

**Quantenchemische Untersuchungen
photochemischer und thermischer Reaktionen
mit Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Konstantina Damianos
geboren am 28. Februar 1981 in Athen

2010

Referentin: Prof. Dr. Irmgard Frank

Korreferent: Prof. Dr. Jörg August Becker

Tag der Promotion: 10. Juni 2010

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie die zu Hilfsleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation ist nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden.

Hannover, den 7. Juli 2010

Konstantina Damianos

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der quantenchemischen Untersuchung von photochemischen und thermischen Prozessen von Molekülen mit Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen. *First-principles*-Simulationen haben den Vorteil, ohne die Festsetzung von bestimmten Reaktionskoordinaten chemisch komplexe Reaktionsabläufe aufzuklären, wobei die gesamten Freiheitsgrade des betrachteten Systems in die Dynamik integriert werden.

Der photochemische Deaktivierungsprozess von Pyrrol wird in der Gasphase und in Lösung mit der angeregten Zustandsmethode *Restricted Open-Shell Kohn-Sham* in Verbindung mit dem Car-Parrinello-Moleküldynamik-Programmpaket untersucht. Simulationen von Pyrrol in der Gasphase auf dem ersten angeregten Zustand ergeben die Photodissoziation des an der Azingruppe gebundenen Wasserstoffatoms. Diese Reaktion wird als der wesentliche Deaktivierungsprozess aus dem angeregten Zustand charakterisiert, welcher zusätzlich sowohl auf der Pikosekundenzeitskala als auch auf der Sub-Pikosekundenzeitskala festgestellt wird. Beide Dissoziationszeiten werden mit unterschiedlichen Prozessen *auf dem ersten angeregten elektronischen Zustand* assoziiert. Der Effekt von Lösungsmitteln auf die Photochemie des Moleküls wird im Anschluß aufgezeigt, welcher unterschiedliche Vorgänge auf dem angeregten Zustand hervorruft.

Des weiteren gilt diese Arbeit der Analyse des Reaktionsablaufs während der thermischen Dekomposition des Explosivstoffes Natriumfulminat im kristallinen Zustand. Anders als der bislang in der Literatur vermutete Elektronentransfer zu Beginn der heftigen Reaktion dieses Feststoffes unter Wärmezufuhr ist bei hohen Simulationstemperaturen eine Dimerisierung des Fulminatanions zu beobachten. Darauf folgende, schneller als die Dimerisierung auftretende Polymerisationsreaktionen führen weiterhin zu langen, anionischen Polymeren. Simulationen unter hohem Druck zeigen denselben Reaktionstyp. Gasphasensimulationen bei sehr hohen Temperaturen können schließlich die im Experiment bestätigten Gase aufweisen.

Abstract

The present work focuses on the quantum chemical investigation of photochemical and thermal processes of molecules with Car-Parrinello molecular dynamics simulations. First-principles simulations are able to elucidate complex chemical reaction pathways without previously defining specific reaction coordinates. All degrees of freedom are taken into account.

The photochemical deactivation process of pyrrole in the gas phase and solution is examined with the excited state method *Restricted Open-Shell Kohn-Sham* within the Car-Parrinello molecular dynamics code. The simulations of pyrrole in the gas phase resulted in the photodissociation of the hydrogen atom from the azine group of the molecule. This reaction is characterized as the main deactivation process from the excited state which has also been detected on two different time scales – the picosecond and the subpicosecond time scale. Both dissociation times are associated with different processes *on the first excited electronic state*. The effect of a solvent on the photochemistry of the molecule is further presented which causes different processes on the excited state.

Furthermore, the reaction mechanism during the thermal decomposition of crystalline sodium fulminate, a primary explosive, is analyzed in this work. In contrast to the assumed electron transfer in the literature at the beginning of the violent reaction under heat, the high-temperature simulations showed as the first reaction the formation of the fulminate dimer. The consecutive reactions which are mainly polymerization reactions are observed much quicker than the dimer formation leading to long anionic polymers. High-pressure simulations showed the same type of reactions. Gaseous products can finally be observed in gas phase simulations at very high temperatures which are also detected in experiment.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	iii
Abstract	v
Prolog	1
I Theoretischer Hintergrund	3
1 Moleküldynamik	5
1.1 Simulationen	6
1.2 Born-Oppenheimer-Moleküldynamik (BOMD)	7
1.3 Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD)	8
1.3.1 Thermostatisierung	9
1.4 Moleküldynamik auf dem angeregten Zustand	11
1.5 Zusammenfassung	13
2 Darstellung der Wellenfunktion und Verlauf der Potentialfläche	15
2.1 Adiabatisch und nicht-adiabatisch	15
2.1.1 Konische Durchschneidungen	19
2.2 Diabatisch	21
2.2.1 Restricted Open-Shell Kohn-Sham: diabatisch	22
2.3 Zusammenfassung	23
3 Quantenchemische Methoden	25

3.0.1	Orthonormalität der Ein-Elektron-Wellenfunktion	25
3.1	Mehr-Elektronen-Wellenfunktion	26
3.1.1	Antisymmetrie	26
3.2	Beschreibung der Wellenfunktion	27
3.2.1	Basisfunktionen	27
3.3	Das Variationsprinzip	28
3.4	Wellenfunktionsbasierte Methoden	29
3.4.1	Die Hartree-Fock-Methode	29
3.4.2	Semiempirik	34
3.4.3	Elektronenkorrelation	35
3.4.4	Methoden mit Elektronenkorrelation	35
3.4.5	Angeregte Zustands-Methoden	37
3.5	Dichtefunktionaltheorie	38
3.5.1	Kohn-Sham-Gleichungen	38
3.5.2	Energieausdruck in Abhängigkeit der Dichte	39
3.5.3	Austausch-Korrelations-Energie	40
3.5.4	TDDFT	42
3.5.5	Restricted Open-Shell Kohn-Sham-Theorie	42
3.5.6	Repräsentation der Wellenfunktion	47
3.6	Zusammenfassung	48
 II Quantenchemische Rechnungen		51
 4 Photochemie von Pyrrol		53
4.1	Die Photochemie von Pyrrol in der Gasphase	53
4.1.1	Einführung	53
4.1.2	Photolyse-Experimente von Pyrrol	54
4.1.3	Beobachtete Reaktionskanäle	55
4.1.4	Energiebestimmung der Dissoziationsfragmente	57

4.1.5	Dissoziationszeiten der Wasserstoffeliminierung	58
4.1.6	Interpretation der beobachteten Kanäle	59
4.1.7	Theoretische Behandlung der Photodissoziation	61
4.1.8	Relevante elektronische Zustände	62
4.1.9	Deaktivierungsmechanismen	63
4.1.10	CPMD-Simulationen von Pyrrol in der Gasphase	67
4.1.11	Reaktion im ersten angeregten Zustand	68
4.1.12	Dissoziationszeiten des Wasserstoffatoms	69
4.1.13	Energieverteilungen des dissoziierten Wasserstoffatoms	70
4.1.14	Potentialkurven und Interpretation	72
4.1.15	Eine Rekombination der entstandenen Fragmente	77
4.1.16	Schlußfolgerung	78
4.2	Die Photochemie von Pyrrol in Lösung	79
4.2.1	Theoretische und experimentelle Studien der Photochemie von Pyrrol in Lösung	79
4.2.2	Moleküldynamiksimulationen in Lösung	80
4.2.3	Der Pyrrol-(H ₂ O) ₃ -Cluster	81
4.2.4	Der Pyrrol-(NH ₃) ₃ -Cluster	84
4.2.5	Lösungsmittelleffekte	87
4.2.6	Pyrrol in Wasser	92
4.2.7	Schlußfolgerung	93
4.2.8	Zusammenfassung	93
5	Thermische Zersetzung von Natriumfulminat	95
5.1	Einführung	95
5.2	Explosivstoffe	96
5.3	Eigenschaften der Fulminate	97
5.3.1	Reaktionen der Azide	99
5.4	Vermutete Reaktionen des Natriumfulminates	101

Inhaltsverzeichnis

5.5	Simulationen von Natriumfulminat	102
5.5.1	Kristallstruktur	102
5.5.2	Bestimmung der Gitterkonstanten	104
5.5.3	Simulationen	105
5.5.4	Reaktionen der Simulationsreihe I	107
5.5.5	Reaktionen der Simulationsreihe II	112
5.5.6	Reaktionszeiten	113
5.5.7	Simulationen ab der Bildung des Fulminatdimers	116
5.5.8	Simulationen unter hohem Druck	117
5.5.9	Simulationen in der Gasphase	118
5.5.10	Statische Rechnungen	119
5.6	Zusammenfassung	126
	Epilog	127
	Anhang	131
	A Reaktionen	133
	B Tabellen	157
	Literaturverzeichnis	161

Prolog

Die Quantenchemie dient der Aufklärung der elektronischen Struktur und der Erklärung von chemischen Eigenschaften der Atome und Moleküle. Moderne quantenchemische Methoden ermöglichen dies entweder mit einer statischen, zeitunabhängigen oder mit der zeitabhängigen Beschreibung des elektronischen Systems. Eine zeitabhängige Beschreibung ist speziell von Vorteil, wenn chemische Reaktionsabläufe untersucht werden sollen. Die Car-Parrinello-Moleküldynamik ermöglicht diese Verfolgung von chemischen Reaktionen, indem die Bewegungen der Kerne und Elektronen simultan betrachtet werden. Kräfte wirken auf beide Spezies, was zu den beobachteten Reaktionen führen kann.

Hauptsächlich zwei Kategorien von chemischen Reaktionen werden in dieser Arbeit im Rahmen dieser *first-principles*-Moleküldynamik untersucht. Eine Kategorie bezieht sich auf die Analyse von photochemischen Reaktionen auf dem ersten angeregten elektronischen Zustand, also Reaktionen, welche nach der Anregung eines Elektrons erfolgen. Diese Untersuchung wird mit der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Methode mit Moleküldynamiksimulationen durchgeführt. Des Weiteren werden thermische Reaktionen während der Zersetzung eines Kristalls analysiert.

Ein Einblick in diverse quantenchemische Methoden und deren Betrachtung bezüglich der Darstellung der Wellenfunktion wird zunächst in den ersten Kapiteln dieser Arbeit gegeben. Das Prinzip der Moleküldynamik wird ausführlich dargestellt und die Verbindung mit der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Theorie, der verwendeten angeregten Zustandstheorie, in Bezug auf die Konstruktion der Wellenfunktion und der Theorie der offenen Schalen detailliert präsentiert.

Kapitel 4 befasst sich mit der Anwendung der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Methode zur Analyse des photochemischen Prozesses nach der elektronischen Anregung des Pyrrolmoleküls in Gasphase und in Lösung. Der wesentliche Deaktivierungsmechanismus und die damit verbundenen Deaktivierungszeiten aus dem angeregten Zustand sollen in den Simulationen aufgezeigt werden und mit den Ergebnissen aus Photolyse-Experimenten von Pyrrol verglichen werden. Zudem soll der Lösungsmittelleffekt auf die Photochemie des Moleküls untersucht werden.

Der Studie der thermischen Zersetzung des explosiven Natriumfulminates im kristallinen Zustand widmet sich Kapitel 5. Mit Moleküldynamiksimulationen soll der in der Literatur bislang nur vermutete Mechanismus der thermischen Dekomposition aufgeklärt werden und somit die experimentell bestätigten Unterschiede des entsprechenden Prozesses für das isoelektronische Natriumazid begründet werden.

Teil I

Theoretischer Hintergrund

1 Moleküldynamik

Der zeitliche Verlauf eines atomaren oder molekularen Ensembles wird mit der Moleküldynamik beobachtet. Das Potential der Atome veranlaßt das Auftreten von Kräften zwischen den Atomen, so daß die Bewegung der Atome mithilfe der Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben werden. In der klassischen Moleküldynamik gilt die Aufmerksamkeit nur den Kernen der Atome, so daß Elektronen komplett vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu behandelt die first-principles-Moleküldynamik auch explizit die Bewegung der Elektronen, was zu der Beobachtung von komplexen chemischen Reaktionen führen kann. Der eigentliche Reaktionspfad wird somit nicht zuvor bestimmt, sondern ist das Resultat der Betrachtung der gesamten Freiheitsgrade des Systems der Kerne und Elektronen. Die statistische Behandlung dieses Systems der Kerne und Elektronen führt zusätzlich zu der Bestimmung von Observablen, welche einen direkten Vergleich mit dem Experiment ermöglichen.

Zwei Arten der first-principles-Moleküldynamik, die Born-Oppenheimer- und die Car-Parrinello-Moleküldynamik, werden in diesem Kapitel präsentiert und mit dem quantenchemischen Car-Parrinello-Moleküldynamik-Programmpaket (CPMD) zur Untersuchung der photochemischen und thermischen Reaktionen dieser Arbeit in den Kapiteln 4 und 5 angewandt [1, 2, 3, 4]. Bevor jedoch die beiden verwendeten Moleküldynamiktypen präsentiert werden, wird kurz die Ausstattung zur Durchführung von Moleküldynamiksimulationen dargestellt.

1.1 Simulationen

Simulationszelle Die Durchführung der Moleküldynamik erfolgt mit Simulationen.

Das chemische System wird in einer geeigneten *Simulationszelle* (Einheitszelle) als ein statistisches Ensemble betrachtet. Innerhalb dieser Simulationszelle findet die Wechselwirkung der Kerne und der Elektronen statt, welche zu chemischen Reaktionen führen kann. Die Simulationszelle ist periodisch fortgesetzt, so daß dasselbe Ensemble in jeder Einheitszelle vertreten ist. Die Konstruktion dieser periodischen Fortsetzung wurde anfangs für die Notwendigkeit der Berechnung kondensierter Phasen – Oberflächen und Kristalle – verwendet. Jedoch können auch nicht-periodische Systeme analysiert werden, wobei beachtet werden muß, daß auftretende Reaktionen innerhalb nur einer Zelle interpretiert werden müssen und die Wechselwirkung zwischen den Nachbarzellen – Folge der periodischen Randbedingungen – als chemisch nicht sinnvoll angenommen werden muß. Die Wahl der Größe und Art der Simulationszelle ist abhängig vom betrachteten chemischen System.

Ebene Wellen Die Beschreibung der Valenzelektronen der Atome in der Simulationszelle erfolgt mit der Verwendung von *ebenen Wellen*, eine Form von Basisätzen, welche jedoch nicht kernzentriert sind, sondern sich durch die gesamte Simulationszelle erstrecken. Ebene Wellen sind Funktionen des Typs:

$$\Phi_{\mathbf{G}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}\vec{r}} \quad (1.1)$$

wobei V das Volumen der Zelle ist und \mathbf{G} die Matrixrepräsentation des reziproken Basisvektors $\vec{G} = b_1\vec{i} + b_2\vec{j} + b_3\vec{k}$, welcher mit dem Basisvektor $\vec{h} = a_1\vec{i} + a_2\vec{j} + a_3\vec{k}$ im normalen Raum mit der Formel $b_i a_j = 2\pi\delta_{ij}$ in Verbindung gebracht wird. Diese Funktionen füllen somit die gesamte Simulationszelle aus und interferieren positiv an jenen Stellen der Simulationszelle, an welchen die Elektronendichte groß ist. Der sogenannte ‚Cutoff‘ der ebenen Wellen (in Energieeinheiten) definiert die Größe des verwendeten Basissatzes.

Pseudopotentiale Die inneren Elektronen der Atome (*core*-Elektronen) in der Simulationszelle werden mit den für jedes Atom adaptierten *Pseudopotentialen* beschrieben. Dies sind effektive Potentiale, welche kernzentriert auf die Atome gesetzt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale sind des Typs von Troullier und Martins [5] und besitzen die Form:

$$\Phi_l(\vec{r}) = r^{l+1} e^{p(\vec{r})} \quad (1.2)$$

wobei $p(\vec{r})$ ein Polynom von \vec{r} mit geraden Exponenten darstellt.

1.2 Born-Oppenheimer-Moleküldynamik (BOMD)

Gemäß dem Separationsansatz der Gesamtwellenfunktion der Kerne und Elektronen in der Born-Oppenheimer-Näherung, welche weiterhin ausführlich in Kapitel 2.1 präsentiert wird, wird auch in der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik das statische, elektronische Problem für fixierte Kernpositionen gelöst. Die Zeitabhängigkeit wird nur durch die Bewegung der Kerne eingeführt, welche wiederum klassisch, mithilfe der Newtonschen Bewegungsgleichungen behandelt wird. Die Elektronen werden durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben. Folgende Gleichungen werden gelöst:

$$\begin{aligned} M_A \ddot{R}_A(t) &= -\nabla_A \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \} \\ \hat{H}_{el} \Psi_0 &= E_0 \Psi_0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

wobei M_A und $\ddot{R}_A(t)$ jeweils die Massen und Beschleunigungen der Kerne sind, \hat{H}_{el} der elektronische Hamilton-Operator, Ψ_0 und E_0 die Wellenfunktion und Energie des Systems im Grundzustand. $\min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \}$ ist das durch die Elektronen verursachte, minimierte Potential, das durch die Optimierung der elektronischen Wellenfunktion entsteht. Dies bedeutet, daß in jedem Moleküldynamikschritt, welcher durch die Kerne veranlaßt wird, die Wellenfunktion der Elektronen immer zur Konvergenz gebracht wird. Letzteres führt jedoch zu einem hohen Rechenaufwand der Simulationen.

In Dichtefunktional-schreibweise, welche in Kapitel 3 präsentiert wird, und mit der Verwendung des Kohn-Sham-Operators anstelle des elektronischen Hamilton-Operators \hat{H}_{el} in obiger Gleichung entspricht das Potential der minimierten Kohn-Sham-Energie des Systems.

1.3 Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD)

Die Car-Parrinello-Moleküldynamik ist eine weniger rechenaufwendige Methode. Hier besteht der wesentliche Unterschied zu der vorher beschriebenen Born-Oppenheimer-Dynamik, daß die Wellenfunktion der Elektronen nur zu Beginn der Simulation optimiert wird, um anfangs eine geeignete Wellenfunktion zu verwenden. Im folgenden wird die Konvergenz der elektronischen Wellenfunktion nicht in jedem Car-Parrinello-Moleküldynamikschritt erreicht, woraus ersichtlich ist, daß daher auch gleichzeitig die Dynamik der Elektronen beschrieben wird. Die Bewegungsgleichungen der Kerne und Elektronen werden hier somit simultan beschrieben. Die geeignete Form der Lagrange-Funktion des Systems, welche die simultane Beschreibung der Kerne und Elektronen ermöglicht, wird nun folgendermaßen gegeben:

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_A \frac{1}{2} M_A \dot{R}_A^2 + \sum_i \mu_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle + \text{constraints} \quad (1.4)$$

wobei nun zusätzlich der Term $\sum_i \mu_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle$ hinzuaddiert wird. Dieser Term entspricht der fiktiven kinetischen Energie der Elektronen, die von der im elektronischen Hamilton-Operator mitinbegriffenen kinetischen Energie der Elektronen verschieden ist. Die zugehörigen Euler-Lagrange-Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_A} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_A} \\ \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} &= \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \Psi_i^*} \end{aligned} \quad (1.5)$$

wobei mit dieser Beschreibung die Wellenfunktionen der Elektronen als klassische Felder betrachtet werden und die Funktionalvariation der Lagrange-Funktion nach

diesen Feldern, die durch das Potential verursachten Kräfte auf die Orbitale bedeutet. Aus den Euler-Lagrange-Gleichungen ergeben sich nun die Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} M_A \ddot{R}_A(t) &= -\frac{\vartheta}{\vartheta R_A} \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle + \frac{\vartheta}{\vartheta R_A} \{ constraints \} \\ \mu_i \ddot{\Psi}_i(t) &= -\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} \{ constraints \} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Die sogenannten *constraints* (Beschränkungen) sorgen für das Aufrechterhalten der Orthonormalität der Orbitale. μ_i repräsentiert die ‚fiktiven Massen‘ der Elektronen in der Einheit [Energie \times Zeit²]. Durch das simultane Lösen der beiden Bewegungsgleichungen wird die parallele Bewegung der Kerne und Elektronen ermöglicht. Während der Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulation muß die Gesamtenergie des Systems erhalten bleiben:

$$E_{tot} = \sum_A \frac{1}{2} M_A \dot{R}_A^2 + \sum_i \mu_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle + \langle \Psi_i^{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_i^{el} \rangle = \text{konstant} \quad (1.7)$$

Um zudem eine effektive Separation der Kerne und Elektronen und gleichzeitig eine Simulation nahe der Born-Oppenheimer-Potentialfläche zu gewährleisten, muß die fiktive kinetische Energie der Elektronen einen kleinen und im Mittelwert konstanten Wert während der Dynamik besitzen. Ein hoher, nicht konstanter Wert der fiktiven kinetischen Energie, bedingt beispielsweise durch eine hohe Simulationstemperatur, welche proportional der kinetischen Energie der Kerne ist, kann zu Unverlässigkeiten des Simulationsverlaufs führen. Ein möglicher Ausweg, der in diesen Fällen gewählt wird, ist die Thermostatisierung des Systems, für welche das Prinzip im nächsten Abschnitt dargestellt wird.

1.3.1 Thermostatisierung

Die Verwendung einer konstanten Simulationszelle, eine bestimmte Anzahl von Atomen in der Simulationszelle und die Energieerhaltung während der Simulation, welche für Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen in Gleichung 1.7 gegeben wird, definieren ein statistisches, mikrokanonisches Ensemble der Kerne und Elektronen

(NVE-Ensemble). Durch diese Betrachtung bleibt die Temperatur während der Simulation nicht erhalten, so daß ein direkter Vergleich zwischen Simulation und dem Experiment, welches meistens unter einer konstanter Temperatur durchgeführt wird, erschwert wird. Die Thermostatisierung des Ensembles jedoch ermöglicht diesen Vergleich und transformiert das mikrokanonische Ensemble in ein kanonisches Ensemble (NVT-Ensemble).

Das Prinzip der Thermostatisierung beruht auf einer effektiven Wechselwirkung des chemischen Systems mit einem umgebenden, externen System einer bestimmten Temperatur (siehe Abbildung 1.1). Die Temperatur des externen Systems wird auf

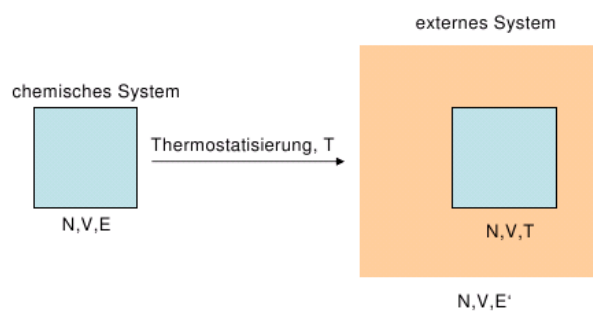


Abbildung 1.1: Das Prinzip der Thermostatisierung in der Car-Parrinello-Moleküldynamik.

das chemische System übertragen, und nach erfolgreichem Thermostatisieren kann das chemische System letztlich mit einem kanonischen Ensemble (NVT-Ensemble) beschrieben werden. Durch diese Wechselwirkung besitzt die Gesamtenergie des chemischen Systems nun keinen konstanten Wert. Das ‚erweiterte System‘ jedoch, welches sich aus dem chemischen und dem externen System zusammensetzt, bildet wiederum ein mikrokanonisches Ensemble, in welchem die neue Gesamtenergie konstant bleibt (neues NVE'-Ensemble).

Zahlreiche Thermostatisierungsmethoden sind bislang mit diesem Prinzip bekannt, jedoch unterscheiden sie sich in der *Art*, mit welcher die Wechselwirkung der Systeme beschrieben wird. Die in der Car-Parrinello-Moleküldynamik verwendete Thermostatisierungsmethode ist die sogenannte Methode des erweiterten Systems (*Extended System Method*) nach Nosé und Hoover, welche auf der Wechselwirkung des chemi-

schen Systems mit einem äußeren System mit der Einführung zusätzlicher Freiheitsgrade (Thermostaten), individuell für die Kerne und Elektronen, basiert [6, 7, 8, 9]. Diese zusätzlichen Freiheitsgrade verändern die Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen (Gleichungen 1.6) durch geeignete Terme, insofern daß sie eine Dämpfung oder eine Beschleunigung der Bewegung für beide Spezies verursachen. Auf die konkreten Ausdrücke der dadurch veränderten Bewegungsgleichungen wird hier nicht weiter eingegangen. Diese Terme sind an eigene Bewegungsgleichungen der Thermostaten geknüpft. Die Bewegungsgleichungen der Thermostaten beinhalten Parameter, welche das zu thermostatisierende System charakterisieren und anhand von Testsimulationen ohne eine Thermostatisierung bestimmt werden können. Die Wahl der speziellen Ausdrücke der Terme, welche in die Bewegungsgleichungen der Kerne und Elektronen der Moleküldynamik integriert werden, erfolgt durch die Forderung, daß das transformierte, chemische System ein kanonisches Ensemble bildet, welches durch eine charakteristische Partitionsfunktion gekennzeichnet ist.

1.4 Moleküldynamik auf dem angeregten Zustand

Die Moleküldynamik wird meistens mit der Untersuchung chemischer Systeme im Grundzustand assoziiert; bereits in den vergangenen Abschnitten wurde sie nur in Zusammenhang mit der Grundzustandswellenfunktion erwähnt. Es wurden jedoch in der Vergangenheit Methoden zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Grundzustand in angeregte Zustände gegeben. Diese konnten jedoch keinen chemischen Reaktionsverlauf auf dem angeregten Zustand beschreiben [10].

Die Dynamik von chemischen Reaktionen direkt auf dem ersten angeregten Zustand wurde 1998 erstmals mit der selbstkonsistenten *Restricted Open-shell Kohn-Sham*-Methode (ROKS-Methode) im Rahmen der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik durchgeführt [11]. Die ROKS-Methode ist ähnlich der *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*-Methode, jedoch wird sie in Dichtefunktionalschreibweise gegeben und bezieht sich auf die Studie des ersten angeregten Zustandes.

Gemäß den Gleichungen der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik (Gleichung 1.3) wird statt der Grundzustandswellenfunktion eine Wellenfunktion einer angeregten Zustandskonfiguration, welche nach der Anregung eines Elektrons aus den besetzten Orbitalen in ein virtuelles Orbital auftritt, verwendet. Die Singulett-Energie dieser Konfiguration wird berechnet. In jedem Moleküldynamikschritt wird die zeitunabhängige elektronische Schrödinger-Gleichung für die Singulett-Wellenfunktion des angeregten Zustands gelöst. Die Bewegungsgleichungen der Kerne werden durch das Potential, das aus der optimierten Singulett-Wellenfunktion resultiert, gegeben.

Photochemische Reaktionen sind ein großes Anwendungsgebiet der Moleküldynamik im ersten angeregten Singulett-Zustand mit der ROKS-Methode, wobei in vielen Fällen der Deaktivierungsmechanismus aus dem ersten angeregten Zustand beobachtet werden kann. Die Verfolgung der Dynamik in einen offenschaligen Grundzustand ist möglich, da die Konstruktion der ROKS-Wellenfunktion dies erlaubt; die Verwendung einer einzelnen Konfiguration für die Wellenfunktion, also einer einzelnen Spin-adaptierten Linearkombination von Determinanten der Wellenfunktion, führt direkt zu den offenschaligen Singulett-Fragmenten, welche auch aus der Dissoziation mit einer *unrestricted*-Rechnung aus dem Grundzustand erfolgen kann, wie in Abbildung 1.2 gezeigt wird. Der Ansatz der ROKS-Wellenfunktion ist entscheidend für

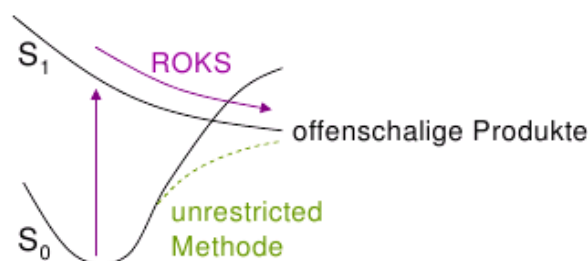


Abbildung 1.2: Die Restricted Open-Shell Kohn-Sham-Methode verhält sich diabatisch.

den Reaktionsverlauf aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand und bringt somit die sogenannte *diabatische* Repräsentation der entsprechenden Potentialkurven mit sich.

Der Hintergrund der diabatischen Potentialflächen in Zusammenhang mit Zustandskreuzungen und der Born-Oppenheimer-Näherung sowie der Konstruktion der Wellenfunktion in der ROKS-Methode werden in den nächsten Kapiteln behandelt.

1.5 Zusammenfassung

Die *first-principles*-Moleküldynamik ermöglicht die Einsicht in chemische Reaktionsabläufe und somit die Analyse des chemischen Reaktionsmechanismus aus der simultanen Bewegung der Kerne und Elektronen. Chemisch komplexe Systeme können zudem mit der Betrachtung aller elektronischen und Kernfreiheitsgrade studiert werden. Das Prinzip zweier Arten der Moleküldynamik, der Born-Oppenheimer- und der Car-Parrinello-Moleküldynamik, wurde in diesem Kapitel geschildert. In den Simulationen, welche mit dem quantenchemischen Programmpaket CPMD durchgeführt werden, betrachtet man Kerne und Elektronen als ein statistisches Ensemble. Das System wird innerhalb einer Simulationszelle mit ebenen Wellen und Pseudopotentialen, jeweils für die Beschreibung der Valenz- und der inneren Elektronen, beschrieben. In beiden Moleküldynamiktypen werden die Kerne als klassische Teilchen und die Elektronen auf quantenchemischer Basis behandelt. Während in der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik die zeitunabhängige elektronische Schrödinger-Gleichung für jede Kernkonstellation in jedem Simulationsschritt gelöst wird, werden in der Car-Parrinello-Moleküldynamik gleichzeitig die Bewegungsgleichungen für die Kerne und Elektronen bestimmt, welches die Simulationszeit erheblich beschleunigt. Die Behandlung der Dynamik auf dem ersten angeregten Zustand mit der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Methode im Rahmen der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik mit dem CPMD-Programmpaket wurde diskutiert und auf die spezielle Konstruktion der Wellenfunktion des angeregten Singulett-Zustands verwiesen, mit welcher der Deaktivierungsmechanismus aus dem angeregten Zustand in die offenschaligen Produkte diabatisch verfolgt werden kann.

2 Darstellung der Wellenfunktion und Verlauf der Potentialfläche

Um nun konkreter auf die Konstruktion der verwendeten Wellenfunktion in der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik im Grundzustand und im angeregten Zustand mit der ROKS-Methode einzugehen, ist an dieser Stelle ein Einblick in die verschiedenen quantenchemischen Näherungen eines Systems von Kernen und Elektronen bezüglich der gekoppelten Bewegung notwendig.

Im folgenden wird von der fundamentalen Born-Oppenheimer-Näherung ausgegangen, um über den Ausdruck der komplett gekoppelten Bewegung der Kerne und Elektronen in die diabatische Repräsentation der Potentialflächen zu gelangen.

Die ROKS-Methode wird dann als eine diabatische Methode präsentiert, welche jedoch nicht aus einer geeigneten Transformation der Wellenfunktion, sondern automatisch aus einem einfachen Ansatz der Wellenfunktion erfolgt.

2.1 Adiabatisch und nicht-adiabatisch

Mit der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Untersuchung eines atomaren oder molekularen Systems vereinfacht, indem die Bewegungen der Kerne und Elektronen separat betrachtet werden [12]. Aufgrund des sehr großen Massenunterschieds der Kerne und Elektronen wird in der Born-Oppenheimer-Näherung für die Lösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt. Konkret wird:

- die Gesamtwellenfunktion der Elektronen und Kerne als ein Produkt der Wellenfunktion beider Spezies geschrieben (Produktansatz).
- die elektronische Schrödinger-Gleichung für fixierte Kernkoordinaten gelöst. Die verschiedenen Abstände \vec{R} werden als Parameter behandelt und die elektronische Energie wird in Abhängigkeit von \vec{R} erhalten.
- die Schrödinger-Gleichung der Kerne gelöst, wobei die potentielle Energie gleich der elektronischen Energie ist.

Der nicht-relativistische Hamilton-Operator eines molekularen Systems bestehend aus M Kernen und N Elektronen lautet:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} = & - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B e^2}{r_{AB}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A e^2}{r_{iA}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

wobei M_A die Masse der Kerne, m_e die Masse des Elektrons, e die Elementarladung, z_A die Ordnungszahl der Kerne und $|z_A e|$ deren Ladungsbetrag, \hbar die Plancksche Konstante dividiert durch 2π und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante sind. Die ersten beiden Terme entsprechen der Summe der kinetischen Energie der Kerne und Elektronen, der dritte und vierte Term der Abstoßung der Kerne und Elektronen untereinander und der letzte der Anziehung der beiden Spezies. Also kann der Hamilton-Operator auch folgenderweise geschrieben werden:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \quad (2.2)$$

wobei $V(\vec{r}, \vec{R})$ den Ausdruck der potentiellen Energie des Systems wiedergibt. \vec{r} und \vec{R} sind, entsprechend, die vektoriellen Koordinaten der Elektronen und Kerne. Wendet man den Hamilton-Operator auf eine Wellenfunktion $\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R})$ an, welche das Gesamtsystem der Kerne und Elektronen beschreibt, so bekommt man:

$$\hat{H}_{tot} \Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{H}_{el} + \hat{T}_N) \Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{tot} \Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.3)$$

mit E_{tot} dem Eigenwert des Gesamtsystems. Lösung dieser Schrödinger-Gleichung würde die exakte Wellenfunktion und Energie des Systems liefern.

Sei $\Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ nun die Wellenfunktion der Elektronen für alle Koordinaten der Elektronen \vec{r} und für einen bestimmten Abstand \vec{R} der Kerne für den elektronischen Zustand i . Wendet man den elektronischen Hamilton-Operator auf die elektronische Wellenfunktion $\Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ an, so bekommt man die potentielle Energie (elektronische Potentialflächen) folgendermaßen:

$$\hat{H}_{el}\Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}))\Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = V_i(\vec{R})\Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

Es ist zu beachten, daß \hat{H}_e und Ψ_i^{el} parametrisch von den Abständen \vec{R} (Kernkoordinaten) abhängen. Bei Änderung des Abstandes \vec{R} bekommt man unterschiedliche elektronische Wellenfunktionen. Hiermit ist schon die Näherung eingegangen, daß der elektronische Hamilton-Operator nur auf die elektronische Wellenfunktion wirkt. Analog kann die Schrödinger-Gleichung der Kerne nun folgendermaßen geschrieben werden:

$$\hat{H}_{nuc}\Psi_{i\nu}^{nuc} = (\hat{T}_N + V_i(\vec{R}))\Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) = E_{i\nu}\Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \quad (2.5)$$

wobei \hat{H}_{nuc} der Hamilton-Operator der Kerne ist, welcher aus dem Operator der kinetischen Energie der Kerne und der potentiellen Energie der Elektronen besteht. $\Psi_{i\nu}^{nuc}$ sind die Wellenfunktionen der Kerne mit der Quantenzahl ν und dem elektronischen Zustand i . $E_{i\nu}$ ist der Eigenwert der Energie der Kerne.

Diese Separation der Kerne und Elektronen setzt voraus, daß die Gesamtwellenfunktion der Kerne und Elektronen als ein Produkt der elektronischen und der Kernwellenfunktion geschrieben werden kann:

$$\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \quad (2.6)$$

Mit diesem Ansatz ist die *adiabatische Näherung* nach Born und Oppenheimer gewährleistet. Wird dieser Ansatz in Gleichung 2.3 eingesetzt, gilt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) &= (\hat{H}_{el} + \hat{T}_N) \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \\ &= (\hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc} - V_i(\vec{R})) \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) = V_i(\vec{R}) \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \quad (2.7) \\ + E_{i\nu} \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) - V_i(\vec{R}) \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) &= E_{i\nu} \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \end{aligned}$$

mit $E_{i\nu}$ der Gesamtenergie des Systems in der Born-Oppenheimer-Näherung. Der Operator der kinetischen Energie der Kerne wurde somit durch Gleichung 2.5 eliminiert.

Wenn die Gesamtwellenfunktion als eine Linearkombination des Produktes der Wellenfunktionen der beiden Spezies geschrieben wird,

$$\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i \sum_\nu c_{i\nu}^{tot} \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \quad (2.8)$$

da die Wellenfunktionen $\{\Psi_i\}$ und $\{\Psi_{i\nu}\}$ eine Basis bilden und diese in Gleichung 2.3 eingesetzt wird, so erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tot} \left(\sum_i \sum_\nu c_{i\nu}^{tot} \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \right) &= E_{tot} \sum_i \sum_\nu c_{i\nu}^{tot} \Psi_i^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{i\nu}^{nuc}(\vec{R}) \\ \Leftrightarrow (\hat{H}_{tot} - E_{tot}) \sum_i \sum_\nu c_{i\nu}^{tot} \Psi_i^{el} \Psi_{i\nu}^{nuc} &= 0 \quad (2.9) \\ \Leftrightarrow (\hat{T}_N + \hat{H}_{el} - E_{tot}) \sum_i \sum_\nu c_{i\nu}^{tot} \Psi_i^{el} \Psi_{i\nu}^{nuc} &= 0 \end{aligned}$$

Zu beachten ist, daß der Operator \hat{H}_{el} nur auf die elektronischen Koordinaten und \hat{T}_N sowohl auf die Koordinaten der Kerne als auch auf die Koordinaten der Elektronen wirkt. Es ergibt sich also:

$$\sum_{i,\nu} c_{i\nu}^{tot} (\hat{T}_N + V_i(\vec{R}) - E_{tot}) \Psi_i^{el} \Psi_{i\nu}^{nuc} = 0 \quad (2.10)$$

Multiplikation mit Ψ_k^* von links und Integration über $d\vec{r}$ ergibt:

$$\sum_{i,\nu} c_{i\nu}^{tot} (\langle \Psi_k^{el} | \hat{T}_N | \Psi_i^{el} \Psi_{i\nu}^{nuc} \rangle + V_i(R) \langle \Psi_k^{el} | \Psi_i^{el} \Psi_{i\nu}^{nuc} \rangle - E_{tot} \langle \Psi_k^{el} | \Psi_i^{el} \Psi_{i\nu}^{nuc} \rangle) = 0 \quad (2.11)$$

Mit der Umformung des Operators der kinetischen Energie der Kerne in Abhängigkeit des Impulsoperators wird Gleichung 2.11 in folgende Gleichung transformiert:

$$\sum_{i,\nu} c_{i\nu}^{tot} \left[\left[\sum_A \frac{1}{2M_A} (\langle \Psi_k^{el} | \hat{p}_A^2 | \Psi_i^{el} \rangle + 2 \langle \Psi_k^{el} | \hat{p}_A | \Psi_i^{el} \rangle \hat{p}_A) \right] + (\hat{T}_N + V_i(R) - E_{tot}) \langle \Psi_k^{el} | \Psi_i^{el} \rangle \right] | \Psi_{i\nu}^{nuc} \rangle = 0 \quad (2.12)$$

Der erste und zweite Term der obigen Gleichung repräsentiert den Kopplungsoperator der Kern- und Elektronenbewegung, da die Ableitungen der Ortskoordinaten der Kerne mit den elektronischen Zuständen durch den Operator der kinetischen Energie bzw. den Impulsoperator der Kerne koppeln. Bei Vernachlässigung dieses Operators erhält man die Schrödinger-Gleichung der Kerne für jeden Zustand $\Psi_{i\nu}^{nuc}$. Die Diagonalelemente der entsprechenden Matrix der Gleichung für die elektronischen Zustände sind gleich Null für reelle Zustände (mit $i=k$). Die Außerdiagonalelemente sind ungleich Null und nehmen einen großen Wert an, wenn die Zustände i und k nahzueinander kommen. Diese Kopplung drückt die Übergangswahrscheinlichkeit von dem Zustand i zu dem Zustand k aus.

Diese Berücksichtigung des sogenannten *nicht-adiabatischen Kopplungsterms* ist notwendig, wenn Zustände energetisch nahe kommen, wie beispielsweise der Grund- und angeregte Zustand für eine bestimmte Kernkonstellation eines molekularen Systems. Die Beschreibung des Systems erfolgt in diesen Regionen somit im nicht-adiabatischen Sinne, jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung.

2.1.1 Konische Durchschneidungen

Die starke Kopplung der Kerne und Elektronen, welche durch den nicht-adiabatischen Kopplungsoperator der Gleichung 2.12 des vorangegangenen Abschnittes ausgedrückt wird, veranlaßt das Auftreten von sogenannten *konischen Durchschneidungen* von elektronischen Zuständen geeigneter Symmetrie. In mehreren Dimensionen sind dies Hyperflächen gleicher Energieeigenwerte unterschiedlicher elektronischer Zustände (‚Entartungspunkte‘). Von Neumann und Wigner lieferten 1929 den mathematischen Beweis, daß für eine Entartung zweier Zustände, für den Fall reeller

elektronischer Wellenfunktionen, zwei Parameter genügen [13]. Für ein n -atomiges Molekül mit F Freiheitsgraden ist der Entartungsraum $F-2$ -dimensional. Trägt man

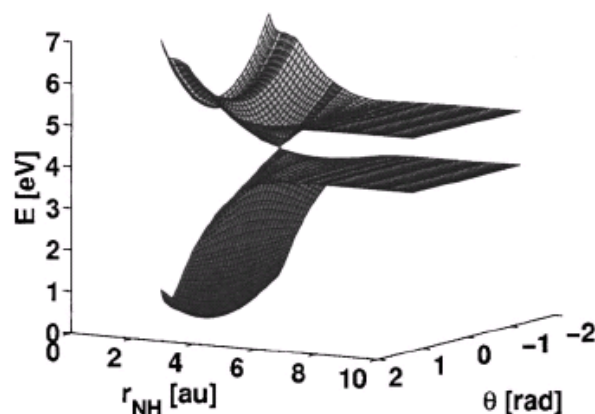


Abbildung 2.1: Eine adiabatische Auftragung der elektronischen Energie von Pyrrol entlang der internen Koordinaten des Stickstoff-Wasserstoff-Abstandes und des aus der Pyrrolebene austretenden Winkels des Wasserstoffatoms, welche aus der Publikation von Vallet et al. entnommen wurde [14]. Der Entartungsraum ist nulldimensional (ein Punkt) und der Doppelkonus ist zu sehen.

die elektronische Energie des n -atomigen Moleküls entlang der zwei internen Kernkoordinaten auf, welche senkrecht zu dem $F-2$ -dimensionalen Entartungsraum stehen, stellen die beiden elektronischen Zustände einen Doppelkonus dar. Dies begründet somit den Namen ‚konische Durchschneidung‘. Der Doppelkonus des Grundzustandes mit dem ersten angeregten Zustand des Pyrrolmoleküls wird in Abbildung 2.1 gezeigt. Die elektronische Energie ist gegen die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung und des aus der Ebene heraustretenden Winkels des Wasserstoffatoms im Pyrrolmolekül aufgetragen. Die in dieser Arbeit und in Kapitel 4 beschriebenen photochemischen Reaktionsabläufe auf der Femtosekundenzeitskala (ultraschnelle Prozesse) werden mit dieser Darstellung begründet.

2.2 Diabatisch

Eine alternative Entwicklung der Wellenfunktion ist die diabatische Repräsentation. Diese erfolgt üblicherweise aus der adiabatischen Wellenfunktion mit einer unitären Transformation nach folgendem Schema für eine anfangs adiabatische Wellenfunktion Ψ_j [15]:

$$\Phi_m^{dia}(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_j U_{jm} \Phi_j^{adia}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.13)$$

welche im Prinzip in einer Matrixpräsentation den gesamten Ausdruck der Gleichung 2.12 diagonalisiert. Um die Terme dieser Gleichung in Matrixschreibweise darzustellen, wird das Integral, das des Operator \hat{p}_a^2 enthält, geeignet umgeschrieben. Die Matrixschreibweise des ersten und zweiten Terms, also des nicht-adiabatischen Kopplungsterms, ergibt nun folgenden Ausdruck:

$$\mathbf{C}_{ki} = \sum_A \frac{1}{2M_A} \sum_j \mathbf{P}_{kj} \mathbf{P}_{ji} + 2\mathbf{P}_{ki} \hat{p}_A \quad (2.14)$$

Die Diagonalisierung bedeutet auch die Diagonalisierung des Impulsoperators \mathbf{P} . Dieser verschwindet jedoch mit der Diagonalisierung (da Elemente $\langle \Psi_j | \nabla | \Psi_j \rangle = 0$ auftauchen) und somit verschwindet die gesamte Kopplungsmatrix. Die Diagonalisierung der gesamten Gleichung 2.12 ergibt nun:

$$\sum_\nu c_{k\nu}^{tot} (\hat{T}_N^{dia} + V_i^{dia}(R) - E_{tot}) |\Psi_{k\nu}^{nuc}\rangle = 0 \quad (2.15)$$

wobei $\hat{T}_N^{dia} + V_i^{dia}(R)$ den Diagonalelementen des gesamten Hamilton-Operators entsprechen. Das Potential $V_i^{dia}(R)$ gibt die diabatischen Potentialflächen des Systems wieder.

Die diabatischen Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands von Pyrrol entlang derselben Koordinaten wie in Abbildung 2.1 werden in Abbildung 2.2 gegeben. Diese Transformation in die diabatische Darstellung erlaubt eine einfachere Handhabung der Wellenfunktion in der Nähe der konischen Durchschneidung. Theoretische Gruppen, welche Wellenpaketdynamik auf elektronischen Zuständen durchführen, benutzen zur Beschreibung der Wellenfunktion die diabatische Repräsentation.

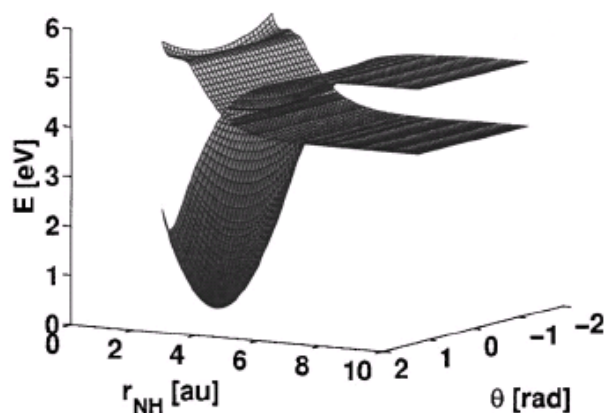


Abbildung 2.2: Die entsprechende diabatische Auftragung der elektronischen Energie von Pyrrol entlang der zwei internen Koordinaten, des Stickstoff-Wasserstoff-Abstandes und des aus der Pyrrolebene austretenden Winkels des Wasserstoffatoms, welche ebenfalls aus der Publikation von Vallet et al. entnommen wurde [14]. Hier kreuzen sich die beiden elektronischen Zustände.

tion, da die Wellenfunktion in der Nähe der konischen Durchschneidung im Nicht-adiabatischen ihren Charakter schnell ändert und Ableitungen der Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten (im nicht-adiabatischen Kopplungsterm) nicht berechnet werden können, was zu numerischen Problemen führen würde [14, 16, 17, 18].

2.2.1 Restricted Open-Shell Kohn-Sham: diabatisch

In der ROKS-Methode, welche bereits als eine diabatische Methode in Abschnitt 1.4 und Abbildung 1.2 präsentiert wurde, wird die Wellenfunktion nicht in die diabatische Form nach Gleichung 2.13 transformiert, sondern die Wellenfunktion von vornherein diabatisch konstruiert. Dies gelingt, indem nur eine Spin-adaptierte Konfiguration im *restricted*-Sinne für die Wellenfunktion des angeregten Zustands gewählt wird. Die gemeinsame Auftragung der elektronischen Energie des Grund- und angeregten Zustands entlang der Kernkoordinaten führt somit zu einer Zustandskreuzung für eine bestimmte Kerngeometrie \vec{R} .

Nun gelingt die Zusammensetzung mit der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik dadurch, daß die Dynamik nur eines einzigen elektronischen Zustands betrachtet wird,

welcher im Falle der ROKS-Methode der erste angeregte Singulett-Zustand und nicht der Grundzustand ist. Das System gelangt somit mit der Moleküldynamik, ausgestattet mit der ROKS-Wellenfunktion, immer in die *restricted* offenschaligen Singulett-Fragmente. Die Darstellung der entsprechenden Potentialkurven für den Grund- und ersten angeregten Singulett-Zustand ähneln daher den Potentialkurven der Abbildung 2.2.

Da nun die verschiedenen Repräsentationen der Wellenfunktion und der daraus resultierenden Potentialflächen in diesem Kapitel diskutiert wurden, wird im folgenden ein kurzer Einblick in diverse heutzutage verwendete quantenchemische Methoden gegeben und auch explizit die ROKS-Theorie in Dichtefunktionalschreibweise präsentiert.

