Filipp Furche (Autor)
Dichtefunktionalmethoden für elektronisch angeregte Moleküle : Theorie - Implementierung - Anwendung

Filipp Furche

Dichtefunktionalmethoden für elektronisch angeregte Moleküle

Theorie - Implementierung - Anwendung

Cuvillier Verlag Göttingen

https://cuvillier.de/de/shop/publications/3898

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Einleitung und Übersicht

Elektronisch angeregte Zustände von Molekülen sind zumeist extrem kurzlebig. Je nach Umgebung zerfallen sie innerhalb weniger Femto- bis Nanosekunden unter Energieabgabe in den Grundzustand. Die wenigsten angeregten Zustände lassen sich in Substanz isolieren; ihre experimentelle Charakterisierung ist daher mit ungleich größeren Schwierigkeiten verbunden als die von Grundzuständen. Es mag auf den ersten Blick so scheinen, als könnten Anregungszustände wegen ihrer transienten Natur keine große Bedeutung für den Chemiker haben. Tatsächlich aber spielen sie heute in vielen Bereichen der Chemie eine wichtige Rolle.

Nach der Begründung der Strahlungstheorie durch Planck und Einstein Anfang des 20. Jahrhunderts formulierte Bohr als erster die Hypothese, daß optische Übergänge Energiedifferenzen zwischen diskreten Zuständen wohldefinierter Energie entsprechen. Die Erklärung der Atomspektren wurde einer der großen Erfolge der Quantentheorie und trug zu ihrem Durchbruch wesentlich bei. Mit seiner Molekülorbital(MO)-Theorie war Hückel in den 30er Jahren der erste, der die Farbigkeit organischer Verbindungen qualitativ richtig erklären konnte. Die optischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen wurden etwa zur gleichen Zeit von van Vleck mit der Kristallfeldtheorie gedeutet. Der Erfolg dieser Theorien beruht darauf, daß sie Aussagen über angeregte Zustände machen. Spätere Verfeinerungen, wie die semiempirische Methode von Pariser, Parr und Pople (PPP), werden teilweise heute noch verwendet. Die Spektroskopie ist ohne das Konzept des angeregten Zustandes nicht vorstellbar; ähnliches gilt für die moderne Photochemie. Mit Hilfe der Ultrakurzzeit-Laserspektroskopie ist es heute möglich, photochemische Prozesse zeitaufgelöst zu untersuchen und angeregte Hyperflächen „abzutasten“. Anregungszustände haben aber auch Einfluß auf die Topologie der Grundzustandshyperfläche. Beispielsweise ist die Abstoßung zwischen Termen gleicher Symmetrie Bestandteil der Walsh-Regeln. Ebenso spielt die Wechselwirkung zwischen Grund- und Anregungszuständen eine entscheidende Rolle für den Verlauf pericyclischer Reaktionen, wie Woodward und Hoffmann gezeigt haben.

Die Geschichte des Begriffs „angeregter Zustand“ ist auch eine Erfolgsgeschichte der Theorie, weil die direkte Beobachtung von Anregungszuständen so schwierig ist. Trotzdem ist der heutige Stand der ab-initio-Quantenchemie auf diesem Gebiet vergleichbar mit dem der Quantenchemie für Grundzustände Anfang der 80er Jahre. Es gibt keine allgemein anwendbaren Methoden zur Untersuchung

angeregter Potentialhyperflächen, mit denen größere Moleküle mit ausreichender Genauigkeit behandelt werden können. Ein Grund dafür ist sicherlich, daß auch die Berechnung angeregter Zustände schwieriger ist als die von Grundzuständen. Zum einen gibt es sehr unterschiedliche Arten von Anregungszuständen, wie valenzartige, Rydberg-artige, ionische oder Charge-Transfer(CT)-Zustände, für die nicht alle Näherungsverfahren gleich gut geeignet sind. Vor allem bei störungstheoretischen Verfahren sind angeregte Potentialhyperflächen oft nur in der Nähe des Grundzustandsminimums verläßlich. Zum anderen sind viele Näherungsmethoden, die sich bei Grundzuständen gut bewährt haben, für angeregte Zustände prinzipiell nicht brauchbar. So sind zur Beschreibung einfach angeregter Singulettzustände mindestens zwei Slaterdeterminanten erforderlich, wie in Abb.

$\varphi_1(1)\varphi_1(2)\chi^{\mathrm{s}}(1,2)$ $\qquad$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(1)\varphi_2(2)+\varphi_2(1)\varphi_1(2))\chi^{\mathrm{s}}(1,2)$

Abbildung 1. Die einfachsten dem Pauli-Prinzip gehorchenden Wellenfunktionen für den Grund- und ersten angeregten Singulettzustand eines Zweielektronensystems. χ^{s} steht für die Zweiteilchen-Singulett-Spinfunktion.

1 illustriert wird. In diesem Zusammenhang wird auch von einem inhärenten multi-reference-Charakter von angeregten Zuständen gesprochen.

