

Ultraschnelle Ladungswanderung nach Ionisierung in peptidähnlichen Molekülen

Dissertation
Siegfried Lünemann
2008

Inaugural–Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom–Chemiker Siegfried Lünemann

aus Meppen

2008

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2009

Ultraschnelle Ladungswanderung nach Ionisierung in peptidähnlichen Molekülen

Gutachter: Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum
Prof. Dr. Jochen Schirmer

Ultraschnelle Ladungswanderung nach Ionisierung in peptidähnlichen Molekülen

Ladungstransport ist ein grundlegender Prozess in der Natur. Allgemein anerkannte Mechanismen erklären den Ladungstransport mithilfe von kerndynamischen Prozessen. Entgegen dieser Betrachtungsweise ist in den letzten Jahren ein Mechanismus entwickelt worden, der vollständig ohne Kerndynamik auskommt. Die Ursache dieser Ladungswanderung nach Ionisierung sind die rein elektronischen Vielteilcheneffekte, welche bisher nur in der inneren Valenz von Molekülen bekannt war. In dieser Arbeit wird sie zum ersten Mal in der äußeren Valenz beschrieben. Hier wird eindeutig gezeigt, dass die Vielteilcheneffekte Ladungswanderung nach Ionisierung verursachen können. Anhand verschiedener Systeme wird veranschaulicht, dass durch Ionisierung erzeugte Ladung in einem Molekül innerhalb weniger Femtosekunden über mehrere chemische Bindungen hinweg wandern kann. Desweiteren wird ein Bezug zu aktuellen pump-probe Experimenten hergestellt. Die hauptsächlich untersuchten Systeme sind peptidähnliche Moleküle, dabei wird das Strukturmerkmal Chromophor-Donor und Amin-Akzeptor als ein mögliches Konzept für Ladungswanderung in der äußeren Valenz identifiziert. Die Abhängigkeit der Ladungswanderung von der geometrischen Struktur wird eingehend untersucht.

Ultrafast charge migration following ionization in peptide-like systems

Charge transport is a fundamental process in nature. Widely accepted mechanisms explain the charge transport in terms of nuclear dynamical processes. In contrast to this approach a mechanism doing without any nuclear dynamics has been developed during the last years. This charge migration following ionization is caused only by electronic many-body effects. Up to now they were known to be relevant in the inner valence of a molecule. In this work charge migration following ionization in the outer valence region will be described for the first time. It will be shown that many-body effects can lead to charge migration following ionization. It will be shown in several illustrative examples that charge, created by ionization, can migrate over several chemical bonds within just a few femtoseconds. In addition, a relationship to pump-probe experiments will be established. The mainly investigated systems are peptide-like molecules. Within these systems the structural feature chromophore-donor and amine-acceptor will be identified as a possible concept for charge migration in the outer valence region. Furthermore the dependence of the geometrical structure will be studied in detail.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Die Hartree-Fock Methode und Koopmans-Theorem	6
2.1.1	Die Hartree-Fock Methode	7
2.1.2	Koopmans-Theorem	8
2.2	Die Konfigurationswechselwirkung	9
2.3	Die Einteilchen Greensfunktion	11
2.4	Die Propagation von ionischen Zuständen	14
2.5	Mechanismen der Ladungswanderung	16
2.5.1	Ein idealisiertes Ionisierungsspektrum	16
2.5.2	Idealisiertes Hole Mixing	18
2.5.3	Dominanter Satellit	21
2.5.4	Zusammenbruch des MO-Bildes	23
3	Ladungswanderung der äußeren Valenz	25
3.1	Ultraschnelle Ladungswanderung bei PENNA	27
3.1.1	Das Ionisierungsspektrum	28
3.1.2	Die Ladungswanderung nach Ionisierung	29
3.2	Der Einfluss verschiedener Chromophore	36
3.2.1	Das Ionisierungsspektrum und die Natur der kationischen Zustände	38
3.2.2	Die Ladungswanderung in der äußeren Valenz	40
3.3	Der Einfluss der Geometrie	45
3.3.1	Die Untersuchung verschiedener Strukturisomere	50

3.3.2	Analyse der Ladungswanderung	54
3.4	Das System Aminosäure-Chromophor	58
3.5	Dominante Satelliten in der äußeren Valenz	66
4	Ladungswanderung in der inneren Valenz	73
4.1	Exemplarische Auswertung: Das Glycindimer	74
4.2	Die Ladungswanderung bei Oligopeptiden	82
4.3	Ladungswanderung bei Peptidkettenausschnitten	84
4.4	N-terminale Kettenausschnitte	88
4.5	Die Untersuchung des Aminosäurebausteins Alanin	90
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
A	Ablauf numerischer Rechnungen	95
B	Basissatztest an N-Methylacetamid	103
C	Weitere Rechnungen	107
D	Publikationsliste	111

Kapitel 1

Einleitung

Der Transport von Ladung ist ein grundlegendes Phänomen, sowohl in der Natur als auch in der Technik. So ist der Transport von Ladung durch metallische Leiter und Halbleiter die wohl bekannteste technische Anwendung. In der Natur treten ebenfalls Phänomene auf, bei denen Ladung transportiert wird. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Photosynthese, bei der nach elektronischer Anregung durch Licht der Fluss von Elektronen entlang einer komplexen Transportkette den Prozess der Kohlenhydratherstellung aus CO_2 und Wasser startet [1]. Weitere Beispiele, wie z.B. der Ladungstransport in der DNA und in Proteinen, sind Schwerpunkte in aktuellen wissenschaftlichen Untersuchungen [2, 3]. Mögliche technische Anwendungen liegen im Bereich der molekularen Elektronik, z.B. der Transport von Ladung durch molekulare Drähte [4]. Daher ist das grundlegende Verständnis der Ladungstransportvorgänge essentiell.

In einzelnen Molekülen kann Ladungstransport auf unterschiedliche Art initialisiert werden. So ist es zum einen möglich, dass eine elektronische Anregung durch Licht einen Ladungstransportprozess auslöst, wie z.B. bei der Photosynthese. Des weiteren existiert die Möglichkeit ein Molekül zu ionisieren, also ein Elektron zu entfernen, und somit eine Lochleitung zu ermöglichen. Es wird dabei eine positive Ladung, das Loch, transportiert. Ebenfalls kann ein Elektron an ein Molekül anlagert werden, um Elektronentransport zu starten.

In den 90er Jahren wurden Aminosäureketten gezielt an einem Ende der Kette ionisiert und man beobachtete bei einigen dieser Peptide eine Fragmentierung am anderen Ende der Kette [5, 6]. Nach der Fragmentierung befand sich die positive Ladung am anderen Ende des Moleküls. Es muss also das durch Ionisierung erzeugte Loch durch die Kette gelangen, um einen Bindungsbruch hervorzurufen und im gegenüberliegenden Fragment zu verbleiben. Die Zeitskala des Transports der erzeugten Lochladung konnte mit den damaligen Mitteln nicht festgestellt werden. Es stellte sich die Frage nach dem Mechanismus des Ladungstransports von einem Ende der Kette zum Anderen. Zur Erklärung wurde ein Mechanismus

vorgeschlagen, bei dem die Ladung Schritt für Schritt über sogenannte Extended-Coulomb Zustände durch die Kette wandert [5].

In den Folgejahren wurden weitere Modelle entwickelt. Mit Hilfe eines bifunktionalen Modells [7–10] wurde versucht, den Transfer der erzeugten Lochladung durch eine Peptidkette zu erklären. Die Grundlage dieses Modells ist, dass eine spezifische Anordnung zweier Aminosäurebausteine ein “Feuern” der Ladung zum nächsten Baustein ermöglicht. Die Zeitskala des Feuerns ist mit wenigen Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) angegeben, wohingegen die für das Feuern notwendige Änderung der Kerngeometrie über 100 fs benötigt [7].

Für den Ladungstransport in der DNA wurde ein ähnlicher “Hopping Mechanismus” vorgeschlagen [2]. Somit wird angenommen, dass die Änderung der Kerngeometrie essentiell für den Transport von Ladung in biologisch relevanten Systemen ist. Desweiteren existieren Ansätze zum Hopping ohne Änderung der Kerngeometrie [11].

Erste *ab initio* Untersuchungen des Phänomens des Ladungstransports nach Ionisierung zeigten das Vorhandensein eines rein elektronischen Mechanismus, der ohne jegliche Änderung der Kernkoordinaten auskommt [12]. Weitere Untersuchungen bestätigten das Vorhandensein des rein elektronischen Mechanismus, der durch die sogenannte Elektronenkorrelation und -relaxation (Vielteilcheneffekte) verursacht wird. Die Zeitskala für diesen rein elektronischen Mechanismus ist üblicherweise im Bereich von einigen wenigen Femtosekunden [13–16]. Dabei wurde die Einteilchen Greensfunktion benutzt, welche die Vielteilcheneffekte korrekt berücksichtigt [17–19].

Zur Unterscheidung der zwei Mechanismen, zum einen der “Hopping Mechanismus” und zum anderen der durch Vielteilcheneffekte, werden zwei Begriffe definiert. Der Mechanismus durch Vielteilcheneffekte wird *Ladungswanderung* genannt. Im Gegensatz dazu wird der klassische Mechanismus mit dem Begriff *Ladungstransfer* beschrieben. So wurde z.B. Ladungswanderung nach Ionisierung in der inneren Valenz bei Glycin [15] und N-methylacetamid [13] mit einer Zeitskala von 4 fs berechnet.

Neue experimentelle Möglichkeiten (Femtosekundenlaser) haben die Tür zu einer besseren zeitaufgelösten Messung von Ladungstransportphänomenen geöffnet. So wurden Pump-Probe-Experimente an einem Molekül, das der Aminosäure Phenylalanin ähnlich ist, durchgeführt. Es handelt sich dabei um das 2-Phenylethyl-N,N-dimethylamin (PENNA) [20,21]. Dieses Molekül hat zwei verschiedene funktionelle Gruppen, auf der einen Seite ein Phenylring und auf der Anderen eine Aminfunktion. Bei den erwähnten Experimenten wurde der Phenylring lokal mittels eines Pump-Pulses ionisiert. Ohne Probe-Puls fragmentierte das PENNA zu einem kationischen N-terminalen Fragment ($\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^+$) und einem $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ Radikal. Mittels des Probe-Pulses wurde ein anderer Zerfallskanal geöffnet. Durch zeitliche Verschiebung der zwei Pulse konnte eine Zeitskala für den Ladungstrans-

port und den Zerfall des Kations mit 80 ± 28 fs ermittelt werden [21]. Es wurden drei verschiedene Mechanismen zur Erklärung des Phänomens vorgeschlagen. Erstens durch innere Konversion (*engl.* internal conversion), zweitens durch eine konische Durchschneidung und drittens durch Ladungstransfer auf einer einzelnen elektronischen Fläche. In dieser Arbeit wird die Ladungswanderung dieses Moleküls berechnet. Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.1 vorgestellt und die Experimente im Licht der Berechnungen gedeutet.

Die in dieser Arbeit verwendete theoretische Methode (die Einteilchen-Greensfunktion) ist bereits zur Vorhersage eines Zerfallsmechanismus für Atom- und Molekülcluster nach Ionisierung der inneren Valenz erfolgreich angewandt worden. Der neue Mechanismus, genannt interatomarer (intermolekularer) coulombischer Zerfall (*engl.* interatomic (intermolecular) coulombic decay, ICD), wurde 1997 theoretisch vorhergesagt [22]. In den folgenden Jahren zeigten weitere theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet bei einer Vielzahl von Atom- und Molekülclustern nach Ionisierung der inneren Valenz den genannten Zerfallsmechanismus [23–26].

Dieser interatomare (intermolekulare) coulombische Zerfall wurde kürzlich durch mehrere experimentelle Studien bestätigt [27–31]. Dabei wurden hauptsächlich Neon- und Argon-Cluster untersucht. Es wurde gezeigt, dass ICD ein ultraschneller Zerfall ist und innerhalb weniger Femtosekunden stattfindet [29].

Alle bisherigen theoretischen Studien auf den Gebieten der Ladungswanderung durch Vielteilcheneffekte (inkl. ICD) berücksichtigen auf der sehr kurzen relevanten Zeitskala die Kerndynamik nicht. Will man größere Zeitskalen dieser Prozesse betrachten, wird es unerlässlich auch die Kerndynamik mit einzubeziehen. Ein erster Schritt ist durch die Entwicklung der zeitabhängigen Born-Oppenheimer Näherung gemacht [32, 33]. Es existiert zur Zeit keine numerische Implementierung der zeitabhängigen Born-Oppenheimer Näherung, so dass in dieser Arbeit nur die sehr kurze relevante Zeitskala ohne Kerndynamik berücksichtigt werden kann.

Bisher sind in der theoretischen Beschreibung der Ladungswanderung nur Moleküle mit Beteiligung der inneren Valenz gefunden worden [12, 13, 15, 16, 34, 35]. Ziel dieser Arbeit ist das Finden von Molekülen, bei denen Ladungswanderung nach Ionisierung der äußeren Valenz, speziell des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO), stattfindet. Hierzu wurde eine Vielzahl von Molekülen berechnet, von denen ein Großteil peptidähnlich ist. Nach der Beschreibung der theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 wird in Kapitel 3 auf das Auffinden von Molekülen mit Ladungswanderung in der äußeren Valenz eingegangen. In Kapitel 4 werden Ergebnisse der Ladungswanderung in der inneren Valenz peptidähnlicher Moleküle angeführt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 5.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Berechnung von Ladungswanderungsvorgängen in Molekülen. Die hier betrachtete Ladungswanderung findet nach der Ionisierung eines Moleküls statt, d.h. es wird das durch Entfernen eines Elektrons erzeugte Loch in seiner räumlichen und zeitlichen Ausdehnung verfolgt. In diesem Kapitel werden die notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt, die für die Berechnung und das Verständnis der Ladungswanderung nach Ionisierung notwendig sind. Die dafür verwendete theoretische Beschreibung der Ladungswanderung basiert auf der Berechnung des Ionisierungsspektrums eines Moleküls. Die übliche Methode zur Berechnung von Ionisierungsspektren besteht in der Lösung der Schrödingergleichung des Kations.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Massen von Elektronen m_e und Atomkernen m_k ($m_k/m_e \geq 1836$) kann die Schrödingergleichung in der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung in einen elektronischen und einen kern-dynamischen Anteil zerlegt werden [36]. Bildlich gesprochen folgen die Elektronen den Kernen “instantan”. Somit hängt die elektronische Schrödingergleichung nur parametrisch von den Positionen der Atomkerne ab.

Die in dieser Arbeit betrachtete Ladungswanderung ist ultraschnell, d.h. sie findet in wenigen Femtosekunden (fs) statt. Aus diesem Grund kann die Bewegung der Atomkerne vernachlässigt werden, d.h. die Born-Oppenheimer Näherung besitzt weite Gültigkeit und wird daher allgemein in dieser Arbeit verwendet. Es wird im Folgenden, soweit nichts anders angegeben, immer nur der elektronische Teil berechnet. In diesem Punkt unterscheidet sich die hier untersuchte Ladungswanderung von dem in der Literatur häufig beschriebenen Ladungstransfer grundlegend. Beim Ladungstransfer spielt die Kerndynamik eine entscheidende Rolle [4], z.B. bei konischen Durchschneidungen [37–40].

Im folgenden sei kurz auf die verwendeten Methoden eingegangen. Am Anfang jeder Rechnung steht das Auffinden einer Geometrie. Dies geschieht mit Standard-techniken der Quantenchemie, z.B. Kraftfeldmethoden, Dichtefunktionaltheorie

(DFT) oder Møller-Plesset-Störungstheorie [41], auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Das anschließende Vorgehen und die verwendeten Methoden zur numerischen Berechnung der Ladungswanderung werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.1 Die Hartree-Fock Methode und Koopmans-Theorem

Der Ausgangspunkt nahezu jeder *ab initio* Elektronenstrukturrechnung ist die Berechnung der Hartree-Fock-Wellenfunktion. Daher sei hier kurz auf diese Näherungsmethode eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung ist in Referenz [42] zu finden.

Grundlage zur Lösung eines quantenmechanischen Problems ist die Schrödingergleichung in ihrer allgemeinen zeitunabhängigen Form

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Das System wird durch den Hamiltonoperator \hat{H} bestimmt. Dadurch ergibt sich für ein definiertes System ein Satz von Energieeigenwerten E und Wellenfunktionen Ψ . Zur Beschreibung eines Moleküls mit N Elektronen und M Kernen lautet der elektronische Hamiltonoperator ¹

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

wobei ∇_i^2 der Laplaceoperator, Z_A die Kernladungszahl von Kern A , r_{iA} der Elektronen-Kern-Abstand und r_{ij} der Elektron-Elektron-Abstand sind. Der erste Term repräsentiert die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne und der dritte Term die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Schrödingergleichung ist für Systeme mit mehr als einem Elektron nicht analytisch lösbar, daher ist man gezwungen neben der bereits verwendeten Born-Oppenheimer-Näherung weitere Näherungen einzuführen.

¹In dieser Arbeit werden, soweit nicht anders angegeben, ausschließlich atomare Einheiten verwendet, d.h. $\hbar = e = m_e = 1$.

2.1.1 Die Hartree-Fock Methode

Die Hartree-Fock Methode ist eine solche Näherung. Sie beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem mittleren Feld aller anderen Elektronen. Um die Vielteilchenwellenfunktion des elektronischen Grundzustandes Ψ_0 darzustellen, benutzt man als Ansatz eine Slaterdeterminante eines Satzes von Eineteilchenwellenfunktionen, sog. *Orbitalen* ϕ . Der Ausdruck der Slaterdeterminante lautet

$$|\Phi_0\rangle = |\phi_1\phi_2 \dots \phi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

$|\Phi_0\rangle$ ist die Hartree-Fock-Wellenfunktion, dargestellt als Slaterdeterminante. Der Ausdruck $\phi_i(j)$ bedeutet, dass sich Elektron j in Orbital ϕ_i befindet. Dieser Ansatz ist notwendig, um das antisymmetrische Verhalten der fermionischen Elektronen zu beschreiben. Im Gegensatz zur exakten Wellenfunktion des neutralen Grundzustandes $|\Psi_0\rangle$ wird die Hartree-Fock Wellenfunktion also mit $|\Phi_0\rangle$ bezeichnet.

Die Orbitale ϕ_p sind Molekülorbitale. Diese Molekülorbitale sind Linearkombinationen von Atomorbitalen. Dieser Ansatz ist bekannt als *linear combination of atomic orbitals* oder kurz LCAO. Die Atomorbitale ähneln in der Form den exakten Lösungen des Wasserstoffatoms (s-, p-, d-, ... Atomorbitale).

Nach dem Variationsprinzip ist die beste Wellenfunktion jene mit der niedrigsten Energie des folgenden funktionalen Ausdrucks

$$E_0^{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.4)$$

Die Variationsparameter zur Lösung dieser Gleichung sind die Orbitale, aus denen sich die Slaterdeterminante zusammensetzt. Die aus diesem Ansatz folgende Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen für die einzelnen Orbitale sind

$$f(i)\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (2.5)$$

wobei $f(i)$ ein effektiver Einelektronenoperator (Fockoperator) ist, der aus dem gewählten Ansatz heraus die folgende Struktur hat

$$f(i) = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{h(i)} + \underbrace{\sum_{j \neq i}^N J_j(i) - K_j(i)}_{v^{HF}(i)}. \quad (2.6)$$

Der Fockoperator setzt sich demnach aus einem Einteilchenpotential $h(i)$ und dem Hartree-Fock-Potential $v^{HF}(i)$ zusammen. Der Einteilchenoperator $h(i)$ beschreibt die Wechselwirkung des i -ten Elektrons mit den Kernen $\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ und die kinetische Energie $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ dieses Elektrons. Das Hartree-Fock-Potential $v^{HF}(i)$ beschreibt die Wechselwirkung des i -ten Elektrons mit dem mittleren Feld aller anderen Elektronen. Dabei treten zwei Anteile auf:

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left(\int d2 \frac{\phi_j^*(2)\phi_j(2)}{r_{12}} \right) \phi_i(1), \quad (2.7)$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left(\int d2 \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} \right) \phi_j(1), \quad (2.8)$$

die Coulombwechselwirkung $J_j(i)$ und die Austauschwechselwirkung $K_j(i)$. Die Coulombwechselwirkung kann klassisch als Potential zwischen zwei geladenen Teilchen verstanden werden. Die Austauschwechselwirkung ist ein rein quantenmechanisches Phänomen und kann klassisch nicht verstanden werden. Es beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen aufgrund des Pauliprinzips.

Die Hartree-Fock-Gleichungen sind nicht linear und werden im allgemeinen iterativ gelöst, da der Fockoperator $f(i)$ von den Orbitalen ϕ_i und damit von der Lösung der Gleichung abhängt. Dieses iterative Verfahren, Lösen der Gleichung, dann Einsetzen der neuen Orbitale in den Fockoperator, erneutes Lösen der Gleichung, usw., wird bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt. Selbstkonsistenz bedeutet, dass sich die Orbitale und die Energie im letzten Schritt nicht mehr, oder fast nicht mehr, ändern. Daher nennt man dieses Verfahren auch "Self Consistent Field" (SCF). Der so erhaltene Satz an Orbitalen ϕ_i mit den Orbitalenergien ϵ_i sind die Hartree-Fock-Orbitale. Eine solche Rechnung wird in der Regel numerisch mit Hilfe von Quantenchemie-Programmpaketen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit kamen die Programmpakete TURBOMOLE [43], GAMESS-UK [44], Molcas [45] und Gaussian03 [46] zum Einsatz.

2.1.2 Koopmans-Theorem

Nach Lösung der Hartree-Fock Gleichungen hat man einen Satz von Eigenzuständen $\{\phi_i, i = 1, \dots, \infty\}$. Von diesen Eigenzuständen sind die ersten N mit

den niedrigsten Energien ϵ_i besetzte Orbitale, aus denen die Slaterdeterminante $|\Phi_0\rangle = |\phi_1\phi_2\dots\phi_N\rangle$ zusammengesetzt ist. Die übrigen nicht besetzten Orbitale werden *virtuelle* Orbitale genannt. In dieser Arbeit werden besetzte Orbitale mit den Buchstaben i, j, \dots , virtuelle Orbitale mit a, b, \dots indiziert. Beliebige Orbitale werden mit p, q, \dots indiziert.

Bildet man nun Zustände mit $N+1$ oder $N-1$ Elektronen und möchte die Ionisierungsenergien oder Elektronenaffinitäten bestimmen, so ist Koopmans-Theorem eine erste Näherung zur Lösung dieses Problems. Hierbei sind die Orbitale eingefroren (*engl.* frozen orbital), d.h. dass nach Entfernen (Ionisierung) oder Hinzufügen (Affinität) eines Elektrons die Orbitale unverändert bleiben. In dieser frozen orbital Näherung sind die Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten gerade die negativen Orbitalenergien, also $-\epsilon_i$ für Ionisierung und $-\epsilon_a$ für Elektronenaffinitäten. Die Elektronenrelaxation und -korrelation werden hierbei nicht berücksichtigt. Die Elektronenrelaxation, die die Reaktion der nun vorhandenen $N \pm 1$ Elektronen darstellt, kann in einer zweiten Hartree-Fock-Rechnung berücksichtigt werden. Die so erhaltenen Energien als Differenz der Gesamtenergien sind auch als Δ -SCF-Methode bekannt. Um die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen müsste man Post-Hartree-Fock-Methoden verwenden, von denen eine Auswahl in den folgenden Abschnitten dargestellt wird.

Betrachtet man nun den Ionisierungsfall ($N - 1$ Elektronen), so stellt man fest, dass sich in vielen Fällen die Elektronenrelaxation und -korrelation in etwa kompensieren und man vernünftige erste Näherungen für die Ionisierungsenergien erhält. Dies ist vor allem in der äußeren Valenz mit niedrigen Ionisierungsenergien üblicherweise der Fall. Im inneren Valenzbereich oder gar im kernnahen Bereich werden die Korrelationswechselwirkungen allerdings so stark, dass hier eine vernünftige Vorhersage nicht möglich ist. Es kommt also bei hohen Ionisierungsenergien schließlich zum Zusammenbruch des Molekülorbitalbildes (*engl.* breakdown of molecular orbital picture of ionization [47, 48]).

Um gute Werte für die Ionisierungsenergien zu erhalten, werden daher in dieser Arbeit Methoden verwendet, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Diese Methoden werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.2 Die Konfigurationswechselwirkung

Um über die HF-Näherung hinauszugehen, stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Die wohl bekannteste und elementarste ist die Konfigurationswechselwirkungsmethode (*engl.* configuration interaction, kurz CI). Die Grundlagen dieser Methode werden in diesem Abschnitt behandelt. Details finden sich in gängigen Lehrbüchern, z.B. [42].

Die Grundidee dieser Methode ist, dass man die Slaterdeterminante aus der

Hartree-Fock-Rechnung durch eine Linearkombination von vielen Slaterdeterminanten ersetzt. Diese vielen Slaterdeterminanten werden von der HF-Slaterdeterminante durch systematisches Vertauschen von besetzten und virtuellen HF-Orbitalen erhalten. Diese so erzeugten Slaterdeterminanten werden in einer Summe zu der nun neuen Wellenfunktion zusammengefügt:

$$|\Psi_0\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ i<j<k}} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots, \quad (2.9)$$

wobei die Koeffizienten c in der CI-Rechnung bestimmt werden. Es wird die Schreibweise $|\Phi_i^a\rangle := a_a^\dagger a_i |\Phi_0\rangle$, $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle := a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j |\Phi_0\rangle$ verwendet, wobei a_a^\dagger und a_i die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind. Das heißt, $|\Phi_i^a\rangle$ bedeutet eine einfache Anregung eines Elektrons von Orbital i in Orbital a ; die entsprechende Änderung in der Slaterdeterminante ist das Vertauschen von ϕ_i mit ϕ_a . Dies nennt man auch 1-Loch-1-Teilchen (*engl.* 1-hole-1-paricle; 1h1p) Konfiguration. Die zweifachen Anregungen $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ sind also 2-Loch-2-Teilchen (2h2p) Konfigurationen, etc.

Um zum Energieeigenwert der neuen CI-Wellenfunktion zu gelangen, minimiert man das resultierende Energiefunktional. Werden in der Entwicklung 2.9 alle möglichen Anregungsklassen berücksichtigt, so spricht man von “full CI” (FCI). FCI hat eine große Bedeutung als Referenzmethode, da man innerhalb der verwendeten Basis das exakte Ergebnis erhält. Extrapoliert man gegen einen unendlich großen Basissatz, so erhält man das exakte Ergebnis mit der Grundzustandsenergie E_0 .

Die Differenz aus FCI-Energie E_0 und HF-Energie E_0^{HF} bezeichnet man als Korrelationsenergie

$$E_{\text{kor}} = E_0 - E_0^{HF}. \quad (2.10)$$

Die FCI-Methode ist allerdings nur bei sehr kleinen Systemen praktisch anwendbar, da die Zahl der Konfigurationen mit steigender Zahl der Elektronen und Basisfunktionen überproportional steigt. Wenn man größere Systeme betrachten möchte, ist man daher gezwungen, die Entwicklung 2.9 abubrechen.

Die wichtigste Korrektur zum HF-Grundzustand ist die Klasse der Zweifachanregungen. Daher wird die Entwicklung oft nach dieser Anregungsklasse abgebrochen. Die resultierende Methode wird CISD (CI-singles-doubles) genannt. Diese Näherungsmethode mit abgebrochener Entwicklung hat jedoch den Nachteil, dass sie im Gegensatz zu HF und FCI nicht größenkonsistent ist. Beschreibt man zum Beispiel ein Monomer und ein nichtwechselwirkendes Dimer mit CISD, so ist die

Gesamtenergie des Dimers nicht gleich zweimal der Energie des Monomers. Die Ursache dieses Fehlverhaltens liegt darin, dass sich die beiden Teile des Dimers die Anregungsklassen “teilen” müssen.

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung lässt sich auch leicht abwandeln, um Ionisierungszustände zu berechnen. Dazu nimmt man als Ausgangspunkt eine 1-Loch (1h) Konfiguration

$$|\Phi_I\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\Phi}_i\rangle + \sum_{a,i < j} c_{aij} |\tilde{\Phi}_{ij}^a\rangle + \dots, \quad (2.11)$$

wobei $|\Phi_I\rangle$ die Wellenfunktion des exakten kationischen Zustands ist und $|\tilde{\Phi}_i\rangle = a_i |\Phi_0\rangle$ eine 1h-Konfiguration bezeichnet. Die Ionisierungsenergie ist gleich der Differenz des ionisierten Zustandes und des Grundzustandes. Dabei müssen der Grundzustand und der kationische Zustand mit vergleichbarer Genauigkeit berechnet werden, da sich die sonst gemachten Fehler addieren können.

2.3 Die Einteilchen Greensfunktion

Die Berechnung von Ionisierungsspektren mit Hilfe der Einteilchen Greensfunktion bietet konzeptionelle Vorteile gegenüber anderen Methoden (Δ -SCF, CI, ...) [49–52]. Diese Vorteile liegen darin, dass der Prozess der Ionisierung beschrieben wird, wobei die Ionisierungsenergie direkt erhalten werden. Desweiteren werden in einer einzelnen Rechnung *alle* ionischen (in dieser Arbeit kationischen) Zustände erhalten, dabei ist diese Methode im Gegensatz zu den abgebrochenen CI-Entwicklungen größenkonsistent. Aus diesem Grund wird nun die Einteilchen Greensfunktion eingeführt.

Die Einteilchen Greensfunktion ist das einfachste Mitglied in der Hierarchie der Greensfunktionen. Sie ist wie folgt definiert [49, 53]:

$$G(\vec{x}, t; \vec{x}', t') := \langle \Psi_0 | T[\Psi(\vec{x}, t)\Psi(\vec{x}', t')] | \Psi_0 \rangle, \quad (2.12)$$

wobei $|\Psi_0\rangle$ die exakte, normierte Grundzustandswellenfunktion des Moleküls ist, T den Wickischen Zeitordnungsoperator [49] bezeichnet und $\Psi(\vec{x}, t)$ den Feldoperator im Heisenberg-Bild

$$\Psi(\vec{x}, t) = e^{i\hat{H}t}\Psi(\vec{x})e^{-i\hat{H}t}. \quad (2.13)$$

In einer Einteilchenbasis $\phi_p, p = 1, 2, \dots, N$ (z.B. der Hartree-Fock-Orbitalbasis) hat der Feldoperator die Form

$$\Psi(\vec{x}) = \sum_p \phi_p(\vec{x}) a_p, \quad (2.14)$$

wobei a_p^\dagger und a_p die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Fermionen sind. Aus diesem Ansatz folgt die Greensfunktion in Matrixdarstellung

$$iG_{pq}(t, t') = \langle \Psi_0 | T[a_p(t) a_q^\dagger(t')] | \Psi_0 \rangle. \quad (2.15)$$

Führt man nun eine Fouriertransformation durch, so erhält man die energieabhängige Greensfunktion

$$G_{pq}(\omega) = \langle \Psi_0 | a_p(\omega + E_0 - \hat{H} + i\eta)^{-1} a_q^\dagger | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | a_q^\dagger(\omega - E_0 + \hat{H} - i\eta)^{-1} a_p | \Psi_0 \rangle, \quad (2.16)$$

wobei η eine infinitesimale positive Größe ist, die die Konvergenz der Fouriertransformation sicherstellt. Fügt man nun Einheitsoperatoren in Form von kompletten Sätzen an $(N \pm 1)$ -Teilchen Eigenzuständen $|\Psi_n^{N \pm 1}\rangle$ von \hat{H} mit den Eigenenergien $E_n^{N \pm 1}$ ein, so erhält man die Spektraldarstellung [53]

$$G_{pq}(\omega) = \underbrace{\sum_n \frac{\langle \Psi_0 | a_p | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | a_q^\dagger | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0) + i\eta}}_{G_{pq}^+(\omega)} + \underbrace{\sum_n \frac{\langle \Psi_0 | a_q^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | a_p | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_n^{N-1} - E_0) - i\eta}}_{G_{pq}^-(\omega)}. \quad (2.17)$$

Aus dieser Gleichung lassen sich nützliche Informationen über die Elektronen-anlagerung oder -streuung $G_{pq}^+(\omega)$ und den Ionisierungsprozess $G_{pq}^-(\omega)$ gewinnen. Die Ionisierungsenergien

$$I_n = E_n^{N-1} - E_0 \quad (2.18)$$

und die Elektronenaffinitäten

$$A_n = E_0 - E_n^{N+1} \quad (2.19)$$

können über die Positionen der Polstellen der Funktion $G_{pq}^{\pm}(\omega)$ bestimmt werden. Die entsprechenden Residuen sind das Produkt der entsprechenden Übergangsamplituden

$$\begin{aligned} x_p^{(n)} &:= \langle \Psi_n^{N-1} | a_p | \Psi_0 \rangle \\ y_p^{(n)} &:= \langle \Psi_n^{N+1} | a_p^\dagger | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \tag{2.20}$$

Diese Übergangsamplituden hängen direkt mit den spektralen Intensitäten zusammen. Eine detaillierte Diskussion zu den spektralen Intensitäten befindet sich in den Referenzen [50] und [48].

Ist die Einteilchen Greensfunktion eines N-Teilchensystems bekannt, so lassen sich daraus die relevanten Informationen und Eigenschaften berechnen. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Approximation der Einteilchen Greensfunktion, da sie analytisch nicht lösbar ist.

Näherungsmethoden der Einteilchen Greensfunktion

Um die Einteilchen Greensfunktion zu berechnen werden Näherungen benötigt. Eine sehr bekannte Näherungsmethode um Ionisierungsenergien im äußeren Valenzbereich zu berechnen ist die Außer-Valenz-Greensfunktionsmethode (*engl.* outer-valence greens function; OVGf) [50, 54]. Eine weitere sehr erfolgreiche Näherung ist die diagrammatische störungstheoretische Entwicklung der Greensfunktion. Dies führt zu einem Formalismus, der sich ADC nennt (*engl.* algebraic diagrammatic construction) [18]. Die ADC-Methode ist im Gegensatz zur abgebrochenen CI-Entwicklung größenkonsistent, was bei großen Molekülen eine wichtige Rolle spielt. Bei dieser Methode existieren zwei verschiedene Ansätze.

Der erste Ansatz geht über die sogenannte Dysongleichung und es wird anschließend die dynamische Selbstenergie in einer Störungsreihe entwickelt, dies ist das sogenannte Dyson-ADC [18]. Dieser Ansatz hat den Nachteil, dass der Ionisierungsblock und der Affinitätsblock nicht getrennt voneinander behandelt werden können. Um Ionisierungsenergien zu berechnen muss der üblicherweise sehr viel größere Affinitätsblock mitberechnet werden. Dies führt bei großen Molekülen sehr schnell zu sehr großen Matrizen, die numerisch nicht mehr handhabbar sind. Da in dieser Arbeit das Ionisierungsspektrum großer Moleküle berechnet wird, ist diese Methode nicht zum Einsatz gekommen und wird auch nicht weiter vorgestellt.

Beim zweiten Ansatz wird die Greensfunktion zuerst in den Ionisierungs- und Affinitätsteil zerlegt und anschließend störungstheoretisch [19] entwickelt. Dieses

Vorgehen, welches ohne die Dysongleichung auskommt, wird non-Dyson-ADC (nD-ADC) genannt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass zur Berechnung eines Ionisierungsspektrums der Affinitätsblock nicht mitberechnet werden muss und somit einen großen Vorteil im Speicherplatzbedarf gegenüber der Dyson-ADC Methode aufweist. Ein weiterer Vorteil ist der, dass man mit Hilfe der nD-ADC Methode die kationischen Ausgangszustände direkt propagieren kann, womit eine sonst notwendige Diagonalisierung umgangen werden kann. In dieser Arbeit wird daher die nD-ADC-Methode in dritter Ordnung Störungstheorie (nD-ADC(3)) zur Berechnung der Ionisierungsspektren verwendet.

2.4 Die Propagation von ionischen Zuständen und die Ladungstransferanalyse

Nach der Ionisierung eines Moleküls liegt ein kationischer Zustand $|\Phi_i\rangle$ vor. Ist dieser Zustand kein Eigenzustand $|\Phi_I\rangle$ des Kations, so wird sich die Wellenfunktion zeitlich verändern. Die Lochdichte des Kations ist gegeben durch [34]

$$Q(\vec{r}, t) := \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}, t) | \Psi_0 \rangle - \langle \Phi_i | \hat{\rho}(\vec{r}, t) | \Phi_i \rangle = \rho_0(\vec{r}) - \rho_i(\vec{r}, t), \quad (2.21)$$

wobei Ψ_0 der Grundzustand des neutralen Moleküls und $\hat{\rho}$ der lokale Dichteoperator sind. Der erste Term in Gleichung 2.21, ρ_0 , ist die zeitunabhängige Elektronendichte des neutralen Moleküls, der zweite Term, ρ_i , ist die zeitabhängige Elektronendichte des Kations.

Um die Lochdichte $Q(\vec{r}, t)$ zu erhalten existieren zwei Ansätze [15, 16]. Der erste Ansatz verfolgt die Strategie über die Berechnung der exakten kationischen Zustände, wobei man die Hamiltonmatrix (nD-ADC-Matrix) diagonalisiert [16]. Ein zweiter Ansatz propagiert direkt den kationischen Ausgangszustand, ohne die Hamiltonmatrix zu diagonalisieren. Diese Variante ist bei sehr großen Molekülen die einzig anwendbare Methode, da bei einer sehr großen Hamiltonmatrix die Diagonalisierung nahezu unmöglich ist [16]. An dieser Stelle wird kurz die in dieser Arbeit verwendete, direkte Propagation vorgestellt. Details sind in Ref. [15] zu finden.

Im Heisenbergbild wird der zeitabhängige Teil der Elektronendichte $\rho_i(\vec{r}, t)$ wie folgt dargestellt:

$$\rho_i(\vec{r}, t) = \langle \Phi_i | e^{i\hat{H}t} \hat{\rho}(\vec{r}, 0) e^{-i\hat{H}t} | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i(t) | \hat{\rho}(\vec{r}, 0) | \Phi_i(t) \rangle, \quad (2.22)$$

wobei $|\Phi_i(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t} |\Phi_i\rangle$ die direkte Propagation des Zustandes Φ_i ist.

In der Standarddarstellung einer allgemeinen Orbitalbasis $\phi_p(\vec{r})$, in der die Lochdichte mithilfe von Besetzungszahlen n_p dargestellt wird, ergibt sich die folgende Form für Gleichung 2.21.

$$Q(\vec{r}, t) = \sum_{p,q} \phi_p^*(\vec{r}) \phi_q(\vec{r}) N_{pq}(t), \quad (2.23)$$

wobei die Matrix $\mathbf{N}(t) = \{N_{pq}(t)\}$ mit den Elementen

$$N_{pq}(t) = \delta_{pq} \tilde{n}_p - \sum_{M,N} \langle \Phi_i(t) | \tilde{\Psi}_M \rangle \rho_{MN} \langle \tilde{\Psi}_N | \Phi_i(t) \rangle \quad (2.24)$$

die Lochdichtematrix ist. Der zweite Term der Gleichung 2.24 ergibt sich aus dem Einsetzen der “resolution of identity”, eines vollständigen Satzes von Eigenzuständen, in Gleichung 2.22. Die Matrix ρ_{MN} ist die Darstellung der Elektrodichte in dieser Basis.

Eine Diagonalisierung der Matrix $\mathbf{N}(t)$ für jeden festen Zeitpunkt t ergibt folgende Gleichung für die Lochdichte.

$$Q(\vec{r}, t) = \sum_p |\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)|^2 \tilde{n}_p(t), \quad (2.25)$$

wobei $\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)$ die natürlichen Ladungsorbitale (*engl.* natural charge orbitals) und $\tilde{n}_p(t)$ die entsprechenden Lochbesetzungszahlen (*engl.* occupation numbers) sind. Die Lochbesetzungszahl $\tilde{n}_p(t)$ enthält die Information, welcher Teil des erzeugten Lochs sich zur Zeit t in welchem natürlichen Ladungsorbital $\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)$ befindet. Da die Ladung eine Erhaltungsgröße ist, gilt zu jeder Zeit t , dass die Summe der Lochbesetzungszahlen eins ist: $\sum_p \tilde{n}_p(t) = 1$. Die zeitabhängigen natürlichen Ladungsorbitale $\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)$ dürfen nicht mit den stationären Hartree-Fock Orbitalen $\phi_p(\vec{r})$ verwechselt werden.

Wird die Ionisierung eines Moleküls durch plötzliche Entfernung eines Elektron aus einem Hartree-Fock-Orbital beschrieben, so ergibt sich die Anfangslochdichte aus dem Quadrat des Orbitals aus dem das Elektron entfernt wurde

$$Q(\vec{r}, 0) = |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.26)$$

dabei ist die Lochbesetzungszahl $\tilde{n}_i(0) = 1$ und alle anderen $\tilde{n}_i = 0$.

