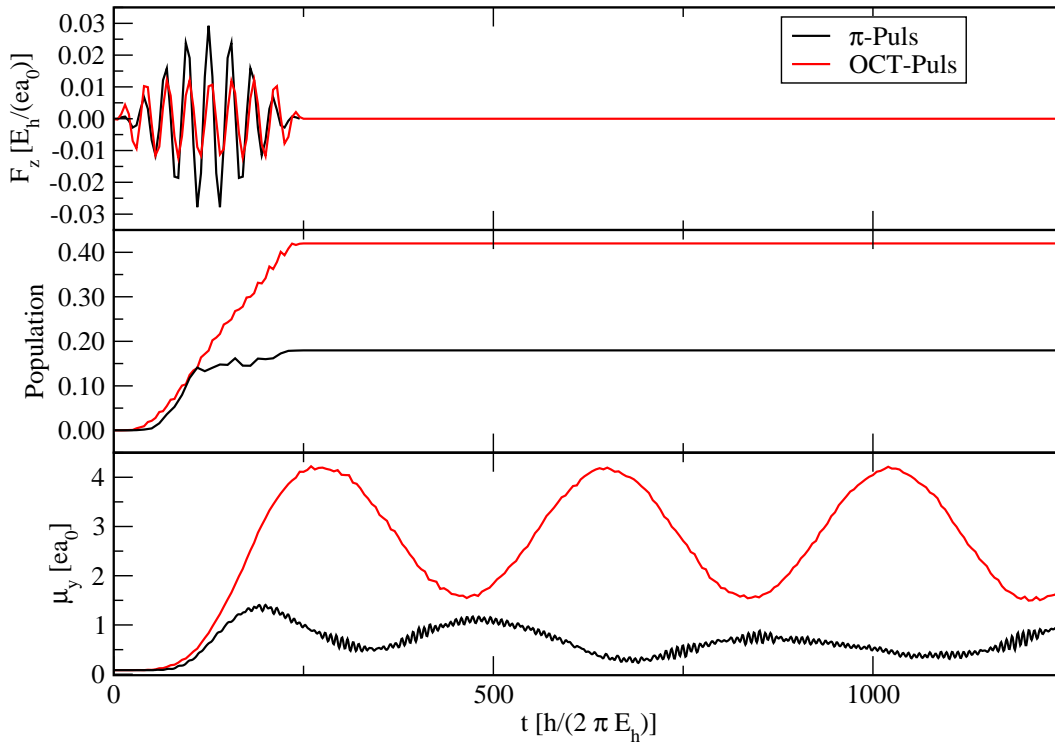


Abbildung 3.7: Dargestellt ist der Vergleich eines π -Pulses und eines gleich langen OCT-Pulses. Oben ist dabei die Stärke des Laserfeldes zu sehen (beide Pulse sind z-polarisiert), in der Mitte werden die Populationen des Zielzustandes verglichen und unten ist das Dipolmoment gezeigt.

Bei der Betrachtung des resultierenden Dipolmoments in y-Richtung (Abb. 3.7, unten) fällt auf, dass der OCT-Puls, der in Abb. 3.7 dem π -Puls gleicher Länge gegenübergestellt ist, eine höhere Zielzustandspopulation erreicht, obwohl die elektrische Feldstärke geringer ist als beim π -Puls. Aber auch hier entsteht ein Wellenpaket, das sehr viele weitere

Zustände populiert. Immerhin erreicht man mit dem OCT-Puls eine Population des Zielzustandes von mehr als 0.4, und damit mehr als doppelt so viel wie mit dem π -Puls.

3.3.1.4 Anregung mit einer π -Pulssequenz

Als weitere Möglichkeit ist auch die Anregung mittels eines π -Pulses auf ein Zwischen-niveau möglich, von wo aus das System mit einem zweiten π -Puls in den Zielzustand angeregt wird. Diese Methode ist immer dann günstig, wenn die Übergangsdipolmomente der beiden sequentiellen Anregungen deutlich höher sind als das der Direktanregung, so dass mit geringerer Laserintensität eine höhere Population des Zielzustandes möglich ist.

In unserem Fall sind die Beträge der Übergangsdipolmomente einer Laseranregung mit z-polarisiertem Licht in den S_1 -Zustand ($\mu_{01,z} = 1,8107 \text{ ea}_0$) und der Anregung mit y-polarisiertem Licht in den S_2 -Zustand ($\mu_{12,y} = 2,3996 \text{ ea}_0$) beide mindestens doppelt so groß wie das der Direktanregung ($\mu_{02,z} = 0,8591 \text{ ea}_0$). Damit sind auch nur etwa halb so große Laserfeldstärken nötig, die Fluenz des Laserfeldes beträgt nur ein Viertel der bei der Direktanregung benötigten Fluenz.

Die Konfiguration des elektronischen Grundzustandes und die dominanten Konfigurationen der beteiligten angeregten Zustände ist in Abb. 3.5 gezeigt, die beteiligten Orbitale sind in Tab. 3.8 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass zunächst der Übergang von einem π -Orbital des Akzeptors (HOMO-1) in ein π^* -Orbital des Akzeptors (LUMO) stattfindet, der entlang der π -Bindung, also in z-Richtung, angeregt werden muss. Danach kann der Übergang eines Elektrons vom π -Orbital des Donors (HOMO) in das nach dem ersten Puls nur einfach besetzte π -Orbital (HOMO-1) des Akzeptors erfolgen. Dieser Übergang wird in y-Richtung angeregt. Somit findet in der Summe ein Elektronentransfer vom π -Orbital des Donors in das π^* -Orbital des Akzeptors (HOMO-LUMO-Übergang) statt. Eine gruppentheoretische Analyse der Pulspolarisationen wurde bereits in Kap. 3.3.1 durchgeführt.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Parametern (Frequenz ω , Pulsbreite σ , Amplitudenmaximum f_0) kann bei den π -Pulssequenzen auch noch die Wartezeit $\Delta t_p = t_{p2} - t_{p1}$ variiert werden, also die Differenz zwischen den Zeitpunkten der beiden Amplitudenmaxima. Eine Wartezeit von $0 \frac{\hbar}{E_h}$ entspricht hierbei dem Sachverhalt, dass beide Pulse gleichzeitig auf das System einwirken. Eine Wartezeit, die der Summe der beiden Pulsbreiten entspricht ($\Delta t_p = \sigma_1 + \sigma_2$), bedeutet, dass der zweite Puls genau dann beginnt, wenn der erste endet. Für verschiedene Wartezeiten sind die Dipolmomente in Abb. 3.8 dargestellt.

Aus der Abbildung ist erkennbar, dass für kurze Wartezeiten elektronische Wellen-

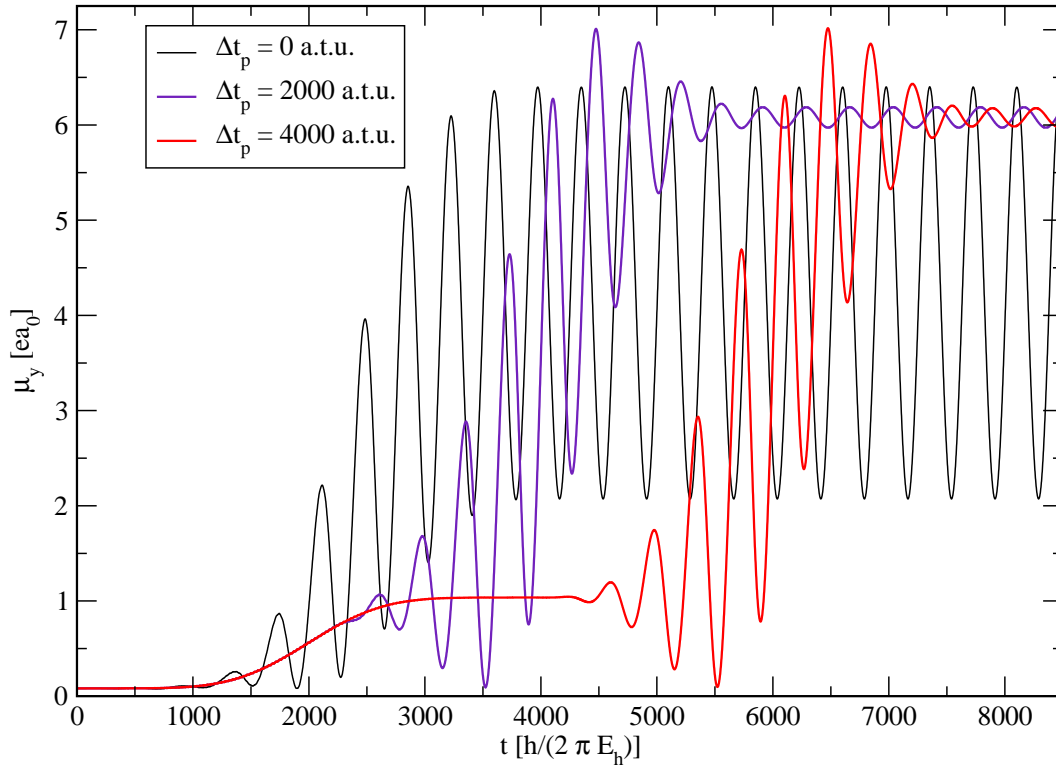


Abbildung 3.8: Gezeigt ist die zeitliche Entwicklung des Dipolmoments für π -Pulssequenzen verschiedener Wartezeiten Δt_p . Die dünne schwarze Linie zeigt das Dipolmoment entlang der y-Achse für zwei Pulse, die zur gleichen Zeit auf das System einwirken. Die rote Linie zeigt das Dipolmoment, wenn der zweite Puls am Ende des ersten beginnt. Der blaue Graph zeigt einen Fall, in dem nur eine teilweise Überlappung der beiden π -Pulse stattfindet. Die Pulsparameter sind folgendermaßen gewählt: $\sigma = \sigma_{p1} = \sigma_{p2} = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$ (d.h. volle Pulslänge jeweils $2\sigma = 4000 \frac{\hbar}{E_h}$), $\omega_1 = 0,2040 \frac{E_h}{\hbar}$, $\omega_2 = 0,016734 \frac{E_h}{\hbar}$.

pakete zu erwarten sind, bei längerer Wartezeit ergibt sich fast ein reiner Zustand. Dies erkennt man an den vorhandenen bzw. den nahezu verschwindenden Oszillationen von μ_y , sobald beide Pulse vorüber sind. Die Oszillationen im Dipolmoment haben eine Kreisfrequenz, die der Übergangsfrequenz zwischen S_1 - und S_2 -Zustand entspricht. Bei einer Wartezeit von $2000 \frac{\hbar}{E_h}$ (sich teilweise überlappende Pulse) ergibt sich eine Population im Zielzustand (99,8 %), die selbst von Pulsen längerer Wartezeit nur noch marginal übertroffen wird (99,9 %).

3.3.1.5 Schalten zwischen Grund- und Zielzustand mit π -Pulsen

Nachdem gezeigt wurde, dass eine Direktanregung in den S_2 -Zustand mit dem damit verbundenen Elektronentransfer sehr gut möglich ist, sollte es auch möglich sein, mit einem analogen, zeitversetzten Laserpuls einen Rücktransfer des Elektrons vom Akzeptor zum Donor zu erreichen. Dies wird in Abb. 3.9 für zwei nichtüberlappende π -Pulse der Dauer $\sigma = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$ gezeigt. Dabei ist erkennbar, dass sowohl die Anregung in den S_2 -Zustand (Population des Zielzustandes $P_2(t = t_{p1} + \sigma_1) = 0,999$) als auch die stimulierte Emission (Population des Grundzustandes $P_0(t = t_{p2} + \sigma_2) = 0,999$), bei der das System wieder in den Grundzustand zurückkehrt, nahezu vollständig verlaufen. Damit kann für dieses System mit Hilfe der TD-CIS-Methode auch eine stimulierte Emission beschrieben werden. Dieses Ergebnis ist nicht trivial. Als Konkurrenzprozess hätte auch eine weitere Absorption und die damit verbundene Anregung in höherenergetische Zustände stattfinden können.

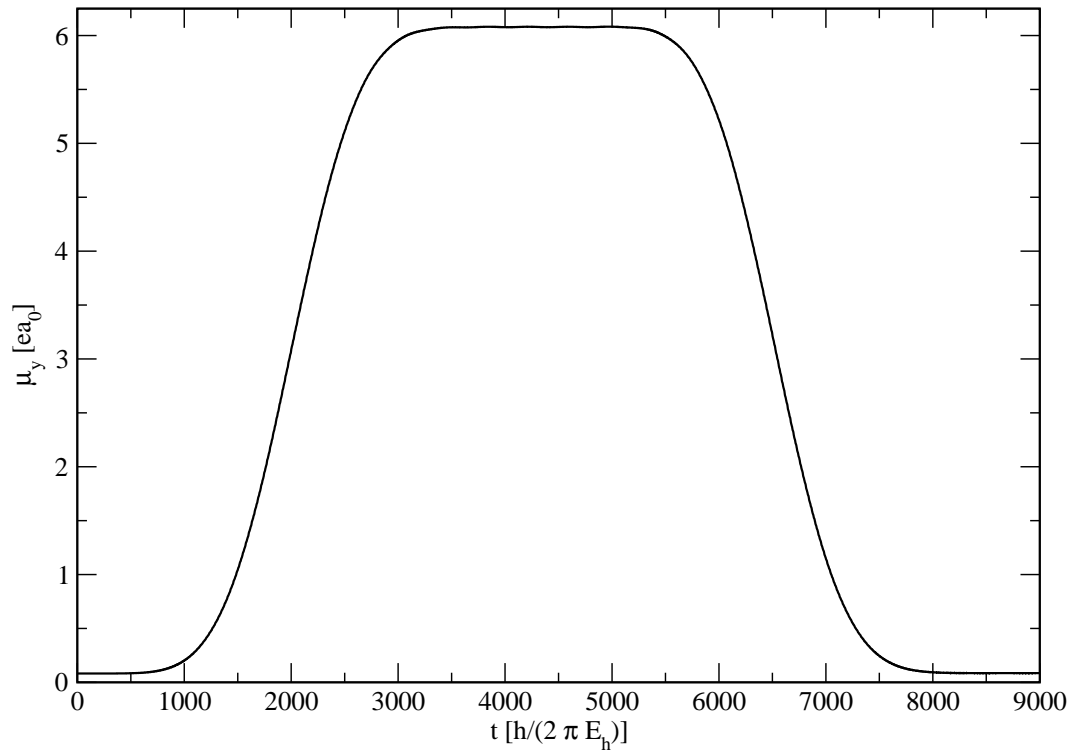


Abbildung 3.9: Gezeigt ist das Dipolmoment entlang der y-Achse während einer Absorptions-stim.Emissions-Sequenz. Die Pulsparameter sind: $t_{p1} = \sigma_1 = \sigma_2 = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_1 = \omega_2 = 0,2207 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,z;1} = f_{0,z;2} = 0,001830 \frac{E_h}{ea_0}$, $t_{p2} = 6500 \frac{\hbar}{E_h}$, $\sigma_2 = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$. Die Zeitschrittlänge beträgt $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$.

3.3.2 OCT-Anregung bei einem größeren Abstand

In einem weiteren Beispiel wurde die Optimal Control Theory bei einem Abstand eingesetzt, der größer als der Gleichgewichtsabstand ist. Bei einem Abstand von ca. $10,4 \, ea_0$ ($5,5 \, \text{\AA}$) ist das Übergangsdipolmoment zwischen dem elektronischen Grundzustand (S_0) und dem Charge-Transfer-Zustand (bei diesem Abstand: S_6) relativ klein (nur $0,0135 \, ea_0$). Somit dürfte eine direkte Anregung schwierig sein. Z.B. müsste ein π -Puls sehr große Pulsbreiten besitzen, damit die Laserintensität, die proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, nicht zu hoch ist. Deshalb wurde hier für einen kurzen Puls ($\sigma = 125 \frac{\hbar}{E_h}$) eine OCT-Anregung gewählt. Der Startpuls ist ein zufälliger Puls, der Penalty-Faktor wurde mit $\alpha = 1,24 \times 10^{-16} \frac{e^2 a_0^2}{E_h^2}$ gewählt. Weiterhin wird der zeitliche Mittelpunkt auf $t_m = 125 \frac{\hbar}{E_h}$, die Breite der Formfunktion auf $\Delta t_s = 220 \frac{\hbar}{E_h}$ und der Exponent auf $N_s = 12$ (siehe Gl. (2.64) - (2.65)) gesetzt. Das Ergebnis ist in Abb. 3.10 dargestellt.

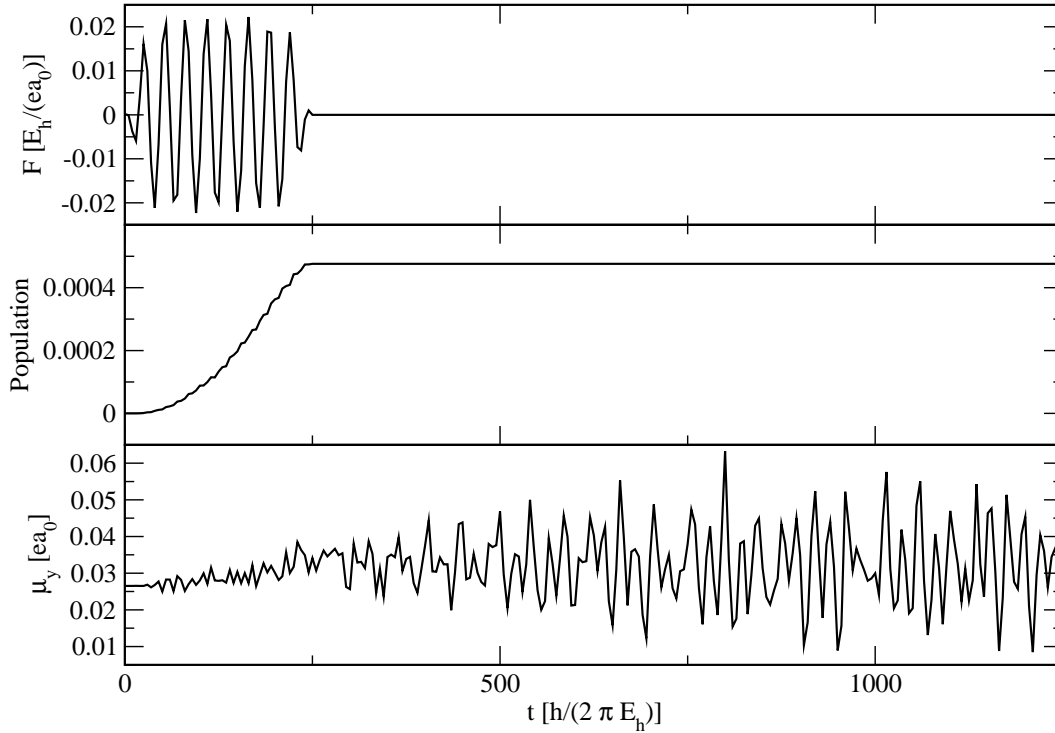


Abbildung 3.10: Oben ist das elektrische Feld in z-Richtung eines OCT-Pulses zur Anregung des Donor-Akzeptor-Systems bei einem Donor-Akzeptor-Abstand von $R_{D-A} \approx 10,4a_0$ vom elektronischen Grundzustand S_0 in den Charge-Transfer-Zustand S_6 dargestellt. Der mittlere Graph stellt die Population des Zielzustandes dar. Unten ist das resultierende Dipolmoment entlang der y-Achse gezeigt.