2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde kurz die adiabatische, die nicht-adiabatische und die diabatische Näherung präsentiert. Die Born-Oppenheimer-Näherung wird auch als die adiabatische Näherung bezeichnet, da die Bewegung der Kerne und Elektronen separat betrachtet werden und dies mit dem Produktansatz der Wellenfunktionen der Kerne und Elektronen beschrieben wird. Für fixierte Kernpositionen wird dann die elektronische Schrödinger-Gleichung gelöst. Die Born-Oppenheimer-Näherung gilt in Regionen elektronischer Zustände, in welchen die Energiedifferenz der Zustände größer als die Energiedifferenz der Schwingungen der Kerne ist. Sobald elektronische Zustände energetisch nahe kommen, ist der Separationsansatz der Wellenfunktionen nicht mehr anwendbar, da die Kopplung der beiden Spezies groß ist. Diese Kopplung der Kerne und Elektronen wird durch den nicht-adiabatischen Kopplungsoperator ausgedrückt. Die Kopplung verursacht das Auftreten konischer Durchschneidungen, also Regionen der elektronischen Potential(hyper)flächen mit Energieentartungspunkten. Konische Durchschneidungen werden mit einem Doppelkegel dargestellt, wobei die elektronische Energie entlang zweier interner Koordinaten, senkrecht auf

dem Entartungsraum, aufgetragen wird. Eine andere Darstellung der Potentialflächen erfolgt diabatisch, wobei sich die Potentialflächen entlang eines mehrdimensionalen Raumes kreuzen. Die diabatische Wellenfunktion entsteht im Allgemeinen durch eine unitäre Transformation einer adiabatischen Wellenfunktion, und die entsprechenden diabatischen Potentialflächen werden durch die vollständige Diabatisierung der gekoppelten Schrödinger-Gleichung der Kerne und Elektronen dargestellt. Mit der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Methode sind die Potentialflächen ebenfalls diabatisch; jedoch stammt dies nicht aus der geeigneten Transformation aus dem Nicht-adiabatischen, sondern aus dem Ein-Konfigurationsansatz der Wellenfunktion für die Beschreibung des angeregten Zustandes. Die Verknüpfung mit der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik gelingt schliesslich durch das Ersetzen der Grundzustandswellenfunktion durch diesen Ausdruck der Wellenfunktion.

3 Quantenchemische Methoden

Die Prinzipien einiger quantenchemischer Methoden zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Molekülen werden hier präsentiert. Die wesentlichen Eigenschaften der Ein-Elektronen-Wellenfunktion und die Darstellung von Mehr-Elektronen-Wellenfunktionen werden gegeben. Weiterhin werden einige wellenfunktionsbasierte und Dichtefunktionalmethoden zur Berechnung von elektronischen Systemen aufgeführt. Die *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Theorie wird schließlich eingehend beschrieben und folgend ein schematischer Vergleich des Verlaufs der elektronischen Potentialflächen für die aufgeführten Methoden durchgeführt.

3.0.1 Orthonormalität der Ein-Elektron-Wellenfunktion

Ein Elektron kann entweder mit einem Raumorbital $\phi_1(\vec{r})$ oder mit zwei Spinorbitalen $\chi_a(\vec{x})$ mit $a=1,2$ beschrieben werden, da es zwei unterschiedliche Spins besitzt:

$$\chi_1(\vec{x}) = \phi_1(\vec{r})\alpha(\omega) \text{ oder } \chi_2(\vec{x}) = \phi_1(\vec{r})\beta(\omega) \quad (3.1)$$

wobei \vec{x} und \vec{r} den Spin- und Raumkoordinaten entsprechen.

Raumorbitale sind *orthonormiert*, so daß:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & , i \neq j \\ 1 & , i = j \end{cases} \quad (3.2)$$

Orthogonal sind Raumorbitale, wenn sie verschiedenen elektronischen Energien entsprechen ($i \neq j$); das Raumorbital ist hingegen *normiert*, wenn es nur einem elektronischen Zustand entspricht ($i=j$). Da das Betragsquadrat der Wellenfunktion die

Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons in einem bestimmten Raumelement wieder spiegelt, kann der Wert des Integrals im letzteren Fall auch als die Summe der Wahrscheinlichkeitsdichten für das Auffinden des Elektrons im gesamten Raum interpretiert werden:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} |\phi|^2 = 1 \quad (3.3)$$

Das Integral drückt somit die Existenz des Elektrons im gesamten Raum aus.

3.1 Mehr-Elektronen-Wellenfunktion

3.1.1 Antisymmetrie

Die Ununterscheidbarkeit der Elektronen auf den verschiedenen Orbitalen ϕ ist mit einer *antisymmetrisierten* Wellenfunktion gewährleistet. Nach dem Pauli-Prinzip muß die Funktion bezüglich des Austausches zweier Koordinaten folgende Eigenschaft für ein N-Elektronen-System erfüllen:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = -\Psi(2, 1, \dots, N) \quad (3.4)$$

mit welcher die Wellenfunktion als antisymmetrisch gekennzeichnet wird. Antisymmetrisierte Wellenfunktionen werden mit einer Slater-Determinante beschrieben, durch welche die wichtigen Eigenschaften einer Wellenfunktion dargestellt werden können.

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.5)$$

3.2 Beschreibung der Wellenfunktion

3.2.1 Basisfunktionen

Als Basisfunktionen für die Beschreibung der Wellenfunktion eines Atoms, also einer Mehr-Elektronen-Wellenfunktion, dienen sogenannte Slater-Type-Orbitals (STOs) – exponentielle Funktionen, welche der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms ähneln:

$$\Phi(\vec{r}) = Ae^{-a\vec{r}} \quad (3.6)$$

mit \vec{r} dem vektoriellen Abstand vom Kern. Die Verwendung dieser Funktionen stammte aus der Betrachtung, daß Moleküle eine Art gestörte Atome seien, welche ebenfalls mit geeigneten, exponentiellen Funktionen dargestellt werden können. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Benutzung dieser Funktionstypen zu numerischen Problemen führten, wenn Zwei-Zentren-Integrale berechnet wurden. Gauss-Funktionen der Form:

$$\Phi(\vec{r}) = Ae^{-a\vec{r}^2} \quad (3.7)$$

vereinfachten die Berechnung dieser Integrale, wobei A ein Ausdruck ist, der von der Form des zu beschreibenden Orbitals abhängt, und a ein Parameter, der die Breite bzw. die Diffusität der Funktion kontrolliert.

Linearkombinationen dieser Gauss-Funktionen stellen näherungsweise Exponentialfunktionen dar, welches zu der generellen Verwendung von diesen Funktionen als Basisfunktionen (Basissätzen) führt. Durch die Linearkombination entstehen sogenannte kontrahierte Basisfunktionen (*Contracted Gauss functions*):

$$\Phi^{contr}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Die gewählten Basisfunktionen für diese Darstellung (Φ_i) werden primitive Funktionen genannt (*primitive functions*).

Eine bestimmte Kategorie von Basisfunktionen, welche auch in dieser Arbeit für die statischen Rechnungen verwendet wurden, sind die sogenannten Pople-Basissätze.

Die Bezeichnung dieser Basissätze erfolgt je nach Anzahl der verwendeten primitiven Gauss-Funktionen, der Anzahl der verwendeten Funktionen pro Atomorbital, der Art der sogenannten Polarisationsfunktionen, welche zu der zu beschreibenden Bindung im Molekül effektiv verschoben sind, und letztlich der Beteiligung von diffusen Funktionen, welche die Reichweite der atomzentrierten Funktionen zusätzlich vergrößern.

3.3 Das Variationsprinzip

Bevor die Prinzipien einiger quantenchemischer Methoden dargestellt werden, wird an dieser Stelle das Variationsprinzip erwähnt, da es das essentielle Verfahren zum Lösen des elektronischen Problems darstellt.

Das Variationsprinzip findet eine genäherte Wellenfunktion für den Grundzustand eines Systems. Das darauffolgende Variationstheorem besagt, daß die Energie der genäherten Wellenfunktion immer eine obere Grenze der Energie der exakten Wellenfunktion des Grundzustands darstellt. Mit der Variation der Parameter, von denen die genäherte Wellenfunktion abhängt, wird das Energieminimum der exakten Wellenfunktion angenähert.

Sei Ψ die normierte Wellenfunktion eines Mehr-Elektronen-Systems. Diese kann mithilfe eines kompletten Satzes aus Probefunktionen Φ_i^{prob} durch eine Linearkombination folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i^{prob} \quad (3.9)$$

Multiplikation mit Ψ^* und Integration über \vec{r} ergibt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 &= \int d\vec{r} \left(\sum_i c_i^* \Phi_i^{prob,*} \right) \left(\sum_j c_j \Phi_j^{prob} \right) = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Phi_i^{prob} | \Phi_j^{prob} \rangle \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die entsprechende Energie der Wellenfunktion Ψ mit dem Hamiltonoperator \hat{H} ist:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \int d\vec{r} \left(\sum_i c_i^* \Phi_i^{prob,*} \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j \Phi_j^{prob} \right) \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Phi_i^{prob} | \hat{H} | \Phi_j^{prob} \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 E_i \end{aligned} \quad (3.11)$$

In dem Satz der E_i Energien existiert jedoch eine Energie, E_0 , welche der Energie des Grundzustands des Systems entspricht. Die Kombination der Gleichungen 3.10 und 3.11 ergibt:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i - E_0 \sum_i |c_i|^2 = \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0) \quad (3.12)$$

Da der rechte Term der Gleichung 3.12 immer größer gleich Null ist, ergibt sich:

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (3.13)$$

und somit ist die Energie immer ein oberes Limit der Grundzustandsenergie E_0 .

3.4 Wellenfunktionsbasierte Methoden

3.4.1 Die Hartree-Fock-Methode

Die Hartree-Fock-Methode ist eine Molekülorbitalmethode zur Bestimmung der Gesamtenergie eines Mehr-Elektronen-Systems anhand einer einzelnen Slater-Determinante. Das Problem der Lösung des Mehr-Elektronen-Problems wird dadurch vereinfacht, daß die Bewegung eines einzelnen Elektrons im statischen Feld der anderen Elektronen beschrieben wird. Diese Behandlung vernachlässigt jedoch die Elektronenkorrelation und stellt somit diese Methode als eine Näherung dar. Mit der Variation der Spinorbitale mithilfe des Variationsprinzips wird das Energieminimum des Systems erzielt. Folgende Eigenwertgleichungen, die Hartree-Fock-Gleichungen, werden für die Spinorbitale χ_a gelöst:

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle \quad (3.14)$$

wobei \hat{f} dem Fock-Operator – dem Energieoperator eines Elektrons im Feld der restlichen Elektronen und der Kerne – und ϵ_a den Eigenwerten des Operators entspricht. Der Fock-Operator ist nicht-linear, da er von den Spinorbitalen abhängt. Die dadurch entstehenden *Pseudoeigenwertgleichungen* können somit nicht analytisch, sondern müssen iterativ gelöst werden.

Entsprechend dem elektronischen System bezüglich seiner geschlossenen oder offenen Schalen werden unterschiedliche Ausdrücke für den Fock-Operator verwendet, wie in den nachfolgenden Abschnitten demonstriert wird.

Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Lösen der Hartree-Fock-Gleichungen erfolgt iterativ bis zur Selbstkonsistenz der Wellenfunktion mit dem sogenannten Selbstkonsistenz-Verfahren (*Self-Consistent-Field method, SCF*). Mit einer anfangs gewählten Probewellenfunktion wird das effektive Potential, das durch das Feld der anderen Elektronen entsteht, aus den Hartree-Fock-Gleichungen bestimmt. Durch Einsetzen des bestimmten Potentials in die Gleichungen werden neue Orbitale bestimmt. Die neuen Orbitale erzeugen nun ein neues effektives Potential, welches in einem nächsten Durchgang bestimmt wird. Diese Prozedur wird solange durchgeführt, bis die Selbstkonsistenz, also das Erlangen ähnlicher Orbitale wie im zuvor bestimmten Zyklus, erreicht wird.

Geschlossenschalige elektronische Systeme werden mit der *Restricted Hartree-Fock*-Methode (RHF) berechnet, und offenschalige Systeme können entweder mit dem *Unrestricted Hartree-Fock*-Formalismus (UHF) oder dem *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*-Formalismus (ROHF) behandelt werden. Eine spezielle Betonung gilt in dieser Arbeit dem *Restricted Open-Shell*-Formalismus, welcher, in Zusammenhang mit einem effektiven Hamilton-Operator in Dichtefunktional-schreibweise, näher beschrieben wird. Die Darstellung dieser unterschiedlichen Formen wird im folgenden präsentiert.

Restricted Hartree-Fock (RHF)

Die Grundzustandswellenfunktion eines elektronischen Systems mit N Elektronen wird mit einer einzelnen Slaterdeterminante für die Spinorbitale χ_a mit $a=1,2,\dots,N$ gegeben:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_N\rangle$$

Die Spinorbitale werden unter der Bedingung der Beibehaltung der Orthogonalität variiert, so daß die Gesamtenergie des entstehenden Systems minimal ist. Aus der Minimierung der Energie werden folgende Eigenwertgleichungen erhalten:

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle \quad (3.15)$$

In der *Restricted* Variante der Hartree-Fock-Näherung werden die zwei Spinorbitale als das Produkt derselben ortsabhängigen Funktion $\phi_a(\vec{r})$ und der Spinfunktion $\sigma(\omega) : \alpha(\omega), \beta(\omega)$ geschrieben:

$$\chi_a(\vec{x}) = \phi_a(\vec{r})\alpha(\omega) \text{ und } \chi_a(\vec{x}) = \phi_a(\vec{r})\beta(\omega)$$

Der Fock-Operator eines Elektrons in Abhängigkeit der Spinorbitale lautet dann:

$$\begin{aligned} \hat{f}(1) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{z_A|e|}{r_{1A}} + \sum_{b \neq a}^N \left(\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) - \int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right) \\ &= \hat{h}(1) + \sum_{b \neq a}^N J_b(2) - K_b(2) \end{aligned} \quad (3.16)$$

$\hat{h}(1)$ ist der Hamilton-Operator des einen Elektrons des Orbitals χ_a im Feld der M Kerne und entspricht den ersten beiden Termen des Fock-Operators. \hat{J}_b und \hat{K}_b entsprechen jeweils den Coulomb- und Austauschoperatoren, wobei der Effekt auf die Spinorbitale χ_a durch folgende Gleichungen gegeben wird:

$$\begin{aligned} J_b(2)\chi_a(1) &= \left[\sum_{b \neq a} \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \\ K_b(2)\chi_a(1) &= \left[\sum_{b \neq a} \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Ohne diese Operatoren würde Gleichung 3.15 der Schrödinger-Gleichung *eines* Elektrons im Feld der Kerne entsprechen.

Die Hartree-Fock-Gleichungen 3.15 werden für diesen Formalismus mit dem Root-haan-Verfahren gelöst [19, 20]. Die Bestimmung der Spinorbitale aus der Hartree-Fock-Gleichung erfolgt mit der Einführung von Basisfunktionen Φ_μ , durch welche die unbekanntes Raumorbitale der Hartree-Fock-Gleichung ϕ_a mit einer Linearkombination:

$$\phi_a = \sum_{i=1}^k C_{ia} \Phi_i, a = 1, 2, \dots, k \quad (3.18)$$

dargestellt werden. Das Lösen der Gleichung bezieht sich nun auf die Bestimmung der Koeffizienten C_{ia} der Basisfunktionen. Die Hartree-Fock-Gleichungen werden dann weiterhin in der Matrixformulierung gelöst:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (3.19)$$

wobei \mathbf{F} , \mathbf{C} , \mathbf{S} und ϵ entsprechend die Matrix des Fock-Operators, die der Koeffizienten, die der Überlappmatrix für die Orbitale und die Diagonalmatrix der Eigenwerte repräsentieren.

Unrestricted Hartree-Fock (UHF)

In der *Unrestricted*-Variante der Hartree-Fock-Näherung werden die Spinorbitale als das Produkt unterschiedlicher ortsabhängiger Orbitale und des Spinanteils geschrieben:

$$\chi_a(\vec{x}) = \phi_a^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega) \text{ oder } \chi_a(\vec{x}) = \phi_a^\beta(\vec{r})\beta(\omega)$$

Die Minimierung der Energie ergibt zwei Pseudoeigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{f}^\alpha |\chi_a^\alpha\rangle &= \epsilon_a^\alpha |\chi_a^\alpha\rangle \\ \hat{f}^\beta |\chi_a^\beta\rangle &= \epsilon_a^\beta |\chi_a^\beta\rangle \end{aligned}$$

mit zwei Fock-Operatoren für die Spinfunktionen. Diese besitzen in Abhängigkeit der Raumorbitale ϕ_a^α und ϕ_a^β folgende Form:

$$\begin{aligned}\hat{f}^\alpha(1) &= \hat{h}(1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \\ \hat{f}^\beta(1) &= \hat{h}(1) + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1) + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1)\end{aligned}$$

mit ϕ_a^α : $a=1,2,\dots,N^\alpha$ und ϕ_a^β : $a=1,2,\dots,N^\beta$.

Das simultane Lösen beider Gleichungen erfolgt mit der Einführung von Basissätzen für die unterschiedlichen Orbitale. Die Gleichungen werden in Matrixschreibweise mit dem Pople-Nesbet-Verfahren gelöst [20].

Restricted Open-Shell Hartree-Fock (ROHF)

Mit dem *Restricted Open-Shell*-Formalismus besteht die Möglichkeit, Rechnungen für offenschalige Systeme durchzuführen, bei welchen zusätzlich die Wellenfunktion des Systems auch Eigenfunktion des Spinoperators ist. Während der Energieminimierung ist die Orthogonalität der Orbitale zwar zwischen den Spinorbitalen der geschlossenen Schalen und der geschlossenen und offenen Schalen, jedoch nicht speziell zwischen den offenen Schalen untereinander gewährleistet. Diese Bedingung muß explizit durch geeignete Algorithmen hinzugefügt werden. Die *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*-Theorie ist ähnlich der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Theorie, welche ausführlich in Abschnitt 3.5.5 dargestellt wird. Hier wird kurz die Methodik im Sinne der partitionierten Hartree-Fock-Methode nach Binkley et al. gegeben [21].

Die Formulierung der Gleichungen und der Fock-Operatoren im *Restricted Open-Shell*-Formalismus für einzelne Determinatensysteme kann anhand einer geeigneten Partitionierung der Orbitale in geschlossenschalige, offenschalige und unbesetzte Orbitale erfolgen. Ein offenschaliges System wird nach Schema 3.1 betrachtet, in welchem die Orbitale in drei Unterräume unterteilt sind und die Wechselwirkungen dieser Räume betrachtet werden. Eine geeignete Partition des System in die un-

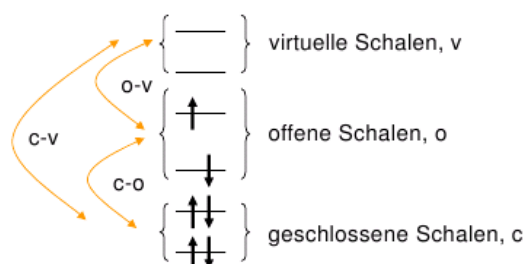


Abbildung 3.1: Schema der Behandlung eines offenschaligen Systems im *Restricted Open-Shell*-Formalismus.

verschiedlichen Unterräumen der geschlossenen, offenen und virtuellen Orbitale wird gesucht, welche die Gesamtenergie des Systems nur minimal variieren. Dies wird in einzelne Variationsbedingungen für die Orbitale der doppelt, einfach und unbesetzten Orbitale übertragen, indem durch die Kopplung der verschiedenen Orbitale eine minimale Variation der Gesamtenergie des Systems gefordert wird. Mit der Identifizierung geeigneter Fock-Matrizen als die Fock-Operatoren für den α - und β -Spin kann der Fock-Operator für beide Spins, entsprechend dem *Restricted*- und *Unrestricted*-Formalismus, auch im *Restricted Open-Shell*-Formalismus dargestellt werden.

3.4.2 Semiempirik

Eine in dieser Arbeit verwendete semiempirische Methode ist die PM3-Methode (Parametrized Model 3) [22]. Mit dieser kann die Energie eines molekularen Systems mit der Verwendung eines effektiven Potentials für ein Elektron berechnet werden, in ähnlichem Sinne wie mit dem Hartree-Fock Verfahren. Nur wird in dieser Methode das Lösen der Zwei-Zentren-Integrale der Hartree-Fock-Näherung vereinfacht, indem es diese Integrale mit Parametern aus experimentellen Daten ersetzt. Diese Substitution bietet eine schnellere Konvergenz der Rechnungen und eine optimale Verwendung für Geometrieoptimierungen. Der Ausdruck der Energie des Systems ist ein Ausdruck der SCF-Energie analog der Hartree-Fock-Näherung mit einem veränderten Ausdruck für die Kern-Kern-Abstoßung.

3.4.3 Elektronenkorrelation

Da in der Hartree-Fock-Näherung die Energie eines Elektrons im statischen Feld der anderen Elektronen berechnet wird, wird die sogenannte korrelierte Bewegung aller Elektronen untereinander vernachlässigt. Die Berücksichtigung dieser Korrelation würde eine noch niedrigere Energie des elektronischen Systems als die der Hartree-Fock-Energie E_0 liefern, so daß die exakte Energie:

$$E_0 + E_{corr} = \varepsilon_{exact} \quad (3.20)$$

erreicht werden würde, wobei E_0 und E_{corr} negative Werte besitzen. Die Betrachtung mehrerer Möglichkeiten der Bewegung der Elektronen, auch in virtuelle Orbitale, so daß Elektronen immer weiter voneinander entfernt werden, bewirkt eine Stabilität in dem System und führt somit zu einer niedrigeren Gesamtenergie.

Die Elektronenkorrelation wird nun in den sogenannten *Post*-Hartree-Fock-Methoden durch die geeignete Konstruktion der Wellenfunktion miteinbezogen. Auch in der Dichtefunktionaltheorie werden explizit Terme für die Beschreibung der Korrelationsenergie hinzugefügt.

3.4.4 Methoden mit Elektronenkorrelation

Um die mit der Hartree-Fock-Methode vernachlässigte Elektronenkorrelation eines molekularen Systems zu berücksichtigen, können Mehr-Konfigurationsmethoden verwendet werden, die auf der Hartree-Fock-Wellenfunktion als Referenz basieren. Einige Mehr-Konfigurationsmethoden dieser Art werden hier benannt.

CI

Die Konfigurations-Interaktionsmethode (*Configuration Interaction, CI*) macht für die Beschreibung eines elektronischen Systems von mehreren Determinanten Gebrauch. Dadurch wird die Wellenfunktion in Abhängigkeit der Hartree-Fock- ($|\Psi_0\rangle$) und anderer Determinanten, welche Anregungen in nicht-besetzte Orbitale veran-

lassen, folgendermaßen beschrieben:

$$\begin{aligned}
 |\Psi_0^{CI}\rangle = & c_0|\Psi_0\rangle + \binom{1}{1!}^2 \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \binom{1}{2!}^2 \sum_{a,b,r,s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{r,s}\rangle \\
 & + \binom{1}{3!}^2 \sum_{a,b,c,r,s,t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \binom{1}{4!}^2 \sum_{a,b,c,d,r,s,t,u} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

wobei $|\Psi_a^r\rangle$, $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$, $|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle$, ... die einfach, doppelt, dreifach, vierfach, ... angeregten Konfigurationen der Hartree-Fock-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ sind. Diese Konfigurationen kommen zustande, wenn die Elektronen aus den besetzten a, b, c, d, ... Orbitalen in die unbesetzten r, s, t, u, ... Orbitale befördert werden. Der Vorfaktor sorgt dafür, daß die Anregungen nicht mehrfach gezählt werden. Die Koeffizienten entsprechen der Wichtung der einzelnen Determinanten und sorgen auch für die Orthonormierung.

Der Miteinbezug aller Konfigurationen mit einem unendlich ausgedehnten Basissatz würde die exakte, niedrigste Energie des Systems liefern (*Full Configuration Interaction, Full-CI*). Für limitierte Basissätze zur Beschreibung der Hartree-Fock-Determinanten $|\Psi_0\rangle$ kann die Energie in der Matrixrepräsentation des Hamilton-Operators – mit Berücksichtigung der Regeln für die Matrixelemente – mithilfe des Variationsprinzips bestimmt werden.

MCSCF

Die Grundzustandswellenfunktion wird mit der Multi-Konfigurations-SCF-Methode (*multi-configuration-self-consistent-field method*) auch durch mehrere angeregte Determinanten beschrieben. Die Wahl der angeregten Determinanten erfolgt durch die Symmetrie. Die Energie wird durch die Optimierung der Koeffizienten der Determinanten bestimmt.

- CASSCF: Mit der *Complete-Active-Space*-Methode werden *alle* möglichen Anregungen aus dem Grundzustand betrachtet und daraus Determinanten gebildet. In einer CAS(n,m)-Rechnung werden n Elektronen beliebig auf m Orbitale verteilt und ein sogenannter *aktiver Raum* gewählt, welcher die wichtigsten Va-

lenzelektronen beinhaltet. CASSCF kann auch für die Berechnung angeregter Zustände eingesetzt werden.

Coupled-Cluster

Eine unterschiedliche Formulierung der Gesamtwellenfunktion in Abhängigkeit der Hartree-Fock-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ bietet die Coupled-Cluster-Theorie, bei welcher die Wellenfunktion folgendermaßen geschrieben wird:

$$\Psi^{CC} = e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle \quad (3.22)$$

mit $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N$ Operatoren, welche beispielsweise für \hat{T}_2 folgenden Ausdruck haben:

$$\hat{T}_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (3.23)$$

so daß also mehrfache Anregungen aus den besetzten (a,b,...) zu den virtuellen (r,s,...) Orbitalen ermöglicht werden. Es soll beachtet werden, daß die Operatoren in der Taylorreihe somit mehrfach auf die Wellenfunktionen angewendet werden, im Gegensatz zu der CI-Methode. Die Energie des Systems wird durch die Matrixelemente $\langle\Psi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Psi_0\rangle = E_{CC}$ gegeben.

3.4.5 Angeregte Zustands-Methoden

CIS

In der CIS-Methode (single CI-Methode) werden einfache Anregungen von Elektronen aus besetzten Orbitalen in virtuelle Orbitale betrachtet. Die CIS-Wellenfunktion wird folgendermaßen geschrieben:

$$|\Psi^{CIS}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \binom{1}{1!}^2 \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle \quad (3.24)$$

wobei $|\Phi_0\rangle$ der Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion entspricht. Unterschied zu der in Abschnitt 3.4.4 aufgeführten CI-Methode ist, daß die CIS-Methode die Wellenfunktion des einfach angeregten Zustands bestimmt, während mit der CI-Methode

Determinanten für Mehrfachanregungen benutzt werden, um die Beschreibung des Grundzustands zu verbessern.

CASPT2

Der entsprechende angeregte Zustand einer Mehr-Konfigurationswellenfunktion ist die sogenannte CASPT2 Methode [23]. Diese basiert auf einer Störungsrechnung zweiten Grades auf einer CASSCF-Wellenfunktion als Referenz.

3.5 Dichtefunktionaltheorie

Zentrale Größe in der Dichtefunktionaltheorie ist die Dichte eines elektronischen Systems, wobei $\int d\vec{r}\rho(\vec{r})=N$, mit N der Anzahl der Elektronen eines Systems und $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2$, mit f_i der Besetzungszahl der Elektronen des Orbitals ϕ_i .

Mithilfe der für die Dichtefunktionaltheorie grundlegenden Theoreme, der Hohenberg-Kohn-Theoreme [24], und der selbstkonsistenten Methode zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen [25], ähnlich der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen aus Abschnitt 3.4.1, läßt sich die Energie eines elektronischen Systems variationell aus nur der Dichte bestimmen.

3.5.1 Kohn-Sham-Gleichungen

Ähnlich dem Fock-Operator der Hartree-Fock-Näherung wird der Kohn-Sham-Operator in atomaren Einheiten folgendermaßen geschrieben:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

mit $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dem Austauschkorrelationspotential. Die letzten drei Terme des Operators stellen das effektive Potential dar. Die Kohn-Sham-Gleichungen können nun als Eigenwertgleichungen in Abhängigkeit der Spinorbitale – analog der

Pseudoeigenwertgleichungen der Hartree-Fock-Gleichungen – folgendermaßen geschrieben werden:

$$\hat{f}^{KS} \chi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}) \quad (3.26)$$

Auch hier werden die Pseudoeigenwertgleichungen iterativ auf selbstkonsistentem Wege gelöst.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Pseudoeigenwertgleichungen im Hartree-Fock-Formalismus und im Kohn-Sham-Formalismus ist, daß im Hartree-Fock-Formalismus ein genäherter Ausdruck des effektiven Potentials verwendet wird, da die Korrelation im Allgemeinen nicht berücksichtigt wird; das Lösen der Gleichungen wird jedoch exakt durchgeführt. Im Kohn-Sham-Formalismus hingegen ist der Ausdruck des effektiven Potentials im Prinzip exakt, da sowohl Austausch als auch Korrelation miteinbezogen werden. Der Nachteil ist, daß ein allgemeiner, exakter Ausdruck für das Austauschkorrelationspotential nicht existiert; das Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt somit mit Näherungen.

3.5.2 Energieausdruck in Abhängigkeit der Dichte

Wird ein hypothetisch nicht-wechselwirkendes elektronisches System mit einem wechselwirkenden, reellen System verglichen, kann die exakte Energie, in Abhängigkeit der Dichte, folgendermaßen gegeben werden:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{non-i}[\rho(\vec{r})] + V_{nuc-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (3.27)$$

wobei T_{non-i} der kinetischen Energie des nicht-wechselwirkenden Systems der Elektronen, V_{nuc-e} dem sogenannten externen Potential, V_{e-e} , der Wechselwirkung der Elektronen im klassischen Sinne, ΔT , der Korrektur der kinetischen Energie der nicht-wechselwirkenden Elektronen und ΔV_{e-e} , der Korrektur der klassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung entsprechen. Die Möglichkeit der Bestimmung der einzelnen Terme dieser Formulierung würde zur exakten Energie des Systems füh-

ren. Die einzelnen Terme lauten nun in Abhängigkeit der Dichte:

$$\begin{aligned}
 T_{non-i}[\rho(\vec{r})] &= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) \\
 V_{nuc-e}[\rho(\vec{r})] &= \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
 V_{e-e}[\rho(\vec{r})] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

wobei der Ausdruck der Temperatur aus der statistischen Betrachtung des inhomogenen Elektronengases stammt [24]. In Orbitalschreibweise wird nun der Energieausdruck für ein System mit N Elektronen folgendermaßen gegeben:

$$\begin{aligned}
 E[\rho(\vec{r})] &= \sum_{i=1}^N (\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} | \chi_i \rangle) \\
 &\quad + \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

E_{xc} ist das zu bestimmende, sogenannte Austauschkorrelationsfunktional, welches die Korrekturen der kinetischen Energie und der potentiellen Energie aus Gleichung 3.27 beinhaltet. Für den Ausdruck des Austauschkorrelationsfunktionals werden unterschiedliche, genäherte Ausdrücke verwendet, wie im folgenden gegeben wird.

3.5.3 Austausch-Korrelations-Energie

LDA

Das Austauschkorrelationsfunktional E_{xc} in der Lokalen-Dichte-Näherung (*Local Density Approximation*) wird als die Summe zweier Terme, der des Austausches und jener der Korrelation gegeben:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \tag{3.30}$$

mit

$$E_x^{LDA} = -K_D[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d\vec{r} \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) \tag{3.31}$$

wobei $K_D[\rho]$ den Hartree-Fock-Austausch in Abhängigkeit der Dichte darstellt. Die Korrelationsenergie E_c^{LDA} besitzt eine Form, welche numerisch bestimmt werden

kann. Dieses Funktional wird für geschlossenschalige Systeme verwendet.

Für offenschalige Systeme wird das entsprechende LSD-Funktional der lokalen Spindichte-Näherung (LSDA) verwendet, welches zusätzlich die Spin-Polarisation $\zeta(\vec{r}) = \frac{\rho^\alpha(\vec{r}) - \rho^\beta(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$ berücksichtigt. Zwei unterschiedliche Dichten existieren für beide Spins:

$$\int d\vec{r}\rho^\alpha(\vec{r}) = N^\alpha \text{ und } \int d\vec{r}\rho^\beta(\vec{r}) = N^\beta \quad (3.32)$$

mit $N^\alpha + N^\beta = N$, der gesamten Anzahl der Elektronen des Systems.

BLYP

Das BLYP Funktional besitzt einen Ausdruck, der die Spindichten ρ^α , ρ^β und den Gradienten dieser Dichten ($\nabla\rho$) nach dem Vektor \vec{r} beinhaltet:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r}))d\vec{r} \quad (3.33)$$

Das BLYP-Funktional besitzt den Austauschterm von Becke (B) [26] und den Korrelationsterm von Lee, Yang und Parr (LYP) [27].

B3LYP

Der Ausdruck des Hybridfunktionals B3LYP beinhaltet drei Parameter für die Austauschkorrelationsenergie. Diese Parameter stellen Fits an experimentelle Atomisierungsenergien dar. Das Funktional berücksichtigt den Hartree-Fock-Austausch (E_x^{exakt}), welcher durch einen Parameter gewünschten Werte erzielen kann. Das Austauschkorrelationsfunktionals besitzt folgenden Ausdruck:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exakt} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_x^{LYP} \quad (3.34)$$

wobei E_x^{LSDA} dem Austausch der lokalen Spindichte-Näherung [28], E_x^{exakt} dem exakten Hartree-Fock-Austausch, E_x^{B88} dem Austausch nach Becke [26], E_c^{VWN} dem Ausdruck der Korrelationsenergie nach Vosko, Wilk und Nusair [29] und E_x^{LYP} dem Austausch nach Lee, Yang und Parr [27] und a_0 , a_x und a_c den speziellen Parametern entspricht.

3.5.4 TDDFT

Anregungen aus dem Grundzustand erfolgen in der Dichtefunktionaltheorie bislang mit der TDDFT-Methode (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie) [30, 31, 32]. Dem externen Potential des Hamiltonoperators wird ein zeitabhängiges Potential hinzugefügt, welches Störungen des Systems im Grundzustand verursacht. Da mit dieser Methode vertikale Anregungsenergien bestimmt werden können, bietet diese Methode eine optimale Berechnung von Spektren an. Allgemein ist jedoch bekannt, daß die TDDFT-Methode keine geeignete Wahl für die Konstruktion von Potentialflächen ist.

3.5.5 Restricted Open-Shell Kohn-Sham-Theorie

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits die Philosophie der ROKS-Methode diskutiert und die Möglichkeit dieser Methode, aufgrund ihrer diabatischen Repräsentation, photochemische Prozesse aus dem angeregten Zustand zu verfolgen, gegeben (Abschnitte 1.4 und 2.2.1). Nun vertieft sich folgender Abschnitt in die Theorie dieser Methode, indem die Herleitung der ROKS-Gleichungen und die verschiedenen Algorithmen, welche zur Lösung der Gleichungen beitragen, beschrieben werden.

Ein offenschaliges System mit $2N$ Elektronen auf N besetzten Orbitalen wird betrachtet. Eine Anregung eines Elektrons erfolgt als nächstes aus dem besetzten HOMO zu dem unbesetzten LUMO-Orbital. Die Konfigurationen, die sich somit durch die nun $N+1$ Orbitale ergeben, werden auf der linken Seite der Abbildung 3.2 dargestellt. Die vier Konfigurationen können als vier Determinanten dargestellt werden. Die ersten zwei Konfigurationen entsprechen reinen Triplett-Zuständen, da sie Eigenfunktionen des \hat{S}^2 Operators sind, und werden mit t_1 und t_2 gekennzeichnet. Die weiteren zwei Determinanten besitzen einen gemischten Charakter (m_1 und m_2) und sind keine Eigenfunktionen des \hat{S}^2 Operators. Linearkombinationen jedoch aus den letzteren, $\frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 + m_2) = t_3$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 - m_2) = s_1$, ergeben Eigenfunktionen des

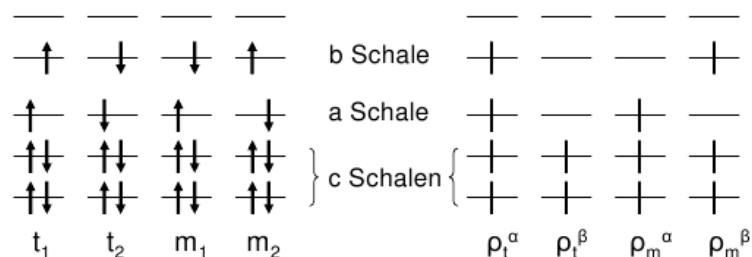


Abbildung 3.2: Vier Determinanten können die Anregung eines Elektrons aus der Schale a in die Schale b repräsentieren (Schema links). Die Repräsentation der Spindichten dieser Determinanten wird im Schema rechts gegeben, wobei Gleichung 3.39 beachtet werden muß.

Spinoperators und erzeugen einen neuen Triplet- und Singulett-Zustand. Die energetische Beziehung dieser Zustände ist nun durch Abbildung 3.3 zu erkennen, welche anhand der Berechnung der Gesamtenergie aus jeder Ein-Konfigurationsmethode begründet werden kann.

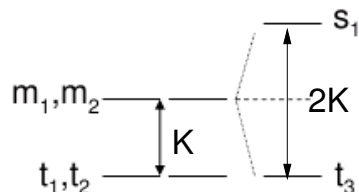


Abbildung 3.3: Die Aufspaltung der Singulett- und Triplet-Zustände, wobei K dem Austauschintegral der HF-Theorie entspricht.

Ziel ist es, die Energie des Singulett-Zustands dieser angeregten Zustandskonfiguration aus den Triplet- und den gemischten Zuständen zu erhalten. Die Summationsmethode ergibt folgende Beziehung für die Zustände [33]:

$$E_s = 2E_m - E_t \quad (3.35)$$

In Bezug auf die einzelnen Triplet- und gemischten Zustände, wird die Singulett-Energie durch das Mitteln der einzelnen Zustände bestimmt:

$$E_s = 2\left(\frac{1}{2}E_{m_1} + \frac{1}{2}E_{m_2}\right) - \left(\frac{1}{2}E_{t_1} + \frac{1}{2}E_{t_2}\right) \quad (3.36)$$

Es werden geeignete Ausdrücke für die Spinorbitale $\Psi_i(\vec{r})$ mit $i=1,2,\dots,N+1$ gesucht, welche den gesamten Ausdruck der Singulett-Energie der Gleichung 3.36 minimieren¹. Mit der Wahl des Hamilton-Operators in Abhängigkeit der Dichte nach:

$$\hat{H} = T[\rho] + J[\rho] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r})] \quad (3.37)$$

wird der folgender Ausdruck der Singulett-Energie minimiert:

$$E_s[\Psi_i] = 2\langle [m\Psi_i(\vec{r}) | \hat{H} | m\Psi_i(\vec{r}) \rangle - \langle [t\Psi_i(\vec{r}) | \hat{H} | t\Psi_i(\vec{r}) \rangle] \quad (3.38)$$

Da nun in Abhängigkeit der Dichte fortgefahren wird, kann das Schema der vier Konfigurationen auch in Spindichteschreibweise dargestellt werden, wie auf der rechten Seite der Abbildung 3.2 zu sehen ist.

Folgende Beziehungen gelten für diese Spindichten:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_t^\alpha(\vec{r}) + \rho_t^\beta(\vec{r}) = \rho_m^\alpha(\vec{r}) + \rho_m^\beta(\vec{r}) \quad (3.39)$$

Die geschlossenen Schalen (c Schalen), die erste offene (Schale a) und die zweite offene Schale (Schale b) werden separat behandelt. Die Funktionalvariation nach den Spinorbitalen der geschlossen und der beiden offenen Schalen ergibt Eigenwertgleichungen mit drei unterschiedlichen Fock-Operatoren mit folgenden Ausdrücken:

$$\begin{aligned} \hat{f}_c &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V(\vec{r}) + V_{xc}^\alpha[\rho_m^\alpha(\vec{r}), \rho_m^\beta(\vec{r})] + V_{xc}^\beta[\rho_m^\alpha(\vec{r}), \rho_m^\beta(\vec{r})] \\ &\quad - \frac{1}{2}V_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha(\vec{r}), \rho_t^\beta(\vec{r})] - \frac{1}{2}V_{xc}^\beta[\rho_t^\alpha(\vec{r}), \rho_t^\beta(\vec{r})] \\ \hat{f}_a &= \frac{1}{2}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V(\vec{r})\right] + V_{xc}^\alpha[\rho_m^\alpha(\vec{r}), \rho_m^\beta(\vec{r})] - \frac{1}{2}V_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha(\vec{r}), \rho_t^\beta(\vec{r})] \\ \hat{f}_b &= \frac{1}{2}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V(\vec{r})\right] + V_{xc}^\beta[\rho_m^\alpha(\vec{r}), \rho_m^\beta(\vec{r})] - \frac{1}{2}V_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha(\vec{r}), \rho_t^\beta(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Durch Multiplikation der Eigenwertgleichungen mit den komplex-konjugierten Spinfunktionen für die geschlossenschaligen und die offenschaligen Spinorbitale und Integration über $d\vec{r}$ ergeben sich Eigenwerte, welche durch die Matrixelemente:

$$\epsilon_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{f}_j | \Psi_j \rangle \quad (3.41)$$

¹Speziell für die Darstellung dieser Methode werden die Spinfunktionen als Ψ_i bezeichnet

definiert werden und die Energieeigenwerte der Kohn-Sham-Matrix darstellen. Die Matrix beinhaltet nun Blöcke der geschlossenen und der offenen Schalen:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_c | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_c | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_c | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle \\ \langle \Psi_a | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_a | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_a | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle \\ \langle \Psi_b | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_b | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_b | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Die Diagonalisierung dieser Matrix wird jedoch in jenen Bereichen erschwert, in welchen speziell offenschalige Orbitale untereinander, aufgrund ihrer nicht-Orthogonalität, koppeln [21].

Eine korrekte Funktionalvariation der Lagrange-Funktion der Singulett-Energie erfolgt mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren nach den reellen und den komplex-konjugierten Spinorbitalen, und fordert, daß:

$$\delta \mathcal{L} = 0 \Leftrightarrow \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \Psi_i} + \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \Psi_i^*} = 0 \Rightarrow \delta [E_s - \sum_{ij}^{N+1} \epsilon_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij})] = 0 \quad (3.43)$$

wobei $\sum_{ij}^{N+1} \epsilon_{ij}$ die Lagrange-Multiplikatoren repräsentieren. Nach Einsetzen des Ausdruckes der Singulett-Energie in obige Gleichung, folgt, daß die zwei Bedingungen:

$$\hat{f}_i | \Psi_i \rangle = \sum_j |\Psi_j \rangle \epsilon_{ji} \text{ und } \langle \Psi_i | \hat{f}_i = \sum_j \epsilon_{ij} \langle \Psi_j | \quad (3.44)$$

erfüllt sein müssen. Die Subtraktion dieser beiden Gleichungen ergibt:

$$\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^* = 0 \quad (3.45)$$

welches auf die Forderung der Hermitizität der Kohn-Sham-Matrix durch die Multiplikatoren deutet.

Diese Bedingung wird in *Restricted Closed-Shell*-Rechnungen erfüllt, da nur ein Fock-Operator für die Spinorbitale existiert, und die Unterteilung nach den geschlossenschaligen und offenschaligen Spinorbitalen offensichtlich nicht notwendig ist. Nach Hirao und Nakatsuji muß für *Restricted Open-Shell*-Rechnungen hingegen explizit ein zusätzlicher Parameter λ_{ji} in Gleichung 3.44 hinzuaddiert werden [34].

Die Gleichungen werden dann zu:

$$\hat{f}_i|\Psi_i\rangle = \sum_j |\Psi_j\rangle \epsilon_{ji} + \lambda_{ji}(\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji}) = \sum_j |\Psi_j\rangle [(1 - \lambda_{ji})\epsilon_{ji} + \lambda_{ji}\epsilon_{ij}^*] \quad (3.46)$$

Die Wahl der Parameter ist beliebig und bringt ein unterschiedliches Konvergenzverhalten der Wellenfunktion in Zusammenhang mit der Moleküldynamik mitsich. Werden die reellen und komplex-konjugierten Matrixelemente, welche die Kopplung der geschlossenen und der offenen Schalen beschreiben, addiert und mit Parametern versehen, so wird die Kohn-Sham-Matrix der Gleichung 3.42 folgendermaßen umgeformt:

$$\left(\begin{array}{c|c|c} \langle \Psi_c | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle & A_{ac} \langle \Psi_c | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle & A_{bc} \langle \Psi_c | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle \\ \hline + B_{ac} \langle \Psi_a | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle^* & + B_{ac} \langle \Psi_a | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle^* & + B_{bc} \langle \Psi_b | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle^* \\ \hline A_{ca} \langle \Psi_a | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle & \langle \Psi_a | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle & A_{ba} \langle \Psi_a | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle \\ + B_{ca} \langle \Psi_c | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle^* & & + B_{ba} \langle \Psi_b | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle^* \\ \hline A_{cb} \langle \Psi_b | \hat{f}_c | \Psi_c \rangle & A_{ab} \langle \Psi_b | \hat{f}_a | \Psi_a \rangle & \langle \Psi_b | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle \\ + B_{cb} \langle \Psi_c | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle^* & + B_{ab} \langle \Psi_a | \hat{f}_b | \Psi_b \rangle^* & \end{array} \right) \quad (3.47)$$

Die spezielle Wahl der Parameter λ_{ji} ist nun mit der Wahl geeigneter Vorfaktoren A_{mn} und B_{mn} erweitert worden. Es zeigt sich, daß die Verwendung verschiedener Werte für diese Parameter ein unterschiedliches Konvergenzverhalten der Wellenfunktion des angeregten Zustandes in Zusammenhang mit der Moleküldynamik aufweist. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Algorithmen sind für verschiedene elektronische Situationen geeignet.

Goedecker-Umrigar-Algorithmus

Goedecker und Umrigar verwenden die korrekte Variationsbedingung nach Gleichung 3.46 mit Werten der Parameter in der Kohn-Sham-Matrix in 3.47 von $A_{ij} = B_{ji} = \frac{1}{2}$, $\forall i, j$ [35]. Diese Werte ergeben jedoch in Zusammenhang mit der ROKS-Methode eine unphysikalische Rotation der einzeln besetzten Schalen, welche nicht der Molekülsymmetrie des Grund- und angeregten Zustands entsprechen. Für $\pi\pi^*$ -Anregungen, wie beispielsweise bei Polyenen, Cyaninen und protonierten Iminen,

kollabiert der erste angeregte Singulett-Zustand an einer Stelle der Moleküldynamiktrajektorie und liefert die Triplett-Energie des Grundzustands [36]. Diese Beobachtungen führten nun zu der Modifizierung des Algorithmus bezüglich der Verwendung unterschiedlicher Parameter in Abhängigkeit der Energieeigenwerte der Kohn-Sham-Matrix.

Modifizierter Goedecker-Umrigar-Algorithmus

Eine gute Konvergenz und eine stabile Dynamik auf dem angeregten Zustand konnte mit einer geeigneten Modifizierung des Goedecker-Umrigar-Algorithmus erzielt werden. Diesbezüglich werden zwei Varianten des Algorithmus verwendet, welche unterschiedliche Reaktionsabläufe aus dem angeregten Zustand beschreiben können.

Delokalisierte Variante Mit $A_{ab} = \frac{3}{2}$ und $B_{ab} = -\frac{1}{2}$ und $A_{ij} = B_{ji} = \frac{1}{2}$ wird die Interpretation von $\pi\pi^*$ -Anregungen, wie beispielsweise für die zuvor beschriebenen Moleküle gegeben wurde, ermöglicht [36].

Lokalisierte Variante Mit $B_{ab} = B_{ba} = -\frac{1}{2}$ und $A_{ij} = B_{ji} = \frac{1}{2}$ wird die Lokalisation der Wellenfunktion auf den Fragmenten während einer Dissoziation auf dem ersten angeregten Zustand ermöglicht (Symmetrisierung des Algorithmus). Diese Variante findet für die Photodissoziation von Pyrrol Anwendung [37, 38], welche in dieser Arbeit ausführlich im nächsten Kapitel präsentiert wird.

3.5.6 Repräsentation der Wellenfunktion

An dieser Stelle bedarf es einen Vergleich des Verlaufes der Potentialkurven mit den in diesem Kapitel aufgeführten Methoden des Grund- und angeregten Zustands. Abbildung 3.4 stellt eine Erweiterung der bereits präsentierten Abbildung 1.2 aus Abschnitt 1.4 dar. Es ist ersichtlich, daß der Verlauf der elektronischen Potentialkurven für Ein-Konfigurationsmethoden, wie beispielsweise für die ROKS- und

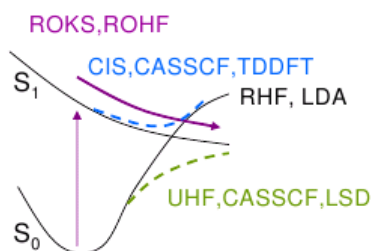


Abbildung 3.4: Verlauf der Potentialflächen für die verschiedenen Methoden.