Dieses Vorgehen ist die sog. "sudden approximation". In dieser Arbeit werden alle ionischen Ausgangszustände nach dieser sudden approximation Methode erzeugt. Nur bei diesen Anfangsbedingungen ($t = 0$, sudden Approximation und Entfernung eines Elektrons aus einem HF-Orbital) sind die HF-Orbitale gleich den natürlichen Ladungsorbitalen. Zu allen anderen Zeiten t sind die natürlichen Ladungsorbitale dargestellt als Linearkombination von HF-Orbitalen.

In dieser Arbeit wird der kationische Ausgangszustand Φ_i überwiegend aus direkter Entfernung eines Elektrons aus einem einzelmem HF-Orbital erzeugt. Nur zu einem kleinen Teil wurde die Möglichkeit genutzt, den Ausgangszustand durch die Entfernung eines Elektrons aus einer Linearkombination mehrerer HF-Orbitale zu erzeugen. Durch die Möglichkeit, den Ausgangszustand durch eine Linearkombination von HF-Orbitalen zu erzeugen, ist praktisch jeder erdenkliche Ausgangszustand präparierbar.

2.5 Mechanismen der Ladungswanderung

Die Ergebnisse einer numerischen Rechnung, die die Effekte der Elektronenkorrelation beinhalten, sind im Allgemeinen schwer zu interpretieren, da viele Effekte gleichzeitig zu der Ladungswanderung beitragen. Dies erschwert die Analyse der numerischen Simulation der Ladungswanderung erheblich. Es ist daher hilfreich zunächst einige Spezialfälle zu untersuchen, in denen ein idealisiertes Verhalten vorhanden ist und der Mechanismus der Ladungswanderung durch einen einzigen Effekt dominiert wird. Die hier untersuchten Mechanismen weisen die Besonderheit auf, dass ein Großteil der Informationen bereits anhand der Formen und Positionen der Linien im Ionisierungsspektrum abgelesen werden kann. Es existiert eine direkte Beziehung zwischen dem Ionisierungsspektrum und der Ladungswanderung. Das Verständnis von Ionisierungsspektren ist also grundlegend für das Verständnis und die Interpretation von Ladungswanderungsvorgängen. Daher sei zuerst auf das typische Aussehen eines Ionisierungsspektrums eingegangen, bevor die einzelnen Mechanismen der Ladungswanderung erklärt werden. Für Details des idealisierten Ionisierungsspektrums und der einzelnen Mechanismen sei auf Refs. [34, 55] verwiesen.

2.5.1 Ein idealisiertes Ionisierungsspektrum

Die plötzliche Entfernung eines Elektrons aus einem Orbital eines Moleküls im Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ führt zu einem kationischen Zustand $a_i|\Psi_0\rangle$. Der Überlapp mit einem Eigenzustand des Kations $|I\rangle$ ist durch die *Übergangsamplitude* $x_I = \langle I|a_i\Psi_0\rangle$ gegeben. Das Quadrat der Übergangsamplitude $|x_I|^2$ – der *spektroskopische Faktor* – hängt direkt mit dem Wirkungsquerschnitt der entsprechenden Linien im Spektrum zusammen [47].

Legt man nun das Bild unabhängiger Teilchen zugrunde (z.B. Koopmans-Theorem), so ergibt sich ein triviales Ionisierungsspektrum. Es existiert genau eine Linie für jedes besetzte Orbital ϕ_i , die den i -ten kationischen Zustand mit einem spektroskopischen Faktor von 1 repräsentiert. Die Ionisierungsenergien dieser Linien entsprechen bei Koopmans-Theorem genau dem Negativen der Orbitalenergien ($-\epsilon_i$).

Da die Elektronen aber nicht unabhängig sind, muss deren Wechselwirkung berücksichtigt werden. Dazu wird ein kationischer Zustand in einer Reihe von Konfigurationen entwickelt (siehe Gleichung 2.11). In einer solchen Entwicklung sind die ersten Terme am bedeutendsten, dies sind die $1h$ -Konfigurationen ($a_i|\Phi_0\rangle$) und die $2h1p$ -Konfigurationen ($a_a^\dagger a_j a_k|\Phi_0\rangle$).

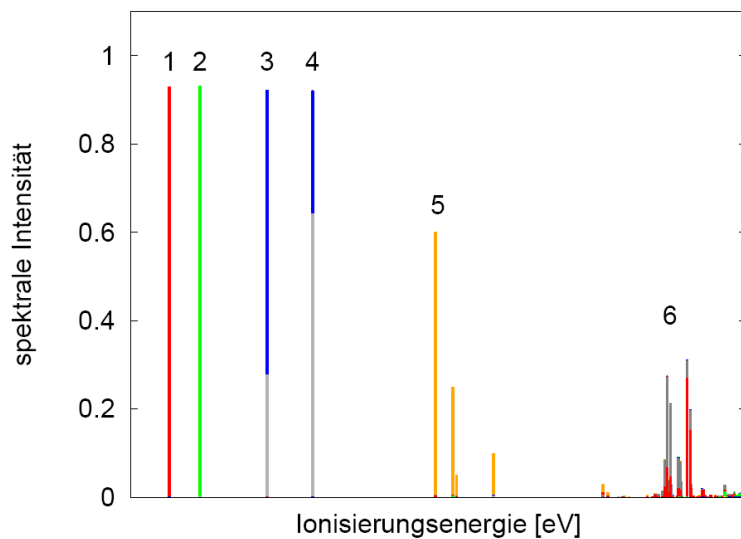


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines typischen Ionisierungsspektrums eines Moleküls. Jede vertikale Linie gehört zu einem kationischen Endzustand der zugehörigen Ionisierungsenergie. Bei niedrigen Energien sind die Linien der äußeren Valenz im Spektrum dominiert von einfachen $1h$ -Konfigurationen (1,2). In diesem Bereich kann auch Hole Mixing auftreten (3,4). Im Falle von Hole Mixing entsprechen zwei (oder mehrere) Linien im Spektrum der Superposition zweier (oder mehrerer) $1h$ -Konfigurationen. Bei höheren Ionisierungsenergien können Satelliten aufgrund der stärker werdenden Elektronenkorrelation neben ihren Hauptlinien auftreten (5). Diese Satelliten werden von $2h1p$ -Konfigurationen dominiert. Bei sehr hohen Energien im Bereich der inneren Valenz (6) sind die Hauptlinien von den Satelliten fast nicht mehr zu unterscheiden. Man spricht hier vom Zusammenbruch des Molekülorbitalbildes, was zu einem Quasikontinuum von vielen gleich starken Linien führt.

Kommen wir nun zum typischen Ionisierungsspektrum eines Moleküls, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Im äußeren Valenzbereich ist die Wechselwirkung der Elektronen relativ schwach, d.h. sie bewegen sich nur schwach korreliert. So

mit ist das Bild unabhängiger Teilchen eine recht gute Näherung zur exakten Lösung. Man erhält im Ionisierungsspektrum folglich Linien mit einer Intensität von fast 1 und einer Energie, die in etwa der negativen Orbitalenergie ($-\epsilon_i$) entspricht. Dabei spricht man von *Hauptlinien* (Linien 1-2), die einen großen Überlapp mit der 1h-Konfiguration haben. In der energetischen Region dieser Hauptlinien kann es passieren, dass ein Zustand nicht von einer 1h-Konfiguration bestimmt wird, sondern dass zwei oder mehr 1h-Konfigurationen diesen Zustand bestimmen. Dieses Verhalten nennt man *Hole Mixing* (Linien 3,4). Die Löcher sind in diesem Fall quasi "vermischt". Es treten immer zwei oder mehr kationische Zustände mit vergleichbaren Anteilen der verschiedenen 1h-Konfiguration auf. Im inneren Valenzbereich bewegen sich die Elektronen nicht mehr unabhängig voneinander, es muss folglich die Elektronenkorrelation mitberücksichtigt werden. Dabei spielen vor allem die 2h1p-Konfigurationen eine immer wichtigere Rolle, somit ist der Überlapp mit den 1h-Konfigurationen nicht mehr so stark gegeben und die Intensität der Linien nimmt ab. Dies führt zu sogenannten *Satelliten*, die eben von 2h1p-Konfigurationen dominiert werden und neben deren Hauptlinien auftreten (Linien 5). Im Spektrum kann man drei Arten von Satelliten unterscheiden [47]: *Relaxationssatelliten*, bei denen eines der beiden Lochorbitale mit dem der Hauptlinie übereinstimmt; *Korrelationssatelliten*, bei denen sich beide Lochorbitale von dem der Hauptlinie unterscheiden; und Satelliten, die durch Korrelationseffekte im Grundzustand des Moleküls auftreten. Bei noch höheren Ionisierungsenergien, also im innersten Valenzbereich bis zum Kernbereich, verschwinden die Hauptlinien fast vollständig. Das bedeutet, dass die Übergangsamplituden der Satelliten ähnlich stark werden wie die des Hauptzustandes. Dadurch ist es nicht mehr möglich die Hauptlinie von den Satellitenzuständen zu unterscheiden (Linien 6). Dieses Phänomen ist bekannt als *Zusammenbruch des Molekülorbitalbildes der Ionisierung* (engl. breakdown of the molecular orbital picture of ionization). In diesem Bereich gehen die Linien in ein Quasikontinuum über. Im Folgenden werden die einzelnen Mechanismen der Ladungswanderung anhand der Struktur des typischen Ionisierungsspektrums erläutert.

2.5.2 Idealisiertes Hole Mixing

Bevor der Fall des Hole Mixings diskutiert wird, sei kurz auf den Fall der Ionisierung eines Zustandes, der hauptsächlich von einer 1h-Konfiguration bestimmt wird, eingegangen ($|I\rangle \approx |\Phi_i\rangle = a_i|\Phi_0\rangle$). Die entsprechende Lochdichtematrix erhält die Form $N_{pq}(t) = \delta_{pi}\delta_{qi}$ für alle Zeiten t und die Lochdichte wird zu $Q(\vec{r}, t) = |\phi_i(\vec{r})|^2$. Die Ionisierung eines Orbitals der äußeren Valenz ϕ_i mit einem hauptsächlich 1h-Konfigurationsanteil führt somit zu keiner Ladungswanderung. Die Lochdichte entspricht zu jedem Zeitpunkt gerade der Dichte des entfernten Elektrons. Die Lochbesetzungszahl ist also zu jeder Zeit 1. Dies ist in Abbildung 2.2 als Linie *o* gekennzeichnet, es wurde eine schwach abfallen-

de Exponentialfunktion multipliziert, die das dissipative Verhalten durch andere Wechselwirkungen berücksichtigt. Also wird das erzeugte Loch an seinem Ort verharren, bis die Kerndynamik einsetzt und die Elektronen ein anderes Potential spüren.

Deutlich interessanter ist der Fall, wenn Hole Mixing auftritt. Wie oben bereits beschrieben ist der Fall des Hole Mixing der, dass zwei oder mehrere Zustände auftreten, die vergleichbare Beiträge von 1h-Konfigurationen besitzen, z.B. zwei Zustände mit vergleichbaren Beiträgen von $a_i|\Phi_0\rangle$ und $a_k|\Phi_0\rangle$ (Linien 3,4 in Abbildung 2.1). In einer CI-Entwicklung können die Zustände beschrieben werden durch

$$\begin{aligned} |I_{ik}\rangle &= a|\Phi_i\rangle + b|\Phi_k\rangle + \dots, \\ |I_{ki}\rangle &= b|\Phi_i\rangle - a|\Phi_k\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.27)$$

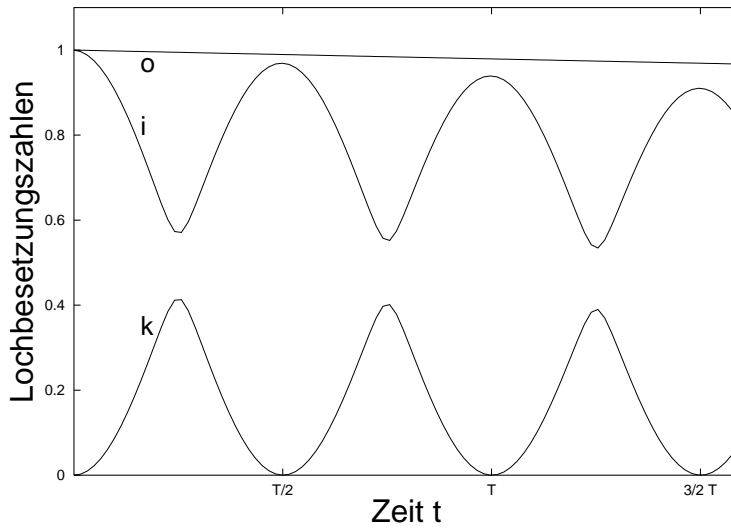


Abbildung 2.2: Zeitabhängigkeit der Lochbesetzungszahlen zweier Orbitale (i,k), die miteinander mischen (Hole Mixing) und eines äußeren Valenzorbitals (o), das kaum mit anderen Konfigurationen wechselwirkt. Wie erwartet, bleibt die Lochbesetzung des äußeren Valenzorbitals (o) bei "1". Im Falle des Hole Mixing "verliert" das ursprünglich ionisierte Orbital (i) seine Lochladung, welche in das andere am Hole Mixing beteiligte Orbital (k) übertragen wird. Um andere Wechselwirkungen zu berücksichtigen wurden alle Graphen mit einer schwach exponentiell abfallenden Funktion multipliziert.

In dem hier betrachteten Fall seien alle übrigen Beiträge vernachlässigbar klein, so dass $a^2 + b^2 \approx 1$ ist. Unter diesen Annahmen führt die Ionisierung von z.B. Orbital ϕ_i zu einer Wanderung der erzeugten Lochladung von Orbital ϕ_i in das beteiligte Orbital ϕ_k . Wie an den Linien i und k in Abbildung 2.2 zu sehen,

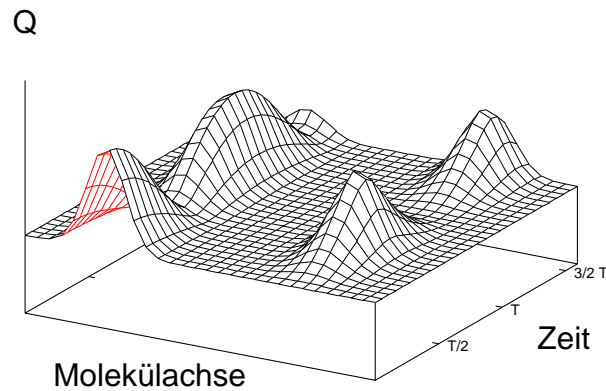


Abbildung 2.3: Dreidimensionale Darstellung der Ladungswanderung durch Hole Mixing, wobei sich die beiden am Hole Mixing beteiligten Orbitale an verschiedenen Seiten eines langen Kettenmoleküls befinden. Die Gesamtladung wurde dazu senkrecht zur Achse des Moleküls (z.B. z -Achse) aufintegriert und die resultierende Funktion $Q(z, t)$ dargestellt. Man erkennt die durch das Molekül oszillierende Lochladung.

ergibt sich eine Oszillation der Ladung. Aus der Energiedifferenz der kationischen Zustände im Spektrum ergibt sich die Zeitskala dieser Oszillation mit der Frequenz $T = \frac{2\pi}{\Delta E}$. Bei einer Energiedifferenz von ca 1 eV ist die Periode der Oszillation etwa 4 fs. Je kleiner der Energieabstand ΔE ist, desto größer ist die Periodendauer T . Zum Startzeitpunkt ($t = 0$) ist die Lochbesetzungszahl $\tilde{n}(t)$ des zeitabhängigen Ladungsorbitals $\tilde{\phi}_i$ gleich 1 und alle anderen Lochbesetzungszahlen sind gleich 0. Zum Zeitpunkt einer viertel Periode ($t = T/4$) ändern sich die Eigenschaften der natural charge orbitals. Das Ladungsorbital was anfänglich aus dem Hartree-Fock Orbital ϕ_i bestand, ändert nun sein Verhalten und wird immer mehr zu Hartree-Fock Orbital ϕ_k . Es findet also eine “Verbotene Kreuzung” zum Zeitpunkt $T/4$ statt. Zu diesem Zeitpunkt hat die Linie i ihr Minimum und die Linie k ihr Maximum. Im weiteren Verlauf der Zeit steigt die Lochbesetzungszahl des Ladungsorbitals $\tilde{\phi}_i$ (Linie i) wieder auf fast 1 zum Zeitpunkt $T/2$. Nun hat das Ladungsorbital aber nicht mehr die anfängliche räumliche Ausdehnung des Hartree-Fock Orbitals ϕ_i , sondern nahezu die des Hartree-Fock Orbitals ϕ_k . Anschließend kehrt sich der Vorgang um und zum Zeitpunkt T ist nahezu der Ausgangszustand erreicht. Dieser Ausgangszustand wird aber nie wirklich erreicht, da andere Wechselwirkungen außerhalb dieses einfachen Beispiels eine Rolle spielen. Dies ist in Abbildung 2.2 durch das Multiplizieren mit einer schwach abfallenden Exponentialfunktion realisiert.

Sind die beiden beteiligten Hartree-Fock-Orbitale ϕ_i und ϕ_k räumlich voneinander

getrennt, so wandert die Ladung durch den Raum, ohne dass die Ladung in dem dazwischen liegenden Raum auftritt. Dies ist sehr gut in Abbildung 2.3 zu sehen, wo die Ladung nach $T/2$ von der linken Seite des Modellmoleküls zur rechten Seite “gewandert” ist. In Abbildung 2.3 ist die Lochdichte $Q(z, t)$ in Abhängigkeit von der Molekülachse und der Zeit t angegeben. Die Größe $Q(z, t)$ erhält man durch Integration von $Q(\vec{r}, t)$ über die zwei verbliebenen Achsen x und y . In dieser Darstellung ist die Oszillation der Ladung zwischen den beiden Seiten sehr schön zu erkennen.

2.5.3 Dominanter Satellit

Neben dem eben dargestellten Mechanismus des Hole Mixings gibt es vor allem im inneren Valenzbereich das häufige Auftreten von dominanten Satelliten (Abbildung 2.1 Linien 5). Diese Zustände sind Satellitenzustände, die neben einer ausgeprägten 1h-Konfiguration (zu sehen als Hauptlinie) einige 2h1p-Konfigurationen haben. Im folgenden Beispiel sei nur ein einziger Korrelationsatellit neben der Hauptlinie berücksichtigt, d.h. die beiden Lochorbitale des Satelliten unterscheiden sich von dem Lochorbital des Hauptzustandes. Die beiden berücksichtigten Zustände können in einer CI-Entwicklung wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} |I_m\rangle &= a|\Phi_i\rangle + b|\Phi_{ajk}\rangle, \\ |I_s\rangle &= b|\Phi_i\rangle - a|\Phi_{ajk}\rangle, \end{aligned} \quad (2.28)$$

wobei $|\Phi_{ajk}\rangle = a_a^\dagger a_j a_k |\Phi_0\rangle$ und $a^2 + b^2 = 1$. Mit diesem Ansatz und dem Hartree-Fock Orbital ϕ_i als Ausgangslochorbital erhält man die in Abbildung 2.4 dargestellte zeitliche Entwicklung der Lochbesetzungszahlen. Direkt nach der Ionisierung, also zum Zeitpunkt $t = 0$, hat nur das Ladungsorbital $\tilde{\phi}_i$ eine Besetzung von 1 (Linie i), alle anderen Orbitale haben eine Besetzung von 0 (Linien j, k, a). Mit fortschreitender Zeit sinkt die Lochbesetzungszahl des Orbitals $\tilde{\phi}_i$ und des Orbitals $\tilde{\phi}_a$. Die dann negative Lochbesetzungszahl von $\tilde{\phi}_a$ bedeutet, dass negative Ladung (Elektronen) in dieses virtuelle Orbital gelangt. Die Lochbesetzungszahlen der Orbitale $\tilde{\phi}_j$ und $\tilde{\phi}_k$ steigen gleichzeitig. Also wandert Lochladung von den Orbitalen $\tilde{\phi}_i$ und $\tilde{\phi}_a$ in die Orbitale $\tilde{\phi}_j$ und $\tilde{\phi}_k$. Dieser Prozess kehrt sich nach halben Periodendauer ($T/2$) um und man gelangt wieder nach einer ganzen Periode (T) zum Ausgangszustand. Dieser Ausgangszustand wird aber nur in diesem idealisierten Modell erreicht, durch die Beteiligung vieler verschiedener Konfigurationen an den kationischen Zuständen erhält man nie das modellhafte Bild. Man kann diesen Mechanismus auch so verstehen, dass neben der Oszillation, die auch beim Hole Mixing auftritt, eine zusätzliche Anregung eines Elektrons stattfindet.

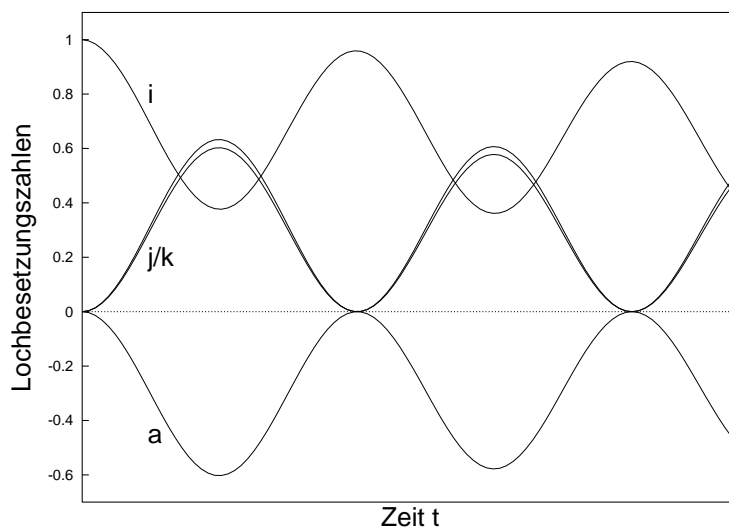


Abbildung 2.4: Die Zeitabhängigkeit der Lochbesetzungszahlen im Falle eines dominanten Korrelationsatelliten. Das ursprünglich erzeugte Loch (i) “verliert” seine Lochladung an die Orbitale j und k . Gleichzeitig findet eine Anregung von den besetzten Orbitalen j und k in das virtuelle Orbital a statt. Die negative Lochbesetzung des Orbitals $\tilde{\phi}_a$ bedeutet, dass dieses Orbital mit einem Elektron gefüllt wird. Um andere Wechselwirkungen zu berücksichtigen, wurden alle Graphen mit einer schwach exponentiell abfallenden Funktion multipliziert. Zur Veranschaulichung wurden die beiden normalerweise entarteten Graphen von $\tilde{n}_j(t)$ und $\tilde{n}_k(t)$ leicht verändert, sodass man sie als zwei verschiedene Lochbesetzungen erkennen kann.

Analog zum Fall des Hole Mixings ist es auch hier möglich, dass die räumliche Oszillation durch das gesamte Molekül geht. Dies hängt direkt von den räumlichen Verteilungen der beteiligten Hartree-Fock Orbitale ϕ_i , ϕ_j , ϕ_k und ϕ_a ab.

Im Gegensatz zum Hole Mixing müssen die beteiligten vier Orbitale nicht der selben irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls angehören. Es muss nur die $2h1p$ -Konfiguration $|\Phi_{ajk}\rangle$ zur gleichen Symmetriegruppe gehören wie $|\Phi_i\rangle$. Es wäre z.B. möglich, dass die Orbitale ϕ_i und ϕ_j σ -Orbitale sind, während ϕ_k und ϕ_a π -Orbitale sind. In diesem Fall würde eine Ionisierung des σ -Orbitals ϕ_i eine $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung nach sich ziehen, während das ursprüngliche Loch von ϕ_i nach ϕ_j “wandert”.

An dieser Stelle sein nochmal darauf hingewiesen, dass es sich bei diesem idealisierten Beispiel um einen Korrelationsatelliten handelt. Ein realistischer Fall unter Beteiligung eines Relaxationsatelliten findet sich in dieser Arbeit in Kap. 3.5. Ein Relaxationsatellit zeichnet sich dadurch aus, dass das Lochorbital des Hauptzustandes in der $2h1p$ -Konfiguration des Satellitenzustandes zu finden ist.

2.5.4 Zusammenbruch des MO-Bildes

Der letzte allgemeine Mechanismus ist der aufgrund des Zusammenbruchs des MO-Bildes (breakdown of the molecular orbital picture of ionization), der bekanntlich in der inneren Valenz auftritt [47, 48]. Dieser Zusammenbruch kann im Ionisierungsspektrum leicht als eine sehr große Anzahl von dichten Linien mit vergleichbaren, kleinen Anteilen von 1-h Konfigurationen erkannt werden (siehe Abbildung 2.1 Linien 6). Diese Art von Ladungswanderung spielt im weiteren Verlauf dieser Arbeit keine große Rolle und soll hier nur am Rande erwähnt werden.

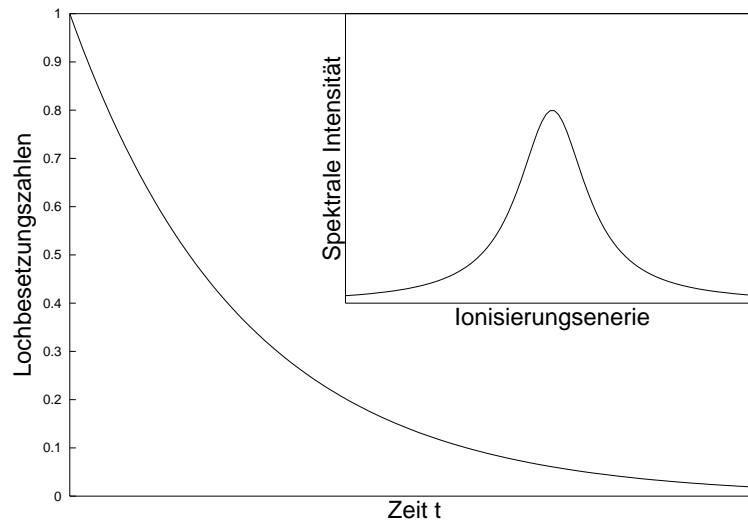


Abbildung 2.5: Lochbesetzungszahl nach einer Ionisierung aus einem Orbital der inneren Valenz. Für ein kontinuierliches Lorentzprofil im Ionisierungsspektrum ergibt sich für die Lochbesetzung $\tilde{n}_i(t)$ des ursprünglich ionisierten Orbitals ein exponentieller Abfall.

Nach der Ionisierung eines Hartree-Fock Orbitals in diesem inneren Valenzbereich ergibt sich ein exponentieller Abfall der Lochbesetzungszahl des betreffenden Orbitals. Die Ladung “verteilt” sich quasi auf alle übrigen beteiligten Orbitale. Somit ist nach einer gewissen Zeitdauer eine große Anzahl von Orbitalen mit einem geringen Anteil des anfangs erzeugten Lochs vorhanden. In Abbildung 2.5 ist nur der exponentielle Abfall des ursprünglich ionisierten Orbitals dargestellt. Dieser exponentielle Abfall ergibt sich bei einem Lorentzprofil im Ionisierungsspektrum, was ebenfalls in Abbildung 2.5 dargestellt ist.

Es kann passieren, dass bei diesen hohen Ionisierungsenergien die Energie ausreicht, um eine Doppelionisierung herbeizuführen. In diesem Fall wäre es möglich, das “herauswandernde” Elektron zeitaufgelöst zu beschreiben. Dies wurde bereits an einem Beispiel für ein Neon-Argon-Dimer durchgeführt [26].

Kapitel 3

Ladungswanderung im äußeren Valenzbereich

Die bisherigen Arbeiten über Ladungswanderung handelten alle von der Ionisierung eines Innervalenzorbitals und der darauf folgenden Ladungswanderung [13–16, 34, 35]. Es wurde noch kein System gefunden, bei dem Ladungswanderung nach Ionisierung in der äußeren Valenz auftritt.

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es Moleküle zu finden, in denen Ladungswanderung nach Ionisierung eines äußeren Valenzorbitals stattfindet. Auf dem Weg zu diesem Ziel ist die Ladungswanderung von vielen Molekülen berechnet worden. Ein Großteil dieser Moleküle zeigt allerdings ebenfalls nur Ladungswanderung nach Ionisierung der inneren Valenz. Einige exemplarische Beispiele sind in Kapitel 4 dargestellt.

Der Durchbruch zum Auffinden einer Ladungswanderung nach Ionisierung der äußeren Valenz kam bei der Untersuchung eines Modellmoleküls, bei dem ein Ladungstransfer gemessen wurde [20, 21, 56]. Dieses Modellmolekül hat eine ähnliche Struktur wie die Aminosäuren Phenylalanin (Phe) und Tyrosin (Tyr). Das gemeinsame Merkmal ist ein Phenylring, der mit einer Brücke von zwei gesättigten Kohlenstoffatomen an eine Aminofunktion gebunden ist. Als Modellmolekül wurde 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamin (PENNA) gewählt. Dieses Modellmolekül kann als erste Annäherung an Oligopeptide (wie z.B. Ala-Ala-Ala-Try) von der Chromophorseite aus gesehen werden.

In diesem Kapitel werden neben dem PENNA Derivate dieses Moleküls behandelt, in denen der Benzolring durch kleine chromophore Gruppen ersetzt wird. Das Ziel der Substitution ist die Vergleichbarkeit ähnlicher Systeme. Des Weiteren wird auch der Einfluss der Kerngeometrie auf das Verhalten des Ionisierungsspektrums und der Ladungswanderung untersucht.

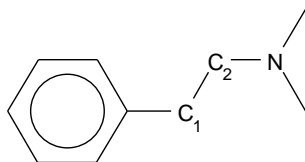
Mit diesen Ergebnissen wird anschließend versucht, die Systemgröße zu erweitern und eine Aminosäure an ein Chromophor zu binden. Dies geschieht mit dem sel-

ben Bindungsmuster wie in einem Dipeptid, das die oben erwähnten Aminosäuren Phe oder Tyr auf der Chromophorseite und eine der einfachsten Aminosäuren, Glycin (Gly) und Alanin (Ala), als zweite Aminosäure hat. Dieser Schritt ist nach der ersten Annäherung mit dem PENNA die zweite Annäherung an relevante Peptidsysteme.

In einem weiteren Ansatz wird nach anderen Mechanismen der Ladungswanderung gesucht. Deswegen wird in der Literatur nach bekannten Ionisierungsspektren mit Satellitenzuständen in der äußeren Valenz gesucht. Diese werden gefunden und ebenfalls anhand einiger Beispiele untersucht. Für alle Rechnungen der Ladungswanderung im äußeren Valenzbereich der Standard DZ-Basisatz verwendet [57]. Aufgrund der Größe der Moleküle ist es nicht möglich einen größeren Basisatz zu verwenden. Im Anhang (B) wird gezeigt, dass der DZ-Basisatz für die hier beschriebenen Fälle vollkommen ausreichend ist.

3.1 Ultraschnelle Ladungswanderung beim Molekül 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamin

Wie eingangs erwähnt, wurde das Molekül 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamin (PENNA) bereits experimentell auf Ladungstransfer untersucht [20, 21]. Bei diesen Experimenten wurde lokal am Phenylring ionisiert und man fand einen Ladungstransfer mit einer Zeitdauer von 80 ± 28 fs vom Chromophor zum Stickstoff mit einhergehendem Bindungsbruch der C_1 - C_2 Brücke (siehe Skizze) [21]. Diese Zeitskala muss als eine obere Grenze der Dauer des Ladungstransfers betrachtet werden. Eine weitere Studie legt eine Zeitdauer von mindestens 1 fs für den elektronischen Prozess fest [56]. Diese beiden Experimente mit unterschiedlichen Zeitskalen zeigen bereits die Schwierigkeit der Analyse des Ladungstransfers.



Obwohl die experimentellen Ergebnisse erwähnt wurden, ist die in dieser Arbeit verwendete theoretische Methode nicht in der Lage ein spezifisches Experiment zu simulieren. Dies scheitert bereits bei den Anfangsbedingungen. Im Experiment benötigt das herausgeschlagene Elektron eine gewisse Zeit, um nicht mehr mit dem Molekül wechselzuwirken. Dies berücksichtigt das hier verwendete theoretische Modell, das mit der plötzlichen Entfernung eines Elektrons arbeitet, nicht. Der Vorteil eines solchen Vorgehens ist die Unabhängigkeit von den experimentellen Bedingungen zur Ionisierung. Ein weiterer Unterschied ist der, dass in der theoretischen Methode die Kerngeometrie fixiert ist und somit nur eine sehr kurze physikalisch relevante Zeitskala (einige fs) analysiert werden kann. Es ist also mit dieser Methode nicht möglich den Bindungsbruch zu simulieren. Es kann aber sehr wohl ein Hinweis auf einen möglichen Mechanismus des Ladungstransfers während des Bindungsbruchs gegeben werden.

Moleküldynamiksimulationen des Kations auf DFT-level (BP86/SV(P)) mit der Startgeometrie des neutralen Grundzustands zeigen eine Aufweitung der C_1 - C_2 -Bindung um 5 pm in den ersten 5 fs an. Im Verlauf der Moleküldynamik ist in einer Dauer von ca. 250 fs kein Bindungsbruch der C_1 - C_2 -Bindung zu beobachten. Die Länge dieser Bindung variiert jedoch von 145 bis 170 pm bei einer Grundzustandslänge von 151 pm Aufweitung im Verhältnis zur Länge der Grundzustandsgeometrie. Diese Bindung ist genau jene, die im Experiment bricht [20, 21]. Zur Analyse der Elektronendynamik während des Bindungsbruchs wird das Molekül PENNA in seiner Grundzustandsgeometrie sowie in einer Reihe von Geometrien mit verlängerter C_1 - C_2 -Bindung untersucht. Es wird das Ionisierungsspektrum

des Grundzustandes und die Ladungswanderung nach Ionisierung am Benzolring bei jeder Geometrie der betrachteten Reihe analysiert. Dieser Teil der Arbeit ist bereits publiziert [58].

3.1.1 Das Ionisierungsspektrum

Um den grundlegenden Mechanismus der Elektronendynamik besser zu verstehen wird zuerst das Ionisierungsspektrum der äußeren Valenz analysiert. In Abbildung 3.1a sind die Ionisierungsenergien, die per Hartree-Fock (HF) Rechnung und Koopmans-Theorem erhalten werden, zusammen mit den entsprechenden Orbitalen dargestellt. Darunter, in Abbildung 3.1b, ist das Ionisierungsspektrum, das mit der Greensfunktionsmethode (GF) nD-ADC(3) erhalten wird, gezeigt. Die Höhe der Linien entspricht der Intensität des jeweiligen kationischen Zustands und steht, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, in direktem Zusammenhang mit der spektralen Intensität aus entsprechenden Experimenten. Die Farben der Linien im Spektrum zeigen die Beiträge der 1h-Konfigurationen, die aus einer Entfernung eines Elektrons aus dem entsprechenden HF-Orbital aus 3.1a resultiert. Die blaue Linie im Spektrum repräsentiert also den 1h-Konfigurationsanteil vom Stickstoff-lone-pair. Im Bild von HF-Koopmans-Theorem resultieren die ersten beiden kationischen Zustände (8.9 eV und 9.2 eV) aus der Ionisierung eines HF-Orbitals an der Chromophorseite des Moleküls. Der dritte kationische Zustand (9.6 eV) entspricht einer 1h-Konfiguration des Stickstoff-lone-pair-Orbitals. Die Intensität der kationischen Zustände ist bei Koopmans-Theorem per Definition gleich 1.

Der erste kationische Zustand (hauptsächlich blaue Linie in Abbildung 3.1 b) mit einer Ionisierungsenergie von 8.0 eV ist eindeutig ein Zustand mit der Hauptkonfiguration eines Lochs auf dem Stickstoff (vgl. blaue Linie und entsprechendes Orbital in Abbildung 3.1 a). Der zweite (8.5 eV) und dritte (8.8 eV) kationische Zustand besteht hauptsächlich aus 1h-Konfigurationen, wobei das Elektron aus den π -Orbitalen des Chromophors entfernt wurde. Diese drei Zustände sind sehr gut von den weiteren kationischen Zuständen separiert. Der vierte Zustand (hier nicht gezeigt) hat eine Ionisierungsenergie von 11.4 eV.

Wie im Spektrum gut zu beobachten ist, sind die drei kationischen Zustände gemischt, d.h. jeder Zustand hat 1h-Konfigurationsbeiträge von jedem der drei äußeren HF-Orbitale. Dies führt zu dem durch *Hole Mixing* verursachten Ladungswanderungsmechanismus (siehe Kapitel 2.5.2). Dabei oszilliert die Ladung zwischen den beteiligten Orbitalen. Je stärker die Mischung der Zustände, desto effizienter wird die Ladungswanderung zwischen den beteiligten Orbitalen.

Hier sei am Rande bemerkt, dass die HF-Rechnung eine andere Ordnung der kationischen Zustände vorhersagt als die GF-Rechnung oder experimentelle Daten nahe legen [59]. Das Molekül PENNA ist ein Beispiel für den Zusammenbruch

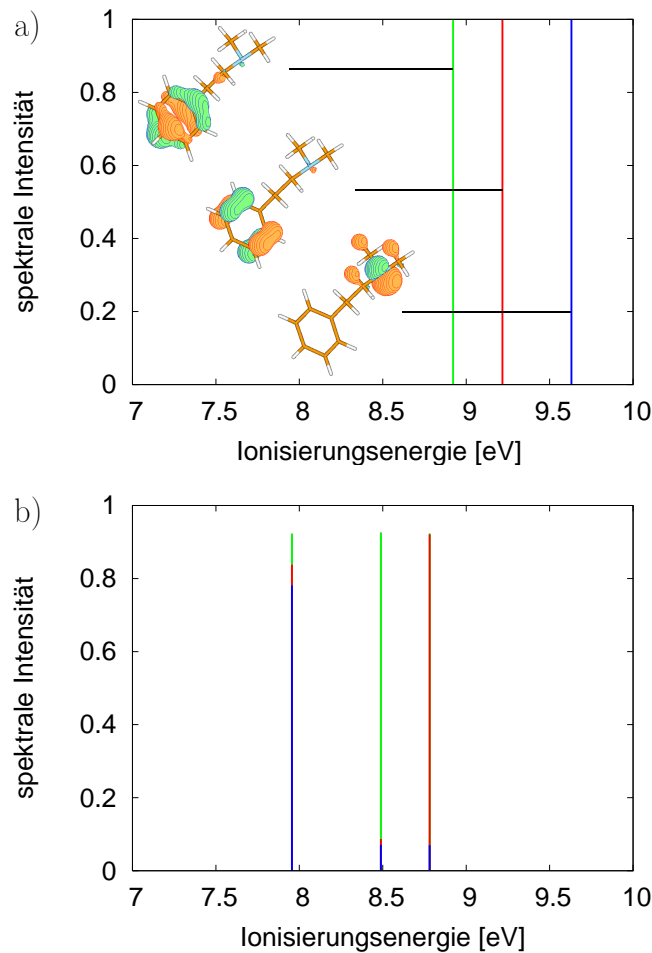


Abbildung 3.1: Das Ionisierungsspektrum des Moleküls PENNA. (a) Ergebnis von Hartree-Fock (HF)-Koopmans-Theorem. (b) Ergebnis der Greensfunktionsmethode (GF). Die entsprechenden HF-Orbitale sind ebenfalls in (a) abgebildet. Die Farben der Linien im Spektrum zeigen die Beiträge der entsprechenden 1h-Konfigurationen.

von Koopmans-Theorem. Dabei sind Relaxations- und Korrelationseffekte bereits im äußeren Valenzbereich hinreichend stark, um die Reihenfolge der Ionisierungsenergien zu vertauschen.

3.1.2 Die Ladungswanderung nach Ionisierung

Um zu sehen, wie sich die Ladung nach der Ionisierung am Benzolring verhält, wurde die Lochdichte $Q(\vec{r}, t)$ berechnet. Der Ausgangszustand wurde durch plötzliches Entfernen eines Elektrons aus dem höchsten besetzten HF-Orbital (HOMO) erzeugt (das oberste Orbital in Abbildung 3.1a). Zur Analyse der Elektronendy-

namik nach der Ionisierung, ist es sinnvoll die Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}_p(t)$ und die entsprechenden natürlichen Ladungorbitale $\tilde{\phi}_p(\vec{r}, t)$, wie in Gleichung 2.25 definiert, zu betrachten. Die Lochbesetzungszahlen in den ersten 10 fs nach der Ionisierung des Chromophors in PENNA, sowohl bei der Grundzustandsgeometrie als auch mit einer um 20 pm verlängerten C₁-C₂-Bindung, sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die fünf betragsstärksten Lochbesetzungszahlen illustriert. Zum Startzeitpunkt $t = 0$ sind alle Lochbesetzungszahlen gleich Null außer derjenigen, die die gesamte Lochladung trägt.