Wie in der Abb. 3.10 erkennbar, erreicht auch die Optimal Control Theory jetzt nur eine Population des Zielzustandes von ca. 0,0005. Bei einer solchen Direktanregung mit

einem sehr geringen Übergangsdipolmoment ist das Laserfeld von dem eines π -Pulses kaum zu unterscheiden. Daher ist der Einsatz der Theorie der optimalen Kontrolle in solchen Fällen nicht zweckmäßig.

Kapitel 4

Größere Systeme

In diesem Kapitel wird nun das im Kapitel 3 verwendete Dimer-System erweitert. Als größere Systeme wurden ein Donor-Donor-Akzeptor-System, ein Donor-Donor-Donor-Akzeptor-System sowie ein Donor-Akzeptor-Akzeptor-System (Donor jeweils Ethen, Akzeptor jeweils Tetracyanoethen) jeweils mit dem Ziel untersucht, einen Elektronentransfer vom Donor, der am weitesten vom Akzeptor entfernt ist, auf den Akzeptor bzw. beim letzten System vom Donor auf den am weitesten entfernten Akzeptor zu erreichen. Damit sollte untersucht werden, ob die TD-CIS-Methode auch langreichweitige Ladungstransfers beschreiben kann. Weiterhin sollte überprüft werden, ob die Zielzustände in den größeren Systemen noch selektiv angeregt werden können. Darüber hinaus wurde versucht, Elektronen- bzw. Lochpakete auf kontrollierte Weise zu erzeugen.

Zur besseren Unterscheidung werden die Donor- und Akzeptormoleküle folgendermaßen bezeichnet: das Donormolekül, das sich direkt am Akzeptor befindet, heißt D_1 -Molekül, ein Donormolekül, das weiter entfernt ist, heißt D_2 -Molekül usw. Für Akzeptormoleküle gilt diese Bezeichnung analog.

4.1 Das Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-System

4.1.1 Quantenchemische Charakterisierung

4.1.1.1 Geometrie

Zunächst musste eine Geometrie für das Donor-Donor-Akzeptor(DDA)-System Ethen-Ethen-Tetracyanoethen gewählt werden. In einer Hartree-Fock-Geometrieoptimierung würde der Abstand zwischen den beiden Donormolekülen zu einem unendlich großen Abstand

führen, da die elektrostatische Abstoßung zweier elektronenreicher Doppelbindungen nicht durch van-der-Waals-Wechselwirkungen kompensiert werden kann. Deshalb wurde die Geometrie des zweiten Donormoleküls als identisch mit der des ersten Donors gewählt und der Donor-Donor-Abstand auf den Wert des Donor-Akzeptor-Abstandes aus den vorangegangenen Rechnungen gesetzt. Auch die Bezeichnung der Achsen ist analog zu der beim Donor-Akzeptor-System. Der Donor-Donor- und der Donor-Akzeptor-Abstand definieren sich vollständig über die y-Koordinate, die C-C-Doppelbindungen liegen parallel zur z-Achse.

4.1.1.2 Energien und Dipolmomente

Es wurden weiterhin im Rahmen einer CIS-Rechnung (Basissatz: 6-31G*) die Energien des elektronischen Grundzustandes und aller angeregter Zustände bestimmt und im weiteren verwendet. Dafür wurden von den 226 berechneten Molekülorbitale die 14 MOs mit der niedrigsten Energie als frozen core angenommen. Es ergeben sich dadurch 6053 Configuration State Functions. Die Energien der am niedrigsten gelegenen elektronischen Zustände werden in Tab. 4.1 aufgeführt.

Anregungs-					
n	CIS-Energie	energie	Dominanter Übergang (MOs)		Anregungstyp
0	-600,9832 E_h				
1	-600,7809 E_h	0,2023 E_h	46 → 49	HOMO-2 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
2	-600,7688 E_h	0,2144 E_h	46 → 49	HOMO-2 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
3	-600,7533 E_h	0,2299 E_h	43 → 49	HOMO-5 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
4	-600,7402 E_h	0,2430 E_h	41 → 49	HOMO-7 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
5	-600,7394 E_h	0,2438 E_h	38 → 49	HOMO-10 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
6	-600,7390 E_h	0,2442 E_h	39 → 49	HOMO-9 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
7	-600,7205 E_h	0,2627 E_h	42 → 49	HOMO-6 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
8	-600,7183 E_h	0,2649 E_h	40 → 49	HOMO-8 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
9	-600,7178 E_h	0,2654 E_h	48 → 49	HOMO → LUMO	Donor → Akzeptor

Tabelle 4.1: Aufgelistet sind die Energien sowie die dominanten Orbitalübergänge des elektronischen Grundzustandes und der ersten zehn angeregten Zustände für das DDA-System. Gezeigt sind die dominant beteiligten Orbitale (HOMO ist Nr. 48, LUMO ist MO Nr. 49), sowie der Anregungstyp.

Die CIS-Rechnung gibt dabei den S_9 -Zustand als den Zustand an, bei dem ein HOMO-LUMO-Übergang stattfindet, was einem Charge-Transfer-Zustand entspricht.

Zusätzlich wurden noch die Dipolmomente und Übergangsdipolmomente berechnet. Diese sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Aus der Tab. 4.2 ist ersichtlich, dass der S_9 -Zustand ein sehr großes Dipolmoment ($13,9782ea_0$) entlang der y-Achse besitzt. Das ist kennzeichnend für einen Charge-Transfer-Zustand, S_9 ist somit unser Zielzustand. Auch hier ist das tatsächliche Dipolmoment kleiner als das Dipolmoment, das beim Transfer eines gesamten Elektrons vom D_2 -Molekül zum Akzeptormolekül (ca. $14,4 ea_0$) zu erwarten wäre. Eine Mulliken-Ladungsanalyse (Tab. 4.3) für den Grundzustand und einige angeregte Zustände bestätigt die Vermutung, dass keine vollständige Elementarladung transferiert wird. Außerdem werden weitere Zustände als Charge-Transfer-Zustände gefunden.

Das Übergangsdipolmoment für einen Übergang vom elektronischen Grundzustand S_0 in den Zielzustand S_9 ist sehr klein ($\mu_{09,z} = -0,0847ea_0$). Damit scheidet eine Direktanregung aus. Eine π -Pulssequenz erscheint hier erfolgversprechender. Eine π -Pulssequenz kann hier aus folgenden Anregungen bestehen: Anregung vom S_0 -Zustand in den S_2 -Zustand mit einem z-polarisierten Puls, dann ein y-polarisierter Puls, der die Anregung $S_2 \rightarrow S_9$ bewirkt. Die zugehörigen Übergangsdipolmomente sind $\mu_{02,z} = 1,2199ea_0$ und $\mu_{29,y} = 1,6240ea_0$. Die Pulssequenz wird im folgenden Abschnitt simuliert.

4.1.2 Anregung in den Charge-Transfer-Zielzustand S_9

In diesem Kapitel soll mittels einer π -Pulssequenz das Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-System in den Zielzustand S_9 angeregt werden, möglichst ohne dabei ein elektronisches Wellenpaket zu erzeugen. Dazu wurde im Rahmen einer TD-CIS-Rechnung eine π -Pulssequenz simuliert, die zunächst das System in den S_2 -Zustand anregt (dabei findet ein π - π^* -Übergang im Akzeptor statt) und dann ein Elektron vom π -Orbital der Donoren in das nur noch einfach besetzte π -Orbital des Akzeptors überführt. Die Konfigurationen der angeregten Zustände und die Übergänge sind in Abb. 4.1 dargestellt, die beteiligten Orbitale in Tab. 4.4. Dabei sollte beachtet werden, dass das Orbitalbild nur idealisiert ist. Das resultierende Dipolmoment ist in Abb. 4.2 gezeigt. Für die Sequenz mit kürzeren Pulsen wurden die Pulsmittelpunkte t_{p1} und t_{p2} auf $1000 \frac{\hbar}{E_h}$ bzw. auf $3000 \frac{\hbar}{E_h}$ gesetzt, die Breite beträgt für beide Pulse $2\sigma = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$. Für die Sequenz mit den längeren Pulsen wurden die Pulsmittelpunkte t_{p1} und t_{p2} auf $2000 \frac{\hbar}{E_h}$ bzw. auf $6000 \frac{\hbar}{E_h}$ gesetzt, die Breite beträgt

x	0	1	2	3	4	...	9
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000		0,0000
1	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0002	-0,0091		0,0000
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0192		0,0000
3	0,0002	-0,0002	0,0003	0,0000	0,0000		-0,0001
4	0,0000	-0,0091	0,0192	0,0000	0,0000		-0,0042
⋮							
9	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0001	-0,0042		0,0000
y	0	1	2	3	4	...	9
0	0,1080	-0,0044	0,0023	0,0000	0,0000		-0,0004
1	-0,0044	2,5056	-3,4672	0,0000	0,0000		-0,7803
2	0,0023	-3,4672	5,1382	0,0000	0,0000		1,6240
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,1147	0,0017		0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0017	0,1143		0,0000
⋮							
9	-0,0004	-0,7803	1,6240	0,0000	0,0000		13,9782
z	0	1	2	3	4	...	9
0	-0,0009	1,5740	1,2199	0,0000	0,0000		-0,0847
1	1,5740	-0,0058	0,0086	0,0000	0,0000		0,0005
2	1,2199	0,0086	-0,0153	0,0000	0,0000		0,0000
3	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0030	-1,8390		0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	-1,8390	0,0013		0,0000
⋮							
9	-0,0847	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000		-0,0215

Tabelle 4.2: Aufgelistet sind die Dipolmomente $\mu_{ii,q}$ (Diagonalelemente) und Übergangsdipolmomente $\mu_{ij,q}$ (Nicht-Diagonalelemente) des Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-Systems entlang aller drei kartesischen Koordinatenachsen ($i, j = 0, \dots, 9; q = x, y, z$). Fettgedruckte Werte spielen bei den Laseranregungen (Kap. 4.1.2) die größte Rolle. Alle Angaben sind in ea_0 .

für beide Pulse $2\sigma = 4000 \frac{\hbar}{E_h}$. Der Zeitschritt der Propagation beträgt für beide Pulssequenzen $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$. Bei beiden Pulssequenzen wurden resonante π -Pulse verwendet ($\omega_1 = \omega_{02}, \omega_2 = \omega_{09}$).

Molekül	S_0 -Zustand	S_1 -Zustand	S_2 -Zustand	S_9 -Zustand
D_2 -Molekül	$\pm 0,000 e$	$+ 0,017 e$	$+ 0,048 e$	$+ 0,934 e$
D_1 -Molekül	$+ 0,003 e$	$+ 0,307 e$	$+ 0,610 e$	$+ 0,055 e$
Akzeptor	$- 0,003 e$	$- 0,324 e$	$- 0,658 e$	$- 0,989 e$

Tabelle 4.3: Gezeigt sind die die Mulliken-Ladungen der einzelnen Moleküle des Donor-Donor-Akzeptor-Systems im elektronischen Grundzustand und in einigen angeregten Singulett-Zuständen. Die Werte wurden im Rahmen einer CIS/6-31G*-Rechnung mit dem Programmpaket GAUSSIAN [49] erhalten.

Zusätzlich kann für beide Pulse eine gruppentheoretische Analyse der Polarisationen erfolgen. Im Fall des DDA-Systems ist die Punktgruppe C_{2v} . Bei der ersten Teilanregung findet ein Ladungstransfer vom HOMO-2 in das LUMO statt. Das HOMO-2 transformiert wie A_1 , das LUMO wie B_1 . Das direkte Produkt ($A_1 \otimes B_1$) ist B_1 . Es kann nur ein Puls eingestrahlt werden, dessen elektrisches Feld entlang einer Koordinate wie B_1 transformiert, damit das direkte Produkt ($B_1 \otimes B_1$) wie die totalsymmetrische Darstellung (A_1) transformiert und der Übergang erlaubt ist. Das ist nur bei einem z-polarisierten Puls der Fall (siehe Tab. 3.10). Bei der zweiten Teilanregung findet ein Elektronentransfer vom HOMO in das HOMO-2 statt. Das HOMO und das HOMO-2 transformieren beide wie A_1 , das direkte Produkt ist A_1 . Laut Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} kann nur ein y-polarisierter Puls zu einem erlaubten Übergang führen (y transformiert wie A_1 und $A_1 \otimes A_1 = A_1$).

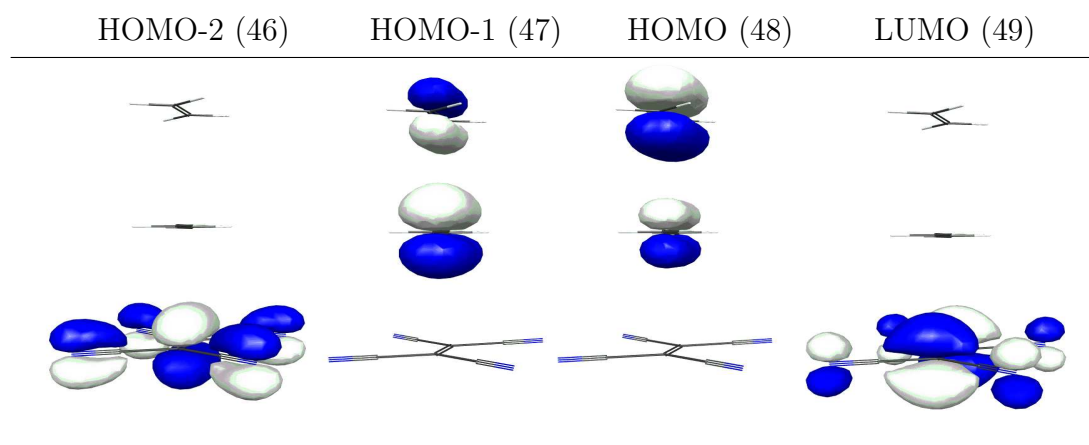


Tabelle 4.4: Dargestellt sind die in Abb. 4.1 erwähnten Orbitale.

In der Abb. 4.2 ist sichtbar, dass die erste π -Pulsanregung mit einem Anstieg des Dipolmoments von 0, 1080 ea_0 auf 5, 1287 ea_0 verbunden ist. Ein solcher Anstieg ist jedoch nicht

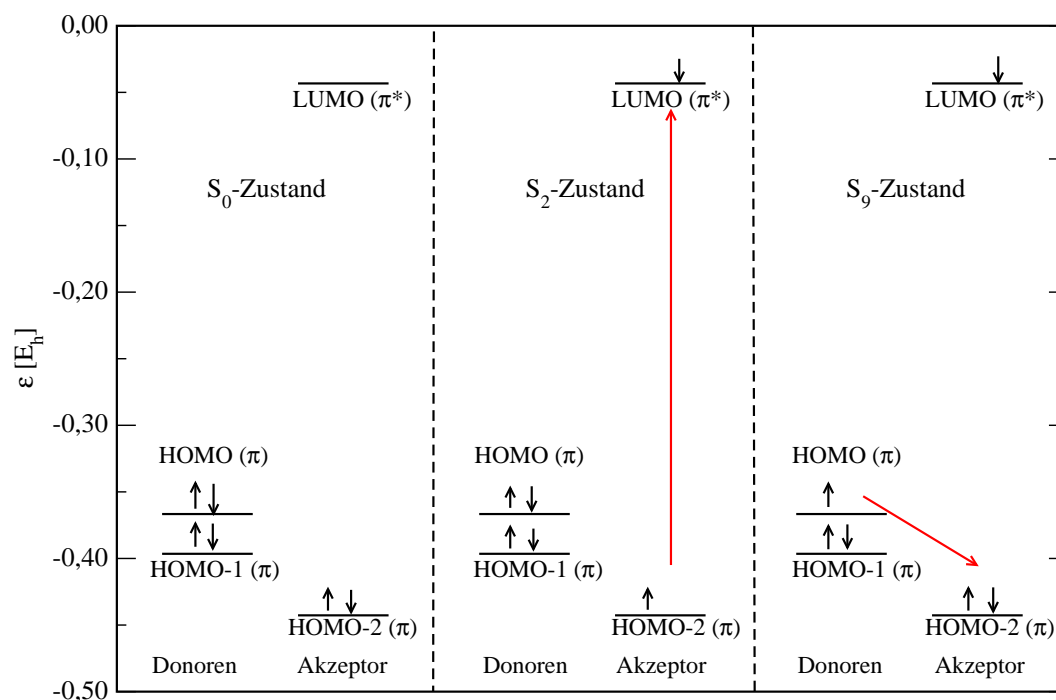


Abbildung 4.1: Gezeigt sind die dominanten Konfigurationen des elektronischen Grundzustandes und der bei der sequentiellen Anregung beteiligten Zustände im DDA-System. Die Orbitale sind in Tab. 4.4 abgebildet. Rote Pfeile geben eine Pulssequenz zur Population eines Charge-Transfer-Zustandes an.

auf den HOMO-LUMO-Übergang im Akzeptor (dominanter Übergang) zurückzuführen, da dieser eigentlich keine Änderung des Dipolmoments verursachen sollte. Dort hat bereits zusätzlich ein Elektronentransfer vom mittleren Donor zum Akzeptor stattgefunden, was in Tab. 4.3 bestätigt wird: Eine gewisse Ladungstrennung ist im S_2 -Zustand im Gegensatz zu S_0 bereits deutlich ausgeprägt (siehe Tab. 4.3).