ROHF-Methode diabatisch geschieht, während sich Mehr-Konfigurationsmethoden, wie beispielsweise CIS, CASSCF und TDDFT adiabatisch verhalten.

3.6 Zusammenfassung

Das Lösen des elektronischen Problems – das Lösen der Schrödinger-Gleichung – kann mit einer Reihe von quantenchemischen Methoden erfolgen. Die Suche ist nach einer geeigneten orthonormierten Wellenfunktion des Systems, um das energetische Minimum des Systems zu erzielen. Dies erfolgt mit dem Variationsprinzip. Grundlegende Näherung für die Berechnung der elektronischen Struktur ist die Hartree-Fock-Methode, welche ein Elektron im *statischen* Feld der anderen Elektronen beschreibt. Diese Betrachtung enthält eine Näherung, da die wechselwirkende *Bewegung* der Elektronen – was im Allgemeinen als Elektronenkorrelation verstanden wird – vernachlässigt wird. Sogenannte *Post-Hartree-Fock*-Methoden berücksichtigen diese Elektronenkorrelation durch das Miteinbeziehen mehrerer möglicher Konfigurationen der Elektronen, unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Orbitale, und erzielen somit eine niedrigere Gesamtenergie.

Die Dichtefunktionaltheorie, welche zur Beschreibung des elektronischen Problems die Dichte eines elektronischen Zustands verwendet, ermöglicht das Lösen der Schrödinger-Gleichung im Kohn-Sham-Formalismus, ähnlich dem Hartree-Fock-Formalismus. Nur beinhaltet dieser eine im Prinzip exakte Formulierung der Schrödinger-Gleichung durch die Verwendung von Austausch- und Korrelationstermen. Diese Terme können jedoch nur näherungsweise berechnet werden. Die Verwendung ver-

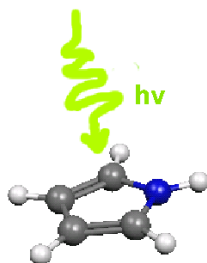
schiedener Ausdrücke der Austauschkorrelationsfunktionale erzielen letztlich eine gute Näherung an die exakte Lösung.

Offene Schalen können mithilfe der *Restricted Open-Shell*-Theorie behandelt werden. Sowohl in der *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*- als auch in der *Restricted Open-Shell-Kohn-Sham*-Theorie werden geschlossene und offene Schalen speziell betrachtet. Für die korrekte Funktionalvariation des Energieausdrucks des Singulett-Funktional werden Varianten des Goedecker-Umrigar-Algorithmus verwendet. In Zusammenhang mit der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik können somit verschiedene elektronische Situationen beschrieben werden, wie beispielsweise Photodissoziationen, wie im nächsten Kapitel präsentiert wird.

Teil II

Quantenchemische Rechnungen

4 Photochemie von Pyrrol



Dieses Kapitel widmet sich der photochemischen Deaktivierung als Folge der elektronischen Anregung von Pyrrol in der Gasphase und in Lösung. Es werden vorerst bisher durchgeführte Experimente aufgeführt und die theoretische Behandlung der Systeme aus der Literatur detailliert beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Moleküldynamiksimulationen im ersten angeregten Zustand mit der ROKS-Methode (Abschnitt 3.5.5) für Pyrrol in der Gasphase und in Lösung präsentiert, woraus der wesentliche Deaktivierungsmechanismus hervorgeht und eine exzellente Verbindung mit dem Experiment ersichtlich wird.

4.1 Die Photochemie von Pyrrol in der Gasphase

4.1.1 Einführung

Die elektronische Anregung aus dem Grundzustand versetzt ein Molekül in der Franck-Condon-Region zuerst in den spektroskopisch erlaubten angeregten Zustand. Ein ultraschneller Populationstransfer geschieht folgend in energetisch benachbarte

elektronische Zustände in Regionen konischer Durchschneidungen (Abschnitt 2.1.1) dieser Zustände. Die Anregung gelangt schließlich in den ersten angeregten Zustand, von welchem aus sich das System entweder für eine interne Konversion in den Grundzustand – durch die konische Durchschneidung dieser Zustände – entscheidet, oder aber direkt aus dem angeregten Zustand, ohne eine interne Konversion, in den Grundzustand gelangt. Während der erste Mechanismus entlang einer beliebigen Koordinate des Systems grundsätzlich stattfindet, geschieht letzterer Mechanismus, wenn der erste angeregte Zustand entlang einer speziellen Koordinate des Systems repulsiv ist.

Ein stark repulsiver Zustand ist beispielsweise in O–H und N–H beinhaltenden Molekülen mit einem planaren π -System zu finden, welcher durch die Dissoziation des Wasserstoffatoms entsteht. Die photochemische Deaktivierung erfolgt somit direkt aus dem angeregten Zustand. Pyrrol ist ein Beispiel dieser Molekülkategorie und vertritt diese photochemischen Eigenschaften. Mithilfe der in diesem Kapitel präsentierten Moleküldynamiksimulationen auf dem ersten angeregten Zustand mit der ROKS-Methode wird der wesentliche Deaktivierungsmechanismus dargestellt.

4.1.2 Photolyse-Experimente von Pyrrol

In der laserbasierten Methode der Photofragment-Translationsspektroskopie (*Photofragment translational spectroscopy*, PTS), wurde die Photolyse von Pyrrol in der Gasphase untersucht [39, 40, 41]. Mit Flugzeitmassenspektren (*Time-of-Flight*, TOF) wurde die gesamte, austretende kinetische Energie (*Total kinetic energy release*, TKER) der Photofragmente berechnet. Diese stellen die Verteilungen der gesamten Translationsenergie – also der gesamten kinetischen Energie – der aus der Photoreaktion entstehenden Fragmente dar. Die verschiedenen photochemischen Fragmente werden weiterhin als *Reaktionskanäle* oder *Dissoziationskanäle* bezeichnet. Aus den Werten der gesamten kinetischen Energie der Fragmente und unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung kann die kinetische Energie der dissoziierten Fragmente, und darüber hinaus auch die Dissoziationsenergie von Pyrrol und der

Schwingungszustand der Kofragmente bestimmt werden [41, 42]. Es werden folgend die beobachteten Dissoziationskanäle für unterschiedliche Anregungsenergien aufgeführt und das quantitative Verhältnis dieser Reaktionskanäle dargestellt.

4.1.3 Beobachtete Reaktionskanäle

Bei niedrigen Anregungsenergien wurden hauptsächlich zwei Dissoziationskanäle festgestellt [39, 40, 41]. Höhere Anregungsenergien ergaben zusätzlich auch Fragmentierungskanäle des Pyrrolringes, welche die Fragmente HCN, Vinylmethylen, Cyclopropen, NH und CHCCHCH₂ lieferten [39]. Für die verwendeten Anregungsenergien werden nun diese Reaktionskanäle mit deren prozentualen Beteiligungen an den Produkten aufgeführt.

Anregung bei 248 nm (5.0 eV)

Hauptsächlich zwei wesentliche Dissoziationskanäle der Wasserstoffatome aus der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung des Pyrrolmoleküls wurden bei dieser Anregung detektiert. ‚Schnelle‘ Wasserstoffatome (zu 47 %) resultierten aus dieser Bindung und ergaben eine scharfe Gauss-förmige Verteilung der kinetischen Energien mit einem Maximum bei 0.73 eV (‚schneller Kanal‘). Eine breite, statistische Verteilung hingegen wurde für die dissoziierten Wasserstoffatome (zu 42 %) aus derselben Bindung beobachtet, was wiederum als ein ‚langsamer Kanal‘ interpretiert wurde. Letztere Verteilung besaß ein Maximum bei nur ungefähr 0.11 eV. Ein dritter, schneller Reaktionskanal der Wasserstoffatome wurde zusätzlich festgestellt (zu 11 %). Aus Experimenten mit deuteriertem Pyrrol wurde nachgewiesen, daß der dritte Kanal aus einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung stammte [39].

Anregung bei 243 nm (5.1 eV)

Die Anregung in diesem Energiebereich resultierte in die zwei bereits bei 248 nm beobachteten Dissoziationskanäle der schnellen und langsamen Wasserstoffatome,

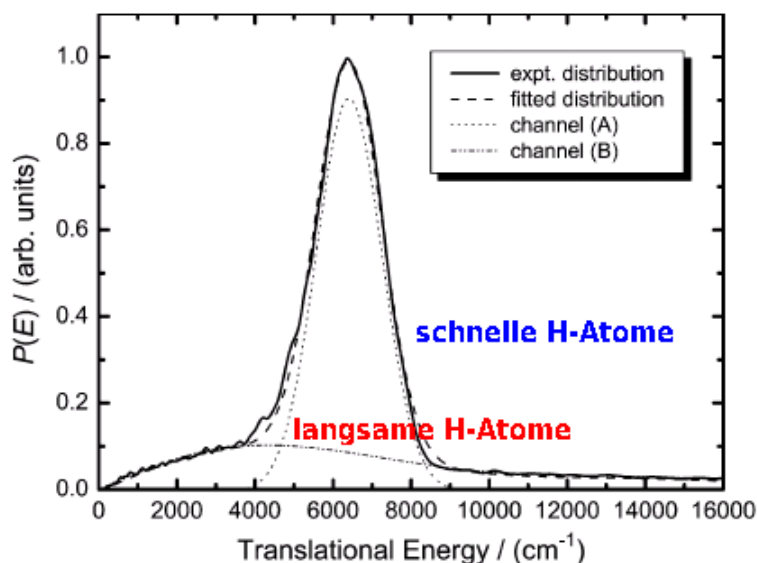


Abbildung 4.1: Die aus der Studie von Wei et al. entnommene Darstellung der zwei Verteilungen der Translationsenergie der Dissoziationskanäle des Wasserstoffatoms [40]. Die schmale, Gauss-förmige Verteilung der schnellen Wasserstoffatome besitzt ein Maximum bei 6410 cm^{-1} (0.8 eV), während die breite, statistische Verteilung der langsamen Wasserstoffatome ein Maximum bei niedrigeren Energien, bei ungefähr 4300 cm^{-1} (0.5 eV) aufweist.

wie in Abbildung 4.1, welche aus der Studie von Wei et al. entnommen wurden, aufgeführt wird [40]. Experimente mit deuteriertem Pyrrol¹ bewiesen die Herkunft der beobachteten Wasserstoffatome ausschließlich aus der Azingruppe des Moleküls [40, 41]. Die Maxima der Verteilungen des schnellen (zu 76 %) und langsamen Kanals der Wasserstoffatome (zu 24 %) lagen entsprechend bei 0.8 eV und 0.5 eV . Der dritte Kanal der dissoziierten Wasserstoffatome aus der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung wurde hier nicht beobachtet.

Diese Verteilungen der Wasserstoffatome werden an dieser Stelle aufgeführt, um einen direkten Vergleich mit den im nächsten Abschnitt aufgeführten Dissoziationszeiten und mit den später präsentierten Ergebnissen der Moleküldynamiksimulationen durchzuführen.

¹die Deuterierung erfolgte sowohl an den Wasserstoffatomen der Azingruppe als auch an jenen des Pyrrolringes

Anregung bei 222–193 nm (5.6–6.4 eV)

Bei 193 nm wurden in der Studie von Blank et al. die beiden Dissoziationskanäle der schnellen und langsamen Wasserstoffatome nur zu jeweils 30 % und zu 21 % beobachtet; außer diesen Kanälen stellte man zu 49 % zusätzlich Fragmentierungsprodukte fest [39]. Zwei Verteilungen kinetischer Energien für einen HCN-Eliminierungskanal wurden bestätigt – eine Verteilung niedriger kinetischer Energien der Produkte HCN und Vinylmethylen (zu 25 %) und eine Verteilung hoher kinetischer Energien der Produkte HCN und Cyclopropan (zu 24 %). Schließlich entsprach ein Anteil, der weniger als 1 % der Produkte ausmachte, den Fragmenten NH und CHCCHCH₂.

Zusätzlich berichtet Cronin et al. für verschiedene Anregungsenergien im Bereich von 222–193 nm ausschließlich von zwei Dissoziationskanälen der schnellen und langsamen Wasserstoffatome [43]. Mit zunehmender Anregungsenergie stellte man einen Anstieg des langsamen Dissoziationskanals der Wasserstoffatome fest. Diese Beobachtung wurde an die Energieumverteilung auch der weiteren Freiheitsgrade des Moleküls geknüpft.

Weiterhin wird der Vorgang zur Bestimmung der beiden Dissoziationskanäle gegeben. Es wird in Betracht gezogen, daß die beobachteten Kanäle das Resultat der Energieumverteilung im Molekül sind.

4.1.4 Energiebestimmung der Dissoziationsfragmente

Während der Photolyse kann die Energieerhaltung folgendermaßen geschrieben werden:

$$E_{hv} + E_{\nu}^{Pyrrol} = D_0 + E_{\nu}^{Pyrrolyl} + E_{Kin}^H + E_{Kin}^{Pyrrolyl} \quad (4.1)$$

wobei E_{hv} die Anregungsenergie, E_{ν}^{Pyrrol} die Schwingungsenergie von Pyrrol, D_0 die Dissoziationsenergie der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung im Pyrrol, $E_{\nu}^{Pyrrolyl}$ die Schwingungsenergie des Pyrrolylradikals, E_{Kin}^H die kinetische Energie der dissoziierten Wasserstoffatome und $E_{Kin}^{Pyrrolyl}$ die kinetische Energie des Pyrrolylradikals repräsentieren.

Aus den TKER-Spektren konnte die maximale kinetische Energie der Wasserstoffatome bestimmt werden. Da der schnelle Kanal der Wasserstoffatome darauf hindeutet, daß die gesamte Energie in die kinetische Energie des Wasserstoffatoms übertragen wird, ist in dem verbliebenen Pyrrolylradikal quasi keine Schwingungsenergie mehr vorhanden; das Pyrrolylradikal befindet sich dann sowohl in seinem elektronischen als auch seinem Schwingungsgrundzustand [43]. Mit dieser Betrachtung und mit Gleichung 4.1 ist die Bestimmung der Dissoziationsenergie D_0 der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung nur aus der Anregungsenergie und den kinetischen Energien der beiden Fragmente aus den Spektren möglich². Die kinetische Energie der Wasserstoffatome des schnellen Kanals wird dann anhand der Impulserhaltung bestimmt. Für alle anderen Energiewerte der Verteilung ist die Schwingungsenergie des Pyrrolylradikals nicht zu ignorieren, da auch Energie in interne Freiheitsgrade übertragen werden kann. Somit befindet sich das Pyrrolylradikal zwar im elektronischen Grundzustand, jedoch in einem angeregten Schwingungsniveau [43]. Die verschiedenen Schwingungszustände konnten durch theoretische Schwingungsanalysen der Fragmente bestimmt werden. Aus obiger Gleichung kann folgend auch die Schwingungsenergie des Pyrrolylradikals berechnet werden, zumal die Dissoziationsenergie der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung nach erster Berechnung bereits bekannt ist. Das TKER-Spektrum liefert schließlich die kinetische Energie der langsamen Wasserstoffatome.

4.1.5 Dissoziationszeiten der Wasserstoffeliminierung

Die Aussage des bimodalen Charakters des dissoziierten Wasserstoffatoms wurde zusätzlich mit der Detektion zweier verschiedener Dissoziationszeiten aus Pump-Probe-Experimenten auf der Femtosekundenzeitskala mit der *Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization*-Methode (REMPI) verstärkt [44]. Die Photolyse wurde bei

²Dabei wird E_v^{Pyrrol} vernachlässigt, da die Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden [41].

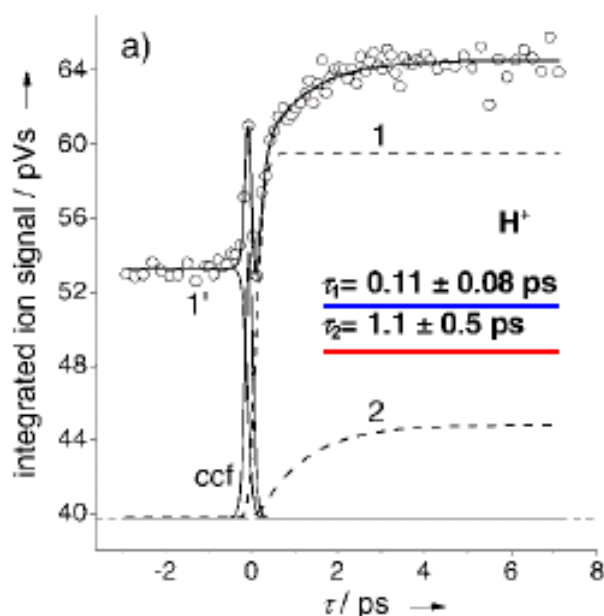


Abbildung 4.2: Zwei unterschiedliche Zeitsignale der dissoziierten Wasserstoffatome im Sub- und im Pikosekundenbereich aus der Studie von Lippert et al. [44].

243.1 nm durchgeführt und zwei Dissoziationszeiten, im Sub-Pikosekundenbereich (0.1 ps) und im Pikosekundenbereich (1.1 ps) bestätigt. Abbildung 4.2 stellt das detektierte Signal der ionisierten H^+ -Atome in Abhängigkeit der Zeit dar. Der schnelle Kanal der Wasserstoffatome wurde somit der Dissoziationszeit im Sub-Pikosekundenbereich zugewiesen, während der langsame Kanal der Dissoziationszeit im Pikosekundenbereich entsprechen sollte.

4.1.6 Interpretation der beobachteten Kanäle

Die Begründung der beobachteten Reaktionskanäle bei unterschiedlichen Anregungsenergien und in einem unterschiedlichen Verhältnis sowie der zwei detektierten Dissoziationszeiten beruhte in den experimentellen Studien einerseits auf der unterschiedlichen Form der Verteilungen der kinetischen Energien der Fragmente, der Betrachtung des Schwingungszustandes des Pyrrolylradikals, aber auch auf den optischen Eigenschaften der Anregung.

Quantenchemische Rechnungen, welche im folgenden Abschnitt dargestellt werden, verschafften die Gewißheit der Existenz des repulsiven ersten angeregten Rydberg-Zustandes von Pyrrol, so daß Einigkeit in allen experimentellen Studien für die Herkunft des schnellen Kanals der dissoziierten Wasserstoffatome bestand. Die Gaussförmige, nicht-statistische Verteilung der hohen kinetischen Energien der Wasserstoffatome (schnelle Wasserstoffatome in Abbildung 4.1) sprach für einen ultraschnellen Prozess direkt aus dem angeregten Zustand.

Die exakte Bestimmung der Dissoziationsenergie der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung des Pyrrolmoleküls aus dem Maximum der Energieverteilung der schnellen Wasserstoffatome bestätigte ebenfalls den Ursprung des schnellen Dissoziationskanals der Atome direkt aus dem angeregten Zustand.

Zusätzlich demonstrierte die Winkelabhängigkeit der Funktion der Winkelverteilung der detektierten Wasserstoffatome und der Wert des Anisotropie-Parameters β ($\beta \neq 0$) eine Anregung senkrecht auf der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung im Molekül, und somit eine Dissoziation aus dem angeregten Zustand [39].

Alle experimentellen Studien sehen den Zusammenhang der Form der statistischen Verteilung mit einem unimolekularen Bindungsbruch aus dem Grundzustand nach einer internen Konversion. Dies beruht jedoch nur auf Vergleichen der nahezu ähnlichen Verteilungen der kinetischen Energien von Zersetzungsprodukten bei Pyrolyse-Experimenten von Pyrrol, welche unter sehr hohen Temperaturen von mehreren tausend Kelvin durchgeführt wurden [45].

HCN wurde beispielsweise als Fragmentierungsprodukt während der Pyrolyse von Pyrrol detektiert, ähnlich der Photolyse von Pyrrol bei hohen Anregungsenergien. Ein Drei-Schritt-Mechanismus wurde somit während der Photolyse von Pyrrol im elektronischen Grundzustand vorgeschlagen, welcher Ringöffnungen und Wasserstoffumlagerungen beinhaltet. Zusätzlich wurde die Beobachtung der energetisch unterschiedlichen photochemischen Fragmentierungskanäle (beispielsweise des langsamen und schnellen Kanals der HCN-Eliminierung) mit einer unterschiedlichen Reihenfolge dieser Reaktionsschritte begründet [39].

Die interne Konversion in den Grundzustand wurde dadurch interpretiert, daß das Pyrrolylradikal nach der langsamen Wasserstoffdissoziation unterschiedlich angeregte Schwingungsniveaus aufwies und nicht nur seinen Schwingungsgrundzustand.

Die Winkelunabhängigkeit der Verteilung der langsamen Wasserstoffatome wies hingegen auf eine Anregung parallel zur der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung hin, welches dadurch auf eine unimolekulare Reaktion im Grundzustand deuten sollte.

Um der Vollständigkeit halber auch die schnellen Wasserstoffatome aus der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Grundzustand aufzuführen (siehe Abschnitt 4.1.3), wurde diese Beobachtung mit der Möglichkeit einer intramolekularen Wasserstoffumlagerung aus der Azingruppe zu dem Kohlenstoffatom des Pyrrolringes begründet, so daß die Dissoziation aus dieser zusätzlichen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung erfolgte [41].

Es besteht jedoch noch immer Zweifel an einer internen Konversion in den Grundzustand und der daraus folgenden Dissoziation. Eine neue Studie von Iqbal et al., welche mittels der zeitaufgelösten Methode der Ionen-Geschwindigkeitsauftragung (*time-resolved velocity map ion imaging, TRVMI*) die photochemische Deaktivierung des Phenolmoleküls untersucht, bei welchem eine dem Pyrrol ähnliche Deaktivierung geschieht, schließt beispielsweise grundsätzlich eine interne Konversion in den Grundzustand aus und plädiert für eine aus dem angeregten Zustand erfolgende Dissoziation für den beobachteten langsamen Wasserstoffkanal [46].

4.1.7 Theoretische Behandlung der Photodissoziation

Die experimentell angewandten Anregungsenergien wurden nun in den theoretischen Studien in der Literatur hauptsächlich an die energetisch niedrigsten elektronischen Singulett-Zustände geknüpft, welche im folgenden präsentiert werden. Die experimentell beobachteten Reaktionskanäle führte man hingegen hauptsächlich auf die

Form der entsprechenden Potentialflächen zurück.

4.1.8 Relevante elektronische Zustände

Die für die Photochemie von Pyrrol relevanten Zustände sind die energetisch niedrigsten Singulett-Zustände des Moleküls. Es stellt sich jedoch heraus, daß sowohl aus experimenteller als auch aus theoretischer Sicht die Charakterisierung der Zustände im energetischen Anregungsbereich von 5–8 eV komplex ist. Diese Komplexität beruht auf der Kopplung der Valenz- und Rydberg-Zuständen des Moleküls.

Experimentell wurden zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 210 nm (5.9 eV) und 165 nm (7.51 eV) festgestellt. Auch eine breitere Bande mit niedriger Intensität war bei 240 nm (5.17 eV) zu finden. Diese Banden stammen aus Anregungen in energetisch naheliegende Valenz- und Rydberg-Zustände. Einerseits stellten Roos et al. mit CASPT2-Rechnungen fest, daß die große Intensität der Absorptionen, speziell in der Region von 5.5–6.5 eV, aus dem $\pi\pi^*$ Intravalenz-Übergang (${}^1B_2 \leftarrow X{}^1A_1$) stammt [47], was jedoch in der Coupled-Cluster-Studie von Christiansen et al. nicht eindeutig bestätigt werden konnte [48]. Die hohe Dichte der Zustände in dieser Region erschwerte die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien.

Serrano-Andrés et al. charakterisierte den ersten angeregten Singulett-Zustand von Pyrrol (1A_2) als einen Rydberg-Zustand [49]. Die vertikale Anregungsenergie in diesen Zustand betrug mit CASPT2-Rechnungen 5.08 eV in derselben Studie [49]; die mit CASPT2 und Coupled-Cluster-berechneten Anregungsenergien betrugen jedoch entsprechend 5.22 eV und 5.20 eV [47, 48].

Der energetisch nächstliegende angeregte Zustand besitzt einen Valenz-Charakter der Symmetrie 2A_1 . Die mit CASPT2 berechneten vertikalen Anregungsenergien in diesen Zustand lagen bei 5.82 eV ([47]) und 5.92 eV ([49]), während die Coupled-Cluster-Methode eine höhere Energie von 6.37 eV lieferte [48]. Der energetisch darauffolgende Rydberg-Zustand der Symmetrie 2B_1 wurde sowohl bei 5.97 eV [49] als auch bei 6.12 eV [48] positioniert. Dem vierten Singulett-Valenz-Zustand der Symmetrie 2B_2 wurden schliesslich Werte von 5.87 eV [47], 6.00 eV [49] und 6.57 eV [48]

zugewiesen.

4.1.9 Deaktivierungsmechanismen

Mit Multi-Konfigurationsmethoden (*SA-MCSCF* und *MR-CISD*) berechnete Potentialflächen entlang der wesentlichen Koordinaten des Pyrrolmoleküls wurden konstruiert [50, 51]. Der dadurch vermutete Deaktivierungsmechanismus wird nun an dieser Stelle entlang der Reaktionskoordinaten der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung, der Ringdeformation und der planaren Ringöffnung für verschiedene Anregungsenergien qualitativ gegeben (Abbildung 4.3). Die Potentialkurven werden hier ähnlich

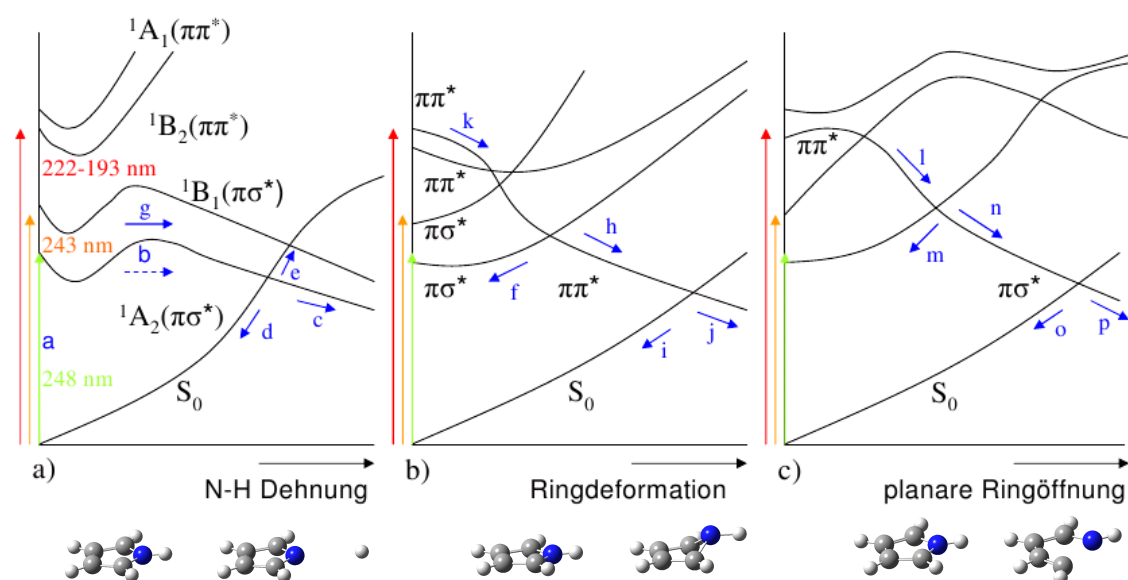


Abbildung 4.3: Qualitative Darstellung der diabatischen Potentialkurven entlang der drei wesentlichen Reaktionskoordinaten der photochemischen Deaktivierung von Pyrrol aus bisher publizierten theoretischen Studien [14, 16, 17, 18, 50, 51].

der Darstellung aus der Studie von Barbatti et al. präsentiert [50]. Diese Darstellung soll auch die Proportionalität zu den experimentellen Dissoziationskanälen für unterschiedliche Anregungsenergien aus Abschnitt 4.1.3 deutlich machen. Es wird somit angenommen, daß die elektronische Anregung im niederenergetischen Bereich von 243 und 248 nm jeweils in die 1A_2 und 1B_1 Singulett-Zustände gelangt und die höhe-

re Anregungsenergie im Bereich von 222–193 nm der 1B_2 -Valenz-Bande zugeordnet werden kann.

Anregung in den 1A_2 -Zustand (248 nm–5.0 eV)

Die meisten theoretischen Studien befürworteten die Deaktivierung im wesentlichen entlang der Wasserstoffdissoziation der Azingruppe des Moleküls (Abbildung 4.3 a)). Die berechneten Populationswahrscheinlichkeiten und Deaktivierungszeiten mithilfe der Wellenpaketdynamik auf dem ersten angeregten $\pi\sigma^*$ -Zustand begründen diesen Verlauf [16, 17, 18]. Pfad g führt über die Barriere dieses Zustands und durch die konische Durchschneidung mit dem Grundzustand zu der Entstehung hauptsächlich schneller Wasserstoffatome (schneller Kanal) und des Pyrrolylradikals (Pfad c).

Pfad d soll durch eine interne Konversion in den Grundzustand entstehen, so daß das System in den sogenannten ‚heißen Grundzustand‘ befördert wird [50]. Nach der dadurch verursachten Komprimierung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung erfolgt schließlich die Dissoziation in die radikalischen Produkte (Pfad c). Dieser Vorgang soll zu der Beobachtung von langsamen Wasserstoffatomen führen, da eine interne Konversion mehr Zeit als die direkte Dissoziation aus dem angeregten Zustand beansprucht.

Die Existenz des Pfades e wird darauf zurückgeführt, daß ein Energieüberfluß in der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung existiert, welcher nicht umverteilt werden kann [14]. Pfad b repräsentiert schließlich das Tunneln durch die Barriere des ersten angeregten Zustands, so daß die Dissoziation des Wasserstoffatoms auf einer längeren Zeitskala von einigen Pikosekunden die Region der konischen Durchschneidung mit dem Grundzustand erreichen soll und anschließend den langsamen Kanal der dissoziierten Wasserstoffatome liefert (Pfad c) [16, 17, 18].

Entlang der anderen Koordinaten des Systems soll aufgrund der Form der Potentialkurven keine Deaktivierung beobachtet werden können.

Anregung in den 1B_1 -Zustand (243 nm–5.1 eV)

Der Deaktivierungsmechanismus nach der vertikalen Anregung in den darüberliegenden 1B_1 -Zustand in Abbildung 4.3 a) soll mit der Deaktivierung nach Anregung in den 1A_2 -Zustand verglichen werden können; genügend Energie sei in der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung vorhanden, um der Barriere des ersten angeregten 1A_2 -Zustands zu entkommen (Pfad g), aber auch um eine ähnliche Deaktivierung wie im vorangegangenen Abschnitt auf dem 1B_1 -Zustand durchzuführen. Hier werden somit auch beide Dissoziationskanäle des Wasserstoffatoms vermutet.

Anregung in den 1B_2 -Zustand (222–193 nm – 5.6–6.4 eV)

Die Anregung in diesen Valenzzustand soll mehrere photochemische Reaktionspfade öffnen und auch beobachtete experimentelle Kanäle begründen [50, 51]. Nach dem Schema der Abbildung 4.3 b) soll Pfad k, nach dem ‚Durchqueren‘ der beiden konischen Durchschneidungen der $\pi\pi^*$ -Valenz-Zustände mit dem $\pi\sigma^*$ Zustand, das System in den Bereich der konischen Durchschneidung des Valenz- und des energetisch niedrigsten $\pi\sigma^*$ Zustandes führen. In dieser Region soll Pfad f das System in das in Bezug auf die Ringdeformation ungestörte Pyrrolmolekül zurückführen und es schließlich zur Dissoziation des Wasserstoffatoms in Abbildung 4.3 a) führen (Pfad d und c). Entlang des Pfades h wird der Pyrrolring stärker deformiert, und das System soll in den Bereich der konischen Durchschneidung des Valenz- und des Grundzustandes gelangen, so daß das System letztlich zur Fragmentierung des Pyrrolmoleküls führt (Pfade i und j). Pfad d und anschließend Pfad c kann wiederum verfolgt werden, was in der Beobachtung des langsamen Kanals der Wasserstoffatome resultiert. Nach der Anregung kann das System nach Abbildung 4.3 c) auch Pfad l folgen, welcher dann entlang der Pfade n und p zu der planaren Ringöffnung führt, oder via der Pfade m, f, b und g letztlich die langsame Wasserstoffdissoziation bewirken. Pfade o, i und d führen das System wieder in den Grundzustand, so daß entweder eine langsame Wasserstoffdissoziation (Pfad c) oder die Ringdeformation

(Pfad j) möglich sein soll.

Es soll vermerkt werden, daß aus dem Vorschlag dieser Deaktivierungsmechanismen hervorgehen soll, daß die Existenz mehrerer Deaktivierungsmöglichkeiten nach der Anregung entlang dieser Koordinaten das System länger auf dem angeregten Zustand verbleibt und somit die ultraschnelle Wasserstoffabstraktion direkt entlang des Pfades c verringert. Dies soll somit auch den geringeren Anteil des schnellen Kanals der Wasserstoffatome bei hohen Anregungsenergien in den Experimenten begründen.

Zusätzlich wurde der Verlauf aus der angeregten Zustandsfläche mit der Wellenpaketdynamik auf zuvor mit CASSCF und CASPT2 konstruierten Potentialflächen analysiert, was unter anderem zu der Berechnung der Populationswahrscheinlichkeiten auf den verschiedenen elektronischen Zuständen führte [16, 17, 18]. Diese Analyse zeigte jedoch unterschiedliche Ergebnisse, wenn nur wenige Freiheitsgrade in die Wellenpaketdynamik zur Deaktivierung selektiert wurden oder auch andere Kopplungen durch weitere Freiheitsgrade des Systems miteinbezogen wurden; die Mitwirkung aller Freiheitsgrade des Pyrrolmoleküls erschwerte die Analyse des Reaktionsmechanismus auf diesem kostspieligen, quantenchemischen Niveau.

In neu erschienenen Studien von Vazdar et al. und Sellner et al. wurden auch nicht-adiabatische Moleküldynamiksimulationen mit der *surface-hopping*-Methode mit Multi-Konfigurationsmethoden durchgeführt. Sie zeigten den wesentlichen Deaktivierungsmechanismus der Wasserstoffeliminierung, aber auch die Möglichkeit des Prozesses der Ringöffnung [52, 53].

Aus obiger Darstellung geht jedoch hervor, daß eine *dynamische* Analyse der Deaktivierung erforderlich ist. Um den gesamten Deaktivierungsprozess zu beschreiben und alle Kernfreiheitsgrade mit einem relativ geringen Aufwand in Betracht zu ziehen, eignen sich diabatische *on-the-fly*-Moleküldynamiksimulationen auf dem angeregten Zustand.

4.1.10 CPMD-Simulationen von Pyrrol in der Gasphase

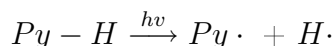
Wie aus den vorangegangenen Abschnitten zu entnehmen ist, plädierten experimentelle und theoretische Studien im niederenergetischen Anregungsbereich von ca. 5.0 eV für die Dissoziation des an der Azingruppe gebundenem Wasserstoffatoms als den wesentlichen Deaktivierungsprozess aus dem ersten angeregten Zustand (siehe Abschnitte 4.1.3 und 4.1.9). Interessant ist es somit auch mit der ROKS-Methode in Moleküldynamiksimulationen den wesentlichen Deaktivierungsmechanismus mitsamt der Betrachtung aller Freiheitsgrade aufzuzeigen. Zusätzlich bedarf es der Aufklärung des Ursprungs der zwei unterschiedlichen Dissoziationszeiten des Wasserstoffatoms, welche in der experimentellen Studie von Lippert et al. detektiert [44], und mit unterschiedlichsten Prozessen auf den angeregten Zustandsflächen assoziiert wurden (siehe Abschnitt 4.1.6).

Durchführung

Born-Oppenheimer-Moleküldynamiksimulationen von Pyrrol wurden vor der elektronischen Anregung im Grundzustand bei unterschiedlichen Simulationstemperaturen, im Bereich von 46–367 K, durchgeführt [3]. Die unterschiedliche Äquilibrationdauer von 0.48–2.27 ps im Grundzustand erzielte unterschiedliche Startgeometrien vor der elektronischen Anregung. Nach der Äquilibration wurde das System anschließend in den ersten angeregten Singulett-Zustand befördert. Für die Beschreibung dieses Zustands wurde die lokalisierte Variante des modifizierten Goedecker-Umrigar-Algorithmus verwendet (siehe Abschnitt 3.5.5). Der Cutoff der ebenen Wellen der Einheitszelle von $30 \times 30 \times 30$ a.u.³ ($15.87 \times 15.87 \times 15.87 \text{ \AA}^3$) betrug 60 Rydberg (Abschnitt 1.1). Die Simulationen wurden unter Verwendung des BLYP-Funktional durchgeführt [26, 27].

4.1.11 Reaktion im ersten angeregten Zustand

Während der Simulation im ersten angeregten Zustand ist die direkte Dissoziation des an dem Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms zu beobachten



welche in Abbildung 4.4 mitsamt der Darstellung der Orbitale aus der Simulation gegeben wird [37]. Abbildung 4.4 a) zeigt das SOMO 1-Orbital kurz nach der Anregung. Die Form des Orbitals ähnelt dem HOMO-Orbital des Grundzustands von ungefähre C_{2v} Symmetrie. Zu Beginn der Simulation ist das antibindende σ^* -Orbital

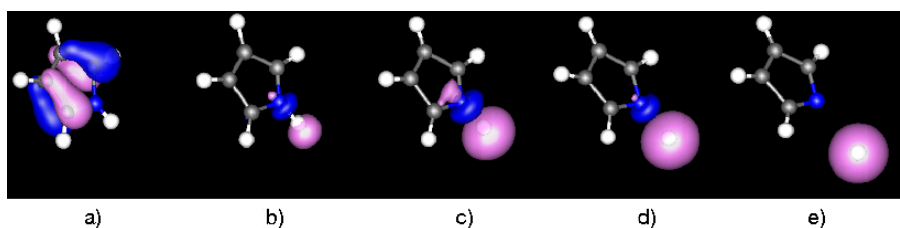


Abbildung 4.4: Der HOMO-LUMO-Übergang bei der Anregung. Kurz nach der Anregung besitzt das Orbital einen diffusen Rydberg-Charakter, das sich in ein $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms transformiert [37].

auf der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung lokalisiert (Abbildung 4.4 b), SOMO 2) und besitzt einen diffusen Charakter. Diesem Zustand wird ein Rydberg-Charakter zugewiesen [49, 54]. Im Laufe der Simulation nimmt der Stickstoff-Wasserstoff-Abstand zu, und das diffuse Orbital wandelt sich in das kugelförmige $1s$ -Wasserstoff-Orbital um (Abbildung 4.4 c – e)), um schließlich zur Dissoziation des Wasserstoffatoms zu führen.

Die Simulationen ergaben meistens die Dissoziation. In wenigen Fällen verblieb das Atom an der Azingruppe des Moleküls gebunden, was eine Dissoziation auf einer längeren Zeitskala als jener der Simulationen vermuten lässt. Zusätzlich beobachtete man hauptsächlich eine schnelle Dissoziation des Wasserstoffatoms (zu 88 %), während nur wenige Simulationen eine Verzögerung der Dissoziation zeigten (zu 12 %). In Abbildung 4.5, in welcher der Stickstoff-Wasserstoff-Abstand gegen die Zeit aufge-

tragen ist, ist diese Tendenz deutlich zu erkennen. Keine weiteren Reaktionskanäle,

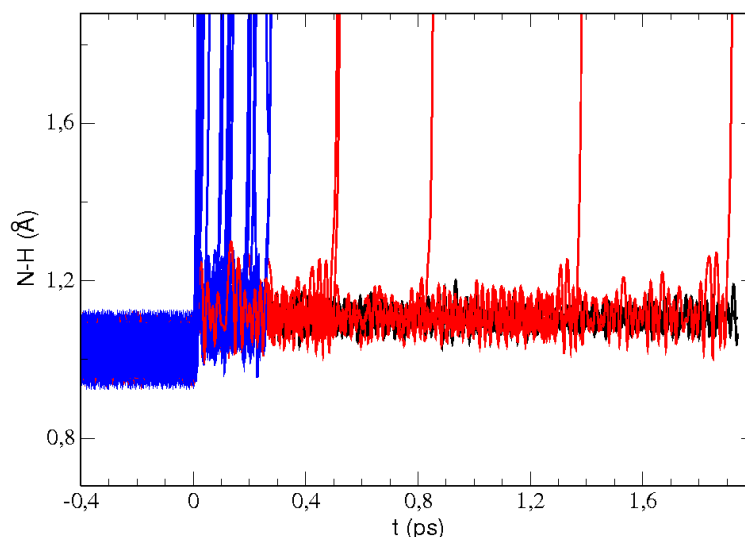


Abbildung 4.5: Stickstoff-Wasserstoff-Abstände während der Simulationen aufgetragen gegen die Zeit in Pikosekunden. Bei 0 ps erfolgt die Anregung in den ersten angeregten Singulett-Zustand. Vor der Anregung erfolgten unterschiedliche Äquilibrierungszeiten im Grundzustand. Die blauen Linien repräsentieren den schnellen und die roten Linien den langsamen Eliminierungskanal. Die schwarzen Linien zeigen keine Dissoziation.

wie beispielsweise Fragmentierungsreaktionen, konnten festgestellt werden [39]. In Tabelle B.1 im Anhang B werden die Daten der Statistik von 52 Simulationen zusammengefasst. Aufgeführt werden die Äquilibrierungszeiten des Moleküls im Grundzustand, die gemittelten Temperaturen (die kinetischen Energien) der Simulationen vor der Anregung, die Geschwindigkeiten der dissoziierten Wasserstoffatome und die Dissoziationszeiten in Pikosekunden. Nicht nur sind verschiedene Dissoziationszeiten, sondern auch entsprechend unterschiedliche kinetische Energien der Atome zu erkennen. Die quantitative Analyse dieser Daten aus der Simulation ist nun von großer Bedeutung.

4.1.12 Dissoziationszeiten des Wasserstoffatoms

Bei der detaillierten Betrachtung der Dissoziationszeiten sind in der Tat hauptsächlich zwei distinkte Verteilungen des Wasserstoffatoms zu erkennen, welche mit den

Zeiten der detektierten Protonen bei den Femtosekunden-Experimenten während der Dissoziation verglichen werden können [44]. Diese zwei Verteilungen lassen sich zu Abbildung 4.6 darstellen. Eine Verteilung ist zu sehr kurzen Zeiten, in Mittel um 0.1 ps zu beobachten, während eine breitere Verteilung die verspätete Dissoziation im Mittel um 1.0 ps repräsentiert. Die aus der Simulation beobachteten Zeitverteilungen sind gut mit den experimentellen Resultaten der Wasserstoffatomeliminierung aus den REMPI-Experimenten zu vergleichen [44], bei welchen Werte für den ‚schnellen‘ Kanal von 0.1 ± 0.08 ps und 1.1 ± 0.5 ps für den langsamen Kanal gegeben wurden (siehe Abbildung 4.2).

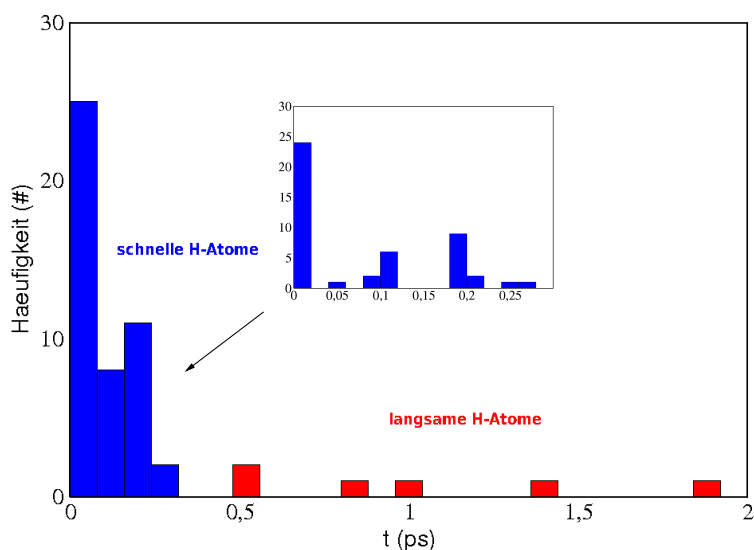


Abbildung 4.6: Zwei Verteilungen der Dissoziationszeiten der Wasserstoffatome während der Simulation im angeregten Zustand. Eine schmale Verteilung mit einem Mittelwert von 0.1 ps (blau), und eine breitere Verteilung (rot) mit einem Mittelwert von 1.0 ps ist zu erkennen.

4.1.13 Energieverteilungen des dissoziierten Wasserstoffatoms

Aus der Analyse der Daten aus Tabelle B.1 ergibt sich auch die Tendenz unterschiedlicher Verteilungen der kinetischen Energien der dissoziierten Wasserstoffatome. Aus den Werten der Geschwindigkeiten der Atome, welche den Zeiten der schnellen und langsamen Atome entsprechen, lassen sich diese in Abbildung 4.7 veranschaulichen.

Eine Verteilung mit einem Mittelwert von 2400 cm^{-1} repräsentiert die schnelle Dissoziation der Wasserstoffatome (blau), und die weitere Verteilung ist tendentiell zu niedrigeren Werten kinetischer Energien verschoben und entspricht der langsamen Verteilung der Wasserstoffatome mit einem Mittelwert von 2000 cm^{-1} . Diese Tendenz lässt sich mit den experimentell bestimmten Verteilungen der Translationsenergien der dissoziierten Wasserstoffatome aus Abbildung 4.1 für die Anregungsenergie von 243.1 nm (5.1 eV) in Verbindung bringen [39, 40]. Der dort beschriebene ‚schnelle Kanal‘ besitzt eine Gauss-förmige Verteilung mit einem Maximum bei 6410 cm^{-1} , während der ‚langsame Kanal‘ hingegen eine breite, statistische Verteilung mit einem Maximum bei ungefähr 4300 cm^{-1} aufweist. Die Werte der Maxima der hier

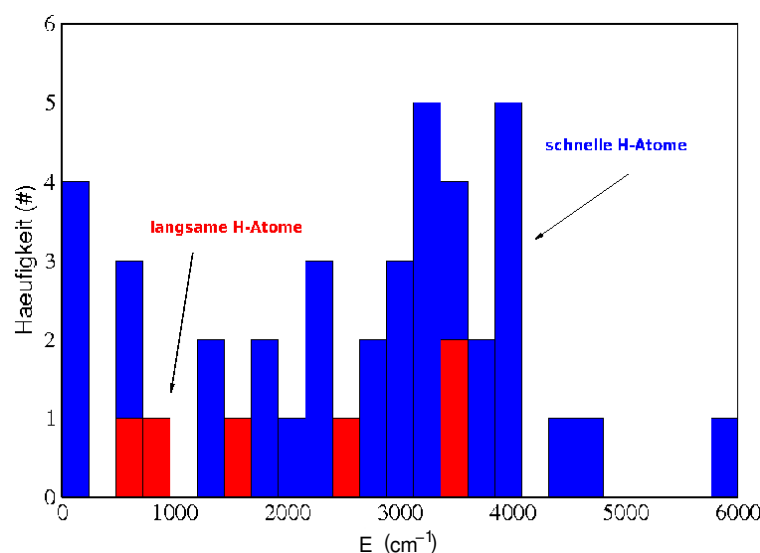


Abbildung 4.7: Verteilungen kinetischer Energien der dissoziierten Wasserstoffatome. Sie repräsentieren die schnellen (blau) und die langsamen Wasserstoffatome (rot). Der Mittelwert der Verteilung der schnellen Atome beträgt 2400 cm^{-1} und der langsamen 2000 cm^{-1} .

aufgeführten Verteilungen und jener des Experiments lassen sich aufgrund der geringen Statistik der Simulationen zwar nicht zufriedenstellend vergleichen; jedoch würde eine größere Statistik die Tendenz der beiden Dissoziationskanäle eindeutig hervorheben.

Die Begründung für das Auftreten unterschiedlicher Energieverteilungen und Dissoziationszeiten der Wasserstoffatome wird weiterhin mit der Betrachtung der Poten-

tialflächen entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Distanz gegeben.

4.1.14 Potentialkurven und Interpretation

Da die Beobachtung nur der Wasserstoffdissoziation aus der Azingruppe des Pyrrolmoleküls während der Simulation galt, wurden Potentialkurven von Pyrrol entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung konstruiert, um die Ergebnisse der Simulationen zu interpretieren.