In dem Molekül mit der Grundzustandsgeometrie sind nach ca. 2 fs nahezu 20 % der anfänglichen Ladung in andere natürliche Ladungorbitale transferiert worden, dies ist in der obersten Kurve von Abbildung 3.2a erkennbar. Nach diesem Zeitpunkt kehrt sich der Prozess um und die Ladung fließt zurück in das ursprüngliche Ladungorbital, welches nach 4 fs wieder mehr als 90 % der Lochladung beinhaltet. Dieser Vorgang bedeutet allerdings nicht, dass die räumliche Ladungsverteilung nach 4 fs genauso wie zu Beginn des Prozesses ist, da sich die natürlichen Ladungorbitale mit der Zeit verändern. Nur zum Zeitpunkt $t = 0$ stimmen diese Ladungorbitale mit den entsprechenden HF-Orbitalen überein. Anschließend sind sie eine Linearkombination dieser HF-Orbitale. Die Veränderung des natürlichen Ladungorbitals, welches zu Beginn die Besetzungszahl eins hatte, ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass nach 2 fs die Wanderung der Ladung zum Stickstoff weiter geht und erst nach 4 fs ein Maximum aufweist. Nach diesen 4 fs kehrt sich der Prozess um und die Ladung beginnt wieder zum Chromophor zurückzuwandern. Obwohl dieser Prozess scheinbar perfekte Oszillationen der Ladung mit einer Periodendauer von 8 fs verursacht, führt die Beteiligung vieler kationischer Zustände zu Dissipationseffekten. Somit kehrt die Ladung nach 8 fs nicht exakt in ihren Ausgangszustand zurück.

Bei einer verlängerten C₁-C₂-Bindung ist der Prozess viel ausgeprägter. Die in der Abbildung 3.2b mit i und j markierten Linien entsprechen den wichtigsten beteiligten natürlichen Ladungorbitalen $\tilde{\phi}_i$ und $\tilde{\phi}_j$. Die Lochbesetzungszahl des anfangs ionisierten Orbitals $\tilde{\phi}_i$ fällt nach nur 2 fs von 1 auf ca. 0.6 ab. Etwa zu dieser Zeit findet eine verbotene Kreuzung (*engl.* avoided crossing) mit dem Ladungorbital $\tilde{\phi}_j$ statt und die Eigenschaften der Orbitale tauschen. Nach diesen ersten 2 fs steigt die Lochbesetzungszahl von $\tilde{\phi}_i$ wieder auf ca. 0.9. Da $\tilde{\phi}_i$ zu Beginn des Prozesses das Orbital am Chromophor darstellt und $\tilde{\phi}_j$ das Orbital am Stickstoff, die im Laufe der Elektronendynamik ihre Eigenschaften ändern, findet eine Ladungswanderung vom Chromophor zum Stickstoff statt. Diese Änderung der Eigenschaften sind in Abbildung 3.3b, wo das natürliche Ladungorbital $\tilde{\phi}_i$ dargestellt ist, sehr gut zu erkennen.

In Abbildung 3.4 ist die Lochdichte $Q(z, t)$ aufgetragen. Diese Größe erhält man durch Integration von $Q(\vec{r}, t)$ über die beiden Achsen x und y . Die z -Achse wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft, diese Achse wird als "Molekülachse" bezeichnet. Die relativen Positio-

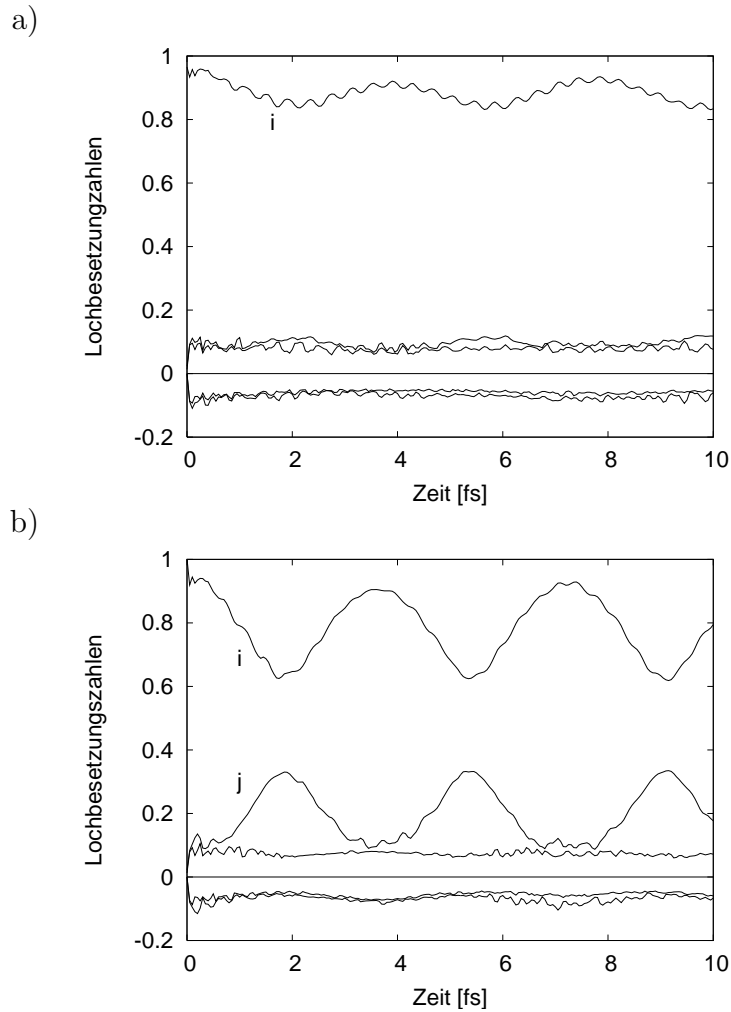


Abbildung 3.2: Die Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}(t)$ als Funktion der Zeit für die ersten 10 fs nach plötzlichem Entfernen eines Elektrons aus einem Chromophororbital (HF-HOMO; vgl. Abbildung 3.1 a). a) PENNA in der Grundzustandsgeometrie, b) PENNA mit einer um 20 pm verlängerten C_1 - C_2 -Bindung. Die mit "i" markierten Linien entsprechen den Lochbesetzungszahlen des jeweils ionisierten natürlichen Ladungsorbitals (vgl. Abbildung 3.3). Die mit "j" markierte Linie ist dem an der Ladungswanderung beteiligten natürlichen Ladungsorbital zugeordnet. Die jeweils fünf wichtigsten Besetzungszahlen sind gezeigt. Zur Zeit $t = 0$ sind alle Lochbesetzungszahlen gleich Null außer der zum ionisierten Chromophor gehörigen.

nen der einzelnen Atome entlang der z -Achse sind angedeutet. Abbildung 3.4a zeigt die Entwicklung der berechneten Lochdichte bei Verwendung der neutralen Grundzustandsgeometrie des Moleküls PENNA. Zur Zeit $t = 0$ ist die Ladung auf dem Benzolring lokalisiert. Nach nur 4 fs ist ein Teil dieser Lochladung zum Stickstoff gewandert (der kleine Hügel auf der rechten Seite der Oberfläche). An-

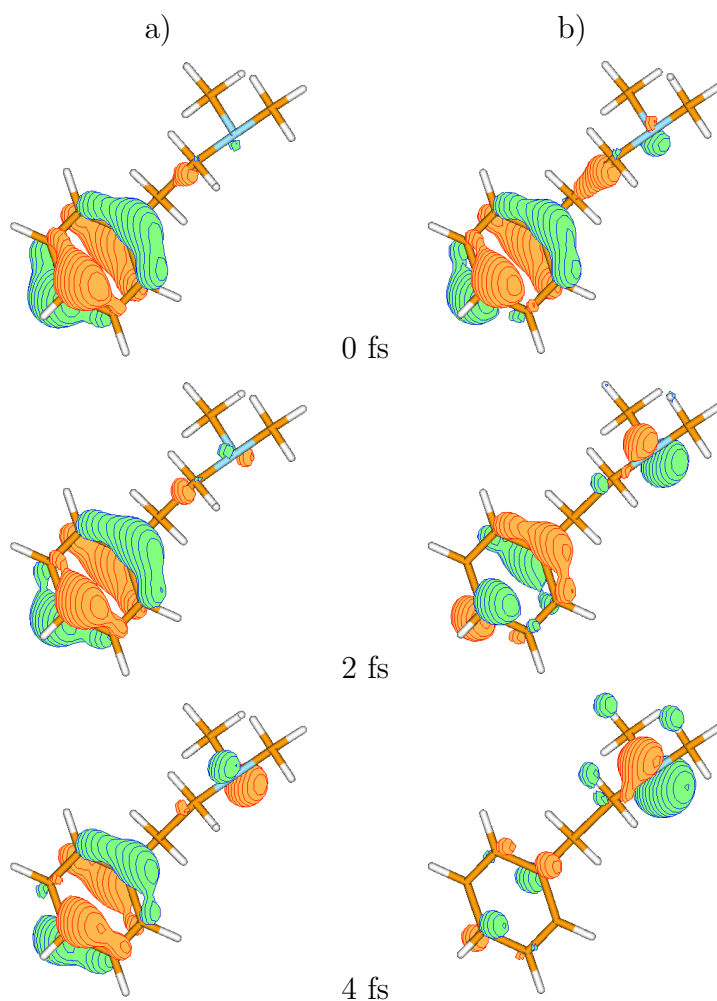


Abbildung 3.3: Das höchstbesetzte natürliche Ladungsorbital von PENNA zu den Zeitpunkten $t = 0, 2$ und 4 fs nach der Ionisierung des HF-HOMO, a) bei der Grundzustandsgeometrie, b) bei der Geometrie mit um 20 pm verlängerter C_1 - C_2 -Bindung. Nur zum Zeitpunkt $t = 0$ ist das natürliche Ladungsorbital identisch mit dem HF-HOMO.

schließlich wandert die Ladung wieder in ihre Ausgangsposition zurück und der Prozess beginnt von neuem. Da viele ionische Zustände beteiligt sind, wiederholt sich dieser Rückwanderungsprozess nicht vollständig, es kommt zu Dissipationseffekten.

Wie bereits erwähnt, wird diese Rechnung für mehrere Geometrien mit verschiedenen C_1 - C_2 -Bindungslängen durchgeführt. Dabei ist die Ladungswanderung vom Benzolring zum Stickstoff stärker, je länger die C_1 - C_2 -Bindung ist. In Abbildung 3.4b ist die Lochdichte für die Geometrie mit einer C_1 - C_2 -Bindungslängenaufweitung um 20 pm dargestellt. Man erkennt direkt die stärkere Oszillation der Ladung vom Chromophor zum Stickstoff innerhalb von ebenfalls nur 4 fs.

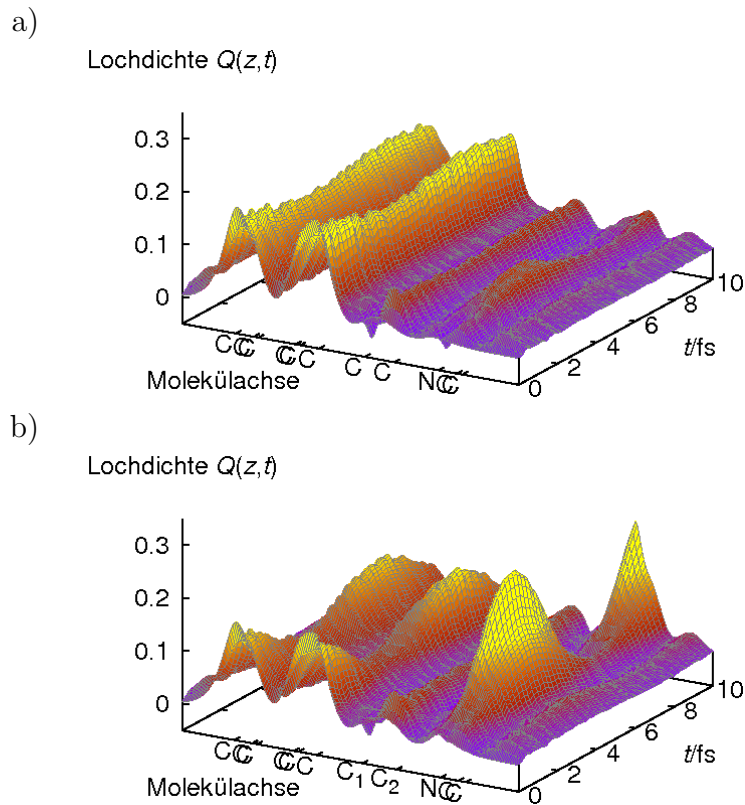


Abbildung 3.4: Lochdichte $Q(z,t)$ des Moleküls PENNA entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit, a) Bei der Grundzustandsgeometrie des neutralen Moleküls, b) Bei einer Geometrie mit einer um 20 pm verlängerten C_1 - C_2 -Bindung.

Um die unterschiedlich starke Ladungswanderung bei den unterschiedlichen C_1 - C_2 -Bindungslängen zu visualisieren, ist in Abbildung 3.5 die Lochdichte $Q(z,t)$ von PENNA bei den verschiedenen Geometrien zum Zeitpunkt $t = 4$ fs dargestellt. Zusätzlich ist die Lochdichte der Grundzustandsgeometrie bei $t = 0$ abgebildet. Die relativen Positionen der einzelnen Atome sind für die Grundzustandsgeometrie und für die Geometrie mit einer um 40 pm verlängerten C_1 - C_2 -Bindung indiziert. Anhand der gezeigten Positionen der Atome für die beiden unterschiedlichsten Geometrien ist zu sehen, dass sich die Kernkoordinaten nur leicht geändert haben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Lochladung mit zunehmender Bindungslänge stärker auf die Stickstoffseite wandert.

Für eine genauere Analyse wird der Anteil der Ladung zwischen dem Atom C_2 und dem äußeren Rand des Moleküls (Stickstoffseite) durch Integration ermittelt. Bei der Grundzustandsgeometrie befinden sich zu Beginn des Prozesses ($t = 0$) etwa 3 % der Lochladung auf der Stickstoffseite. Nach 4 fs befinden sich etwa 23 % der Lochladung auf dieser Seite. Der Anteil der Lochladung auf der Stickstoffseite zum Zeitpunkt $t = 4$ fs entwickelt sich mit zunehmender C_1 - C_2 -Bindungslänge

wie folgt:

0 pm	23 %
5 pm	30 %
10 pm	39 %
20 pm	54 %
40 pm	63 %

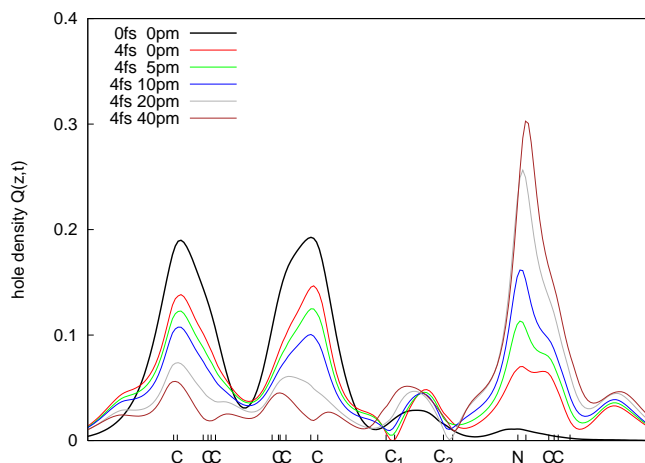


Abbildung 3.5: Lochladung $Q(z, t = 4 \text{ fs})$ als Funktion der Kernkoordinate für die verschiedenen Geometrien zum Zeitpunkt $t = 4 \text{ fs}$. Zusätzlich ist die Startlochdichte ($t = 0$) bei der Grundzustandsgeometrie angegeben. Die relativen Positionen der einzelnen Atome sind für die Grundzustandsgeometrie und für die Geometrie mit einer um 40 pm verlängerten C_1 - C_2 -Bindung indiziert.

Zur Visualisierung der dreidimensionalen Lochdichte wurde die Größe $Q(\vec{r}, t)$ in Abbildung 3.6 für die drei verschiedene Zeitpunkte $t=0, 2$ und 4 fs und zwei verschiedene Geometrien dargestellt. Dabei handelt es sich um die Grundzustandsgeometrie und die Geometrie mit einer um 20 pm verlängerten C_1 - C_2 -Bindung. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei dem rechts dargestellten Molekül mit der verlängerten C_1 - C_2 -Bindung ein sehr viel größerer Anteil der Lochladung in nur 4 fs vom Benzolring zum Stickstoff wandert. Vergleicht man die gesamte Lochdichte aus Abbildung 3.6 mit den natürlichen Ladungsorbitalen aus Abbildung 3.3, wird deutlich, dass die gezeigten Orbitale den Großteil der Gesamtladung ausmachen. Die Unterschiede zwischen Orbitalen und der Gesamtdichte besteht aus den vielen kleinen Anregungen, die in Abbildung 3.2 um Null herum zu erkennen sind.

Die hier erzielten Ergebnisse legen folgenden Mechanismus der gekoppelten Elektronen-Kern-Dynamik nahe. Die anfangs lokale Ionisierung des Chromophors löst

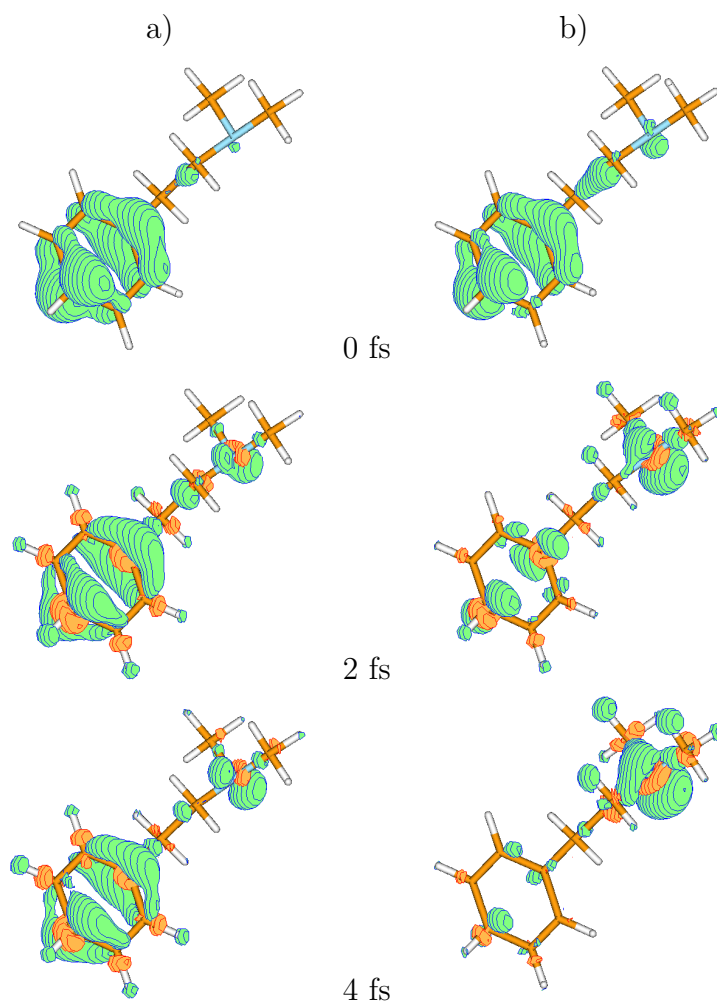


Abbildung 3.6: 3D-Lochdichte des Moleküls PENNA zu drei verschiedenen Zeitpunkten ($t = 0, 2, 4$ fs). Die “negative” Lochdichte, oder Elektronendichte, ist in Orange dargestellt. a) Die Lochdichte für die Grundzustandsgeometrie. b) Die Lochdichte für die Geometrie mit der Bindungsverlängerung der C_1-C_2 um 20 pm.

eine ultraschnelle Ladungswanderung aus. Ein Teil der erzeugten Lochladung beginnt zwischen dem Benzolring und dem Stickstoffatom hin und her zu wandern. Mit fortschreitender Zeit beginnt die Kerndynamik einfluss auf das Geschehen zu nehmen. Je länger die C_1-C_2 -Bindung wird, desto mehr Ladung wandert zwischen den beiden Enden des Moleküls hin und her. Diese Oszillationen sind nicht perfekt, weil viele andere elektronische Zustände und die Kerndynamik selbst das Bild stören. Ist die Bindungslänge nun so groß, dass man von einem Bindungsbruch sprechen kann, wird die Ladung am energetisch günstigeren Ende, der Aminseite, gefangen und das Molekül dissoziiert in ein $C_6H_5CH_2$ Radikal und ein $H_2CN(CH_3)_2$ Kation. Die energetische Verteilung dieser beiden Produk-

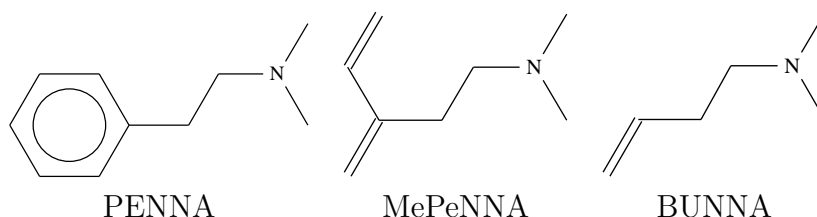
te wird durch CC2-Rechnungen bestätigt, bei denen diese Produkte energetisch um 1.4 eV (32 kcal/mol) günstiger sind als die möglichen anderen Produkte $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+ + \text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$.

Diesen Ergebnissen zu Folge existiert ein elektronischer Takt von 4 fs zwischen der Chromophor- und der Stickstoffseite. Obwohl die Anfangsbedingungen in der Rechnung wesentlich von denen im eingangs erwähnten Experiment [21] abweichen, kann die experimentell bestimmte Zeit für den Ladungstransfer von 80 ± 28 fs mit Hilfe der Rechnungen interpretiert werden. Die Beobachtung der Zeitskala in diesem pump-probe-Experiment basiert auf der Tatsache, dass der verwendete Messpuls *nur* vom geladenen Chromophor resonant absorbiert wird. Folglich ist das System transparent, wenn sich die Ladung auf dem Stickstoffatom befindet. Allerdings benötigt die Kerndynamik, die zum Bindungsbruch führt, deutlich mehr Zeit als der rein elektronische Schritt von 4 fs. Somit sind mehrere Oszillationen nötig, bis die Ladung am Stickstoff gefangen wird und das System für den Messpuls transparent wird. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die experimentell gemessene Zeit nicht mit dem reinen Ladungstransfer korrespondiert, sondern mit der Zeit, die vergeht bis die Lochladung auf dem Stickstoff gefangen ist und das Molekül dissoziiert ist. Die Zeitskala für den rein elektronischen Transfer der Ladung in PENNA wird durch die Rydberg Fingerabdruck Spektroskopie (*engl.* Rydberg fingerprint spectroscopy) von Cheng et al. mit einer Zeitskala von 1 fs als unteres Limit für den elektronischen Prozess angegeben [56]. Diese untere Limit deckt sich mit den hier präsentierten theoretischen Ergebnissen.

3.2 Der Einfluss verschiedener Chromophore auf die Ladungswanderung

Im vorigen Kapitel wurde das Molekül PENNA auf die Ladungswanderung untersucht. Dabei zeigte sich eine Ladungswanderung eines Teils der am Chromophor erzeugten Lochladung zum Stickstoff in nur 4 fs. Es stellt sich die Frage, ob dieses Verhalten prinzipiell gültig ist für ein System mit einem Chromophor-Donor und einem Amin-Akzeptor. Um diese Frage zu beantworten wird hier die Ladungswanderung von Molekülen mit verschiedenen Chromophoren berechnet. Neben dem bereits untersuchten Benzolring wird auch ein Butadien- (3-Methylen-4-penten-*N,N*-dimethylamin; MePeNNA) und ein Ethylenchromophor (3-Buten-*N,N*-dimethylamin; BUNNA) studiert (siehe Skizze). Der hier vorgestellte Teil dieser Arbeit ist bereits veröffentlicht [60].

Hier sei am Rande erwähnt, dass das Molekül MePeNNA nach aktuellem Wissensstand bisher in der Literatur nicht erwähnt wurde und dies die erste Untersuchung dieses Moleküls ist. Für das Molekül BUNNA ist ebenfalls keine theore-



tische Studie bekannt, wenngleich das Molekül experimentell zugänglich ist [61]. Das Molekül PENNA wurde bereits an anderer Stelle theoretisch studiert [20], diese Ergebnisse decken sich in Bezug auf die Konformere mit den hier präsentierten. Von den hier gezeigten Molekülen existieren mehrere Konformere. Es wird daher eine Konformationsanalyse auf Kraftfeldniveau (MMFF94 [62]) durchgeführt. Die energetisch niedrigsten Konformere ($\Delta E < 3$ kcal/mol) werden mit DFT (BP86/SV(P)¹) geometrieoptimiert und die Energie mit BP86/TZVP berechnet. Dabei zeigt sich, dass die in Abbildung 3.7 gezeigten Konformere von PENNA und BUNNA die energetisch günstigsten sind. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Molekülen zu erzielen, wurde von MePeNNA nicht das energetisch günstigste Konformer gewählt, sondern das nächst Günstige ($\Delta E = 0.5$ kcal/mol). Die erwähnte bessere Vergleichbarkeit liegt in der räumlichen Anordnung der Aminseite und der C-C-Brücke, diese ist bei den gewählten Konformeren der drei zu vergleichenden Moleküle fast identisch. Die Energiedifferenz zwischen den entsprechenden Konformeren ist bei allen Molekülen sehr gering ($\Delta E < 1$ kcal/mol). Diese Energiedifferenz liegt innerhalb der Fehlertoleranz der gewählten Methode [63]. Somit lässt sich über die tatsächliche Population keine endgültige Aussage machen.

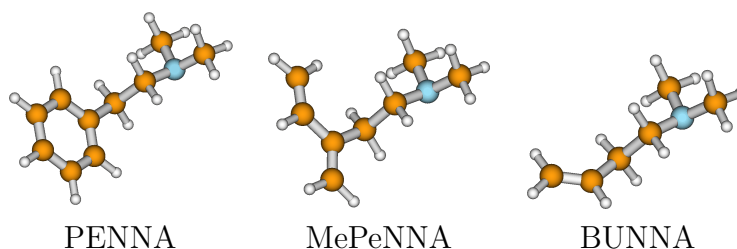


Abbildung 3.7: Struktur der drei Moleküle PENNA, MePeNNA und BUNNA nach Geometrieoptimierung [BP86/SV(P)]. Die Aminseite und die C-C-Brücke ist bei allen drei Molekülen nahezu identisch.

Im Folgenden wird die Struktur des Ionisierungsspektrums in der äußeren Valenz verglichen. Anschließend wird die Wanderung der Lochladung nach Ionisierung an der Chromophoreseite studiert. Die gezeigten Ergebnisse finden sich auch in

¹Hier wird die Standardnomenklatur verwendet: Funktional/Basissatz

Ref. [60].

3.2.1 Das Ionisierungsspektrum und die Natur der kationischen Zustände

Es wird zunächst das Ionisierungsspektrum der drei Moleküle sowohl auf dem Niveau einer Hartree-Fock-(HF)Rechnung mit Koopmans-Theorem (siehe 2.1) als auch unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit Hilfe der Greens-funktionsmethode (GF) nD-ADC(3) (siehe Kapitel 2.3) analysiert. In den Abbildungen 3.1, 3.8 und 3.9 sind die Ionisierungsspektren der Moleküle PENNA, MePeNNA und BUNNA gezeigt. Im jeweils oberen Bereich der Abbildungen sind die Ergebnisse der HF-Rechnungen mit den zugehörigen HF-Orbitalen gezeigt. Im unteren Bereich folgen die Ergebnisse der GF-Rechnungen.

Die Ergebnisse der HF-Rechnungen zeigen nur 1h-Linien mit einer Intensität von 1. Die kationischen Zustände werden durch Entfernen eines Elektrons aus dem entsprechenden HF-Orbital erzeugt. Bei allen drei Molekülen existiert nur ein Zustand, der durch eine Ionisierung des Stickstoff lone-pair-Orbitals erzeugt wird. Dieser Zustand hat bei allen drei Molekülen etwa die gleiche Ionisierungsenergie von 9.4 bis 9.7 eV. Anders sieht es bei den Zuständen aus, die durch eine Ionisierung der Chromophorseite erzeugt werden. Hier sind beim PENNA zwei und bei MePeNNA und BUNNA je ein kationischer Zustand in der äußeren Valenz zu beobachten. Die Ionisierungsenergien liegen beim PENNA bei 8.9 eV und 9.2 eV, beim MePeNNA bei 8.6 eV und beim BUNNA bei 9.8 eV.

Das Bild ändert sich dramatisch wenn Vielteilcheneffekte berücksichtigt werden. Diese Effekte führen zu sehr großen Verschiebungen der Ionisierungsenergien und zu variierenden Mischungen der Konfigurationen. Die Ionisierungsenergien mit der hauptsächlichen 1h-Konfiguration aus dem Stickstoff-lone-pair-Orbital verschieben sich jeweils um 1.6 bis 1.8 eV in allen Molekülen, während die Verschiebung der Chromophor-1h-Konfiguration nur 0.2 bis 0.4 eV beträgt. Diese Verschiebung führt zu einer veränderten Reihenfolge der kationischen Zustände bei den Molekülen PENNA und MePeNNA. Die erste Ionisierungsenergie von 7.9 ± 0.1 eV stammt bei allen Molekülen von einer Ionisierung der Stickstoffseite (Die 1h-Konfiguration des Stickstoff-lone-pair-Orbitals hat bei diesen kationischen Zuständen den größten Beitrag). Der zweite kationische Zustand bei 8.5 eV bei PENNA und MePeNNA und bei 9.4 eV bei BUNNA entsteht aus einer Ionisierung des Chromophors.

In allen drei Molekülen ist Hole Mixing bei den kationischen Zuständen zu erkennen. Ein starkes Hole Mixing ist bei MePeNNA zu beobachten. Am ersten kationischen Zustand hat die Stickstoff 1h-Konfiguration (Ionisierung des Stickstoff-lone-pair-Orbitals) einen Anteil von 56 % und die Chromophor 1h-Konfiguration einen Anteil von 36 %. Die jeweiligen Anteile im zweiten kationischen Zustand

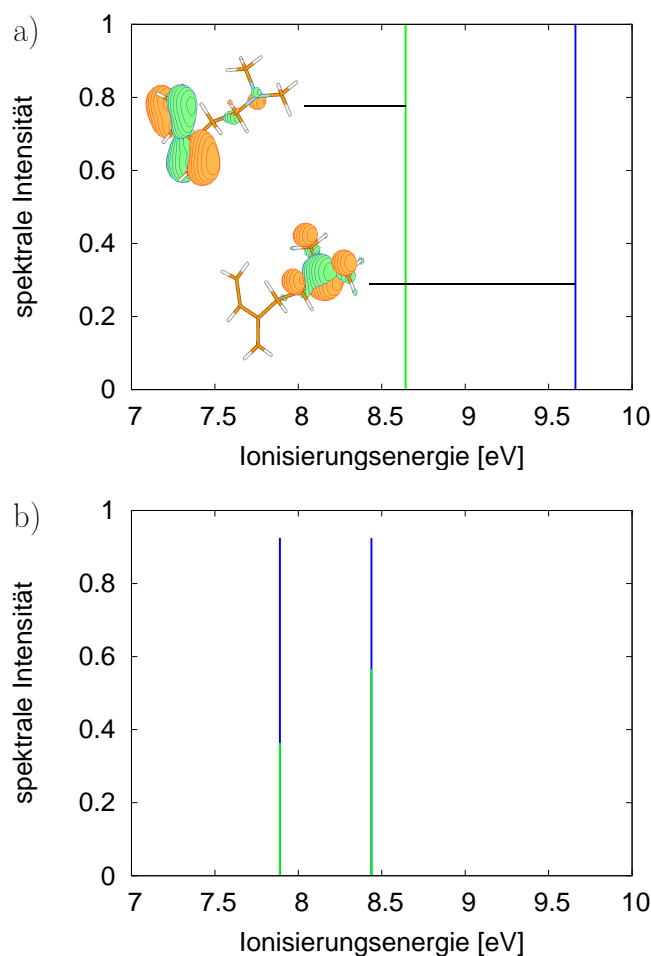


Abbildung 3.8: Ionisierungsspektrum des Moleküls MePeNNA. (a) Ergebnis von HF-Koopmans-Theorem. (b) Ergebnis der Greensfunktionsmethode. Die entsprechenden HF-Orbitale sind ebenfalls in (a) abgebildet. Die Farben der Linien im Spektrum zeigen die Beiträge der entsprechenden 1h-Konfigurationen.

sind invertiert. Bei den beiden anderen Molekülen PENNA und BUNNA ist das Hole Mixing schwächer ausgeprägt. Beim PENNA ist der Anteil der Stickstoff 1h-Konfiguration am ersten kationischen Zustand 78 %, die Anteile der beiden Chromophor 1h-Konfigurationen sind 8 % und 6 %. Der Stickstoff 1h-Konfigurationsanteil beim BUNNA ist 88 % und der Chromophor 1h-Konfigurationsanteil ist 4 %. In allen drei Molekülen ist der fehlende Anteil von ca. 8 % auf weitere 1h- und sehr viele 2h1p-Konfigurationen verteilt.

Bereits bei der Betrachtung dieser Ergebnisse wird klar, dass die Vielteilcheneffekte in der äußeren Valenz eine große Rolle spielen. Innerhalb des Bildes der unabhängigen Teilchen (HF-Koopmans' Theorem) würde eine durch Entfernung

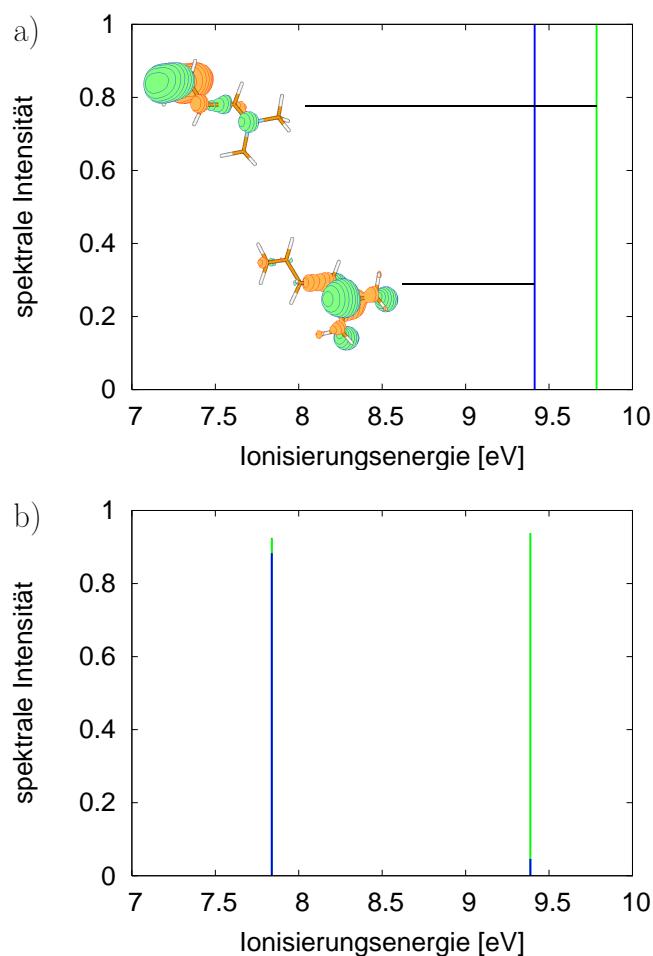


Abbildung 3.9: Ionisierungsspektrum des Moleküls BUNNA (a) Ergebnis von HF-Koopmans-Theorem. (b) Ergebnis der Greensfunktionsmethode. Die entsprechenden HF-Orbitale sind ebenfalls in (a) abgebildet. Die Farben der Linien im Spektrum zeigen die Beiträge der entsprechenden $1h$ -Konfigurationen.

eines Elektrons aus einem HF-Orbital erzeugte Lochladung an dieser Stelle verharren. Die Situation ändert sich, wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, dramatisch, wenn die Elektronenkorrelation und -relaxation mitberücksichtigt werden.

3.2.2 Die Ladungswanderung in der äußeren Valenz

Nach der Analyse der Ionisierungsspektren der drei Moleküle PENNA, MePeNNA und BUNNA wird nun die Ladungswanderung nach Ionisierung der Chromophorseite untersucht. Der kationische Ausgangszustand wird, wie in Kapitel 2.5 erwähnt, durch plötzliche Entfernung eines Elektrons aus einem HF-Orbital

hergestellt. In diesem Fall findet die Ionisierung an der Chromophorseite des Moleküls statt. Das Orbital, aus dem das Elektron entfernt wird, ist das in den Abbildungen 3.1, 3.8 und 3.9 gezeigte jeweils oberste HF-Orbital.

Die Lochbesetzungszahlen in den ersten 10 fs nach der Ionisierung des Chromophors in PENNA, MePeNNA und BUNNA sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die fünf beitragsstärksten Lochbesetzungszahlen illustriert. Zum Startzeitpunkt $t = 0$ sind alle Lochbesetzungszahlen gleich Null, außer diejenige, die die gesamte Ladung trägt.

Das Verhalten der Lochbesetzungszahlen beim PENNA wurde bereits im letzten Kapitel (3.1) ausführlich besprochen. Es zeigte sich ein veränderbares natürliches Ladungsorbital des ursprünglich ionisierten Orbitals. Ein Teil der erzeugten Lochladung oszilliert mit einer Frequenz von 8 fs zwischen der Chromophorseite und der Stickstoffseite. Nach 4 fs ist somit ein Teil der Ladung vom Chromophor zum Stickstoff gewandert.

Was geschieht nun nach der Ionisierung des Chromophors in dem Molekül MePeNNA? Die Lochbesetzungszahlen, die am stärksten zu der Elektronendynamik beitragen, sind in Abbildung 3.10b dargestellt. Der Ausgangszustand ist wie bei PENNA so konstruiert, dass zur Zeit $t = 0$ ein Elektron aus dem HF-HOMO entfernt wird. Damit ist eine Lochladung am Chromophor erzeugt (siehe Abbildung 3.8). Wie im vorigen Kapitel gesehen, zeigt das Ionisierungsspektrum von MePeNNA ein starkes Hole Mixing. Der idealisierte Fall des Hole Mixings ist in Kapitel 2.5 diskutiert worden. Dieses Beispiel kommt dem Idealfall relativ nahe. In Abbildung 3.10b sind die beiden wichtigsten Ladungsorbitale $\tilde{\phi}_i$ mit “ i ” und $\tilde{\phi}_j$ mit “ j ” markiert. Es ist zu erkennen, dass zum Zeitpunkt $t \approx 2$ fs etwa 40 % der Lochladung vom natürlichen Ladungsorbital “ i ” in das Ladungsorbital “ j ” gewandert ist. Das Ladungsorbital “ j ” besteht zur Zeit $t \leq 2$ fs hauptsächlich aus dem HF-HOMO-1, welches an der Stickstoffseite lokalisiert ist. Nach dieser Zeit werden die Eigenschaften der Ladungsorbitale aufgrund einer verbotenen Kreuzung vertauscht. Ab $t \approx 2$ fs hat das Ladungsorbital “ i ” den Hauptanteil aus dem HF-HOMO-1 (Stickstoffseite) und Ladungsorbital “ j ” den Hauptanteil aus dem HF-HOMO (Chromophorseite). Folglich wandert nach dieser verbotenen Kreuzung die Ladung weiter von der Chromophorseite zur Stickstoffseite, bis nach etwa $t \approx 4$ fs mehr als 90 % der Ladung zu dem Ladungsorbital, welches an der Stickstoffseite lokalisiert ist, gewandert ist. Anschließend kehrt sich dieser Prozess um und nach ca. 7.5 fs ist die Ladung nahezu vollständig wieder beim ursprünglichen Ladungsorbital “ i ” angelangt. Dazwischen liegt noch eine weitere verbotene Kreuzung bei $t \approx 5$ fs. Wie im Falle des PENNA ist auch diese Oszillation der Ladung nicht perfekt aufgrund der Beteiligung einer großen Anzahl von ionischen Zuständen.