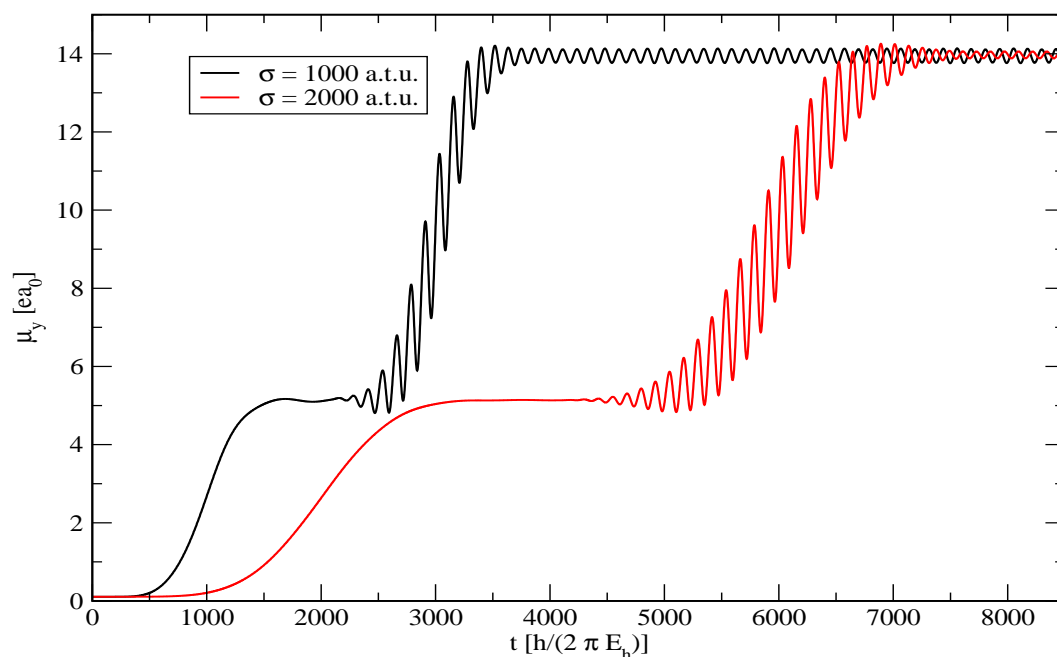


Abbildung 4.2: Gezeigt ist das Dipolmoment entlang der y-Achse bei zwei π -Pulssequenzen im Donor-Donor-Akzeptor-System. Dabei wird zunächst mit einem π -Puls der Breite σ das System in den S_2 -Zustand angeregt, von wo aus danach die π -Pulsanregung (ebenfalls mit der Breite σ) in den S_9 -Zustand stattfindet.

4.1.3 Anregung eines elektronischen Wellenpakets

Bei größeren Systemen kann es interessant sein, gezielt „Lochpakete“ zu generieren, also räumlich lokalisierte Bereiche mit Elektronendefizit, wobei das Loch im Bereich der beiden Donoren oszilliert. Um dies zu erreichen, ist eine Superposition mehrerer angeregter Zustände notwendig. Werden die höchsten besetzten Orbitale des DDA-Systems betrachtet, so sind das HOMO-1 und das HOMO π -Orbitale, die an den Donormolekülen lokalisiert sind (siehe Tab. 4.4). Durch eine Linearkombination der HOMO \rightarrow LUMO- und HOMO-1 \rightarrow LUMO-Konfigurationen kann man ein Loch-Wellenpaket zu einem Zeitpunkt t_0 auf einem der beiden Donormoleküle generieren.

Da die beteiligten Molekülorbitale des Systems auf beiden Donormolekülen zugleich lokalisiert sind, das Wellenpaket seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zumindest zum Zeitpunkt t_0 nur auf einem Donormolekül haben soll, ist es notwendig, die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im HOMO-1 und im HOMO an den beiden Donormolekülen zu quantifizieren. Dies kann mit Hilfe einer orbitalaufgelösten Mulliken-Populationsanalyse [54] geschehen. Diese wurde mit dem Programmpaket GAMESS [52] durchgeführt. Dabei ergeben sich die in Tab. 4.5 aufgelisteten Populationen. Mit deren

Orbital	gemittelte	
	Population am D_2 -Molekül	Population am D_1 -Molekül
HOMO-1	0,242	0,746
HOMO	0,758	0,240

Tabelle 4.5: Aufgelistet sind die Populationen des HOMO-1 und des HOMO, gemittelt an den C-Atomen der π -Bindungen des Donors, der vom Akzeptor weiter entfernt ist (äußerer Donor, D_2), und des Donors, der sich direkt am Akzeptor befindet (innerer Donor, D_1). Die Populationen wurden in einer atom- und orbitalaufgelösten Mulliken-Populationsanalyse im Rahmen einer GAMESS-Rechnung (RHF/6-31G*) bestimmt.

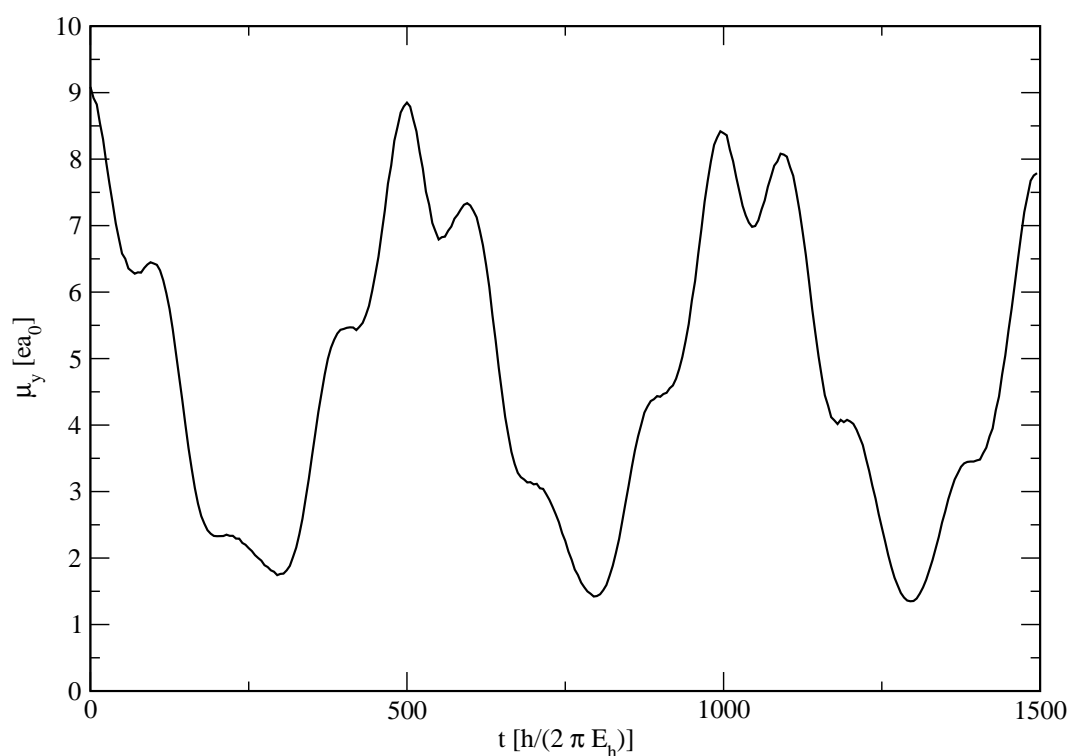


Abbildung 4.3: Gezeigt ist das Dipolmoment entlang der y-Achse für den Transfer eines Elektrons aus einem durch Linearkombination zweier Orbitale entstehenden Wellenpaket in das LUMO des Akzeptors.

Hilfe ist es nun möglich, durch Lösung eines Gleichungssystems die Koeffizienten für die Superposition der Orbitale zu einem Startorbital für den Elektronentransfer zum π^* -Orbital des Akzeptors (LUMO) zu berechnen. Ein solches Gleichungssystem wird in Gl. (4.1) - (4.2) erläutert. Dabei wird angenommen, dass sich die Wellenfunktionen für das HOMO Ψ_{HOMO} und das HOMO-1 Ψ_{HOMO-1} als Linearkombination zweier hypothetischer, jeweils auf ein Donormolekül lokalisierter π -Orbitale ($\psi_{loc,D2}$ und $\psi_{loc,D1}$) schreiben

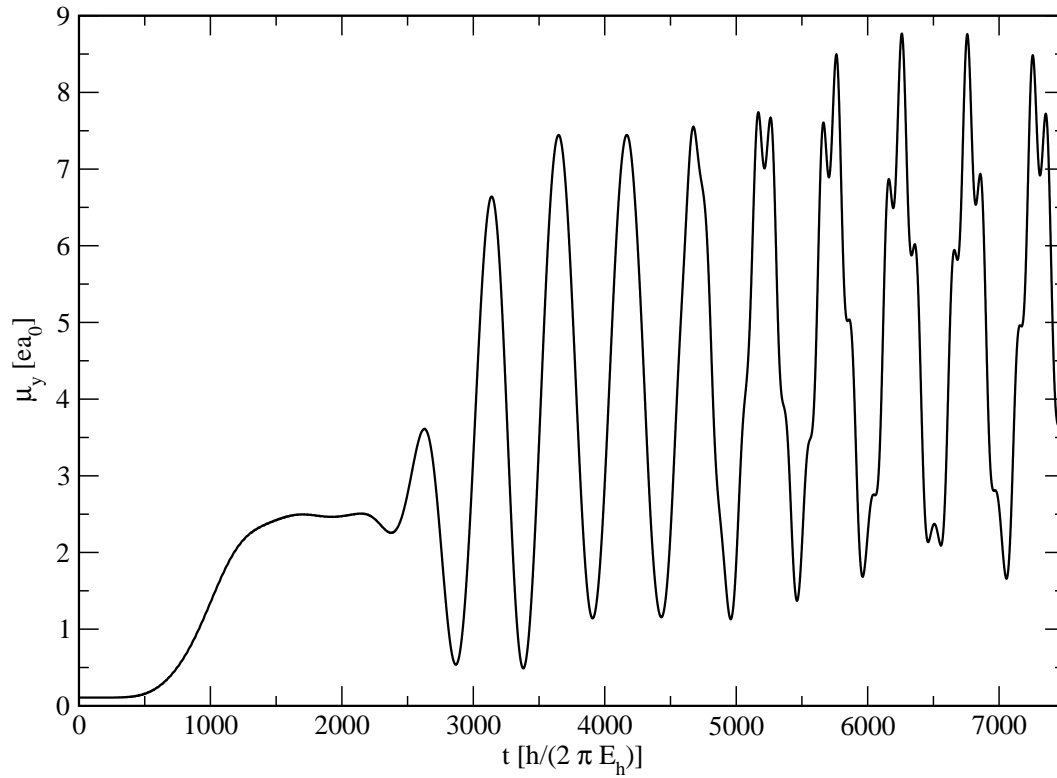


Abbildung 4.4: Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung des Dipolmomentes entlang der y-Achse für ein durch eine Pulssequenz erzeugtes Wellenpaket. Die Pulsparameter waren wie folgt gewählt: $t_{p1} = \sigma_1 = 1000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_1 = 0,202 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,1,z} = 0,002 \frac{E_h}{e a_0}$; $t_{p2} = 3000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\sigma_2 = 1000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_2 = 0,012 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,2,y} = 0,001 \frac{E_h}{e a_0}$; $t_{p3} = 5000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\sigma_3 = 1000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_3 = 0,051 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,3,y} = 3,99 \times 10^{-4} \frac{E_h}{e a_0}$, der Zeitschritt beträgt $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$.

lassen (Gl. (4.1)). In einer weiteren Gleichung (Gl. (4.2)) wird dann versucht, den Term, der ein solches hypothetisches Orbital enthält, zu eliminieren. Dabei sind A , B und C weitere Koeffizienten. Nach Lösung der Gleichung und anschließender Normierung lässt sich aus A der Koeffizient D_{HOMO}^{LUMO} und aus B der Koeffizient D_{HOMO-1}^{LUMO} herleiten.

$$\begin{aligned}\Psi_{HOMO} &= \sqrt{0,758} \psi_{loc,D2} - \sqrt{0,240} \psi_{loc,D1} \\ \Psi_{HOMO-1} &= \sqrt{0,242} \psi_{loc,D2} - \sqrt{0,746} \psi_{loc,D1}\end{aligned}\tag{4.1}$$

$$C \cdot \psi_{loc,D2} = A \cdot \Psi_{HOMO} + B \cdot \Psi_{LUMO}\tag{4.2}$$

Aus den in der Tab. 4.5 gegebenen Populationen ergeben sich als eine mögliche Lösung die Koeffizienten $D_{46}^{49} = 0,500$ für das HOMO-1 und $D_{47}^{49} = 0,866$ für das HOMO. Wird

die CIS-Wellenfunktion dieses Systems als Startwellenfunktion $\Psi(0)$ verwendet, also

$$\Psi(0) = D_{46}^{49}\Psi_{46}^{49} + D_{47}^{49}\Psi_{47}^{49} \quad , \quad (4.3)$$

so ergibt sich ein oszillierendes Dipolmoment, das in Abb. 4.3 gezeigt ist.

Dabei fällt auf, dass es Differenzen zwischen einem erwarteten Wellenpaket und dem generierten Wellenpaket gibt. Erwartet wurde, dass das Dipolmoment zwischen ca. $7,2 ea_0$ (Transfer eines Elektrons vom D_1 -Molekül auf den Akzeptor) und ca. $14,2 ea_0$ (Elektronentransfer vom D_2 -Molekül auf den Akzeptor) oszilliert. Tatsächlich oszilliert das Dipolmoment über einen Bereich von ca. $1,0 ea_0$ bis $9,0 ea_0$. Daher kann erstens das Loch nicht bis zum D_2 -Molekül durchschwingen. Zweitens muss auch ein elektronisches Wellenpaket aus dem ins LUMO angeregten Elektron entstanden sein, da das Dipolmoment fast den Wert des elektronischen Grundzustandes wieder erreicht. Es muss sich hierbei also um ein kombiniertes Elektron-Loch-Wellenpaket handeln, ein so genanntes exzitonisches Wellenpaket.

Zur weiteren Bearbeitung wird die Wellenfunktion in die Eigenzustandsbasis übertragen, also $\Psi = \sum_i C_i \Psi_i$ (Gl. (2.54)). Aus dieser werden dann als Näherung nur die Populationen der am stärksten populierte Eigenzustände übernommen (solche mit $|C_i|^2 > 0,001$). Es wird dann versucht, diesen Zustand mit Hilfe einer Pulssequenz selektiv anzuregen. Dabei sollte sich dann das errechnete Lochpaket ergeben. Bei diesem System ist der elektronische Grundzustand nicht populierte, der S_1 -Zustand hat eine Population von 0,366. Der S_2 -Zustand ist mit einer Population von 0,549 am stärksten besetzt. Zusätzlich hat der ursprüngliche Zielzustand, der S_9 -Zustand, noch eine Population von 0,080, somit:

$$\tilde{\Psi} = C_1 \Psi_{S_1} + C_2 \Psi_{S_2} + C_9 \Psi_{S_9} \quad . \quad (4.4)$$

Es sollen Pulse nun so konstruiert werden, um das dieses Wellenpaket tatsächlich zu erzeugen.

Mit Hilfe der in der Tab. 4.2 gegebenen Übergangsdipolmomente kann als eine mögliche Pulssequenz zur Herstellung des Lochpakets die folgende gesehen werden. Zunächst wird mit einem z-polarisierten π -Puls der S_1 -Zustand nahezu vollständig populierte. Von dort aus wird dann mit einem resonanten Puls (aber keinem π -Puls), der entlang y polarisiert ist, der S_2 -Zustand zu ca. 63 % besetzt (es verbleiben 37 % im S_1 -Zustand). Als letzte Anregung wird mit einem y-polarisierten Puls so eingestrahlt, dass der S_9 -Zustand zu ca. 8 % populierte wird (also hat der S_2 -Zustand dann eine Population von 0,55). Dieses Vorgehen birgt einige Risiken. Neben der immer bestehenden Gefahr der Mehrphotonenabsorption

kann hier insbesondere beim letzten Puls aus allen drei Zuständen angeregt werden, so dass das gewünschte Populationsschema nicht erreicht wird. Allerdings ist die Frequenz des dritten Pulses zu niedrig, um einen resonanten Übergang aus dem S_1 -Zustand zu bewirken, so dass die Verluste eher gering sind.

Eine entscheidende Frage ist dabei, wie mittels eines Pulses ein Zustand gezielt zu einem gewissen Anteil populierte wird. Das ist mit π -Pulsen möglich. Dabei werden zunächst die π -Pulsparameter berechnet und dann auf das Problem angepasst. Da die Population des Zielzustandes von der Pulsfläche abhängt, kann diese Fläche mit Hilfe zweier Parameter verändert werden: der Amplitude f_0 und der Pulsbreite σ (siehe Gl. (2.59) - (2.62)). Eine Anpassung über die Pulsbreite σ hat den Nachteil, dass sich dabei auch die spektrale Breite des Pulses ändert. Durch einen kürzeren Puls wird also nicht nur der Zielzustand, sondern auch weitere Zustände populierte. Daher ist eine Änderung der Amplitude zweckmäßiger.

Eine Pulssequenz zur Erzeugung des Wellenpakets (Gl. (4.4)), welches dem in Abb. 4.3 dargestellten Wellenpaket sehr ähnlich sein sollte, wurde auf diese Weise erzeugt. Das entstehende Dipolmoment ist in Abb. 4.4 dargestellt, in der Bildunterschrift zu Abb. 4.4 befinden sich die Pulsparameter. In der Abb. 4.5 wird nur der Bereich dargestellt, in dem der letzte Laserpuls zu Ende ist; zusätzlich ist das Dipolmoment des idealen Zielwellenpakets aus Abb. 4.3 dargestellt. Dabei sieht man, dass es nur geringe Unterschiede zwischen dem idealen Zielwellenpaket und dem mit einer realen Pulssequenz erzeugten Wellenpaket gibt.