In Abbildung 4.8 werden die Potentialkurven des Grundzustands ($^1X_{A_1}$) und des ersten angeregten Singulett-Zustands (1A_2) gezeigt. Die mit ROKS/BLYP berech-

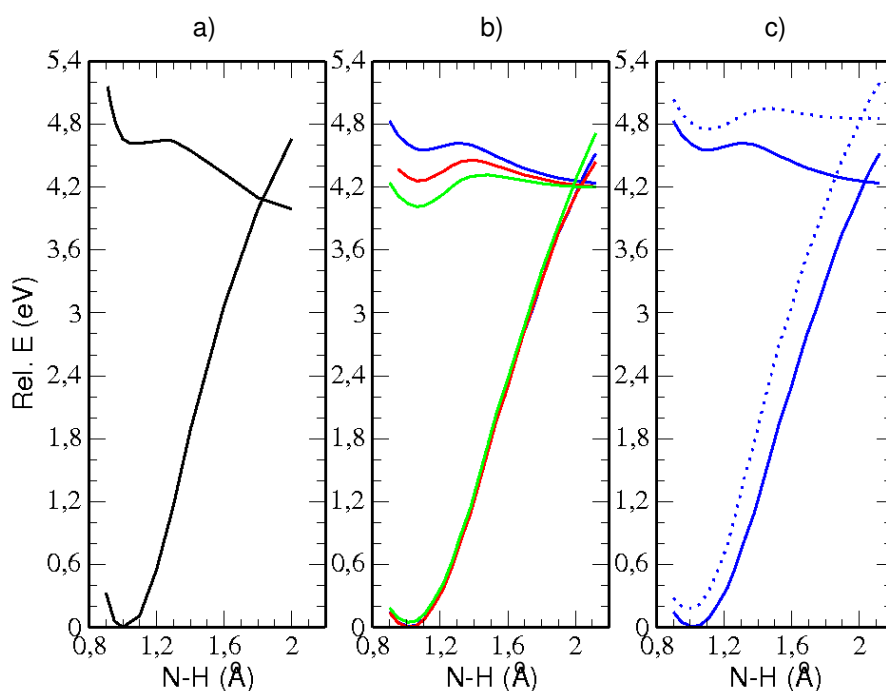


Abbildung 4.8: Diabatische Potentialkurven von Pyrrol. a) zeigt die mit CASPT2-berechnete Potentialkurve aus der Studie von Sobolewski et al. [54]. b) stellt die mit ROKS/BLYP berechneten Potentialkurven entlang des Bindungsabstandes für die Zellgrößen $7.9 \times 7.9 \times 7.9 \text{ \AA}^3$ (,klein', grün), $9.5 \times 9.5 \times 9.5 \text{ \AA}^3$ (,mittel', rot) und $15.9 \times 15.9 \times 15.9 \text{ \AA}^3$ (,groß', schwarz) dar. Zusätzlich wird die unrelaxierte angeregte Potentialkurve der ,großen' Zelle gegeben (gestrichelte Linie) c). Bei dem Abstand von ca. 2.0 \AA ist die Kreuzung des Grund- und angeregten Zustandes zu sehen.

neten relaxierten Potentialkurven werden in Abbildung 4.8 b) für drei verschiedene Zellgrößen – einer ‚kleinen‘ von $15 \times 15 \times 15 \text{ a.u.}^3$ ($7.94 \times 7.94 \times 7.94 \text{ \AA}^3$), einer ‚mittleren‘ von $18 \times 18 \times 18 \text{ a.u.}^3$ ($9.52 \times 9.52 \times 9.52 \text{ \AA}^3$) und einer ‚großen‘ von $30 \times 30 \times 30 \text{ a.u.}^3$ ($15.87 \times 15.87 \times 15.87 \text{ \AA}^3$) – dargestellt. Die Zunahme der Zellgröße resultiert in höheren adiabatischen und vertikalen Anregungsenergien und einem flacheren Minimum auf dem angeregten Zustand. Mit zunehmender Zellgröße beträgt die Barriere des angeregten Zustands 0.30, 0.20 und 0.07 eV, im Vergleich zu der mit CASPT2 berechneten Barriere von 0.40 eV [16]. Die Anregungsenergie für die große Zelle ist gut mit der aus der Studie von Sobolewski et al. entnommenen CASPT2-Potentialkurve zu vergleichen [54] (Abbildung 4.8 a)). Diese beträgt 4.5 eV für ROKS/BLYP für die ‚große Zelle‘ im Gegensatz zu 4.6 eV mit CASPT2, und korrigiert somit die Geometrie des Moleküls in der ‚kleinen‘ und ‚mittleren‘ Zellgröße. Die unterschiedlichen Geometrien des Moleküls werden für die verschiedenen Zellgrößen in Tabelle 4.1 dokumentiert. Ursache der unterschiedlichen Geometrien für verschiedene Zellgrößen ist die Wechselwirkung des diffusen Orbitals des angeregten Zustands mit dessen Abbild in einer zu kleinen Einheitszelle.

Parameter	KS					ROKS ^[37]			
	Exp. ^[55]	CASPT2 ^[47]	Klein	Mittel	Groß	CASPT2 ^[47]	Klein	Mittel	Groß
	S ₀	S ₀	S ₀	S ₀	S ₀	S ₁	S ₁	S ₁	S ₁
N–C ₁ (Å)	1.370	1.376	1.383	1.385	1.385	1.351	1.454	1.361	1.359
C ₁ –C ₂ (Å)	1.382	1.386	1.382	1.382	1.383	1.440	1.400	1.438	1.440
C ₂ –C' ₂ (Å)	1.417	1.422	1.428	1.428	1.428	1.375	1.486	1.375	1.375
N–H (Å)	0.996	1.003	1.017	1.018	1.018	1.058	1.019	1.074	1.099
C ₁ –H (Å)	1.076	1.075	1.084	1.085	1.086	1.080	1.080	1.096	1.096
C ₂ –H (Å)	1.077	1.076	1.086	1.087	1.087	1.076	1.086	1.093	1.093

Tabelle 4.1: Geometrien des Pyrrolmoleküls im Grund- und angeregten Zustand für die drei Einheitszellen im Vergleich zu CASPT2 [47] und dem Experiment [55].

In Abbildung 4.8 c) wird zusätzlich die unrelaxierte Potentialkurve für die große Zellgröße gegeben, welche aus den vertikalen Anregungsenergien aus dem Grundzustand entsteht. Die vertikale Anregungsenergie in der Franck-Condon-Region beträgt für diese Zellgröße 4.8 eV – ein Wert, der im niederenergetischen Anregungsbereich der experimentellen und der theoretischen Studien liegt. Die Potentialkurven des Grund- und angeregten Zustandes kreuzen für ROKS/BLYP bei einem Stickstoff-Wasserstoff-Abstand von 2.0 Å, im Gegensatz zum dem Abstand von 1.8 Å für CASPT2. Dies ist auf die steilere Potentialkurve für CASPT2 entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Distanz zurückzuführen.

Um nun Bezug auf Abschnitt 4.1.13 zu nehmen und die Energetik der dissoziierten Atome und die Beobachtung der Dissoziationskanäle zu interpretieren, werden die relaxierten und unrelaxierten angeregten Zustandskurven entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung der Abbildung 4.8 c) vergrößert in Abbildung 4.9 dargestellt. Die während der Simulation schnell aus der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung dissoziierten Atome (schneller Kanal) sind das Resultat der ultraschnellen direkten Dissoziation aus dem ersten angeregten Zustand, der mit zunehmender Distanz stark repulsiv ist. Wenn nach der Anregung genügend Energie in die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung umverteilt wird, kann die Barriere auf dem angeregten Zustand überschritten werden, und das System führt zur Dissoziation. Die Energiedifferenz des Minimums der unrelaxierten Potentialkurve und der Energie der entstandenen Fragmente entspricht somit dem ‚schnellen‘ Kanal und beträgt mit ROKS/BLYP 0.6 eV [37]. Als Vergleich besitzt das Maximum der experimentell bestimmten Verteilung der schnellen Atome 0.8 eV (siehe Abbildung 4.1). Diese Kalkulation ist auch mit der in der Studie von Wei et al. beschriebenen und auch schon in Abschnitt 4.1.4 diskutierten Energieerhaltung während der Photoreaktion in Einklang zu bringen [41]. Schließlich wird die ultraschnelle Dissoziationszeit der Wasserstoffatome von durchschnittlich 0.1 ps diesem Kanal zugewiesen.

Die ausbleibende, schnelle Dissoziation der Wasserstoffatome bei N-Methylpyrrol³

³Eine Methylgruppe ist an dem Stickstoff der Azingruppe gebunden

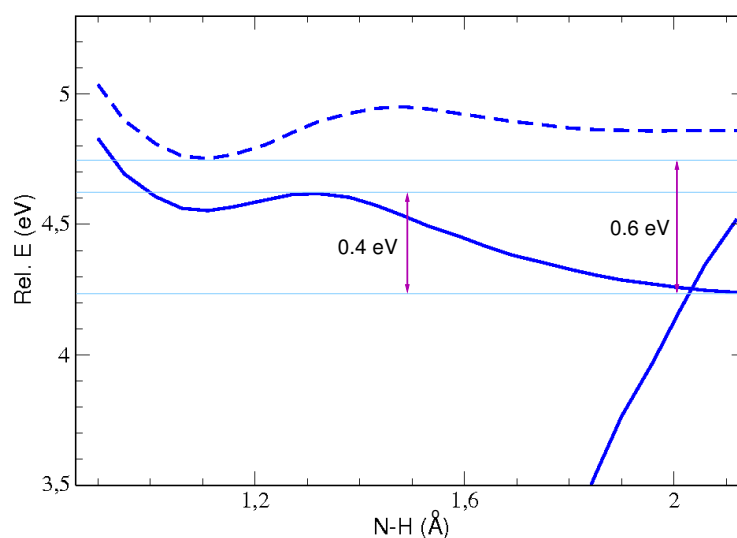


Abbildung 4.9: Mit ROKS/BLYP berechnete Potentialkurven des unrelaxierten (gestrichelt) und relaxierten (durchgehende Linie) angeregten Singulett-Zustandes. Der Energieunterschied zwischen dem Minimum der unrelaxierten Potentialkurve und der Fragmente repräsentiert den schnellen Kanal der dissoziierten Atome (0.6 eV). Die Energie des langsamen Kanals entspricht der Differenz der Energie des Maximums der Barriere der relaxierten Potentialkurve und der Energie der Fragmente (0.4 eV).

ist mit der eindeutig größeren Energiebarriere von 1.4 eV im ersten angeregten Zustand zu begründen, wie die mit ROKS/BLYP konstruierten Potentialkurven der Abbildung 4.10 demonstrieren. Diese Beobachtung liefert somit den eindeutigen Beweis für den Ursprung des schnellen Dissoziationskanals der Wasserstoffatome im Pyrrolmolekül aus der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung [40].

Die aus der Simulation beobachteten, ‚langsamen‘ Wasserstoffatome entstehen hingegen durch Relaxation im Minimum des angeregten Zustands, welches einer Energieumverteilung in andere interne Freiheitsgrade des Moleküls entspricht. Durch diesen Relaxationsprozess verfügt das Wasserstoffatom der Azingruppe nur über einen kleineren Anteil der kinetischen Energie, so daß das System nicht aus dem Minimum der angeregten Potentialkurve entkommen kann. Erst nach einigen Schwingungen entkommt es dem Minimum und dissoziiert verspätet, auf der Pikosekundenzeitskala, in die entstehenden Produkte des Pyrrolylradikals und des Wasserstoffatoms.

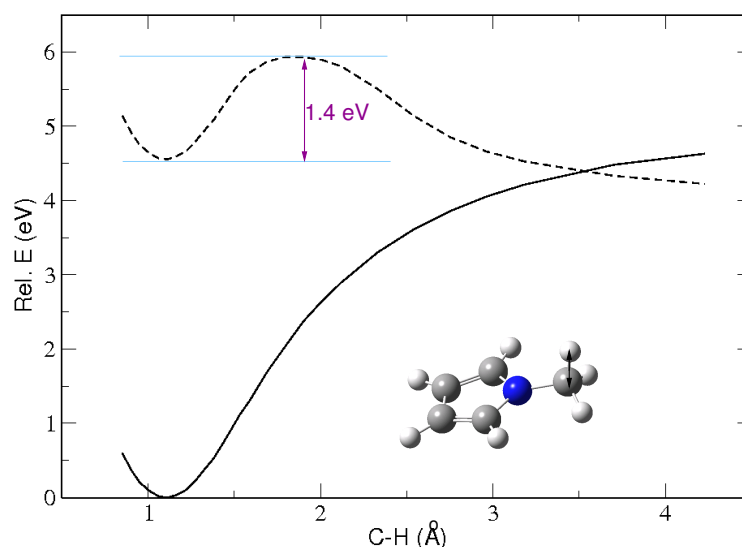


Abbildung 4.10: Mit ROKS/BLYP konstruierte Potentialkurven des Grundzustandes und des unrelaxierten ersten angeregten Zustandes entlang der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung des N-Methylpyrrols. Die Anregungsenergie beträgt 4.6 eV und die Barriere im angeregten Zustand 1.4 eV. Somit ist die berechnete Barriere größer als jene für Pyrrol, was auch gegen die Existenz des ‚schnellen‘ Kanals der Dissoziation der Atome spricht und im Experiment bestätigt wurde.

Somit entspricht die Energiedifferenz des Maximums der relaxierten Potentialkurve und der Energie der entstandenen Fragmente dem ‚langsamen‘ Kanal und beträgt mit ROKS/BLYP 0.4 eV [37].

Eine Veranschaulichung dieser Energieumverteilung in die anderen internen Freiheitsgrade des Moleküls während einer Simulation, bei welcher eine Dissoziation verzögert stattfindet, wird in Abbildung 4.11 illustriert. Für die Geschwindigkeiten der einzelnen Atome während des Aufenthalts auf dem angeregten Zustand wurde eine entsprechende Farbkodierung gewählt, welche Atome mit hoher Geschwindigkeit (rot) und Atome mit niedriger Geschwindigkeit (blau) kennzeichnet. Die Energieumverteilung resultiert letztlich in der Dissoziation des Wasserstoffatoms und charakterisiert gleichzeitig den Vorgang der Dissoziation langsamer Wasserstoffatome.

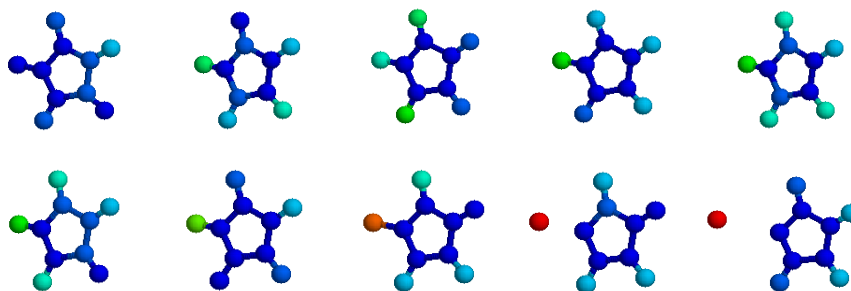


Abbildung 4.11: Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Atome im Pyrrol einer verspäteten Dissoziation nach 1.37 ps während der Simulation auf dem angeregten Zustand sind mit einer Farbkodierung gekennzeichnet. Die unterschiedlichen Farbstufen zwischen zwei festgesetzten Werten der Geschwindigkeit der Wasserstoffatome (rot für schnell und blau für langsam) veranschaulichen die Geschwindigkeitsverteilung und somit auch die Energieverteilung während der Simulation in andere interne Koordinaten des Moleküls.

4.1.15 Eine Rekombination der entstandenen Fragmente

Die Dissoziation führt zu den radikalischen Produkten direkt aus dem angeregten Zustand. Die Konstruktion der verwendeten ROKS-Wellenfunktion erlaubt somit den diabatischen Verlauf der photochemischen Deaktivierung in die offenschaligen Singulett-Produkte. Die Dissoziation könnte auch aus dem Grundzustand mit einer *Unrestricted*-Rechnung erfolgen, da sich bei großem Stickstoff-Wasserstoff-Abstand die radikalischen Singulett- und Triplett-Fragmente energetisch auf demselben Niveau befinden. Dies wurde in einer weiteren Simulation zunutze gemacht; aus den radikalischen Produkten bei großer Stickstoff-Wasserstoff-Distanz wurde der umgekehrte Weg der Rekombination dieser beiden Fragmente simuliert. Dazu wurde die *Unrestricted*-Variante des BLYP-Funktional in einer LSD-Rechnung verwendet. Die Ausschnitte aus der Simulation sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Simulation wurde ab der Stickstoff-Wasserstoff-Distanz von 2 Å ohne jegliche Einschränkung bzw. Fixierung der Atome durchgeführt. Die Prozedur verläuft barrierefrei. Das Wasserstoffatom nähert sich dem Pyrrolring und bindet sich erst an das Kohlenstoffatom aufgrund des Überschusses an kinetischer Energie. Nach einigen Kollisionen entscheidet sich dies für den ‚richtigen‘ Reaktionspartner und geht eine

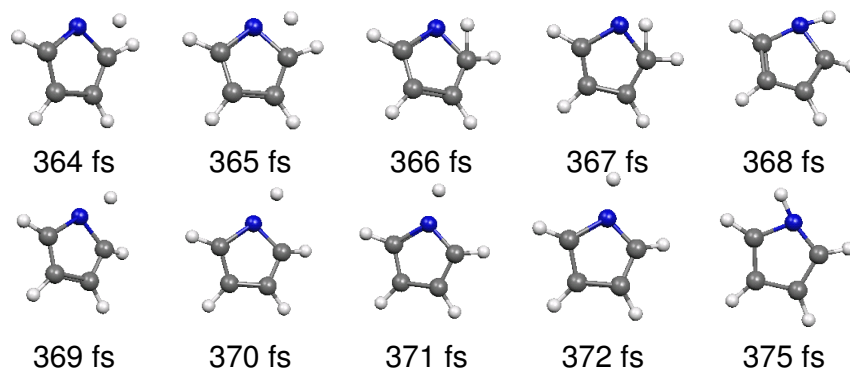


Abbildung 4.12: Gezeigt wird die Rekombination der zwei dissoziierten Fragmente des Pyrrolylradikals und des Wasserstoffatoms zum Pyrrolmolekül im Grundzustand. Mit der Umschaltung zu LSD läßt sich Pyrrol wieder aus den Fragmenten in den Grundzustand zusammenstellen.

σ -Bindung mit dem benachbarten Stickstoffatom ein.

4.1.16 Schlußfolgerung

Der repulsive angeregte $\pi\sigma^*$ -Zustand ist die treibende Kraft der Deaktivierung von Pyrrol direkt aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand. Die zwei beobachteten Dissoziationszeiten der Wasserstoffatome wurden mit einem unterschiedlichen Deaktivierungsmechanismus *aus dem angeregten Zustand* assoziiert. Die direkte Dissoziation auf dem angeregten Zustand wurde mit der Dissoziation im Sub-Pikosekundenbereich assoziiert, während die Relaxation im Minimum der angeregten Potentialfläche und die somit verbundene Verspätung der Dissoziation dem Pikosekundenbereich zugeordnet wurde.

Die kinetischen Energien der schnellen Wasserstoffatome entsprechen der Energiedifferenz des unrelaxierten angeregten Zustandes und der Energie der radikalischen Fragmente (Wasserstoffatom und Pyrrolylradikal). Andererseits wurde die Energiedifferenz des Maximums des angeregten Zustandes und der Energie der radikalischen Fragmente der kinetischen Energie den langsamen Wasserstoffatomen zugewiesen. Diese Beobachtungen sind gut mit den Experimenten in Verbindung zu bringen und

demonstrieren somit die erfolgreiche Beschreibung des ersten angeregten Zustandes von Pyrrol mit der ROKS-Methode.

4.2 Die Photochemie von Pyrrol in Lösung

Die Topographie der angeregten Zustandsflächen von Pyrrol kann sich durch die Existenz eines Lösungsmittels und im allgemeinen in kondensierter Phase drastisch verändern. Das Lösungsmittel reagiert mit der gelösten Spezies, so daß bestimmte, in der Gasphase beobachtete Reaktionskanäle nicht mehr stark ausgeprägt sind oder gar verschwinden. Es ist bekannt, daß aromatische, N–H oder O–H beinhaltende Moleküle in Lösung einen unterschiedlichen photochemischen Prozess eingehen als in der Gasphase. Sowohl Solvatisierungsprozesse von Elektronen als auch Wasserstoffatomtransfers wurden bereits zuvor für unterschiedliche Systeme beobachtet [54, 56]. Für Pyrrol ist bekannt, daß abhängig des Lösungsmittels beide Prozesse beobachtet werden. Interessant ist es nun, diese Effekte auch mit der ROKS-Methode in Moleküldynamiksimulationen auf dem ersten angeregten Singulett-Zustand zu beobachten.

4.2.1 Theoretische und experimentelle Studien der Photochemie von Pyrrol in Lösung

Ab initio-Rechnungen des Grund- und ersten angeregten Singulett-Zustandes mit der RHF-, CASSCF- und CASPT2-Methode für Pyrrol-Wasser-Cluster (Pyrrol-(H₂O)_n-Cluster, mit n=1–5) ergaben nach der elektronischen Anregung einen Ladungstransfer aus dem Chromophor (Pyrrolring) zum Wasser-Cluster, statt der zuvor in der Gasphase beobachteten Wasserstoffdissoziation [57]. Der entstandene Zustand wurde als ein Zustand des Ladungstrfers zum Lösungsmittel (*Charge-Transfer-to Solvent State*) charakterisiert [57]. Moleküldynamiksimulationen mit der SA-CASSCF-Methode für Pyrrol-(H₂O)_n-Cluster mit n=1–2 bestätigten ebenfalls die Existenz dieses Zustandes nach der vertikalen Anregung im Bereich von 4.1–

5.7 eV [58].

Eine kombinierte Studie aus laserbasierten Experimenten und theoretischen Rechnungen auf MRMP2- und CASSCF-Niveau ergaben hingegen für Pyrrol-Ammoniak-Cluster (Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster) nach der elektronischen Anregung bei 235 nm (5.3 eV) einen Wasserstofftransfer auf die umgebenden Ammoniakmoleküle [59].

Die Beschreibung des Lösungsmittelleffekts wurde letztlich sowohl experimentell – durch Photolyse unterschiedlicher (Pyrrol)_n-Cluster mit n=3 und n≫5 bei 243 nm (5.1 eV) und 193 nm (6.4 eV) – als auch durch die Betrachtung eines Pyrrol-Argon-Modells mit CASSCF- und CASPT2-Studien gegeben, wobei das Argonatom das strukturlose Lösungsmittel repräsentierte [51]. Diese Studien ergaben die Dissoziation der Atome, jedoch mit einer breiten Geschwindigkeitsverteilung, so daß eine schnelle Dissoziation der Wasserstoffatome ausblieb. Niedrigere Werte der Anregungsenergie und zusätzlich eine Separation der elektronischen Zustände in der Nähe der konischen Durchschneidung wurde für diese Systeme beobachtet.

4.2.2 Moleküldynamiksimulationen in Lösung

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Moleküldynamiksimulationen im Grund- und ersten angeregten Singulett-Zustand mit der ROKS-Methode und der statischen Rechnungen eines Pyrrol-Wasser- und eines Pyrrol-Ammoniak-Clusters werden hier präsentiert [60]. Zusätzlich wird eine Simulation eines größeren Systems von Pyrrol in Wasser aufgeführt, um die Generalisierung der Effekte auch in kondensierter Phase zu schildern. Die Ergebnisse lassen sich gut mit jenen bereits existierender Studien in Einklang bringen, während gleichzeitig die effiziente Beschreibung des ersten angeregten Zustandes dieser Systeme mit der ROKS-Methode zum Vorschein kommt.

Durchführung

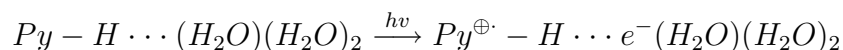
Der Pyrrol-(H₂O)₃- und der Pyrrol-(NH₃)₃-Cluster wurden mit Born-Oppenheimer-Moleküldynamiksimulationen im Grundzustand vorerst äquilibriert und folgend in

den ersten angeregten Singulett-Zustand befördert. Die Durchführung der Simulationen erfolgte mit einer Einheitszelle $15.87 \times 15.87 \times 15.87 \text{ \AA}^3$ und einem Zeitschritt von 0.484 fs. Niedrige Temperaturen wurden für die Äquilibration im Grundzustand eingesetzt (25 K für den Pyrrol-Wasser- und 27 K für den Pyrrol-Ammoniak-Cluster), da höhere Temperaturen eine Verdampfung der Systeme veranlaßt hätten. Zusätzlich wird die Simulation eines größeren Systems von Pyrrol präsentiert, das von 26 Wassermolekülen umgeben ist und in der Einheitszelle von $10.58 \times 10.58 \times 10.58 \text{ \AA}^3$ der Dichte von $1 \frac{g}{ml}$ entspricht. Vor der Beförderung in den angeregten Zustand wurde eine Äquilibration bei 317 K durchgeführt. Für den angeregten Zustand der Simulationen mit der ROKS-Methode wurde auch für dieses System der modifizierte Goedecker-Umrigar-Algorithmus in der symmetrisierten Form gewählt [34, 35, 36].

Potentialkurven entlang der relevanten Reaktionskoordinaten wurden mit ROKS/BLYP, TDDFT/BLYP, TDDFT/B3LYP und CIS/HF berechnet, um die beobachteten Reaktionen quantitativ zu interpretieren.

4.2.3 Der Pyrrol-(H₂O)₃-Cluster

Im Gegensatz zu der Simulation von Pyrrol in der Gasphase ist in den Moleküldynamiksimulationen des Pyrrol-(H₂O)₃-Clusters im angeregten Zustand keine Wasserstoffdissoziation zu beobachten. Stattdessen geschieht ein Elektronenübergang aus der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung des Pyrrolmoleküls zu dem naheliegenden Wassermolekül nach folgendem Schema:



wobei Py-H den Pyrrolring repräsentiert.

Bereits bei der Anregung in den ersten angeregten Zustand ist der Charakter dieses Zustands anhand seines diffusen σ^* -Orbitals zu erkennen, wie in Ausschnitten der Simulation in Abbildung 4.13 zu erkennen ist. Bei diesem angeregten Zustand handelt es sich um einen $\pi\sigma^*$ -Rydberg-Zustand, ähnlich wie bereits zuvor für das isolierte Pyr-

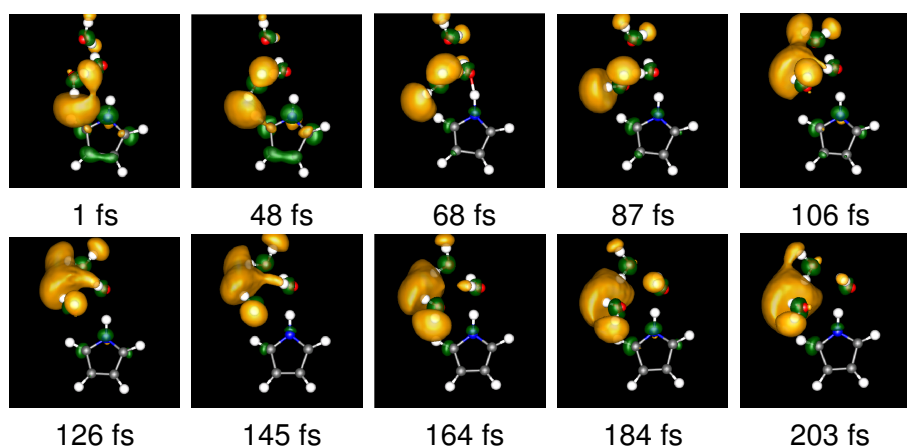


Abbildung 4.13: Ausschnitte der Simulation des Pyrrol-(H₂O)₃-Clusters. Bereits nach der Anregung ist das diffuse σ^* -Orbital des angeregten Rydberg-Zustandes zu sehen (orange-farbenes Orbital). Ein Elektronentransfer aus dem Pyrrolmolekül zu dem Wasser-Cluster findet statt. Das Orbital entfernt sich von dem Pyrrolring und umgibt zwei Wassermoleküle. Der Pyrrolring verbleibt als positiv geladenes Radikal.

rolmolekül. Das HOMO-Orbital (π -Orbital) ist noch auf dem Pyrrolring lokalisiert (grün). Aufgrund dessen wurde dieser Zustand als ein Ladungstransferzustand charakterisiert [57]. Nachdem bei 68 fs das benachbarte Wassermolekül durch die Wasserstoffbrückenbindung dem Wasserstoff der Azingruppe des Pyrrolringes sehr nahe kommt, entfernt sich das Orbital von dem nun positiv verbliebenen Pyrrolylradikal und umgibt die weiteren Wassermoleküle des Clusters. Die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungslänge der Azingruppe während der Simulation des Pyrrol-(H₂O)₃-Clusters wird in Abbildung 4.14 b) dargestellt. Im Vergleich zu der Simulation des isolierten Pyrrolmoleküls (Abbildung 4.14 a)), bei welcher die Wasserstoffdissoziation bei 0.1 ps erkennbar ist, oszilliert die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung nach der Anregung und verbleibt bei einem Wert um ca. 1.05 Å. Diese Distanz weist auf die charakteristische Stickstoff-Wasserstoff-Bindungsdistanz von 1.02 Å des entstandenen Pyrrolylradikalkations hin, welche anhand der Potentialkurven für das Pyrrolylradikalkation in Abbildung 4.15 zu sehen ist. Ursache für die Beobachtung eines höheren Wertes der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung ist jedoch die Bildung einer stabilen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoff der Azingruppe und dem Sauerstoffatom

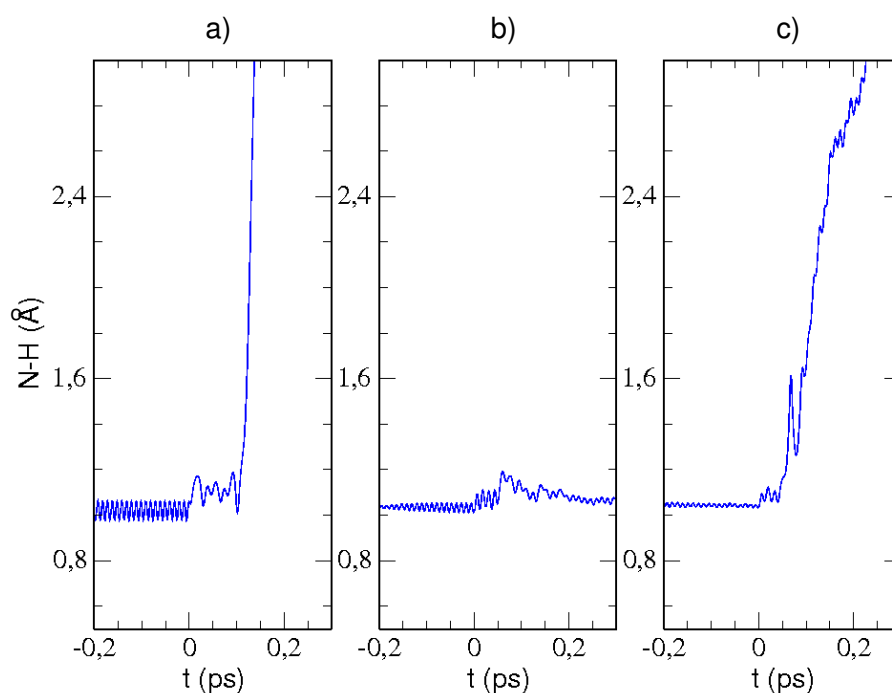


Abbildung 4.14: Stickstoff-Wasserstoff-Bindungsabstände während der Simulation für Pyrrol in der Gasphase, a) den Pyrrol-(H₂O)₃-Cluster b) und den Pyrrol-(NH₃)₃-Cluster c). Bei 0 fs wird das System aus dem Grundzustand (X^1A_1 für Pyrrol, $^1A'$ für die beiden Komplexe) in den ersten angeregten Singulett-Zustand versetzt (entsprechend 1A_2 und $^1A''$).

des naheliegenden Wassermoleküls.

Das Entfernen des Orbitals vom Pyrrolring beruht auf der Wirkung der Wassermoleküle, welche die Anziehung zurück zum Pyrrolylradikalkation abschirmen. In den CASSCF-basierten Simulationen von Pyrrol-(H₂O)_n-Clustern mit n=1–2 wird dieser Vorgang auch bestätigt [58]. In den Simulationen wird die Irreversibilität des Vorganges, also das Verhindern der Anziehung des Orbitals zurück zu dem positiv geladenen Pyrrolylradikal, weiterhin durch das Schwingen des Orbitals um die Wassermoleküle bis Ende der Simulationszeit von 2 ps bestätigt. Innerhalb dieser Zeit findet keine weitere Reaktion statt. Diese Beobachtung wird auch weiterhin in Abschnitt 4.2.5 diskutiert. Die Irreversibilität dieses Vorganges ist dadurch gewährleistet, daß einerseits der Cluster aufgrund der zwischenstehenden Wassermoleküle

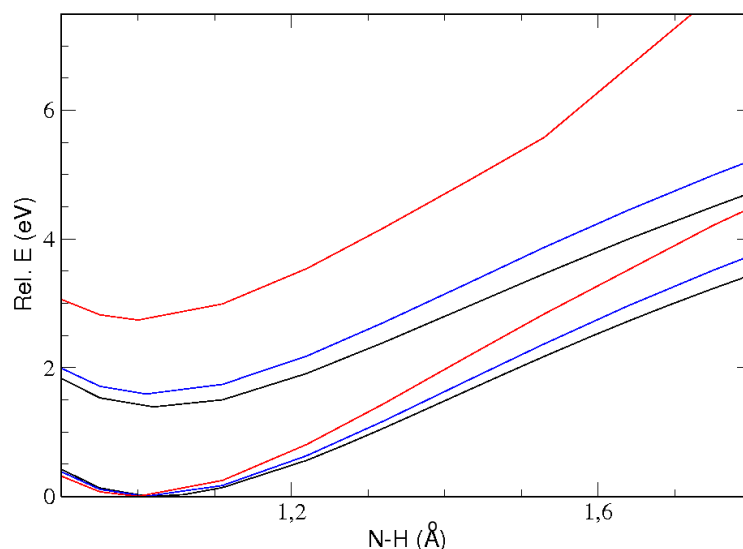
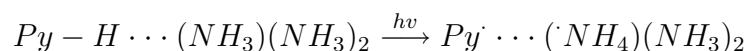


Abbildung 4.15: Mit TDDFT/BLYP (schwarz), TDDFT/B3LYP (blau) und CIS/HF (rot) berechnete Potentialkurven des Grund- und ersten angeregten Zustands (entsprechend von 1B_1 und 1A_1 Symmetrie) des Pyrrolylradikalkations entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Bindungsdistanz. Der angeregte Zustand ist entlang dieser Koordinaten nicht-dissoziativ.

einen stabilen Komplex bildet, und daß andererseits das Pyrrolylradikal entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Bindungsdistanz stabil ist [57]. Letzteres kann durch die Darstellung der mit TDDFT/BLYP, TDDFT/B3LYP und CIS/HF berechneten Potentialkurven für das Pyrrolylradikal aus Abbildung 4.15 bestätigt werden, in welcher für eine zunehmende Stickstoff-Wasserstoff-Distanz die Potentialkurve sowohl für den Grundzustand (B_1) als auch für den angeregten Zustand (A_2) einen nicht-dissoziativen Charakter besitzt.

4.2.4 Der Pyrrol-(NH₃)₃-Cluster

Anders als für den Pyrrol-(H₂O)₃-Cluster ist für den Pyrrol-(NH₃)₃-Cluster eine Dissoziation des aus der Azingruppe stammenden Wasserstoffatoms, nach folgender Reaktion, zu beobachten:



Die stärkere Basizität des Ammoniaks im Gegensatz zu Wasser veranlasst dieses Auftreten. Die Reaktion eines Wasserstoffatoms mit einem Ammoniakmolekül verläuft stärker exotherm (ungefähr isotherm) als die entsprechende Reaktion mit einem Wassermolekül (endothermer Verlauf).

Auch in diesem System ist bei der Anregung das diffuse σ^* -Orbital des Rydberg-Zustands zu erkennen (Abbildung 4.16). Es findet somit ebenfalls ein Elektronenübergang aus der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung des Pyrrols zu den Ammoniakmolekülen statt. Das HOMO-Orbital ist anfangs ebenfalls noch auf dem Pyrrolring

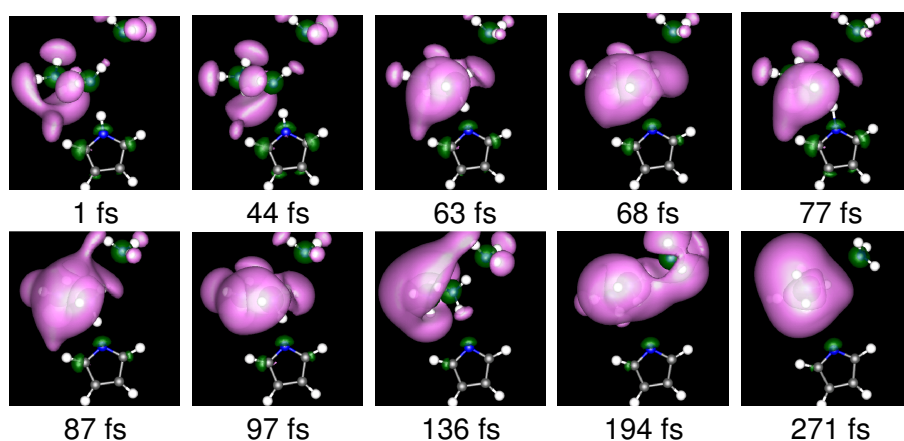


Abbildung 4.16: Ausschnitte aus der Simulation des Pyrrol-(NH₃)₃-Clusters. Bevor sich der Wasserstoff von der Azingruppe entfernt, schwingt er zwischen den beiden Stickstoffatomen der Azingruppe und des naheliegenden Ammoniakmoleküls. Erst bei einem geeigneten Stickstoff-Stickstoff-Abstand findet der Transfer schließlich statt.

lokalisiert. Ab 63 fs jedoch entfernt sich das Wasserstoffatom aus der Azingruppe und gelangt näher an das Stickstoffatom des naheliegenden Ammoniakmoleküls des Clusters, welches in der Abbildung von dem σ^* -Orbital umschlossen ist. Es geschieht jedoch keine sofortige Wasserstoffeliminierung; zwischen 63 und 97 fs oszilliert das Atom zwischen dem Stickstoffatom des Ammoniakmoleküls und dem Stickstoffatom der Azingruppe. Diese Oszillation ist auch in Abbildung 4.14 c), für diesen kurzen Zeitraum, durch die Schwingung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung von 1.2 bis 1.6 Å zu erkennen. Für diese Situation ist ein Intermediat für diese Struktur angenommen worden, das sich in dem lokalen Minimum nahe der Franck-Condon

Region der relevanten Potentialfläche aufhält [59], wie auch später eingehend diskutiert wird. Die entscheidenden Koordinaten sind hier die beiden Distanzen der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung und die Stickstoff-Stickstoff-Bindung. Erst ab einem bestimmten Wert dieser Distanzen ist der Wasserstofftransfer möglich. Der Wert der Stickstoff-Wasserstoff-Distanz beträgt zu diesem Zeitpunkt 1.2 \AA . Nach der Oszillation bei ca. 100 fs, ist letztlich der Transfer zu beobachten, so daß der neutrale Ammoniakcluster entsteht. Das Orbital, das den Ammoniakcluster umgibt, erfährt eine Coulomb-Abstoßung von dem verbliebenen Pyrrolylradikal. Das Orbital bewegt sich letztlich in Richtung der zwei Ammoniakmoleküle (in Abbildung 4.16 bei 271 fs). Die Stickstoff-Wasserstoff-Distanz, bei welcher der Wasserstofftransfer geschieht, besitzt in der Studie von Sobolewki et al. für den Pyrrol-Ammoniak-Komplex 1.2 \AA ein Wert, der mit jener der Simulation vergleichbar ist [59]. Die Oszillation der Bindung vor der Eliminierung wurde zuvor als eine Relaxation im lokalen Minimum der relevanten Potentialfläche begründet [54]. Obwohl der Elektronenübergang und der Wasserstofftransfer aufgrund der Geometrie dieses Komplexes zeitlich verschoben stattfinden, ist die Gesamtreaktion in der Literatur als ein Wasserstofftransfer aus dem Chromophor zum Lösungsmittel beschrieben worden. Dieser Mechanismus stimmt sowohl mit den theoretischen Ergebnissen der Annahme eines sogenannten ‚elektronischen Mechanismus‘ als auch mit den Experimenten für den Pyrrol-Ammoniak-Cluster überein [59].

Um nun quantitativ die Energetik dieser Beobachtungen nachzuvollziehen, werden im folgenden Abschnitt für den Pyrrol-Wasser- und Pyrrol-Ammoniak-Komplex Potentialkurven entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung präsentiert und wesentliche Unterschiede zum isolierten Pyrrolsystem festgestellt.

4.2.5 Lösungsmittelleffekte

Niedrigere vertikale Anregungsenergien

Durch die Darstellung der Potentialkurven für die Systeme des Pyrrol-Wasser- und des Pyrrol-Ammoniak-Komplexes sind niedrigere (adiabatische) Anregungsenergien in den ersten angeregten Zustand als für das isolierte System festzustellen (Abbildung 4.17). Die Potentialkurven entlang des Stickstoff-Wasserstoff-Abstandes der

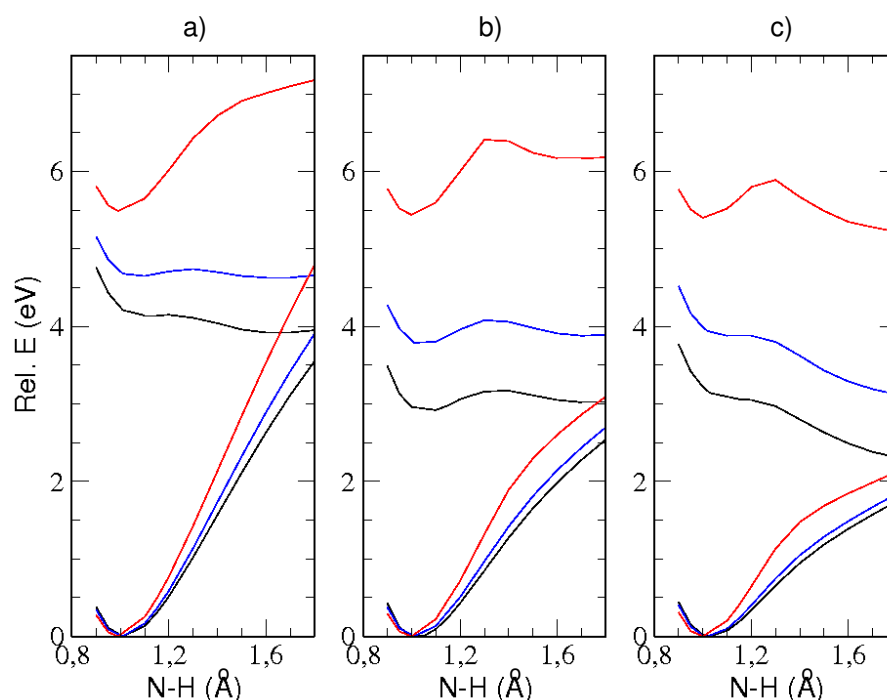


Abbildung 4.17: Mit BLYP/TDDFT (schwarz), B3LYP/TDDFT (blau) und HF/CIS (rot) berechnete Grund- und erste angeregte Zustandskurven für Pyrrol a), den Pyrrol-Wasser-Komplex b) und den Pyrrol-Ammoniak-Komplex c) entlang der Stickstoff-Wasserstoff-Distanz der Azingruppe.

Azingruppe für Pyrrol, des Pyrrol-Wasser-Komplexes und des Pyrrol-Ammoniak-Komplexes werden dargestellt. Die vertikalen Anregungsenergien liegen für Pyrrol bei 4,3 eV, während nur 3,0 eV für den Pyrrol-Wasser-Komplex und 3,1 eV für den Pyrrol-Ammoniak-Komplex berechnet wurden. Diese niedrigen Werte sind mit der Stabilität der beiden Komplexe durch die Wasserstoffbrückenbindung mit dem Lö-

sungsmittel im Minimum der angeregten Zustandskurve zu begründen. Es ist jedoch zu beachten, daß die Potentialkurven speziell für das System von Pyrrol mit nur einem Lösungsmittelmolekül gegeben werden, während in der Simulation Pyrrol mit drei Lösungsmittelmolekülen betrachtet wird. Die Tatsache jedoch, daß tendenziell die Existenz bereits eines Wassermoleküls zu niedrigeren Anregungsenergien – also zu stabileren angeregten Zustandsgeometrien – führt, wird in den Tabellen 4.2 und 4.3 für die Pyrrol-(H₂O)_n- und Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster für n=1–5 demonstriert.

Die in diesen Tabellen aufgeführten vertikalen Anregungsenergien wurden mit ROKS/BLYP mit der Einheitszelle von $15.87 \times 15.87 \times 15.87 \text{ \AA}^3$, TDDFT/BLYP, TDDFT/B3LYP und CIS/HF berechnet. Die TDDFT und CIS-Rechnungen wurden mithilfe des GAUSSIAN-Programmpakets durchgeführt und der 6-31++g(d,p)-Basissatz verwendet. Die mit PM3 optimierten Geometrien dieser Cluster werden in Abbildung 4.18 veranschaulicht. Ein Trend niedrigerer vertikaler Anregungsenergien

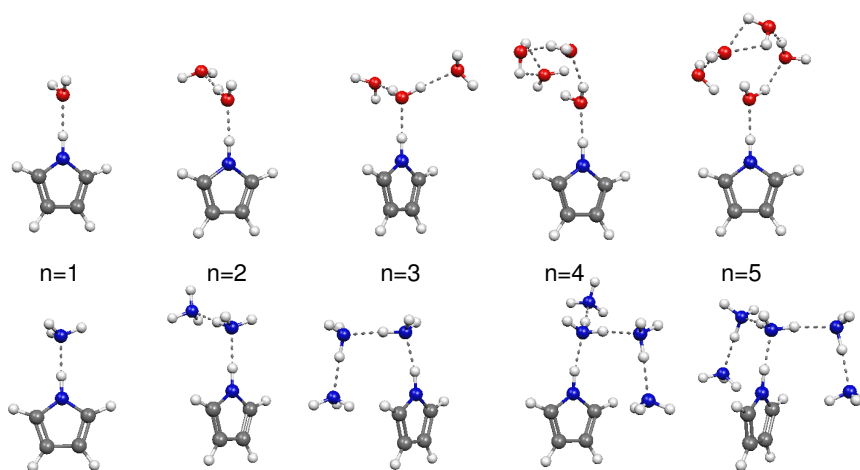


Abbildung 4.18: Mit PM3 optimierte Strukturen der Pyrrol-(H₂O)_n- und Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster für n=1–5.

mit ROKS/BLYP der Pyrrol(H₂O)_n-Cluster bis n=4 und der Pyrrol(NH₃)_n-Cluster bis n=3 ist zu verzeichnen. Für TDDFT/BLYP, TDDFT/B3LYP und CIS/HF gilt dieser Trend nur bis für n=2 für den Pyrrol-(H₂O)_n- und bis für n=1 für den Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster. Dies kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden; die eindeutig bessere Beschreibung der Anregung für ROKS/BLYP ist auf den reinen

Pyrrol-(H ₂ O) _n	ROKS/BLYP (eV)	TDDFT/BLYP (eV)	TDDFT/B3LYP (eV)	CIS (eV)
0	4.8	4.3 (0.71: 18 → 19)	4.7 (0.71: 18 → 19)	5.4 (0.67: 18 → 19)
1	4.6	3.0 (0.71: 23 → 24)	3.8 (0.71: 23 → 24)	5.3 (0.47: 23 → 24) (0.44: 23 → 25)
2	4.5	2.7 (0.71: 28 → 29)	3.6 (0.71: 28 → 29)	5.2 (0.40: 28 → 29) (0.36: 28 → 31) (-0.30: 28 → 32) (0.20: 28 → 30)
3	4.4	2.9 (0.71: 33 → 34)	3.7 (0.70: 33 → 34)	5.2 (0.45: 33 → 34) (-0.33: 33 → 37) (-0.33: 33 → 36)
4	4.3	2.3 (0.71: 38 → 39)	3.3 (0.71: 38 → 39)	5.2 (-0.41: 38 → 42) (0.39: 38 → 39) (-0.26: 38 → 40) (-0.20: 38 → 41)
5	4.5	2.9 (0.71: 43 → 44)	3.8 (0.70: 43 → 44)	5.3 (0.48: 43 → 47) (0.38: 43 → 44)

Tabelle 4.2: Vertikale Anregungsenergien in den ersten angeregten Zustand der Pyrrol-(H₂O)_n-Cluster mit n=0–5 für ROKS/BLYP mit der Einheitszelle von 15.87 × 15.87 × 15.87 Å³, TDDFT/BLYP, TDDFT/B3LYP und CIS. Die mit TDDFT und CIS berechneten Anregungsenergien wurden mit dem GAUSSIAN-Programmpaket berechnet, wobei der 6-31++g(d,p)-Basissatz verwendet wurde [61].