Momentaufnahmen des natürlichen Ladungsorbitales mit der größten Lochbesetzungszahl “ i ” dieses Prozesses sind für die Zeitpunkte $t = 0, 2$ und 4 fs in

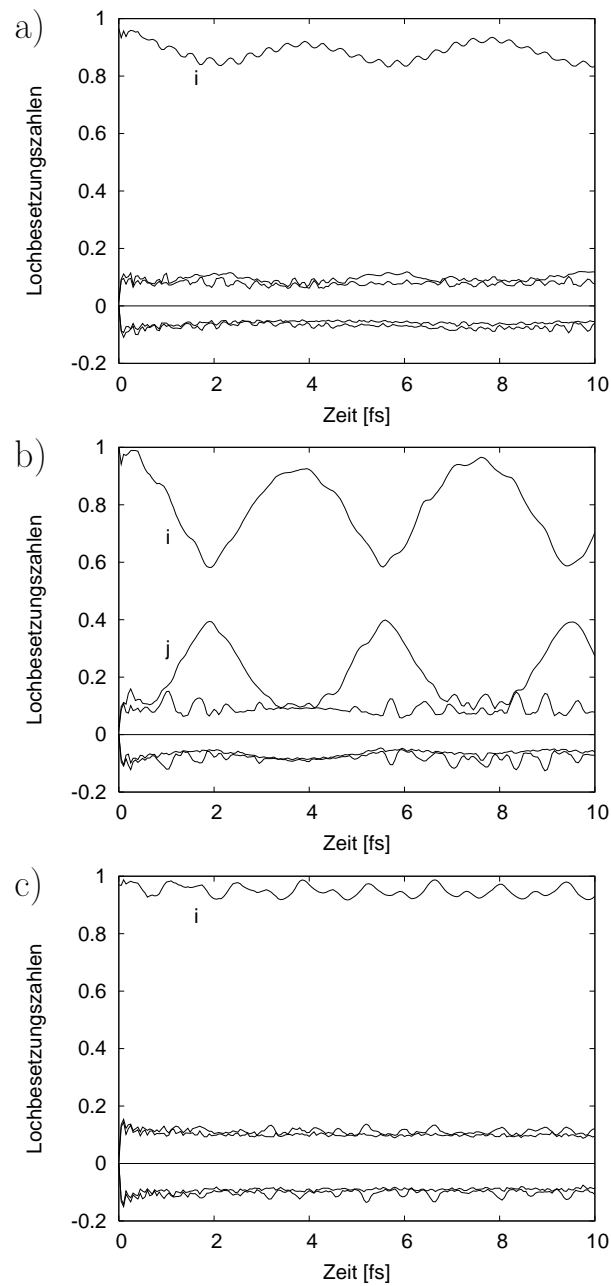


Abbildung 3.10: Die Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}(t)$ als Funktion der Zeit für die ersten 10 fs nach der Ionisierung des Chromophors. a) PENNA, b) MePeNNA und c) BUNNA. Die mit “i” markierten Linien entsprechen den Lochbesetzungszahlen des jeweils ionisierten natürlichen Ladungsorbitals (für MePeNNA vgl. Abbildung 3.11). Die jeweils fünf wichtigsten Besetzungszahlen sind gezeigt. Zur Zeit $t = 0$ sind alle Lochbesetzungszahlen gleich Null außer der zum ionisierten Chromophor gehörigen.

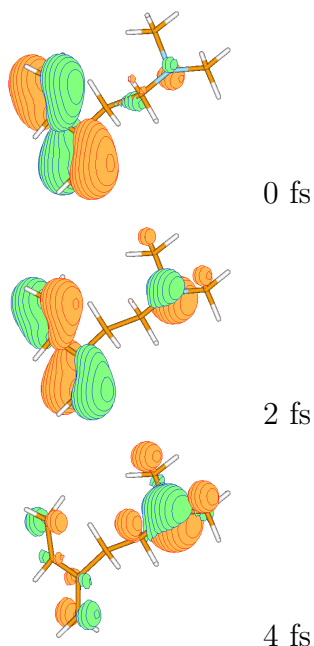


Abbildung 3.11: Das höchstbesetzte natürliche Ladungsorbital von MePeNNA zu den Zeitpunkten $t = 0, 2$ und 4 fs nach der Ionisierung des HF-HOMO. Nur zum Zeitpunkt $t = 0$ ist das natürliche Ladungsorbital identisch mit dem HF-HOMO.

Abbildung 3.11 dargestellt. Dies entspricht einer halben Periode der Oszillation. Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Ladung innerhalb von nur 4 fs vom Chromophor zum Stickstoff wandert.

Was passiert nun beim Molekül BUNNA? Es hat eine ähnliche geometrische Struktur wie die soeben diskutierten PENNA und MePeNNA, bei denen Ladungswanderung stattfindet. Dennoch ist beim BUNNA bereits beim Betrachten des Ionisierungsspektrums (Abbildung 3.9) zu vermuten, dass hier nach Ionisierung des Chromophors nicht viel passieren wird. Genau dieses Verhalten spiegelt das Bild der Lochbesetzungszahlen in Abbildung 3.10c wider. Man erkennt, dass die Lochbesetzungszahl des ionisierten Orbitals im Verlauf der hier untersuchten ersten 10 fs nie unter 0.9 fällt. Ebenfalls ändert sich nicht wie in den anderen Beispielen die Gestalt der natürlichen Ladungsorbitale, welche hier nicht explizit gezeigt werden. Es zeigt sich, dass das Ladungsorbital mit der Lochbesetzungszahl größer als 0.9 hauptsächlich aus dem HF-HOMO-1 zusammengesetzt ist. Der Anteil des HF-HOMO-1 an diesem Ladungsorbital ist nie kleiner als 80 %. Somit findet nahezu keine Ladungswanderung statt. Die anderen gezeigten Linien in Abbildung 3.10c zeigen die Vielteilcheneffekte, die nach der Entfernung des Elektrons auf der Chromophorseite aktiv sind.

Um die Elektronendynamik nach der Ionisierung an der Chromophorseite der

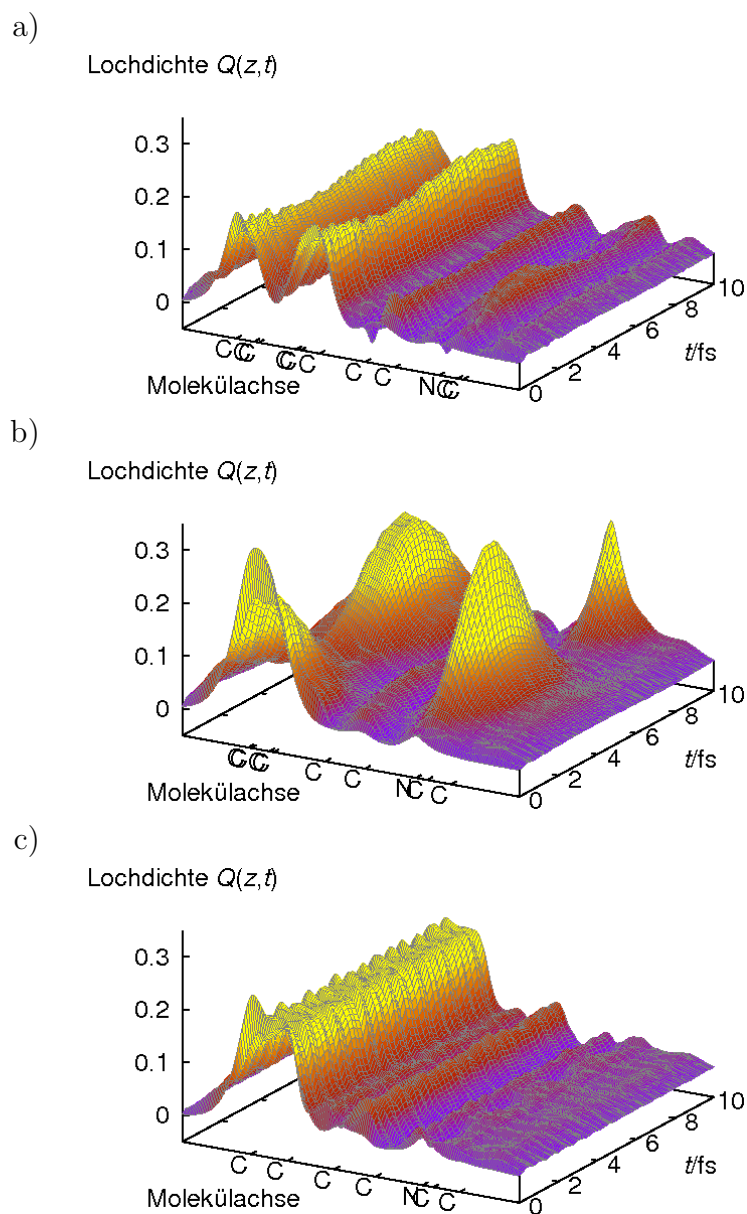


Abbildung 3.12: Lochdicke $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit für die drei Moleküle: a) PENNA, b) MePeNNA und c) BUNNA. Die Molekülachse wurde so gewählt, dass die größte räumliche Ausdehnung durch sie hindurch zeigt.

jeweiligen Moleküle noch weiter zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.12 die Lochdicke $Q(z,t)$ für PENNA, MePeNNA und BUNNA abgebildet. Die Größe $Q(z,t)$ erhält man durch Integration von $Q(\vec{r},t)$ über die beiden weiteren Achsen x und y senkrecht zu z . Die Achse z (“Molekülachse”) wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung der jeweiligen Moleküle verläuft. Zur Verdeut-

lichung sind zusätzlich die Positionen der einzelnen Atome angezeigt.

Zur Zeit $t = 0$ ist die Lochladung in allen drei Molekülen auf der Chromophorseite lokalisiert. Nach nur 4 fs ist nahezu die gesamte Ladung beim MePeNNA zur Stickstoffseite gewandert. Dies ist an den Hügeln auf der rechten Seite der Fläche $Q(z, t)$ zu erkennen. Anschließend fließt diese Ladung nahezu vollständig wieder zurück in ihre Ausgangsposition und der Prozess beginnt von neuem. Bei PENNA ist die Zeitskala für die Ladungswanderung dieselbe, aber hier ist es nur ein Teil der erzeugten Lochladung die vom Chromophor zum Stickstoff wandert. Das Molekül BUNNA zeigt nach der Ionisierung fast gar keine Elektronendynamik und die Ladung verbleibt an dem Ort, wo sie ursprünglich erzeugt wurde.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass obwohl die Moleküle sehr ähnlich sind und sich nur an der Chromophorseite unterscheiden, ist deren Elektronendynamik vollständig verschieden. In MePeNNA wird eine starke Ladungswanderung vom Chromophor zum Stickstoff beobachtet, beim PENNA nur eine schwache und beim BUNNA gar keine Ladungswanderung. Die Zeitskala ist in den beiden Fällen mit Ladungswanderung etwa dieselbe mit ca. 4 fs. Es ist weiterhin festzustellen, dass die erzeugte Lochladung sich nicht entlang der Molekülkette fortpflanzt, sondern dass die Lochladung an dem einen Ende des Moleküls verschwindet und auf der anderen Seite wieder auftaucht, ohne in der Mitte des Moleküls gewesen zu sein. Dies ist ein typisches Zeichen für den Vielteilchencharakter der diesen Mechanismus verursacht.

3.3 Der Einfluss der Geometrie auf die Ladungswanderung

Im letzten Kapitel wurde der Einfluss verschiedener Chromophore auf die jeweilige Elektronendynamik analysiert und festgestellt, dass eine Veränderung des Chromophors eine dramatische Änderung in der Elektronendynamik nach Ionisierung zur Folge hat. In diesem Kapitel werden verschiedene Konformere der jeweils gleichen Moleküle miteinander verglichen. Es werden also die Ionisierungsspektren und die Elektronendynamik verschiedener geometrischer Anordnungen der selben Moleküle untersucht. Die untersuchten Moleküle sind bereits in den letzten Kapiteln erwähnt worden. Es handelt sich dabei um PENNA und MePeNNA. Wie im letzten Kapitel erwähnt, haben diese beiden Moleküle mehrere energetisch nahe liegende Konformere. Die beiden jeweils energetisch günstigsten Konformere sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Die hier für PENNA und MePeNNA präsentierten Ergebnisse sind bereits veröffentlicht [60].

Nach einer theoretischen Studie über das PENNA [20] ist das energetisch zweitniedrigste Konformer ein symmetrisches Molekül, das sich nur durch eine Rotation um eine CN-Bindung von dem Grundzustand unterscheidet. Dieses energetisch

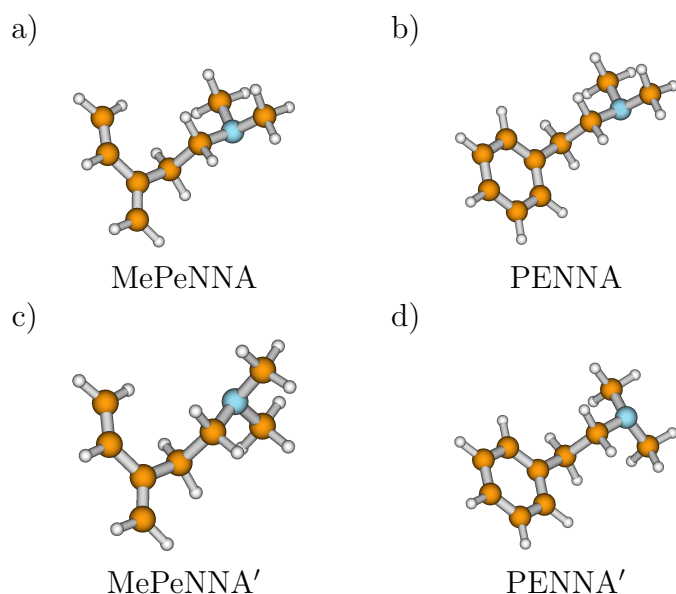


Abbildung 3.13: Die Strukturen der jeweiligen energetisch niedrigen Konformere von MePeNNA und PENNA. Die Strukturen des a) im vorigen Kapitel diskutierten MePeNNA, b) in Kapitel 3.1 und 3.2 diskutierten PENNA, c) des weiteren Konformers von MePeNNA, genannt MePeNNA' und d) des zweiten Konformers von PENNA, genannt PENNA'.

zweit niedrigste Konformer wird PENNA' genannt. Die Ergebnisse dieser Studie stimmen mit den hier erzielten Ergebnissen der Konformationsanalyse überein. Das im letzten Kapitel untersuchte Molekül MePeNNA besitzt ebenfalls ein weiteres Konformer, welches sich nur durch eine Rotation um die CN-Bindung vom Grundzustand unterscheidet, genannt MePeNNA'. Wie bereits vorher erwähnt, ist das MePeNNA nicht das energetisch niedrigste Konformer. MePeNNA' ist um ca. 0.5 kcal/mol energetisch günstiger.

Die Energiedifferenz ist in allen Fällen allerdings so gering, dass sich über die in experimentellen Bedingungen tatsächlich vorliegende Verteilung der Konformere keine endgültige Aussage treffen lässt. Aus diesem Grund werden jeweils beide Konformere in dieser Arbeit behandelt.

Das Ionisierungsspektrum von MePeNNA' ist in Abbildung 3.14 und das von PENNA' in Abbildung 3.15 dargestellt. Wie bereits im vorigen Kapitel sind im oberen Teil der Graphik die HF-Koopmans-Theorem Ergebnisse zusammen mit den entsprechenden HF-Orbitalen gezeigt. Vergleicht man die Orbitale der jeweiligen Konformere, so erkennt man, dass die Orbitale bei MePeNNA (Abbildung 3.8) und MePeNNA' nahezu identisch sind. Anders ist der Sachverhalt bei PENNA und PENNA'. Beim letztgenannten sind die HF-Orbitale delokalisiert, wohingegen beim PENNA die Orbitale deutlich jeweils einer Seite zugeordnet werden

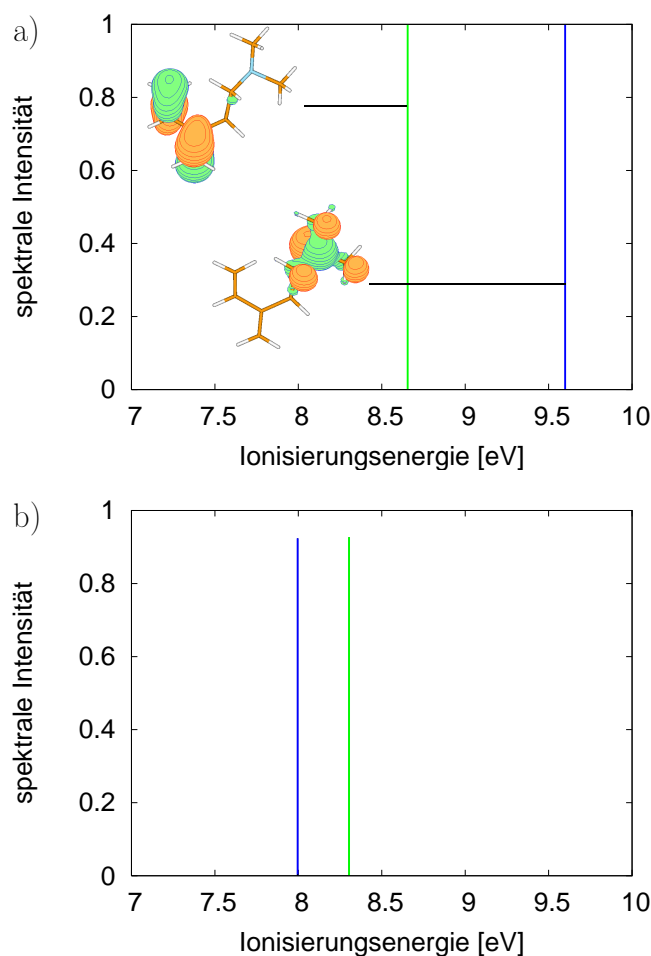


Abbildung 3.14: Ionisierungsspektrum des Moleküls MePeNNA'. (a) Ergebnis von HF-Koopmans-Theorem. (b) Ergebnis der Greensfunktionsmethode. Die entsprechenden HF-Orbitale sind ebenfalls in (a) abgebildet. Die Farben der Linien im Spektrum zeigen die Beiträge der entsprechenden 1h-Konfigurationen.

können (siehe Abbildung 3.1). Beim PENNA' ist die Zuordnung schwieriger aber dennoch möglich.

Obwohl die Unterschiede auf HF-Niveau nur geringfügig sind, ändert sich das Bild dramatisch durch Hinzunehmen der Vielteilcheneffekte (siehe Abbildungen 3.14 (b) und 3.15 (b)). Beim den im letzten Kapitel diskutierten Systemen wurde starkes Hole Mixing beim MePeNNA und schwaches Hole Mixing beim PENNA in der äußeren Valenz festgestellt. In den nun gezeigten Ionisierungsspektren ändert sich das Verhalten. Beim MePeNNA' existiert überhaupt kein Hole Mixing, es sind nahezu reine 1h-Konfigurationen zu beobachten. Der erste Zustand bei 8.0 eV hat einen 1h-Konfigurationsanteil des Stickstoff-lone-pair-Orbitals von 92 %. Der

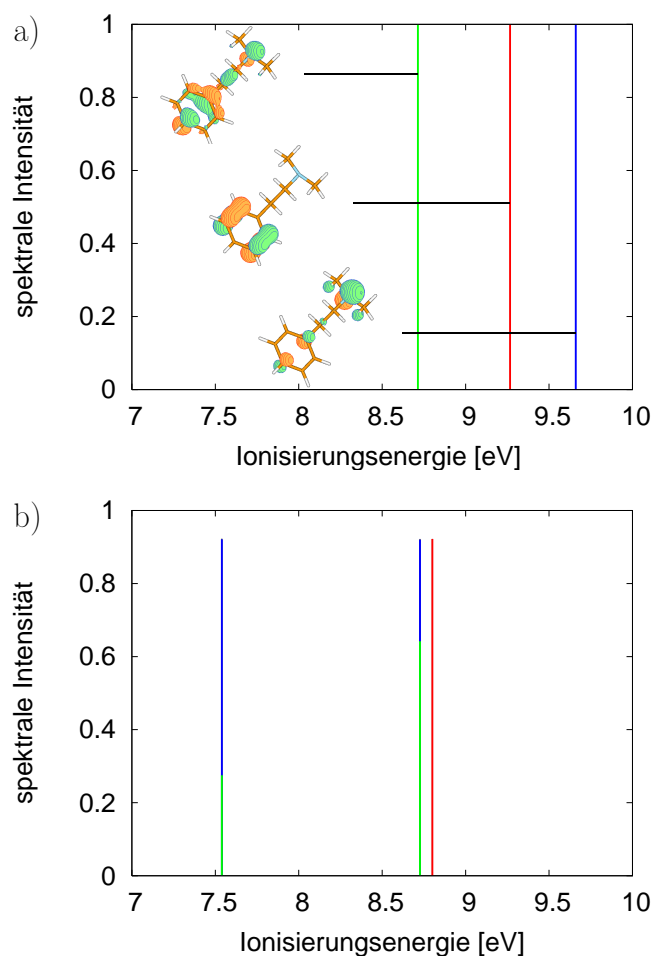


Abbildung 3.15: Ionisierungsspektrum des Moleküls PENNA'. (a) Ergebnis von HF-Koopmans-Theorem. (b) Ergebnis der Greensfunktionsmethode. Die entsprechenden HF-Orbitale sind ebenfalls in (a) abgebildet. Die Farben der Linien im Spektrum zeigen die Beiträge der entsprechenden 1h-Konfigurationen.

zweite kationische Zustand bei 8.3 eV hat 93 % Anteil der 1h-Konfiguration aus dem Chromophororbital. Beim PENNA' ist ein sehr starkes Hole Mixing zu beobachten. Der erste kationische Zustand bei einer Ionisierungsenergie von 7.5 eV hat einen Anteil von 65 % der HOMO-2 1h-Konfiguration (Stickstoff) und 28 % der HOMO 1h-Konfiguration (Chromophor). Die Anteile des HOMO und HOMO-2 am zweiten kationischen Zustand bei 8.7 eV sind invertiert. Auch bei diesen Beispielen sind die fehlenden 7 bzw. 8 % der kationischen Zustände Beiträge aus anderen 1h- und 2h1p-Konfigurationen.

Wie auch schon in den vorigen Beispielen liegt hier eine starke Verschiebung des Zustandes mit der hauptsächlichen 1h-Konfiguration der Stickstoffseite vor,

ebenfalls ist eine leichte Verschiebung des kationischen Chromophorzustandes zu beobachten. Dennoch ist die Energiedifferenz zwischen den beiden kationischen Zuständen im MePeNNA' kleiner (0.3 eV) als im anderen Konformer MePeNNA (0.5 eV). Während beim PENNA eine umgekehrte Situation zu beobachten ist, die Energiedifferenz beim PENNA ist mit 0.5 eV kleiner als die beim PENNA' mit 1.2 eV.

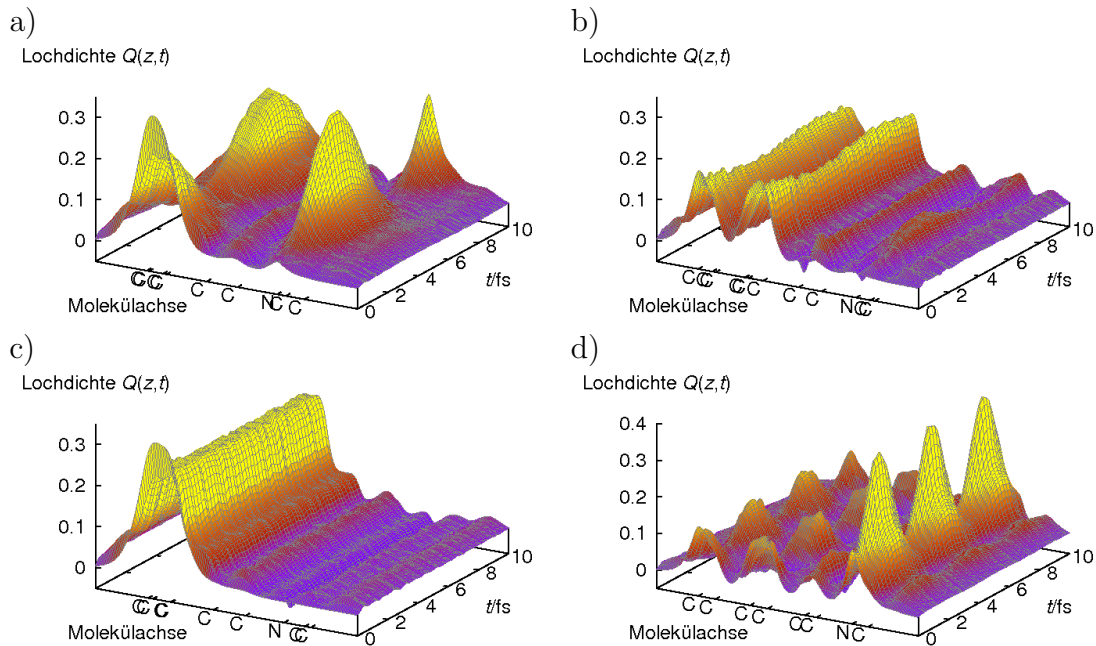


Abbildung 3.16: Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit für die Moleküle: a) MePeNNA, b) PENNA, c) MePeNNA' und d) PENNA'.

Diese Unterschiede in den Ionisierungsspektren und der Natur der kationischen Zustände der jeweiligen Konformere führen folglich auch zu unterschiedlichen elektronendynamischen Prozessen nach einer Ionisierung des HF-HOMO. Die Ergebnisse der Elektronendynamik sind in Abbildung 3.16 dargestellt, wobei ein Vergleich der jeweiligen Konformere gemacht werden kann. Die Lochdichten der Konformere MePeNNA und MePeNNA' sind auf der linken Seite der Graphik (Teile a und c), die Lochdichten von PENNA und PENNA' sind auf rechten Seite der Graphik (Teile b und d) zu sehen. Man erkennt ein vollständig unterschiedliches Bild bei den verschiedenen Konformeren. Während beim MePeNNA eine starke und schnelle (4 fs) Ladungswanderung nach der Ionisierung vom Chromophor zum Stickstoff stattfindet, ist beim MePeNNA' keine solche Elektronendynamik nach Ionisierung zu beobachten, d.h. die Ladung verbleibt hauptsächlich an dem Ort, wo sie erzeugt wurde. Bei den unterschiedlichen Konformeren des PENNA und PENNA' sind bereits die Ausgangszustände verschieden. Während beim PENNA ein lokaler, am Chromophor ionisierter Ausgangszustand vorliegt, führt

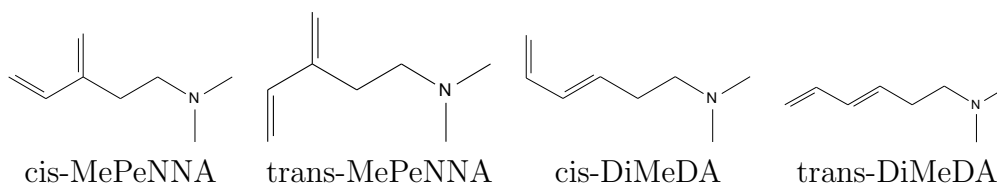
eine Ionisierung des entsprechenden HF-HOMO beim PENNA' zu einem delokalisiertem Zustand zur Zeit $t = 0$. Dies liegt an der weiter oben bereits erwähnen unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung der entsprechenden HF-Orbitale (vgl. Abbildungen 3.15 und 3.1). Ebenfalls unterschiedlich ist die Menge der Ladung, die durch das Molekül wandert. Beim PENNA ist nur ein geringer Teil der ursprünglichen Lochladung vom Chromophor zum Stickstoff gewandert. Anders sieht es beim PENNA' aus. Hier wandert der Teil, der sich zu Beginn noch auf der Chromophorseite befindet, komplett zur Stickstoffseite. Die Zeitskala ist ebenfalls eine andere. Beim PENNA benötigte der Teil der Ladung noch 4 fs während beim PENNA' der Prozess nur etwa 1.7 fs benötigt, um die Stickstoffseite von der Chromophorseite aus zu erreichen.

Diese Beispiele zeigen sehr deutlich die empfindliche Abhängigkeit der sehr schnellen Elektronendynamik nach Ionisierung von der Kerngeometrie. Bei längeren Zeiträumen muss folglich die langsamere Kerndynamik berücksichtigt werden. So ist es möglich, dass die Kerndynamik einen Ladungswanderungsvorgang blockiert, nachdem die Ladung von einem Ende eines Moleküls zum Anderen gelangt ist, oder dass die Elektronendynamik erst durch die Veränderung der Kerngeometrie ermöglicht und unterstützt wird. Dabei ist aber weiterhin zu beachten, dass die Elektronendynamik auch die Kerndynamik stark beeinflusst. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung geben die Elektronen das Potential vor, in dem sich die Kerne bewegen.

3.3.1 Die Untersuchung verschiedener Strukturisomere

In den letzten Abschnitten wurden verschiedene Moleküle mit unterschiedlichen Chromophoren auf Ladungswanderung untersucht. Anschließend wurden verschiedene Konformere der Moleküle analysiert. In diesem Teil werden verschiedene Strukturisomere miteinander verglichen. Strukturisomere (oder Konstitutionsisomere) sind Verbindungen mit der gleichen Bruttoformel aber unterschiedlicher Konstitution (Verknüpfungsmuster). Zum Beispiel kann es sich bei der Bruttoformel C_2H_6O sowohl um Ethanol als auch um Dimethylether handeln [64]. Als Grundlage der verschiedenen Strukturisomere wurde das Molekül MePeNNA ausgewählt. Zum einen ist es möglich cis-trans-Isomere bei der konjugierten Doppelbindung zu erzeugen. Des Weiteren existieren an der Butadiengruppe zwei mögliche Verknüpfungspunkte, einerseits an der Stelle, wie es beim Molekül MePeNNA gemacht wurde, andererseits kann auch eine Hexadienkette gebildet werden. Dabei gibt es an der Doppelbindung in der Kette ebenfalls eine E-Z-Isomeriemöglichkeit. Um die Analyse nicht zu komplex zu gestalten, wurde nur das E-Isomer berücksichtigt. Somit erhält man das Molekül (3E)-N,N-dimethylhexa-3,5-dien-1-amin (DiMeDA). Bei allen Molekülen ist das Strukturmerkmal Chromophor-C₂-Brücke-Amin erhalten geblieben. Somit ergeben sich

vier verschiedene Moleküle die in der folgenden Skizze dargestellt sind. Das weiter oben diskutierte MePeNNA ist hier das trans-MePeNNA.



Von diesen gezeigten Molekülen werden die in üblicher Weise² erhaltenen beiden niedrigsten Konformere analysiert. Es werden also insgesamt acht Ionisierungsspektren und Lochdichten $Q(\vec{r}, t)$ berechnet. Um die Auswertung nicht mit den Bildern der Ionisierungsspektren und der Lochdichten zu überfüllen, werden die wichtigsten Ergebnisse in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Namen der 4 Moleküle werden durch die Nummer (in energetischer Reihenfolge) der Konformation erweitert, somit werden 8 Strukturen erhalten. Die Energiedifferenz der einzelnen Konformere ist hier (wie auch im vorigen Abschnitt) innerhalb der Fehlertoleranz der Methode und nie größer als 0.5 kcal/mol (trans-MePeNNA). In der Tabelle werden nach den Namen der Moleküle und den Ionisierungsenergien E_I der ersten zwei kationischen Zustände die 1h-Koeffizienten c_i des ersten kationischen Zustandes gezeigt. Neben den Koeffizienten ist die Nummer des entsprechenden HF-Orbitals gezeigt aus denen die 1h-Konfiguration erzeugt wird. Es gibt bei allen Molekülen 26 HF-Orbitale. Folglich ist das Orbital 26 das HOMO. Ist also der erste kationische Zustand hauptsächlich aus dem 1h-Koeffizienten des HF-Orbitals 25 zusammengesetzt, so sind auch dies Beispiele des Zusammenbruchs von Koopmans-Theorem. Es sind hier nur Koeffizienten eingetragen, deren Betrag größer als 0.2 ist und somit einen signifikanten Beitrag zum kationischen Zustand liefern. Als letzter Eintrag in der Tabelle 3.1 sind die Zeiten einer kompletten Periode der Ladungswanderung aufgeführt. Findet keine Ladungswanderung statt, so ist dies durch ein “-” gekennzeichnet.

In der Tabelle 3.1 lassen sich mehrere interessante Daten ablesen. Zum einen ist der erste kationische Zustand bei allen Strukturen bei einer Ionisierungsenergie von 7.9 oder 8.0 eV zu finden. Ein weiterer Punkt ist der Zusammenbruch von Koopmans-Theorem bei fast allen Strukturen. Einzige Ausnahme dieser Beobachtung ist das trans-DiMeDA-1, hier ist allerdings eine nahezu 50-50-Mischung der 1h-Koeffizienten im ersten kationischen Zustand zu beobachten. Es fällt auf, dass je ein Konformer jedes Moleküls einen Hauptzustand mit nur einem 1h-Koeffizienten hat. Dementsprechend ist auch je ein Hole Mixing pro Molekül vertreten. Hole Mixing ist hier angezeigt durch die Beteiligung von zwei 1h-Koeffizienten mit signifikantem Beitrag zum ersten kationischen Zustand. Bei

²Kraftfeld-Konformationsanalyse (MMFF); anschließend DFT-Geometrieoptimierung (BP86/SV(P)) und -Energie (BP86/TZVP)

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Berechnung der Ionisierungsspektren und der Ladungswanderung. Gezeigt sind die Ionisierungsenergien E_1 und E_2 der ersten beiden kationischen Zustände, gefolgt von den 1h-Koeffizienten c_i des ersten kationischen Zustandes Φ_1 . Der letzte Eintrag in der Tabelle ist die Frequenz der Ladungswanderung. Findet keine Ladungswanderung statt, so ist dies durch ein “–” gekennzeichnet.

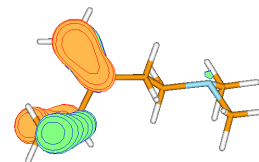
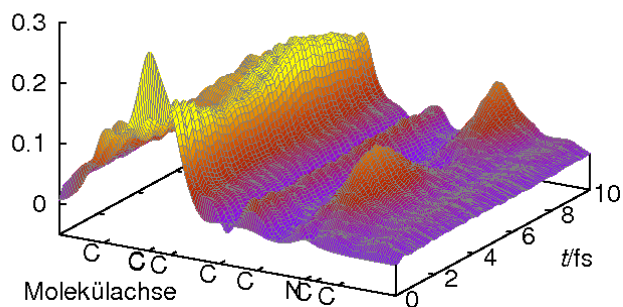
Name	$E_1; E_2$ in eV	1h-Koeff. von Φ_1 (c_i)	Frequenz T in fs
cis-MePeNNA-1	8.0; 8.5	25: 0.96	–
cis-MePeNNA-2	8.0; 8.6	25: 0.90; 26: -0.33	7.0
trans-MePeNNA-1	8.0; 8.3	25: 0.96	–
trans-MePeNNA-2	7.9; 8.4	25: 0.75; 26: 0.60	7.5
cis-DiMeDA-1	8.0; 8.2	25: 0.94	–
cis-DiMeDA-2	8.0; 8.4	25: 0.88; 26: -0.38	8.5
trans-DiMeDA-1	7.9; 8.0	26: 0.74; 25: 0.62	40
trans-DiMeDA-2	8.0; 8.1	25: 0.94	–

allen Strukturen mit Hole Mixing findet Ladungswanderung statt. Die Zeitskala liegt bei 3 Strukturen bei wenigen Femtosekunden (7-9 fs). Bei einer Struktur (trans-DiMeDA-1) ist die Zeitskala mit 40 fs deutlich größer. Diese Unterschiede in der Zeitskala lassen sich auf die Energiedifferenz im Ionisierungsspektrum zurückführen. Je größer die Energiedifferenz, desto kleiner die Zeitskala für die Elektronendynamik.

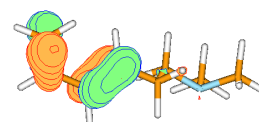
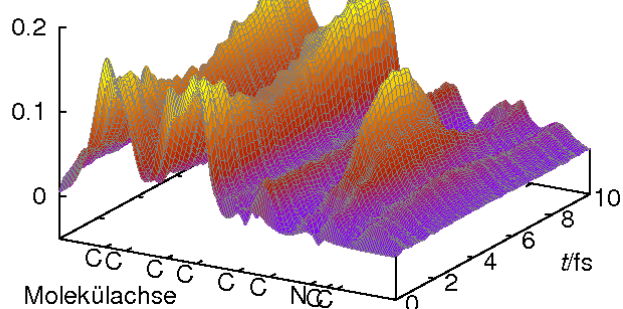
Eine möglicher Erklärungsansatz liegt in der jeweils unterschiedlichen räumlichen Anordnung der π -Orbitale am Chromophor im Verhältnis zu dem lone-pair-Orbital am Stickstoff. In den hier betrachteten Systemen ist der Unterschied zwischen den beiden Konformeren eine Rotation um eine der Bindungen zwischen dem Chromophor und dem Stickstoff. Somit erfolgt eine Rotation um ca. 120° bezüglich der hier betrachteten Orbitale.

Die Tabelle 3.1 gibt keine Auskunft über die Stärke der Ladungswanderung, also ob das erzeugte Loch komplett wandert (wie z.B. bei MePeNNA, vgl. Abbildung 3.16) oder ob nur ein Teil der Ladung wandert (wie z.B. bei PENNA, vgl. Abbildung 3.16). Daher ist in Abbildung 3.17 die Lochdichte $Q(z, t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit der Strukturen mit Ladungswanderung (ohne trans-MePeNNA-2; siehe 3.16 als MePeNNA) dargestellt. Neben den jeweiligen Graphen ist das Orbital abgebildet, aus dem ein Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ entfernt wurde.

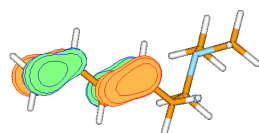
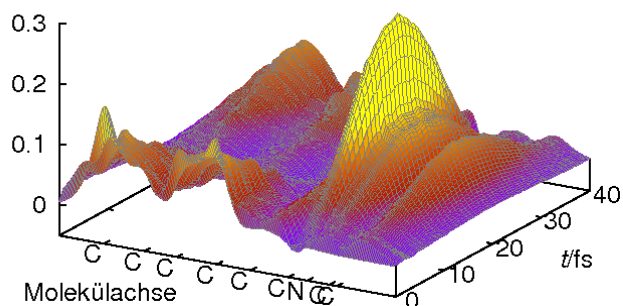
Wie bei den bisher betrachteten Systemen mit einer Chromophor- und einer Aminseite ist auch hier der Ausgangszustand ein Loch auf dem Chromophor. Das Chromophororbital ist in allen Fällen das HF-HOMO. Wie aus der Tabelle 3.1

Lochdichte $Q(z,t)$ 

cis-MePeNNA-2

Lochdichte $Q(z,t)$ 

cis-DiMeDA-2

Lochdichte $Q(z,t)$ 

trans-DiMeDA-1

Abbildung 3.17: Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit der drei Moleküle cis-MePeNNA-2, cis-DiMeDA-2 und trans-DiMeDA-1. Neben der Lochdichte ist jeweils das Orbital gezeigt, aus dem ein Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ entfernt wird. Dieses Orbital ist jeweils das HF-HOMO. Man beachte die größere Zeitskala beim trans-DiMeDA-1.

zu entnehmen, sind die Zeitskalen für die Wanderung der erzeugten Lochladung von der Chromophor- zur Aminseite für die beiden Strukturen cis-MePeNNA-2 und cis-DiMeDA-2 ca. 3-4 fs. Die Zeitskala für die Elektronendynamik ist im Fall des trans-DiMeDA-1 mit ca. 20 fs deutlich größer. Neben den verschiedenen

Zeitskalen ist auch der Anteil der Lochladung, die wandert unterschiedlich. Beim cis-MePeNNA-2 findet nur eine geringe Ladungswanderung vom Chromophor zum Amin statt, während der Anteil beim cis-DiMeDA-2 größer und beim trans-DiMeDA-1 nahezu vollständig ist.

3.3.2 Analyse der Ladungswanderung

Nachdem nun die Ergebnisse der Ladungswanderung bei mehreren ähnlichen Molekülen bekannt sind, werden diese Ergebnisse nun analysiert. Zwei wichtige Beobachtungen können direkt gemacht werden. Erstens zeigen die Ergebnisse eine starke Abhängigkeit von der Art der Chromophor-Donor-Seite, zweitens ist die Elektronendynamik empfindlich gegenüber der Kerngeometrie des ionisierten Systems. Bei allen untersuchten Molekülen war eine starke Ladungswanderung im Falle von Hole Mixing im Ionisierungsspektrum zu beobachten, und eine weniger starke (oder gar keine) Ladungswanderung im Falle von schwachem (oder vernachlässigbarem) Hole Mixing. Es stellt sich die folgende Frage: Was ist der Mechanismus des Mischens und existiert ein einfaches analytisches Maß für seine Stärke?

Da die Ladungswanderung ein Phänomen darstellt, welches ausschließlich durch Vielteilcheneffekte verursacht wird, ist die erste Vermutung die, dass Hole Mixing durch Elektronenkorrelation und -relaxation beherrscht wird. In CI-Sprache (vgl. Gl. 2.11) bedeutet dies, dass die 2h1p-Konfigurationen der Vermittler der Mischungen im 1h-Raum ist. Um dies zu verdeutlichen wurden Rechnungen am MePeNNA (starkes Hole Mixing beobachtet) ohne die Beteiligung der 2h1p-Konfigurationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Auf der linken Seite sind Momentaufnahmen der gesamten Lochdichte, auf der rechten Seite Momentaufnahmen der Lochdichte ohne die Beiträge der 2h1p-Konfigurationen zu den Zeitpunkten $t = 0, 2$ und 4 fs dargestellt.