4.2 Das Ethen-Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-System

4.2.1 Quantenchemische Charakterisierung

4.2.1.1 Geometrie

Auch bei dem Donor-Donor-Donor-Akzeptor(DDDA)-System wurde die Geometrie des ersten Donors für die beiden anderen Donoren übernommen. Die beiden Donor-Donor-Abstände entsprechen jeweils dem Donor-Akzeptor-Abstand. Wiederum würde eine Hartree-Fock-Geometrieoptimierung zu unendlich großen Donor-Donor-Abständen führen, weil van-der-Waals-Wechselwirkungen von der Hartree-Fock-Theorie nicht berücksichtigt werden. Weiterhin sind die Achsenbezeichnungen analog zum Donor-Akzeptor-System. Die

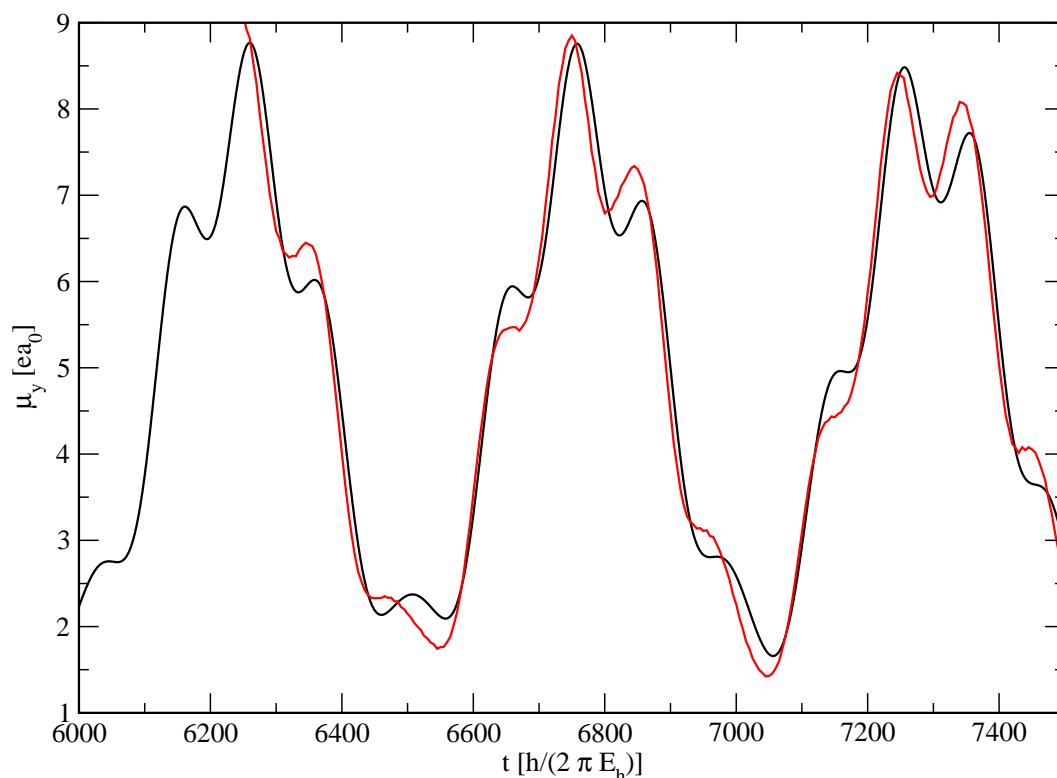


Abbildung 4.5: Dargestellt ist das in der Abb. 4.4 erzeugte Wellenpaket im Bereich ab $6000 \frac{\hbar}{E_h}$ (Ende des dritten Laserpulses) bis $7500 \frac{\hbar}{E_h}$ (Ende der Propagation). Als rote Kurve ist das Dipolmoment des idealen Zielwellenpakets aus Abb. 4.3 gezeigt.

Donor-Donor-Abstände und der Donor-Akzeptor-Abstand definieren sich vollständig über die y-Koordinate. Die C-C-Doppelbindungen der einzelnen Moleküle liegen parallel zur z-Achse.

4.2.1.2 Energien und Dipolmomente

Zunächst wurden für den elektronischen Grundzustand und alle angeregten Zustände in einer CIS-Rechnung die Energien sowie die dominanten Orbitalübergänge berechnet und im weiteren verwendet. Dazu wurden von 264 berechneten Molekülorbitalen die 16 MOs mit der niedrigsten Energie als frozen core angenommen. Es ergeben sich also 8321 Configuration State Functions. Einige der berechneten Zustände werden in Tab. 4.6 aufgeführt.

Die CIS-Rechnung hat ergeben, dass - wie in Tab. 4.6 ersichtlich - der S_7 -Zustand vom HOMO-LUMO-Übergang dominiert wird, was wieder einem Charge-Transfer-Zustand entspricht (jedoch nicht um den einzigen). Diese Interpretation wird mit Hilfe der Dipolmomente des Systems in verschiedenen elektronischen Zuständen überprüft. Die Tab. 4.9 gibt zusätzlich noch die Übergangsdipolmomente an.

n	CIS-Energie	Anregungs-		Dominanter Übergang (MOs)	Anregungstyp
		energie			
0	-679,0131 E_h				
1	-678,8111 E_h	0,2020 E_h	53 → 57	HOMO-3 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
2	-678,7995 E_h	0,2136 E_h	53 → 57	HOMO-3 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
3	-678,7832 E_h	0,2299 E_h	49 → 57	HOMO-7 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
4	-678,7701 E_h	0,2430 E_h	47 → 57	HOMO-9 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
5	-678,7693 E_h	0,2438 E_h	44 → 57	HOMO-12 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
6	-678,7689 E_h	0,2442 E_h	45 → 57	HOMO-11 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
7	-678,7583 E_h	0,2548 E_h	56 → 57	HOMO → LUMO	Donor → Akzeptor
8	-678,7504 E_h	0,2627 E_h	48 → 57	HOMO-8 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
9	-678,7482 E_h	0,2649 E_h	46 → 57	HOMO-10 → LUMO	Akzeptor → Akzeptor
10	-678,7456 E_h	0,2675 E_h	53 → 58	HOMO-3 → LUMO+1	Akzeptor → Akzeptor
⋮					
14	-678,7262 E_h	0,2869 E_h	55 → 57	HOMO-1 → LUMO	Donor → Akzeptor

Tabelle 4.6: Aufgelistet sind die Energien des elektronischen Grundzustandes, sowie der angeregten Zustände für das DDDA-System nach einer CIS-Rechnung (Basissatz: 6-31G*). Gezeigt sind die dominant beteiligten Orbitale (HOMO ist MO Nr. 56, LUMO ist MO Nr. 57), sowie der Anregungstyp.

Molekül	Ladungen				
	S_0 -Zustand	S_1 -Zustand	S_2 -Zustand	S_7 -Zustand	S_{14} -Zustand
D_3 -Molekül	$\pm 0,000 e$	$+ 0,001 e$	$+ 0,003 e$	$+ 0,184 e$	$+ 0,812 e$
D_2 -Molekül	$\pm 0,000 e$	$+ 0,052 e$	$+ 0,059 e$	$+ 0,735 e$	$+ 0,180 e$
D_1 -Molekül	$+ 0,003 e$	$+ 0,341 e$	$+ 0,555 e$	$+ 0,072 e$	$+ 0,002 e$
Akzeptor	$- 0,003 e$	$- 0,394 e$	$- 0,617 e$	$- 0,991 e$	$- 0,994 e$

Tabelle 4.7: Gezeigt sind die Mulliken-Ladungen der einzelnen Moleküle des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems im elektronischen Grundzustand und in einigen angeregten Singulett-Zuständen. Die Werte wurden im Rahmen einer CIS/6-31G*-Rechnung mit dem Programmpaket GAUSSIAN [49] erhalten.

Nach Tab. 4.9 besitzt der S_7 -Zustand in der Tat ein hohes Dipolmoment ($15,1885 ea_0$). Dieses liegt aber noch deutlich unter dem, was für einen idealen Ein-Elektronentransfer

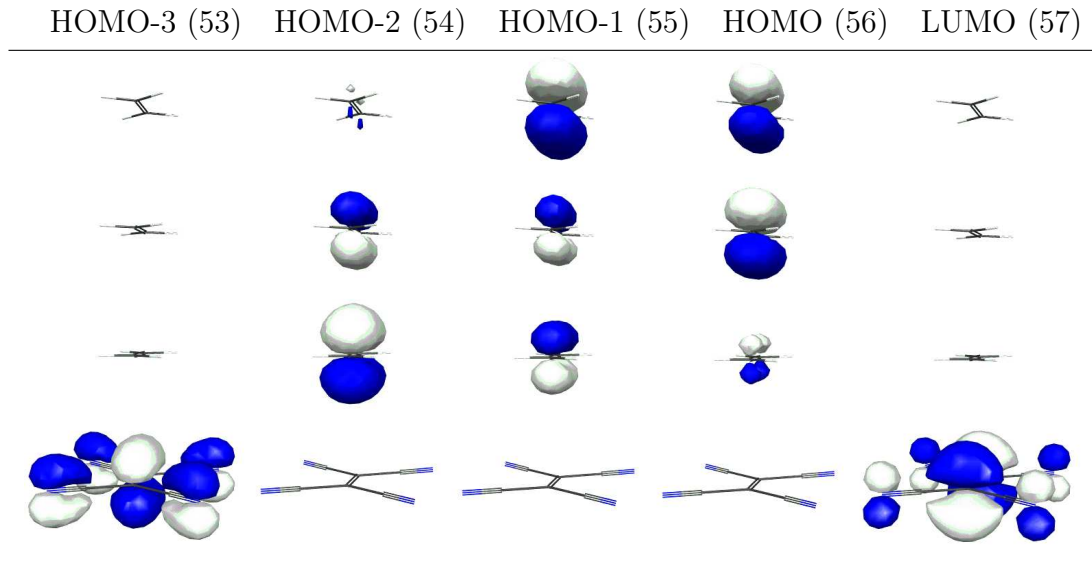


Tabelle 4.8: Dargestellt sind die in Abb. 4.6 erwähnten Orbitale für das DDDA-System.

vom D_3 -Molekül zum Akzeptor (Abstand $D_3 - A$: $21.63783 a_0$, somit sollte auch das Dipolmoment bei etwa $21 ea_0$ liegen) zu erwarten wäre. Der S_{14} -Zustand liegt deutlich näher an diesem Idealwert, und wird daher im Folgenden als Zielzustand betrachtet. S_{14} entspricht dem Übergang eines Elektrons vom HOMO-1 zum LUMO. Eine genauere Betrachtung ist erst mit Hilfe der Mulliken-Ladungen der einzelnen Moleküle möglich (Tab. 4.7). Diese besagen erstens, dass es sich bei der Anregung in den S_{14} -Zustand auch nicht um den Transfer eines vollen Elektrons vom D_3 -Molekül zum Akzeptor handelt. Zweitens besitzen auch weitere Zustände, nämlich S_1 , S_2 und S_7 Charge-Transfer-Charakter.

Beim Betrachten der Nicht-Diagonalelemente in Tab. 4.9 fällt auf, dass das Übergangsdipolmoment vom elektronischen Grundzustand in den Zielzustand S_{14} zu klein für eine Direktanregung ist. Zur Anregung ist wieder eine Pulssequenz nötig. Eine mögliche π -Pulssequenz mit drei Pulsen ist: Zunächst wird mit einem z-polarisierten Puls das System in den S_2 -Zustand angeregt, von dort aus dann mit einem y-polarisierten Laser in den S_7 -Zustand, gefolgt von der Anregung $S_7 \rightarrow S_{14}$ -Zustand mit einem y-polarisierten Puls. Im Orbitalbild entspricht das als erstes einem π - π^* -Übergang im Akzeptor, als zweites folgt ein Übergang von einem π -Orbital der Donoren (lokalisiert v.a. am mittleren und äußeren Donor) zu einem π -Orbital des Akzeptors, zum Schluss erfolgt ein Übergang von einem weiteren π -Orbital an den Donoren (vornehmlich am äußeren Donor lokalisiert) zum nur noch einfach besetzten HOMO des Donors. Die Konfigurationen des elektronischen Grundzustandes und einiger angeregter Zustände ist in Abb. 4.6 abgebildet, die beteiligten Orbitale sind in Tab. 4.8 dargestellt.

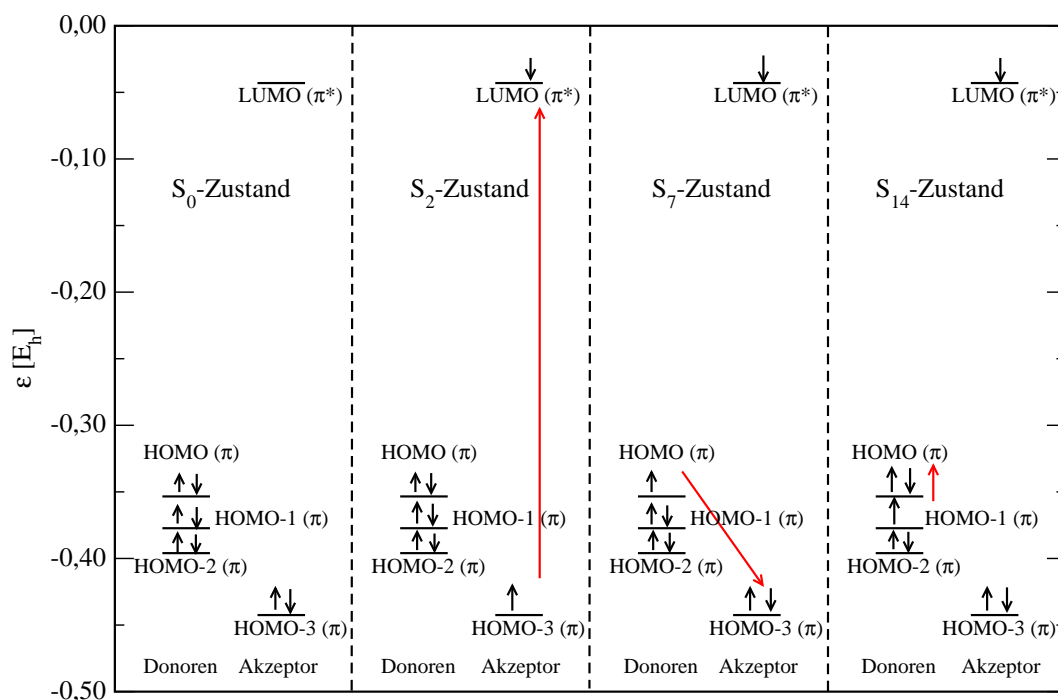


Abbildung 4.6: Gezeigt sind die dominanten Konfigurationen des elektronischen Grundzustandes und einiger angeregter Zustände im DDDA-System. Die beteiligten Orbitale sind in Tab. 4.8 dargestellt. Rote Pfeile geben eine Pulssequenz zur Erzeugung eines Charge-Transfer-Zielzustandes an.

Auch hier ist wieder eine gruppentheoretische Analyse der Pulspolarisationen möglich. Das DDDA-System hat C_{2v} -Symmetrie. Dabei transformiert bei der ersten Laseranregung das HOMO-3 wie A_1 und das LUMO wie B_1 . Das direkte Produkt ($A_1 \otimes B_1$) ist also B_1 . Die Koordinate, entlang der der Puls polarisiert sein muss, muss auch wie B_1 transformieren, damit das direkte Produkt ($B_1 \otimes B_1$) wie die totalsymmetrische Darstellung (A_1) transformiert und der Übergang erlaubt ist. Das ist nur bei einem z-polarisierten Puls der Fall. Bei der zweiten Teilanregung ($S_2 \rightarrow S_7$) transformieren das HOMO und das HOMO-3 beide wie A_1 , das direkte Produkt ist A_1 . Es muss also mit einem y-polarisierten Puls angeregt werden, weil die y-Koordinate wie A_1 transformiert. Bei der dritten Teilanregung ($S_7 \rightarrow S_{14}$) transformieren ebenfalls HOMO und HOMO-1 wie A_1 , folglich muss wieder mit einem y-polarisierten Puls angeregt werden.

x	0	1	2	3	4	...	7	...	14
0	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0002	0,0000		0,0000		0,0000
1	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0002	0,0086		0,0000		0,0000
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0191		0,0000		0,0000
3	-0,0002	-0,0002	0,0003	0,0000	0,0000		-0,0002		0,0000
4	0,0000	0,0086	0,0191	0,0000	0,0000		-0,0094		-0,0004
⋮									
7	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0002	-0,0094		0,0000		0,0000
⋮									
14	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0004		0,0000		0,0000
y	0	1	2	3	4	...	7	...	14
0	0,1220	0,0045	-0,0021	0,0000	0,0000		-0,0006		-0,0001
1	0,0045	2,8754	-3,6473	0,0000	0,0000		0,9615		0,0854
2	-0,0021	-3,6473	4,9857	0,0000	0,0000		-1,9688		-0,1054
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,1288	-0,0017		0,0000		0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0017	0,1283		0,0000		0,0000
⋮									
7	-0,0006	0,9615	-1,9688	0,0000	0,0000		15,1885		-2,9459
⋮									
14	-0,0001	0,0854	-0,1054	0,0000	0,0000		-2,9459		20,3210
z	0	1	2	3	4	...	7	...	14
0	-0,0009	-1,5153	-1,2835	0,0000	0,0000		-0,0982		-0,0214
1	-1,5153	-0,0066	0,0090	0,0000	0,0000		-0,0002		0,0007
2	-1,2835	0,0090	-0,0145	0,0000	0,0000		0,0002		0,0007
3	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0031	1,8389		0,0000		0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	1,8389	0,0013		0,0000		0,0000
⋮									
7	-0,0982	-0,0002	0,0002	0,0000	0,0000		-0,0216		0,0004
⋮									
14	-0,0214	0,0007	0,0007	0,0000	0,0000		0,0004		-0,0221

Tabelle 4.9: Aufgelistet sind die Dipolmomente $\mu_{ii,q}$ (Diagonalelemente) und Übergangsdipolmomente $\mu_{ij,q}$ (Nicht-Diagonalelemente) des DDDA-Systems entlang der kartesischen Koordinatenachsen. Fettgedruckte Werte spielen bei den Laseranregungen (Kap. 4.2.2) eine besonders große Rolle. Alle Angaben sind in ea_0 .