Pyrrol-(NH ₃) _n	ROKS/BLYP (eV)	TDDFT/BLYP (eV)	TDDFT/B3LYP (eV)	CIS (eV)
0	4.8	4.3 (0.71: 18 → 19)	4.7 (0.71: 18 → 19)	5.4 (0.67: 18 → 19)
1	4.6	3.1 (0.71: 23 → 24)	3.9 (0.70: 23 → 24)	5.4 (0.46: 23 → 24) (0.45: 23 → 26)
2	4.5	3.1 (0.71: 28 → 29)	3.9 (0.70: 28 → 29)	5.5 (0.49: 28 → 29) (0.35: 28 → 32) (-0.21: 28 → 31)
3	4.3	3.6 (0.71: 33 → 34)	4.4 (0.69: 33 → 34) (-0.11: 33 → 36)	5.6 (0.47: 33 → 34) (-0.24: 33 → 35) (0.36: 33 → 37)
4	4.3	3.3 (0.71: 38 → 39)	4.2 (0.69: 38 → 39) (-0.12: 38 → 40)	5.5 (0.40: 38 → 39) (0.29: 38 → 40) (0.37: 38 → 42)
5	4.3	3.7 (0.71: 43 → 44)	4.4 (0.69: 43 → 44) (0.12: 43 → 46)	5.6 (0.53: 43 → 44) (-0.21: 43 → 46) (-0.23: 43 → 47)

Tabelle 4.3: Vertikale Anregungsenergien in den ersten angeregten Zustand der Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster mit n=0–5 für ROKS/BLYP mit der Einheitszelle von 15.87 × 15.87 × 15.87 Å³, TDDFT/BLYP, TDDFT/B3LYP und CIS. Die mit TDDFT und CIS berechneten Anregungsenergien wurden mit dem GAUSSIAN-Programmpaket berechnet, wobei der 6-31++g(d,p)-Basissatz verwendet wurde [61].

HOMO-LUMO-Charakter der elektronischen Anregung zurückzuführen, während mit TDDFT/BLYP und TDDFT/B3LYP der Trend auf die bekannten Unstimmigkeiten langreichweitiger *Charge-Transfer*-Situationen zurückzuführen ist [62].

Des Weiteren muß auch auf die Existenz anderer stabilerer Geometrien für diese Pyrrol-Wasser- bzw. Pyrrol-Ammoniak-Cluster hingewiesen werden, welche die Anregungsenergien beeinflussen können. In der Studie von Kumar et al. wurden Anregungsenergien mehrerer stabiler Geometrien für Pyrrol-(H₂O)_n-Cluster für n=1–4 berechnet, bei welchen die Wassermoleküle auch mit dem Pyrrolring wechselwirkten. Die Betrachtung verschiedener Konfigurationen führte ebenfalls zu keinem klaren Trend mit zunehmender Clustergröße [58].

Barriere im ersten angeregten Zustand

Ein weiterer Einfluß des Lösungsmittels ist die Veränderung der Form bzw. der Tiefe des Potentialtopfes des angeregten Zustandes in der Nähe der Franck-Condon-Region. In Bezug auf Abbildung 4.17 existiert für den Pyrrol-Wasser-Komplex eine größere Barriere im $\pi\sigma^*$ -Zustand. Der beispielsweise mit TDDFT/BLYP berechnete Wert der Barriere für dieses System beträgt 0.2 eV, während für das isolierte Pyrrol diese Barriere nur einen Wert von 0.01 eV ausmacht. Dies kann mit der Beobachtung der ausbleibenden Wasserstoffdissoziation in Verbindung gebracht werden. Das System ist in der Lage, sich durch Schwingungen in diesem Minimum länger aufzuhalten und auf einer längeren Zeitskala eine Dissoziation zu verursachen. Im Gegensatz dazu besitzt der Rydberg-Zustand des Pyrrol-Ammoniak-Clusters ein flacheres Minimum, so daß die Wasserstoffabstraktion aus der Azingruppe leichter geschieht.

Größere Aufspaltung der Zustände in der Nähe der konischen Durchschneidung

Eine wichtige Eigenschaft der Photochemie in Lösung ist die stärker ausgeprägte Separation der Zustände in der Nähe der konischen Durchschneidung des Grund- und angeregten Zustands (Abbildung 4.17). Somit kann behauptet werden, daß entlang

der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung das Lösungsmittel die schnelle Dissoziation aus dem repulsiven Rydberg-Zustand in den Grundzustand verhindert, indem es den angeregten Zustand der betrachteten Systeme in der Nähe der konischen Durchschneidung mit dem Grundzustand in höhere Energien versetzt und gleichzeitig das Dissoziationslimit des Grundzustands senkt. In Tabelle 4.4 wird dies mit den Energiedifferenzen der mit BLYP und B3LYP berechneten Potentialkurven des Grund- und angeregten Zustands bei dem Stickstoff-Wasserstoff-Abstand von 1.8 Å für Pyrrol, dem Pyrrol-Wasser- und dem Pyrrol-Ammoniak-Komplex gezeigt. Die größere

$E(S_0)-E(S_1)$ (eV)	Pyrrol	Pyrrol-(H ₂ O)	Pyrrol-(NH ₃)
BLYP	0.40	0.45	0.57
B3LYP	0.76	1.19	1.28

Tabelle 4.4: Mit BLYP und B3LYP berechnete Energiedifferenzen bei dem Stickstoff-Wasserstoff-Abstand von 1.8 Å für Pyrrol, dem Pyrrol-Wasser- und dem Pyrrol-Ammoniak-Komplex zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand.

Aufspaltung der Zustände in der Nähe der konischen Durchschneidung führt zu einem längeren Verbleiben der Systeme auf dem angeregten Zustand, welches die experimentell bewiesene große Lebensdauer dieser Systeme begründet [54].

4.2.6 Pyrrol in Wasser

Ähnlich der Reaktion der präsentierten Pyrrol-Wasser- und Pyrrol-Ammoniak-Cluster, ist auch hier der Solvatisierungsprozess des aus dem Pyrrolmolekül ausgetretenen Elektrons zu beobachten. Auch nach längerer Simulation des Systems bis zu 0.7 ps, wurde kein weiterer Prozess beobachtet. Für große Molekül-Lösungsmittelsysteme wird ein Anstieg der Lebensdauer auf dem angeregten Zustand vermutet. In mehreren Dimensionen der Potentialhyperfläche würde dies die Existenz vieler lokaler Minima bedeuten [57]. Der Zerfall schließlich auf einer längeren Zeitskala – etwa im Nanosekundenbereich – durch Strahlung oder durch interne Konversion in den

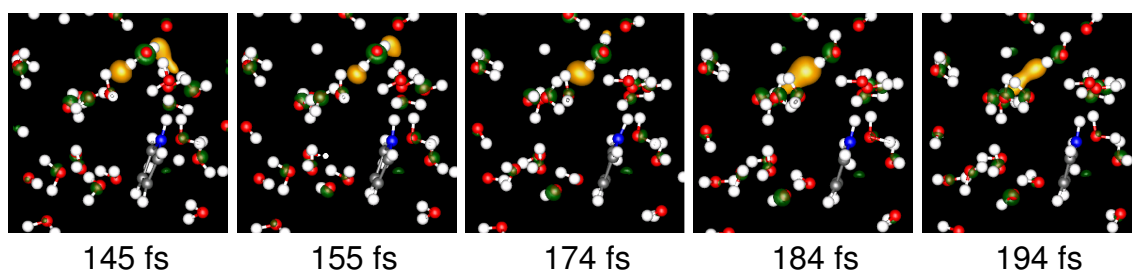


Abbildung 4.19: Ausschnitte der Simulation von Pyrrol in Wasser. Aufgrund der periodischen Randbedingungen sind in dieser Darstellung auch einzelne Atome (z.B. Wasserstoffatome) zu sehen, da diese aus der Einheitszelle austreten und in die benachbarte Zelle gelangen. Die Aufmerksamkeit soll hier dem solvatisierten Elektron (orange-farben) gewidmet werden. Das Elektron bewegt sich zwischen den Wassermolekülen.

Grundzustand ist grundsätzlich zu erwarten [59].

4.2.7 Schlußfolgerung

Durch Moleküldynamiksimulationen im ersten angeregten Singulett-Zustand ist es ermöglicht worden, photochemische Prozesse auch in Lösung zu beobachten. Die Wichtigkeit besteht für diese Systeme hauptsächlich in der erfolgreichen Beschreibung des diffusen Rydberg-Zustands. Anhand der zwei Beispiele der Pyrrol-Wasser- und der Pyrrol-Ammoniak-Cluster, ist der Lösungsmittelleffekt analysiert worden. Zwei unterschiedliche Effekte wurden festgestellt, welche letztlich auf die unterschiedliche Basizität der Lösungsmittel beruhten und welche durch die unterschiedliche Form der Potentialkurven ausgedrückt wurde.

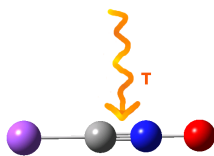
4.2.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde demonstriert, daß Moleküldynamiksimulationen für Pyrrol auf dem ersten angeregten Zustand mit der ROKS-Methode den relevanten photochemischen Reaktionspfad der Wasserstoffeliminierung aus der Azingruppe des Moleküls zum Vorschein bringen. Darüberhinaus geschehen diese Dissoziationen auf

zwei unterschiedlichen Zeitskalen – im Sub- und im Pikosekundenbereich. Diese Beobachtung spricht für unterschiedlichen Prozesse *auf der angeregten Zustandskurve*. Die sofortige, direkte Dissoziation des Wasserstoffatoms auf dem angeregten Zustand erfolgt im Sub-Pikosekundenbereich. Eine Relaxation im Minimum der angeregten Potentialkurve geschieht hingegen vor der Dissoziation, wenn die Wasserstoffabstraktion verspätet, im Pikosekundenbereich, festgestellt wird. Die beobachteten Dissoziationszeiten stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Das Lösungsmittel beeinflusst die Photochemie von Pyrrol insofern, daß es eine Wasserstoffabstraktion zulässt oder auch verhindert. Anhand von zwei Beispielen sind beide Effekte beobachtet worden. Auf der Pikosekundenzeitskala wurde für einen Pyrrol-Wasser-Cluster statt der Wasserstoffabstraktion ein Solvatisierungsprozess des aus der Azingruppe stammenden Elektrons festgestellt. Hingegen ergab ein Pyrrol-Ammoniak-Cluster die Dissoziation. Die Energetik dieser Vorgänge kann anhand der relevanten Potentialkurven begründet werden. Das ausgeprägte Minimum auf dem angeregten Zustand des Pyrrol-Wasser-Clusters verhindert die Dissoziation, während das berechnete, flache Minimum des entsprechenden Zustands für den Pyrrol-Ammoniak-Cluster eine Dissoziation zuläßt.

5 Thermische Zersetzung von Natriumfulminat



5.1 Einführung

Die Entwicklung der Explosivstoffe beruht heutzutage hauptsächlich auf der Synthese umweltfreundlicher, stickstoffreicher Materialien. Die Forschung dieser Materialien beinhaltet weiterhin die Untersuchung ihrer makroskopischen Eigenschaften wie beispielsweise der Schlag- und Reibeempfindlichkeit, der Stabilität bei hohen Temperaturen und des von ihnen ausgelösten Detonationsdruckes während der Explosion [63, 64, 65, 66, 67].

Die beobachteten Unterschiede zwischen den energetischen Materialien bezüglich ihrer Reaktivität wurden hauptsächlich auf das unterschiedliche kinetische Verhalten während der Explosion zurückgeführt [68, 69]. Wenig ist jedoch über eine theoretisch-chemische Untersuchung dieser Materialien bekannt. 2004 erst gelang es mit Moleküldynamiksimulationen den Reaktionsmechanismus des flüssigen Gemisches von Monomethylhydrazin (MMH) und Stickstofftetroxid (NTO), welches als Raketentreibstoff dient, aufzuklären [70, 71]. Für die beobachteten Unterschiede

von energetischen Materialien im festen Zustand verhalfen zwar Strukturanalysen die detaillierte Charakterisierung der Kristallstrukturen, wie beispielsweise die erst 2008 veröffentlichte Kristallstruktur von Quecksilberfulminat (Knallquecksilber) aus den Arbeiten von Beck et al. [72], doch noch immer konnte das Verhalten bekannter Materialien *während* einer Explosion nicht begründet werden. Die Unterschiede in der Explosion beispielsweise der Fulminate und Azide unter Wärmeeinfluß oder mechanischer Belastung im festen Zustand, trotz der isoelektronischen Struktur der beiden Salze, blieb noch immer ungeklärt.

Die in diesem Kapitel aufgeführten Simulationen beziehen sich nun auf die Verfolgung des Reaktionsmechanismus der Dekomposition von Natriumfulminat im kristallinen Zustand, bei hohen Temperaturen. Die beobachteten Reaktionen führen zu einer neuen Interpretation des Mechanismus gegenüber existierender Vermutungen aus älteren kinetischen Studien, welche auch mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

5.2 Explosivstoffe

Grundsätzlich bestehen Explosivstoffe aus chemischen Verbindungen verbrennbarer und sauerstoffliefernder Substanzen, wie zum Beispiel Nitrite, Nitrate, Nitro- oder Nitroso-Verbindungen, Chlorate oder Perchlorate. Bei mechanischer Beanspruchung, wie Schlag oder Reibung, thermischer Belastung wie Flammen oder die Nähe glühender Gegenstände, oder gar bei einem Detonationsstoß, wird in der Regel die brennbare Komponente oxidiert und dadurch Wärme und Gase freigesetzt [67].

Explosivstoffe werden in zwei Kategorien unterteilt, in *Treibladungen* und den *detonierenden Explosivstoffen*. *Treibladungen* werden beispielsweise zum Antrieb von Raketen verwendet. Spezielle Treibstoffe bestehen aus zwei oder mehreren Komponenten, wie das zuvor benannte flüssige Gemisch MMH und NTO. *Detonierende Explosivstoffe* werden wiederum in *hochexplosive Stoffe* und *Initialsprengstoffe* unterteilt.

Hochexplosive Stoffe sind gegen mechanische Belastung stabile Stoffe, wie beispielsweise das bisher leistungsstärkste HMX (Octogen oder Cyclotetramethylenetetranitramin), das ONTA (Oxynitrotriazol), und weniger das RDX (Trimethylen-trinitramin), welches mit weiteren Materialien verbunden wird [69]. *Initialsprengstoffe*, auch Detonatoren genannt, sind hingegen extrem empfindlich gegen mechanische Beanspruchung, thermische Belastung oder Lichteinwirkung und dürfen nicht in der Nähe von hochexplosiven Stoffen gelagert werden, weil sie diese leicht detonieren lassen. Bleistyphnat (2,4,6-Trinitro-1,3-Dihydroxybenzen), Nitroglycerin (Glycerintrinitrat), Fulminate und Azide sind Beispiele dieser Initialsprengstoffe. Genau auf diese Empfindlichkeit der letzten Kategorie, und speziell des Natriumfulminats bezieht sich nun dieses Kapitel, welches mit Moleküldynamiksimulationen im kristallinen Zustand analysiert wird.

5.3 Eigenschaften der Fulminate

Fulminate wurden am Anfang des neunzehnten Jahrhunderts entdeckt; Edward Charles Howard entdeckte 1800 das Quecksilberfulminat (Knallquecksilber) und Louis Gaspard Brugnatelli 1802 das Silberfulminat. Justus von Liebig, der sich hauptsächlich mit den chemischen Eigenschaften dieser Fulminate beschäftigte, bestätigte 1838 die Sequenz C–N–O im Molekül, als Isomer des Cyanats (O–C–N) und des Isocyanats (C–O–N) [73].

Von den drei Isomeren ist das Fulminat besonders instabil und als Salz explosiv. Alle heutzutage bekannten Fulminate reagieren bei den zuvor benannten Situationen, sowohl im Vakuum als auch in Luft, explosiv, jedoch unterschiedlich stark; diese Eigenschaft beruhte in der Regel auf Unterschiede in der Kristallstruktur aber auch auf den Einfluß des Metallkations [73, 74, 75, 76].

Kinetische Studien einiger Fulminate ergaben hohe, konstante Detonationsgeschwindigkeiten und eine Linearität in der Propagation der Detonation, was einerseits als eine Reaktion in einem Schritt interpretiert und andererseits mit der Dekomposition

in bevorzugter Orientierung im Kristall beschrieben wurde [77]. In dieser Kategorie der Fulminate nahmen die Detonationsgeschwindigkeiten hohe Werte an (von 500–1900 $\frac{m}{s}$)¹.

Eine andere Kategorie von Fulminaten hingegen wies hauptsächlich zwei Dekompositionsstadien auf, wobei in einem Stadium ein langsames Verbrennen, und in einem weiteren letztlich die Explosion unter Entstehung von Gasen erfolgte. Quecksilberfulminat, das charakteristische Beispiel dieser Kategorie, verursachte in einem ersten Schritt dieses Verbrennen und detonierte erst zu einem späteren Zeitpunkt. Diese Verzögerung in der Detonation wurde an die Bildung von Intermediaten in dem ersten Reaktionsschritt geknüpft [76]. Auch von einer katalysierten Reaktion war die Rede [78].

Optische Untersuchungen lieferten weiterhin Unterschiede in der Kristallstruktur der Fulminate. Speziell wurden ionische Bindungen in den Kristallen der Fulminate charakterisiert. Bei anderen Fulminaten hingegen besaßen die Bindungen im Kristall eher einen kovalenten Charakter. Die Fulminatkristalle wurden somit in ionische und kovalente Fulminate aufgeteilt und diesen, welche eine sofortige Reaktion aufwiesen, der ionische Charakter, und jenen, bei welchen die Detonation in einem späteren Schritt erfolgte, der kovalente Charakter zugeordnet [69]. Alkali- und Erdalkalimetalle, Silber- und Thalliumfulminat wurden in die Kategorie der ionischen Fulminate eingestuft, während Quecksilberfulminat als einziges kovalentes Fulminat bezeichnet wurde.

Spektroskopische Untersuchungen der Dekompositionsprodukte der verschiedenen Fulminate ergaben einerseits eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung der Fulminatgruppe, einerseits zu niedrigeren, andererseits zu höheren Werten. Die niedrigere Schwingungsfrequenz wurde bei den kovalenten Fulminaten festgestellt, was mit der Entstehung des Clusters der Summenformel $M_k C_l N_m O_n$ interpretiert wurde. Dies kann damit begründet werden, daß

¹In der heutigen Literatur werden höhere Werte für Detonationsgeschwindigkeiten gegeben. Sie liegen für Initialsprengstoffe im Bereich von 3500–5500 $\frac{m}{s}$ [67].

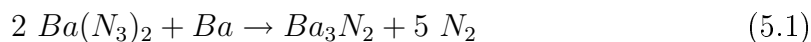
sich das Metall direkt an das Kohlenstoffatom bindet, welches somit die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung schwächt. In den Dekompositionsprodukten des kovalenten Quecksilberfulminates wurden zusätzlich CN- und CN₂-Gruppen detektiert. Weitere Produkte waren das Metall (Quecksilber) im gasförmigen Zustand, CO₂, CO und N₂. Pyrofulminat mit der Summenformel Hg₄N₇C₅O₅ wurde ebenfalls als Zersetzungsprodukt charakterisiert [78, 79, 80]. Zusätzlich stellte man das explosive Produkt der Summenformel Hg₃(C₂N₂O₂)₃ fest, welches bis 120 °C stabil zu sein scheint [66]. Die höheren Werte der Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingungsfrequenz in den Dekompositionsprodukten der ionischen Fulminate bedeuteten andererseits eine Bindungsbildung während der Dekomposition. Diese Beobachtung könnte das Resultat der Bindung des ungepaarten Elektronenpaares des Sauerstoffatoms sein, welches dadurch letztlich die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung stärkt. In den Dekompositionsprodukten dieser Kategorie wurden keine Cluster, sondern lange (C_pN_qO_r)-Ketten, das isomere Cyanat [73, 81], das Metall im gasförmigen Zustand, und auch die Gase CO, N₂ und CO₂ festgestellt, wobei Letzteres in geringeren Mengen als bei den kovalenten Fulminaten vertreten war.

5.3.1 Reaktionen der Azide

Eine gegensätzliche Tendenz wurde in der Sensibilität der Fulminate und der Azide beobachtet. Alkali- und Erdalkalimetallazide wiesen in der Studie von Bowden und Williams mehrere Reaktionsschritte auf, so daß eine sofortige Explosion somit verhindert wurde [76]. In derselben Studie zeigten hingegen Blei-, Silber- und einwertiges Thalliumazid sehr heftige, schnelle Explosionen auf, bei denen es sofort zum Bindungsbruch der Metall-Stickstoffbindung kam, und dies zu dem Metall und dem Stickstoff führte. Andererseits stellte man, wie bereits beschrieben wurde, bei den Fulminaten der Alkali- und Erdalkalimetalle eine sofortige Explosion fest. Nur für das Quecksilberfulminat, das einzige in der Literatur angegebene kovalente Metallfulminat, wurde keine sofortige Explosion beobachtet.

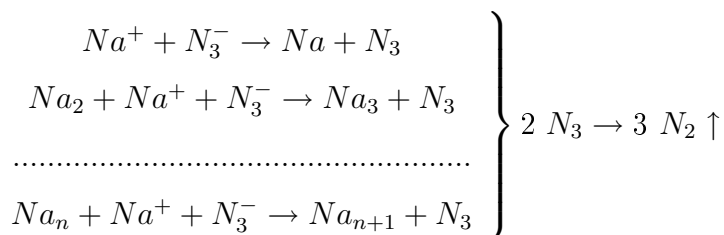
Speziell für das Calcium-, Barium- und Natriumazid wurden mehrere Dekomposi-

tionsschritte vermutet. In der Tat wurden für Calcium- und Bariumazid experimentell auch Intermediate isoliert. Diese entstanden in einem ersten Schritt, nach folgender vermuteter Reaktionsgleichung für das Bariumazid [76]:



Das in einem ersten Schritt entstandene Barium sollte als Katalysator dienen, welcher die Reaktion zu Bariumnitrid und Stickstoff katalysiert. Derselbe Mechanismus konnte auch für das Calciumazid bestätigt werden.

Für das Natriumazid existieren Vermutungen, welche für einen schrittweisen Elektronentransfer aus der Azidgruppe zu dem Natriumkation plädieren. Die einzelnen Reaktionsschritte werden folgendermaßen gegeben [69]:



Bei dem fortwährenden Elektronentransfer entsteht nach obigen Reaktionsgleichungen eine Anhäufung von neutralem Natrium, so daß sich ein Natriumcluster bildet. Der letzte Schritt ist damit verbunden, daß Stickstoff aus der Vereinigung zweier Azide entsteht. Möglicherweise bildet sich aus den zwei Azidgruppen das Intermediat Diazid, welches dann in zwei Stickstoffmoleküle zerfällt [82]. Die Vermutung dieses Reaktionsmechanismus beruht auf durchgeführte EPR-Messungen der neutralen Natriumatome, für welche ein Anstieg der Konzentration während der Dekomposition zu beobachten war. Es wird also angenommen, daß diese einzelnen Schritte des Elektronentransfers und die gleichzeitige Bildung des Natriumclusters eine sofortige Reaktion verzögern.

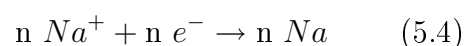
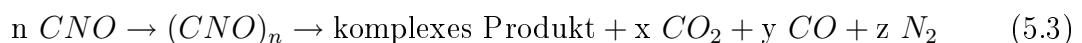
Konduktivitätsmessungen wurden zusätzlich für die Kristalle einiger Azide in der Studie von Tompkins et al. durchgeführt [83]. Es wurde eine höhere Konduktivität für die Metallazide von Blei und Silber gemessen als für Alkali- und Erdalkalimetall-

le. Dies wurde mit unterschiedlichen elektronischen Prozessen assoziiert, welche auf der Oberfläche bestimmter Kristallregionen während der Dekomposition angenommen wurden. Hauptsächlich zwei Prozesse wurden beschrieben, welche mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten assoziiert wurden. Der schnelle Prozess wurde dem Dekompositionsmechanismus für die Metallazide von Blei und Silber gegeben, während der langsamere Prozess den Metallaziden der ersten und zweiten Hauptgruppe zugeordnet war. Diese Mechanismen sollten somit die beobachtete Verzögerung in der Detonation bei den Aziden der ersten und zweiten Hauptgruppe begründen.

Bei der Betrachtung des Ionisierungspotentials der Metalle der Azide würden edlere Metalle eher zu einer Explosion neigen, wie z.B. die des Silber-, Blei-, Kupfer- und Quecksilberazids, im Gegensatz zum Natriumazid [75]. Diese Begründung stimmt mit den experimentellen Beobachtungen des Natriumazids überein, welches erst verzögert reagiert. Diese Erklärung kann jedoch nicht auf die entsprechenden Reaktionen der Fulminate übertragen werden, da beispielsweise Quecksilber zwar ein edles Metall ist, es jedoch trotz dieser Eigenschaft keine sofortige Explosion hervorruft.

5.4 Vermutete Reaktionen des Natriumfulminates

Folgender Reaktionsmechanismus wurde in der Studie von Boddington und Iqbal während der thermischen Dekomposition im Vakuum und bei ca. 200 °C für das Natriumfulminat vorgeschlagen [77]:



Es wird angenommen, daß ein Elektronentransfer von den Fulminatanionen zu den Natriumkationen stattfindet, welcher auch dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Reaktion entsprechen soll. Die aus kinetischen Analysen bestimmte Energiebarriere für die Reaktion soll mit diesem ersten Schritt verbunden sein. Die

Fulminatradikale bilden weiterhin ein Polymer, das zu einem komplexen Produkt mit langen $(C_pN_qO_r)$ -Ketten führt. Das Polymer, das als $(CNO)_n$ dargestellt ist, besteht aus langen Ketten mit fortgesetzten CNO-Gruppen – es wurde also durch Bindungsbildungen zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der benachbarten CNO-Gruppe gebildet. Diese Reaktion erfolgt stark exotherm und soll für die heftige Explosion verantwortlich sein. Weitere Dekompositionsprodukte sind das isomere Cyanat [81], das in diesen Gleichungen nicht gegeben wird, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid (in nur geringen Mengen) und Stickstoff.

Die Vermutung des Elektronentransfers zu Beginn der Reaktion beruht somit auf Vergleichen mit der entsprechenden Dekomposition des Natriumazids. Nach vorangegangener Diskussion und aufgrund der heftigen, sofortigen Explosion des Natriumfulminats im Gegensatz zu dem Natriumazid erscheint dieser Mechanismus eines Elektronentransfers zu Beginn der Reaktion für Natriumfulminat nicht plausibel.

5.5 Simulationen von Natriumfulminat

Moleküldynamiksimulationen sollen nun den Reaktionsablauf der thermischen Zersetzung von Natriumfulminat als Feststoff zum Vorschein bringen und somit die experimentell bestätigten Unterschiede zu dem isoelektronischen Natriumazid aufzeigen. Für die Simulationen wird der Kristall des Natriumfulminats verwendet.

5.5.1 Kristallstruktur

In der Literatur wird dem NaCNO-Kristall die rhomboedrische Kristallklasse der Raumgruppe R32 (Punktgruppe D_3) oder $R\bar{3}m$ (Punktgruppe D_{3d}) zugeordnet [75]. Der Unterschied der beiden Raumgruppen besteht darin, daß Letztere unter anderem ein Inversionszentrum besitzt [84]. Die Zellkonstanten der rhomboedrischen Einheitszelle betragen $a=4.95 \text{ \AA}$ und $\alpha=38^\circ 15'$, wobei α dem Winkel des Rhomboeders entspricht [75]. Dieser Kristall ist isomorph mit jenem des β -NaN₃-Kristalls [85], welcher in Abbildung 5.1 zu sehen ist.

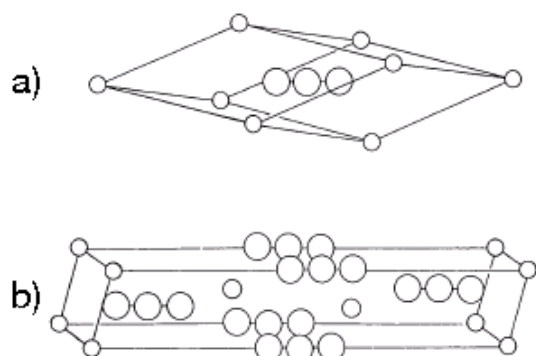


Abbildung 5.1: Die rhomboedrische a) und die erweiterte hexagonale Einheitszelle b) des β - NaN_3 Kristalls, der aus der Publikation von Pringle und Noakes entnommen wurde [85]. Der Kristall des Natriumazides ist isomorph mit jenem des Natriumfulminates.

Anders jedoch als im Azidkristall, für welchen nur eine Konfiguration der Azidgruppe existiert, sind für den Fulminatkristall mehrere Anordnungen der Fulminatgruppen möglich. Da eine genaue Positionierung der Atome in der Literatur nicht gegeben, sondern nur auf den Isomorphismus mit den entsprechenden Aziden verwiesen wird, wurden drei mögliche Strukturen des NaCNO -Kristalls gewählt, wie in Abbildung 5.2 gezeigt wird. Bei der ersten Struktur (Abbildung 5.2, Kristall a) sind aufeinander-

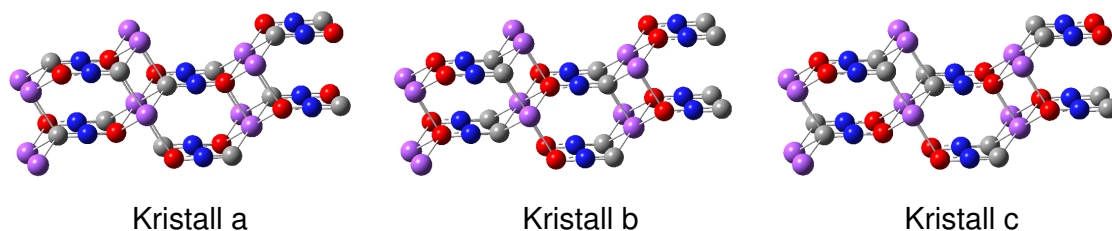


Abbildung 5.2: Eine orthorhombische Superzelle dreier möglicher Kristallstrukturen des Natriumfulminates. Die Unterschiede beruhen auf der unterschiedlichen Anordnung der Fulminatgruppen.

derfolgende Fulminatgruppen entgegengesetzt ausgerichtet. Diese Struktur besitzt die Symmetrie $R\bar{3}m$. Bei der zweiten Struktur (Abbildung 5.2, Kristall b) sind alle Fulminatgruppen gleich ausgerichtet; diese Geometrie entspricht der Symmetrie $R32$ [84]. Eine dritte Geometrie wurde zusätzlich gewählt, welche jedoch keine der

zuvor erwähnten Symmetrien besitzt (Abbildung 5.2, Kristall c), und bei welcher aufeinanderfolgende Ebenen dieselbe Ausrichtung besitzen.

Für die Simulationszelle wurden nun zwölf NaCNO-Einheiten jeder dieser Geometrien gewählt, so daß sich daraus eine orthorhombische Superzelle der Größe $6.47 \times 5.60 \times 13.75 \text{ \AA}^3$ ergibt. Die Koordinaten der drei Kristallstrukturen sind in der linken Spalte der Tabellen B.2, B.3 und B.4 im Anhang B zu finden.

5.5.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Für die drei Kristallstrukturen wurde die Gitterkonstante mit dem LDA- und dem BLYP-Funktional und mit der Verwendung entsprechender Troullier-Martins-Pseudopotentiale bestimmt [5, 27]. Die Änderung der Gesamtenergie in Abhängigkeit des Volumens der Superzelle wird in Abbildung 5.3 dargestellt. Während das LDA-Funktional (Abbildung 5.3, linke Spalte) nur zu einer geringen Vergrößerung der Zellkonstanten um 1–2 % führt, ist das Energieminimum mit dem BLYP-Funktional (Abbildung 5.3, rechte Spalte) bei einer deutlich vergrößerten Superzelle um 18 % zu finden, wie in Tabelle 5.1 zusammengefasst wird. Aus dieser geht hervor, daß für beide Funktionale die intraatomaren Abstände (C–N und N–O) zu niedrigeren Werten optimiert werden, während die interatomaren Abstände, welche durch den gemittelten Abstand der Natrium- und Sauerstoffatome repräsentiert werden ($d(\text{Na–O})$), ein gegensätzliches Resultat zeigen; das LDA-Funktional führt zu kleineren intermolekularen Abständen, was zu einer größeren, nahe am Experiment liegenden Dichte führt. Das BLYP-Funktional führt hingegen zu entsprechend größeren Abständen. Die Koordinaten nach der Bestimmung der Gitterkonstanten mit beiden Funktionalen werden in der mittleren und rechten Spalte der Tabellen B.2, B.3 und B.4 im Anhang B gegeben.

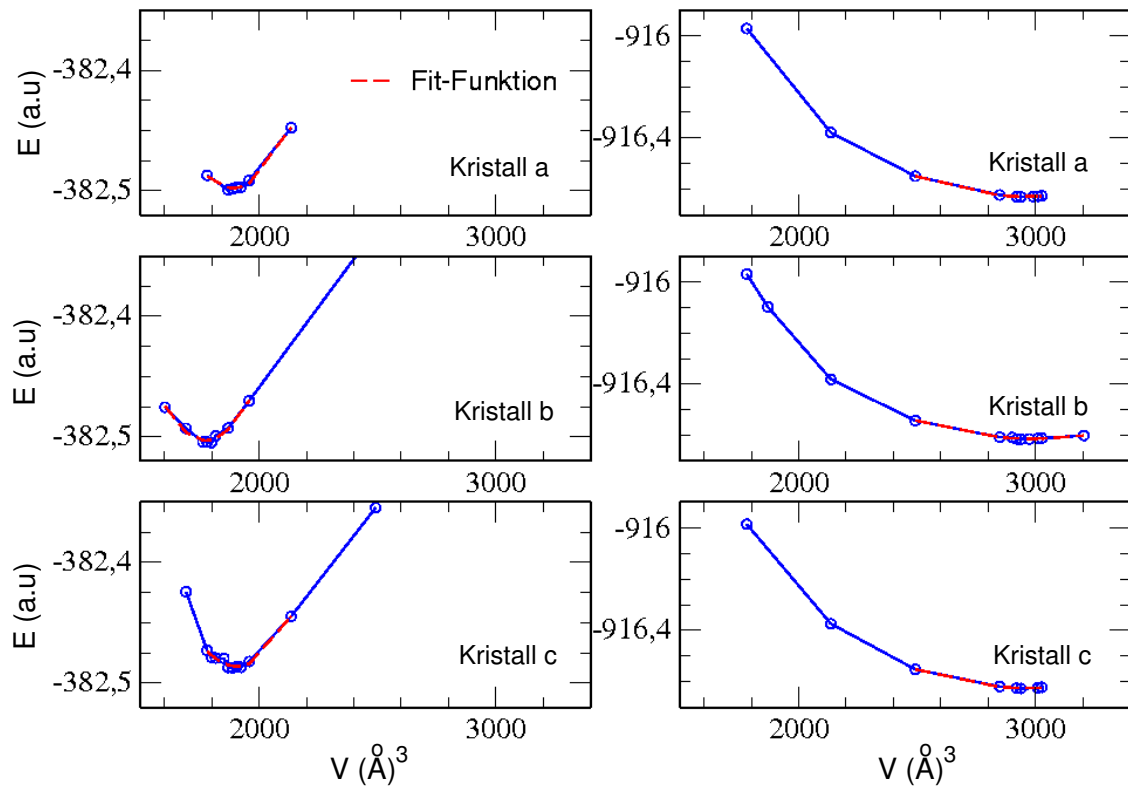


Abbildung 5.3: Aufgetragen sind die Gesamtenergien der mit LDA (linke Spalte) und BLYP (rechte Spalte) optimierten Geometrie der Kristalle a, b und c für verschiedene Volumina der Superzelle. Das Minimum der Gesamtenergie ist sowohl für das LDA- als auch für das BLYP-Funktional zu großen Volumina der Zelle verschoben. Mit dem LDA-Funktional wird das Volumen und somit auch die Zellkonstante der Superzelle nur minimal verändert.

5.5.3 Simulationen

Neun Simulationen der Simulationszeit von 58 Pikosekunden wurden für die mit dem LDA-Funktional optimierten Kristalle a und b durchgeführt. Die Simulationen für Kristall c werden später im Text aufgeführt. Das LDA-Funktional wurde verwendet, da, wie bereits aufgeführt wurde, die Geometrieoptimierung nur geringfügig die Einheitszelle veränderte und dies nahe an die experimentell bestimmte Dichte des Kristalls führte. Beide Kristalle a und b wurden mit Car-Parrinello-

Geometrie	Exp. ^[75]	BLYP	LDA
Kristall a			
a (Å)	4.95	5.85	5.02
Δa (%)	–	18.18	1.41
C–N (Å)	1.19	1.18	1.17
N–O (Å)	1.40	1.29	1.25
d (Na–O) (Å)	1.08	1.24	0.79
ρ ($\frac{g}{ml}$)	2.60	1.57	2.47
Kristall b			
a (Å)	4.95	5.85	4.96
Δa (%)	–	18.18	0.20
C–N (Å)	1.19	1.18	1.17
N–O (Å)	1.40	1.28	1.25
d (Na–O) (Å)	1.08	1.25	0.87
ρ ($\frac{g}{ml}$)	2.60	1.57	2.57
Kristall c			
a (Å)	4.95	5.85	5.05
Δa (%)	–	18.18	2.02
C–N (Å)	1.19	1.18	1.17
N–O (Å)	1.40	1.28	1.25
d (Na–O) (Å)	1.08	1.25	0.76
ρ ($\frac{g}{ml}$)	2.60	1.57	2.45

Tabelle 5.1: Geometrie der Kristallstrukturen der Kristalle a, b und c nach der Geometrieoptimierung mit den LDA- und BLYP-Funktionalen. a ist die Zellkonstante der rhomboedrischen Einheitszelle und d (Na–O) die gemittelte Distanz der durch die Natrium- und Sauerstoffatome definierte Ebene in der orthorhombischen Superzelle. Diese repräsentiert die interatomaren Abstände im Kristall.

Moleküldynamiksimulationen schnell erhitzt und bei konstanter Temperatur mithilfe von Thermostaten (siehe Abschnitt 1.3.1) simuliert. Ohne der Thermostatisie-

rung war in Testsimulationen nach einigen Pikosekunden ein Anstieg der fiktiven kinetischen Energie der Elektronen zu beobachten, so daß das System sich von der Born-Oppenheimer-Fläche entfernte (siehe Abschnitt 1.2).

Zwei Simulationsreihen wurden durchgeführt; eine Simulationsreihe von fünf Simulationen wurde mit der *unrestricted* Variante des LDA-Funktional (LSD) – **Simulationsreihe I** – und eine weitere von vier Simulationen mit der entsprechenden *restricted* Variante (LDA) – **Simulationsreihe II** – durchgeführt. Zu den Ergebnissen jeder Simulationsreihe wurden die Reaktionen beider Kristalle zusammengefasst, da derselbe Reaktionstyp bei beiden Kristallen beobachtet wurde. Die beobachteten Reaktionen beider Simulationsreihen werden im Anhang A aufgeführt.

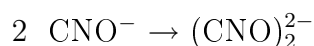
In Testsimulationen oszillierte die fiktive kinetische Energie der Elektronen um einen konstanten Wert von jeweils 0.028 a.u. (LSD) und 0.014 a.u. (LDA). Daraus folgt, daß zwei unabhängige Thermostaten für die zwei Spin-Konfigurationen existieren, so daß der Parameter der fiktiven kinetischen Energie bei den LSD-Simulationen doppelt so groß gewählt werden muß als bei den entsprechenden LDA-Simulationen. Weiterhin zeigte eine geringe Veränderung dieses Wertes zu 0.017 a.u. keinen großen Einfluß auf alle weiterhin beobachteten Reaktionen, so daß die LDA-Simulationen mit der fiktiven kinetischen Energie im Bereich von 0.014–0.017 a.u. zusammen ausgewertet wurden.

Ein Zeitschritt von 4 a.u. (0.0968 fs) wurde gewählt. Die Simulationstemperaturen lagen im Bereich von 700–1500 K. Die Wahl dieser hohen Werte beruht auf der Tatsache, daß keine Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen auf dieser Zeitskala beobachtet werden konnten. Schließlich ergaben Testsimulationen einen Wert von 2800 cm^{-1} für die Phononenschwingung der Kerne. Dieser Parameter liegt im Bereich der empfohlenen Größenordnung [3].

5.5.4 Reaktionen der Simulationsreihe I

Die erste Reaktion, welche für beide Kristalle (Kristall a und Kristall b) in allen Simulationen beobachtet wird, ist die Entstehung des zweifach negativ geladenen

Fulminat-Dimers (das zweifache Anion des Dicyanbis(N)-Oxids) nach folgendem Schema [86]:



Zwei Kohlenstoffatome gehen miteinander eine Bindung ein. Die Elektronen des Dimers verbleiben auf diesem und sind immer gepaart. Die Natriumkationen beteiligen sich nicht an dieser Dimerisierung.

Das Dimer entsteht mit zwei unterschiedlichen Symmetrien in den beiden Kristallen, wie in Abbildung 5.4 gezeigt wird, eventuell aufgrund der ursprünglich unterschiedlichen Anordnung der Fulminatgruppen im Kristall. Diese unterschiedliche

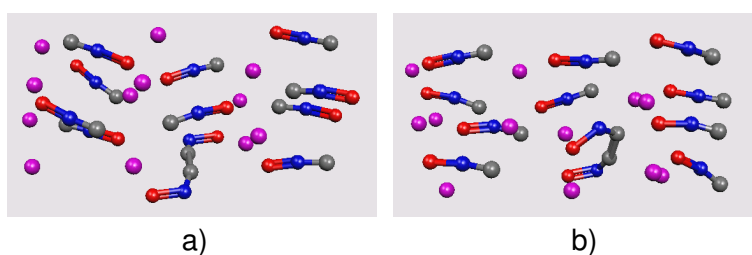
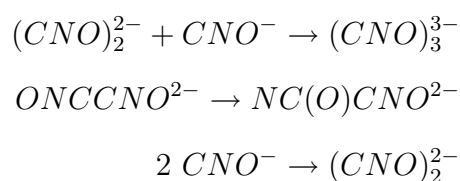


Abbildung 5.4: Die Dimerbildung als erste Reaktion in den LSD-Simulationen der Kristalle a a) und b b).

Anordnung beeinflusst jedoch nicht die nachfolgenden Reaktionen, da eine gleiche Reaktivität des Dimers in beiden Kristallen festgestellt wird. Interessant ist, daß der aus der Literatur vermutete Elektronentransfer von der Fulminatanionen zu den Natriumkationen zu Beginn der Reaktion nicht beobachtet wird [77].

Der Dimerbildung folgend werden dreierlei Reaktionen in beiden Kristallen beobachtet; eine Trimerbildung durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit einem weiteren Fulminatanion, eine Sauerstoffumlagerung im bereits existierenden Dimer oder eine weitere Dimerbildung, nach folgenden Gleichungen:



Diese Reaktionen deuten im allgemeinen auf Polymerisationsreaktionen, die auch weiterhin fortwährend beobachtet werden. Es entstehen lange Polymerketten durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Abbildung 5.5 a)), aber auch durch die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung (Abbildung 5.5 f)). Weitere charakteristische Reaktionen

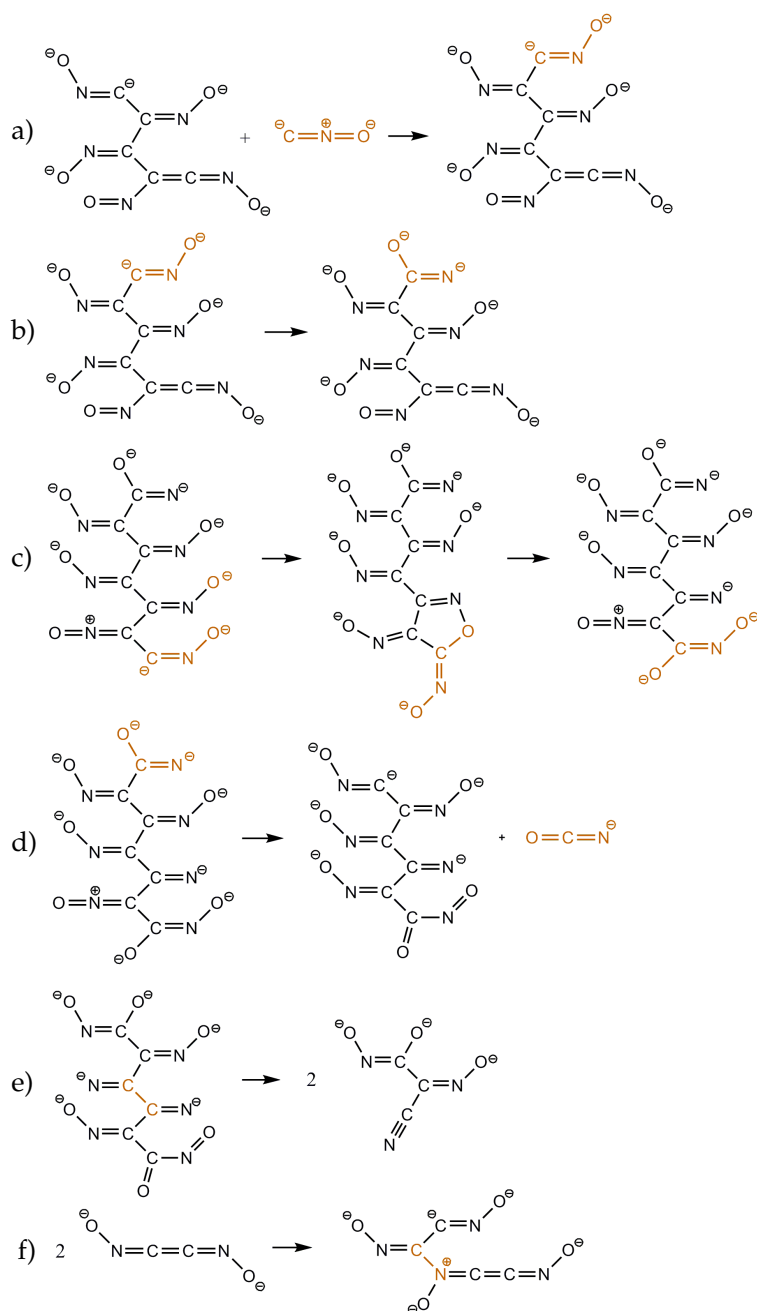


Abbildung 5.5: Charakteristische Reaktionen der Simulationsreihe I.

sind Sauerstoffumlagerungen an Fulminat-Endgruppen, welche zu der Entstehung der Cyanatgruppe ($-\text{OCN}^-$) oder auch zur Gruppe des Typs $-\text{OCNO}^-$ führt (Abbildung 5.5 b) und c)). Letzlich sind auch Bindungsbrüche von Kohlenstoff-Endbindungen zu beobachten, welche das Cyanation, aber auch kleinere Oligomere liefert (Abbildung 5.5 d) und e)). Die Ladung der Polymere bleibt während der Umlagerungen erhalten und ist gleich der Anzahl der beteiligten Kohlenstoffatome im Polymer. Es werden folglich Polymere mit der Summenformel $\text{C}_n\text{N}_n\text{O}_n^{n-}$ beobachtet. Diese Summenformel ist von der Formel $(\text{CNO})_n^{n-}$ zu unterscheiden, welche Polymere aus CNO^- -Einheiten beschreiben würde. Die Gesamtgleichung kann nun folgendermaßen angegeben werden:



Auf der Pikosekundenzeitskala werden also Polymerisationen und die Entstehung des isoelektronischen Cyanatanions beobachtet. Während der gesamten Simulation wird kein Elektronentransfer beobachtet und die Ladung der Polymere bleibt erhalten. Alle der in dieser Simulationsreihe beobachteten Reaktionen werden im Anhang A aufgeführt und die Gesamtreaktion in der Einheitszelle gegeben.