Man erkennt sofort, dass ohne die Beteiligung der 2h1p-Konfigurationen keine Ladungswanderung stattfindet. Die Analyse der konkreten kationischen Zustände zeigt, dass bei starkem Hole Mixing in zwei (oder mehreren) Zuständen die wichtigsten Beiträge aus dem 2h1p-Raum zu diesen beiden (oder mehreren) Zuständen von denselben 2h1p-Konfigurationen stammen. Dies ist der Grund, warum die 2h1p-Konfigurationen der *Vermittler* des Hole Mixings sind und die Ladungswanderung dadurch verursacht wird.

Da allerdings sehr viele 2h1p-Konfigurationen mit vergleichbaren Beiträgen zu einer sehr komplexen Struktur der Kopplungen führen können, ist diese Analyse sehr aufwändig und manchmal sogar unmöglich. Aus diesem Grund, um einen zusätzlichen Einblick zu erhalten und den zugrundeliegenden Mechanismus in einer einfachen Art und Weise zu beschreiben, ist es hilfreich, die Wechselwirkungen der vielen Konfigurationen durch die effektive Wechselwirkung der

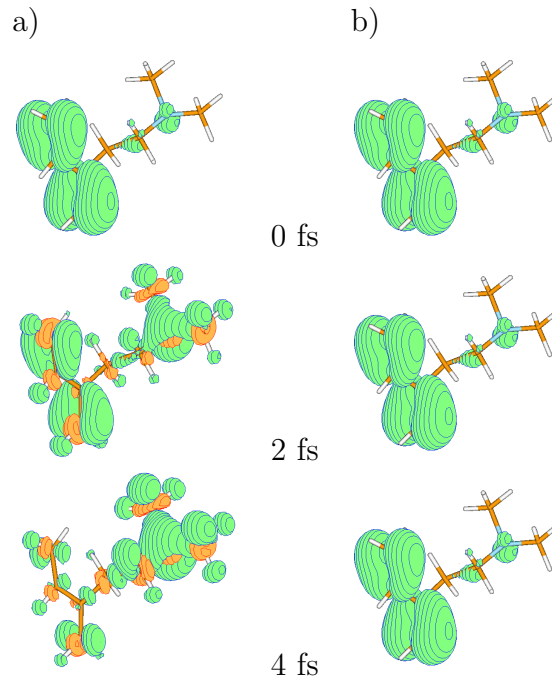


Abbildung 3.18: Zeitabhängige Lochdichten $Q(\vec{r}, t)$ des Moleküls MePeNNA zu den Zeiten $t = 0, 2, 4$ fs nach der Ionisierung des HF-HOMO. Die “negative” Lochdichte oder Elektronendichte ist in orange dargestellt. Gezeigt sind die Ergebnisse für a) die Gesamtlochdichte und b) die Lochdichte, welche ohne die vermittelnden 2h1p-Konfigurationen berechnet wurde.

relevanten Konfigurationen des Problems zu ersetzen. Dies kann durch die sogenannte *exact effective Hamiltonian* (EEH) Methode [65], basierend auf der Block-Diagonalisierungstechnik für hermitesche Matrizen, die in Ref. [66] entwickelt und erfolgreich zur Analyse von Eigenvektoren mit komplexer Struktur angewandt wurde, erreicht werden. Für Details dieser Methode und ihre Anwendungen wird auf die Refs. [65, 67] und [68] verwiesen. Die Methode sei hier nur kurz vorgestellt. Sie besteht aus dem Aufbau einer EEH-Matrix, die die Energien und Wechselwirkungen der Konfigurationen enthält, welche durch die Wechselwirkung mit allen übrigen Konfigurationen des zugrundeliegenden großen säkularen Problems angepasst ist.

Das Vorgehen der EEH-Methode kann beispielhaft an einer einfachen CI-Matrix mit einem 2×2 1h-Block und einem sehr großen 2h1p-Block dargestellt werden, wenn man an der effektiven Wechselwirkung der beiden 1h-Konfigurationen in den ersten beiden Eigenvektoren interessiert ist. Das Vorgehen der EEH-Methode bringt die CI-Matrix in die folgende blockdiagonale Form:

$$\underbrace{\left(\begin{array}{cc|ccc} \overbrace{\varepsilon_1 \quad 0}^{1h} & & \overbrace{x_{11} \quad \cdots \quad x_{1n}}^{2h1p} & & \\ & \varepsilon_2 & \overbrace{x_{21} \quad \cdots \quad x_{2n}}^{2h1p} & & \\ \hline & & a_{11} \quad \cdots \quad a_{1n} & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & & a_{nn} \end{array} \right)}_{H_{CI}} \longrightarrow \underbrace{\left(\begin{array}{cc|ccc} \tilde{E}_1 & V_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ & \tilde{E}_2 & 0 & \cdots & 0 \\ \hline & & \tilde{a}_{11} & \cdots & \tilde{a}_{1n} \\ & & & \ddots & \vdots \\ & & & & \tilde{a}_{nn} \end{array} \right)}_{H_{eff}} \quad (3.1)$$

In der CI-Matrix H_{CI} koppeln die beiden 1h-Konfigurationen nicht direkt miteinander, sondern nur durch die 2h1p-Konfigurationen. In der blockdiagonalen effektiven Hamiltonmatrix H_{eff} , die durch die EEH-Methode erzeugt wurde, ist die große Anzahl der 2h1p-Konfigurationen durch einen einzelnen effektiven Kopplungsterm V_{12} ersetzt worden. Dieses Verfahren kann ebenfalls auf Fälle mit mehr als zwei Konfigurationen angewandt werden.

Die EEH-Methode wurde bei allen bisher in dieser Arbeit untersuchten Molekülen angewandt. Berechnet wurde die effektive Kopplung zwischen den 1h-Konfigurationen der ersten beiden kationischen Zustände, die einem Loch auf dem Chromophor oder einem Loch auf der Aminseite entsprechen. Das Ergebnis ist das Folgende (alle Matrixelemente sind in eV angegeben):

$$\begin{array}{ccc}
 \text{PENNA} & \text{cis-MePeNNA-1} & \text{cis-DiMeDA-1} \\
 \begin{pmatrix} 8.00 & 0.15 \\ \cdots & 8.44 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8.00 & 0.002 \\ \cdots & 8.53 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 7.98 & 0.04 \\ \cdots & 8.21 \end{pmatrix} \\
 \Delta E = 0.53 \text{ eV} & \Delta E = 0.52 \text{ eV} & \Delta E = 0.24 \text{ eV}
 \end{array} \quad (3.2)$$

$$\begin{array}{ccc}
 \text{PENNA}' & \text{cis-MePeNNA-2} & \text{cis-DiMeDA-2} \\
 \begin{pmatrix} 7.90 & 0.54 \\ \cdots & 8.37 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8.05 & -0.20 \\ \cdots & 8.51 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8.02 & 0.18 \\ \cdots & 8.35 \end{pmatrix} \\
 \Delta E = 1.19 \text{ eV} & \Delta E = 0.60 \text{ eV} & \Delta E = 0.49 \text{ eV}
 \end{array} \quad (3.3)$$

$$\begin{array}{ccc}
 \text{PENNA stretch} & \text{trans-MePeNNA-1} & \text{trans-DiMeDA-1} \\
 \begin{pmatrix} 8.04 & -0.27 \\ \cdots & 8.24 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8.00 & 0.001 \\ \cdots & 8.30 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 7.98 & 0.05 \\ \cdots & 7.96 \end{pmatrix} \\
 \Delta E = 0.57 \text{ eV} & \Delta E = 0.31 \text{ eV} & \Delta E = 0.10 \text{ eV}
 \end{array} \quad (3.4)$$

$$\begin{array}{ccc}
 \text{BUNNA} & \text{trans-MePeNNA-2} & \text{trans-DiMeDA-2} \\
 \begin{pmatrix} 7.91 & 0.32 \\ \cdots & 9.32 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8.13 & 0.30 \\ \cdots & 8.20 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 7.98 & 0.03 \\ \cdots & 8.13 \end{pmatrix} \\
 \Delta E = 1.55 \text{ eV} & \Delta E = 0.55 \text{ eV} & \Delta E = 0.17 \text{ eV}
 \end{array} \quad (3.5)$$

Zusätzlich ist die Energiedifferenz ΔE zwischen den kationischen Zuständen gezeigt. Man beachte, dass die Zahlen auf der diagonalen nicht den Ionisierungs-

energien sondern den effektiven Energien entsprechen. Somit ist die Differenz der effektiven Energien nicht gleich der Differenz der Ionisierungsenergien (ΔE). Bei dem Vergleich des Hole Mixings in verschiedenen Molekülen müssen zwei Größen berücksichtigt werden, das Kopplungsmatrixelement zwischen den effektiven 1h-Konfigurationen (V_{12} in Gl. 3.1) und die Energiedifferenz zwischen den effektiven Energien. Eine große Kopplung und eine kleine Energiedifferenz führen zu starkem Hole Mixing der kationischen Zustände. Umgekehrt führen eine geringe Kopplung und eine große Energiedifferenz zu einem vernachlässigbarem Hole Mixing. Situationen in denen die Energiedifferenz und die Kopplung beide groß oder beide klein sind, führen zu geringem bis moderatem Hole Mixing.

Betrachtet man die Werte der Gleichungen 3.2 bis 3.5, so erkennt man, dass sie die beobachteten Ionisierungsspektren und die damit einhergehende Ladungswanderung gut erklären. Die Werte sind in folgendem Rahmen zu betrachten. Die stärkste Kopplung ist beim PENNA' mit 0.54 eV zu beobachten, die schwächste Kopplung beim trans-MePeNNA-1 (MePeNNA') mit 0.001 eV. Die größte Differenz der effektiven Energien tritt beim BUNNA mit 1.41 eV auf. Die kleinste Energiedifferenz ist bei trans-DiMeDA-1 mit 0.02 eV zu beobachten.

In fünf Fällen ist die Kopplung zwischen den beiden Zuständen kleiner als 0.06 eV. In vier dieser Fälle findet kein Hole Mixing und folglich keine Ladungswanderung statt. In dem Ausnahmefall (trans-DiMeDA-1) ist die Energiedifferenz mit 0.02 eV so gering, dass die geringe Kopplung von 0.05 eV ausreicht, um Hole Mixing und damit Ladungswanderung auszulösen. Bei dieser geringen Kopplung wäre es denkbar, dass dieses Phänomen mit einer deutlich besseren Basis ein qualitativ anderes Bild zeigt. Allerdings ist aufgrund der Größe des Systems keine Berechnung mit einer besseren Basis möglich. In den vier Fällen ohne Ladungswanderung ist die Differenz der effektiven Energien größer als 0.14 eV und somit zu groß, um bei der kleinen Kopplung ein Mischen der kationischen Zustände auszulösen.

In den übrigen sieben Fällen ist die Kopplung größer als 0.1 eV. Allerdings reicht diese Kopplung alleine nicht aus, um Hole Mixing und Ladungswanderung zu verursachen. Beim BUNNA ist die Kopplung mit 0.32 eV relativ groß, die Differenz der effektiven Energien ist mit 1.41 eV aber so groß, dass die starke Kopplung nicht ausreicht, um ein starkes Hole Mixing und somit Ladungswanderung hervorzurufen. In den Ergebnissen der letzten Kapitel existieren drei Beispiele mit moderatem Hole Mixing und nicht vollständiger Ladungswanderung. Diese Beispiele sind PENNA, cis-MePeNNA-2 und cis-DiMeDA-2. Betrachtet man die Kopplungsmatrixelemente (V_{12}), so fällt auf, dass sie alle in etwa in der gleichen Größenordnung von 0.15 - 0.20 eV liegen. Ebenfalls liegen die Energiedifferenzen von 0.33 - 0.46 eV in einem vergleichbaren Bereich. Somit lässt sich auch deren ähnliches Verhalten beim Hole Mixing und in der Elektronendynamik erklären.

Bei den Fällen mit starkem Hole Mixing und vollständiger Ladungswanderung

fällt auf, dass das Kopplungsmatrixelement einen größeren Wert als die Differenz der effektiven Energien (bei PENNA', PENNA stretch, trans-MePeNNA-2 und trans-DiMeDA-1) besitzt.

Bei diesen zwölf analysierten Molekülen und Strukturen ist ein deutlicher Trend beim Vergleich der Kopplung und der Differenz der effektiven Energien zu erkennen. Ist das Kopplungsmatrixelement größer als die Differenz der effektiven Energien, so ist ein sehr starkes Hole Mixing der betreffenden kationischen Zustände zu erwarten, sogar bei sehr kleinen Kopplungen (siehe trans-DiMeDA-1). Ionisiert man eines der betreffenden HF-Orbitale, so findet eine nahezu vollständige Ladungswanderung von dem ionisierten HF-Orbital in das entsprechende HF-Orbital statt, wobei dieser Vorgang nie zu 100 % vollständig ist, da sehr viele kationische Zustände beteiligt sind. Sind die beiden zu vergleichenden Größen in der gleichen Größenordnung und die Kopplung kleiner als die Energiedifferenz, so ist ein schwaches bis moderates Hole Mixing zu erwarten. Die Ladungswanderung nach Ionisierung ist nicht vollständig, nur ein Teil der erzeugten Lochladung wandert. Ist die Energiedifferenz deutlich größer als die Kopplung, so findet ein vernachlässigbares Hole Mixing und nahezu keine Ladungswanderung statt. Dies ist auch der Fall, wenn die reine Kopplung relativ groß ist, wie am Beispiel BUNNA gut zu erkennen. Es müssen also immer beide Größen, die Kopplung und die Differenz der effektiven Energien, betrachtet werden.

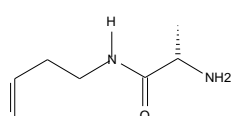
Ein wichtiger Vorteil der Analyse durch die EEH-Methode ist der, dass man nicht den gesamten Eigenvektor des Systemhamiltonians benötigt, um die EEH-Matrix aufzubauen. Es reicht aus, die Komponenten des Eigenvektors der zu analysierenden 1h-Konfigurationen mit den zugehörigen Eigenwerten zu kennen. Dieser Vorteil gilt insbesondere dann, wenn die volle Diagonalisierung von sehr großen Matrizen extrem aufwendig wird. In diesen Fällen kann man zum Beispiel mit einer Filterdiagonalisierung die Eigenvektoren und Eigenwerte in dem betreffenden Energiebereich erhalten und anschließend die EEH-Methode für die Analyse nutzen.

3.4 Das System Aminosäure-Chromophor

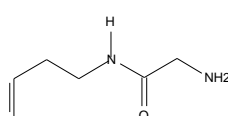
In diesem Abschnitt werden die einfachsten Aminosäuren Glycin (Gly) und Alanin (Ala) mit einem Chromophor verknüpft. Das Verknüpfungsmuster ähnelt dem des Dipeptids Ala-Phe. Auf der Phenylalaninseite wurde die Carbonsäuregruppe (COOH) durch ein Wasserstoffatom ersetzt, damit das System nicht zu groß wird und dadurch numerisch behandelbar bleibt. Es wurde eingangs dieses Kapitels erwähnt, dass dies der zweite Schritt zur Annäherung an relevante Peptidsysteme ist. Der erste Schritt war die Analyse der Chromophor-Amin-Systeme. In den letzten Abschnitten haben wir PENNA mit seinen Derivaten (MePeNNA, DiMeDA und BUNNA) untersucht. Es zeigte sich in einigen der präsentierten Mo-

leküle eine Ladungswanderung vom Chromophor zum Stickstoff nach Ionisierung des Chromophors in einer sehr kurzen Zeitskala von nur wenigen Femtosekunden (z.B. MePeNNA 4 fs).

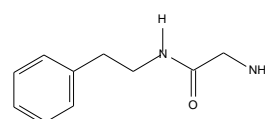
In diesem Abschnitt werden zwei der drei in den vorigen Abschnitten diskutierten Chromophore verwendet, dabei handelt es sich um das Benzolchromophor und das Ethylenchromophor. Ebenfalls werden wie erwähnt Glycin und Alanin als Aminosäuregruppe verwendet. Es werden die in der Skizze gezeigten Kombinationen von Aminosäure und Chromophor auf Ladungswanderung nach Ionisierung an der Chromophorseite untersucht. Die hier gezeigten sehr interessanten Ergebnisse werden in naher Zukunft veröffentlicht.



2-Amino-*N*-(but-3-en-1-yl)propanamid
(Ala-NC4)



2-Amino-*N*-(but-3-en-1-yl)acetamid
(Gly-NC4)



2-Amino-*N*-(2-phenylethyl)acetamid
(Gly-NC8)

Bei allen drei Molekülen wird im Folgenden eine Konformationsanalyse auf Kraftfeldniveau (MMFF oder MM3) durchgeführt. Es findet sich eine Vielzahl von energetisch niedrigen Konformeren bei jedem der Moleküle. Anschließend werden mehrere Konformere auf DFT-Niveau berechnet. Die Geometrie wird mit BP86/SV(P) und die Energie mit BP86/TZVP erhalten. Mindestens fünf Konformere liegen in einem Energiefenster von 0.5 kcal/mol. Dieses Energiefenster ist kleiner als die übliche Fehlertoleranz der Methode. Für die Moleküle Ala-NC4 und Gly-NC4 werden die jeweils energetisch niedrigsten Konformere für den weiteren Verlauf der Rechnungen verwendet. Für das Gly-NC8 wird erst nachträglich eine Konformationsanalyse durchgeführt. Somit beziehen sich diese Ergebnisse nicht auf das energetisch niedrigste Konformer. Allerdings liegt die Energiedifferenz bei 0.1 kcal/mol und ist somit innerhalb der Fehlertoleranz der Methode.

Für einen ersten Einblick in die elektronische Struktur der äußeren Valenz sind in Abbildung 3.19 drei HF-Orbitale dargestellt. Dabei handelt es sich um die jeweils höchsten besetzten Orbitale.

Man erkennt, dass das HF-HOMO jeweils seinen Hauptanteil an der Chromophorseite des Moleküls hat. Im Falle der Ethylenchromophore (Ala-NC4 und Gly-NC4) sind die HF-Orbitale über das Chromophor und die Amidfunktion (O=C-NH) delokalisiert. Man erkennt direkt das "Partnerorbital", welches die gleiche Delokalisierung aufweist, dabei sind die Anteile am Chromophor und Amid invertiert. Dieses Partnerorbital ist jeweils das HOMO-1. Bei diesen beiden Molekülen ist das HOMO-2 jeweils über die Aminseite (C-NH₂) und die Amidfunktion delokalisiert. Betrachtet man die Orbitale im Molekül Gly-NC8, sind die räumlichen

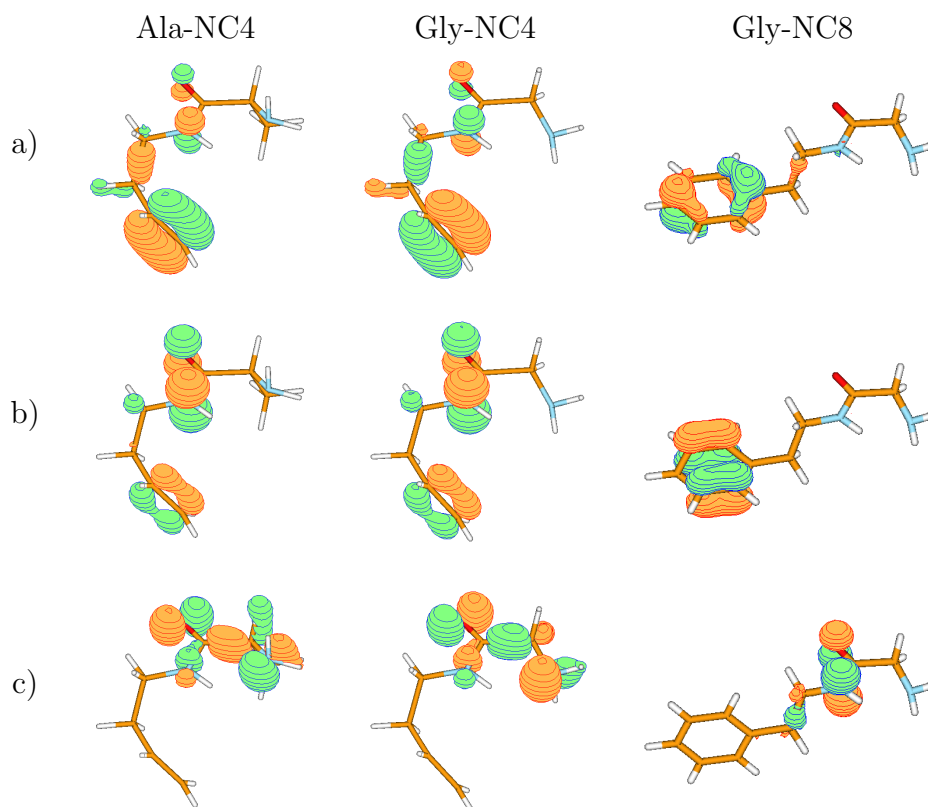


Abbildung 3.19: Die HF-Orbitale der äußeren Valenz der drei Moleküle Ala-NC₄, Gly-NC₄ und Gly-NC₈. Dargestellt sind a) HOMO, b) HOMO-1 und c) HOMO-2. Die nicht gezeigten HOMO-3 haben ihre Anteile über die Aminseite und die Amidfunktion verteilt.

Verhältnisse der HF-Orbitale deutlicher. Das HF-HOMO ist eindeutig auf dem Benzolring lokalisiert. Es finden sich nur minimale Anteile an der Amidfunktion. Das HF-HOMO-1 ist ebenfalls auf dem Ring lokalisiert und hat an keiner weiteren Stelle im Molekül Anteile. Das HF-HOMO-2 ist sehr auf der Amidfunktion lokalisiert.

Für einen Überblick über die kationischen Zustände sind die berechneten (GF) Ionisierungsspektren der drei Moleküle in Abbildung 3.20 dargestellt. Man erkennt bei allen drei Molekülen ein Hole Mixing zwischen dem ersten und dem dritten kationischen Zustand. Die Reihenfolge der kationischen Zustände ändert sich in zwei der drei Moleküle von HF-Koopmans-Theorem nach GF (Gly-NC₄, Ala-NC₄). Beim Gly-NC₈ bleibt die Reihenfolge erhalten. Somit sind beim Ala-NC₄ und beim Gly-NC₄ das HF-HOMO und das HF-HOMO-1 am Hole Mixing beteiligt, während beim Gly-NC₈ das HF-HOMO und das HF-HOMO-2 am Hole Mixing beteiligt sind. Dies ist auf das durch Vergrößerung des Chromo-

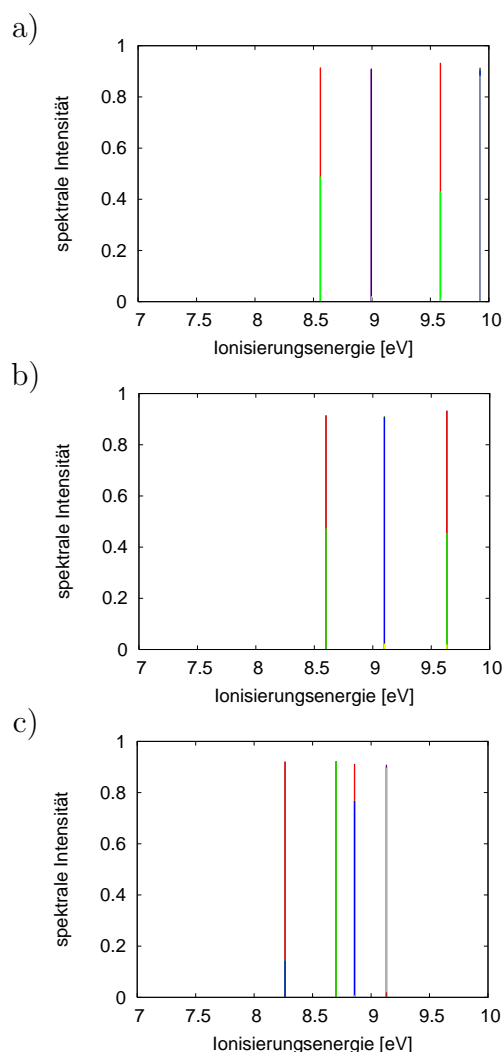


Abbildung 3.20: Die Ionisierungsspektren der drei Moleküle, a) Ala-NC₄, b) Gly-NC₄ und c) Gly-NC₈. Die unterschiedlichen Farben zeigen die jeweiligen 1h-Konfigurationsanteile. Die roten Linien zeigen den Anteil des HF-HOMO, die grünen HF-HOMO-1, die blauen HF-HOMO-2 und die hellgrauen Linien den HF-HOMO-3-Anteil. Beim Gly-NC₄ ist der vierte kationische Zustand bei 10.1 eV nicht gezeigt.

phors von vier auf sechs Kohlenstoffatome und der damit verbunden Vermehrung der Chromophor- π -Orbitale zurückzuführen. Bei den beiden Molekülen mit dem Ethylenchromophor ist sehr starkes Hole Mixing von nahezu 50 % Anteil von jeder 1h-Konfiguration an dem kationischen Zustand zu verzeichnen. Das Hole Mixing ist bei dem Gly-NC₈ deutlich schwächer ausgeprägt, wobei die 1h-Konfiguration der Amidfunktion nur einen Anteil von 14 % am ersten kationischen Zustand aufweist. Der Hauptanteil von 78 % resultiert aus der 1h-Konfiguration der Ionisierung des HF-HOMO. Wie üblich sind die fehlenden Anteile auf einige 1h- und

sehr viele 2h1p-Konfigurationen verteilt.

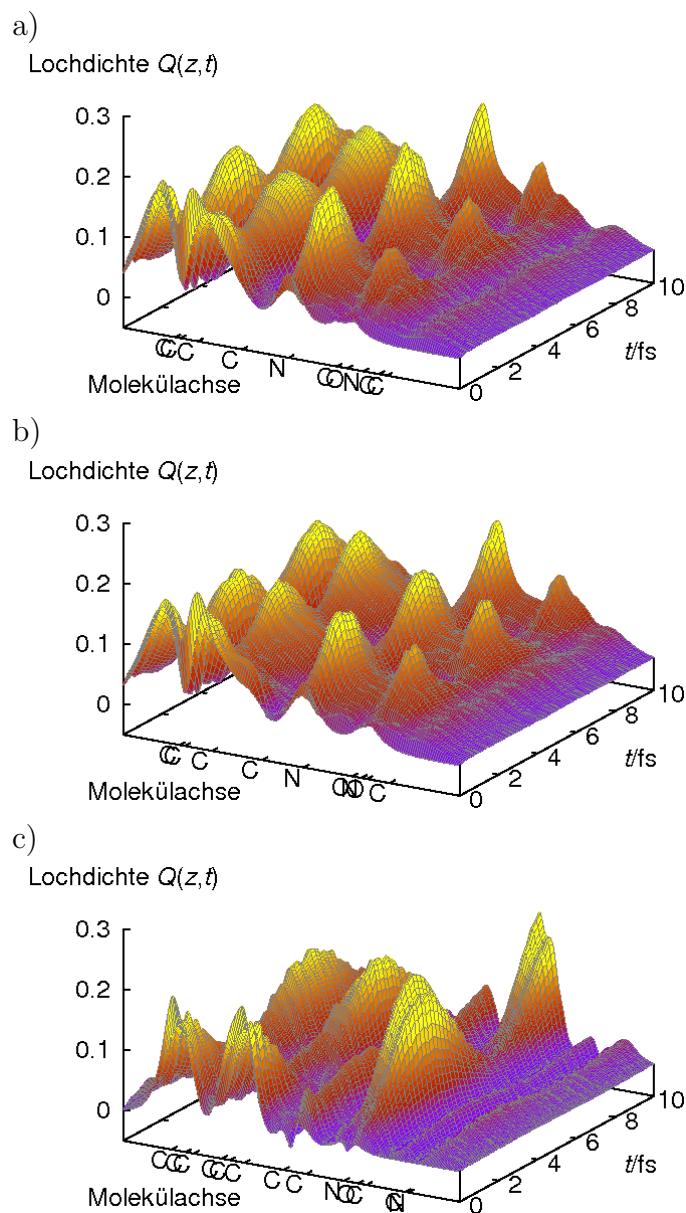


Abbildung 3.21: Zeitabhängige Lochdicke $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse für die drei Moleküle a) Ala-NC₄, b) Gly-NC₄, c) Gly-NC₈, nach Entfernung eines Elektrons aus dem HF-HOMO. Die relativen Positionen der einzelnen Atome entlang der Molekülachse sind indiziert.

Nachdem nun die elektronische Struktur in der äußeren Valenz bekannt ist, wird die Ladungswanderung nach Ionisierung des HF-HOMO untersucht. Der Ausgangszustand wird durch Entfernen eines Elektrons aus einem Orbital hergestellt,

welches den Hauptanteil auf der Chromophorseite hat. Beim Gly-NC8 ist nahezu die gesamte Lochdichte zur Zeit $t = 0$ auf der Chromophorseite konzentriert. Bei den beiden anderen Molekülen Ala-NC4 und Gly-NC4 ist die Lochdichte delokalisiert, wobei der größte Anteil an der Chromophorseite zu finden ist. Die Ergebnisse der Propagation der elektronischen Wellenfunktion sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Gezeigt ist die Lochdichte $Q(z, t)$ entlang der Molekülachse z als Funktion der Zeit t . Die Molekülachse wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung durch das jeweilige Molekül verläuft. Man erkennt in allen drei Fällen die Konzentration der Lochladung am Chromophor zum Startzeitpunkt. Mit fortschreitender Zeit gelangt ein Großteil der erzeugten Ladung vom Chromophor zur Amidfunktion. Die Zeit, die für diese Ladungswanderung benötigt wird, ist bei Ala-NC4 und Gly-NC4 etwa 2 fs und bei Gly-NC8 4 fs. Anschließend wandert diese Lochladung wieder zurück zum Chromophor, wobei dieser Prozess wie üblich keine perfekte Oszillation darstellt, da viele kationische Zustände beteiligt sind.

Es ist überraschend, dass in diesem Fall ein ähnliches Verhalten der Ladungswanderung trotz unterschiedlicher Geometrien beobachtet wurde. In den vorigen Abschnitten war die Ladungswanderung nach Ionisierung sehr stark von der Geometrie abhängig. Diese Abhängigkeit von der Struktur scheint bei diesen Chromophor-Amid-Systemen nicht so stark gegeben zu sein.

Es ist also weiterhin bisher nicht möglich eine Relation zwischen der Struktur und der möglichen Ladungswanderung nach Ionisierung herzustellen. Es zeigt sich an dieser Stelle, dass nach Ionisierung des Chromophors eine Ladungswanderung vom Chromophor in die Aminosäurekette möglich ist. Wie sich die Ladung innerhalb der Aminosäurekette verhält, ist Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 4.

Wie im vorigen Abschnitt auch wird die EEH-Methode (vgl. Gleichung 3.1) zur Analyse der komplexen Struktur der Kopplungen angewandt. Die Kopplung zwischen dem ersten und dem dritten kationischen Zustand jedes der drei Moleküle wurde berechnet. Im Folgenden sind die Ergebnisse angegeben (alle Matrixelemente in eV):

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Ala-NC4} & \text{Gly-NC4} & \text{Gly-NC8} \\
 \begin{pmatrix} 9.03 & -0.51 \\ \dots & 9.11 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 9.10 & 0.52 \\ \dots & 9.14 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8.36 & 0.22 \\ \dots & 8.77 \end{pmatrix} \\
 \Delta E = 1.03 \text{ eV} & \Delta E = 1.03 \text{ eV} & \Delta E = 0.59 \text{ eV}
 \end{array} \quad (3.6)$$

Zusätzlich zu den effektiven Kopplungen und den effektiven Energien ist die Energiedifferenz ΔE zwischen den kationischen Zuständen angegeben.

Beim Betrachten der angegebenen Werte fällt sofort auf, dass die beiden Moleküle Ala-NC4 und Gly-NC4 sich in der Struktur des EEH-Matrix sehr ähneln. Die Kopplung ist mit 0.52 eV bis auf ein Vorzeichen identisch und damit sehr groß. Die Energiedifferenz zwischen den effektiven Energien ist in beiden Fällen sehr gering, 0.08 eV beim Ala-NC4 und 0.04 eV beim Gly-NC4. Dies ist ein sehr gutes Beispiel für eine sehr große Kopplung gepaart mit einer sehr geringen Energiedifferenz der effektiven Energien. Dies bedeutet, dass eine sehr große Wechselwirkung zwischen den beiden kationischen Zuständen vorhanden ist. Dies lässt sich im Ionisierungsspektrum als Hole Mixing ablesen. Durch diese sehr große Kopplung ist auch die sehr ausgeprägte Ladungswanderung gut zu erklären.

Beim Gly-NC8 ist die Kopplung mit 0.22 eV deutlich geringer und die Differenz der effektiven Energien mit 0.41 eV deutlich größer. Dies erklärt auch das geringere Hole Mixing im Ionisierungsspektrum. Von der Größenordnung der Kopplung sind diese Werte mit denen des cis-DiMeDA-2 (vgl. Gleichung 3.3) zu vergleichen. Die 1h-Koeffizienten des ersten kationischen Zustands von Gly-NC8 sind mit -0.88 und 0.38 zu denen des cis-DiMeDA-2 identisch. Vergleicht man allerdings bei der Ladungswanderung den Anteil der Ladung, die vom Chromophor zum Stickstoffende wandert (vgl. Abbildungen 3.17 und 3.21), so fällt auf, dass beim Gly-NC8 nahezu die gesamte Lochladung und im Falle des cis-DiMeDA-2 nur ein Teil der Ladung wandert.

Für eine genauere Analyse dieses Phänomens wurden die Eigenvektoren der beiden am Hole Mixing beteiligten Zustände berechnet. In der Tabelle 3.2 sind die 2h1p-Konfigurationen mit den größten Anteilen am jeweiligen kationischen Zustand gezeigt. Es sind nur Konfigurationen mit einem Betrag des Koeffizienten größer als 0.03 aufgeführt. Beim Gly-NC8 sind 35 Orbitale besetzt (ohne Kernorbitale), beim cis-DiMeDA-2 sind es 26 besetzte Orbitale. Somit stehen die Zahlen kleiner gleich 35 beim Gly-NC8 (26 für cis-DiMeDA-2) für Löcher, Zahlen größer als 35 (26) stehen für Teilchen. Somit ist also die Konfiguration 28 34 36 eine 2h1p-Konfiguration, bei der ein Elektron aus dem HF-Orbital 28 entfernt wurde und ein Elektron von Orbital 34 nach 36 angeregt wurde. Für jede 2h1p-Konfiguration mit unterschiedlichen Indizes sind zwei Spinfunktionen möglich (für Details siehe [55]).

Vergleicht man die Konfigurationen der jeweiligen kationischen Zustände, so fällt auf, dass beim Gly-NC8 zwei gleiche 2h1p-Konfigurationen in beiden kationischen Zuständen vorhanden sind. Somit ist über diese beiden 2h1p-Konfigurationen eine sehr starke Kopplung möglich. Beim cis-DiMeDA-2 sucht man vergebens nach gleichen 2h1p-Konfigurationen mit großen Beiträgen. Dies kann eine Erklärung für die unterschiedliche Menge der wandernden Ladung trotz gleicher 1h-Koeffizienten sein.

In Abbildung 3.22 sind die HF-Orbitale des Gly-NC8, die bei den koppelnden 2h1p-Konfigurationen beteiligt sind, abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass

Tabelle 3.2: Die wichtigsten 2h1p-Konfigurationen der beiden Moleküle Gly-NC8 und cis-DiMeDA-2. Beim Gly-NC8 existieren 35 besetzte Orbitale (ohne Kernbereich), beim cis-DiMeDA-2 sind es 26 besetzte Orbitale. Eine 2h1p-Konfiguration beim Gly-NC8 ist folglich gekennzeichnet durch zwei Zahlen kleiner oder gleich 35 und eine Zahl größer als 35, z.B. 28 34 36. Es sind nur Koeffizienten deren Betrag größer als 0.03 gezeigt.

a) Gly-NC8			
erster kat. Zustand	E = 8.26 eV	dritter kat. Zustand	E = 8.86 eV
2h1p-Konfiguration	Koeffizient	2h1p-Konfiguration	Koeffizient
26 33 38	-0.032	26 33 38	-0.053
28 34 36	0.052	28 34 36	-0.038
26 35 37	-0.032	26 33 39	-0.041
28 35 37	0.041	20 33 38	0.039
28 35 37	0.032		
33 35 37	0.045		

b) cis-DiMeDA-2			
erster kat. Zustand	E = 7.94 eV	zweiter kat. Zustand	E = 8.43
2h1p-Konfiguration	Koeffizient	2h1p-Konfiguration	Koeffizient
25 25 73	-0.039	24 26 27	-0.042
25 26 27	-0.033	24 26 27	-0.103
25 26 27	-0.059	26 26 27	0.036

die jeweiligen 2h1p-Konfigurationen lokal sind. Die Orbitale der Konfiguration 26 33 38 befinden sich alle im π -System der Amidfunktion, während die Orbitale der Konfiguration 28 34 36 hauptsächlich im π -System des Chromophors lokalisiert sind. Nur das Orbital 28 hat an beiden Seiten Anteile, wobei der Anteil am Chromophor deutlich überwiegt. Da beide Konfigurationen in beiden am Hole Mixing beteiligten kationischen Zuständen eine größere Rolle bei den 2h1p-Konfigurationen spielen, werden diese beiden Konfigurationen entscheidend für die Ladungswanderung verantwortlich sein.

Diese weitere Analyse zeigt die Vielfältigkeit der Wechselwirkungen, die für die Ladungswanderung verantwortlich sind. Nur aufgrund der Analyse mithilfe der EEH-Methode ist nicht direkt auf die Menge der Ladung zu schließen, die wandert. Die genauere Betrachtung der Eigenvektoren der mischenden kationischen Zustände kann weiteren Aufschluss über die Wechselwirkungen geben.

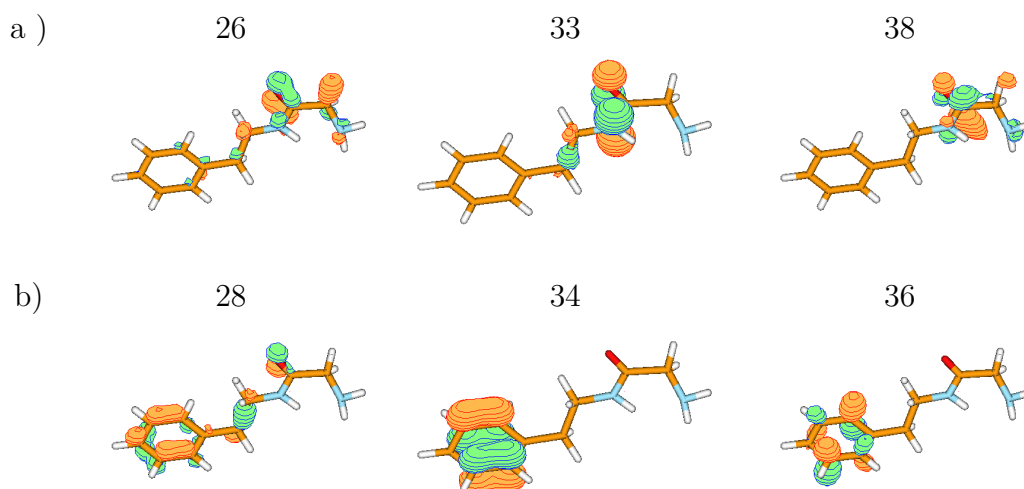
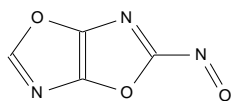


Abbildung 3.22: Die an den koppelnden $2h1p$ -Konfigurationen beteiligten HF-Orbitale des Gly-NC8, a) für die Konfiguration 26 33 38 und b) für die Konfiguration 28 34 36. Die zwei jeweils erstgenannten sind besetzte HF-Orbitale (Löcher), das letztgenannte ist ein unbesetztes HF-Orbital (Teilchen).