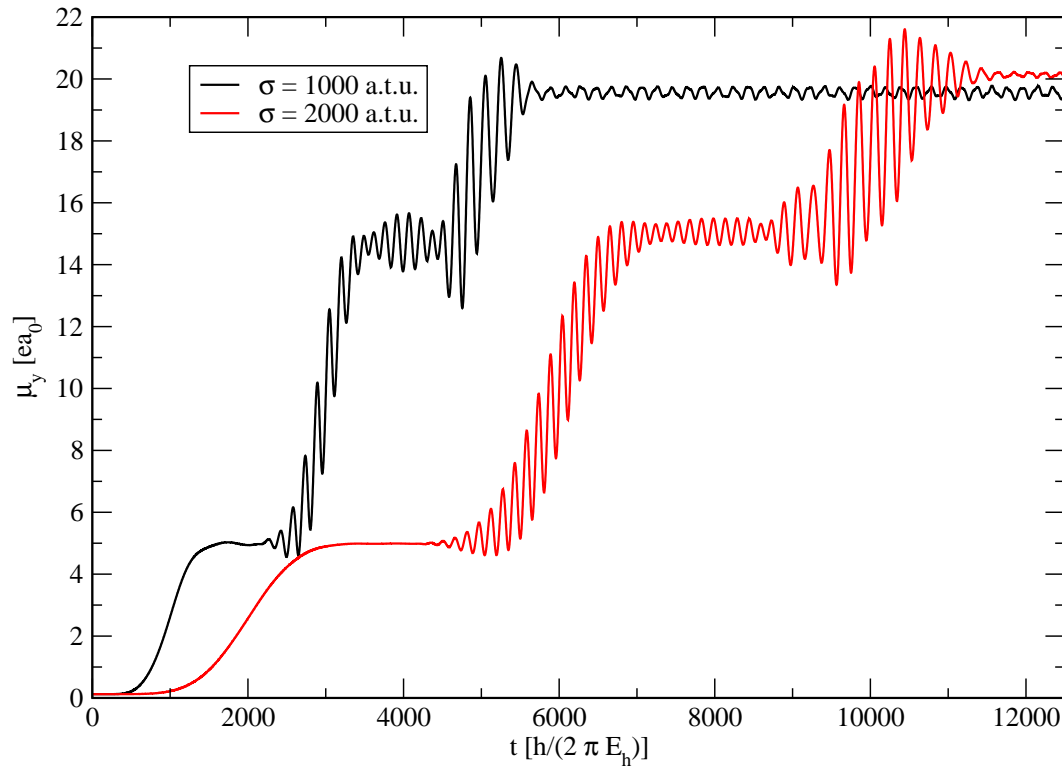
4.2.2 Anregung in den Charge-Transfer-Zielzustand S_{14} 

Abbildung 4.7: Dargestellt ist das Dipolmoment entlang der y-Achse bei zwei π -Pulssequenzen zur Anregung des Systems vom elektronischen Grundzustand in den S_{14} -Zustand. Für die Pulse wurden folgende Parameter verwendet: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma = t_{p1}$, $t_{pi} = t_{p1} + (2i - 2)\sigma$, $\omega_1 = 0,214 \frac{E_h}{\hbar}$, $\omega_2 = 0,041 \frac{E_h}{\hbar}$, $\omega_3 = 0,032 \frac{E_h}{\hbar}$, die Zeitschrittlänge beträgt $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$.

Das Ethen-Ethen-Ethen-Tetracyanoethen-System kann mittels einer π -Pulssequenz mit drei nichtüberlappenden Pulsen vom elektronischen Grundzustand über den S_2 - und S_7 -Zustand in den Charge-Transfer-Zustand (S_{14}) überführt werden. Das aus einer solchen Anregung resultierende Dipolmoment entlang der y-Achse ist in Abb. 4.7 gezeigt. Die dazugehörigen Pulsparameter sind in der Bildunterschrift zu finden. Dabei ist erkennbar, dass im Fall von π -Pulsen der Pulsbreite $2\sigma = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$ und von π -Pulsen der Pulsbreite $2\sigma = 4000 \frac{\hbar}{E_h}$ jeweils ein Wellenpaket erzeugt wird, das um einen Wert unterhalb des Dipolmoments des Zielzustandes oszilliert. Insbesondere bei dem längeren Puls ist jedoch die Population zum Zielzustand nahezu komplett, so dass in guter Näherung ein Elektronentransfer zum Akzeptor stattgefunden hat.

4.2.3 Anregung eines elektronischen Wellenpakets

Ähnlich wie für das DDA-System, kann auch für das DDDA-System eine Anregung eines Loch-Wellenpakets erfolgen. Dessen Dipolmoment ändert sich periodisch zwischen dem Wert für den elektronischen Grundzustand und dem Wert für einen vollständigen Transfer eines Elektrons vom Donormolekül, das vom Akzeptor am weitesten entfernt ist (D_3), auf den Akzeptor. Dazu wird wieder der im Abschnitt 4.1.3 eingeführte Algorithmus verwendet. Hier werden allerdings drei Slaterdeterminanten (jeweils vom HOMO-2, HOMO-1 und HOMO zum LUMO) linear kombiniert. Die Mulliken-Populationen der Startorbitale sind in Tab. 4.10 angegeben.

gemittelte Populationen			
Orbital	D_3 -Molekül	D_2 -Molekül	D_1 -Molekül
HOMO-2	0,057	0,250	0,683
HOMO-1	0,586	0,186	0,225
HOMO	0,357	0,563	0,079

Tabelle 4.10: Aufgelistet sind die mittleren Mulliken-Populationen der links aufgeführten Molekülorbitale an den C-C-Doppelbindungen der einzelnen Donoren. Die Werte wurden aus einer GAMESS-Rechnung (RHF/6-31G*) erhalten.

Analog zum Vorgehen in Kap. 4.1.3 wurden die Koeffizienten für die Linearkombination über die Lösung eines linearen Gleichungssystems erhalten. Die Koeffizienten betragen $D_{54}^{57} = 0,4008$ für das HOMO-2, $D_{55}^{57} = 0,5118$ für das HOMO-1 und $D_{56}^{57} = -0,7599$ für das HOMO. Für ein „ideales Wellenpaket“ gilt also anfänglich:

$$\Psi(0) = D_{54}^{57}\Psi_{54}^{57} + D_{55}^{57}\Psi_{55}^{57} + D_{56}^{57}\Psi_{56}^{57} \quad . \quad (4.5)$$

In der Eigenzustandsbasis sind im wesentlichen nur vier Zustände besetzt: Der S_1 -Zustand mit einer Population von 0,373, der S_2 -Zustand mit einer Population von 0,491, der S_7 -Zustand mit einer Population von 0,129 und der S_{14} -Zustand mit einer Population von 0,003, also:

$$\Psi(0) \approx C_1\Psi_{S_1} + C_2\Psi_{S_2} + C_7\Psi_{S_7} + C_{14}\Psi_{S_{14}} \quad . \quad (4.6)$$

Dieser Zielzustand kann mit einer Vier-Puls-Sequenz erzeugt werden: Ein π -Puls entlang der z-Achse polarisiert populierte den S_1 -Zustand vollständig. Von dort aus kann mit einem zweiten Puls (kein π -Puls) eine Besetzung des S_2 -Zustandes zu ca. 63 % erreicht werden.

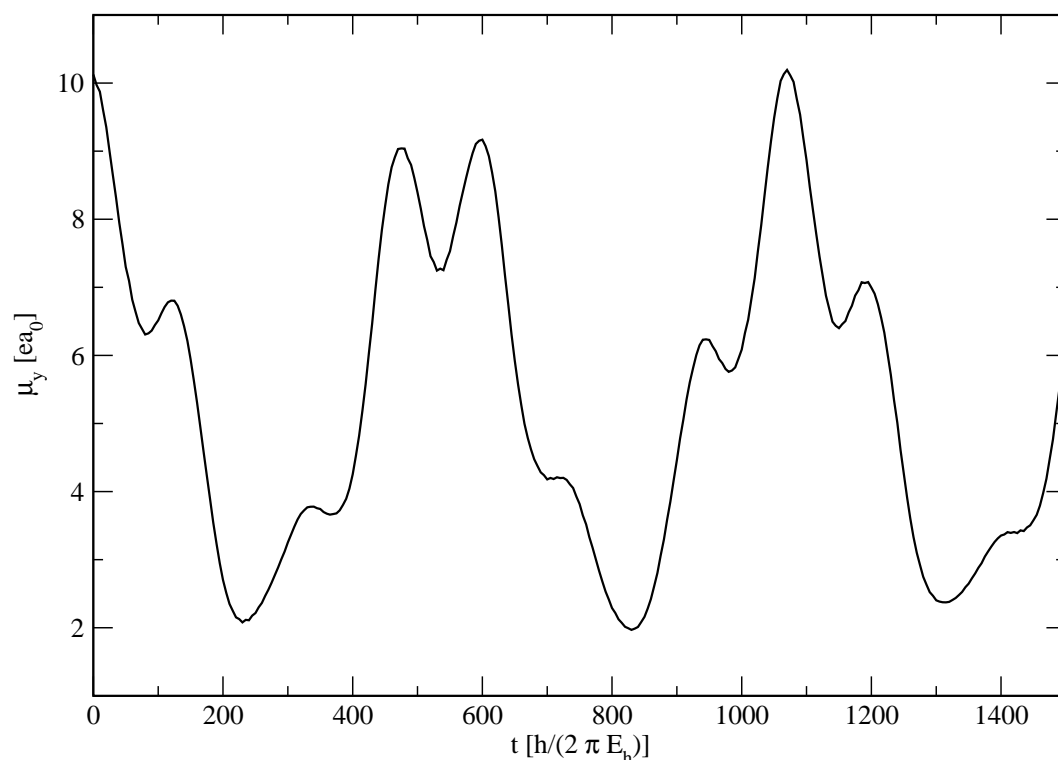


Abbildung 4.8: Dargestellt ist das Dipolmoment eines Wellenpakets, das beim Transfer eines Elektrons aus einem durch Linearkombination dreier Orbitale entstehenden Wellenpaket in das π^* -Orbital des Akzeptors erzeugt wird.

Ein dritter Puls führt dann zu einer Population des S_7 -Zustandes von ca. 14 %. Der vierte und letzte Puls soll noch eine Population von ca. 1 % im S_{14} -Zustand herbeiführen. Die Pulsparameter sind in der Bildunterschrift zu Abb. 4.9 aufgeführt.

In Abb. 4.8 ist das zeitabhängige Dipolmoment des idealen Zielwellenpakets dargestellt, was in Analogie zu Kap. 4.1.3 aus Gl. (4.5) erzeugt wurde. Dabei fällt wieder auf, dass das Dipolmoment in einem anderen Bereich oszilliert als erwartet. Das Ziel war eine Schwingung des Dipolmoments zwischen ca. $7,2 \text{ } ea_0$ (Elektronentransfer vom (inneren) D_1 -Molekül zum Akzeptor) und ca. $21,6 \text{ } ea_0$ (Elektronentransfer vom (äußeren) D_3 -Molekül zum Akzeptor). Das Dipolmoment variiert aber zwischen ca. $2,0 \text{ } ea_0$ und ca. $10,0 \text{ } ea_0$. Daraus kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass auch hier wieder ein kombiniertes Elektron-Loch-Wellenpaket, ein so genanntes exzitonisches Wellenpaket, generiert wurde.

Weiterhin ist in Abb. 4.10 die zeitliche Entwicklung des Dipolmoments aus Abb. 4.9 nach Abschalten des Lasers gezeigt, nun im Vergleich zu Abb. 4.8. Wieder ist zu erkennen, dass die Pulssequenz zu einer guten Nachbildung des idealen Zielwellenpaketes führt.

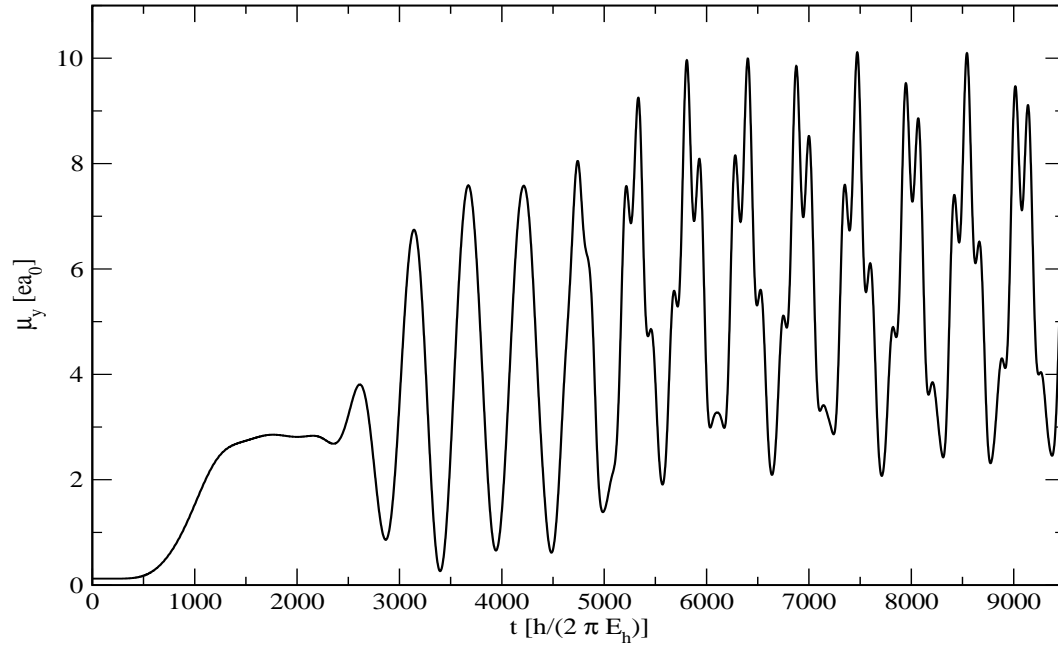


Abbildung 4.9: Dargestellt ist das Dipolmoment entlang der y-Achse für das DDDA-System während der Anregung durch vier aufeinanderfolgende Pulse. Die Pulsparameter sind: $t_{p1} = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = 1000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_1 = 0,202 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,1,z} = 0.002 \frac{E_h}{ea_0}$, $t_{p2} = 3000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_2 = 0.012 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,2,y} = 0.001 \frac{E_h}{ea_0}$, $t_{p3} = 5000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_3 = 0.041 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,3,y} = 0.001 \frac{E_h}{ea_0}$, $t_{p4} = 7000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_4 = 0.032 \frac{E_h}{\hbar}$, $f_{0,4,y} = 7.62 \times 10^{-5} \frac{E_h}{ea_0}$. Die Zeitschrittlänge beträgt $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$.

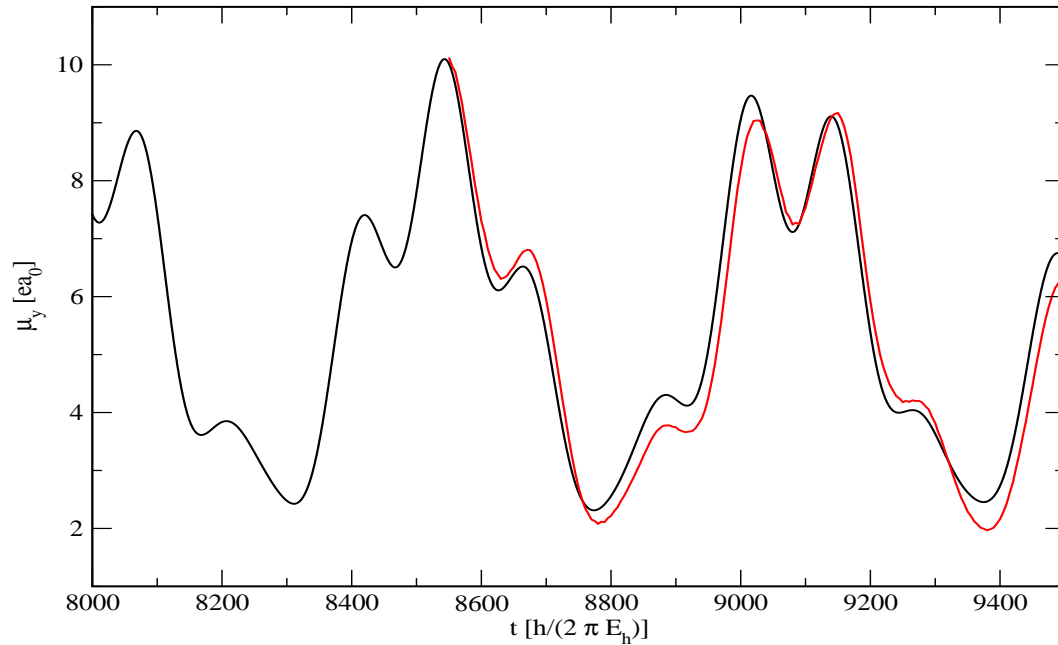


Abbildung 4.10: Gezeigt ist hier als schwarzer Graph das Dipolmoment entlang der y-Achse im Bereich von $t = 8000 \frac{\hbar}{E_h}$ (Laser aus) bis $t = 9500 \frac{\hbar}{E_h}$. Der rote Graph stellt das Dipolmoment des Zielwellenpakets nach Abb. 4.8 dar.

4.3 Das Ethen-Tetracyanoethen-Tetracyanoethen-System

Eine weitere Variante ist ein System mit einem Donor- und zwei Akzeptormolekülen (DAA). Dabei wurde zunächst in ähnlicher Weise wie bei den Systemen mehrerer Donoren und eines Akzeptors eine Geometrie festgelegt, an der dann die Energien und Dipolmomente des Systems in einer CIS-Rechnung bestimmt wurden. Dann wurde ein Zielzustand mit einem hohen Dipolmoment identifiziert, dieser sollte der Charge-Transfer-Zustand sein, bei dem ein Elektron vom Donor auf das A_2 -Molekül übertragen wird. Dabei wird die Nomenklatur $D - A_1 - A_2$ verwendet. Eine Laseranregung (mit einem oder mehreren π -Pulsen) wurde dann in einer TD-CIS-Rechnung simuliert und die Änderung des Dipolmomentes verfolgt.