Es ist anzunehmen, daß ein Elektronenübergang auch bei längeren Simulationszeiten nicht auftreten wird. Das konstante Zellvolumen verhindert eine adäquate Anordnung der Natriumkationen, welche weiterhin nach oder während eines Elektronentransfers einen Natriumcluster bilden könnten. Auf einer längeren Zeitskala besteht auch die Möglichkeit einer Strukturänderung der Polymere, so daß sie nicht mehr der Summenformel $\text{C}_n\text{N}_n\text{O}_n^{n-}$ entsprechen.

Zudem ist die Entstehung gasförmiger Produkte eher in Kristallregionen geringerer Dichte, also bei größeren Zellvolumina möglich, so daß die im Experiment beobachteten Gase Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und auch Stickstoff in den Simulationen des Kristalls nicht beobachtet werden konnten.

In Bezug auf Abschnitt 5.3, in welchem auch die Verzögerung einer Reaktion für das kovalente Quecksilberfulminat beschrieben wird, ist die Behauptung naheliegend, daß aufgrund der koordinierten Bindung im Kristall des Quecksilberfulminates eine

Dimerisierung, wie sie für das Natriumfulminat beobachtet wird, zu Beginn der Reaktion erschwert wird, was schließlich zu der beobachteten Verzögerung der Reaktion führt.

Folge der periodischen Randbedingungen

Führt man die Simulationen weiter fort, wechselwirkt das Molekül in der Einheitszelle mit seinem Abbild der Nachbarzelle. In den Simulationen findet diese Wechselwirkung statt, wenn das Oligomer hauptsächlich linear ist und gerade die Anzahl von vier Kohlenstoffatomen besitzt. Sauerstoffwanderungen von einer Zelle in die Nachbarzelle und Bindungen zwischen Stickstoffatomen benachbarter Zellen werden ebenfalls beobachtet. Letztere Reaktion führt beispielsweise zu einem langen Polymer, wie in Abbildung 5.6 gezeigt wird. Das vierfach negativ geladene Oli-

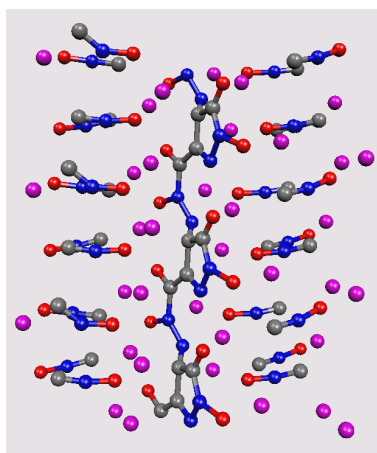


Abbildung 5.6: Ein Polymer entsteht durch die Stickstoff-Stickstoff-Bindung mit der Nachbarzelle, welches in dem Bild mit drei fortgesetzten Einheitszellen dargestellt wird.

gomer befindet sich in der Einheitszelle und besteht aus einem Fünfring, der aus drei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen, einer C(O)N(O)-Gruppe und einem Stickstoffatom gebildet wurde, das sich an dem Stickstoffatom des Oligomers der Nachbarzelle bindet.

Chemisch ist der Mechanismus der Entstehung von Polymeren nur eingeschränkt interpretierbar, obwohl lange Polymere in der Tat im Experiment beobachtet wurden.

Ein Polymer entsteht wenn sich das Oligomer in eine oder mehreren Richtungen von einem bestimmten Ausgangspunkt – makroskopisch, in einer bestimmten Kristallregion – fortpflanzt. In unseren Simulationen ist dieses Ereignis mehrmals und in jeder Einheitszelle vertreten. Das Oligomer wächst somit über die Einheitszelle hinaus, und reagiert mit seinem Abbild der Nachbarzelle. Demzufolge ist grundsätzlich eine Bindung zwischen den Zellen nicht ausgeschlossen. Im Anhang A werden ebenfalls die beobachteten Reaktionen auch nach der Wechselwirkung mit der Nachbarzelle aufgeführt.

5.5.5 Reaktionen der Simulationsreihe II

Derselbe Reaktionstyp wird auch für diese Simulationsreihe (LDA-Simulationen) beobachtet. Innerhalb der Simulationszelle werden sowohl Polymerisationsreaktionen als auch Sauerstoffumlagerungen der Fulminatgruppen beobachtet. Oligomere bis zu sechs Kohlenstoffatomen und auch das isomere Cyanatanion bilden sich in der Einheitszelle. Ein Vierring, bestehend aus drei Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom, entsteht beispielsweise durch eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in einem Tetramer.

Folge der periodischen Randbedingungen

Die Entstehung eines linearen Polymers wird hier ebenfalls durch die Darstellung dreier aufeinanderfolgender Einheitszellen in Abbildung 5.7 gezeigt. Ein Tetramer, das ursprünglich in der Einheitszelle gebildet wurde, reagiert mit seinem Abbild der Nachbarzelle durch die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung (Abbildung 5.7 a). Ein langes Polymer der Summenformel $[(\text{CNO})_3\text{NO}]_n$ (Abbildung 5.7 b) entsteht. Interessant ist, daß nach ca. 8 Pikosekunden eine Sauerstoffumlagerung von dem Stickstoffatom an das Kohlenstoffatom, und somit schließlich zu dem Polymer der Formel $[(\text{CNO})_3\text{NC}(\text{O})]_n$ (Abbildung 5.7 c)) führt, welches aufgrund der $\text{NC}(\text{O})$ -Gruppe einer Peptidgruppe – $\text{NHC}(\text{O})$ – ähnelt. In der Einheitszelle ist das Monomer vierfach negativ geladen, was auch hier der Anzahl der beteiligten Kohlenstoffatome entspricht. Die periodischen Randbedingungen bewirken weiterhin auch die Bildung ei-

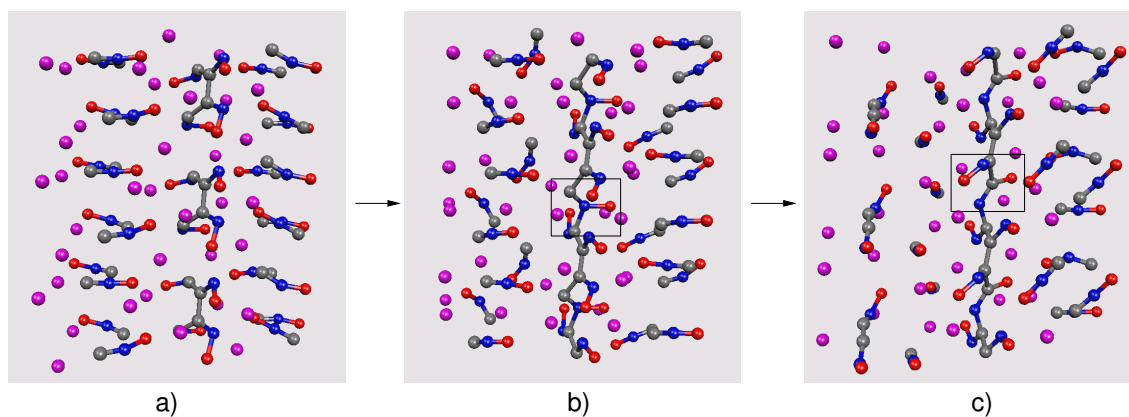


Abbildung 5.7: Ein langes Polymer wird durch eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des Tetramers a) und mit seinem Ebenbild der Nachbarzelle b) gebildet. Weiterhin geschieht eine Sauerstoffumlagerung an das Kohlenstoffatom c).

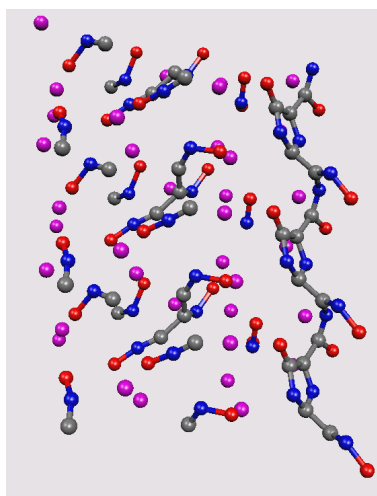


Abbildung 5.8: Ein Polymer, das durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung benachbarter Oligomere entsteht, und Ringe beinhaltet.

nes weiteren Polymers, das Fünfringe enthält und durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung benachbarter Oligomere entsteht, wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist.

5.5.6 Reaktionszeiten

Da die beobachteten Reaktionen beider Simulationsreihen denselben Typ aufweisen, werden alle in eine Statistik der Reaktionszeiten miteinbezogen. In Tabelle 5.2

sind die Reaktionszeiten beider Simulationsreihen für die Entstehung des Dimers und der Folgereaktion, welche in den Gleichungen 5.5.4 in Abschnitt 5.5.4 gegeben wurden, aufgeführt. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Reaktionszeiten des Di-

	t(ps)	Δt (ps)
Kristall a	9.68	0.64
	0.16	3.85
	3.00	–
	3.43	1.63
	9.11	0.83
Kristall b	1.63	0.39
	21.65	0.54
	8.99	2.06
	7.69	15.69
Mittelwert	7.26	3.20

Tabelle 5.2: Reaktionszeiten der Entstehung des Dimers und der Folgereaktion für beide Kristalle. Die Folgereaktion wird im Durchschnitt schneller beobachtet als die Entstehung des Dimers. Der fehlende Eintrag in der Tabelle verweist auf eine Reaktion mit dem Abbild der Nachbarzelle, welcher nicht in die Statistik miteinbezogen werden darf.

mers in einem breiten Zeitbereich liegen. Einen durchaus schmaleren Bereich bei kurzen Zeiten stellt man hingegen für die Reaktionszeiten der Folgereaktion fest. Zwei Simulationen zeigen nicht diesen Trend (0.16 und 3.85 ps, 7.69 und 15.69 ps). Aus diesen Daten lassen sich somit zwei Verteilungen darstellen, wie Abbildung 5.9 demonstriert. Es ist festzustellen, daß die Verteilung der Folgereaktion zu kürzeren Zeiten als die Entstehung des Dimers verschoben ist. Demzufolge wäre auch die Behauptung naheliegend, daß die Dimerbildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in den Reaktionen repräsentiert, was auch im Gegensatz zu der Behauptung eines Elektronentransfers als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt steht. Die-

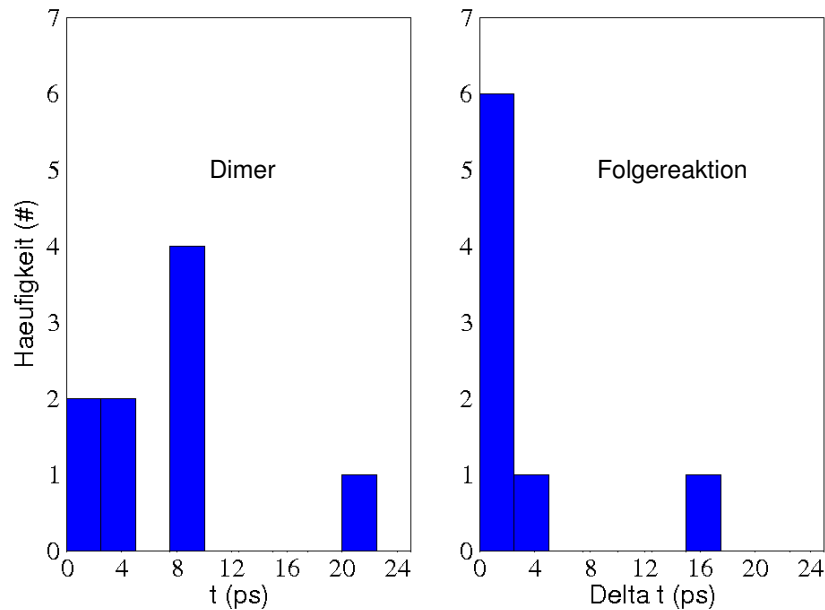


Abbildung 5.9: Verteilungen der Reaktionszeiten für die Entstehung des Dimers (links) und der Folgereaktion (rechts) für beide Kristalle. Die Reaktionszeiten der Folgereaktion sind ab der Entstehung der Dimers aufgetragen.

se Behauptung stimmt auch mit der experimentellen Beobachtung der sofortigen, heftigen Reaktion des Natriumfulminats überein.

Aufgrund jedoch der limitierten Statistik der Simulationen für beide Kristalle ist keine eindeutige Tendenz dieser Verteilungen zu erkennen. Eine größere Anzahl von Simulationen jedoch und zudem auf einer längeren Zeitskala, würden den Trend der kürzeren Entstehungszeit der Folgereaktion aufzeigen.

An dieser Stelle muß jedoch auch auf die hohen Simulationstemperaturen verwiesen werden. Durch diese kann beispielsweise kein Arrhenius-Plot angefertigt werden, da $kT \gg \Delta E^{Barriere}$, wobei $E^{Barriere}$ der Energiebarriere der Reaktion entspricht. Die Simulationen wurden oberhalb der Explosionstemperatur des Natriumfulminats von $200 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt [77]. Somit werden die beobachteten Reaktionen auf entropische Effekte zurückgeführt. Bei Temperaturen von ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und auf einer längeren Zeitskala, eventuell im Mikrosekundenbereich, könnten Reaktionen durchaus beobachtet werden.

5.5.7 Simulationen ab der Bildung des Fulminatdimers

Um den Einfluß des Dimers auf die Folgereaktion zu demonstrieren, wurden zusätzlich insgesamt sechs weitere LSD-Simulationen im Temperaturbereich von 300–500 K für eine Simulationszeit von 29 Pikosekunden durchgeführt. Das System wurde anfangs bei einem fixierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand von 1.4 Å äquilibriert, anschließend die Fixierung behoben und die Simulation weitergeführt. Während der Simulation blieb der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand auch nach dem Beheben der Fixierung erhalten. In einer Simulation jedoch oszillierte dieser um einen größeren Wert, da eventuell die Äquilibrierungsdauer nicht effizient war. Nach 6 Pikosekunden wurde bei einer Simulation die Entstehung eines Fulminat-Trimers beobachtet, wie in der Abbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände gegen die Simulationszeit veranschaulicht wird (Abbildung 5.10). Alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände des

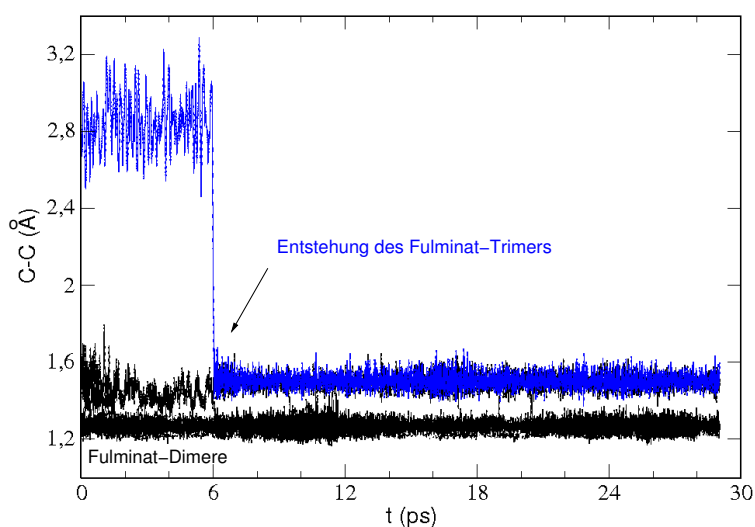


Abbildung 5.10: Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände während der Simulationen, in welchen bereits Fulminat-Dimere existieren. Die Simulationstemperaturen liegen im Bereich von 300–500 K. Ein Fulminat-Trimer entsteht durch eine weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

Systems sind in dieser Abbildung gegen die Simulationszeit aufgetragen. Bereits zu Beginn der Simulation existieren Fulminat-Dimere (ab 0 ps). Bei ca. 6 ps wird ein Fulminat-Trimer gebildet, indem das Kohlenstoffatom einer naheliegenden Fulmi-

natgruppe sich an jenes des Dimers bindet. Alle weiteren Simulationen zeigten keine Reaktion.

Dieses einmalige Ereignis ist zwar keine eindeutige Indiz eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, jedoch kann durchaus angenommen werden, daß auch nach vorangegangener Diskussion in Abschnitt 5.5.6 die Dimerbildung weitere Reaktionen (z.B die Entstehung des Fulminat-Trimers) insofern beeinflussen kann, daß sie rascher, bzw. bei niedrigeren Temperaturen entstehen.

5.5.8 Simulationen unter hohem Druck

Noch vor der durchgeführten Bestimmung der Gitterkonstanten für die drei Kristallstrukturen (Abbildung 5.2) unterlagen diese einem hohen Druck der Größenordnung von einigen Giga-Pascal, was sich aus der eingezeichneten Fit-Funktion der Abbildung 5.3, in welcher die Gesamtenergie in Abhängigkeit des Volumens der Superzelle dargestellt ist, errechnen läßt. Simulationen dieser Strukturen könnten somit den Effekt der mechanischen Belastung des Kristalls aufzeigen.

Nach der vollständigen Äquilibrierung der drei Kristallstrukturen bis zu der konstanten Gesamtenergie und dem anschließenden raschen Erhitzen bis zum Bereich von ca. 500–1000 K, wurden Simulationen mit der *Unrestricted*-Variante des BLYP-Funktional und ohne Thermostatisierung durchgeführt.

Die Dimerbildung zweier Fulminatanionen wird auch in diesen Simulationen als erste Reaktion beobachtet. Als Folgereaktion ist ebenfalls eine erneute Dimerbildung oder die Bildung des Fulminat-Trimers festzustellen. Kein Elektronentransfer ist zu beobachten. Polymerisationsreaktionen führen weiterhin durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu Oligomeren mit bis zu vier Kohlenstoffatomen in der Einheitszelle. Durch die Wechselwirkung mit dem Abbild der Einheitszelle können schließlich auch lange Polymere mit einer ähnlichen Struktur wie jene der beiden in den Abschnitten 5.5.4 und 5.5.5 aufgeführten Simulationsreihen festgestellt werden. Auch intermolekulare Sauerstoffübertragungen finden statt, was zur Bildung von OCNO^- -Gruppen in den Oligomeren führt (Vergleich mit Abbildung 5.5 c). Im Allgemeinen läßt sich

somit schließen, daß ein ähnlicher Reaktionstyp der Kristalle unter hohem Druck beobachtet wird. Auch Kristall c, welcher nicht in den vorangegangenen Simulationsreihen verwendet wurde, liefert gleiche Reaktionen.

Diese Reaktionen sind innerhalb der Simulationszeit von 10 Pikosekunden zu beobachten. Da keine Thermostatisierung in den Simulationen angewandt wurde, ist ein Anstieg der fiktiven kinetischen Energie der Elektronen zu vermerken, was auf die ineffektive Separation der Kerne und Elektronen deutet. Dies resultiert in Temperaturschwankungen während der Simulationen, so daß keine quantitative Analyse der Reaktionen durchgeführt werden können wie beispielsweise konkrete Angaben der Reaktionszeiten. Die fortwährende Entstehung und Trennung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in weiteren Simulationen, was zu keinem neuen stabilen Fulminat-Dimer führt, wird an dieser Stelle auch auf die beobachteten Temperaturschwankungen in den Simulationen zurückgeführt.

5.5.9 Simulationen in der Gasphase

Um die im Experiment entstehenden Gase während der Dekomposition auch mit der Moleküldynamik festzustellen, wurden Simulationen für einzelne NaCNO-Moleküle in einer Simulationszelle der Größe $10.58 \times 10.58 \times 10.58 \text{ \AA}^3$ und der Dichte von $0.36 \frac{g}{mol}$ mit dem *Unrestricted*-Formalismus des BLYP-Funktional durchgeführt. Es wurde angenommen, daß die Verwendung eines bestimmten Funktional von keiner großen Bedeutung für Gasphasensimulationen ist, da eine exakte, intermolekulare Positionierung der Atome, anders als bei den Simulationen im kristallinen Zustand, nicht notwendig ist.

Statt der im Kristall beobachteten Kondensationsreaktionen zu längeren Polymerketten, werden in der Gasphase hauptsächlich Bindungsbrüche und Isomerisierungen beobachtet. Eine Dimerisierung wurde somit nicht festgestellt [87, 88]. Hauptsächlich der Bindungsbruch zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom des Fulminatanions wird in den Simulationen festgestellt. Anschließend geht das dissoziierte Sauerstoffatom eine neue Bindung mit dem Kohlenstoffatom eines weiteren Fulmi-

nanatians ein und führt somit zu der OCNO^- -Spezies. Der Bindungsbruch zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom gibt schließlich das Anion des Stickstoffmonoxids und Kohlenstoffmonoxid frei. Letzteres wurde auch als gasförmiges Dekompositionsprodukt im Experiment bestätigt [77]. Die direkte Isomerisierung des Fulminatanions in das isoelektronische Cyanatanion stellte man ebenfalls fest, was in der Literatur mit einem ähnlichen Mechanismus durch das zyklische Intermediat vermutet wurde [73].

Es ist jedoch an dieser Stelle zu vermerken, daß diese Beobachtungen in der Gasphase mit extrem hohen Temperaturen in der Simulation verbunden sind. Es mussten Simulationstemperaturen von ca. 6000 K angewandt werden, um eine Reaktion beobachten zu können. Diese extreme Temperaturzufuhr brachte wiederum einen Anstieg der fiktiven kinetischen Energie und die Temperaturschwankung mitsich. Aufgrund dessen wurden somit die beobachteten Reaktionen nur qualitativ präsentiert.

Es ist zu vermuten, daß Gasphasensimulationen bei niedrigeren, konstanten Temperaturen und auch auf einer längeren Zeitskala durchaus diese Reaktionen aufzeigen, so daß beispielsweise die Produkte Kohlenstoffmonoxid und das isomere Cyanat festzustellen sind.

5.5.10 Statische Rechnungen

Um die erste beobachtete Reaktion der Dimerbildung aus den Simulationen auch mit statischen Rechnungen energetisch zu interpretieren, wurde die Potentialkurve für die Dimerbildung zweier Natriumfulminatmoleküle mit dem BLYP-Funktional entlang des Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstandes konstruiert (Abbildung 5.11). Die optimierte Struktur besitzt zwar bei einem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand von 1.33 \AA ein lokales Minimum, jedoch entschließt sich das System für das stabilere Minimum bei dem Abstand von 4.0 \AA , bei welchem eine Coulomb-Wechselwirkung der vier Ionen stattfindet. Die in dieser Abbildung dargestellten unterschiedlichen Natriumfulminat-Dimere beziehen sich auf diese Minima der Potentialkurve. Die

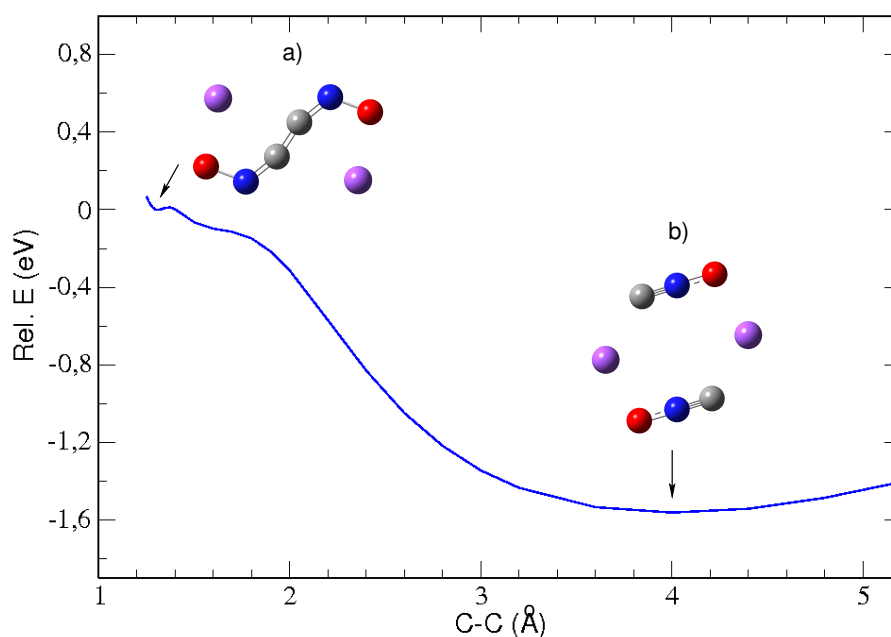


Abbildung 5.11: Berechnete Potentialkurve für das Natriumfulminat-Dimer mit dem BLYP-Funktional und dem Basissatz 6-311++g(d,p) entlang des Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstandes. Die stabilste Geometrie besitzt das Natriumfulminat-Dimer bei einem Abstand von 4.0 \AA , bei welchem die Wechselwirkung der vier Ionen mit einem Coulomb-Potential stattfindet. Bei dem Abstand von 1.33 \AA besitzt die Geometrie hingegen ein lokales, flaches Minimum.

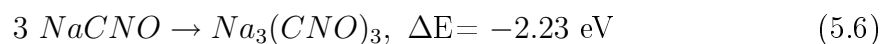
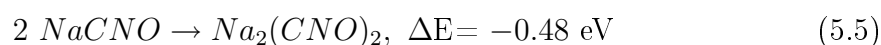
entsprechenden Geometrien werden in der ersten und zweiten Spalte der Tabelle 5.3 gegeben. Zudem stellt sich heraus, daß die Position der Natriumatome die Energie des Natriumfulminat-Dimers stark beeinflusst, da beispielsweise nicht direkt konfrontierte Natriumatome, aufgrund der nicht vorhandenen Abstoßung, ein Morse-ähnliches Potential liefern. Eine energetische Begründung der Entstehung des Fulminat-Dimers kann somit nicht durch statische Rechnungen in der Gasphase gegeben werden.

Zumal die Konstruktion der Potentialkurven für längere Oligomere mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen nicht trivial ist, beschränkt sich der Beweis der Tendenz des energetisch günstigen Polymerisationsprozesses auf die relativen Energien fol-

Geometrie	Dimer a)	Dimer b)	Trimer c)	Tetramer d)
Winkel CNO	120.4/120.3	179.2/179.2	156.8/120.8/125.2	137.9/123.6/123.6/137.5
Winkel NCO	30.9/28.7	–	28.9/11.8/29.6	20.7/28.7/28.7/21.5
Na–O	2.208/2.209	2.246/2.246	2.172/2.346/2.226	2.356/2.236/2.357/2.237
C–C	1.311	4.000	1.514/1.459	1.493/1.508/1.485
C–N	1.273/1.273	1.189/1.189	1.228/1.326/1.284	1.296/1.317/1.317/1.269
N–O	1.365/1.365	1.278/1.278	1.272/1.322/1.420	1.305/1.362/1.363/1.306

Tabelle 5.3: Geometrien der BLYP/6-311++g(d,p) optimierten Oligomere. Die Winkel werden in Grad ($^{\circ}$) und die Abstände in Ångstrom (Å) gegeben. Die Na–O-Distanz ergibt sich aus dem Wert der am nächsten liegenden Natrium- und Sauerstoffatome.

gender Reaktionen:



Aus den Energieunterschieden ist eindeutig, daß längere Polymere stärker exotherme Reaktionen liefern. Die Geometrien der berechneten Oligomere sind der Abbildung 5.12 und Tabelle 5.3 zu entnehmen.

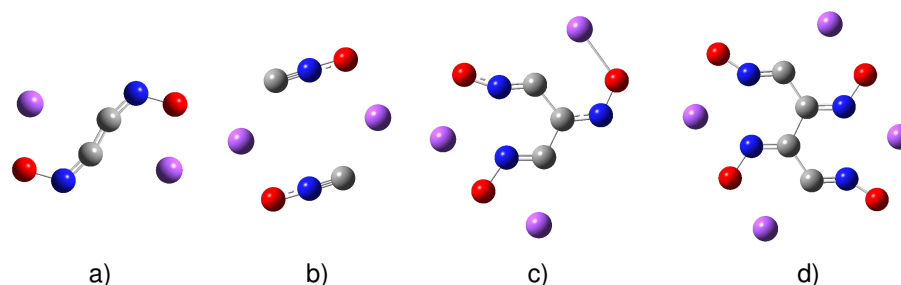


Abbildung 5.12: Mit BLYP/6-311++g(d,p) optimierte Geometrien für die beiden Natriumfulminat-Dimere a) und b), dem Trimer c) und dem Tetramer d).

Isomerisierung der Fulminat-Gruppe

Der Mechanismus der Isomerisierung der Fulminatgruppe zum Cyanat, wurde bereits in vorhandenen Studien in der Literatur durch die Entstehung eines zyklischen Intermediates diskutiert [73]. Auch in den Gasphasensimulationen wurde die Möglichkeit einer direkten Isomerisierung des Fulminatanions gegeben. Energieniveaus der entsprechenden Übergangszustände und Intermediate dieser Isomerisierung wurden bereits mit Coupled-Cluster- und DFT-Rechnungen berechnet [89]. Interessant an dieser Stelle ist es, die aufgeführten Energieniveaus aus der Studie von Dua und Bowie mit den hier berechneten Potentialkurven der Isomerisierung zu vergleichen [89]. Diese werden sowohl für das Fulminatanion als auch für das neutrale Natriumfulminat in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Potentialkurven besitzen

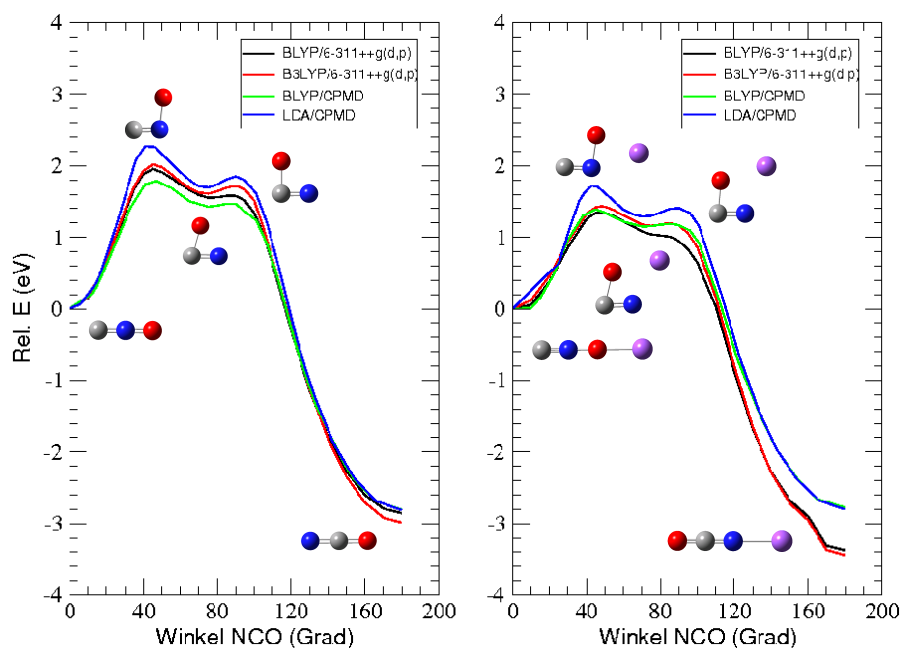


Abbildung 5.13: Mit BLYP/6-311++g(d,p), B3LYP/6-311++g(d,p) (mit dem GAUSSIAN-Programmpaket), LDA/CPMD und BLYP/CPMD (mit dem CPMD-Programmpaket) berechnete Potentialkurven der Isomerisierung des Fulminatanions und des Natriumfulminats zum Cyanat bzw. Natriumcyanat. Die Bilder entsprechen der mit B3LYP optimierten Geometrien bei einem NCO-Winkel von 0 und 180 Grad, der beiden Übergangszustände und des Intermediates.

dieselbe Form für die verwendeten Funktionale. Auf den ersten Blick ist auch zu erkennen, daß die Potentialkurven des Natriumfulminats niedrigere Barrieren besitzen. Die berechneten Barrieren der Isomerisierung des Fulminatanions stimmen gut mit diesem der Studie von Dua und Bowie überein [89]. Der in dieser Studie mit Coupled-Cluster berechnete Wert beträgt 1.75 eV, während hier Werte im Bereich von 1.79 eV für BLYP/CPMD bis zu 2.27 eV für LDA/CPMD berechnet wurden. Auch die Energiedifferenz des Fulminats und Cyanats befindet sich im Bereich von -2.81 eV für LDA/CPMD und BLYP/CPMD bis zu -2.99 eV für B3LYP/6-311++g(d,p) und stimmt gut mit dem darin angegeben Wert von -2.88 eV überein. Die Energiebarrieren der Isomerisierung des Natriumfulminats befinden sich hingegen im Bereich von 1.35 eV für BLYP/6-311++g(d,p) bis zu 1.72 eV für LDA/CPMD. In den Tabellen 5.4 und 5.5 werden diese Werte veranschaulicht. Ein Vergleich der Werte für LDA/CPMD und BLYP/CPMD für die Isomerisierung des Anions zeigt höhere Energiebarrieren für LDA/CPMD. Dieselbe Tendenz existiert auch für die Isomerisierung des neutralen Natriumfulminats. Das B3LYP-Funktional liefert bei beiden Spezies eine höhere Energiebarriere gegenüber dem BLYP-Funktional (mit dem GAUSSIAN-Programmpaket). Eine unterschiedliche Tendenz ist hingegen zwischen dem BLYP-Funktional im Zusammenhang mit dem GAUSSIAN-Programmpaket und dem CPMD-Programmpaket zu beobachten. Während der größere Basissatz der ebenen Wellen mit dem CPMD-Programmpaket in Verbindung mit dem BLYP-Funktional die Barriere für die Isomerisierung des Anions senkt, führt dieselbe Anwendung auf das Natriumfulminat gegensätzlich zu einer Erhöhung der Barriere. Diese Energieunterschiede mit den unterschiedlichen Methoden sind jedoch besonders für das Natriumfulminat gering und können auf den Fehlerbereich der Methoden zurückgeführt werden.

Aus den Beobachtungen ist generell zu schließen, daß die direkte Isomerisierung eines einzelnen Fulminatanions bzw. eines einzelnen NaCNO-Moleküls mit hohen Barrieren verbunden ist. Solch eine direkte Isomerisierung ist auch in den Simu-

	LDA/CPMD	BLYP/CPMD	BLYP/6-311++g(d,p)	B3LYP/6-311++g(d,p)
Rel. E (CNO ⁻)	0	0	0	0
Rel. E (TS1)	2.27*	1.79*	1.95	2.02
Rel. E (IM)	1.70	1.42	1.55	1.61
Rel. E (TS2)	1.85*	1.46*	1.58	1.72
Rel. E (OCN ⁻)	-2.81	-2.81	-2.86	-2.99

Tabelle 5.4: Energiebarrieren in eV ausgehend von der Energie des CNO-Anions (0 eV). TS1 entspricht der relativen Energie des ersten Übergangszustandes, IM jener des Intermediates und TS2 der relativen Energie des zweiten Übergangszustandes. Werte für TS1 oder TS2 mit einem (*) beziehen sich auf die berechneten Maxima der Potentialkurve.

	LDA/CPMD	BLYP/CPMD	BLYP/6-311++g(d,p)	B3LYP/6-311++g(d,p)
Rel. E (NaONC)	0	0	0	0
Rel. E (TS1)	1.72*	1.39*	1.35	1.43
Rel. E (IM)	1.29	1.15	–	1.16
Rel. E (TS2)	1.41*	1.19*	–	1.20
Rel. E (NaOCN)	-2.80	-2.78	-3.37	-3.44

Tabelle 5.5: Energiebarrieren in eV ausgehend von der Energie des NaONC (0 eV). TS1 entspricht der relativen Energie des ersten Übergangszustandes, IM jener des Intermediates und TS2 der Energie des zweiten Übergangszustandes. Werte bei TS1 oder TS2 mit einem (*) beziehen sich auf die berechneten Maxima der Potentialkurve. Aufgrund der zu flachen Kurve, konnten die Werte mit BLYP/CPMD des Intermediates (IM) und des zweiten Übergangszustandes (TS2) nicht bestimmt werden.

lationen nicht zu beobachten (in den Simulationen in der Gasphase ist diese Beobachtung mit hohen Temperaturen verbunden). Die Isomerisierungen geschehen stattdessen an CNO-Endgruppen großer Polymere, wie in Abschnitt 5.5.4 und Abbildung 5.5 bereits vermerkt wurde. Durch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung der CNO-Endgruppe mit dem restlichen Polymer wird die Isomerisierung jedoch vereinfacht, da in den Simulationen die CNO-Gruppe nicht mehr linear ist, sondern bereits gewinkelt die Reaktion eingeht. Beispielsweise nimmt der NCO-Winkel in einer Simulation, bei welcher solch eine Isomerisierung stattfindet, hauptsächlich drei Werte an, wie Abbildung 5.14 zeigt. Der NCO-Winkel der CNO-Endgruppe des

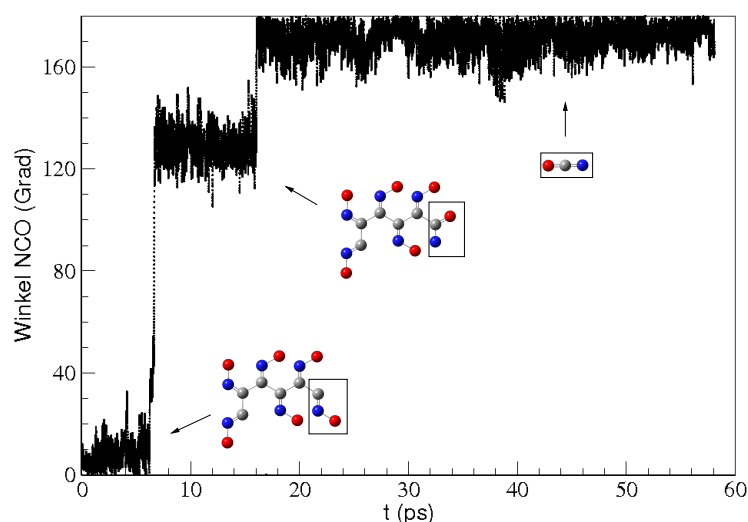


Abbildung 5.14: Die Änderung des NCO-Winkels der CNO-Endgruppe eines Fulminat-Oligomers während der Simulation aufgetragen gegen die Zeit in Pikosekunden.

Moleküls aus Abbildung 5.5 b) liegt kurz vor der Isomerisierung im Mittel bei 10 Grad. Sobald dieser zu der OCN-Gruppe isomerisiert, erhöht sich der Wert auf 130 Grad. Erst nach der Abspaltung des Cyanatanions beträgt der Winkel 180 Grad (Abbildung 5.14). Auch aus den optimierten Strukturen der Abbildung 5.12 und der Tabelle 5.3 ist zu entnehmen, daß die Werte des NCO-Winkels sich im Bereich von 11.8–30.9 Grad befinden, was nach Abbildung 5.13 bereits einer Energie jeweils von 0.2–1.4 eV entspricht. Dadurch wird das Überqueren der Barriere erleichtert.

5.6 Zusammenfassung

Kristallines Natriumfulminat reagiert unter Wärmezufuhr mit einer sofortigen, heftigen Explosion. Unter denselben Bedingungen weist das isoelektronische Natriumazid hingegen erst verzögert eine Reaktion auf. Als ersten Reaktionsschritt wird für beide Salze in der Literatur ein Elektronentransfer von dem Anion zu dem Natriumkation vermutet, welcher auch dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion entsprechen soll. Um diesen Widerspruch zu beheben wurden Moleküldynamiksimulationen für Natriumfulminat im kristallinen Zustand durchgeführt. Die Simulationen zeigten als erste Reaktion die Dimerisierung des Fulminatanions. Das zweifach negativ geladene Fulminat-Dimer initiierte weiterhin einen Polymerisationsprozess, bei welchem lange Polymere des Typs $C_nN_nO_n^{n-}$ entstanden. Auch Sauerstoffumlagerungen innerhalb dieser Polymere wurden beobachtet, was zu der Entstehung von OCN^- - und $OCNO^-$ -Gruppen führte. Auch Simulationen unter hohem Druck zeigten einen ähnlichen Reaktionstyp. Ein Elektronenübergang ist in keiner Simulation festgestellt worden. Aus den Simulationszeiten ging weiterhin hervor, daß die Folgereaktionen der Dimerbildung rascher entstanden als die ursprüngliche Dimerbildung. Es wurde somit angenommen, daß Letztere durchaus dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion entsprechen könnte.

Gasförmige Produkte, wie beispielsweise Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und auch Stickstoff, welche in den Dekompositionsprodukten im Experiment detektiert wurden, konnten in den Simulationen des Kristalls nicht festgestellt werden, da das konstante Volumen der Simulationszelle die Entstehung von Gasen verhinderte. In Regionen geringerer Dichte wäre die Entstehung von Gasen durchaus möglich, wie auch die durchgeführten Gasphasensimulationen bei sehr hohen Temperaturen, durch die Entstehung von Kohlenstoffmonoxid und Cyanat, bestätigten.

Der Elektronenübergang von den Fulminatanionen oder den anionischen Polymeren auf die Natriumkationen wird prinzipiell und auf einer längeren Zeitskala nicht ausgeschlossen; nur wird dieser in Kristallregionen vermutet, welche eine adequate

Anordnung der Natriumkationen erlauben, um schließlich das Metall und das neutrale Polymer zu bilden.

Die Berechnung von möglichen Intermediaten der Reaktionen mit statischen Rechnungen ergibt stark exotherme Reaktionen für die beobachteten Polymerisationsreaktionen. Die Berechnung jedoch beispielsweise der Dimerbildung im Kristall mit der Betrachtung auch der Umgebung der anderen Atome im Kristall ist mit statischen Rechnungen nicht durchzuführen. Dieses Beispiel der thermischen Reaktionen im Kristall bringt somit auch die Notwendigkeit von Moleküldynamiksimulationen zur Aufklärung solcher Reaktionsmechanismen auf.

Epilog

Mit *First-principles*-Moleküldynamiksimulationen konnten chemische Reaktionsabläufe im Grund- und angeregten Zustand erfolgreich beschrieben werden. Es wurde gezeigt, daß Simulationen unterschiedliche chemische Reaktionstypen hervorrufen können. Simulationen des Natriumfulminat-Kristalls ergaben im Grundzustand hauptsächlich ionische Kondensationsreaktionen. Andererseits beobachtete man in den angeregten Zustandssimulationen Dissoziationen, Protolyse- und Charge-Transfer-Reaktionen.

Simulationen von Pyrrol in der Gasphase mit der *Restricted Open-Shell Kohn-Sham*-Methode im angeregten Zustand zeigten, daß die Wasserstoffdissoziation aus der Azingruppe von Pyrrol dem wesentlichen Deaktivierungsmechanismus aus dem angeregten Zustand entspricht. Zudem wurde diese Dissoziation mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Wasserstoffatome festgestellt; schnelle Wasserstoffatome im Sub-Pikosekundenbereich stammen aus der direkten Dissoziation auf dem ersten angeregten Singulett-Zustand des Moleküls; hingegen resultierte die vorangegangene Relaxation des Moleküls im Potentialtopf des ersten angeregten Zustandes und die nachfolgende Dissoziation in langsame Wasserstoffatome auf der Pikosekundenzeitskala. Die beiden beobachteten Dissoziationszeiten sind perfekt mit laserbasierten Experimenten in Verbindung zu bringen.

Das Lösungsmittel stabilisiert das betrachtete System im angeregten Zustand, was anhand der energetisch niedrigeren Anregungsenergien festgestellt wurde. Umgebende Ammoniakmoleküle verursachen eine Wasserstoffübertragung aus dem Pyrrolmolekül auf das Lösungsmittel. Das weniger basische Wasser ermöglicht hingegen keinen

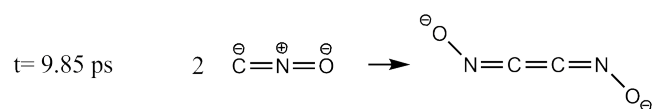
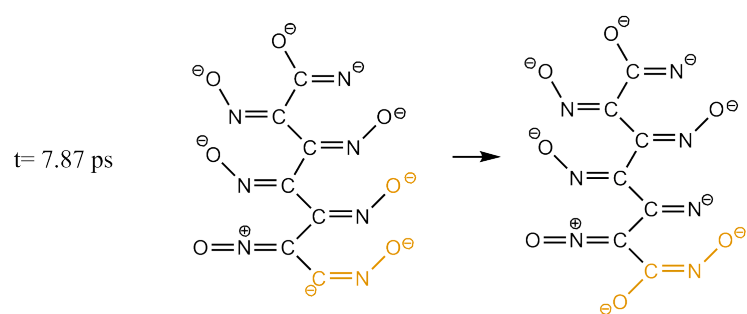
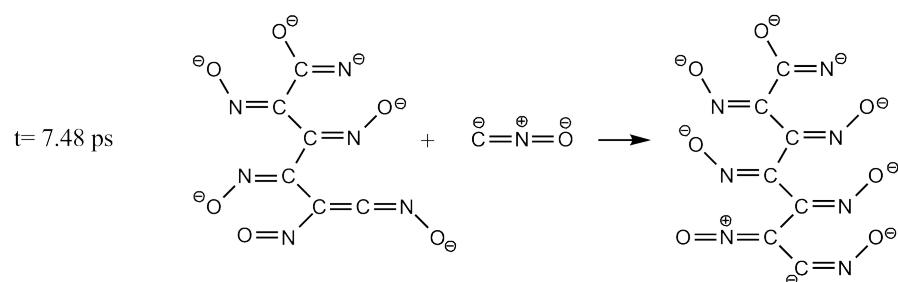
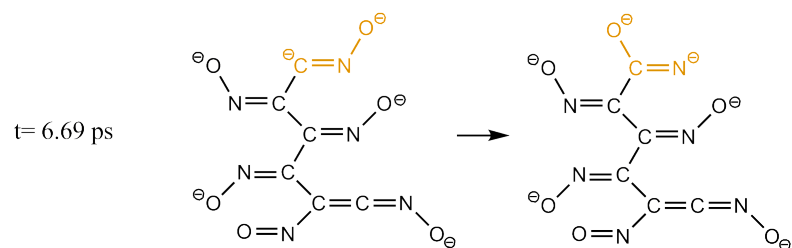
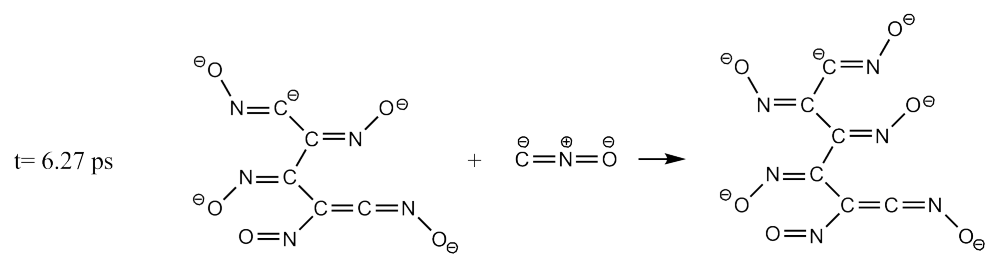
entsprechenden Wasserstofftransfer; stattdessen ist ein Elektronentransfer aus dem Pyrrolmolekül auf die umgebenden Wassermoleküle zu beobachten.