3.5 Dominante Satelliten in der äußeren Valenz

Nachdem in dieser Arbeit in ersten Studien gezeigt wurde, dass Ladungswanderungsphänomene nicht nur in der inneren sondern auch in der äußeren Valenz auftreten können, wird nun nach einem weiteren Mechanismus zur Ladungswanderung in der äußeren Valenz gesucht. In den vorigen Kapiteln wurden Ergebnisse von Ladungswanderungsvorgängen durch Hole Mixing dargestellt. Wie in Kapitel 2.5 gezeigt wurde, existieren noch weitere Mechanismen der Ladungswanderung. Ein weiterer, der ebenfalls bisher nur in der inneren Valenz bekannt war, ist ein Mechanismus durch dominante Satelliten. Satellitenzustände kann man, wie in Kapitel 2.5 erwähnt, im Ionisierungsspektrum durch eine geringere Intensität der Hauptlinie und einer weiteren schwachen Linie, die sich meistens in der Nähe der Hauptlinie befindet, erkennen. Die Hauptlinie ist dominiert von einer $1h$ -Konfiguration gefolgt von einigen $2h1p$ -Konfigurationen. Die "Nebenlinie" ist durch eine $2h1p$ -Konfiguration dominiert und die entsprechende $1h$ -Konfiguration der Hauptlinie ist nur zu einem geringen Anteil vorhanden. Da also von der Form des Ionisierungsspektrums auf einen möglichen Mechanismus der Ladungswanderung geschlossen werden kann, wurde in der Literatur nach geeigneten Molekülen mit einer solchen Satellitenstruktur im Ionisierungsspektrum im äußeren Valenzbereich gesucht. Als Ergebnis der Suche wurde eine Reihe von Molekülen entdeckt, die alle ein ähnliches Strukturmerkmal aufweisen [69]. Das Hauptstrukturmerkmal ist eine Nitrosokomponente (N=O-Gruppe). Weitere Merkmale sind Fünf- bzw. Sechsringe in die Sauerstoff- und Stickstoffatome (Heteroatome) ein-

gebaut sind.



Aus der Referenz [69] wurden hier einige Moleküle entnommen und auf Ladungswanderung untersucht. An dieser Stelle wird stellvertretend für diese Gruppe das 2-Nitroso[1,3]oxazolo[5,4-d][1,3]oxazol, welches als Skizze dargestellt ist, präsentiert. Die weiteren untersuchten Moleküle zeigen ein ähnliches Verhalten bei ähnlicher Struktur. Das hier gezeigte Molekül ist planar, ein Mitglied der Punktgruppe C_s , hat 29 besetzte Orbitale in der irreduziblen Darstellung (Irrep) a' und 6 besetzte Orbitale in der Irrep a'' . Die Spiegelebene verläuft durch die Ebene des Moleküls, in der jedes Atom liegt.

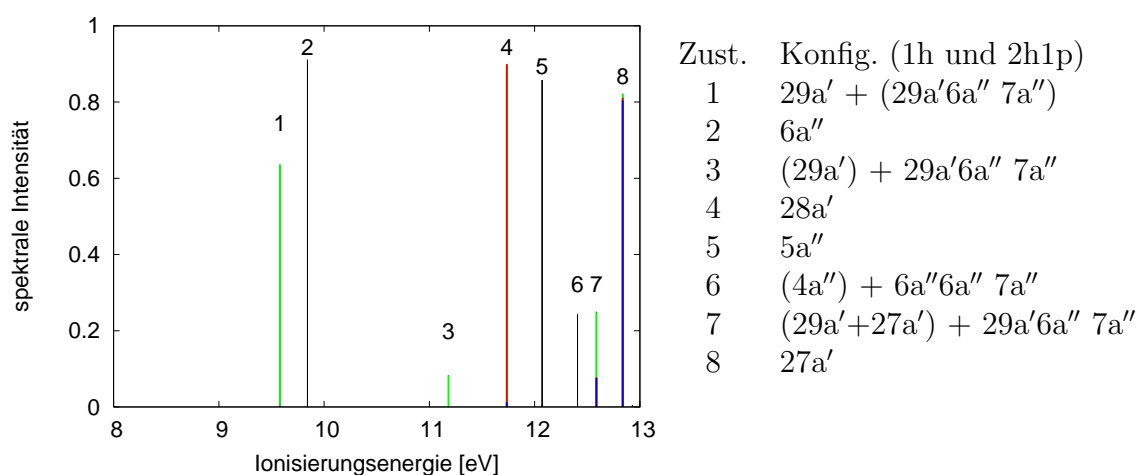


Abbildung 3.23: Ionisierungsspektrum der äußeren Valenz im Bereich 8 bis 13 eV des Nitrosomoleküls. Die Farben der Linien zeigen die jeweiligen Anteile aus 1h-Konfigurationen der Irrep a' aus der nebenstehenden Tabelle an. Die Beiträge der Irrep a'' sind in schwarz dargestellt. In der Tabelle eingeklammerte Zahlen stehen für einen nur geringen Beitrag zum Gesamtzustand.

In Abbildung 3.23 ist das berechnete Ionisierungsspektrum der äußeren Valenz im Bereich von 8 eV bis 13 eV des Nitrosomoleküls gezeigt. In dem Ionisierungsspektrum sind beide Irreps abgebildet. Die Zustände, die der Irrep a'' angehören, sind in schwarz dargestellt. Die anderen Farben im Spektrum zeigen die Beiträge der 1h-Konfigurationen. Der kationische Zustand mit der niedrigsten Ionisierungsenergie von 9.6 eV hat bereits eine deutlich verminderte Intensität im Vergleich zu dem nächsten kationischen Zustand bei 9.8 eV. Dieser erste kationische Zustand besteht hauptsächlich aus der 1h-Konfiguration $29a'$ (63 %). Zusätzlich ist ein 2h1p-Anteil (25 %) vertreten mit den beiden Löchern in den HF-Orbitalen

$29a'$ und $6a''$ und dem Teilchen (Elektron) in Orbital $7a''$. Der korrespondierende Satellitenzustand mit genau invertierten Anteilen der entsprechenden $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen befindet sich bei 11.2 eV. Man kann hier also von einem Relaxationssatelliten sprechen [47], bei dem nach der Ionisierung des $29a'$ Orbitals eine $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung stattfindet. Ein Relaxationssatellit besitzt die Eigenschaft, dass ein Loch der $2h1p$ -Konfiguration des Satellitenzustandes das Loch des Hauptzustandes ist. In diesem Beispiel ist das $29a'$ sowohl in der $1h$ -Konfiguration des Hauptzustandes als auch in der $2h1p$ -Konfiguration des Satellitenzustandes ($29a'$, $6a''$, $7a''$) enthalten.

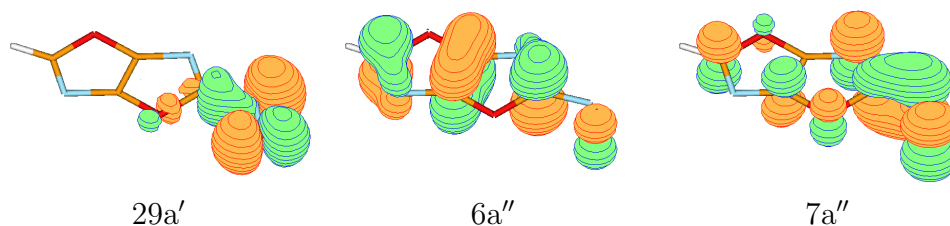


Abbildung 3.24: Hartree-Fock-Orbitale des Moleküls HOMO der jeweiligen Irrep $29a'$, $6a''$ und das LUMO $7a''$. Diese HF-Orbitale sind die beteiligten am Satellitenzustand, der auf Ladungswanderung nach Ionisierung des $29a'$ -Orbitals untersucht wird.

Die an diesem Relaxationssatelliten beteiligten HF-Orbitale sind in Abbildung 3.24 gezeigt. Das HF-Orbital $29a'$ hat seinen Hauptanteil an der Nitrosogruppe (N=O-Gruppe). Die HF-Orbitale $6a''$ und $7a''$ sind delokalisierte HF-Orbitale des π -Systems. Das $6a''$ hat mehr Anteile in der Region der Fünfringe, während das Orbital $7a''$ einen größeren Anteil an der Nitrosogruppe hat.

Es stellt sich nun die Frage, was nach der Ionisierung des HF-Orbitals $29a'$ mit der erzeugten Ladung geschieht. Die Berechnung der Elektronendynamik nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus diesem Orbital zeigt das in Abbildung 3.25 dargestellte Verhalten. In diesem Diagramm sind die Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}(t)$ als Funktion der Zeit für die ersten 5 fs nach Ionisierung gezeigt. Die fünf wichtigsten Lochbesetzungszahlen aus jeder Irrep sind dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind alle Lochbesetzungszahlen gleich Null, außer derjenigen des als i markierten Orbitals $\tilde{\phi}_i$, das aus der Ionisierung des HF-Orbitals $29a'$ resultiert. $\tilde{\phi}_i$ hat folglich zum Zeitpunkt $t = 0$ einen 100 %-igen Überlapp mit dem HF-Orbital $29a'$. Man erkennt, dass die Lochbesetzungszahl des ursprünglich ionisierten Orbitals nach einem kurzen Abfall nahezu konstant ist. Ebenfalls ändert sich das zeitabhängige Ladungsorbital $\tilde{\phi}_i$ fast nicht, es hat zu jeder Zeit mehr als 95 % Überlapp mit dem HF-Orbital $29a'$. Das erzeugte Loch verbleibt also an seiner Position. Es ist allerdings ein anderer Prozess zu beobachten. Die Lochbesetzungszahl des zeitabhängigen Ladungsorbitals $\tilde{\phi}_k$ (Linie k) steigt innerhalb von etwa 0.7 fs auf ca. 0.8. Zur selben Zeit fällt die Lochbesetzungszahl von $\tilde{\phi}_a$ (Linie a) auf -0.8. Eine negative Lochbesetzungszahl kann als zusätzliches Elektron interpretiert werden.

Die räumliche Ausdehnung der natürlichen Ladungsorbitale $\tilde{\phi}_k$ und $\tilde{\phi}_a$ entsprechen hauptsächlich den in Abbildung 3.24 gezeigten HF-Orbitalen 6a'' und 7a''. Der Überlapp dieser Ladungsorbitale mit den entsprechenden HF-Orbitalen ist zu jedem Zeitpunkt mit signifikanter Besetzungszahl (größer als 0.5 oder kleiner als -0.5) größer als 65 % im Fall von $\tilde{\phi}_a$ und 83 % im Fall von $\tilde{\phi}_k$. Der Prozess zeigt also eine Anregung eines Elektrons von Orbital 6a'' nach 7a''. Es ist also die zeitliche Entwicklung der oben erwähnten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung dargestellt.

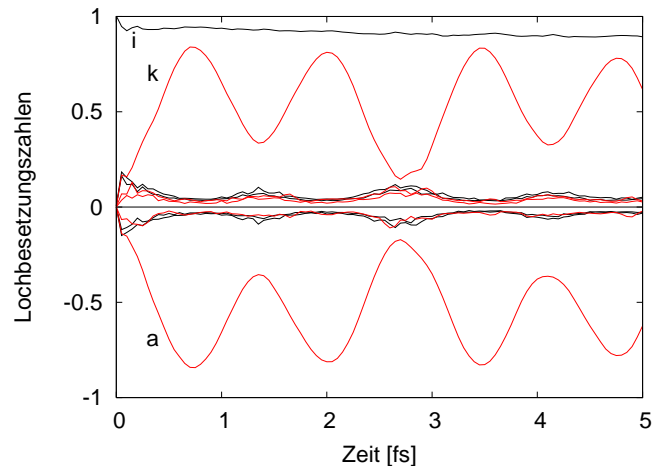


Abbildung 3.25: Lochbesetzungszahlen als Funktion der Zeit für die ersten 5 fs nach Ionisierung des 29a' HF-Orbitals. Es sind die fünf wichtigsten Lochbesetzungszahlen aus jeder irreduziblen Darstellung gezeigt. Zur Zeit $t = 0$ sind alle Lochbesetzungszahlen gleich Null, außer derjenigen des ionisierten Orbitals.

Bevor der zugrundeliegende Mechanismus im Detail analysiert wird, wird die räumliche Entwicklung des Prozesses betrachtet. Dazu wird die Lochdichte $Q(\vec{r}, t)$ zu den Zeitpunkten $t = 0, 0.7, 1.4, 2.1$ und 2.8 fs in Abbildung 3.26 gezeigt. Die ausgewählten Zeitpunkte entsprechen Minima und Maxima der Kurven a und k in Abbildung 3.25 und einer vollständiger Periode des Prozesses von 2.8 fs. Die Lochdichte ist in grün, die "negative" Lochdichte oder zusätzliche Elektrodendichte ist in orange dargestellt. Man erkennt zum Zeitpunkt $t = 0$ eine starke Konzentration der Lochladung auf der Nitrososeite (N=O-Gruppe) des Moleküls. Dies entspricht der Ionisierung des Orbitals 29a'. Nach einer sehr kurzen Zeitdauer von nur 0.7 fs delokalisiert diese Lochladung über das Molekül. Diese delokalisierte Lochladung setzt sich zusammen aus dem vorhandenem Loch im ursprünglich ionisierten Orbital 29a' und einem weiteren Loch in dem Orbital 6a''. Zusätzlich befindet sich negative Ladung im Orbital 7a''. Nach weiteren nur 0.7 fs, also bei $t = 1.4$ fs, ist der Ausgangszustand fast wieder erreicht. Dieser ist wie bei allen vorigen Beispielen auch nicht perfekt erreicht, da die Beteiligung anderer elektronischer Zustände zu Dissipationseffekten führt. Anschließend wiederholt sich

dieser Zyklus, und bei $t = 2.1$ fs ist der Zustand von $t = 0.7$ fs beinahe vollständig wiederhergestellt.

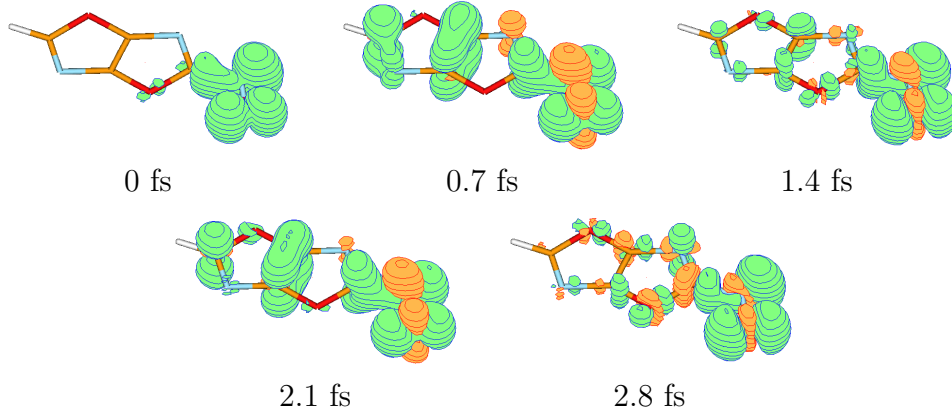


Abbildung 3.26: Lochdichte $Q(\vec{r}, t)$ zu den Zeitpunkten $t = 0, 0.7, 1.4, 2.1$ und 2.8 fs. Die Lochdichte ist in grün, die “negative” Lochdichte oder zusätzliche Elektronendichte ist in orange dargestellt.

Der Mechanismus der Ladungswanderung dieses Relaxationsatelliten unterscheidet sich in der Form von der eines Korrelationsatelliten (vgl. Kapitel 2.5.3 und Ref. [34]). Bei einem Korrelationsatelliten ist eine Wanderung der ursprünglich erzeugten Ladung zu beobachten, hinzu kommt eine simultane Anregung. Dies unterscheidet sich grundlegend vom in Abbildung 3.25 gezeigten Bild, wo neben der stattfindenden Anregung die ursprünglich erzeugte Ladung an seinem Ort verbleibt.

Dieses Verhalten kann mit Hilfe eines einfachen Modells verstanden werden. Hat man zwei kationische Zustände, einen Hauptzustand $|I_m\rangle$ und einen Relaxationsatelliten $|I_s\rangle$, so können sie in dem CI-Formalismus wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} |I_m\rangle &= c_1|\Phi_i\rangle + c_2|\Phi_{aik}\rangle, \\ |I_s\rangle &= c_2|\Phi_i\rangle - c_1|\Phi_{aik}\rangle, \end{aligned} \quad (3.7)$$

wobei $|\Phi_i\rangle = \hat{a}_i|\Phi_0\rangle$ und $|\Phi_{aik}\rangle = \hat{a}_a^\dagger\hat{a}_i\hat{a}_k|\Phi_0\rangle$. Nach Aufstellung und Diagonalisierung der Lochdichtematrix $\mathbf{N}(\mathbf{t})$ (Details in Ref. [34]) erhält man unter der Nebenbedingung $c_1^2 + c_2^2 = 1$ folgende Zeitabhängige Lochbesetzungszahlen:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_i(t) &= 1, \\ \tilde{n}_{k/a}(t) &= \pm 2c_1c_2 \sin^2(\omega t/2). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Es zeigt sich, dass die ursprünglich erzeugte Lochladung stationär ist. Die beiden anderen beteiligten natürlichen Ladungsorbitale, die in diesen Prozess involviert sind, oszillieren genau gegenläufig, so dass die Gesamtladung zu jeder Zeit konstant 1 ist. Die zeitliche Entwicklung der drei Lochbesetzungszahlen sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit mit der vollen Rechnung, die in Abbildung 3.25 dargestellt ist, zu gewährleisten, wurden folgende Parameter benutzt: $c_1 = \sqrt{0.7}$, $c_2 = \sqrt{0.3}$, $\omega = 2.4 \text{ fs}^{-1}$. Diese Wahl der Parameter entspricht der Situation des untersuchten Moleküls, wobei nur der Hauptzustand bei 9.6 eV und der Satellitenzustand bei 11.2 eV berücksichtigt wurden.

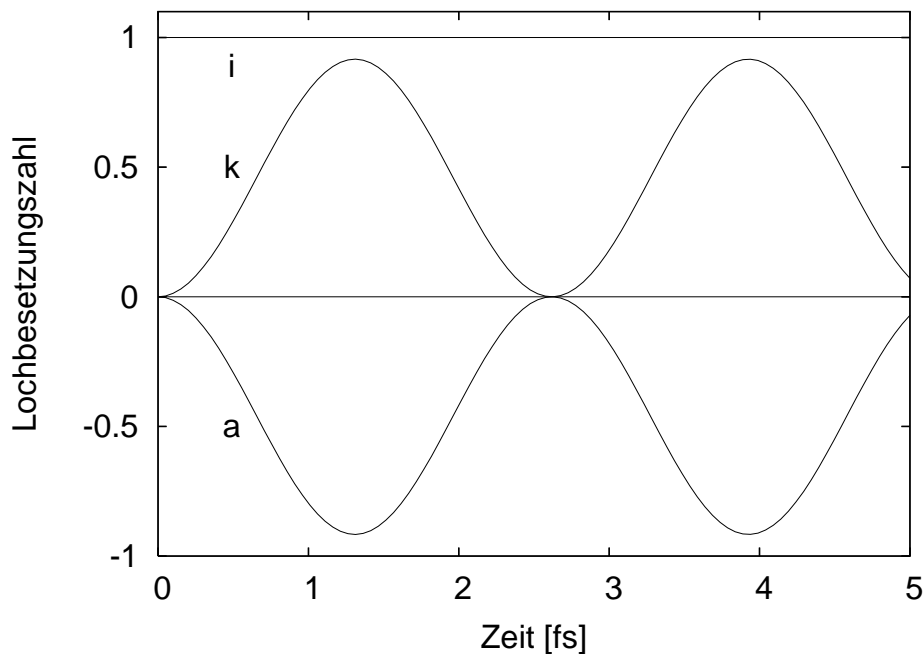


Abbildung 3.27: Zeitabhängige Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}(t)$ nach Ionisierung im Falle eines dominanten Relaxationssatelliten. Das ursprünglich erzeugte Loch i ist stationär, während eine Anregung vom besetzten Orbital k ins unbesetzte Orbital a stattfindet. Die negative Lochdichte des zeitabhängigen Ladungsorbitals $\tilde{\phi}_a$ muss als ein Elektron, das ein unbesetztes Orbital füllt, angesehen werden. Es wurden folgende Parameter verwendet: $c_1 = \sqrt{0.7}$, $c_2 = \sqrt{0.3}$ und $\omega = 2.4 \text{ fs}$ (siehe Gleichung 3.8).

In diesem einfachen Zwei-Zustands-Modell wird das gesamte Verhalten der periodischen Anregung mit einer Periodendauer von 2.6 fs reproduziert. Die in Abbildung 3.25 beobachtete Periodendauer von 1.4 fs kann mit dem Einfluss des dritten Zustandes bei 12.6 eV erklärt werden. Es ist einfach zu zeigen, dass im Falle eines Hauptzustandes und n Zuständen aus Relaxationssatelliten die den Anregungsprozess beschreibenden Lochbesetzungszahlen proportional zu $\sum_{i=1}^n \sin^2(\omega_i t/2)$

sind. Nimmt man nun den zweiten Satellitenzustand bei 12.6 eV mit in das Modell auf, so entsteht eine zusätzliche Frequenz von $\omega = 4.6 \text{ fs}^{-1}$, was zu einer Periodendauer von etwa 1.4 fs führt.

Es zeigt sich also, dass die elektronische Anregung von HF-Orbital $6a''$ in HF-Orbital $7a''$ nach der Ionisierung von HF-Orbital $29a'$ innerhalb von nur 0.7 fs abläuft. Durch die Beteiligung der $2h1p$ -Konfigurationen zeigt sich direkt der Einfluss der Vielteilcheneffekte (Elektronenkorrelation und -relaxation) auf den Prozess der Ladungswanderung nach Ionisierung. Ohne diese Vielteilcheneffekte würde die hier gezeigte elektronische Anregung nach der Ionisierung eines HF-Orbitals nicht stattfinden. Bei dem hier gezeigten Molekül wurde erstmals ein neuer Mechanismus der Ladungswanderung durch einen Relaxationssatelliten beobachtet.

Kapitel 4

Ladungswanderung in der inneren Valenz bei peptidähnlichen Systemen

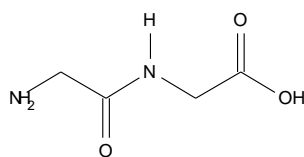
Um dem Ziel, den Ladungstransport bei großen Peptidsystemen wie z.B. dem Oligopeptid Ala-Ala-Ala-Tyr zu beschreiben, näher zu kommen und, wird in diesem Kapitel systematisch von den bekannten Systemen N-Methylacetamid [13] und der Aminosäure Glycin [15] ausgehend die Kette immer weiter vergrößert. Desweiteren wird neben dem einfachsten Mitglied der Aminosäuren, dem Glycin, auch das nächst einfache, das Alanin, untersucht. Bei den bisher untersuchten Molekülen dieser Klasse fand man Ladungswanderung nach Ionisierung eines Orbitals der inneren Valenz [13,15].

Im vorigen Kapitel wurden Chromophor-Amin-Systeme (z.B. PENNA) und Chromophor-Aminosäure-Systeme (z.B. Gly-NC8) untersucht, die als Modell von z.B. Tyrosin oder Phenylalanin, gebunden an weitere Aminosäuren, dienen. In diesem Kapitel wird nun die Aminosäurekette selbst variiert.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst an einem Beispiel, dem Glycindimer, eine exemplarische komplette Auswertung zum Verständnis der Ladungswanderung gezeigt. In den darauf folgenden Abschnitten wird eine Kurzübersicht über weitere Peptide und Peptidkettenauschnitte gegeben. Zwei kleine Systeme sind bereits bekannt, es ist zum einen das N-methylacetamid [13], das als Modell für eine Peptidbindung steht. Zum anderen ist das Glycin auf Ladungswanderung untersucht worden [15]. In beiden Molekülen wurde Ladungswanderung nach Ionisierung in der inneren Valenz gefunden. Auf diesen Molekülen aufbauend wird die Kettenlänge sukzessive vergrößert und der Einfluss dieser Vergrößerung analysiert.

4.1 Exemplarische Auswertung am Beispiel des Glycindimers

In diesem Abschnitt wird das Glycindimer detailliert diskutiert, so dass in den nachfolgenden Abschnitten jeweils auf diese exemplarische Auswertung Bezug genommen werden kann. Bei diesem Molekül wurde von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, die Symmetrieeigenschaften auszunutzen. Das Glycindimer kann in der Punktgruppe C_s dargestellt werden. Somit werden die Orbitale in den irreduziblen Darstellungen (Irrep) a' und a'' repräsentiert. Der Aufbau des Moleküls kann der folgenden Skizze entnommen werden.



Da nahezu alle Atome, außer einige Wasserstoffatome, in der Spiegelebene des Moleküls liegen, wird auf die Darstellung der dreidimensionalen Struktur verzichtet. Die Geometrie wurde mit der HF-SCF-Methode und dem DZP Basissatz optimiert. Die nachfolgenden Rechnungen wurden mit dem DZ-Basissatz durchgeführt.

Für einen ersten Einblick in die elektronische Struktur des Glycindimers sind die HF-Orbitale der äußeren und inneren Valenz in Abbildung 4.1 mit den entsprechenden Ionisierungsenergien nach Koopmans-Theorem gezeigt. Es gibt insgesamt 35 besetzte Orbitale, davon sind 28 in Irrep a' und 7 in a'' dargestellt. Die Orbitale in Irrep a' liegen alle in der Molekülebene. Alle σ -Orbitale befinden sich in dieser Irrep (23-25 a'). Ebenfalls liegen einige der lone-pair-Orbitale der Sauerstoff- und Stickstoffatome in dieser Irrep (26-28 a'). Weitere lone-pair Orbitale liegen in der Irrep a'' (6-7 a'') neben einigen π -Orbitalen, die delokalisiert sind und auch Anteile von C-H-Bindungen haben (3-5 a''). Die Ladungswanderung nach Ionisierung der Orbitale 1 a'' und 2 a'' wurden bereits an anderer Stelle diskutiert [55].

Nachdem nun das neutrale System und auch die entsprechenden kationischen Zustände auf einem nicht korreliertem Niveau (HF-Koopmans-Theorem) bekannt sind, werden die kationischen Zustände mit Elektronenkorrelation und -relaxation berechnet. Wie in dem vorigen Kapitel geschieht dies hier auch mit der GF nD-ADC(3)-Methode [19] (siehe Kapitel 2.3). Das Ionisierungsspektrum mit den 1h-Konfigurationen des jeweiligen kationischen Zustands ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

In diesem Ionisierungsspektrum erkennt man in der äußeren Valenz (die ersten drei Zustände) nur Hauptlinien mit einer 1h-Konfiguration, bestehend aus

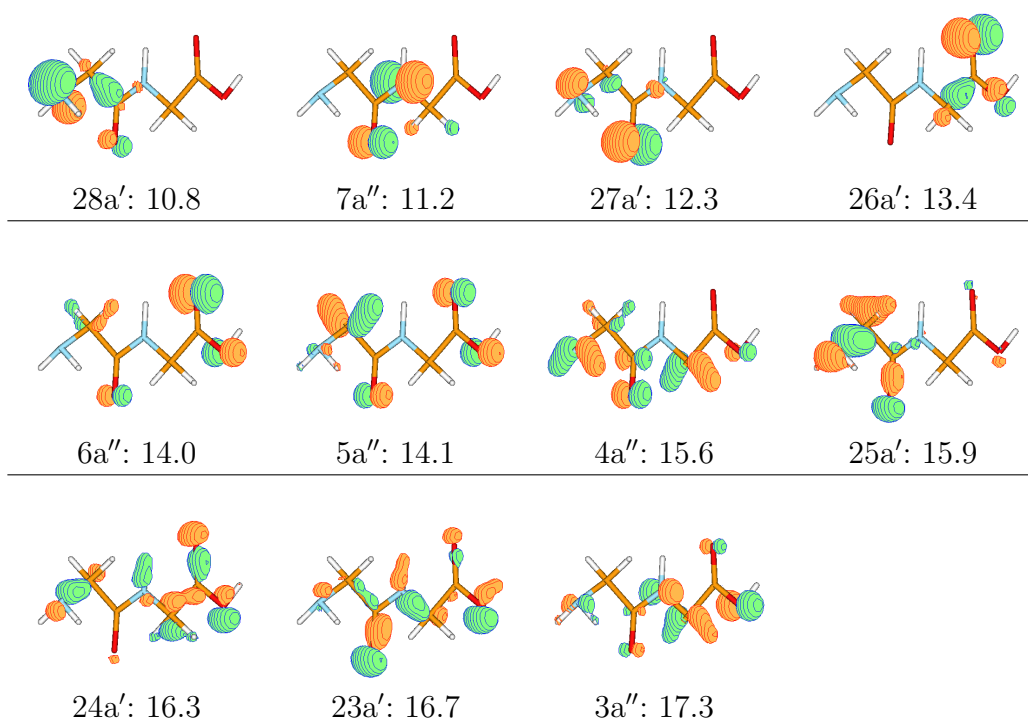


Abbildung 4.1: Die HF-Orbitale mit den entsprechenden Ionisierungsenergien in eV nach Koopmans-Theorem. Oben links ist das höchste besetzte Orbital (HOMO) dargestellt. Die weiteren folgen nach rechts und unten.

Sauerstoff- bzw. Stickstoff lone-pair Orbitalen (27, 28a' und 7a''). Der vierte Zustand mit einer Ionisierungsenergie von 11.6 eV besteht ebenfalls nur aus einer 1h-Konfiguration (26a'). Die ersten interessanten kationischen Zustände, die auf eine mögliche Ladungswanderung schießen lassen, sind die Zustände 5 und 6. Sie haben jeweils zwei 1h-Konfigurationsanteile, die von den Orbitalen 5a'' und 6a'' herrühren. Nach einer weiteren Lücke von ca. 1 eV liegen zwei Zustände sehr dicht beieinander (7, 8). Dabei handelt es sich um die Hauptlinie mit der 4a'' 1h-Konfiguration und einer Linie mit 3 Anteilen aus den 25a', 24a' und 23a' 1h-Konfigurationen. Die zwei sich anschließenden Linien (9, 10) haben ebenfalls Anteile von allen drei 1h-Konfigurationen. Dennoch ist es möglich, eine Hauptkonfiguration auszumachen. Die Reihenfolge der Hauptkonfigurationen entspricht der Reihenfolge aus HF-Koopmans-Theorem. Es handelt sich hierbei um ein Hole Mixing mit drei beteiligten Zuständen.

Es existieren folglich zwei Gruppen von kationischen Zuständen, die Hole Mixing aufweisen und bei denen Ladungswanderung nach Ionisierung wahrscheinlich ist. Im vorigen Kapitel wurde bereits ausführlich über die Ladungswanderung nach Ionisierung bei Hole Mixing von zwei Zuständen gesprochen. Aus diesem Grund wird die Analyse auf die drei miteinander mischenden Zustände 8, 9 und

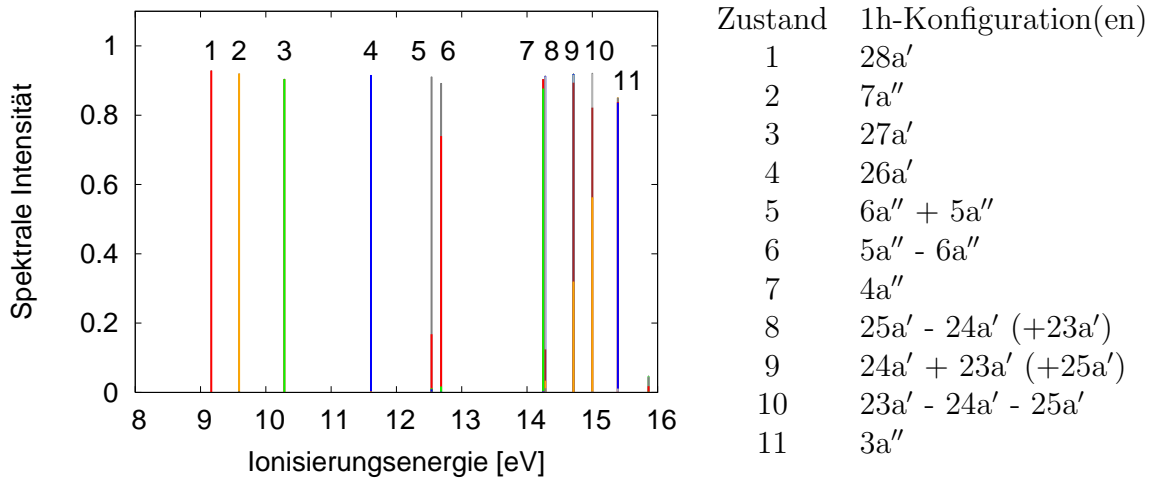


Abbildung 4.2: Das Ionisierungsspektrum des Glycindimers in der äußeren und inneren Valenz im Bereich bis 16 eV. Im Spektrum sind beide Irreps dargestellt. Die verschiedenen Farben der Linien entsprechen den in der Tabelle rechts erwähnten 1h-Konfigurationen. Das Vorzeichen bei den 1h-Konfigurationen entspricht dem Vorzeichen des Koeffizienten aus Gleichung 2.11. Nur geringfügig beitragende 1h-Konfigurationen sind in Klammern gesetzt.

10 beschränkt. Diese drei Zustände haben, wie man im Spektrum gut erkennen kann, jeweils sehr unterschiedliche Anteile der entsprechenden 1h-Konfiguration. Es wäre also interessant zu sehen, was jeweils nach der Ionisierung eines der HF-Orbitale 23a', 24a' oder 25a' passiert.

Um die Ladungswanderung in einem ersten Schritt zu analysieren, werden die Lochbesetzungszahlen betrachtet. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass die Atomkerne während des Ladungswanderungsprozesses festgehalten werden. Damit ist eine physikalisch sinnvolle Zeitskala auf die ersten ca. 20 fs beschränkt. Die Lochbesetzungszahlen der ersten 20 fs nach Ionisierung sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Auf der linken Seite (a) ist die Entwicklung der Lochbesetzungszahlen nach der Ionisierung des 25a'-Orbitals zu sehen. Man erkennt eine schwache Oszillation der Lochbesetzungszahl des ursprünglich ionisierten Ladungsorbitals. Diese Oszillation hat eine Periode von ca. 3 fs. Nach der Ionisierung von Orbital 24a' (Abbildung 4.3b) ist das Bild der Lochbesetzungszahlen deutlich komplexer. Es scheinen sich zwei Oszillationen mit unterschiedlichen Frequenzen zu überlagern. Das Bild auf der linken Seite, nach der Ionisierung von Orbital 23a' scheint wieder einfacher zu sein. Es ist eine Frequenz von ca. 7 fs zu erkennen.

Hier exemplarisch die Auswertung für den Prozess nach der Ionisierung des HF-Orbitals 23a' durchgeführt. Die Darstellung der zeitabhängigen, natürlichen Ladungsorbitale für alle hier gezeigten Beispiele würde keine wesentlich neue Information liefern.

Um nun die Struktur der Ladungsorbitale zu bestimmen, sind in Abbildung

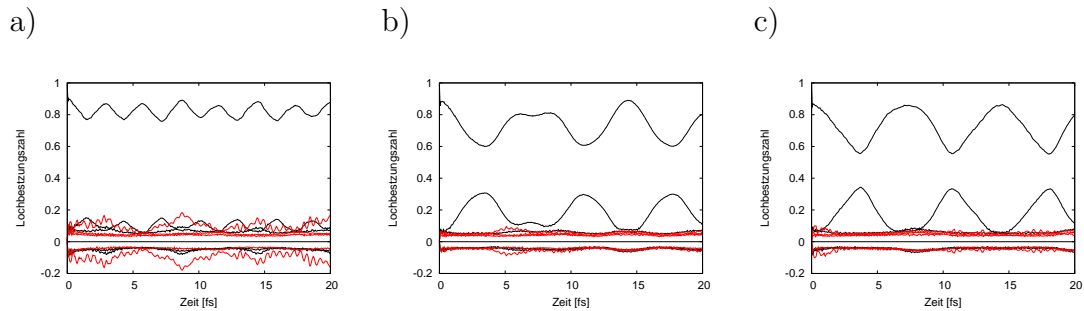


Abbildung 4.3: Die Lochbesetzungszahlen $\bar{n}(t)$ nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus einem der HF-Orbitale a) $25a'$, b) $24a'$ und c) $23a'$. Irrep a' ist in schwarz und a'' in rot dargestellt. Es sind die jeweils fünf wichtigsten Lochbesetzungszahlen gezeigt.

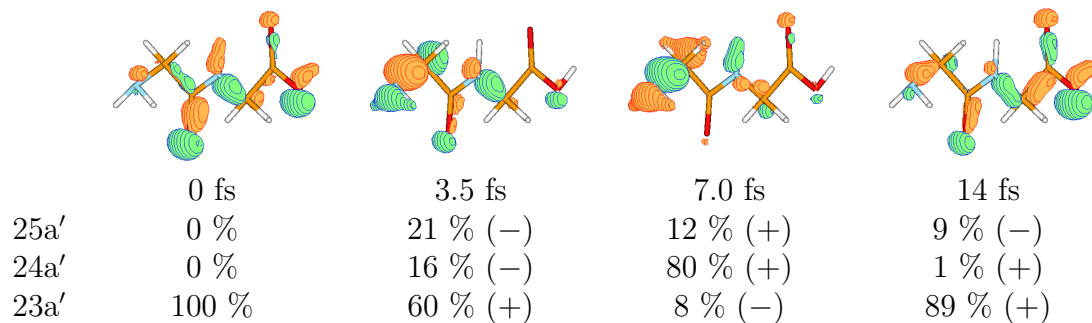


Abbildung 4.4: Die natürlichen Ladungsorbitale nach Ionisierung des Orbitals $23a'$ zu den Zeitpunkten 0, 3.5, 7.0 und 14.0 fs. Zusätzlich sind die jeweiligen Anteile der HF-Orbitale, die in Linearkombination in dem dargestellten natürlichen Ladungsorbital resultieren, gezeigt.

4.4 die natürlichen Ladungsorbitale zu den Zeiten 0, 3.5, 7 und 14 fs dargestellt. Das Ladungsorbital kann zu jeder Zeit als eine Linearkombination von HF-Orbitalen dargestellt werden. Zur Verdeutlichung sind die Anteile der jeweiligen HF-Orbitale angegeben. Das Orbital zum Zeitpunkt 0 fs ist zu 100 % das $23a'$ HF-Orbital. Dies ist der definierte Ausgangszustand. Nach 3.5 fs ist das Ladungsorbital, welches eine Besetzungszahl von ca. 0.6 aufweist, eine Linearkombination aus den drei HF-Orbitalen $23a'$, $24a'$ und $25a'$, wobei das Erstgenannte einen Anteil von 60 % hat. Die weiteren Anteile sind 21 % von $25a'$ und 16 % von $24a'$. Die Fehlenden 3 % resultieren aus einer Vielzahl von beteiligten HF-Orbitalen. Zu etwa dieser Zeit ($t = 3.5$ fs) findet eine verbotene Kreuzung statt. An dieser verbotenen Kreuzung ändern sich die Eigenschaften der beteiligten Zustände, d.h. das Ladungsorbital welches hauptsächlich aus HF-Orbital $23a'$ zusammengesetzt ist, nimmt in der Besetzungszahl weiter ab. Anders ausgedrückt füllt sich dieses ursprünglich ionisierte HF-Orbital mit einem Elektron. Beim Maximum der Lochbesetzungszahl in Abbildung 4.3c von ca. 0.9 zum Zeitpunkt $t \approx 7$ fs hat das

natürliche Ladungsorbital nur noch einen Anteil von 8 % aus dem HF-Orbital 23a'. Den Hauptanteil mit 80 % macht das HF-Orbital 24a' aus. Die restlichen 12 % fallen auf Orbital 25a'. Diese Verteilung verwundert auf den ersten Blick, da das natürliche Ladungsorbital zu diesem Zeitpunkt ($t = 7$ fs) in der Gestalt eher dem HF-Orbital 25a' als dem Orbital 24a' ähnelt (vgl. Abbildungen 4.1 [25a'] und 4.4 [7 fs]). Um die Zusammensetzung dieses Ladungsorbitals zu verstehen, genügt es nicht nur die reinen Anteile zu betrachten. Es muss auch das Vorzeichen für die Linearkombination mitberücksichtigt werden. Dabei zeigt sich, dass die stark vertretenen Anteile am N-terminalen Ende (linke Seite) des Moleküls aus der Linearkombination mit dem gleichen Vorzeichen der HF-Orbitale 24a' und 25a' resultieren. Der auffälligste Unterschied zwischen dem natürlichen Ladungsorbital und dem HF-Orbital 25a' ist das Fehlen des Anteils an der linken der beiden Carbonylgruppen (C=O) beim Ladungsorbital. Dieses Fehlen ist eine Konsequenz der Beteiligung des HF-Orbitals 23a'. Mit etwa gleichen Anteilen der HF-Orbitale (23a': 8 %, 25a': 12 %) aber unterschiedlichen Vorzeichen löscht sich somit dieser Anteil aus. Bei HF-Orbital 24a' fehlt an diesem Ort nahezu jeglicher Anteil. Mit dieser Betrachtung ist die Zusammensetzung des natürlichen Ladungsorbitals zur Zeit $t = 7$ fs gut zu erklären. Nach 14 fs ist der Anteil von HF-Orbital 23a' auf 89 % gestiegen. Es ist also fast der Ausgangszustand wiederhergestellt. Um diesen Punkt zu erreichen, ist bei ca. 10 fs eine weitere verbotene Kreuzung zu beobachten. Nach diesen 14 fs wiederholt sich der Prozess. Die in Abbildung 4.3c zu erkennende Frequenz von 7 fs ist folglich nur eine halbe Oszillation. Die Frequenz des Gesamtprozesses der Ladungswanderung liegt somit bei 14 fs.