4.3.1 Quantenchemische Charakterisierung

4.3.1.1 Geometrie

Die Geometrie des DAA-Systems musste auch hier fixiert werden. Wird nämlich eine Geometrieoptimierung mit der Hartree-Fock-Methode durchgeführt, so ist das Minimum eine Geometrie, bei der der Abstand der beiden Akzeptormoleküle voneinander möglichst groß ist. Dies erfolgt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung benachbarter Nitrilgruppen der beiden Akzeptormoleküle und der Repulsion zweier elektronenarmer (also partiell positiver) π -Bindungen. Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die zu einer Anziehung der beiden Akzeptoren führen würden, werden von der Hartree-Fock-Theorie nicht beschrieben.

Somit wurde die Molekülgeometrie des Akzeptors aus dem Donor-Akzeptor-System auf beide Akzeptormoleküle übertragen. Der Akzeptor-Akzeptor-Abstand wurde auf den Wert des Donor-Akzeptor-Abstandes gesetzt.

4.3.1.2 Energien und Dipolmomente

An der im vorigen Abschnitt festgelegten Geometrie wurden in einer CIS-Rechnung (mit dem Basissatz 6-31G*) die Energien des elektronischen Grundzustandes und aller angeregten Zustände bestimmt und im weiteren auch verwendet. Dazu wurden von 338 berechneten Molekülorbitalen die 22 mit der niedrigsten Energie als frozen core angenommen. Es ergeben sich also 13301 Configuration State Functions. Einige der berechneten

Energien sind in Tab. 4.11 aufgeführt.

Der S_2 -Zustand wird vom HOMO-LUMO-Übergang dominiert. In Systemen dieser Größe entspricht der HOMO-LUMO-Übergang allerdings dem Donor-Akzeptor-Übergang mit der niedrigsten Anregungsenergie (also hier vom Donor- auf das A_1 -Molekül). Daher wird der S_2 -Zustand nicht der Zielzustand mit dem langreichweitigsten Charge-Transfer sein. Eine genauere Einschätzung ist erst mit Hilfe der Dipol- und Übergangsdipolmomente in der Tab. 4.13 möglich. Darin ist sichtbar, dass ein höheres Dipolmoment als im S_2 -Zustand im S_{18} -Zustand vorliegt. Auch dort ist kein Transfer eines ganzen Elektrons von D auf A_2 zu erwarten, da der Wert des Dipolmoments ($11,3206\ e a_0$) unter dem Wert bleibt, der für einen vollständigen Elektronentransfer erwartet wird (ca. $14\ e a_0$). Die Mulliken-Ladungen bestätigen diese Interpretation (siehe Tab. 4.12). Die Mulliken-Ladungen der einzelnen Moleküle zeigen auch, dass es neben dem S_2 -Zustand und dem S_{18} -Zustand weitere Zustände mit Charge-Transfer-Charakter gibt, nämlich S_1 und S_3 .

		Anregungs-			
n	CIS-Energie	energie	Dominanter Übergang (MOs)		Anregungstyp
0	-967,8609 E_h				
1	-967,6648 E_h	0,1961 E_h	71 \rightarrow 73	HOMO-1 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
2	-967,6515 E_h	0,2094 E_h	72 \rightarrow 73	HOMO \rightarrow LUMO	Donor \rightarrow Akzeptor
3	-967,6451 E_h	0,2158 E_h	70 \rightarrow 73	HOMO-2 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
4	-967,6337 E_h	0,2272 E_h	68 \rightarrow 73	HOMO-4 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
5	-967,6312 E_h	0,2297 E_h	67 \rightarrow 73	HOMO-5 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
6	-967,6204 E_h	0,2405 E_h	64 \rightarrow 73	HOMO-8 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
7	-967,6193 E_h	0,2416 E_h	58 \rightarrow 73	HOMO-14 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
8	-967,6190 E_h	0,2419 E_h	63 \rightarrow 73	HOMO-9 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
9	-967,6189 E_h	0,2420 E_h	61 \rightarrow 73	HOMO-11 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
10	-967,6172 E_h	0,2437 E_h	60 \rightarrow 73	HOMO-12 \rightarrow LUMO	Akzeptor \rightarrow Akzeptor
:					
18	-967,5894 E_h	0,2715 E_h	72 \rightarrow 74	HOMO \rightarrow LUMO+1	Donor \rightarrow Akzeptor

Tabelle 4.11: Aufgelistet sind die CIS-Energien (6-31G*) des elektronischen Grundzustandes und der angeregten Zustände, sowie die dominanten Übergänge für das DAA-System. Gezeigt sind die dominant beteiligten Orbitale (HOMO ist MO Nr. 72, LUMO ist MO Nr. 73), sowie der Anregungstyp.

Molekül	S_0 -Zustand	S_1 -Zustand	S_2 -Zustand	S_3 -Zustand	S_{18} -Zustand
Donor	+ 0,003 e	+ 0,110 e	+ 0,579 e	+ 0,297 e	+ 0,605 e
A_1 -Molekül	− 0,003 e	− 0,102 e	− 0,570 e	− 0,289 e	+ 0,351 e
A_2 -Molekül	± 0,000 e	− 0,008 e	− 0,009 e	− 0,008 e	− 0,956 e

Tabelle 4.12: Gezeigt sind die Mulliken-Ladungen der einzelnen Moleküle des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems im elektronischen Grundzustand und in einigen angeregten Singulett-Zuständen. Die Werte wurden im Rahmen einer CIS/6-31G*-Rechnung mit dem Programmpaket GAUSSIAN [49] erhalten.

x	0	1	2	3	4	...	18
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010		0,0000
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0005		0,0000
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0005		0,0000
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0004		0,0000
4	0,0010	-0,0005	-0,0005	-0,0004	0,0000		0,0001
⋮							
18	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001		0,0000
y	0	1	2	3	4	...	18
0	0,0701	-0,0022	0,0048	-0,0003	0,0000		0,0002
1	-0,0022	0,8851	-1,8181	1,2638	0,0000		0,9151
2	0,0048	-1,8181	4,2491	3,0294	0,0000		-0,3404
3	-0,0003	1,2638	3,0294	2,2435	0,0000		-0,4578
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1132		0,0000
⋮							
18	0,0002	0,9151	-0,3404	-0,4578	0,0000		11,3204
z	0	1	2	3	4	...	18
0	-0,0270	0,4498	-1,3226	2,3149	0,0000		0,0371
1	0,4498	-0,0317	-0,0001	0,0073	0,0000		-0,0014
2	-1,3226	-0,0001	-0,0439	-0,0041	0,0000		0,0022
3	2,3149	0,0073	-0,0041	-0,0385	0,0000		0,0003
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0200		0,0000
⋮							
18	0,0371	-0,0014	0,0022	0,0003	0,0000		-0,0554

Tabelle 4.13: Aufgelistet sind die Dipolmomente $\mu_{ii,q}$ (Diagonalelemente) und Übergangsdipolmomente $\mu_{ij,q}$ (Nicht-Diagonalelemente) des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems entlang der drei kartesischen Koordinatenachsen. Alle Angaben sind in ea_0 .

4.3.2 Anregung in den Charge-Transfer-Zielzustand S_{18}

Da das Übergangsdipolmoment für den Übergang vom elektronischen Grundzustand in den Zielzustand (S_{18}) nur sehr klein ist, ist eine Direktanregung mittels eines π -Pulses aussichtslos. Mehr Erfolg verspricht eine π -Pulssequenz bestehend aus zwei Pulsen, bei der zunächst mittels eines π -Pulses entlang der z-Achse der S_3 -Zustand vollständig besetzt wird. Aus diesem Zustand heraus kann mit Hilfe eines weiteren π -Pulses entlang der y-Achse der Zielzustand populierte werden. Die Pulsparameter sind in der Bildunterschrift zu Abb. 4.11 aufgeführt. Das resultierende Dipolmoment entlang der y-Achse ist in Abb. 4.11 oben dargestellt. Dabei wird festgestellt, dass das Dipolmoment für den S_{18} -Zustand einen Wert von $11,3204 ea_0$ nicht erreicht, sondern ein Wellenpaket gebildet wird. In der Abb. 4.11 unten ist der Grund zu erkennen: Der Zielzustand ist am Ende der Pulssequenz nur zu 76 % populierte. Vom Rest befinden sich ca. 23 % im Zwischenzustand S_3 und 1 % im elektronischen Grundzustand. Der zweite π -Puls müsste also länger gewählt werden, damit höhere Populationen im Zielzustand erreicht werden. Der erste Puls hingegen muss nicht geändert werden, da der Übergangszustand zur Zeit $t = t_p + \sigma$ bereits eine Population von ca. 99 % aufweist.

Auch im Fall des DAA-Systems kann zur Erläuterung der Polarisierungen eine gruppentheoretische Analyse durchgeführt werden. Das DAA-System besitzt C_{2v} -Symmetrie. Bei der ersten Teilanregung ($S_0 \rightarrow S_3$, dominiert von $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$) transformiert das HOMO-2 wie A_1 , das LUMO wie B_1 . Das direkte Produkt ($A_1 \otimes B_1$) ist also B_1 . Damit müsste ein Puls entlang einer Achse polarisiert sein, die wie B_1 transformiert, damit das Produkt ($B_1 \otimes B_1$) wie die totalsymmetrische Darstellung (A_1) transformiert und der Übergang erlaubt ist. Laut der Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v} (Tab. 3.10) kann das nur die z-Achse sein. Bei der zweiten Teilanregung ($S_3 \rightarrow S_{18}$) finden simultan zwei Übergänge statt: einmal vom HOMO in das HOMO-2 und einmal vom LUMO in das LUMO+1. Das HOMO und das HOMO-2 transformieren beide wie A_1 , das LUMO und das LUMO+1 beide wie B_1 . Die direkten Produkte ($A_1 \otimes A_1$, $B_1 \otimes B_1$) ergeben jeweils A_1 . Der Puls muss also y-polarisiert sein, da die Koordinate y wie A_1 transformiert.

Bei einer Anregung vom S_0 -Zustand in den S_{18} -Zustand über den S_3 -Zustand findet auch hier zunächst ein π - π^* -Übergang im Akzeptor statt. Durch den zweiten Puls wird allerdings simultan ein π - π -Übergang vom Donor zum Akzeptor und ein π^* - π^* -Übergang zwischen den Akzeptoren ausgelöst (Abb. 4.12 und Tab. 4.14).

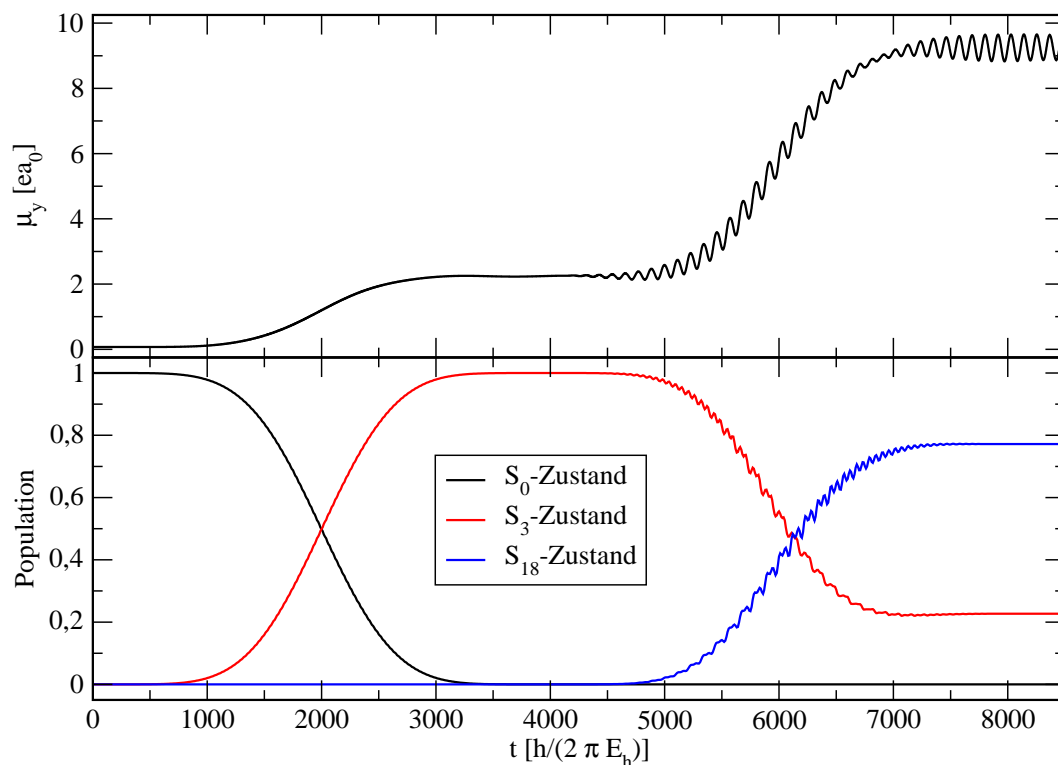


Abbildung 4.11: Dargestellt ist im oberen Bild das resultierende Dipolmoment entlang der y-Achse bei Anregung des Ethen-Tetracyanoethen-Tetracyanoethen-Systems mit einer π -Pulssequenz aus zwei Pulsen. Im unteren Bild ist die Entwicklung der Populationen des elektronischen Grundzustandes ($P(S_0)$), des Zwischenzustandes ($P(S_3)$) und des Zielzustandes ($P(S_{18})$) zu erkennen. Die Pulsparameter wurden folgendermaßen gewählt: $\sigma_1 = \sigma_2 = t_{p1} = 2000 \frac{\hbar}{E_h}$, $t_{p2} = 6000 \frac{\hbar}{E_h}$, $\omega_1 = 0.216 \frac{E_h}{\hbar}$, $\omega_2 = 0.056 \frac{E_h}{\hbar}$. Die Zeitschrittlänge beträgt $\Delta t = 0,10 \frac{\hbar}{E_h}$.

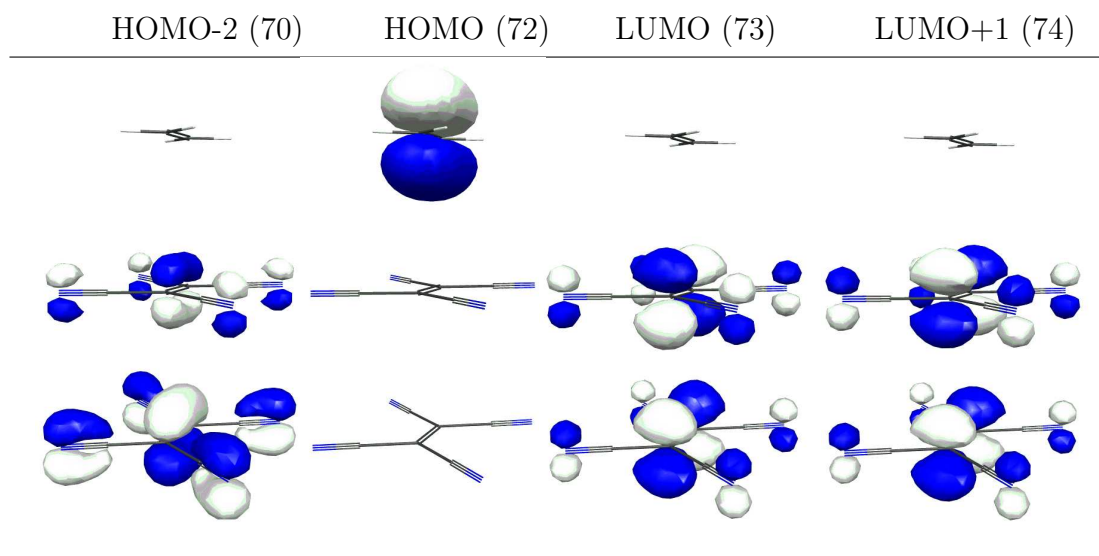


Tabelle 4.14: Gezeigt sind einige der in Abb. 4.12 erwähnten Orbitale für das DAA-System.

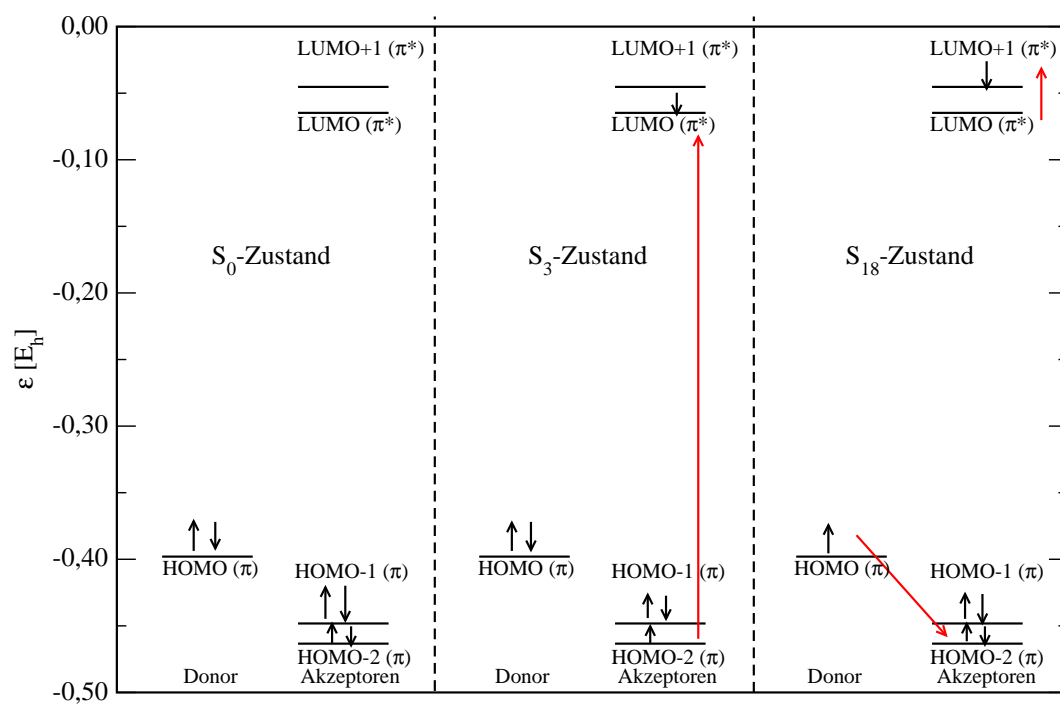


Abbildung 4.12: Dargestellt sind die Konfigurationen des elektronischen Grundzustandes und einiger angeregter Zustände für das DAA-System. Die dabei beteiligten Orbitale werden in Tab. 4.14 gezeigt. Rote Pfeile geben eine Pulssequenz zur Erzeugung eines Charge-Transfer-Zielzustandes an.