Systeme mit weniger als 20 Elektronen lassen sich mit den MRDCI(Multi-Reference Doubles Configuration Interaction)- oder CASPT2(Complete Active Space Self-Consistent Field plus second-order Perturbation Theory)-Verfahren [1, 2] sehr genau behandeln. Wegen des exponentiellen Anstiegs des Rechenaufwandes mit der Zahl an Valenzelektronen ist eine breite Anwendung jedoch auf absehbare Zeit nicht möglich. Zudem ist ein ausgesprochenes Expertenwissen für die sachgerechte Durchführung solcher Rechnungen erforderlich. Ein nichtexponentielles Skalenverhalten zeigen Coupled Cluster(CC)-Verfahren; insbesondere die EOM-CCSD(Equation of Motion Coupled Cluster Singles Doubles)-Methode [3, 4] hat neue Standards für Moleküle etwa der Größe von Benzol gesetzt. Störungstheoretische Näherungen wie das CC2-Verfahren [5] sind auch für größere Moleküle mit single-reference-Grundzuständen vielversprechend; Rechenaufwand und Genauigkeit sind hier ähnlich wie bei Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) für den Grundzustand. Am ehesten vergleichbar mit dem Hartree-Fock(HF)-Verfahren für Grundzustände ist die Methode der Konfigurationswechselwirkung mit Einfachanregungen (Configuration Interaction (Singles), CIS, oder Tamm-Dancoff-Näherung) [6]. Die Zuverlässigkeit von CIS hängt jedoch, wie bei den anderen single-reference-Verfahren auch, empfindlich davon ab,

ob die HF-Determinante eine vernünftige Näherung für den Grundzustand ist. Zudem existieren selbst für CIS nur wenige effiziente Implementierungen; das gilt insbesondere für analytische Gradienten bezüglich Kernkoordinaten, die für eine systematische Untersuchung angeregter Potentialhyperflächen größerer Moleküle unverzichtbar sind. Eine Separation von elektronischen und Kernfreiheitsgraden wird bereits vorausgesetzt, wenn hier von *elektronisch* angeregten Zuständen die Rede ist. Die ab-initio-Kerndynamik jenseits der Born-Oppenheimer- und der adiabatischen Näherung [7] ist noch im Anfangsstadium der Entwicklung.

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat in den letzten zehn Jahren die Quantenchmie für elektronische Grundzustände revolutioniert. Das Erfolgsgeheimnis der Dichtefunktionalverfahren ist ein Kompromiß zwischen Genauigkeit und Effizienz. Die vergleichsweise einfach interpretierbaren Dichtefunktionalrechnungen sind deshalb auch für theoretisch nicht versierte Chemiker zu einem wichtigen Hilfsmittel geworden. Die Behandlung von Anregungszuständen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) wurde vor wenigen Jahren von Casida [8] sowie Bauernschmitt und Ahlrichs [9] in die Quantenchmie eingeführt. Die Ergebnisse einer wachsenden Zahl von Anwendungen legen nahe, daß sich TDDFT in ähnlicher Weise zu einem Standardverfahren für angeregte Zustände entwickeln könnte wie die zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie für Grundzustände. Von Übergangsmomenten abgesehen war es jedoch bisher nicht möglich, Eigenschaften angeregter Zustände mit TDDFT zu berechnen. Zudem fehlten effiziente und vielseitige Programme sowie eine umfassende Validierung der Methode anhand spektroskopischer Daten. Diese Voraussetzungen für eine breite Anwendung wurden mit der vorliegenden Arbeit geschaffen.

Um dieses Ziel zu erreichen waren theoretische Entwicklungen ebenso notwendig wie algorithmische. Die Arbeit läßt sich daher in drei Teile gliedern, die mit Theorie, Implementierung und Anwendung überschrieben werden können. In Kap. 1 wird die Dichtefunktionaltheorie für angeregte Zustände auf ein sicheres Fundament gestellt. Im Zentrum steht die Einführung eines Variationsprinzips für Anregungsenergien. Eigenschaften angeregter Zustände werden so als Ableitungen des Lagrange-Funktionals der Anregungsenergie zugänglich. Verfahren zur Berechnung von Anregungsenergien in endlichen Basissätzen werden in Kap. 2 behandelt. Existierende Algorithmen werden kritisch analysiert und verbessert, wobei sich das erwähnte Variationsprinzip als sehr hilfreich erweist. Außerdem wird die Implementierung `escf` beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit stark erweitert wurde; als Teil des TURBOMOLE-Programmsystems [10] ist `escf` allgemein verfügbar. Anhand von Beispielen wird belegt, daß Anwendungen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie mit `escf` in eine Größenordnung vorstoßen, die bisher semiempirischen Verfaren vorbehalten war. In Kap. 3 werden Berechnungsverfahren für Eigenschaften angeregter Zustände in endlichen Basissätzen eingeführt. Das Programm `egrad` wird vorgestellt, mit dem sich Gradienten und Eigenschaften erster Ordnung analytisch auswerten lassen. Damit wird zum er-

sten Mal die Strukturoptimierung elektronisch angeregter Zustände größerer Moleküle auf TDDFT-Niveau möglich. In Kap. 4 werden berechnete Eigenschaften angeregter Zustände mit genauen spektroskopischen Daten verglichen. Die Dichtefunktionalverfahren sind bei vergleichbarem Rechenaufwand genauer und vor allem viel robuster als CIS. Trotzdem erreichen TDDFT-Anregungsenergien mit Fehlern von 0.4 eV und mehr noch nicht die gewünschte „chemische“ Genauigkeit von ca. 0.1 eV. Für Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen sind die Ergebnisse von ähnlicher Qualität wie bei Grundzuständen. Somit erweist sich TDDFT als vielversprechendes Hilfsmittel für die systematische Untersuchung angeregter Hyperflächen. In Kap. 5 werden die zuvor eingeführten Methoden zur Berechnung der Circulardichroismus(CD)-Spektren der prominentesten chiralen Fullerene angewendet. Durch Vergleich mit den experimentellen Spektren gelingt zum erstem Mal die Bestimmung der absoluten Konfiguration dieser inhärent chiralen Kohlenstoff-Allotrope.