Um die soeben erläuterte Ladungswanderung für alle drei Prozesse nach Ionisierung der HF-Orbitale 23a', 24a' und 25a' in einer einfachen Grafik kurz darzustellen, ist die Lochdichte $Q(z, t)$ entlang der Molekülachse z als Funktion der Zeit in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Lochdichte $Q(z, t)$ wird durch Integration der Gesamtlochdichte $Q(\vec{r}, t)$ über die beiden Achsen x und y erhalten. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die räumliche Ausdehnung des erzeugten Lochs durch einen Vergleich der Lochdichte $Q(z, t)$ sehr gut mit den entsprechenden HF-Orbitalen (vgl. Abbildung 4.5 mit 4.1) in Einklang zu bringen. So ist die räumliche Ausdehnung von HF-Orbital 25a' stark auf das N-terminale Ende des Glycindimers konzentriert. Diese starke Konzentration der Ausgangslochdichte ist in Abbildung 4.5a sehr gut durch den Ausgangshügel auf der linken Seite der Fläche zu erkennen. Ebenfalls gut zu erkennen ist, dass nach dieser Ionisierung nur ein geringer Teil der Lochladung vom N-terminalen Ende zum Carbonsäureende wandert (der kleine Hügel auf der rechten Seite von Abbildung 4.5a). Diese Wanderung hat eine Zeitskala von ca. 6 fs. Ein weiterer Prozess mit einer Dauer von ca. 3 fs ist die Wanderung der Ladung zur N-C-Bindung, welche nicht die Peptidbindung ist. Bei diesen Prozessen nach der Ionisierung von HF-Orbital 25a' wandert nur ein geringer Teil der erzeugten Lochladung. Der Großteil verbleibt an seinem ursprünglichen Ort

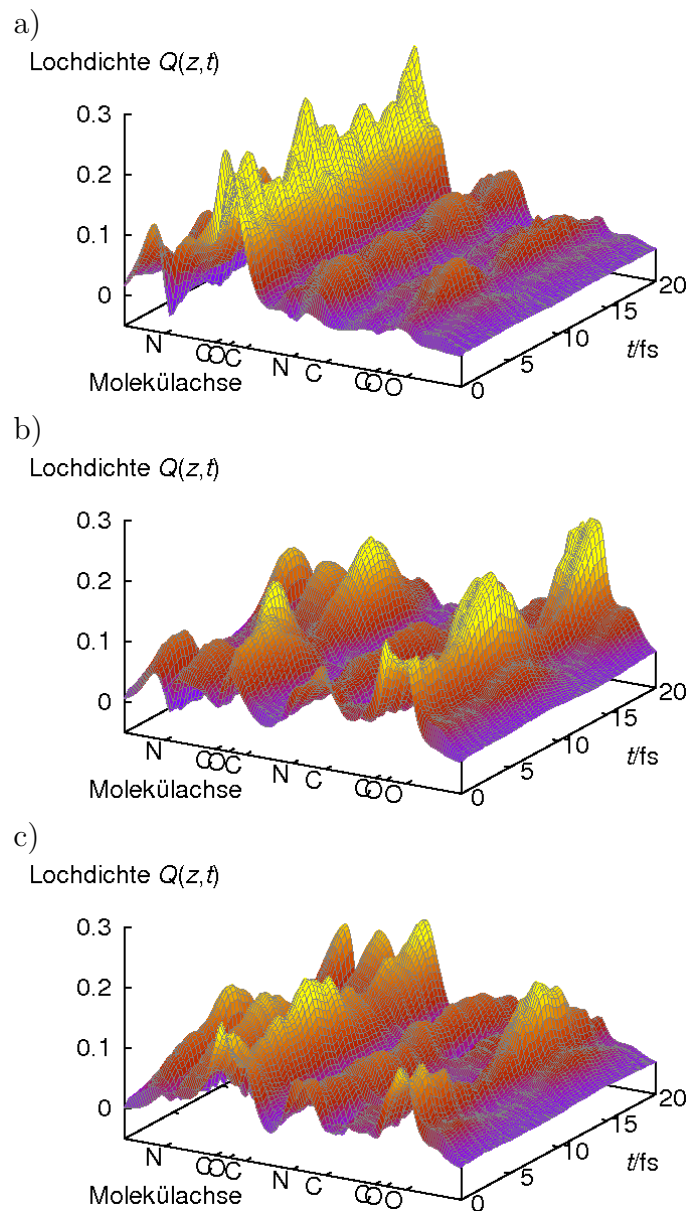


Abbildung 4.5: Die Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus einem der HF-Orbitale a) $25a'$, b) $24a'$ und c) $23a'$. Die Molekülachse z wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft.

auf dem N-terminalen Ende.

Nach Ionisierung des HF-Orbitals $24a'$ ist eine komplexere Struktur nicht nur in den Lochbesetzungszahlen (Abbildung 4.3b) sondern auch in der Lochdichte $Q(z,t)$ (Abbildung 4.5b) zu erkennen. Zu Beginn des Prozesses ($t = 0$) liegt ein

delokalisierten Zustand mit leichtem Übergewicht auf der rechten Seite, der Carbonsäuregruppe, vor. Nach nur 3 fs ist ein Teil dieser Ladung zum N-terminalen Ende auf der linken Seite des Moleküls gewandert. Nach ca. 5 fs erreicht die Lochdichte bei der linken der beiden Carbonylgruppen sein Maximum, während die Lochdichte an der Carbonsäuregruppe ein Minimum erreicht. Nach weiteren ca. 5 fs ($t = 10$ fs) ist auf der Carbonsäuregruppe ein Maximum zu beobachten. Zur Zeit $t = 15$ fs ist nahezu die komplette Lochladung auf dem N-terminalen Ende und der entsprechenden Carbonylgruppe lokalisiert. Auf der Carbonsäuregruppe ist nahezu keine Lochladung mehr vorhanden. Man erkennt auch hierbei den komplexeren Charakter aufgrund der Mischung von drei Zuständen gegenüber dem einfachen Mischen zweier Zustände, wie es zum Beispiel beim MePeNNA in Kapitel 3.2 zu sehen war.

Der Verlauf der Lochladung nach Ionisierung des HF-Orbitals 23a' wurde bereits mit der Diskussion des natürlichen Ladungsorbitals anhand von Abbildung 4.4 analysiert. Um auch einen Vergleich der räumlichen Anordnung der Lochladung $Q(z, t)$ in Abhängigkeit von der Zeit zu haben, wird auch dieser Prozess in Abbildung 4.5c dargestellt. Man erkennt auch hier den Prozess der Ladungswanderung von einem anfangs delokalisierten Zustand hin zu einer Lokalisation der Ladung am N-terminalen Ende des Glycindimers nach ca. 7 fs. Anschließend kehrt die Ladung bis $t \approx 14$ fs wieder nahezu in ihren Ausgangszustand zurück. Man erkennt, dass die Ladungsverteilung in dieser Darstellung sehr gut mit der aus der Abbildung 4.4 übereinstimmt. Somit ist die Lochdichte hauptsächlich durch das in Abbildung 4.4 dargestellte natürliche Ladungsorbital, welches in Abbildung 4.3 die höchste Lochbesetzungszahl aufweist, verursacht. Die vielen kleinen Anregungen, die in letztgenannter Abbildung um die Nulllinie herum zu erkennen sind, spielen folglich für die gesamte Ladungsverteilung nur eine untergeordnete Rolle, da sie sich nicht an einem Ort konzentrieren, sondern über das gesamte Molekül verteilt sind.

In Abbildung 4.6 ist die Gesamtlochdichte $Q(\vec{r}, t)$ zu den Zeitpunkten 0, 3.5, 7.0 und 14.0 fs gezeigt, wobei die Lochdichte in grün und die Elektronendichte in orange dargestellt ist. Vergleicht man die natürlichen Ladungsorbitale mit der Gesamtlochdichte (vgl. Abbildungen 4.4 und 4.6), erkennt man die Ähnlichkeit in der räumlichen Ausdehnung. Die vielen kleinen Unterschiede in der Gesamtlochdichte, vor allem die zusätzliche negative Ladung, sind auf die Beteiligung der eben erwähnten vielen kleinen Anregungen zurückzuführen. Auch hier ist gut zu erkennen, dass nach einem anfangs delokalisierten Zustand die Lochdichte nach 7 fs auf dem N-terminalen Ende konzentriert ist.

Anhand dieser Auswertung erkennt man, dass eine Vielzahl an Information durch die Berechnung der Ladungswanderung nach Ionisierung eines HF-Orbitals zur Verfügung steht. In den folgenden Abschnitten wird die Ladungswanderung weniger ausführlich beschrieben. Der wichtigste Punkt in der Auswertung ist das Ionisierungsspektrum, an dem man ablesen kann, ob es erstens überhaupt möglich ist,

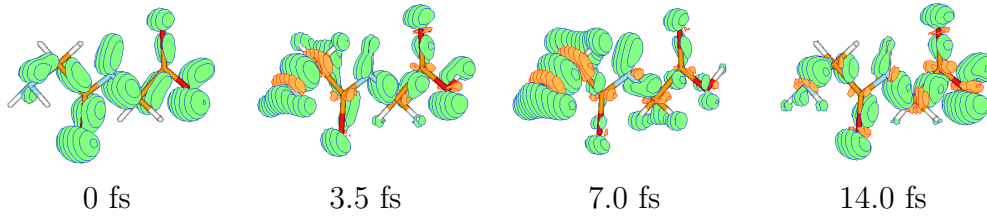


Abbildung 4.6: Gesamtlöchdichte für den Prozess der Elektronendynamik nach Ionisierung des HF-Orbitals $23a'$, dargestellt zu den Zeitpunkten 0, 3.5, 7 und 14 fs. Die Lochdichte ist in grün, die Elektronendichte in orange dargestellt.

dass Ladungswanderung nach Ionisierung auftritt. Zweitens ist auch bereits die mögliche Struktur und räumliche Verteilung der Ladungswanderung bei zusätzlicher Kenntnis der HF-Orbitale abschätzbar.

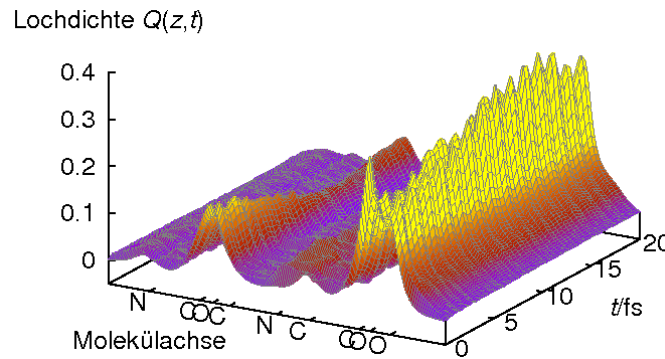


Abbildung 4.7: Die Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus dem HF-Orbital $6a''$. Die Molekülachse z wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft.

Schaut man sich zum Beispiel das im Spektrum erwähnte Hole Mixing zwischen den Zuständen 5 und 6 an (vgl. Abbildung 4.2) und betrachtet zusätzlich die HF-Orbitale, so wird klar, dass die positive Ladung nach der Ionisierung von $6a'$, welches an der Carbonsäuregruppe und der Carbonylgruppe lokalisiert ist, entweder in das HF-Orbital $5a''$ oder aber nur in eine Linearkombination beider HF-Orbitale mit positivem Vorzeichen wandert. Das bedeutet folglich, dass ein Teil der delokalisierten Ladung bei dem Mechanismus mit der Linearkombination auf der rechten Seite lokalisiert. Um dies zu untermauern, ist in Abbildung 4.7 die Lochdichte $Q(z,t)$ nach Ionisierung des HF-Orbitals $6a''$ aufgetragen. Dort erkennt man sehr gut die weitere Lokalisierung der anfangs delokalisierten Lochladung an der Carbonsäuregruppe auf der rechten Seite.

Diese Auswertung zeigt sehr gut, dass bei dieser Geometrie des Glycindimers ei-

ne sehr effiziente Ladungswanderung nach Ionisierung zwischen den beiden Aminosäuren möglich ist.

4.2 Die Ladungswanderung bei Oligopeptiden

Im vorigen Abschnitt wurde ausführlich auf das Glycindimer (Gly_2) eingegangen, welches ein Oligopeptid ist. Als Oligopeptid bezeichnet man eine Verbindung von bis zu zehn Aminosäuren. An dieser Stelle wird der Einfluss der Kettenlänge auf die elektronische Struktur im Ionisierungsspektrum und deren Wirkung auf eine mögliche Ladungswanderung analysiert. Dazu wird auf die bereits bekannten Ergebnisse des Glycins mit seinen verschiedenen Konformeren zurückgegriffen [35]. Ebenfalls werden die Ergebnisse des letzten Abschnittes miteinbezogen. Als neuer Vertreter der Gruppe der Oligopeptide kommt noch das Glycintrimer (Gly_3) hinzu. Bei diesen drei Molekülen ist es möglich, die Symmetrie auszunutzen und die Moleküle in der Punktgruppe C_s darzustellen. Dadurch ergibt sich eine Spiegelebene, in der alle Atome, bis auf einige Wasserstoffatome, liegen. Wie im letzten Abschnitt gezeigt, ist der erste Schritt die Analyse des Ionisierungsspektrums. Dieses ist mit den jeweiligen Skizzen der Moleküle in Abbildung 4.8 im inneren Valenzbereich (12-16 eV) gezeigt.

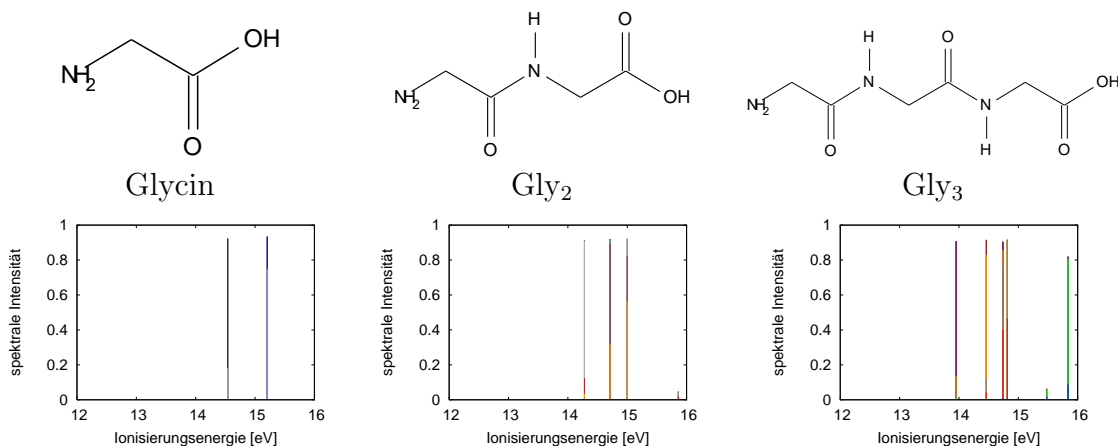


Abbildung 4.8: Die drei Moleküle Gly , Gly_2 und Gly_3 jeweils als Skizze mit dem entsprechenden Ionisierungsspektrum im Bereich von 12 bis 16 eV. Die unterschiedlichen Farben zeigen die jeweiligen $1h$ -Konfigurationsanteile. Dargestellt sind nur die Anteile aus der Irrep d' .

Beim Betrachten der Ionisierungsspektren fällt auf, dass bei allen Molekülen im Energiebereich um 14 bzw. 15 eV Hole Mixing auftritt. Beim Glycin mischen zwei, beim Gly_2 drei und beim Gly_3 vier kationische Zustände miteinander. Es

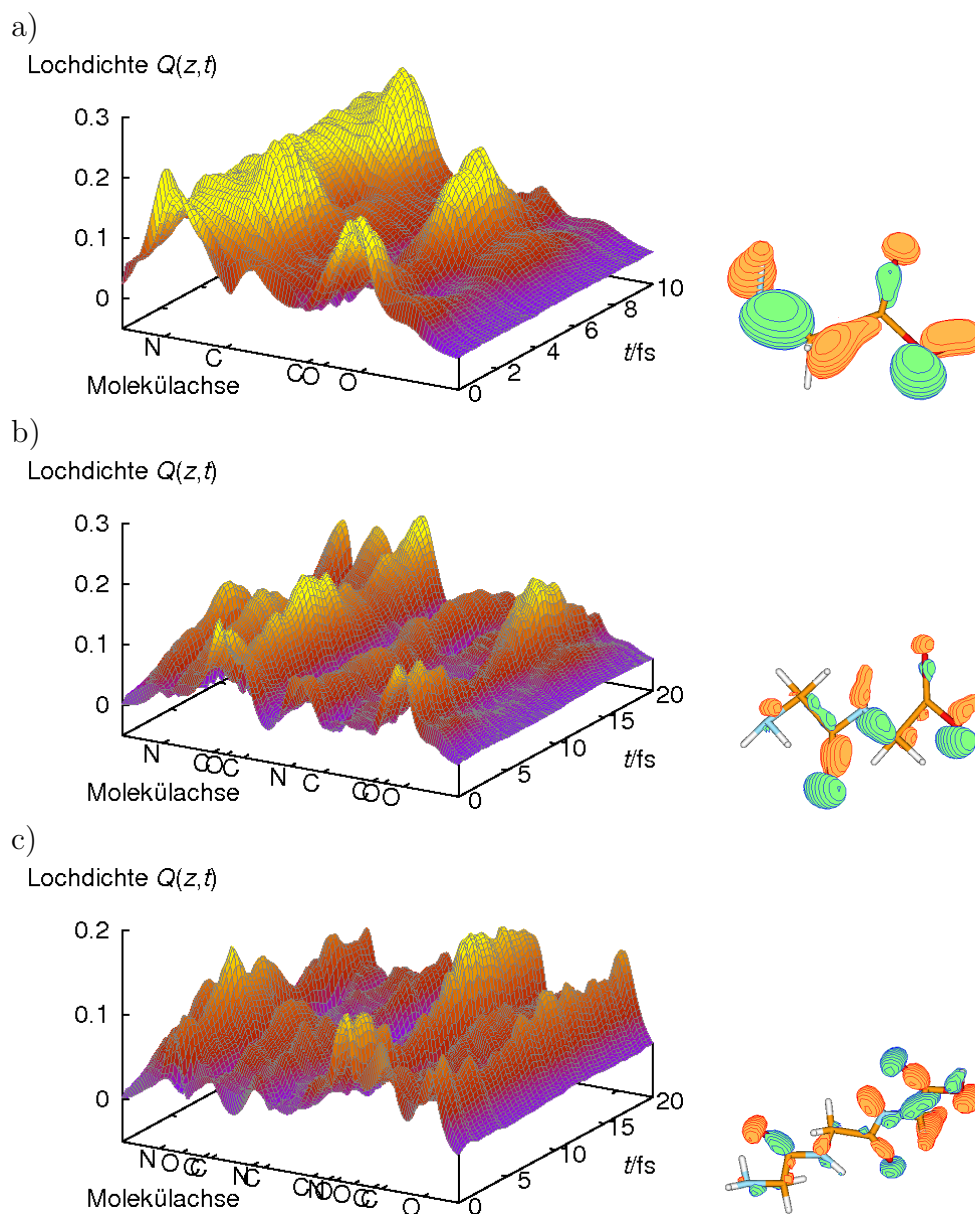


Abbildung 4.9: Die Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus dem gezeigten HF-Orbital bei den Oligopeptiden. Die Molekülachse z wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft. Man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen. Beim Glycin (a) sind die ersten 10 fs, im Gly₂ (b) und Gly₃ (c) sind die ersten 20 fs dargestellt. Das ionisierte Orbital beim Glycin entspricht der hellgrauen Linie im Spektrum (vgl. Abbildung 4.8), beim Gly₂ der orangenen Linie und beim Gly₃ der grauen Linie.

ist folglich so, dass bei Verlängerung die Peptidkette mehr Zustände miteinander

der mischen. Die Mischung zwischen den einzelnen Zuständen ist unterschiedlich stark ausgeprägt. So ist beim Glycin nur ein relativ schwaches Hole Mixing zu beobachten, während beim Gly₂ und Gly₃ jeweils die beiden Zustände mit der höchsten Ionisierungsenergie stark miteinander mischen. Die jeweils weiteren beteiligten Zustände, einer beim Gly₂ und zwei beim Gly₃, mischen nur schwach mit diesen.

Nach der Ionisierung eines der beteiligten HF-Orbitale findet die in Abbildung 4.9 dargestellte Ladungswanderung statt. Wie üblich ist die Lochdichte $Q(z, t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Ionisierung dargestellt. Oberhalb der Lochdichte ist das jeweilige HF-Orbital, welches ionisiert wurde, abgebildet.

Es ist zu erkennen, dass bei allen hier gezeigten Molekülen Ladungswanderung stattfindet. Beim Glycin ist der Ausgangszustand delokalisiert, während nach ca. 4 fs die Lochladung auf der hier links dargestellten Stickstoffseite lokalisiert ist. Beim Gly₂ ist ein ähnliches räumliches Verhalten zu beobachten. Allerdings ist die Zeitskala für die Ladungswanderung hier ca. 8 fs. Bei diesem Beispiel wandert die erzeugte Lochladung von einem Glycinbaustein zum nächsten in Richtung des N-terminalen Endes. Betrachtet man die Ergebnisse beim Gly₃, so ist auch hier eine Ladungswanderung zum N-terminalen Ende des Moleküls (auf der linken Seite) zu erkennen. Der Ausgangszustand ist im Gegensatz zu den vorherigen auf der hier rechts gezeigten Seite (dem Carbonsäureende) lokalisiert. Die Zeitskala für diese Elektronendynamik ist wie beim Gly₂ ca. 8 fs.

Es gilt festzuhalten, dass es möglich ist, dass Lochladung über mehrere Bindungen hinweg und sogar über mehrere Aminosäuren hinweg in kürzester Zeit wandern kann. Dies ist am Beispiel des Glycintrimers sehr deutlich zu erkennen. Somit ist dieser Mechanismus des Hole Mixings sehr effizient, um Ladung durch ein Molekül, in diesem Fall ein Oligopeptid, zu transportieren.

4.3 Ladungswanderung bei Peptidkettenausschnitten

In diesem Abschnitt werden vom N-methylacetamid ausgehend weitere Ausschnitte aus Peptidketten auf Ladungswanderung untersucht. Dabei wird die Kette sukzessiv vergrößert. Bei der Vergrößerung muss an einer bestimmten Stelle die Kette abgebrochen werden. Dieses Abbrechen der Kette findet immer an den Positionen statt, wo ein C-Atom durch ein H-Atom ersetzt werden kann. Somit ist eine größtmögliche Vergleichbarkeit vorhanden. Würde man an anderer Stelle, z.B. ein Stickstoffatom durch ein Wasserstoffatom ersetzen, wäre allein durch die sehr unterschiedliche Elektronegativität eine große Differenz zu einem realen Peptidsystem gegeben. Es wird folglich nur eine vollständige Amidfunktion oder nur

eine CH_3 -Gruppe eingefügt. Um weiterhin eine größtmögliche Vergleichbarkeit zu erzielen wurde nur zu einer Seite hin vergrößert.

Die ausgewählten Moleküle sind in Abbildung 4.10 zusammen mit dem jeweiligen Ionisierungsspektrum im Bereich von 12 bis 16 eV gezeigt. Diese Moleküle können in der Punktgruppe C_s dargestellt werden. Diese Symmetrieeigenschaft wurde vollständig ausgenutzt, so dass nur die symmetrischen Strukturen berechnet und auf Ladungswanderung untersucht wurden. Im Ionisierungsspektrum sind nur die Anteile aus der Irrep a' gezeigt.

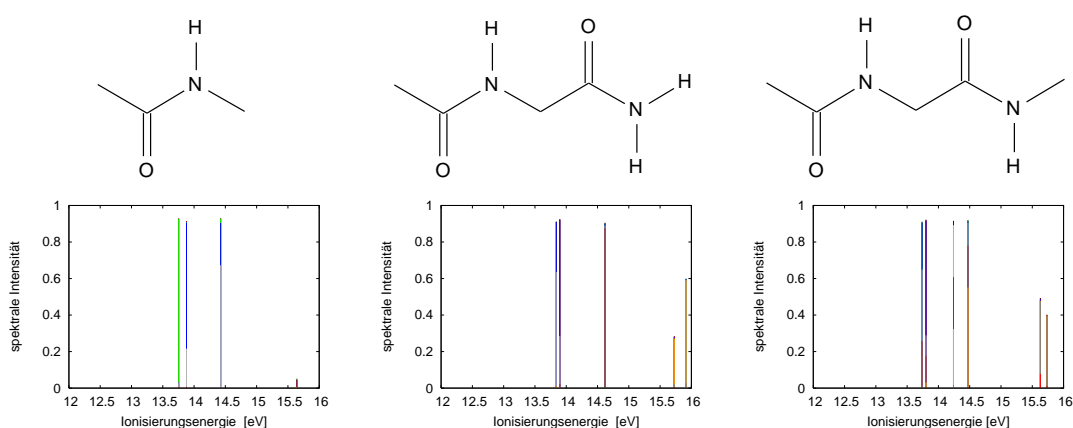


Abbildung 4.10: Die Moleküle als Skizze und das entsprechende Ionisierungsspektrum der drei Moleküle. Die unterschiedlichen Farben zeigen die jeweiligen $1h$ -Konfigurationsanteile. Dargestellt sind nur die Anteile aus der Irrep a' .

Im nicht gezeigten äußeren Valenzbereich findet man nur Hauptlinien mit nahezu nur einer $1h$ -Konfiguration. Es würde bei einer Ionisierung in der äußeren Valenz folglich zu keiner Ladungswanderung kommen, außer der immer vorhandenen Atosekundenantwort [14]. Interessanter ist die Struktur in der inneren Valenz. Dort ist bei allen drei Molekülen Hole Mixing im Bereich von ca. 14 eV zu beobachten. In den ersten beiden Fällen mischen zwei kationische Zustände, im dritten Fall sind vier Zustände am Hole Mixing beteiligt. Dabei fällt auf, dass der eigentlich größere Sprung in der Struktur vom ersten zum zweiten Molekül keine so große Veränderung in dem Ionisierungsspektrum hervorruft, wie das einfache Substituieren eines Wasserstoffatoms durch eine CH_3 -Gruppe. Durch dieses Hinzufügen der CH_3 -Gruppe mischen zwei weitere kationische Zustände zusätzlich zu den bereits vorhandenen beiden.

In Abbildung 4.11 ist das Ergebnis der Berechnung der Ladungswanderung nach Ionisierung des dargestellten HF-Orbitals gezeigt. In allen drei Molekülen findet Ladungswanderung nach Ionisierung eines HF-Orbitals der inneren Valenz statt. Jedoch ist ein sehr großer Unterschied der räumlichen und zeitlichen Verhältnisse zwischen den einzelnen Molekülen zu beobachten. Beim kleinsten Vertreter der

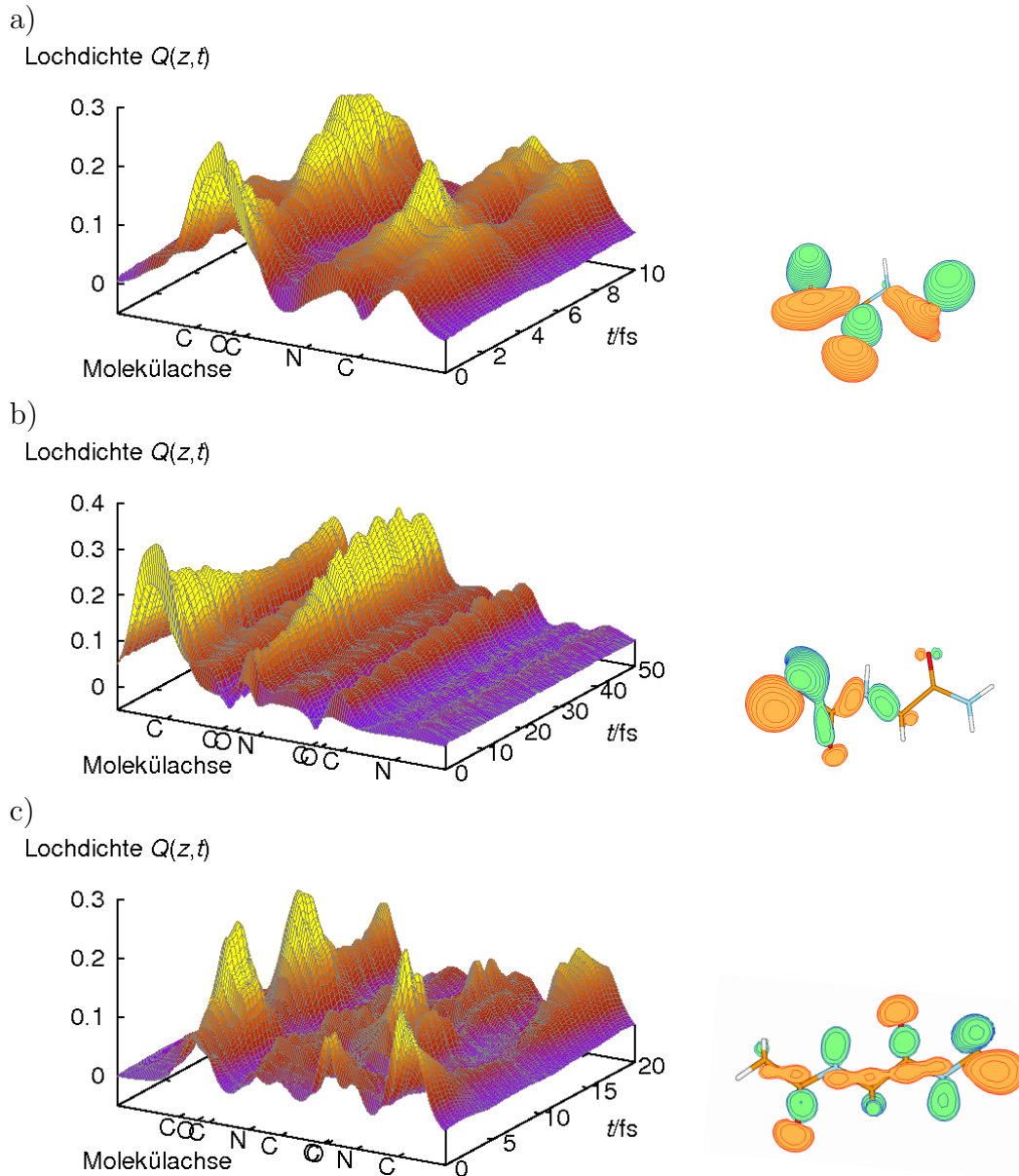


Abbildung 4.11: Die Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus dem gezeigten HF-Orbital. Die Molekülachse z wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft. Man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen. Im Bild a) sind die ersten 10 fs dargestellt, im Bild b) 50 fs und im Bild c) 20 fs. Die gezeigten ionisierten Orbitale entsprechen in allen drei Fällen der hellgrauen Linie im Spektrum (vgl. Abbildung 4.10).

Gruppe (links) findet innerhalb von nur 4 fs eine Wanderung von der linken Seite

(CH₃-CO-Teil) des Moleküls auf die rechte Seite (NH-CH₃-Teil) statt. Es liegt zum Zeitpunkt $t = 0$ fs ein leicht delokalisierte Zustand vor, bei dem sich ein geringer Teil der Lochladung auf der rechten Seite des Moleküls befindet. Der Anteil der Ladung auf der rechten Seite wird bis $t \approx 4$ fs größer, um anschließend wieder abzufallen. Bei diesem Prozess wandert die Lochladung über eine Peptidbindung hinweg, ohne jemals Anteile an dieser Bindung zu haben. Beim mittleren Molekül ist ein ähnliches Verhalten der räumlichen Ladungswanderung zu beobachten. Die Kettenverlängerung scheint keinen Einfluss zu haben, da dieser Teil des Moleküls nicht am Ladungswanderungsprozess beteiligt ist. Jedoch ist die Zeitskala eine deutlich andere. Der Prozess hat eine etwa 10fach größere Zeitskala. Es werden ca. 40 fs benötigt, damit die Ladung von dem linken Teil des Moleküls zu dem mittleren Teil wandert. Zu keinem Zeitpunkt ändert sich die Ladung auf der rechten Seite des Moleküls. Diese rechte Seite ist die Kettenverlängerung im Vergleich zu dem vorigen Molekül, welche folglich nur eine Auswirkung auf die Zeitskala der Ladungswanderung, aber nicht auf die räumliche Verteilung hat. Bei dieser Zeitskala (≈ 40 fs) kann die Kernbewegung bereits eine Rolle spielen und den Prozess entscheidend stören, was mit der verwendeten Methode nicht berücksichtigt werden kann. Beim letzten Molekül in dieser Reihe, dem längsten, wurde ein Anfangszustand gewählt, bei dem die Ladung hauptsächlich auf der rechten Seite des Moleküls lokalisiert ist. An dieser Ladungswanderung sind vier verschiedene kationische Zustände beteiligt. Folglich ergibt sich ein komplexeres Bild der Ladungswanderung nach Ionisierung. Nach anfänglicher Konzentration der Ladung auf der rechten Seite, ist die Ladung innerhalb von nur ca. 5 fs nahezu vollständig auf die linke Seite gewandert. Bei $t \approx 8$ fs ist die Ladung hauptsächlich in der Mitte des Moleküls zu finden, um anschließend wieder auf die linke Seite zu wandern ($t \approx 12$ fs). Bei weiter fortschreitender Zeit wandert die Lochladung wieder zurück auf die rechte Seite des Moleküls ($t \approx 18$ fs). Für diesen Prozess gibt es, im Unterschied zu den beiden vorherigen, keine einfache Oszillation der Lochladung von einem Teil des Moleküls zu einem Anderen. Dieser Prozess ist deutlich komplexer in seiner Struktur der Wanderung der erzeugten Lochladung aufgrund der Beteiligung mehrerer kationischer Zustände.

Im ersten Beispiel wird bereits deutlich, dass eine Peptidbindung kein Hindernis für eine Ladungswanderung darstellt. Somit scheint es möglich, dass eine Lochladung in einem Peptidsystem problemlos von einer Aminosäure auf die nächste gelangen kann. Das letzte der drei Moleküle zeigt eindeutig, dass es möglich ist, dass eine erzeugte Lochladung in einem Peptidkettensystem innerhalb einer sehr kurzen Zeit (wenige Femtosekunden) von einer Aminosäure auf eine andere wandern kann.

4.4 Untersuchung von N-terminalen Kettenausschnitten

In den vorigen Abschnitten dieses Kapitels wurden das Glycin, sein Dimer und Trimer, sowie Ausschnitte aus Peptidketten untersucht. Es stellte sich heraus, dass Ladungswanderung nach Ionisierung im inneren Valenzbereich stattfindet. Die entsprechenden kationischen Zustände haben eine Ionisierungsenergie von 14 bis 15 eV.

Um die Analyse zu vervollständigen, stellte sich die folgende Frage: Wie ist die Situation, wenn man die Peptidkette von einem Ende her, dem N-terminalen, vergrößert? Dieser Frage wird in diesem Abschnitt nachgegangen. Dabei wurde wieder hauptsächlich das Glycin aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften als Ausgangspunkt gewählt und die Kette so verlängert, dass, wie bereits im letzten Abschnitt, an der Stelle eines Kohlenstoffatoms ein Wasserstoffatom als Endpunkt eingebaut wird. Dies dient einer guten Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Strukturen, da der Kohlenstoff dem Wasserstoff ähnlicher ist als z.B. der Stickstoff. Diese Ähnlichkeit basiert vor allem auf den ähnlichen Elektronegativitäten.

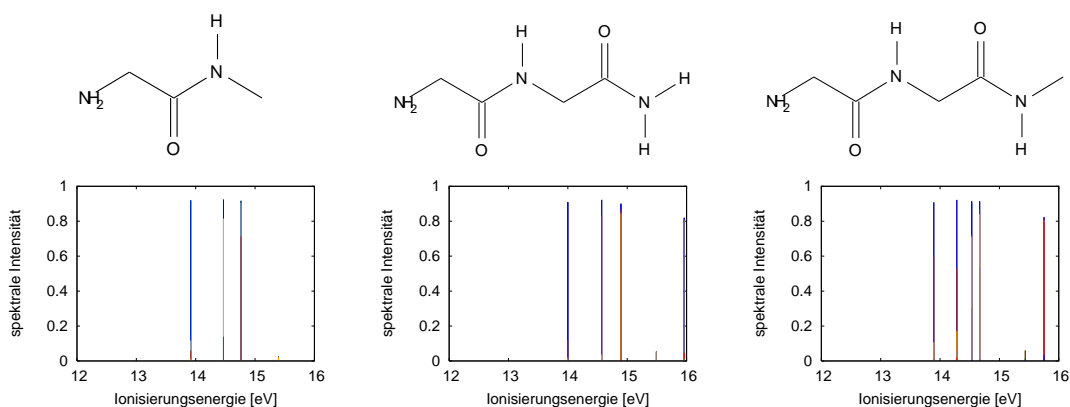


Abbildung 4.12: Die Ionisierungsspektren der jeweils darüber gezeigten Moleküle im inneren Valenzbereich von 12 bis 16 eV. Die unterschiedlichen Farben zeigen die jeweiligen $1h$ -Konfigurationsanteile. Dargestellt sind nur die Anteile aus der Irrep d' .

Wie üblich wurde zuerst das Ionisierungsspektrum der Moleküle berechnet. In Abbildung 4.12 sind neben der jeweiligen Skizze die Ionisierungsspektren dargestellt. In den ersten beiden Fällen (links und mitte) ist ein Hole Mixing von drei Zuständen zu beobachten. Die Positionen der Linien ist bei diesen beiden Molekülen etwa gleich. Es ist nur ein leichter Unterschied in den jeweiligen Anteilen der $1h$ -Konfigurationen der kationischen Zustände festzustellen. Dennoch ist, trotz der großen strukturellen Unterschiede, eine überraschend ähnliche elektronische Struktur der kationischen Zustände zu erkennen. Die strukturell ähnlicheren

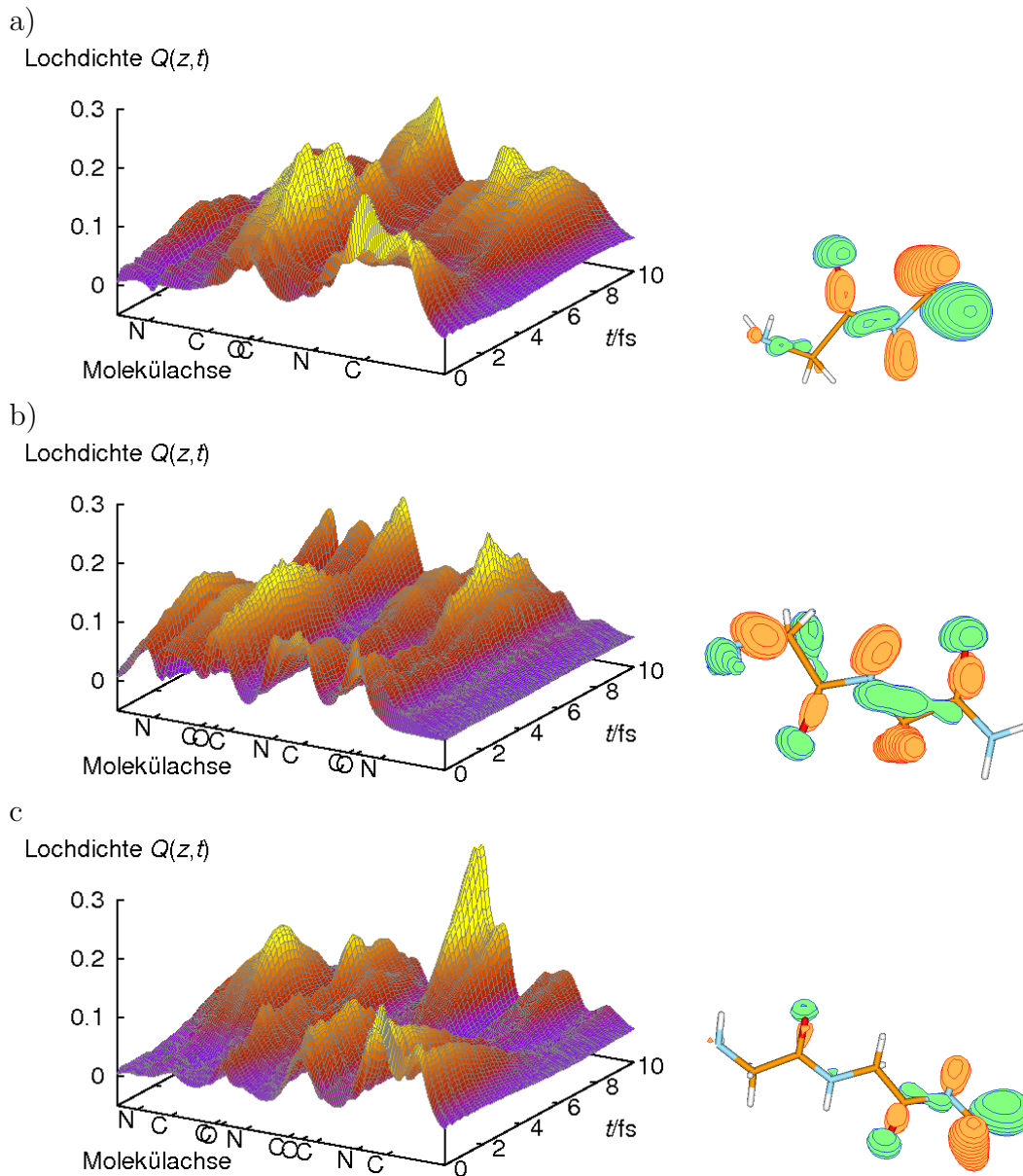


Abbildung 4.13: Die Lochdichte $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus dem gezeigten HF-Orbital. Die Molekülachse z wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft. Das ionisierte Orbital bei a) entspricht der hellgrauen Linie im Spektrum (vgl. Abbildung 4.12), bei b) der roten Linie und bei c) der hellgrauen Linie.