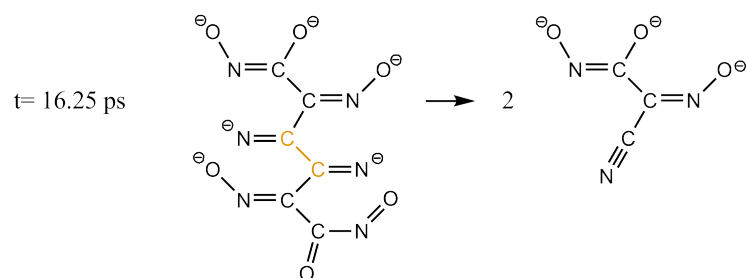
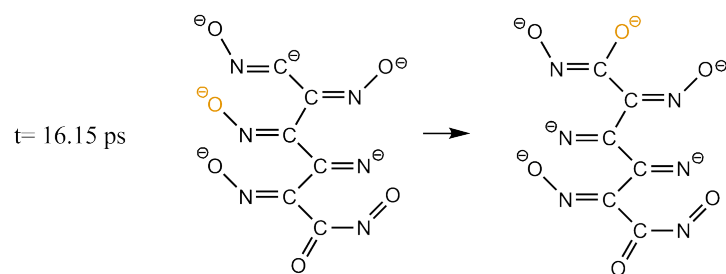
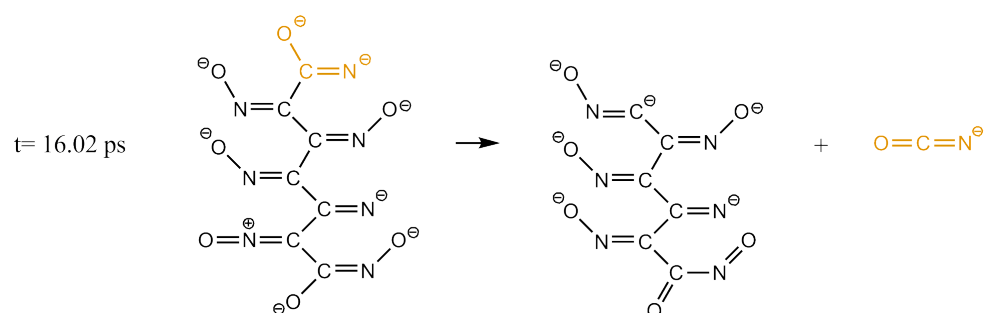
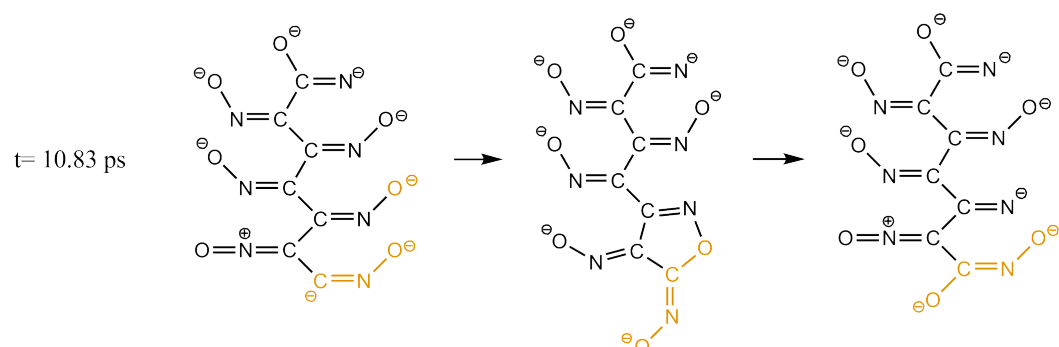
Die schnelle, heftige Reaktion des kristallinen Natriumfulminates bei hohen Temperaturen oder unter hohem Druck ist auf die Dimerisierung der Fulminatanionen in den ersten Pikosekunden zurückzuführen. Diese initiiert weiterhin rasch einen Polymerisationsprozess. Die im Experiment bestätigte Verzögerung einer Reaktion des isoelektronischen, kristallinen Natriumazides ist hingegen mit dem in der Literatur beschriebenen schrittweisen Elektronentransfer von den Azidanionen zu den Natriumkationen zu Beginn der Reaktion zu assoziieren.

Statische Rechnungen dienen meistens der akkuraten Berechnung von Intermediaten in chemischen Reaktionen. Dies genügt jedoch nicht für eine vollständige Beschreibung des Reaktions*weges*. Zwar führte die Berechnung einzelner Fulminat-Oligomere zu einem exothermen Polymerisationsprozess, jedoch konnte die Fulminatanion-Dimerisierung aufgrund der zu hohen Barriere mit statischen Rechnungen energetisch nicht begründet werden. Die auftretenden Reaktionen müssen in ihrer chemischen Umgebung beschrieben werden, was mit dem Auffinden relevanter Reaktionskoordinaten verbunden ist und zu einer nicht-trivialen Prozedur führt. Moleküldynamiksimulationen bieten sich dafür als ein effizienter Ausweg mit einem relativ geringen Aufwand an.

Anhang

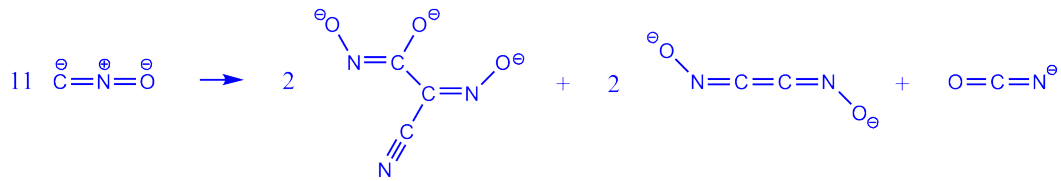
Anhang A. Reaktionen



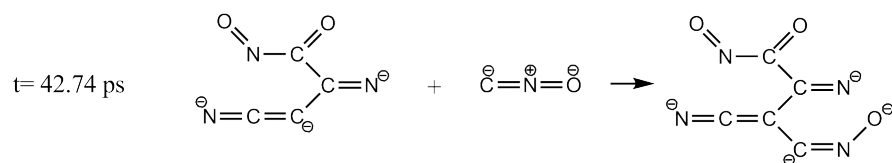
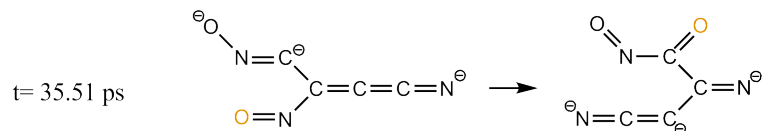
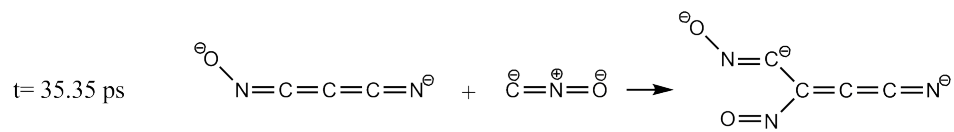
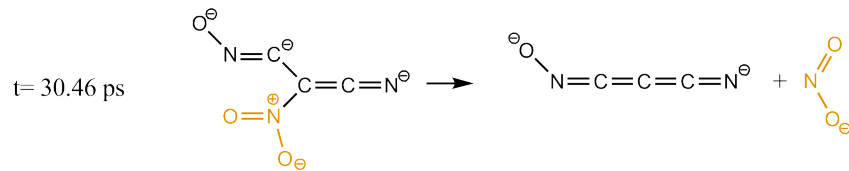
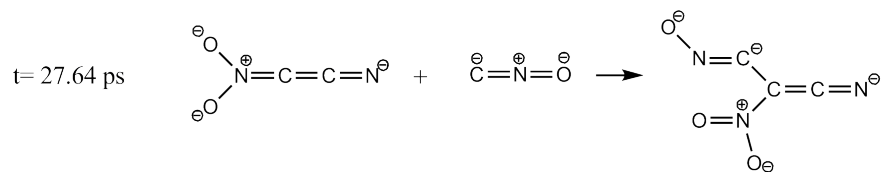
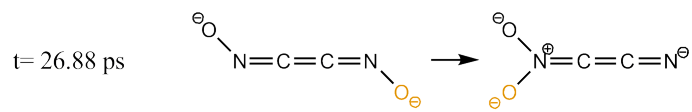


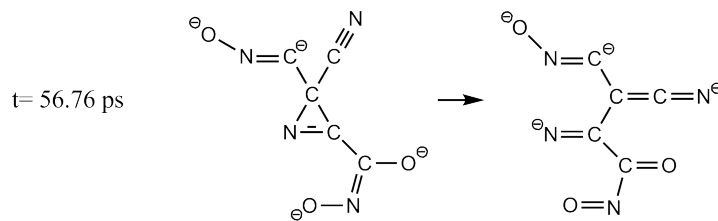
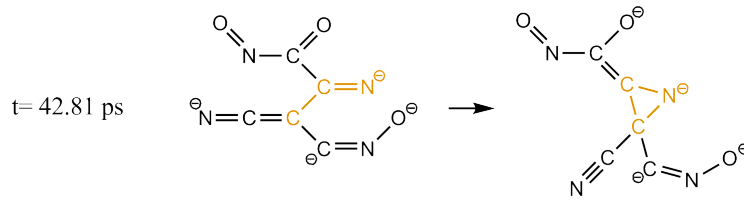
Gesamtreaktion in der Einheitszelle

Anhang A. Reaktionen

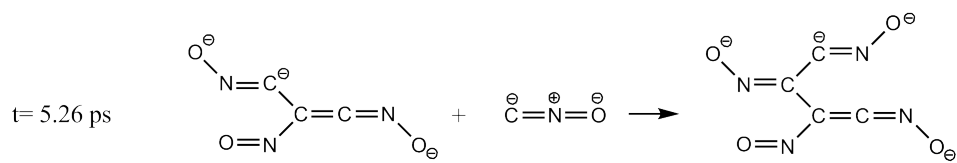
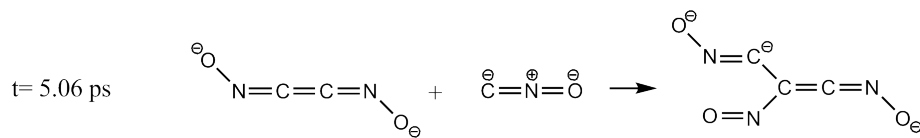
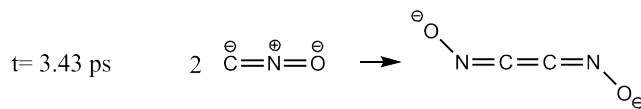


Wechselwirkung mit der Nachbarzelle

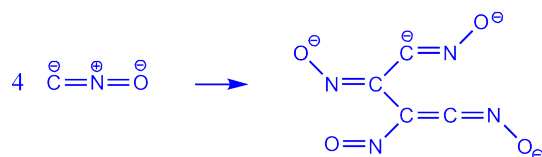




Kristall a, $T = 1100 \text{ K}$

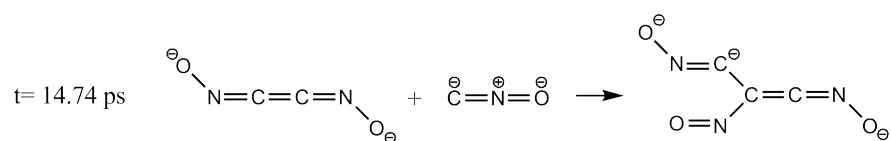
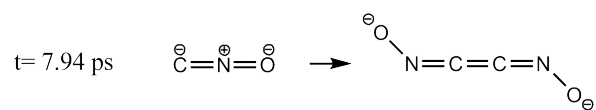
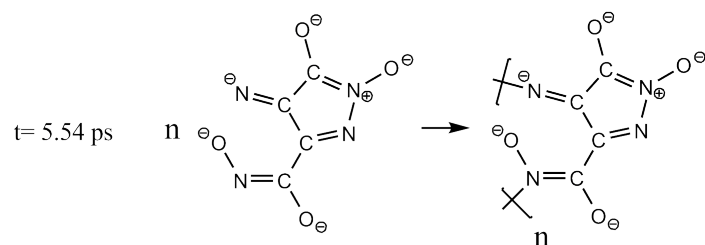
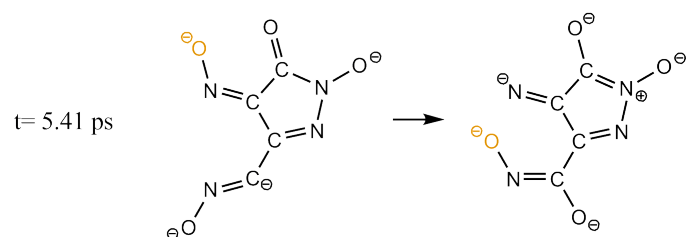
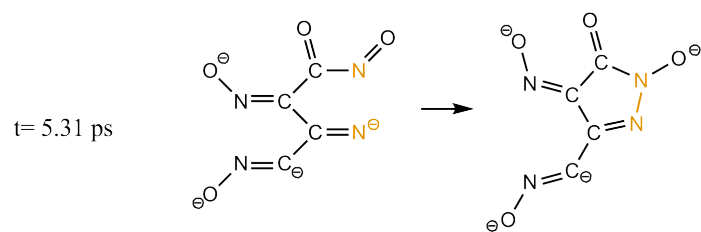
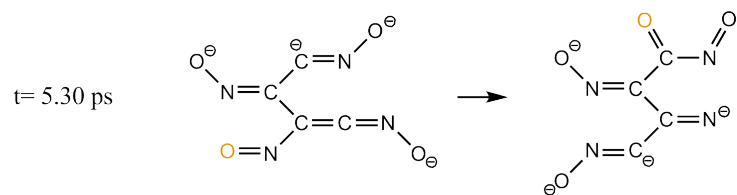


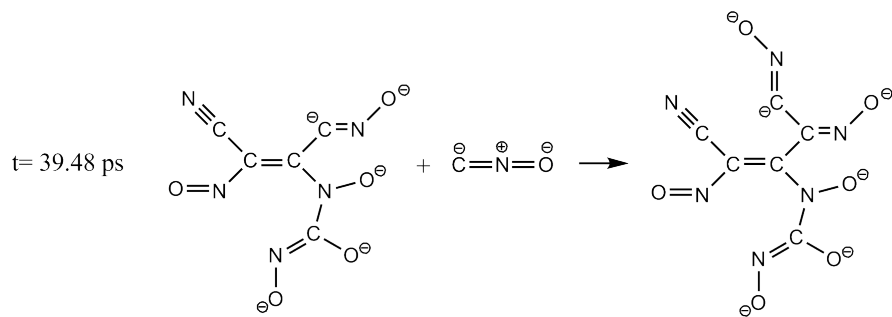
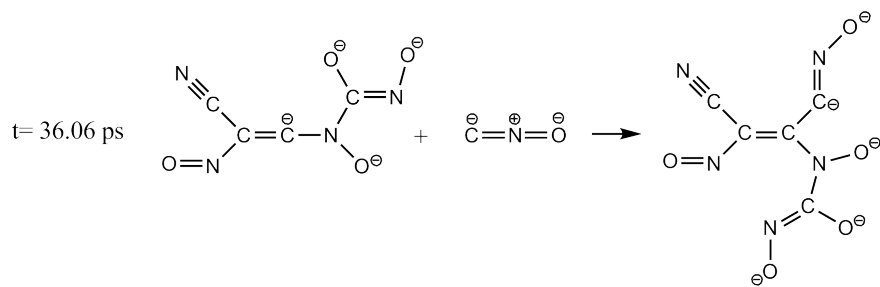
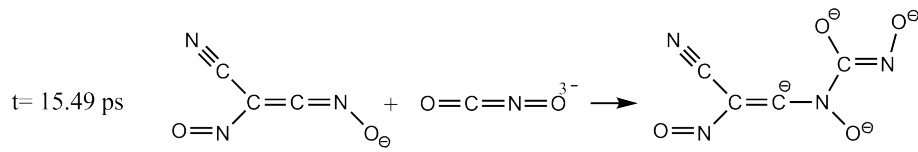
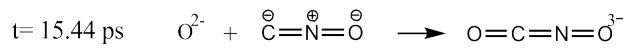
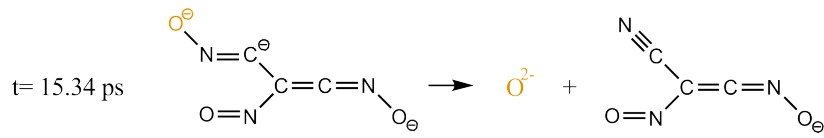
Gesamtreaktion in der Einheitszelle



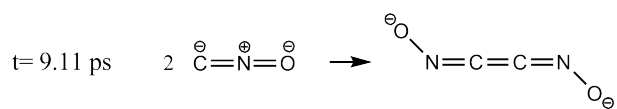
Wechselwirkung mit der Nachbarzelle

Anhang A. Reaktionen

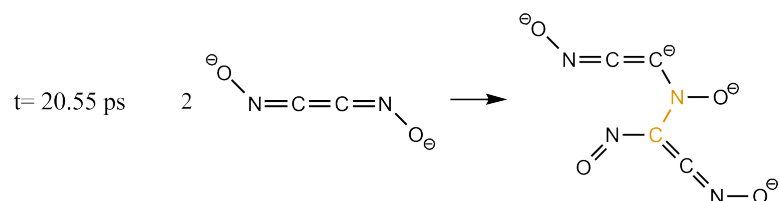
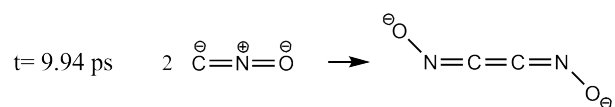




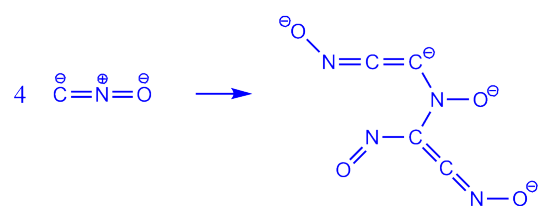
Kristall a, T=900 K



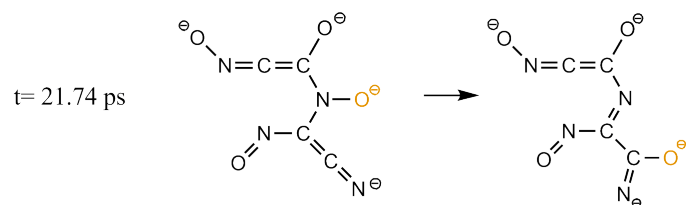
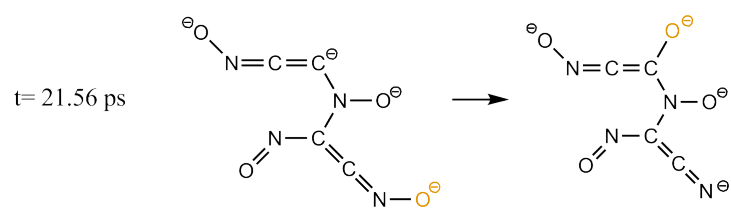
Anhang A. Reaktionen

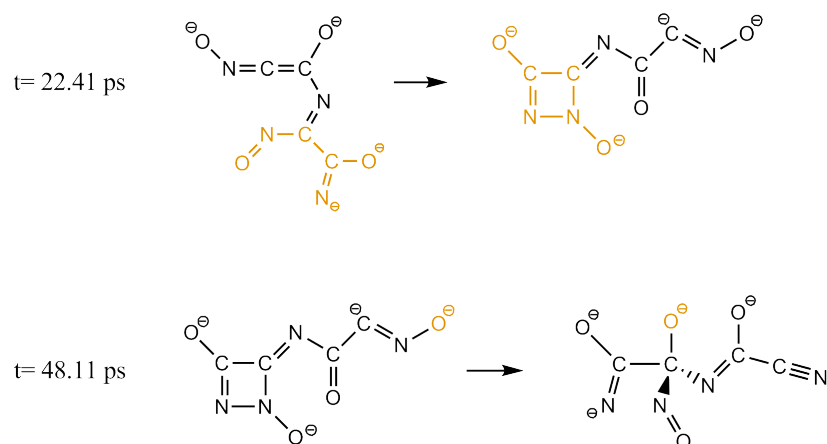


Gesamtreaktion in der Einheitszelle

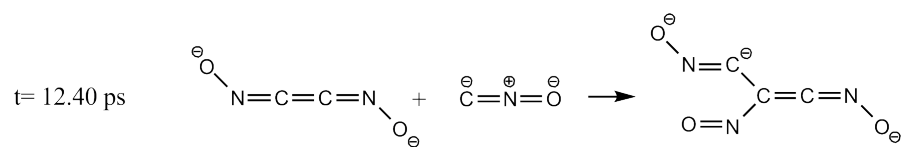
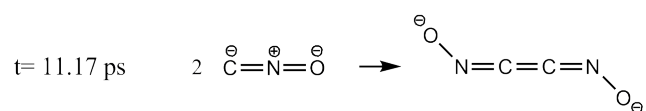
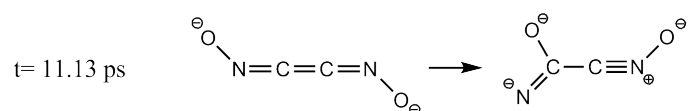
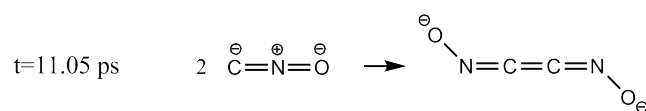
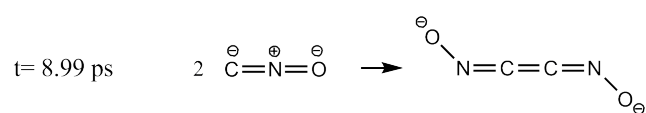


Wechselwirkung mit der Nachbarzelle

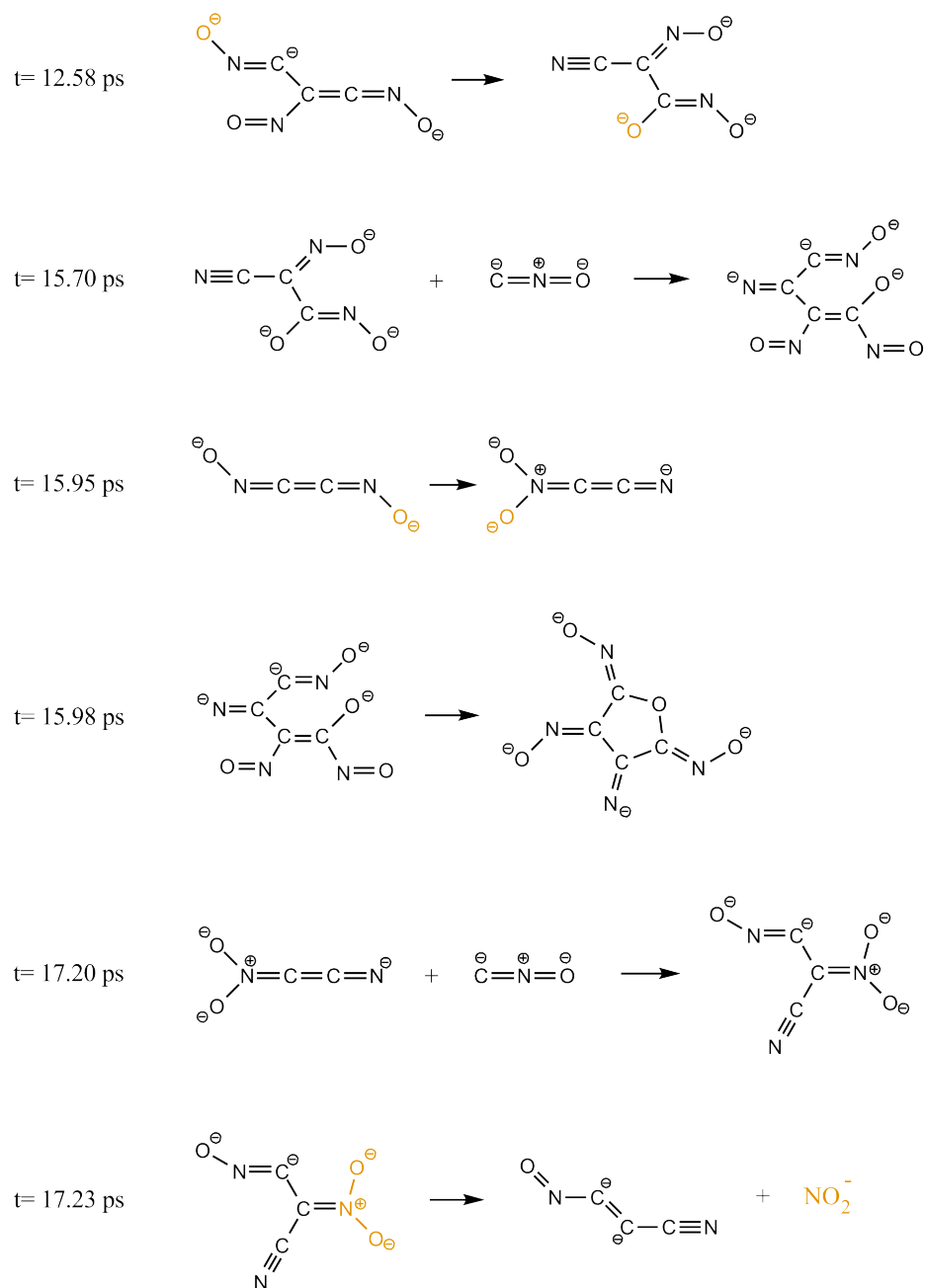




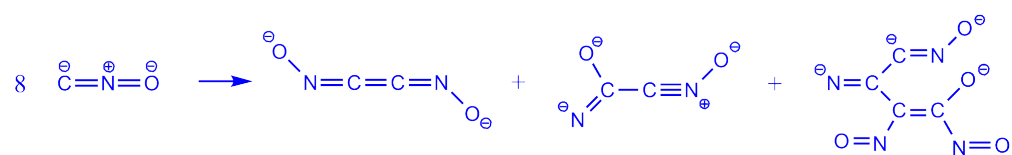
Kristall b, $T=1300$ K

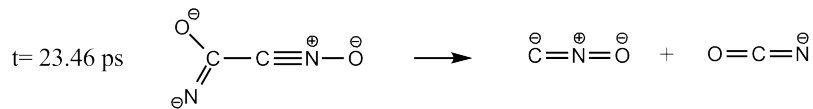
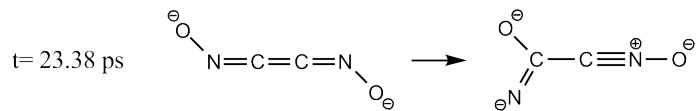
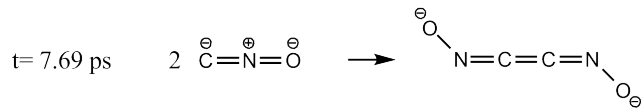
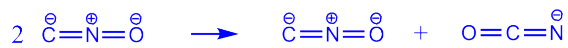
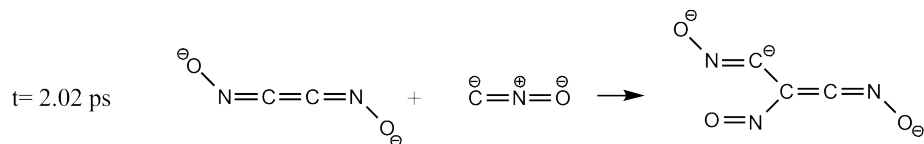
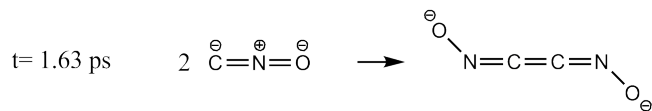


Anhang A. Reaktionen

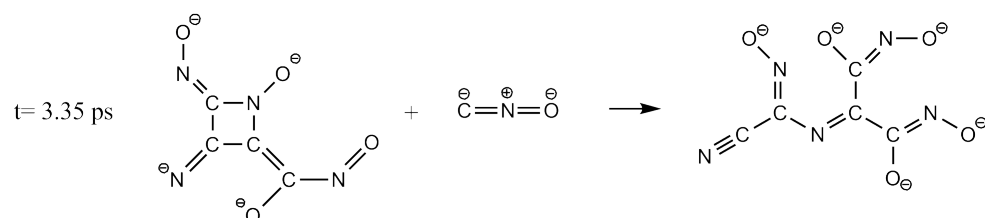
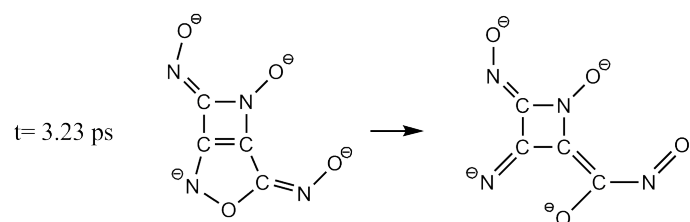
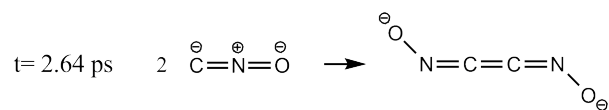
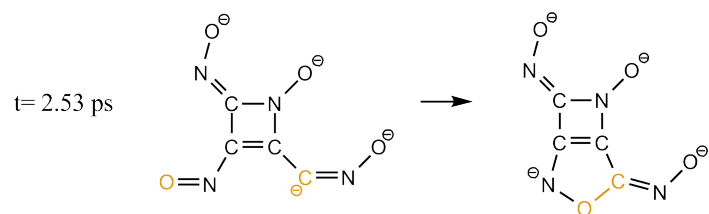
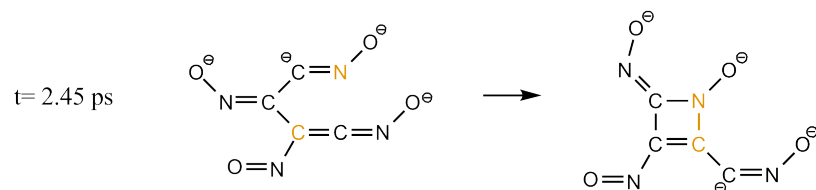
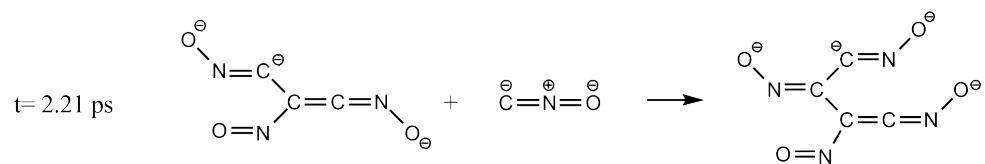


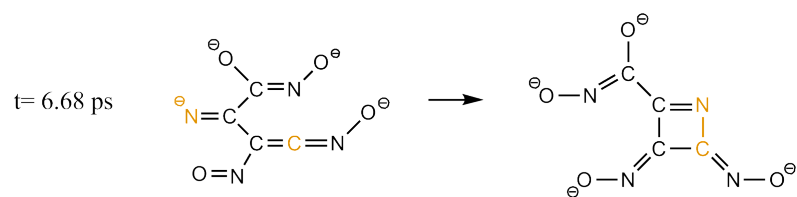
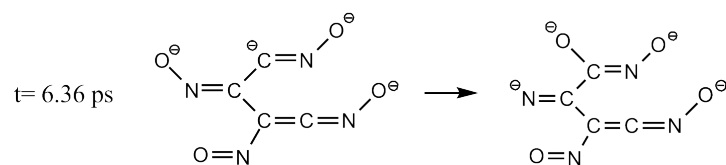
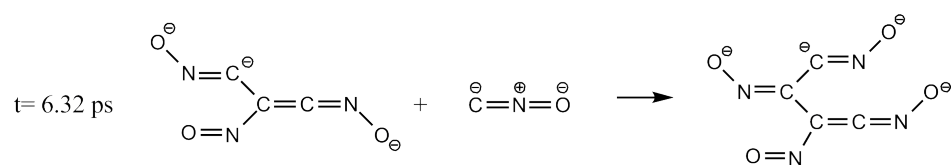
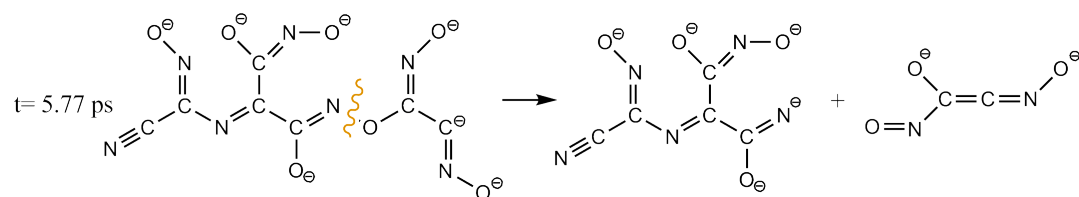
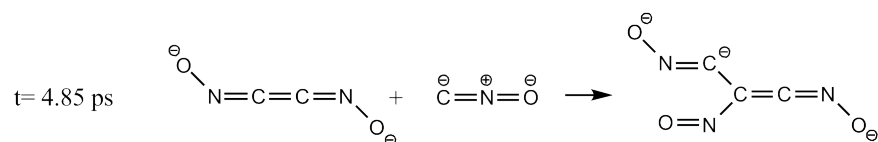
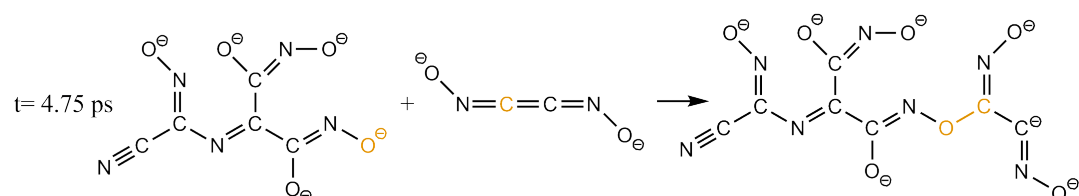
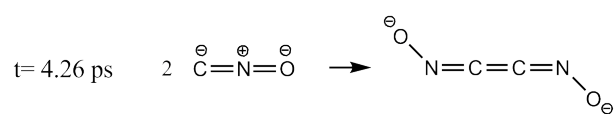
Gesamtreaktion in der Einheitszelle



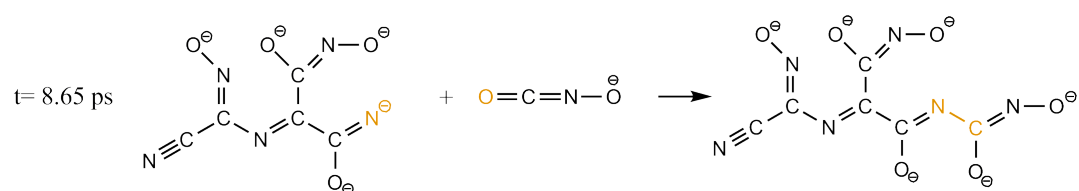
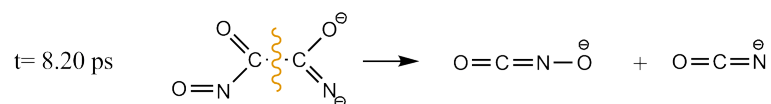
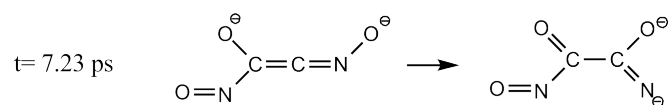
Kristall b, T=1100 K**Gesamtreaktion in der Einheitszelle****Simulationsreihe II (LDA)****Kristall b, T=1500 K**

Anhang A. Reaktionen

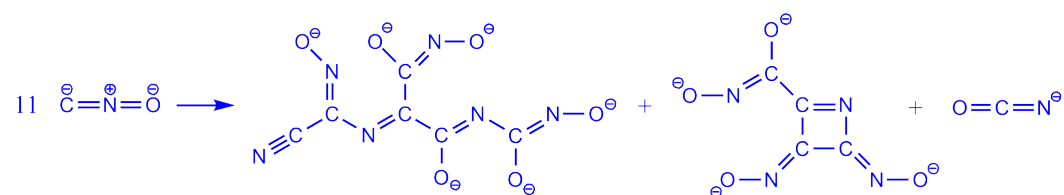




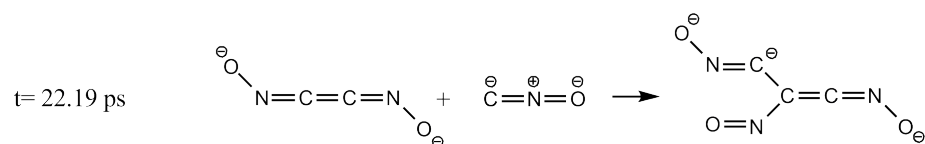
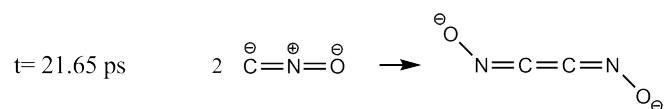
Anhang A. Reaktionen

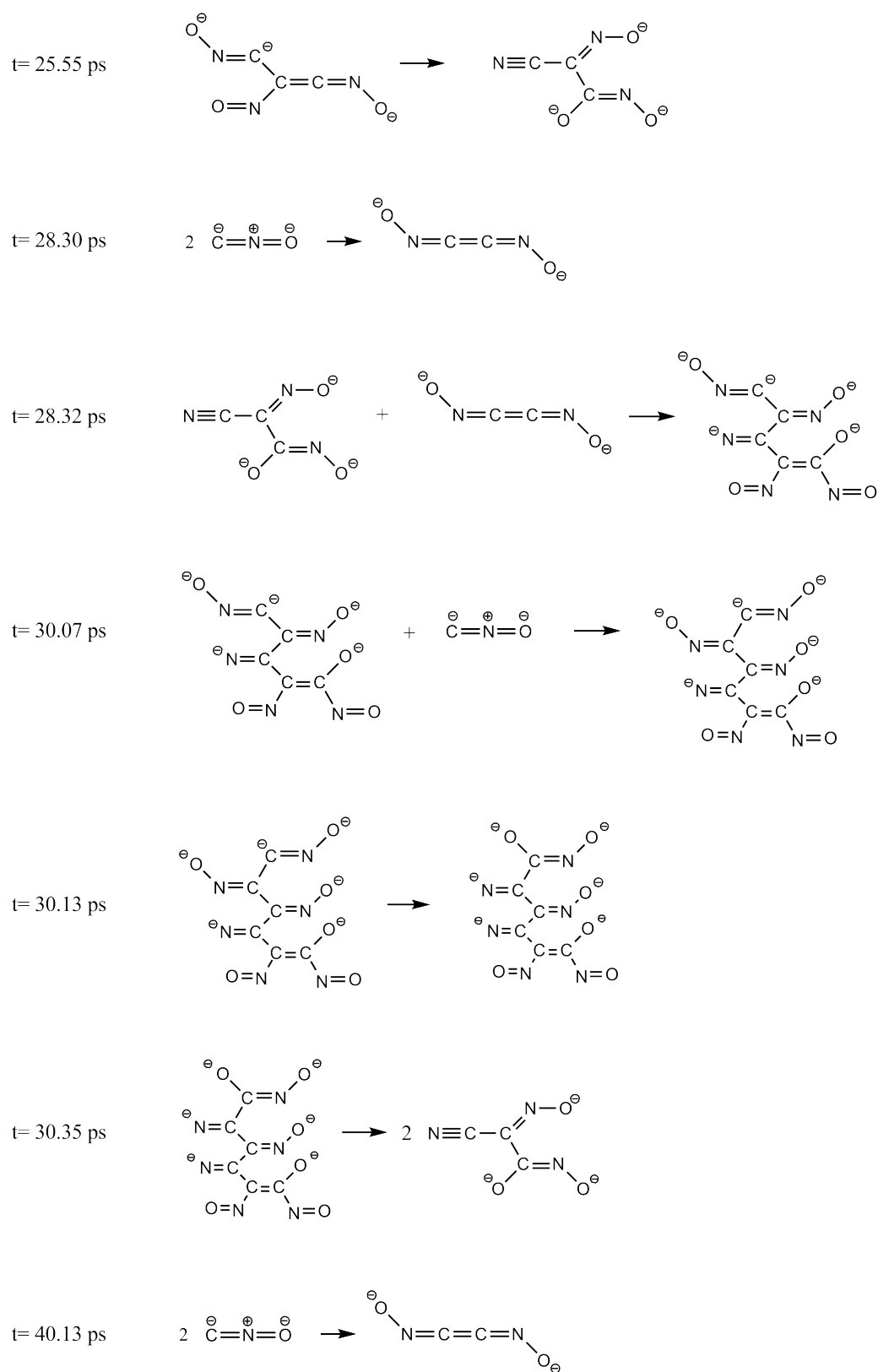


Gesamtreaktion in der Einheitszelle

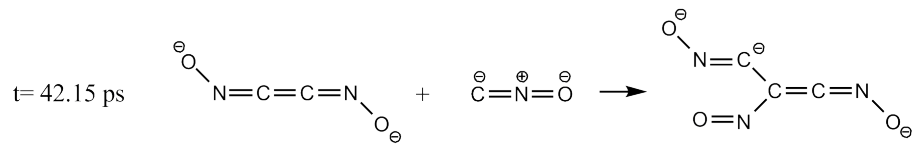


Kristall b, T=1300 K

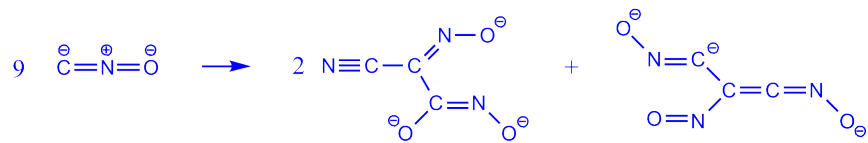




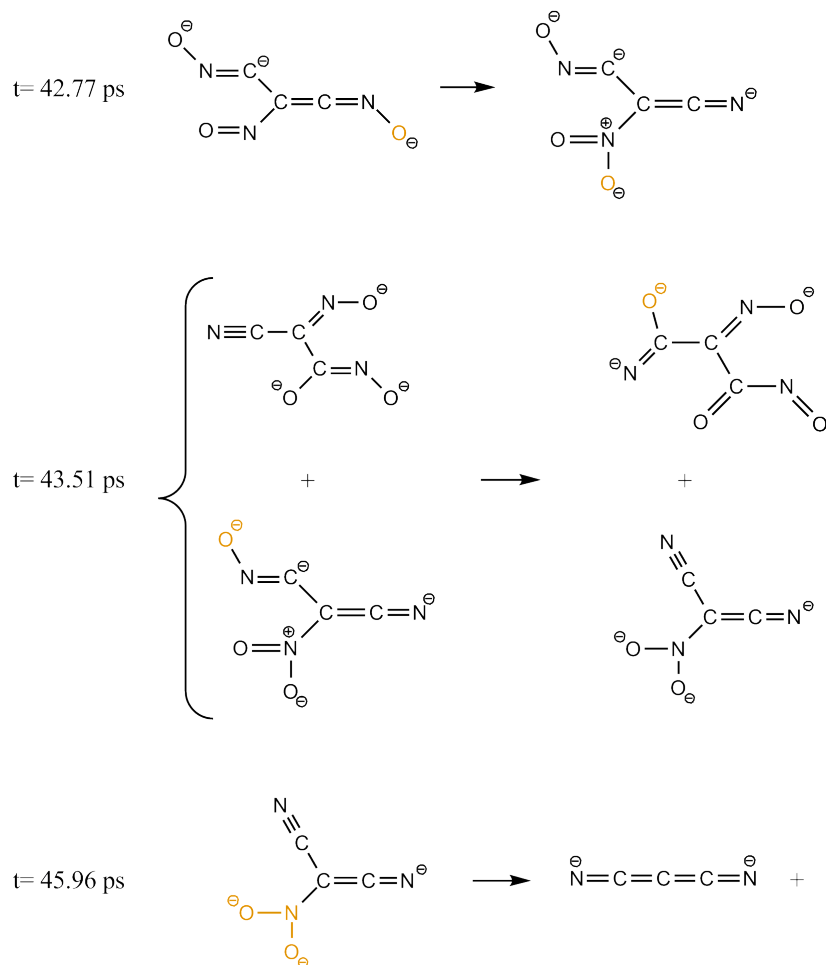
Anhang A. Reaktionen

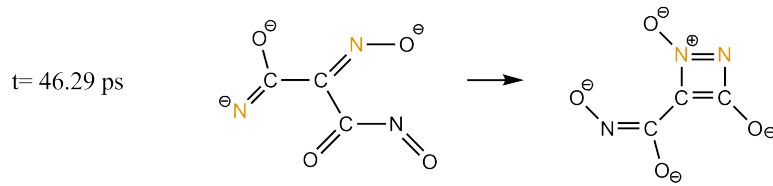


Gesamtreaktion in der Einheitszelle

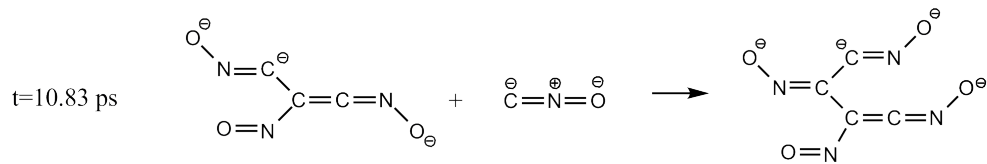
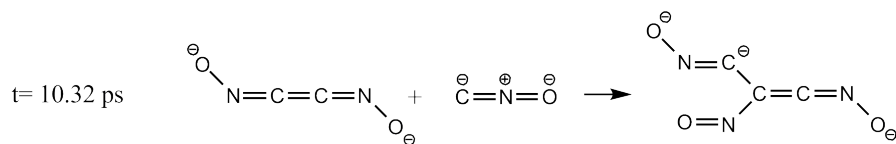
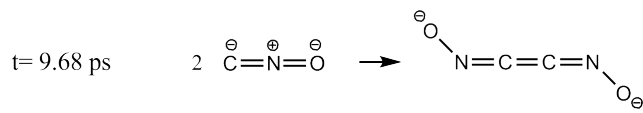


Wechselwirkung mit der Nachbarzelle

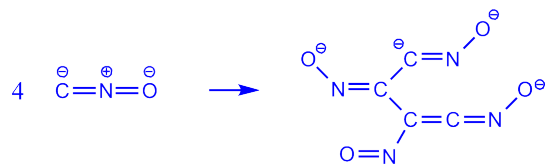




Kristall a, $T=1200 \text{ K}$

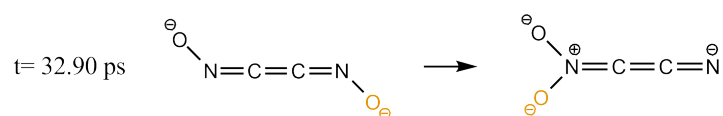
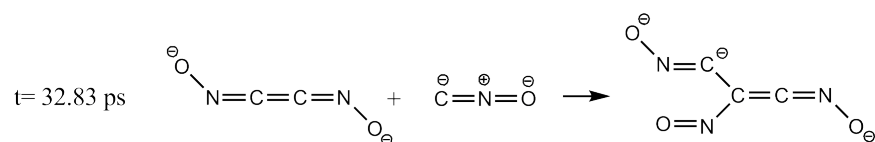
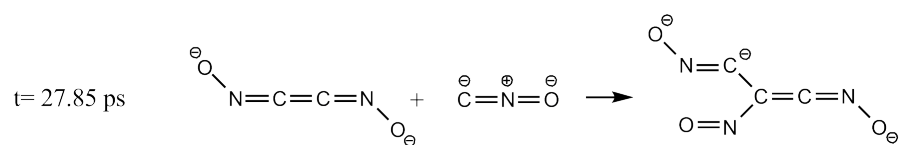
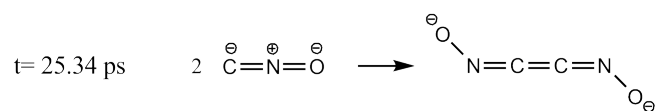
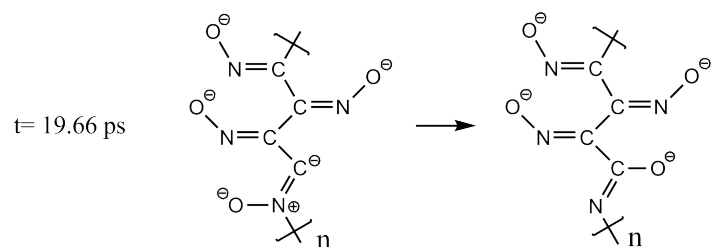
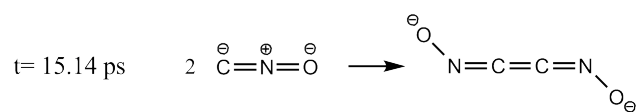
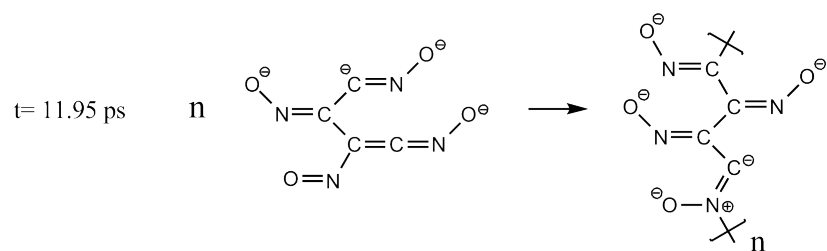


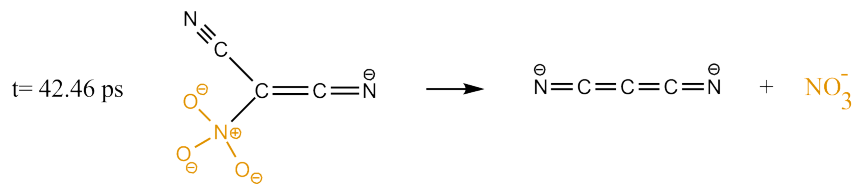
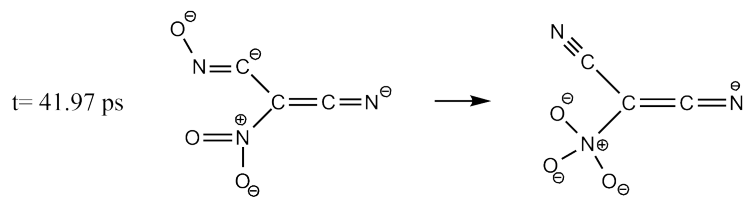
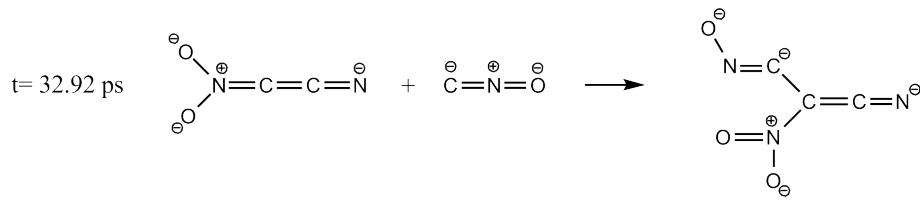
Gesamtreaktion in der Einheitszelle