Kapitel 5

Berechnung der elektronischen Response-Eigenschaften von Wasser mit TD-CI-Methoden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von TD-CIS-, TD-CIS(D)- und TD-CISD-Rechnungen am Wassermolekül dargestellt und diskutiert. Als Moleküleigenschaften sind dabei das Dipolmoment, die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors sowie der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung von besonderem Interesse, die aus den explizit zeitabhängigen Rechnungen bestimmt werden sollen. Durch den Vergleich mit experimentellen Werten kann somit die Zuverlässigkeit der verschiedenen TD-CI-Methoden bzw. der verschiedenen Basissätze zur Berechnung von zeitabhängigen Antwortfunktionen des Dipolmoments in Laserfeldern eingeschätzt werden.

Im Folgenden wird die Achse, die durch den Molekülschwerpunkt und das Sauerstoffatom verläuft, als z-Achse definiert. Die y-Achse verläuft durch die beiden Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen, und die x-Achse verläuft senkrecht zur Molekülebene (Abb. 5.1). Für die Geometrie wurden die in Tab. 5.1 aufgeführten Parameter verwendet.

Parameter	Wert
r (O-H)	1,808 a_0
ϕ (H-O-H)	104,5 °

Tabelle 5.1: Aufgelistet sind die Parameter der Wassergeometrie.

In den folgenden Abschnitten werden die Elemente des Polarisierbarkeitstensors jeweils nach beiden in Kap. 2.2.5 genannten Methoden bestimmt, also graphische Auftragung

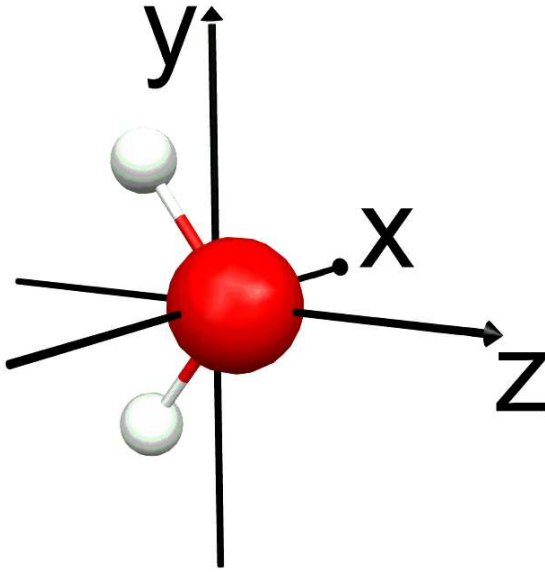


Abbildung 5.1: Dargestellt ist die Lage des Wassermoleküls im Raum.

des induzierten Dipolmoments gegen die Feldstärke oder Abschätzung über Gl. (2.77). Die Werte für die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung werden nur durch graphische Approximation gewonnen. Ein Beispiel für eine graphische Approximation ist in Abb. 5.2 gezeigt. Dort wird die Anpassung einer Parabel an eine berechnete Kennlinie (TD-CIS, cc-pVDZ, $\omega = 0,03675 \frac{E_h}{h}$, $f_{0,x} = 0,0500 \frac{E_h}{ea_0}$) gezeigt. Dabei ist das Dipolmoment in z-Richtung gegen das elektrische Laserfeld in x-Richtung aufgetragen. Es sollte sich nach Gl. (2.71) näherungsweise ein Polynom der allgemeinen Form $\mu_z = \mu_{0,z} + \alpha_{zx} F_x + \frac{1}{2} \beta_{zxx} F_x^2$ ergeben. Dieses Polynom wird tatsächlich erhalten. Es ergeben sich folgende Werte: $\mu_{0,z} = 0,80937 ea_0$, $\alpha_{zx} = 0$, $\beta_{zxx} = 3,509 \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 a_0^5}{e}$. Hier ist $\mu_{0,z}$ das permanente Dipolmoment, die beiden weiteren Terme sind induzierte Dipolmomente.

5.1 Bestimmung mit der TD-CIS-Methode

Für das Wassermolekül wurde zunächst eine Hartree-Fock-Rechnung (Basissätze: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ [55]) mit Hilfe des GAMESS-Paketes [52] durchgeführt. Die Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale aus dem GAMESS-Paket wurden für CIS-Rechnungen verwendet, und deren Ergebnisse wiederum für TD-CIS-Rechnungen genutzt. Bei den CIS-Rechnungen wurden alle Molekülorbitale außer demjenigen mit der niedrigsten Energie, also das dem 1s-Atomorbital des Sauerstoffs (als frozen core) entspricht, und einigen hochenergetischen Molekülorbitalen (als frozen virtual) verwandt (für aktive MOs, siehe Tab. 5.2). Für die Laseranregung wurden Pulse

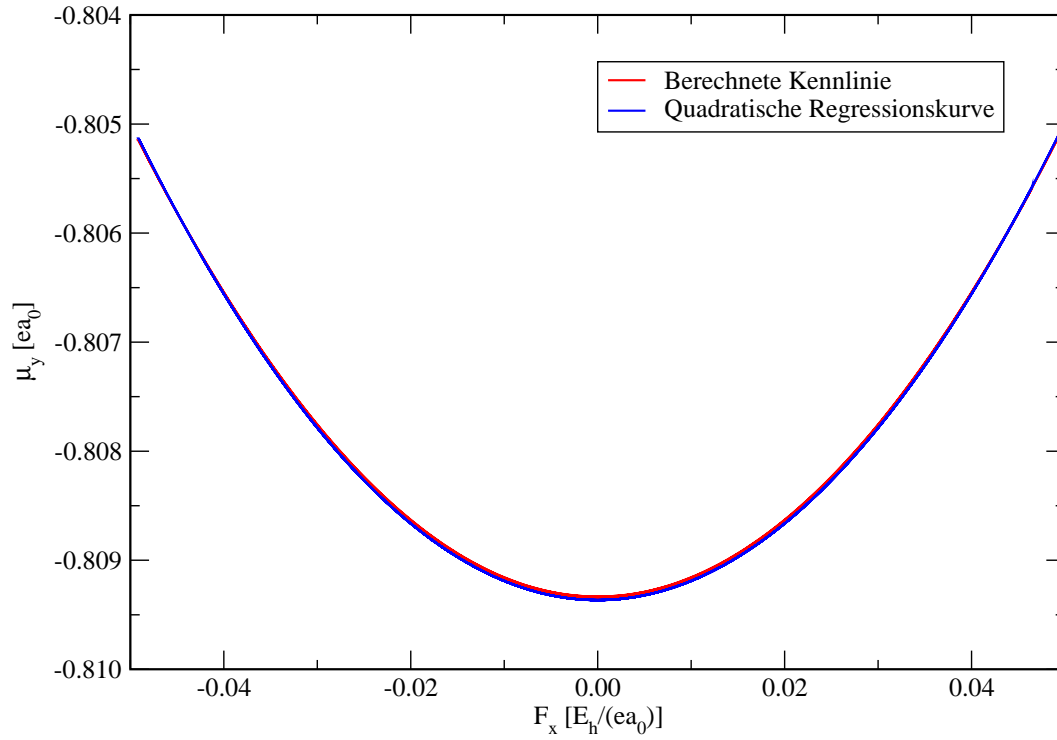


Abbildung 5.2: Gezeigt ist die Bestimmung von Komponenten des permanenten Dipolmoments, des Polarisierbarkeitstensors und der Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung mit der graphischen Methode.

nach den Gleichungen (2.60) - (2.61) verwendet. Die Full Width at Half Maximum σ liegt bei $1000 \frac{\hbar}{E_h}$, das Amplitudenmaximum des elektrischen Feldes f_0 bei $0,0500 \frac{E_h}{ea_0}$ und die eingestrahlte Frequenz ω bei $0,03675 \frac{E_h}{\hbar}$ [21]. Diese Frequenz liegt damit deutlich unter der Übergangsfrequenz zum S_1 -Zustand, die bei $0,319784 \frac{E_h}{\hbar}$ liegt - es liegt ein nichtresonanter Fall vor. Mit diesen Pulsparametern wurden jeweils Pulse in x-, y-, z-Richtung erzeugt, und das entstehende Dipolmoment verfolgt. Für die Berechnung der Hyperpolarisierbarkeiten wurden mit diesen Pulsparametern simultane Pulse, also je zwei entlang zweier kartesischer Koordinatenachsen polarisierte Pulse, verwendet. Durch Anwendung von x- und y-polarisierten Feldern F_x und F_y kann man aus μ_z dann z.B. β_{zxy} gewinnen.

In Tab. 5.2 sind mit diesem Verfahren berechnete permanente Dipolmomente und Polarisierbarkeitselemente gezeigt. Letztere wurden aus Gl. (2.77) gewonnen, also unter der Annahme, dass Hyperpolarisierbarkeiten keine Rolle spielen.

Bei den Werten für das permanente Dipolmoment des Grundzustandes in Tab. 5.2 zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Das Dipolmoment zeigt das negative Zentrum eher am Sauerstoff lokalisiert und liegt in der richtigen Größenordnung (ca. $-0,7 ea_0 \dots -0,8 ea_0$). Weiterhin ist auch zu erkennen, dass sich die Werte sowohl für das

Basissatz	MOs	aktive MOs	CSFs	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\mu_{0,z}$
cc-pVDZ	25	23	77	3,29	7,79	6,20	-0.8094
cc-pVTZ	65	57	213	5,94	9,24	8,24	-0,7983
cc-pVQZ	140	114	441	7,32	9,91	9,31	-0,7879
aug-cc-pVDZ	43	40	145	8,49	10,47	9,96	-0,7853
aug-cc-pVTZ	105	90	345	9,18	10,65	10,59	-0,7775
aug-cc-pVQZ	215	171	669	9,51	10,68	10,78	-0,7784
Experiment[56, 57]				9,55	10,31	9,91	-0,7268

Tabelle 5.2: Aufgelistet sind die Werte für das permanente Dipolmoment entlang der z-Achse $\mu_{0,z}$ in ea_0 und für die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors α in Einheiten von $4\pi\epsilon_0a_0^3$, berechnet für unterschiedliche Basissätze mit TD-CIS. Zur Bestimmung wurde die Gl. (2.77) verwendet. Der Wert für das permanente Dipolmoment $\mu_{0,z}$ wurde dem Ergebnis einer Hartree-Fock-Rechnung entnommen.

Dipolmoment als auch für die Polarisierbarkeit mit besserem Basissatz dem experimentellen Wert annähern, wobei zur Berechnung der Polarisierbarkeit mit TD-CI-Methoden sehr große Basisätze benötigt werden. Allerdings sind die Werte für die Polarisierbarkeit (insbesondere α_{yy} und α_{zz}) mit dem Basisätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ höher als die experimentellen Werte. Das kann daran liegen, dass das eingestrahlte elektrische Feld schon so stark ist, dass Hyperpolarisierbarkeiten eine Rolle spielen, was mit Hilfe der graphischen Approximation mit dem Programm gnuplot ermittelt werden kann.

Die graphische Approximation wurde in Tab. 5.3 angewandt. Aus der Tabelle ist erkennbar, dass bei der verwendeten Laserfeldstärke tatsächlich die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung eine Rolle spielt. Dies führt zu veränderten Werten der Polarisierbarkeit als in Tab. 5.2. Der Unterschied kann fast null sein (siehe α_{xx} oder α_{yy} für die Basisätze cc-pVDZ und cc-pVTZ), oder mit besseren Basissatz auf ca. $0,8 \cdot 4\pi\epsilon_0a_0^3$ (8 % des experimentellen Wertes) für das Element α_{zz} (aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ) anwachsen. Die Werte für die mittlere Hyperpolarisierbarkeit $\bar{\beta}$ sind allerdings - verglichen mit dem experimentellen Wert - etwas zu hoch. Die Polarisierbarkeiten sind bei den α_{xx} - und α_{yy} -Werten vergleichbar mit den Werten, die nach Gl. (2.77) berechnet wurden. Bei den α_{zz} -Werten sind die Regressionswerte erwartungsgemäß kleiner als die berechneten Werte, da vor allem hier die Hyperpolarisierbarkeiten das Ergebnis aus Tab. 5.2 verfälschen.

Eine Abweichung der berechneten Elemente des Polarisierbarkeits- α und Hyperpo-

larisierbarkeitstensors β vom jeweiligen experimentellen Wert kann durch die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit bzw. Hyperpolarisierbarkeit verursacht werden. Für allgemeine periodische Felder müssen eigentlich die Gl. (2.73) - (2.76) verwendet werden. Nur für Felder mit sehr kleinen Amplituden kann die hier verwendete Gl. (2.71) näherungsweise gelten, so dass sich daraus eine Fehlerquelle ergibt.

Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich durch die Beschränkung auf Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung. Auch höhere Hyperpolarisierbarkeiten (z.B. zweiter Ordnung γ usw.) können hier eine Rolle spielen und die Ergebnisse verfälschen.

Auch eine Anregung in höhere Niveaus kann im Rahmen einer Laseranregung stattgefunden haben. Dies ist jedoch aufgrund der verwendeten Frequenz unwahrscheinlich.

Basissatz	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\beta}$	β_{zxx}	β_{zyy}	β_{zzz}
cc-pVDZ	3,295	7,796	5,771	25,95	3,509	22,35	17,39
cc-pVTZ	5,956	9,259	7,782	26,10	4,831	19,92	18,53
cc-pVQZ	7,307	9,919	8,780	26,56	5,418	18,75	20,10
aug-cc-pVDZ	8,327	10,46	9,384	25,53	4,974	19,01	18,57
aug-cc-pVTZ	8,905	10,61	9,813	28,93	7,156	17,44	23,62
aug-cc-pVQZ	9,093	10,63	9,928	28,86	7,513	16,09	24,50
Experiment[56, 58]	9,55	10,31	9,91	22,0			

Tabelle 5.3: Aufgelistet sind die Werte für die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors α in Einheiten von $4\pi\epsilon_0 a_0^3$ und der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β in Einheiten von $\frac{(4\pi\epsilon_0)^2 a_0^5}{e}$, berechnet für unterschiedliche Basissätze und mit TD-CIS. Die Werte wurden mittels Approximation eines Polynoms zweiter Ordnung an die entsprechende Kennlinie als Regressionsparameter erhalten (graphische Methode, siehe Abb. 5.2). Alle nicht aufgelisteten Elemente sind per Symmetrie oder numerisch null.

5.2 Bestimmung mit der TD-CIS(D)-Methode

Für die TD-CIS(D)-Rechnungen sind sowohl die Vorgehensweise als auch die Laserparameter analog zu den TD-CIS-Rechnungen (Abschnitt 5.1). Auch hier werden zunächst für alle verwendeten Basissätze alle Polarisierbarkeitselemente mittels Gl. (2.77) bestimmt und dann mit Hilfe einer Polynomregression die Polarisierbarkeiten überprüft und Hyperpolarisierbarkeiten bestimmt. Die Anzahl der Basisfunktionen, der aktiven Molekülorbi-

tale und der Configuration State Functions entsprechen den Werten in Tab. 5.2.

Basissatz	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
cc-pVDZ	3,45	8,03	6,59
cc-pVTZ	6,27	9,51	9,02
cc-pVQZ	7,88	10,43	10,21
aug-cc-pVDZ	9,71	11,35	11,41
aug-cc-pVTZ	10,79	11,59	12,06
aug-cc-pVQZ	11,50	11,59	12,43
Experiment[56]	9,55	10,31	9,91

Tabelle 5.4: Aufgelistet sind die Werte für die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors α in Einheiten von $4\pi\epsilon_0 a_0^3$, berechnet für unterschiedliche Basissätze mit TD-CIS(D). Zur Bestimmung wurde die Gl. (2.77) verwendet.

Basissatz	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\beta}$	β_{zxx}	β_{zyy}	β_{zzz}
cc-pVDZ	3,459	8,037	6,066	29,89	4,495	24,66	20,66
cc-pVTZ	6,285	9,522	8,442	31,58	6,978	22,78	22,88
cc-pVQZ	7,863	10,45	9,507	33,15	7,582	21,84	25,83
aug-cc-pVDZ	9,371	11,33	10,53	36,36	7,952	25,49	27,16
aug-cc-pVTZ	10,19	11,52	10,91	38,82	11,21	22,83	30,66
aug-cc-pVQZ	10,47	11,52	11,09	38,82	11,62	20,83	32,25
Experiment[56, 58]	9,55	10,31	9,91	22,0			

Tabelle 5.5: Aufgelistet sind die Werte für die Matrixelemente des Polarisierbarkeit α in Einheiten von $4\pi\epsilon_0 a_0^3$ und der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β in Einheiten von $\frac{(4\pi\epsilon_0)^2 a_0^5}{e}$, berechnet für unterschiedliche Basissätze mit TD-CIS(D). Die Werte wurden mittels Approximation eines Polynoms zweiter Ordnung an die entsprechende Kennlinie als Regressionsparameter erhalten. Alle nicht aufgeführten Elemente sind per Symmetrie oder numerisch null.

Aus Tab. 5.4 wird deutlich, dass die Werte für die Polarisierbarkeitselemente im Vergleich zu den für TD-CIS erhaltenen Werten alle etwas steigen. Alle weiteren Tendenzen entsprechen denen für die TD-CIS-Rechnungen.

Auch in der Tab. 5.5, wo die graphische Methode angewendet wird, ist die Tendenz steigender Werte für die Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung sichtbar.

Auffällig sind hier die deutlich zu hohen Hyperpolarisierbarkeiten (das 1,5- bis 2-fache des experimentellen Wertes). Dieser Fehler kann von der fehlenden Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeiten stammen, sowie von der Vernachlässigung höherer Hyperpolarisierbarkeiten.