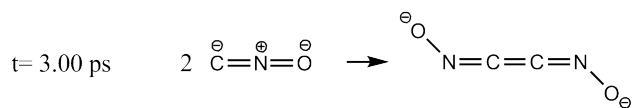
Wechselwirkung mit der Nachbarzelle

Anhang A. Reaktionen

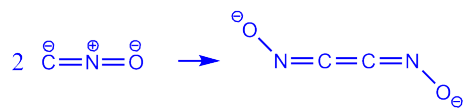




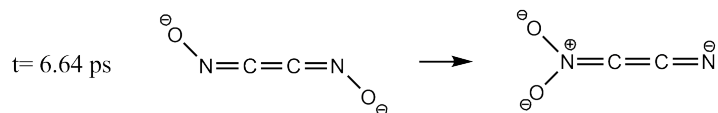
Kristall a, $T=1100 \text{ K}$



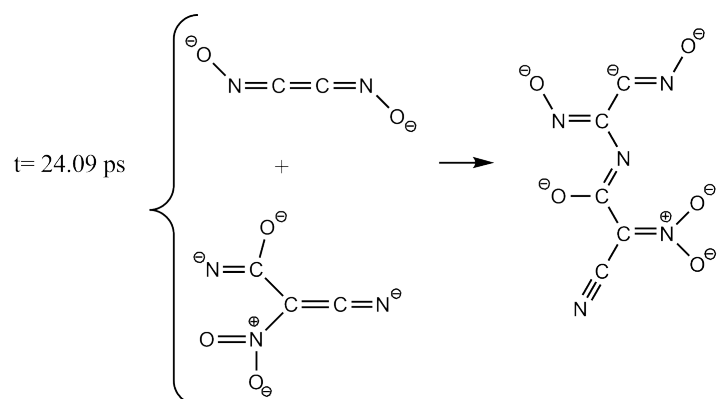
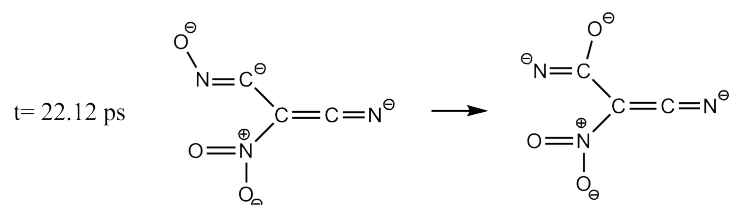
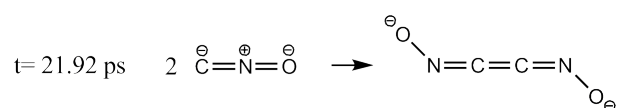
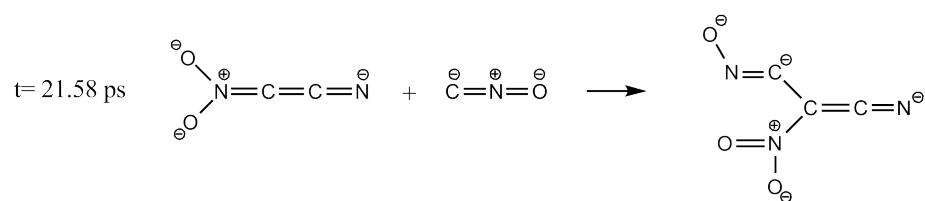
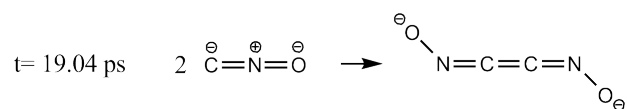
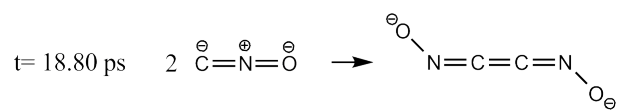
Gesamtreaktion in der Einheitszelle

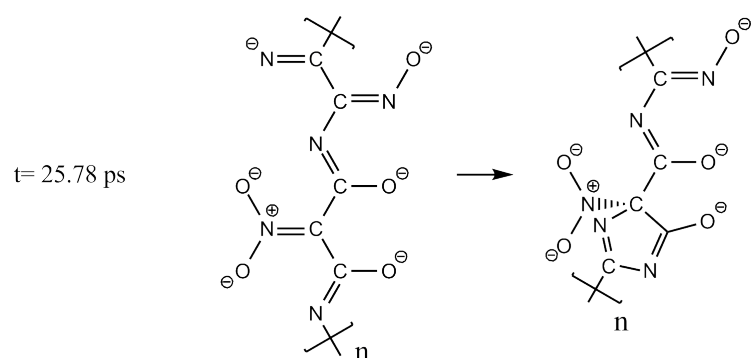
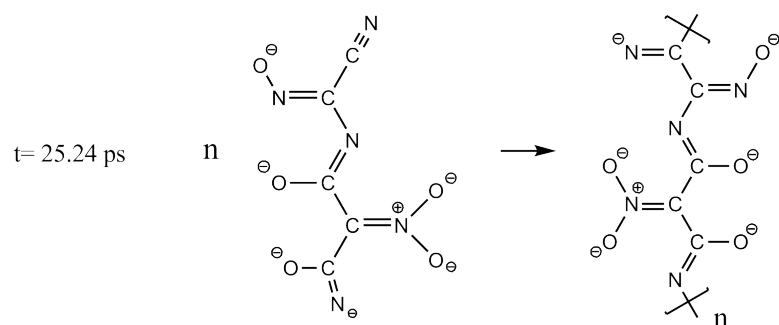
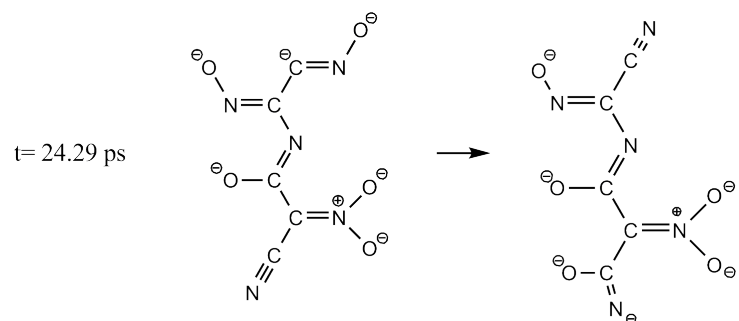
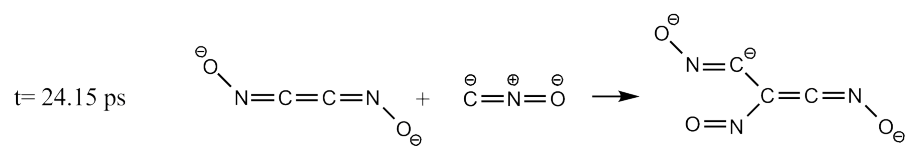


Wechselwirkung mit der Nachbarzelle

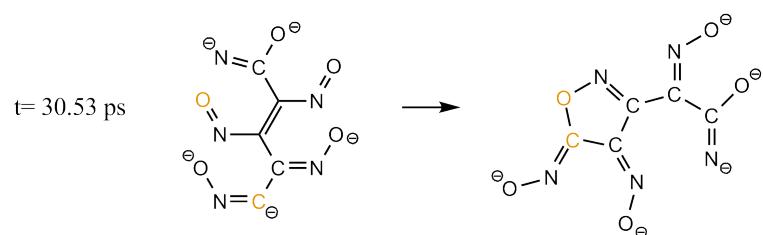
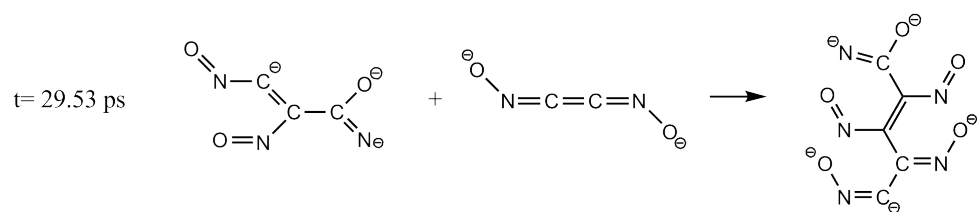
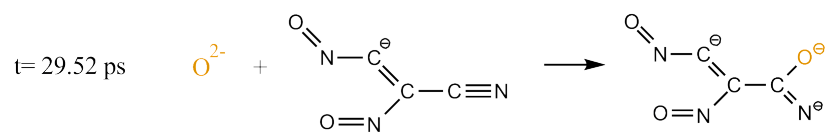
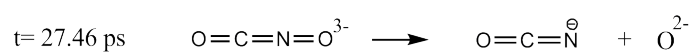
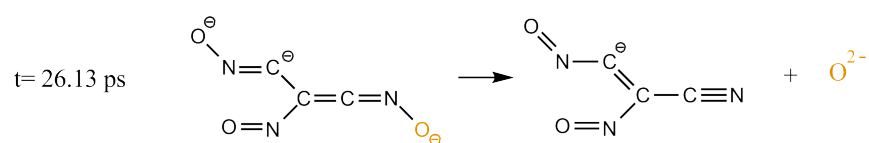
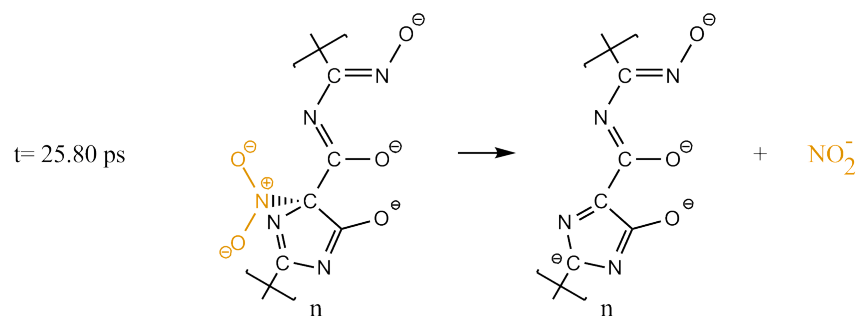


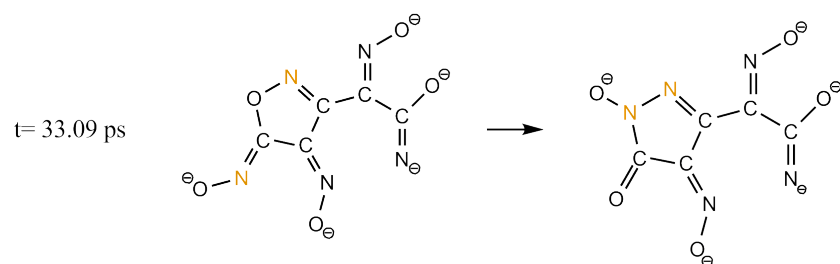
Anhang A. Reaktionen





Anhang A. Reaktionen





B Tabellen

t_{S_0} (ps)	T(K)	t_H (ps)	v(km/s)	$E_{Kin}(cm^{-1})$	t_{S_0} (ps)	T(K)	t_H (ps)	v(km/s)	$E_{Kin}(cm^{-1})$
0.48	367	0.84	9.1	3468	0.77	289	0.00	3.5	502
0.68	362	0.25	1.9	149	0.58	287	0.01	8.7	3200
0.77	358	0.00	3.6	545	0.97	286	0.12	10.2	4355
0.97	353	0.00	6.6	1855	0.87	285	0.01	2.1	191
0.58	352	0.01	8.7	3159	1.07	278	0.01	5.8	1388
0.87	351	0.20	5.5	1252	1.16	271	0.12	9.2	3521
1.06	346	0.00	1.9	145	1.26	269	0.01	8.5	2994
1.16	343	0.01	7.4	2274	1.45	267	0.01	9.8	4033
1.36	340	0.01	5.9	1459	1.36	262	0.27	9.3	3646
1.45	338	0.01	9.8	4033	1.65	253	0.01	7.8	2568
1.60	335	0.01	9.2	3563	1.55	252	-	-	-
1.36	333	0.51	7.9	2624	1.74	243	0.49	3.8	589
1.55	319	0.09	9.1	3429	1.84	242	0.01	8.5	3053
1.74	316	0.12	8.2	2795	0.48	239	-	-	-
1.50	312	0.02	6.5	1758	1.94	232	0.01	1.9	150
1.98	310	0.01	5.8	5835	0.97	219	0.05	8.7	3146
1.84	310	0.01	7.1	2089	1.45	198	0.01	8.5	3065
2.18	307	0.21	7.4	2277	0.48	177	-	-	-
1.94	306	0.19	4.3	785	0.97	157	0.19	9.8	3952
1.69	305	0.09	3.9	621	1.45	137	0.19	9.6	3871
0.48	303	-	-	-	0.48	99	0.12	9.3	3629
2.13	302	0.99	4.2	745	0.97	86	0.19	9.6	3871
2.03	299	0.01	10.5	4640	1.45	75	0.19	8.7	3146
1.89	297	0.01	7.4	2268	0.48	58	1.37	9.1	3388
2.08	294	0.02	8.3	2871	0.97	50	0.12	9.3	3549
0.68	293	0.12	8.8	3264	1.45	46	1.90	6.1	1532

Tabelle B.1: Daten aus den Simulationen von Pyrrol in der Gasphase für die ‚große‘ Einheitszelle von $15.87 \times 15.87 \times 15.87 \text{ \AA}^3$. t_{S_0} und t_H entsprechen jeweils den Simulationszeiten im Grundzustand und der Dissoziationszeit des Wasserstoffatoms nach der elektronischen Anregung. T entspricht der gemittelten Temperatur der Simulationen kurz vor der Anregung, v und E_{Kin} jeweils der Geschwindigkeit und der kinetischen Energie des dissoziierten Wasserstoffatoms. Vier Simulationen ergaben keine Dissoziation während der Simulationszeit von 2 Pikosekunden.

Kristall a

Atom	Exp. ^[75]			LDA			BLYP		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O	0.500	4.220	1.900	0.409	4.192	1.550	0.043	4.486	0.917
O	2.110	3.290	8.920	2.132	3.348	9.217	1.869	3.362	9.297
O	3.720	0.500	8.920	3.694	0.501	9.219	3.788	0.046	9.293
O	5.330	3.290	6.490	5.420	3.249	6.208	5.760	3.439	6.333
O	2.110	5.150	13.660	2.132	5.245	13.876	1.926	5.568	14.705
O	5.330	1.430	1.900	5.419	1.342	1.550	5.776	1.181	0.911
O	2.110	1.430	4.330	2.133	1.453	4.559	1.950	1.204	3.873
O	3.720	4.220	4.330	3.693	4.301	4.558	3.871	4.510	3.875
O	3.720	2.360	13.660	3.696	2.398	13.877	3.854	2.260	14.714
O	0.500	0.500	6.490	0.405	0.401	6.210	0.044	0.126	6.323
O	5.330	5.150	11.070	5.420	5.146	10.868	5.694	5.579	11.744
O	0.500	2.360	11.070	0.406	2.299	10.870	-0.031	2.266	11.742
Na	2.110	5.150	5.410	2.102	5.276	5.397	1.955	5.607	5.114
Na	5.330	5.150	5.410	5.388	5.126	5.371	5.779	5.645	5.087
Na	0.500	4.220	9.990	0.438	4.174	10.029	-0.041	4.480	10.504
Na	3.720	4.220	9.990	3.725	4.323	10.054	3.776	4.448	10.538
Na	2.110	3.290	0.820	2.105	3.371	0.737	1.957	3.361	-0.306
Na	5.330	3.290	0.820	5.392	3.220	0.713	5.776	3.396	-0.330
Na	0.500	2.360	5.410	0.438	2.278	5.370	0.029	2.338	5.089
Na	3.720	2.360	5.410	3.725	2.427	5.396	3.854	2.297	5.114
Na	2.110	1.430	9.990	2.101	1.476	10.057	1.878	1.143	10.532
Na	5.330	1.430	9.990	5.390	1.326	10.031	5.701	1.171	10.508
Na	0.500	0.500	0.820	0.437	0.372	0.713	0.030	0.079	-0.325
Na	3.720	0.500	0.820	3.724	0.523	0.735	3.857	0.047	-0.306
C	0.500	4.220	4.490	0.544	4.223	3.965	0.085	4.522	3.381
C	5.330	3.290	9.080	5.282	3.269	8.623	5.658	3.370	8.796
C	0.500	0.500	9.080	0.548	0.423	8.624	0.010	0.063	8.787
C	5.330	5.150	13.660	5.283	5.163	13.283	5.720	5.596	14.208
C	0.500	2.360	13.660	0.547	2.315	13.285	0.050	2.280	14.205
C	2.110	3.290	6.330	1.994	3.333	6.812	1.888	3.407	6.832
C	3.720	0.500	6.330	3.835	0.485	6.804	3.875	0.091	6.829
C	3.720	2.360	11.070	3.833	2.382	11.462	3.818	2.255	12.249
C	2.110	5.150	11.070	1.994	5.228	11.461	1.832	5.565	12.242
C	2.110	1.430	1.740	1.996	1.428	2.144	1.918	1.166	1.409
C	3.720	4.220	1.740	3.835	4.278	2.143	3.903	4.485	1.410
C	5.330	1.430	4.490	5.283	1.374	3.964	5.727	1.213	3.376
N	0.500	4.220	3.300	0.473	4.206	2.797	0.065	4.505	2.201
N	3.720	4.220	2.930	3.760	4.290	3.311	3.890	4.497	2.591
N	2.110	3.290	7.520	2.067	3.341	7.970	1.879	3.386	8.013
N	5.330	3.290	7.890	5.356	3.259	7.455	5.710	3.403	7.616
N	2.110	1.430	2.930	2.069	1.442	3.311	1.932	1.184	2.590
N	5.330	1.430	3.300	5.355	1.357	2.797	5.762	1.198	2.195
N	0.500	0.500	7.890	0.472	0.413	7.457	0.026	0.094	7.607
N	3.720	0.500	7.520	3.760	0.494	7.972	3.831	0.068	8.009
N	2.110	5.150	12.260	2.068	5.236	12.629	1.878	5.567	13.422
N	5.330	5.150	12.470	5.356	5.154	12.115	5.707	5.589	13.027
N	0.500	2.360	12.470	0.473	2.307	12.117	0.010	2.273	13.025
N	3.720	2.360	12.260	3.760	2.390	12.630	3.835	2.258	13.430

Tabelle B.2: Kartesische Koordinaten des Natriumfulminat-Kristalls a aus dem Experiment und nach der Bestimmung der Gitterkonstanten mit dem LDA- und dem BLYP-Funktional [75].

Kristall b

Atom	Exp. ^[75]			LDA			BLYP		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O	0.500	4.220	1.900	-0.374	4.262	1.844	-0.318	4.650	0.993
O	3.720	4.220	1.900	2.873	4.263	1.842	3.504	4.654	0.996
O	2.110	3.290	6.490	2.517	3.274	6.359	1.918	3.457	6.405
O	5.330	3.290	6.490	5.763	3.273	6.355	5.744	3.459	6.402
O	2.110	1.430	1.900	1.250	1.449	1.845	1.592	1.343	0.999
O	5.330	1.430	1.900	4.493	1.451	1.841	5.418	1.339	0.989
O	0.500	0.500	6.490	0.894	0.461	6.358	0.001	0.146	6.403
O	3.720	0.500	6.490	4.142	0.461	6.358	3.831	0.144	6.408
O	2.110	5.150	11.070	1.980	5.699	11.013	1.591	5.828	11.815
O	5.330	5.150	11.070	5.225	5.698	11.009	5.407	5.819	11.813
O	0.500	2.360	11.070	0.357	2.887	11.013	-0.328	2.512	11.814
O	3.720	2.360	11.070	3.604	2.887	11.011	3.498	2.515	11.813
Na	2.110	5.150	5.410	2.481	5.154	5.502	1.896	5.661	5.158
Na	5.330	5.150	5.410	5.727	5.154	5.500	5.716	5.662	5.147
Na	0.500	4.220	9.990	0.329	4.748	10.156	-0.309	4.723	10.552
Na	3.720	4.220	9.990	3.573	4.747	10.153	3.514	4.726	10.556
Na	2.110	3.290	0.820	1.264	3.325	0.992	1.601	3.552	-0.258
Na	5.330	3.290	0.820	4.509	3.326	0.989	5.413	3.549	-0.257
Na	0.500	2.360	5.410	0.858	2.342	5.501	-0.013	2.349	5.150
Na	3.720	2.360	5.410	4.103	2.343	5.501	3.812	2.352	5.158
Na	2.110	1.430	9.990	1.950	1.938	10.155	1.594	1.415	10.554
Na	5.330	1.430	9.990	5.198	1.938	10.155	5.420	1.412	10.550
Na	0.500	0.500	0.820	-0.359	0.514	0.991	-0.314	0.241	-0.262
Na	3.720	0.500	0.820	2.885	0.515	0.988	3.508	0.236	-0.265
C	0.500	4.220	4.490	0.774	4.222	3.982	-0.020	4.564	3.441
C	3.720	4.220	4.490	4.020	4.222	3.981	3.800	4.570	3.444
C	2.110	3.290	9.080	1.752	3.768	8.608	1.633	3.618	8.850
C	5.330	3.290	9.090	4.999	3.764	8.605	5.460	3.624	8.848
C	2.110	1.430	4.490	2.398	1.409	3.983	1.896	1.256	3.446
C	5.330	1.430	4.490	5.644	1.408	3.977	5.712	1.253	3.437
C	0.500	0.500	9.080	0.131	0.954	8.608	-0.286	0.306	8.848
C	3.720	0.500	9.080	3.376	0.954	8.607	3.533	0.310	8.851
C	2.110	5.150	13.660	1.203	5.183	13.254	1.607	5.760	14.282
C	5.330	5.150	13.660	4.452	5.184	13.252	5.432	5.754	14.279
C	0.500	2.360	13.660	-0.417	2.368	13.254	-0.305	2.445	14.280
C	3.720	2.360	13.660	2.827	2.372	13.252	3.515	2.451	14.280
N	0.500	4.220	3.300	0.236	4.240	2.938	-0.161	4.606	2.269
N	3.720	4.220	3.300	3.483	4.240	2.936	3.659	4.609	2.272
N	2.110	3.290	7.890	2.085	3.530	7.508	1.770	3.541	7.680
N	5.330	3.290	7.890	5.331	3.529	7.505	5.595	3.546	7.677
N	2.110	1.430	3.300	1.859	1.428	2.939	1.751	1.298	2.274
N	5.330	1.430	3.300	5.104	1.429	2.934	5.574	1.295	2.265
N	0.500	0.500	7.890	0.463	0.718	7.508	-0.148	0.230	7.677
N	3.720	0.500	7.890	3.710	0.717	7.507	3.676	0.230	7.681
N	2.110	5.150	12.470	1.538	5.428	12.156	1.598	5.793	13.101
N	5.330	5.150	12.470	4.784	5.428	12.153	5.420	5.784	13.098
N	0.500	2.360	12.470	-0.084	2.616	12.156	-0.315	2.478	13.100
N	3.720	2.360	12.470	3.162	2.616	12.155	3.505	2.481	13.099

Tabelle B.3: Kartesische Koordinaten des Natriumfulminat-Kristalls b aus dem Experiment und nach der Bestimmung der Gitterkonstanten mit dem LDA- und dem BLYP-Funktional [75].

Kristall c

Atom	Exp. [75]			LDA			BLYP		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O	0.500	4.220	1.900	0.445	4.250	1.606	0.046	4.593	0.938
O	5.330	5.150	13.497	5.395	5.211	13.818	5.778	5.675	14.709
O	2.110	5.150	13.462	2.096	5.211	13.818	1.954	5.678	14.711
O	5.330	3.290	8.920	5.394	3.311	9.142	5.772	3.456	9.292
O	2.110	3.290	8.920	2.094	3.311	9.142	1.949	3.456	9.293
O	5.330	1.429	4.330	5.394	1.409	4.469	5.781	1.304	3.876
O	2.110	1.430	4.330	2.094	1.408	4.469	1.960	1.306	3.873
O	3.720	4.219	1.900	3.744	4.250	1.606	3.871	4.589	0.941
O	0.500	0.500	6.490	0.444	0.445	6.280	0.053	0.161	6.355
O	3.720	0.499	6.490	3.744	0.445	6.281	3.876	0.180	6.358
O	0.500	2.361	11.070	0.443	2.346	10.952	0.034	2.348	11.775
O	3.720	2.360	11.070	3.742	2.346	10.953	3.858	2.348	11.776
Na	2.110	5.150	5.410	2.094	5.301	5.416	1.969	5.688	5.108
Na	5.330	5.150	5.410	5.392	5.301	5.416	5.788	5.693	5.114
Na	0.500	4.220	9.990	0.444	4.168	10.005	0.033	4.570	10.535
Na	3.720	4.220	9.990	3.742	4.168	10.004	3.854	4.569	10.535
Na	2.110	3.290	0.820	2.095	3.389	0.745	1.956	3.465	-0.301
Na	5.330	3.290	0.820	5.393	3.388	0.744	5.776	3.463	-0.301
Na	0.500	2.360	5.410	0.444	2.267	5.332	0.053	2.412	5.118
Na	3.720	2.360	5.410	3.742	2.266	5.331	3.872	2.414	5.116
Na	2.110	1.430	9.990	2.093	1.488	10.090	1.944	1.236	10.533
Na	5.330	1.430	9.990	5.391	1.488	10.090	5.766	1.234	10.532
Na	0.500	0.500	0.820	0.446	0.356	0.656	0.043	0.185	-0.306
Na	3.720	0.500	0.820	3.744	0.356	0.656	3.864	0.186	-0.303
C	0.500	4.220	4.490	0.442	4.251	4.027	0.062	4.594	3.403
C	3.720	4.220	4.490	3.742	4.253	4.027	3.892	4.596	3.405
C	0.500	0.500	9.080	0.441	0.439	8.701	0.030	0.139	8.820
C	3.720	0.500	9.080	3.741	0.440	8.701	3.845	0.138	8.822
C	0.500	2.360	13.660	0.444	2.342	13.373	0.027	2.362	14.240
C	3.720	2.361	13.660	3.744	2.343	13.374	3.850	2.363	14.240
C	2.110	1.430	1.740	2.092	1.401	2.048	1.948	1.295	1.408
C	5.330	1.430	1.740	5.392	1.402	2.049	5.776	1.295	1.411
C	2.110	3.290	6.330	2.090	3.314	6.721	1.969	3.503	6.829
C	5.330	3.290	6.330	5.390	3.315	6.722	5.793	3.506	6.828
C	2.110	5.150	10.872	2.090	5.214	11.397	1.922	5.671	12.247
C	5.330	5.150	10.907	5.389	5.216	11.397	5.744	5.671	12.245
N	0.500	4.220	3.300	0.444	4.249	2.856	0.056	4.594	2.222
N	5.330	3.290	7.520	5.390	3.312	7.893	5.783	3.482	8.008
N	2.110	5.150	12.062	2.092	5.212	12.568	1.936	5.675	13.428
N	2.110	1.430	2.930	2.093	1.406	3.219	1.954	1.301	2.590
N	5.330	1.430	2.930	5.391	1.407	3.220	5.778	1.299	2.592
N	2.109	3.290	7.520	2.092	3.312	7.892	1.959	3.480	8.010
N	3.720	4.220	3.300	3.743	4.250	2.856	3.881	4.593	2.224
N	0.500	0.500	7.890	0.444	0.443	7.530	0.039	0.148	7.638
N	3.720	0.500	7.890	3.742	0.444	7.530	3.861	0.159	7.641
N	0.500	2.360	12.470	0.445	2.344	12.202	0.029	2.355	13.059
N	3.720	2.360	12.470	3.743	2.345	12.202	3.853	2.355	13.059
N	5.330	5.150	12.097	5.391	5.213	12.568	5.760	5.674	13.426

Tabelle B.4: Kartesische Koordinaten des Natriumfulminat-Kristalls c aus dem Experiment und nach der Bestimmung der Gitterkonstanten mit dem LDA- und dem BLYP-Funktional [75].

Literaturverzeichnis

- [1] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 2471
- [2] PARRINELLO, M.: From Silicon to RNA: The Coming Age of Ab Initio Molecular Dynamics. In: *Solid State Commun.* 102 (1997), S. 107
- [3] MARX, D. ; HUTTER, J.: Ab initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation. In: *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, (Ed.: J. Grotendorst), Forschungszentrum Jülich , NIC Series 1 (2000), S. 301
- [4] HUTTER, J.: *CPMD Version 3.11*. Copyright IBM Corp. 1990-2006, 1997-2001
- [5] TROULLIER, N. ; MARTINS, J.L.: Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 1993
- [6] NOSÉ, S.: A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), S. 511
- [7] NOSÉ, S.: A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. In: *Mol. Phys.* 52 (1984), S. 255
- [8] NOSÉ, S.: Constant-Temperature Molecular Dynamics. In: *J. Phys.: Condensed Matter* 2 (1990), S. 115
- [9] HOOVER, W.G.: Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. In: *Phys. Rev.* 31 (1985), S. 1695

- [10] TULLY, J.C.: Molecular Dynamics with Electronic Transitions. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), S. 1061
- [11] FRANK, I. ; HUTTER, J. ; MARX, D. ; PARRINELLO, M.: Molecular Dynamics in Low-Spin Excited States. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), S. 4060
- [12] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 84 (1927), S. 457
- [13] NEUMANN, J. von ; WIGNER, E.: Über das Verhalten von Eigenwerten bei Adiabatischen Prozessen. In: *Physik. Zeitschr.* 30 (1929), S. 467
- [14] VALLET, V. ; LAN, Z. ; MAHAPATRA, S. ; SOBOLEWSKI, A.L. ; DOMCKE, W.: Time-Dependent Quantum Wave-Packet Description of the $\pi\sigma^*$ Photochemistry of Pyrrole. In: *Faraday Discuss.* 127 (2004), S. 283
- [15] YARKONY, D.R.: On the Adiabatic to Diabatic States Transformation near Intersections of Conical Intersections. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 2111
- [16] VALLET, V. ; LAN, Z. ; MAHAPATRA, S. ; SOBOLEWSKI, A.L. ; DOMCKE, W.: Photochemistry of Pyrrole: Time-Dependent Quantum Wave-Packet Description of the Dynamics at the $\pi\sigma^*$ Conical Intersections. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), S. 144307
- [17] LAN, Z. ; A., Dupays ; V., Vallet ; S., Mahapatra ; W., Domcke: Photoinduced Multi-Mode Quantum Dynamics of Pyrrole at the $\pi\sigma^* - S_0$ Conical Intersections. In: *J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry* 190 (2007), S. 177
- [18] LAN, Z. ; DOMCKE, W.: Role of Vibrational Energy Relaxation in the Photoinduced Nonadiabatic Dynamics of Pyrrole at the $\pi\sigma^* - S_0$ Conical Intersection. In: *Chem. Phys.* 350 (2008), S. 125
- [19] ROOTHAAN, C.C.: Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. In: *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960), S. 179

- [20] SZABO, A. ; OSTLUND, N.S.: *Modern Quantum Chemistry-Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., 1996
- [21] BINKLEY, J.S. ; POPLE, J.A. ; DOBOSH, P.A.: The Calculation of Spin-Restricted Single-Determinant Wavefunctions. In: *Mol. Phys.* 28 (1974), S. 1423
- [22] STEWART, J.P.P.: Optimization of Parameters for Semiempirical Methods-I.Method. In: *J. Comput. Chem.* 10 (1989), S. 209
- [23] ANDERSSON, K. ; MALMQVIST, P.-O. ; ROOS, B.O.: Second-Order Perturbation Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 1218
- [24] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev. B* 136 (1964), S. 864
- [25] KOHN, W. ; SHAM, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev. A* 140 (1965), S. 1133
- [26] BECKE, A.D.: Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3098
- [27] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R.G.: Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785
- [28] BECKE, A.D.: A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 1372
- [29] VOSKO, S.H. ; WILK, L. ; NUSAIR, M.: Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis. In: *Can. J. Phys.* 58 (1980), S. 1200

- [30] CASIDA, M.E.: *Recent Advances in Density Functional Methods – Part I*. World Scientific, 1995
- [31] HUTTER, J.: Excited State Nuclear Forces from the Tamm-Dancoff Approximation to Time-Dependent Density Functional Theory Within the Plane Wave Basis Set Framework. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), S. 3928
- [32] RUNGE, E. ; GROSS, E.K.U.: Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), S. 997
- [33] ZIEGLER, T. ; RAUK, A. ; BAERENDS, E.J.: On the Calculation of Multiplet Energies by the Hartree-Fock-Slater Method. In: *Theor. Chim. Acta* 43 (1977), S. 261
- [34] HIRAO, K. ; NAKATSUJI, H.: General SCF Operator Satisfying Correct Variational Condition. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), S. 1457
- [35] GOEDECKER, S. ; UMRIGAR, C.J.: Critical Assessment of the Self-Interaction-Corrected Local-Density-Functional Method and its Algorithmic Implementation. In: *Phys. Rev. Lett. A* 55 (1997), S. 1765
- [36] GRIMM, S. ; NONNENBERG, C. ; FRANK, I.: Restricted Open-Shell Kohn-Sham Theory for $\pi - \pi^*$ Transitions. I. Polyenes, Cyanines, and Protonated Imines. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 11574
- [37] FRANK, I ; DAMIANOS, K.: Restricted Open-Shell Kohn-Sham Theory: Simulation of the Pyrrole Photodissociation. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 125105–1
- [38] FRIEDRICH, J. ; DAMIANOS, K. ; FRANK, I.: Solving Restricted Open-Shell Equations in Excited State Molecular Dynamics Simulations. In: *Chem. Phys.* 343 (2008), S. 347
- [39] BLANK, D.A. ; NORTH, S.W. ; LEE, Y.T.: The Ultraviolet Photodissociation Dynamics of Pyrrole. In: *Chem. Phys.* 187 (1994), S. 35

-
- [40] WEI, J. ; KUCZMANN, A. ; RIEDEL, J. ; RENTH, F. ; TEMPS, F.: Photofragment Velocity Map Imaging of H Atom Elimination in the First Excited State of Pyrrole. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), S. 315
- [41] WEI, J. ; RIEDEL, J. ; KUCZMANN, A. ; RENTH, F. ; TEMPS, F.: Photodissociation Dynamics of Pyrrole: Evidence for Mode Specific Dynamics from Conical Intersections. In: *Faraday Discuss.* 127 (2004), S. 267
- [42] ASHFOLD, M.N.R. ; B., Cronin ; A.L., Devine ; DIXON, R.N. ; NIX, M.G.D.: The Role of $\pi\sigma^*$ Excited State in the Photodissociation of Heteroaromatic Molecules. In: *Science* 312 (2006), S. 163
- [43] CRONIN, B. ; NIX, M.G.D. ; QADIRI, R.H. ; ASHFOLD, M.N.R.: High Resolution Photofragment Translational Spectroscopy Studies of the Near Ultraviolet Photolysis of Pyrrole. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 5031
- [44] LIPPERT, H. ; RITZE, H.-H. ; HERTEL, I.V. ; RADLOFF, W.: Femtosecond Time-Resolved Hydrogen-Atom Elimination from Photoexcited Pyrrole Molecules. In: *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004), S. 1423
- [45] MARTOPRAWIRO, M. ; BACSKAY, G.B. ; MACKIE, J.C.: Ab Initio Quantum Chemical and Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis Kinetics of Pyrrole. In: *J. Phys. Chem.* 103 (1999), S. 3923
- [46] IQBAL, A. ; CHEUNG, M.S.Y. ; NIX, M.G.D. ; STAVROS, V.G.: Exploring the Time-Scales of H-Atom Detachment from Photoexcited Phenol-h₆ and Phenol-d₅: Statistical vs Nonstatistical Decay. In: *J. Phys. Chem. A* 113 (2009), S. 8157
- [47] ROOS, B.O. ; MALMQVIST, P.-A. ; MOLINA, V. ; SERRANO-ANDRÉS, L. ; MERCHÁN, M.: Theoretical Characterization of the Lowest-Energy Absorption Band of Pyrrole. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 7526

- [48] CHRISTIANSEN, O. ; GAUSS, J. ; STANTON, J.F. ; JØRGENSEN, P.: The Electronic Spectrum of Pyrrole. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), S. 525
- [49] SERRANO-ANDRÉS, L. ; MERCHÁN, M. ; NEBOT-GIL, I. ; ROOS, B.O. ; FÜLSCHER, M.: Theoretical Study of the Electronic Spectra of Cyclopentadiene, Pyrrole, and Furan. In: *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993), S. 6184
- [50] BARBATTI, M. ; VAZDAR, M. ; AQUINO, A.J.A. ; M., Eckert-Maksic ; LISCHKA, H.: The Non-Adiabatic Deactivation Paths of Pyrrole. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 164323
- [51] POTERYA, V. ; PROFANT, V. ; FÁRNÍK, M. ; SLAVÍČEK, P. ; BUCK, U.: Experimental and Theoretical Study of the Pyrrole Cluster Photochemistry: Closing the $\pi\sigma^*$ Dissociation Pathway by Complexation. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), S. 064307
- [52] VAZDAR, M. ; ECKERT-MAKSIĆ, M. ; BARBATTI, M. ; LISCHKA, H.: Excited-State Non-Adiabatic Dynamics Simulations of Pyrrole. In: *Mol. Phys.* 1 (2009), S. 1
- [53] SELLNER, B. ; BARBATTI, M. ; LISCHKA, H.: Dynamics Starting at a Conical Intersection: Application to the Photochemistry of Pyrrole. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), S. 024312
- [54] SOBOLEWSKI, A.L. ; DOMCKE, W. ; DEDONDER-LARDEUX, C. ; JOUVET, C.: Excited-state Hydrogen Detachment and Hydrogen Transfer Driven by Repulsive $^1\pi\sigma^*$ States: A New Paradigm for Nonradiative Decay in Aromatic Biomolecules. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 1093
- [55] NYGAARD, L. ; NIELSEN, J.T ; KIRCHHEINER, J. ; MALTESEN, G. ; RASTRUP-ANDERSEN, J. ; SØRENSEN, G.O: Microwave Spectra of Isotopic Pyrroles. Molecular structure, Dipole Moment, and ^{14}N Quadrupole Coupling Constants of Pyrrole. In: *J. Mol. Struct.* 3 (1969), S. 491

- [56] SOBOLEWSKI, A.L. ; DOMCKE, W.: Conical Intersections Induced by Repulsive $\pi\sigma^*$ States in Planar Organic Molecules: Malonaldehyde, Pyrrole and Chlorobenzene as Photochemical Model Systems. In: *Chem. Phys.* 259 (2000), S. 181
- [57] SOBOLEWSKI, A.L. ; DOMCKE, W.: Photoejection of Electrons from Pyrrole into an Aqueous Environment: Ab Initio Results on Pyrrole-Water Clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000), S. 479
- [58] KUMAR, A. ; KOLASKI, M. ; KWANG, S.K.: Ground State Structures and Excited State Dynamics of Pyrrole-Water Complexes: Ab Initio Excited State Molecular Dynamics Simulations. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 034304
- [59] DAVID, O. ; DEDONDER-LARDEUX, C. ; JOUVET, C. ; KANG, H. ; MARTRENCARD, S. ; EBATA, T. ; SOBOLEWSKI, A.L.: Hydrogen Transfer in Excited Pyrrole-Ammonia Clusters. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 10101
- [60] FRANK, I. ; DAMIANOS, K.: Excited State Dynamics in Pyrrole-Water Clusters: First-Principles Simulation. In: *Chem. Phys.* 343 (2008), S. 347
- [61] FRISCH, M.J. ; TRUCKS, G.W. ; SCHLEGEL, H.B. ; SCUSERIA, G.E. ; ROBB, M.A. ; CHEESEMAN, J.R. ; ZAKRZEWSKI, V.G. ; MONTGOMERY, J.A.Jr. ; STRATMANN, R.E. ; BURANT, J.C. ; DAPPRICH, S. ; MILLAM, J.M. ; DANIELS, A.D. ; KUDIN, K.N. ; STRAIN, M.C. ; FARKAS, O. ; TOMASI, J. ; BARONE, V. ; COSSI, M. ; CAMMI, R. ; MENNUCCI, B. ; ADAMO, C. ; CLIFFORD, S. ; OCHTERSKI, J. ; PETERSSON, G.A. ; AYALA, P.Y. ; CUI, Q. ; MOROKUMA, K. ; MALICK, D.K. ; RABUCK, A.D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FORESMAN, J.B. ; CIOSLOWSKI, J. ; ORTIZ, J.V. ; STEFANOV, B.B. ; LIU, G. ; LIASHENKO, A. ; PISKORZ, P. ; KOMAROMI, I. ; GOMPERS, R. ; MARTIN, R.L. ; FOX, D.J. ; KEITH, T. ; AL-LAHAM, M.A. ; PENG, C.Y. ; NANAYAKKARA, A. ; GONZALEZ, C. ; CHALLACOMBE, M. ; GILL, P.M.W. ; JOHNSON, B. ; CHEM, W. ; WONG, M.W. ; ANDRES, J.L. ; GONZALEZ, C. ; HEAD-GORDON, M. ; REPLOGLE, E.S. ; POPLE, J.A.: *Gaussian 98, Revision A.6*, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1998

- [62] DREUW, A. ; HEAD-GORDON, M.: Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), S. 4007
- [63] STEINHAUSER, G. ; KLAPOETKE, T.M.: 'Green' Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008), S. 3330
- [64] TALAWAR, M.B. ; SIVABALAN, R. ; ANNIYAPPAN, M. ; GORE, G.M. ; ASHTHANA, S.N. ; GANDHE, B.R.: Emerging Trends in Advanced High Energy Materials. In: *Combust., Expl. and Shock Waves* 43 (2007), S. 62
- [65] HISKEY, M.A. ; GOLDMAN, N. ; STINE, J.R.: High-Nitrogen Energetic Materials Derived from Azotetrazolate. In: *J. Energ. Mater.* 16 (1998), S. 119
- [66] KLAPOETKE, T.M: *Chemie der Hochenergetischen Materialien.* de Gruyter Verlag, 2009
- [67] AKHAVAN, J.: *The Chemistry of Explosives.* Springer Edition New York, 1998
- [68] GALWEY, A.K. ; M.E., Brown: *Thermal Decomposition of Ionic Solids.* Elsevier Science Amsterdam, 1999
- [69] MANELIS, G.B. ; NAZIN, G.M. ; RUBTSOV, Yu.I. ; STRUNIN, V.A.: *Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants.* Taylor and Francis London and New York, 2003
- [70] NONNENBERG, C. ; FRANK, I. ; T.M., Klapoetke: Ultrafast Cold Reactions in the Bipropellant Monomethylhydrazine/Nitrogen Tetroxide: CPMD Simulations. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004), S. 4586
- [71] NONNENBERG, C. ; I., Frank: Formation and Decay of Tetrazane Derivatives – a Car-Parrinello Molecular Dynamics Study. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 4383

-
- [72] BECK, W. ; EVERS, J. ; GOEBEL, M. ; OEHLINGER, G. ; KLAPÖTKE, T.M.: The Crystal and Molecular Structure of Mercury Fulminate (Knallquecksilber). In: *J. Inorg. Chem.* 633 (2007), S. 1417
- [73] BECK, W.: The First Chemical Achievements and Publications by Justus von Liebig (1803-1873) on Metal Fulminates and Some Further Developments in Metal Fulminates and Related Areas of Chemistry. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 24 (2003), S. 4275
- [74] BECK, W. ; KLAPÖTKE, T.M.: Mercury fulminate: ONC-Hg-CNO or CNO-Hg-ONC – a DFT Study. In: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 848 (2007), S. 94
- [75] IQBAL, Z. ; YOFFE, A.D.: Electronic Structure and Stability of the Inorganic Fulminates. In: *Proc. Royal Soc. A* 302 (1967), S. 35
- [76] BOWDEN, F.P. ; WILLIAMS, H.T.: Initiation and Propagation of Explosion in Azides and Fulminates. In: *Proc. Royal Soc. A* 208 (1951), S. 176
- [77] BODDINGTON, T. ; IQBAL, Z.: Decomposition of Inorganic Fulminates. In: *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969), S. 509
- [78] ROSENWASSER, H.: *Report 1833*. U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories, 1965
- [79] SINGH, K.: Initiation of Explosion in Crystals of Mercury Fulminate. In: *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956), S. 1623
- [80] ZHULANOVA, V.P. ; BANNOV, S.I. ; PUGACHEV, V.M ; RYABYKH, S.M.: Products of the Radiation - Chemical and Thermal Decomposition of Mercury Fulminate. In: *High Energy Chem.* 35 (2001), S. 26
- [81] BECK, W.: Das IR-Spektrum des Fulminat-Ions. In: *Chem. Ber.* 95 (1962), S. 341

- [82] KLAPOETKE, T.M.: Ab Initio Calculations of the Open-Chain N₆ Diazide Molecule. In: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 499 (2000), S. 99
- [83] TOMPKINS, F.C. ; YOUNG, D.A.: Azide Decompositions. In: *Discuss. Faraday Soc.* 23 (1957), S. 202
- [84] HAHN, T.: *International Tables for Crystallography Volume A (Space Group Symmetry), Second, revised Edition.* D. Reidel Publishing Company, 1987. – 3923 S.
- [85] PRINGLE, G.E. ; NOAKES, D.E.: The Crystal Structures of Lithium, Sodium and Strontium Azides. In: *Acta Cryst. B* 24 (1968), S. 262
- [86] DAMIANOS, K. ; FRANK, I.: Car-Parrinello Molecular Dynamics Study of the Thermal Decomposition of Sodium Fulminate. In: *Chem. Eur. J.*, in press
- [87] PASINSZKI, T. ; WESTWOOD, N.P.C.: Cyanogen Di-N-oxide (ONCCNO): Gas Phase Generation and HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Midinfrared, and Ab Initio Study. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), S. 8425
- [88] PASINSZKI, T.: Quantum-Chemical Study of the Structure and Stability of Pseudohalogens: OCN-NCO and its Isomers. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 1411
- [89] DUA, S. ; BOWIE, J.H.: Formation of Cyanate (OCN) and Fulminate (ONC) Radicals from Anionic Precursors in the Gas Phase. A Joint Experimental and Theoretical Study. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), S. 76

Publikationen

- 2007 Frank, I.; Damianos, K.: 'Restricted Open-Shell Kohn-Sham Theory: Simulation of the Pyrrole Photodissociation'. In: *J. Chem. Phys.* 126, S. 125105-1
- 2008 Frank, I.; Damianos, K.: 'Excited State Dynamics in Pyrrole-Water Clusters: First Principles Simulation'. In: *Chem. Phys.* 343, S. 347
- 2008 Friedrichs, J.; Damianos, K.; Frank, I.: 'Solving Restricted Open-Shell Equations in Excited State Molecular Dynamics Simulations'. In: *Chem. Phys.* 347, S. 17
- 2010 Damianos, K.; Frank, I.: 'Car-Parrinello Molecular Dynamics Study of the Thermal Decomposition of Sodium Fulminate'. In: *Chem. Eur. J.*, in press

Lebenslauf

Name Konstantina Damianos

Geburtsort Athen, Griechenland

Anschrift A sternstraße 2, 30167 Hannover

Nationalität deutsch / griechisch

Familienstand ledig

Dez. 2004 – : Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München bei Prof. Dr. I. Frank, Umzug an die Leibniz-Universität Hannover und Weiterführung der Promotion bei Prof. Dr. I. Frank, Fachgebiet Theoretische Chemie

Sept. 2004 : Diplom der Chemie, Universität Athen, Griechenland

Nov. 2003 – Sept. 2004 : Diplomarbeit bei Prof. Dr. A. Mavridis, Fachgebiet Theoretische Chemie, mit Thema: ‚Theoretische Untersuchung des Kations $NeKr^+$ mit ab initio-Rechnungen‘

Jul. 1999 : Griechische Aufnahmeprüfung an die Universität Athen (Panhellenische Prüfungen)

Mrz. 1998 : Abitur (1,6)

Sept. 1993 – Jul. 1998 : Deutsche Schule Athen

Aug. 1991 – Jun. 1993 : Städtisches Gymnasium Herten, Nordrhein-Westfalen