5.3 Bestimmung mit der TD-CISD-Methode

Auch hier sind die Laserparameter dieselben wie bei den TD-CIS- und TD-CIS(D)-Rechnungen. Allerdings wurden hier nur die elektronischen Eigenschaften für die Basissätze cc-pVDZ, cc-pVTZ und aug-cc-pVDZ berechnet. Bessere Basissätze hatten zu hohe Hardwareanforderungen und waren daher nicht durchführbar.

Basissatz	MOs	aktive MOs	CSFs	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\mu_{z,0}$
cc-pVDZ	25	23	3003	2,69	5,95	4,57	-0,7749
cc-pVTZ	65	57	22791	4,64	6,77	5,87	-0,7603
aug-cc-pVDZ	43	40	10585	7,02	8,15	7,49	-0,7389
Experiment[56, 57]				9,55	10,31	9,91	-0,7268

Tabelle 5.6: Gezeigt sind die von null verschiedenen Werte für das permanente Dipolmoment entlang der z-Achse $\mu_{0,z}$ in Einheiten von ea_0 und für die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors α in Einheiten von $4\pi\epsilon_0 a_0^3$, berechnet für unterschiedliche Basissätze mit TD-CISD. Zur Bestimmung der Polarisierbarkeit wurde die Gl. (2.77) verwendet, der Wert für das permanente Dipolmoment wurde als Ergebnis einer CISD-Rechnung erhalten.

Aus der Tab. 5.6 wird deutlich, dass die Hinzunahme von Doppelanregungen in die Berechnung zu deutlich fallenden Werten bei der Polarisierbarkeit führt. Auch nähert sich das permanente Dipolmoment weiter dem experimentellen Wert an. Für das Basissatzlimit können daher bei der TD-CISD-Rechnung Werte erwartet werden, die sehr nahe an den experimentellen Werten liegen können.

In der Tab. 5.7 ist sichtbar, dass die Werte für die Hyperpolarisierbarkeitselemente nicht dem Trend zu besseren Werten folgen. Die Werte verkleinern sich zwar im Vergleich zu den TD-CIS- und TD-CIS(D)-Rechnungen. Für das Basissatzlimit dürfte die mittlere Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung $\bar{\beta}$ allerdings nur bei rund einem Viertel des experimentellen Wertes liegen, da sich der Wert mit besserem Basissatz verringert.

Basissatz	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\beta}$	β_{zxx}	β_{zyy}	β_{zzz}
cc-pVDZ	2,686	5,926	4,401	11,34	1,307	11,32	6,268
cc-pVTZ	4,634	6,768	5,736	8,158	1,012	8,347	4,237
aug-cc-pVDZ	6,897	8,092	7,356	6,413	0,1709	8,636	1,881
Experiment[56, 58]	9,55	10,31	9,91	22,0			

Tabelle 5.7: Aufgelistet sind die von null verschiedenen Werte für die Matrixelemente des Polarisierbarkeit α in Einheiten von $4\pi\epsilon_0 a_0^3$ und der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β in Einheiten von $\frac{(4\pi\epsilon_0)^2 a_0^5}{e}$, berechnet für unterschiedliche Basissätze und TD-CISD. Die Werte wurden mittels Approximation eines Polynoms zweiter Ordnung an die entsprechende Kennlinie als Regressionsparameter erhalten.

Für genauere Informationen zur Hyperpolarisierbarkeit müssen also weitere Anregungen (Dreifach-, Vierfchanregungen etc.) mit in die Rechnung einbezogen werden.

Eine mögliche Fehlerquelle kann in der genaueren Beschreibung von Hyperpolarisierbarkeiten höherer Ordnung durch die TD-CISD-Methode liegen. Diese wurden hier nicht berechnet, können aber bei der Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung durchaus für größere Fehler sorgen. Ein weiterer Fehler, der auch hier auftreten kann, ist die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit, die im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt wurde. Eine Anregung in höhere elektronische Niveaus ist aufgrund der geringen Laserfrequenz unwahrscheinlich.

Im allgemeinen sind TD-CI-Methoden zur Erlangung der Werte zeitabhängiger Antwortfunktionen (hier: Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung) für beliebige weitabhängige Störungen gut geeignet. Im Falle einer quasistationären Störung zeigen die Werte z.T. eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Daher sollten sie auch zur Berechnung ähnlicher Größen (Dipolmoment und Ortserwartungswert der Elektronenwellenfunktion) bei größeren Systemen eingesetzt werden können.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe von explizit zeitabhängigen Methoden quantendynamische Rechnungen durchgeführt. Zeitabhängige Methoden bieten gegenüber zeitunabhängigen Methoden einen entscheidenden Vorteil. Es können beliebige Laserfelder (mit entsprechend beliebiger Form und Frequenz) eingesetzt werden, um daraus den molekularen Response zu berechnen. Zudem haben die hier verwendeten TD-CI-Methoden gegenüber TD-DFT-Methoden den Vorteil, dass sie systematisch verbesserbar sind (durch Hinzunahme höherer Anregungen). Außerdem kann ein Charge Transfer im Gegensatz zu TD-CI mit gängigen TD-DFT-Methoden nicht behandelt werden.

Zunächst wurden für ein einfaches Donor-Akzeptor-System (Ethen-Tetracyanoethen) im Rahmen einer CIS-Rechnung die angeregten Singulett-Zustände mit ihren Energien und Dipolmomente berechnet. Über diese Rechnung konnten danach Charge-Transfer-Zustände ermittelt werden, von denen derjenige mit dem höchsten Dipolmoment als Zielzustand definiert wurde. Eine Anregung in diesen Zielzustand war beim Ethen-Tetracyanoethen-System sowohl direkt, d.h. mit einem einzigen π -Puls, als auch sequentiell mit mehreren π -Pulsen möglich. Wird eine π -Pulssequenz verwendet, findet zunächst ein π - π^* -Übergang im Akzeptormolekül statt, bevor dann ein Elektron aus dem π -Orbital des Donors in das eigentlich tieferliegende π -Orbital des Akzeptors transferiert wird.

Eine weitere Möglichkeit ist eine Anregung mit Pulsen, die mit Hilfe der Optimal Control Theory berechnet wurden. Diese Pulse wurden dann eingesetzt, wenn entweder das Übergangsdipolmoment für eine Direktanregung sehr klein ist (wie z.B. bei großen Donor-Akzeptor-Abständen) oder um einen sehr kurzen π -Puls weiter zu optimieren. In dem zuletzt genannten Fall sind höhere Populationen des Charge-Transfer-Zustandes die Folge.

Das verwendete Donor-Akzeptor-System wurde dann um weitere Donoren oder Akzeptoren erweitert. Auch in diesen Fällen konnten jeweils über eine CIS-Rechnung Charge-Transfer-Zustände ermittelt werden, von denen je einer als Zielzustand ausgewählt wurde. Dieser war jedoch jeweils nur noch sequentiell erreichbar, da das Übergangsdipolmoment für eine Direktanregung zu klein ist. Bei Systemen mit mehreren Donormolekülen fand zunächst ein π - π^* -Übergang im Akzeptormolekül statt, bevor dann ein Übergang von einem π -Orbital des Donors in ein π -Orbital des Akzeptors möglich wird. Bei mehr als zwei Donormolekülen finden abschließend noch π - π -Übergänge innerhalb der Donormoleküle statt. Sind mehrere Akzeptoren im Spiel, so ist der erste Übergang wiederum ein π - π^* -Übergang. Als zweites finden dann simultan (also durch denselben π -Puls ausgelöst) einerseits ein Übergang vom π -Orbital des Donors in das π -Orbital des Akzeptors und andererseits ein π^* - π^* -Übergang innerhalb der Akzeptormoleküle statt.

Als weiteres Beispiel wurde noch für das Donor-Donor-Akzeptor-System und das Donor-Donor-Donor-Akzeptor-System die gezielte Anregung eines exzitonischen Wellenpaketes simuliert. Dabei sollte das Zielwellenpaket ein Dipolmoment haben, das über einen möglichst großen Bereich oszilliert. Diese Anregung ist durch eine sequentielle Anregung mit π -Pulsen und π -analogen Pulsen möglich, die das Populationsmuster des Zielwellenpaketes nachbilden. Diese Pulse können allerdings noch zukünftig im Rahmen von OCT-Rechnungen nachoptimiert werden.

Zuletzt wurde am Beispiel eines Wassermoleküls gezeigt, dass die explizit zeitabhängigen Konfigurationswechselwirkungs-Methoden mit Einfachanregungen (TD-CIS) gut geeignet sind, um zeitabhängige Antwortfunktionen von molekularen Systemen zu berechnen, wobei diese Antwortfunktionen nur auf Phänomene kleiner elektrischer Felder beruhen dürfen. Höhere Anregungen (störungstheoretische Behandlung von Zweifachanregungen (TD-CIS(D)) oder die direkte Einbeziehung von Zweifachanregungen (TD-CISD) sind nur zur Berechnung von Mehrphotonenphänomenen notwendig. Zur Bestimmung von Hyperpolarisierbarkeiten erster oder höherer Ordnung ist möglicherweise die Einbeziehung noch höherer Anregungen (Dreifach-, Vierfachanregungen usw.) nötig. Für eine genauere Bestimmung müssen aber zumindest die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeiten beachtet werden. Zusätzlich ist aber die Anpassung an ein Polynom höheren Grades nötig, um die Verfälschung der Ergebnisse durch Hyperpolarisierbarkeiten höherer Ordnung zu minimieren. Auch hier gilt der Vorteil der explizit zeitabhängigen Methode, dass der molekulare Response auf beliebige Pulse erhalten wird,

und zwar jenseits der Störungstheorie.

In der Zukunft kann diese Methodik noch ausgedehnt werden. Dazu kann die Photoionisation mit in das Modell einbezogen werden, ebenso eine spontane Emission und der damit verbundene Zerfall des angeregten Zustandes (Dissipation). Außerdem kann versucht werden, noch höhere Zustände mit evtl. noch höheren oder entgegengesetzten Dipolmomenten selektiv anzuregen bzw. zwischen diesen zu schalten. Eine weitere Anwendung besteht darin, diese Methodik auf realistische Systeme auszudehnen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Dantus, M. J. Rosker und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **87**, 2395 (1987).
- [2] T. S. Rose, M. J. Rosker und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988).
- [3] M. Hentschel, *et al.*, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc* **24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [6] K. C. Kulander, *Phys. Rev. A* **36**, 2726 (1987).
- [7] E. Runge und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [8] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [9] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [10] J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec und A. Scrinzi, *Laser Phys.* **13**, 1064 (2003).
- [11] T. Kato und H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [12] M. Nest, T. Klamroth und P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **122**, 124102 (2005).
- [13] D. Hegarty und M. A. Robb, *Mol. Phys.* **38**, 1795 (1979).
- [14] H.-D. Meyer, U. Manthe und L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [15] T. Klamroth, *Phys. Rev. B* **68**, 245421 (2003).
- [16] C. Huber und T. Klamroth, *Appl. Phys. A* **81**, 91 (2004).
- [17] P. Saalfrank, T. Klamroth, C. Huber und P. Krause, *Isr. J. Chem.* **45**, 205 (2005).

-
- [18] P. W. Atkins und R. S. Friedmann, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press Inc., New York, 4. Ausgabe (2005).
- [19] P. Krause, T. Klamroth und P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **123**, 074105 (2005).
- [20] P. Krause, T. Klamroth und P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **127**, 034107 (2007).
- [21] P. Krause, *Many-electron Dynamics in Molecules by means of Time-dependent Configuration Interaction Methods*, Dissertation, Universität Potsdam, Januar 2007.
- [22] J. Breidbach und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **118**, 3983 (2003).
- [23] I. Barth und J. Manz, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **45**, 2962 (2006).
- [24] S. Shi, A. Woody und H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **88**, 6870 (1988).
- [25] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni und D. J. Tannor, *Chem. Phys.* **139**, 201 (1989).
- [26] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **79** (4), 361 (1926).
- [27] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **79** (6), 489 (1926).
- [28] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **80** (13), 437 (1926).
- [29] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **81** (18), 109 (1926).
- [30] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (20), 457 (1927).
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [32] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [33] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 541 (1951).
- [34] I. Shavitt, in H. F. Schäfer (Hrsg.), *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York (1977).
- [35] R. Paunz, *Spin Eigenfunctions*, Plenum, New York (1979).
- [36] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [37] L. Brillouin, *Act. Sci. Ind.* **71**, 159 (1933).

- [38] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi und T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 21 (1994).
- [39] N. G. van Kampen, *Klg. Danske Vid. Sels. Mat. fys. Medd.* **26**, 15 (1951).
- [40] C. Huber und T. Klamroth, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **87**, 93 (2005).
- [41] A. D. Bandrauk, E. Aubanel und S. Chelkowski, in J. Manz, L. Wöste (Hrsg.), *Femtosecond Chemistry*, Vol. 2, Kap. 25, S. 731, Verlag Chemie, Weinheim (1995).
- [42] I. I. Rabi, *Phys. Rev.* **51**, 652 (1937).
- [43] T. Klamroth, *J. Chem. Phys.* **124**, 144310 (2006).
- [44] W. Zhu, J. Botina und H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **108**, 1953 (1998).
- [45] W. Zhu und H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **109**, 385 (1998).
- [46] A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burlang und D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [47] L. Bergmann und C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 10. Ausgabe (2004)
- [48] P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [49] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004).
- [50] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- [51] J. P. Perdew und W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [52] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **13**, 1347 (1993).
- [53] D. J. Lacks und R. G. Gordon, *Phys. Rev. A* **47**, 4681 (1993)
- [54] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1951).
- [55] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).

- [56] W. F. Murphy, *J. Chem. Phys.* **67**, 5877 (1977).
- [57] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein und S. L. Rothman, *J. Chem. Phys.* **59**, 2254 (1973).
- [58] J. F. Ward und C. K. Miller, *Phys. Rev. A* **19**, 876 (1979).

Tabellenverzeichnis

3.1	Ionisationspotentiale verschiedener Donoren	24
3.2	Elektronenaffinitäten verschiedener Akzeptoren	25
3.3	Gleichgewichtsgeometrie des Donor-Akzeptor-Systems: Das Ethenmolekül .	27
3.4	Gleichgewichtsgeometrie des Donor-Akzeptor-Systems: Das Tetracyanoethen- molekül	28
3.5	Parameter der Gleichgewichtsgeometrie des Donor-Akzeptor-Systems . . .	28
3.6	Energien des Donor-Akzeptor-Systems an der Gleichgewichtsgeometrie . .	32
3.7	Dipol- und Übergangsdipolmomente des Donor-Akzeptor-Systems	33
3.8	Orbitale des Donor-Akzeptor-Systems	34
3.9	Mulliken-Ladungen des Donor-Akzeptor-Systems	35
3.10	Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}	36
3.11	Populationen nach Direktanregung des Donor-Akzeptor-Systems	38
4.1	Energien des Donor-Donor-Akzeptor-Systems	48
4.2	Dipol- und Übergangsdipolmomente des Donor-Donor-Akzeptor-Systems .	50
4.3	Mulliken-Ladungen des Donor-Donor-Akzeptor-Systems	51
4.4	Orbitale des Donor-Donor-Akzeptor-Systems	51
4.5	Mulliken-Populationsanalyse des Donor-Donor-Akzeptor-Systems	54
4.6	Energien des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems	59
4.7	Mulliken-Ladungen des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems	59
4.8	Orbitale des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems	60
4.9	Dipolmomente des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems	62
4.10	Mulliken-Populationsanalyse des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems . .	64
4.11	Energien des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems	68
4.12	Mulliken-Ladungen des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems	69
4.13	Dipol- und Übergangsdipolmomente des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems	70

4.14	Orbitale des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems	72
5.1	Parameter der Wassergeometrie	75
5.2	Dipolmoment und Polarisierbarkeit (TD-CIS) von Wasser nach Gl. (2.77) .	78
5.3	Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung (TD-CIS) von Wasser durch Regression	79
5.4	Polarisierbarkeit (TD-CIS(D)) von Wasser nach Gl. (2.77)	80
5.5	Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung (TD-CIS(D)) von Wasser durch Regression	80
5.6	Dipolmoment und Polarisierbarkeit (TD-CISD) von Wasser nach Gl. (2.77)	81
5.7	Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung (TD-CISD) von Wasser durch Regression	82

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wechselwirkung von Laserfeld und Materie	20
3.1	Lage des Donor-Akzeptor-Systems im Raum	26
3.2	Potentiale (CIS) des Donor-Akzeptor-Systems	29
3.3	Potentiale (TD-BP86) des Donor-Akzeptor-Systems	30
3.4	1/R-Plot für das Donor-Akzeptor-System	31
3.5	Konfigurationen im Donor-Akzeptor-System	34
3.6	Direktanregung des Donor-Akzeptor-Systems	38
3.7	Vergleich eines π -Pulses mit einem OCT-Puls	40
3.8	π -Pulssequenzen für das Donor-Akzeptor-System	42
3.9	Absorptions-Emissions-Sequenz	43
3.10	OCT-Anregung bei $10,4 a_0$	44
4.1	Konfigurationen im Donor-Donor-Akzeptor-System	52
4.2	Dipolmoment bei der Anregung des Donor-Donor-Akzeptor-Systems	53
4.3	Lochpaket im Donor-Donor-Akzeptor-System	54
4.4	Dipolmoment eines Wellenpakets im Donor-Donor-Akzeptor-System	55
4.5	Vergleich von erzeugtem und theoretischem Wellenpaket beim Donor-Donor-Akzeptor-System	58
4.6	Konfigurationen im Donor-Donor-Donor-Akzeptor-System	61
4.7	Anregung des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems	63
4.8	Lochpaket im Donor-Donor-Donor-Akzeptor-System	65
4.9	Anregung des Donor-Donor-Donor-Akzeptor-Systems zu einem Wellenpaket	66
4.10	Vergleich von Zielwellenpaket und erreichtem Wellenpaket im Donor-Donor-Donor-Akzeptor-System	66
4.11	Anregung des Donor-Akzeptor-Akzeptor-Systems	72

4.12	Konfigurationen im Donor-Akzeptor-Akzeptor-System	73
5.1	Lage des Wassermoleküls im Raum	76
5.2	Beispiel für Regression	77

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Potsdam, im Februar 2008

Stefan Klinkusch