Moleküle (mitte und rechts) weisen ein sehr unterschiedliches Ionisierungsspektrum auf. Beim rechten Molekül ist im Vergleich zum Mittleren lediglich ein H-Atom durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt worden. Durch diese Änderung ist ein

weiterer Zustand in die innere Valenz bei 14 bis 15 eV hinzugekommen, der sich am Hole Mixing beteiligt. Somit mischen beim rechten Molekül vier kationische Zustände miteinander.

Als Ausgangszustand der Elektronendynamik wurde in allen drei Molekülen ein möglichst nicht auf dem N-terminalen Ende (jeweils linke Seite) lokalisierter Zustand präpariert. Diese Präparation ist wie üblich durch plötzliches Entfernen eines Elektrons aus einem HF-Orbital der inneren Valenz geschehen. Nach der Ionisierung zeigt sich bei allen drei Molekülen eine Ladungswanderung in nur wenigen Femtosekunden. In allen Fällen ist eine Ladungswanderung von der offenen Peptidkette zur N-terminalen Seite hin zu beobachten. Das komplexeste Verhalten der Ladungswanderung ist bei dem Molekül mit den meisten kationischen Zuständen zu beobachten (rechtes Molekül). Hier findet erst eine Wanderung von der rechten auf die linke Seite des Moleküls in nur ca. 6 fs statt. Anschließend wandert die Ladung in die Mitte des Moleküls, wo das Maximum nach ca. 10 fs erreicht ist.

Es ist also in allen Fällen möglich, dass Ladung über die Peptidbindung hinweg wandert. Beim letzten der Beispiele ist es sogar möglich, dass ein Aminosäurebaustein komplett übersprungen wird. Somit ist dies ein sehr effizienter Ladungswanderungsmechanismus, wobei die Ladung einen (oder mehrere) Aminosäurebaustein(e) überspringen kann.

4.5 Die Untersuchung des Aminosäurebausteins Alanin

Die in den letzten Abschnitten behandelten Moleküle ähnelten alle einer Peptidkette aus einfachsten Aminosäuren, den Glycinbausteinen. In diesem Abschnitt wird nun die nächst einfache Aminosäure untersucht, das Alanin. Neben dem Vergleich der reinen Aminosäuren Glycin und Alanin wird auch die beginnende Aminosäurekette untersucht.

Das Alanin hat eine weitere CH_3 -Gruppe im Vergleich zum Glycin. Daher ist es nicht möglich eine Spiegelebene im Molekül zu erzeugen und Symmetrieeigenschaften auszunutzen, wie es beim Glycin gemacht wurde. Es treten im Ionisierungsspektrum folglich mehr Zustände auf als beim Glycin (vgl. Abb. 4.8), da beim letztgenannten nur die Symmetrie a' gezeigt ist.

Die Ionisierungsspektren für das Alanin und den ersten Kettenbaustein mit einem N-terminalen Alaninende sind Abbildung 4.14 im inneren Valenzbereich von 12 bis 16 eV gezeigt. Oberhalb der Spektren ist das jeweilige Molekül als Skizze abgebildet. Beim Alanin erkennt man um 15 eV zwei mischende Zustände. Dieses Verhalten ist auch beim Glycin zu beobachten (vgl. Abbildung 4.8). Ein

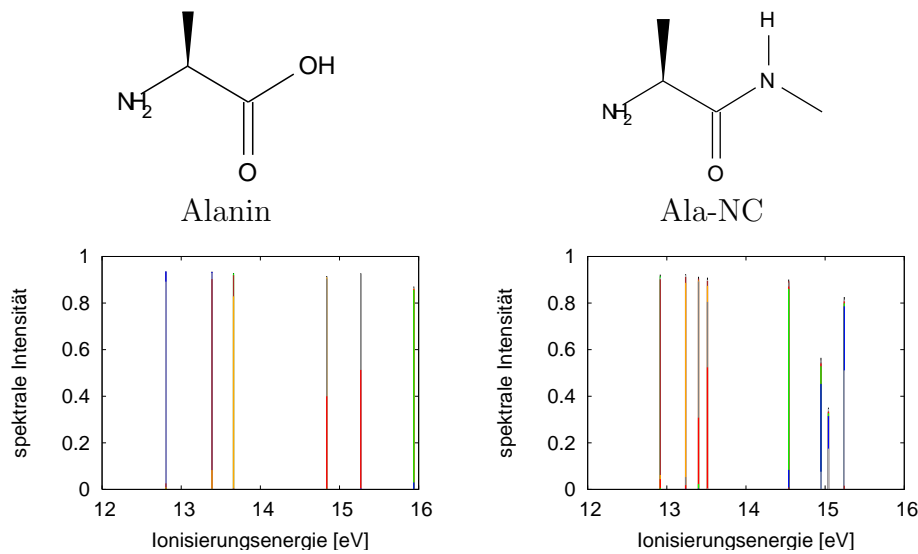


Abbildung 4.14: Die Ionisierungsspektren der jeweils darüber gezeigten Moleküle im inneren Valenzbereich von 12 bis 16 eV. Die Farben der einzelnen Linien im Spektrum entsprechen den jeweiligen $1h$ -Konfigurationsanteilen.

weiteres sehr schwaches Hole Mixing ist um ca. 13.5 eV zu erkennen. Bei dem Kettenbaustein ist um 15 eV eine komplexe Struktur von drei kationischen Zuständen mit jeweils mindestens zwei $1h$ -Konfigurationsanteilen zu sehen. Eine weitere Beobachtung ist zwischen 13 und 13.5 eV zu machen. Es tritt ein starkes Hole Mixing zweier Zustände auf, bei denen ein weiterer Zustand schwach am Hole Mixing beteiligt ist. Ein Vergleich mit Ala-NC und dem entsprechenden Glycinderivat (vgl. Abbildung 4.12) zeigt ein ähnliches Verhältnis wie zwischen Glycin und Alanin. Das Mischen der Zustände beim Alanin ist ausgeprägter als beim Glycin. Folglich müsste auch die Ladungswanderung nach Ionisierung ähnlich sein.

In Abbildung 4.15 ist die Ladungswanderung nach Ionisierung des darüber gezeigten HF-Orbitals dargestellt. Stellt man wieder den Vergleich zwischen dem Alanin und dem Glycin her, so erkennt man eine starke Ähnlichkeit der HF-Orbitale (vgl. Abbildungen 4.9 und 4.13). Die beim Alanin zusätzliche CH_3 -Gruppe spielt bei den gezeigten Orbitalen beider Moleküle fast keine Rolle. Bei der Ladungswanderung ist diese Ähnlichkeit nur beim Alanin zu erkennen. Von einem anfangs delokalisiertem Zustand ist die erzeugte Lochladung nach ca. 5 fs auf der Stickstoffseite (linke Seite in der Abbildung). Bei dem Kettenbaustein mit Alanin als N-terminales Ende ist die Zeitskala deutlich größer im Vergleich zum N-terminalem Glycin (vgl. Abbildung 4.13). Es benötigt deutlich mehr als die gezeigten 20 fs für die Ladungswanderung von einem Ende des Moleküls zum Anderen.

Bezieht man die Moleküle Gly-NC4 und Ala-NC4 aus Kapitel 3.4 mit in die Ver-

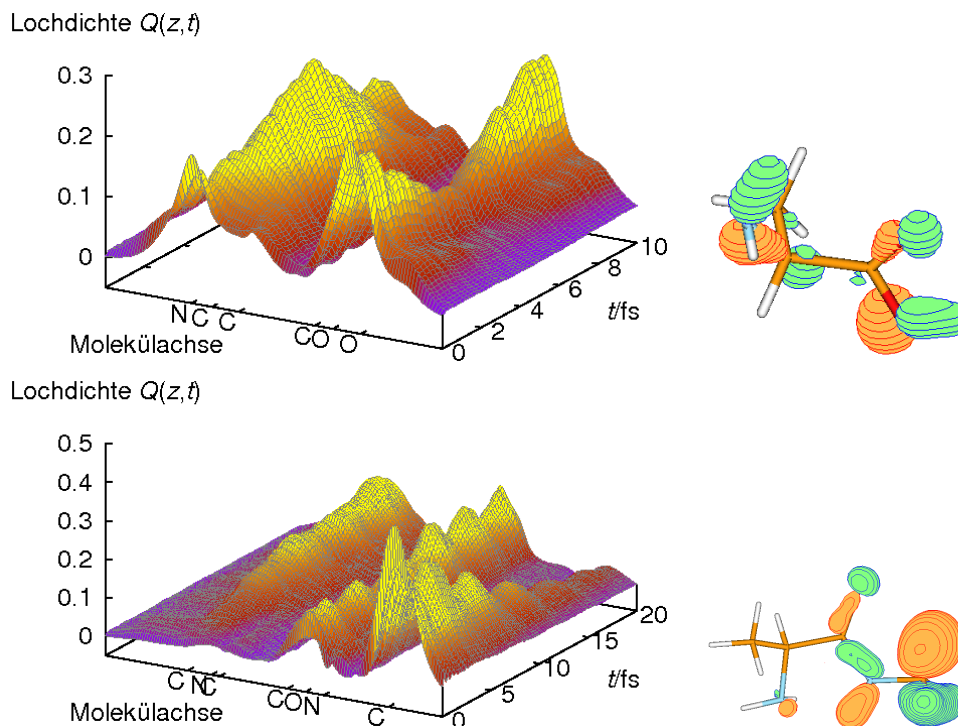


Abbildung 4.15: Die Lochdicke $Q(z,t)$ entlang der Molekülachse als Funktion der Zeit nach plötzlicher Entfernung eines Elektrons aus dem gezeigten HF-Orbital. Die Molekülachse z wurde so gewählt, dass sie durch die größte räumliche Ausdehnung des Moleküls verläuft. Man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen. Im oberen Bild sind die ersten 10 fs und im unteren die ersten 20 fs dargestellt. Das ionisierte Orbital beim Alanin entspricht der roten Linie um 15 eV im Spektrum (vgl. Abbildung 4.14) und beim Ala-NC der hellgrauen Linie.

gleichsanalyse ein, so ergibt sich ein gespaltenes Bild. Auf der einen Seite gibt es Übereinstimmungen bei den reinen Aminosäuren und den sehr großen Strukturen Gly-NC4 und Ala-NC4. Auf der anderen Seite existieren starke Unterschiede zwischen den kleineren Kettenbausteinen mit dem Ala bzw. Gly als N-terminalem Ende.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Ladungswanderung nach Ionisierung peptidähnlicher Moleküle mit theoretischen Methoden untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt in der Betrachtung der Phänomene in dem äußeren Valenzbereich der Systeme. Der Mechanismus der Ladungswanderung konnte eindeutig den Vielteilcheneffekten (Elektronenrelaxation und -korrelation) zugeordnet werden. Ohne diese Vielteilcheneffekte gäbe es keine Ladungswanderung bei den hier diskutierten Anfangsbedingungen (instantane Ionisierung eines HF-Orbitals), nicht in der inneren und auch nicht in der äußeren Valenz. Die Beschreibung dieses Prozesses findet bei fester Kerngeometrie statt. Durch dieses Festhalten der Geometrie ist der physikalisch relevante Zeitraum auf einige Femtosekunden beschränkt.

Diese Abhängigkeit von den Vielteilcheneffekten kann sehr gut mit der in Kapitel 3.3.2 benutzten EEH-Methode dargestellt werden. Mit dieser Methode lässt sich der Einfluss der Vielteilcheneffekte auf die Ladungswanderung untersuchen. Dabei spielen zwei Größen eine zentrale Rolle. Die Erste ist die Stärke der Kopplung zweier (oder mehrerer) kationischer Zustände und die Zweite ist die Differenz der effektiven Energien der EEH-Matrix, siehe Gleichung 3.1.

Zum ersten Mal wurde Ladungswanderung nach Ionisierung in der äußeren Valenz theoretisch beschrieben [58]. Die in Kapitel 3 gezeigten Systeme wurden von den Aminosäuren mit Chromophor, insbesondere dem Phenylalanin, abgeleitet. Die Gemeinsamkeit der untersuchten Systeme ist die Verknüpfung von einem Amin mit einem Chromophor über eine C-C-Brücke. Dabei kann das Chromophor nach der Ionisierung als Lochdonor und das Amin als Akzeptor angesehen werden. Das anfängliche Loch wird durch plötzliches Entfernen aus einem der Chromophororbitale erzeugt. Anschließend wandert es in der sehr kurzen Zeit von nur 4 fs zum Amin, um danach wieder zurückzuwandern. Bei dieser Wanderung der Ladung ist festzuhalten, dass die Ladung zu keinem Zeitpunkt auf der C-C-Brücke lokalisiert ist.

Eine weitere erstmalige Beobachtung ist die Ladungswanderung nach Ionisierung

mit Beteiligung eines Relaxationssatelliten. Dabei zeigte sich ein Verbleiben der erzeugten Lochladung im ursprünglichen Orbital, gefolgt von einer Anregung der am Satellitenzustand beteiligten Orbitale. In dem in Kapitel 3.5 präsentierten Molekül wurde nach Ionisierung eines Orbitals in der äußeren Valenz eine $\pi - \pi^*$ Anregung im Subfemtosekundenbereich beobachtet. Dieser Mechanismus mit Verbleiben der Ladung im ionisierten Orbital wurde zum ersten mal beobachtet und ist auf die Beteiligung des Relaxationssatelliten zurückzuführen.

Bei der Untersuchung verschiedener Konformere eines Moleküls wurde festgestellt, dass die Ladungswanderung sehr empfindlich auf die Geometrie des Moleküls reagieren kann. Bei unterschiedlichen Kerngeometrien ist die Ladungswanderung unterschiedlich. Dies führt so weit, dass ein Konformer eine sehr starke Ladungswanderung nach Ionisierung aufweist, ein zweites Konformer zeigt gar keine Ladungswanderung (siehe Kapitel 3.3).

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist auch eine nur leichte Änderung der Kerngeometrie in der Lage den Prozess der Ladungswanderung stark zu beeinflussen. Ein langfristiges Ziel ist die Beschreibung der gekoppelten Elektronen-Kern-Dynamik. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist ein erster Ansatz diesbezügliche bereits gemacht worden [32, 33]. Dabei handelt es sich um die Entwicklung der zeitabhängigen Born-Oppenheimer-Näherung. Mit dieser Näherung kann deutlich über die bisher zugänglichen physikalisch relevanten Zeitskalen hinaus das Verhalten der Elektronen *und* der Kerne beschrieben werden.

Im Bereich der inneren Valenz konnte an mehreren peptidähnlichen Systemen eine effiziente Ladungswanderung nach Ionisierung über eine oder mehrere Bindungen hinweg beobachtet werden. Im Fall des Glycintrimers konnte sogar eine Ladungswanderung über einen Aminosäurebaustein hinweg beobachtet werden 4.2. Dies zeigt sehr deutlich, dass es möglich ist, bei festgehaltener Kerngeometrie eine effiziente Methode zu haben, so dass die Lochladung zwischen einzelnen Teilen eines Kettenmoleküls ultraschnell wandern kann.

Durch eine immer besser werdende Computer- und Programmtechnik wird es in naher Zukunft möglich sein, noch größere Systeme auf Ladungswanderung nach Ionisierung zu untersuchen. Ebenfalls könnten andere Ausgangszustände betrachtet werden, die mit wohldefinierten Lichtpulsen erzeugt werden können.

Anhang A

Der praktische Ablauf der numerischen Rechnungen

Die Berechnung von Ionisierungsspektrum und Elektronendynamik eines Moleküls wird nur mit *ab initio* Methoden durchgeführt.

Zur Berechnung der zeitabhängigen Lochdichte werden Kernkoordinaten benötigt. Diese werden mit Hilfe von Standardtechniken der Quantenchemie (DFT, MP2) über ein Geometrieoptimierungsverfahren erhalten [41]. Bei Molekülen, bei denen mehrere Konformere auftreten können, ist vorher noch eine Konformationsanalyse notwendig, um die energetisch günstigsten Konformere zu finden. Diese Konformationsanalyse wird auf Kraftfeldniveau durchgeführt. Sie ist ebenfalls eine Standardtechnik auf die hier nicht weiter eingegangen wird [70].

Hat man nun eine Geometrie, so führt man eine Hartree-Fock-Rechnung mit anschließender Integraltransformation mit dem Programmpaket Gamess-UK [44] durch. Anschließend wird die non-Dyson-ADC-Matrix mittels des non-Dyson-ADC(3)-Programms [55] aufgestellt. In einem ersten Schritt wird nun das Ionisierungsspektrum durch ein iteratives Block-Lanczos-Verfahren [71] berechnet. Nach einer Auswahl der zu ionisierenden HF-Orbitale erfolgt die Propagation der kationischen Ausgangszustände [15]. Anschließend wird die Lochdichtematrix erstellt und analysiert [34].

Die so durchgeführte numerische Berechnung der Lochdichte nach Entfernung eines Elektrons aus einem Hartree-Fock-Orbital (oder einer Linearkombination von HF-Orbitalen) führt zu der Lochdichtematrix $\mathbf{N}(t_j)$ für die vorgegebenen Zeitpunkte t_j . Für diese Zeitpunkte sind nun ebenfalls die natural charge orbitals $\tilde{\phi}(\vec{r}, t_j)$ mit ihren Lochbesetzungszahlen $\tilde{n}(t_j)$ bekannt. Aus den beiden letzten Größen werden auch die Ladungsdichte $Q(\vec{r}, t_j)$ und eine Projektion auf eine vorgegebene Koordinatenachse, z.B. $Q(z, t_j)$ ermittelt. Alle so erhaltenen Daten können mit Standardtechniken zur Visualisierung weiterverarbeitet werden. Die natural charge orbitals können mithilfe des Programms Molden [72] betrachtet

und weiterverarbeitet werden.

Durch die Verwendung mehrerer Programme gibt es einige Engstellen, die eine Berechnung von sehr großen Systemen zur Zeit unmöglich macht. Die Anzahl der Basisfunktionen ist bei GAMESS-UK in der in dieser Arbeitsgruppe benutzten Version 6.2.1 auf 256 beschränkt [44]. Da dieses Programm nur in einer 32-Bit-Version auf dem Rechencluster verfügbar ist, ergibt sich bereits ab ca 200 Basisfunktionen ein Engpass, da die für die Zwischenspeicherung notwendige Dateigröße auf 2 GB beschränkt ist. Desweiteren ist sind zur Zeit nur s-,p-,d- und f-Atomorbitale in der Basis numerisch behandelbar.

Aufgrund der verschiedenen Programme, bei denen die Parameter aufeinander abgestimmt werden müssen, existiert ein Script, welches ein ausführbares Script für den eigentlichen Aufruf der einzelnen Programme erzeugt [73]. Das Handbuch für die ersten beiden Programmaufrufe (GAMMES-UK) sind online unter [74] verfügbar. Die Handbücher für die weiteren Programme befinden sich unter [75].

Im folgenden ist ein komplettes Script mit den Aufrufen der einzelnen Programme dargestellt, welches durch Ausführung des oben genannten Scriptes erzeugt wurde (der Übersichtlichkeit halber wurden einige Passagen gekürzt). Als Beispiel wurde das Propanmolekül ausgewählt:

```
## gamess-environment:
export ed3=dfile
export ed6=vfile
## ADC-environment:
export dfile=dfile
export vfile=vfile
## LIB settings for cluster
export LD_LIBRARY_PATH=/apps/prod/ACML/gnu64/lib/:$LD_LIBRARY_PATH

## start scf-input
guk << EOFGUK >| scf.out
title
propan SCF calculation (basis dz)
charge 0
zmat angstroms
c
x 1 cx
c 1 cc1 2 ccx
c 1 cc1 2 ccx 3 ccxc
h 3 ch1 1 hcc1 2 hccx1
h 3 ch1 1 hcc1 2 hccx2
h 3 ch1 1 hcc1 2 hccx3
h 4 ch1 1 hcc1 2 hccx1
```

```
h 4 ch1 1 hcc1 2 hccx2
h 4 ch1 1 hcc1 2 hccx3
h 1 ch2 2 hcx 3 hcxc
h 1 ch2 2 hcx 4 hcxc
variables
cx 2.0
cc1 1.5476070
ch1 1.0848672
ch2 1.0844133
hcc1 111.6621943
ccx 57.5442050
hcx 127.2491196
ccxc 180.0
hccx1 0.0
hccx2 120.0176214
hccx3 239.9823786
hcxc 90.0
constants
end
integral high
basis dz
Threshold 8
vectors extguess
enter 1
EOFGUK
## end scf-input

## start transformation-input
guk << EOFTRANS >| trans.out
restart
title
propan transformation to MO-basis (basis dz)
charge 0
zmat angstroms
c
x 1 cx
c 1 cc1 2 ccx
c 1 cc1 2 ccx 3 ccxc
h 3 ch1 1 hcc1 2 hccx1
h 3 ch1 1 hcc1 2 hccx2
h 3 ch1 1 hcc1 2 hccx3
h 4 ch1 1 hcc1 2 hccx1
h 4 ch1 1 hcc1 2 hccx2
```

```
h 4 ch1 1 hcc1 2 hccx3
h 1 ch2 2 hcx 3 hcxc
h 1 ch2 2 hcx 4 hcxc
variables
cx 2.0
cc1 1.5476070
ch1 1.0848672
ch2 1.0844133
hcc1 111.6621943
ccx 57.5442050
hcx 127.2491196
ccxc 180.0
hccx1 0.0
hccx2 120.0176214
hccx3 239.9823786
hcxc 90.0
constants
end
integral high
basis dz
bypass hf
runtype transform
active
4 to 43
end
threshold 8
vectors 1
enter 1
EOFTRANS
## end transformation-input

## start constant diagrams
/home/siggi/bin/constanti.e << EOFCONSTANTI >| constanti.out
&INPUT
MAXINT=12902443,
MAXSTA=105720,
MAXORB=40,
ICHECK=-1,
IDIAGL=1,
LUNG=4653600,
MAXSYM=4,
MAXFUN=40
/
```

```

&NOSTAN
IORDER=3,

AKRIT=1.0E-9,
STOKOP =.TRUE.
/
const
GAMESS
1000.0
SYMMETRY C2V 1 2 3 4
0
3      1      0 /** nicht wichtig
1 /** nicht wichtig
2      1      0 /** nicht wichtig
'QKLpropan'
'SIGpropan'
'KoppAsym1'
'KoppBsym1'
'KoppAsym2'
'KoppBsym2'
'KoppAsym3'
'KoppBsym3'
'KoppAsym4'
'KoppBsym4'
EOFCONSTANTI
rm fort.*
## end of constant diagram run

## start of non-dyson-ADC(3) run
for sym in 1 2 3 4 ; do
echo "#begin<nd_adc3.sym=$sym> "
/home/siggi/bin/nd_adc3_1.1.0 << EOF_ND_ADC3 >| nd_adc3.out
adc_matrix_sym=$sym;
c11_file_type=CONSTANTI,1,2,3,4;
c11_file="SIGpropan";
cout_file="Filedia.nd.$sym,Fileoff.nd.$sym";
fout_file_type=ADCVEC;
fout_file="fmatrix.nd.$sym";
EOF_ND_ADC3
echo "#end<nd_adc3.sym=$sym>"
done
## end of non-dyson-ADC(3) run

```

```
## start of propagation after ionization of a HF-Orbital
ion_orb=10 # assignment of the HF-Orbital to be ionized
sym='orb2symorb -g -s $ion_orb' # automatic assignment of the correct
symmetry
nmb_in_sym='orb2symorb -g -n $ion_orb' # automatic assignment of the
correct number of the orbital in this symmetry
/home/alexk/bin/lancprop_64 $nmb_in_sym $tdir/Filedia.nd.$sym,$tdir/
Fileoff.nd.$sym $tdir/fmatrix.nd.$sym prop_vecs.$ion_orb 400 0.05 1.e-6
3000 >| lancprop.out
## end of propagation

## start of charge migration analysis
mkdir -p $tdir/Cma/$ion_orb
tdir=$PWD
cd Cma/$ion_orb
export adir=10
export ion=$ion_orb
/home/siggi/bin/cma << EOF_CMA >| cma.out
backend = "guk";
debug = 0;
vecfile = "$tdir/prop_vecs.$ion";
vecfile_sym = $sym;
sigma_file = "$tdir/SIGpropan";
q_kl_file = "$tdir/QKLpropan";
sigma_file_type = CONSTANT1,1,2,3,4;
afile = "$tdir/afile.nd.$adir";
EOF_CMA
## end of charge migration analysis

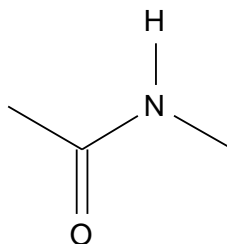
## start of charge transfer analysis
/home/siggi/bin/cta << EOF_CTA >|cma.out
data_file = "cta.dat";
wfile01 = "$tdir/prop_vecs.$ion";
active = 4 -> 43;
t_grid = 5e-17(0->400);
z_grid = 0.1(-8->8);
dfile = "$tdir/dfile"; jfile = "/tmpa/u85/ncccf/jfile";
scf_mfile = "gukscf.molden";
torbs_mfile= "torbs.molden";
ion_orb = 1;
sort_torbs = 0;
restart = 1;
e_min = 1;
```

```
zeta_dir = "x";
zeta_restr = 0;
zeta_mu_sym= 2;
zeta_mu_sym= 2;
thr_1h = 1;
afile = "$tdir/afile_nd.$adir";
molden_thr = 0.2;
EOF_CTA
## end of charge transfer analysis
```


Anhang B

Basissatztest an N-Methylacetamid

Um den Aufwand der jeweiligen Berechnungen der Ionisierungsspektren und der Elektronendynamik so gering wie möglich zu halten, ist es wichtig zu wissen, mit welchem möglichst kleinen Basissatz zuverlässige Ergebnisse in dem in dieser Arbeit betrachteten Energieintervall (Ionisierungsenergie bis 16 eV) möglich sind. Ebenfalls ist es wichtig ein Molekül zu wählen, das in die Klasse der in dieser Arbeit betrachteten Moleküle hineinpasst. Daher wird dieser Test von verschiedenen einfachen Basissätzen mit dem einfachsten Molekül in der Reihe der Peptidketten, dem N-Methylacetamid, durchgeführt. Dieses Molekül ist neben dem Glycin das kleinste in dieser Arbeit berechnete Molekül in der Klasse der peptidähnlichen Systeme, es ist in der Symmetriegruppe C_s mit den irreduziblen Darstellungen a' und a'' darstellbar.



Ein üblicher Weg, um zum möglichst exakten Ergebnis zu gelangen, ist die Extrapolation der absoluten Energie mit Hilfe der korrelationskonsistenten (*engl.* correlation consistent, cc-pVnZ; $n=D,T,Q,5,6\dots$) Basissätze und einer Korrelationsmethode (z.B. CCSD(t)) [41].

In dieser Arbeit ist das Interesse aber nicht den absoluten Energien, sondern den Ionisierungsenergien gewidmet. Diese könnte man mit Hilfe der eben genannten Methode für den ersten kationischen Zustand als die Differenz zwischen

dem neutralen und dem kationischen System berechnen. Alle weiteren kationischen Zustände müssten über eine Anregung des ersten kationischen Zustandes erhalten werden. Für jeden einzelnen Zustand würde dies eine neue Serie von Rechnungen beinhalten.

Für ein Abschätzen der Genauigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Basis wäre dieses Vorgehen viel zu komplex und aufwändig. Zumal die verwendete Methode in dieser Arbeit (nD-ADC(3)) in der genutzten Programmversion nicht in der Lage ist, mit Basisfunktionen mit einem höheren Drehimpuls als der f-Funktion umzugehen. Wie im Anhang A dargestellt, gibt es auch in der Anzahl der Basisfunktionen eine Beschränkung auf ca. 200 Funktionen. Mit diesen Beschränkungen wäre es mit dem gewählten Molekül nicht möglich eine Reihe der korrelationskonsistenten Basissätze zu berechnen, da bereits bei der zweitkleinsten Basis (cc-pVTZ) die Anzahl der Basisfunktionen mit 280 zu groß ist.

Aus den genannten Gründen war es nicht möglich einen einfachen ausführlichen Basissatztest zu machen. Für diesen Basissatztest wurden die Dunning Basissätze DZ und TZ als Grundlage herangezogen [57, 76]. Als Vergrößerung der Basis wurde jeweils für alle nicht-H-Atome eine Polarisationsfunktion hinzugefügt (DZ(P), TZ(P)), ebenfalls wurde jeweils für alle Atome eine Polarisationsfunktion hinzugefügt (DZP, TZP).

In der Tabelle B.1 sind in der jeweils ersten Zeile die Ionisierungsenergien für die ersten kationischen Zustände der irreduziblen Darstellung a' angegeben, in der jeweils zweiten Zeile folgen zuerst die Polstärke gefolgt vom Quadrat des größten 1h-Koeffizienten des Eigenvektors des Zustandes.

Die Reihenfolge der kationischen Zustände entspricht derjenigen der HF-Rechnung. Es liegt bei diesem Molekül also kein Beispiel für ein Zusammenbruch von Koopmans-Theorem vor.

An den hier gezeigten Ergebnissen kann man erkennen, dass bei der Vergrößerung der Basis sich die Ionisierungsenergien derjenigen des größten Basissatzes (TZP) annähern. Diese Annäherung findet allerdings in einem relativ kleinen Rahmen bis maximal 0.26 eV statt. Diese maximale Differenz ist im ersten kationischen Zustand zwischen dem DZ- und dem TZP-Basissatz zu beobachten (9.59-9.85 eV).

Anhand der Werte ist zu vermuten, dass mit dem TZP-Basissatz noch nicht das Basissatzlimit erreicht ist. Allerdings genügt hier die qualitative Aussage, dass der gemachte Fehler mit z.B. einer DZ-Basis nicht größer als 0.3 eV ist. Der DZ-Basissatz wurde für alle berechneten Moleküle der äußeren Valenz verwendet, da bei dieser Molekülgröße (z.B. PENNA) eine Berechnung mit einem größeren Basissatz nicht möglich gewesen wäre.

Die alleinige Betrachtung der Ionisierungsenergie reicht nicht aus, um eine vollständige Beschreibung eines kationischen Zustandes zu erreichen. Hierfür müssen zusätzlich die Zusammensetzung des Zustandes bekannt sein. In der Tabelle B.1

Tabelle B.1: Die Ionisierungsenergien in eV, sowie die Polstärke und das Quadrat des größten 1h-Koeffizienten des Eigenvektors von *N*-Methylacetamid in Abhängigkeit des Basissatzes, berechnet mit der *nD-ADC(3)* Methode. Gezeigt sind die ersten 6 kationischen Zustände der irreduziblen Darstellung d' .

Nr.	DZ		DZ(P)		DZP		TZ		TZ(P)		TZP	
1	9.59		9.65		9.71		9.74		9.78		9.85	
	0.91	0.90	0.91	0.90	0.91	0.90	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
2	13.75		13.70		13.82		13.78		13.76		13.88	
	0.93	0.90	0.93	0.89	0.93	0.86	0.93	0.90	0.93	0.86	0.93	0.86
3	13.88		13.93		14.01		13.92		13.99		14.08	
	0.91	0.69	0.91	0.65	0.91	0.58	0.91	0.69	0.91	0.64	0.91	0.58
4	14.42		14.37		14.49		14.46		14.43		14.55	
	0.93	0.67	0.93	0.68	0.93	0.62	0.93	0.68	0.92	0.67	0.92	0.62
5	15.64		15.82		15.83		15.63		15.84		15.85	
	0.05	0.04	0.23	0.22	0.12	0.10	0.04	0.03	0.14	0.12	0.08	0.07
6	16.01		16.00		16.06		16.03		16.05		16.12	
	0.84	0.80	0.65	0.62	0.77	0.73	0.85	0.80	0.75	0.71	0.81	0.76

ist zusätzlich zur Energie auch die Polstärke des Zustandes und das Quadrat des größten 1h-Koeffizienten angegeben. Besteht ein kationischer Zustand hauptsächlich aus einer 1h-Konfiguration, so ist die Polstärke fast 1 und der größte 1h-Koeffizient hat ebenfalls einen Wert von fast 1. Dieses Verhalten ist bei allen Basissätzen in den ersten beiden kationischen Zuständen zu beobachten. Im dritten kationischen Zustand ist zwar die Polstärke nahe 1, allerdings ist das Quadrat des größten 1h-Koeffizienten nur zwischen 0.58 (DZP, TZP) und 0.69 (DZ, TZ). Folglich muss es sich bei diesem Zustand um einen Zustand mit Hole Mixing handeln. Der folgende, vierte kationische Zustand zeigt ein ähnliches Verhalten. Zieht man die Ergebnisse aus Kapitel 4.3, insbesondere Abbildung 4.10, hinzu, so erkennt man tatsächlich, dass es sich bei diesen beiden Zuständen um Hole Mixing handelt. Die Energiedifferenzen dieser beiden Zustände liegen im Bereich von 0.44 und 0.54 eV. Auffällig dabei ist die Ähnlichkeit zwischen den Basissätzen mit unterschiedlicher Grundbasis und gleichem Polarisationsanteil (z.B. DZ und TZ). Sowohl die Energiedifferenz als auch die 1h-Koeffizienten sind nahezu identisch. Bezogen auf alle Basissätze sind die gemachten Fehler innerhalb der Toleranzgrenzen. Für die Energie wurden diese weiter oben bereits erwähnt. Für die 1h-Koeffizienten ist in dem Bereich zwischen 0.3 und 0.7 eine Differenz von 0.1 nicht ausschlaggebend. Am Bild des Hole Mixings ändert sich nahezu nichts. Ebenfalls ist für die Elektronendynamik nur eine leichte Änderung in der

Zeitskala zu erwarten, allerdings nicht an der Stärke der Ladungswanderung.

Erste größere Unterschiede zwischen den einzelnen Basissätzen sind bei dem 5. kationischen Zustand zu beobachten. Dieser hat nur eine sehr geringe Polstärke mit einem vergleichbar geringem $1h$ -Koeffizienten. Es handelt sich hierbei um einen Satellitenzustand des folgenden, 6. Zustandes. Hierbei weichen die Polstärken des fünften Zustandes um fast 0.2 ab (0.04 [TZ]; 0.23 [DZ(P)]). In diesem Bereich der inneren Valenz nimmt die Elektronenkorrelation stark zu. Um diese korrekt und qualitativ vollständig zu beschreiben, müsste auf noch größere Basissätze zurückgegriffen werden.

Für Hole Mixing wird in dieser Arbeit nur der Bereich bis 15 eV betrachtet. Dies zeigt, dass der in dieser Arbeit gewählte Basissatz DZ für die beschriebenen Vorgänge völlig ausreichend ist. Eine Vergrößerung der Basis würde keine neuen Effekte hervorbringen, sondern nur einen geringen Einfluss auf die Zeitskala des Vorgangs der Ladungswanderung haben.

Anhang C

Weitere Rechnungen

In Abbildung C.1 ist eine Auflistung von Molekülen, die neben den in dieser Arbeit untersuchten peptidähnlichen Systemen berechnet wurden, gezeigt. Diese Ergebnisse werden nur sehr kurz zusammengefasst.

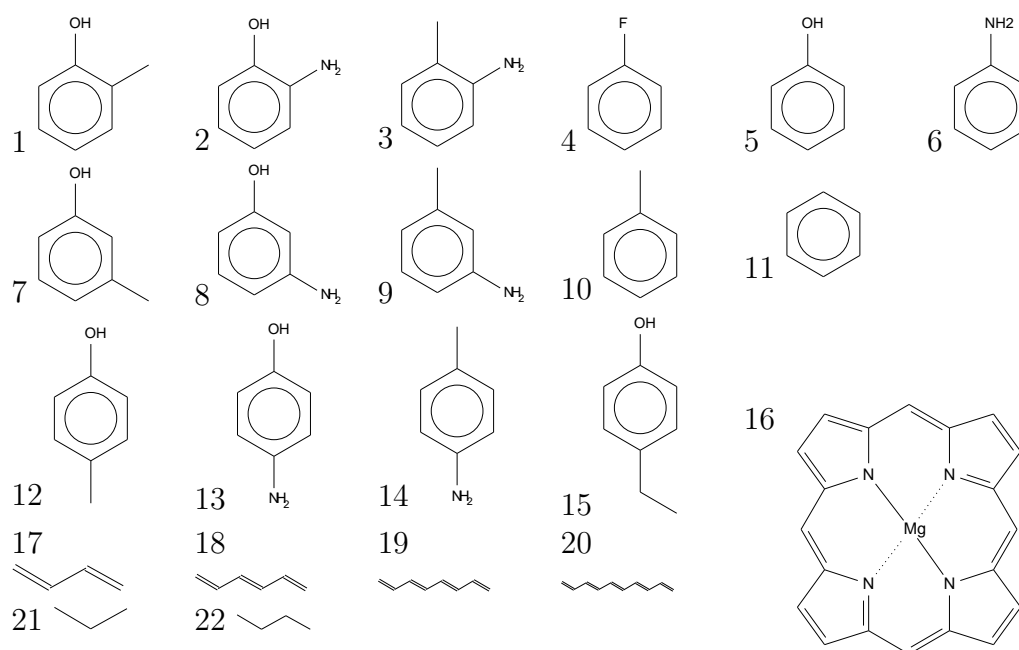


Abbildung C.1: Skizzen der Moleküle, die zusätzlich in dieser Arbeit untersucht wurden. Bei einem Großteil der Moleküle handelt es sich um Aromaten.

Es handelt sich bei den in Abbildung C.1 gezeigten Molekülen hauptsächlich um Aromaten (1-15). Entscheidendes Merkmal dieser Gruppe ist ein Benzolring. Eine weitere kleine Gruppe bilden die Polyene (17-20). Diesen beiden Gruppen ist ein ausgedehntes π -Elektronensystem gemein. Aufgrund dieser Ähnlichkeit werden vergleichbare Ergebnisse in Ionisierungsspektrum und Ladungswanderung vermutet. Ebenfalls untersucht werden die einfachen Alkane Propan und n-Butan

(21,22). Für biologisch relevante Systeme ist das Mg-Porphyrin (16) als Grundbaustein des Chlorophyllmoleküls, das durch Lichtabsorption die Photosynthese startet, von Interesse. Bei der Berechnung der Ionisierungsspektren wurde bei allen Molekülen entweder eine DZ- (1-3,7-9,12-14,16) oder eine DZP-Basis (4-6,10,11,15,17-22) verwendet.

Eine Gemeinsamkeit bei Molekülen der Gruppen der Aromaten und Polyene ist das Fehlen jeglicher Struktur von Hole Mixing oder Satelliten in der äußeren Valenz im Bereich bis 10 eV. Oberhalb dieser Ionisierungsenergie (10-15 eV) findet man bei einigen Molekülen Hole Mixing. Dieses Verhalten ist bei allen drei Methylphenolen (1,7,12), Toluol (10) und bei ortho- und para-Aminotoluol (3,14) zu beobachten.

Eine besondere Struktur, die bei allen Molekülen beider Gruppen vertreten ist, ist die Struktur eines dominanten Satelliten. Die Hauptlinie dieses Satelliten befindet sich bei allen diesen Molekülen bei 11 ± 1 eV und ist nur leicht abgeschwächt im Gegensatz zu den umliegenden Hauptlinien. Die entsprechenden Satellitenzustände sind bei Energien von 16 ± 2 eV zu finden. Es ist häufig zu beobachten, dass diese Satellitenzustände mehrere 1h-Konfigurationen beinhalten und somit mit anderen Zuständen mischen. Eine Ladungswanderung aufgrund des dominanten Satelliten findet im Prinzip nicht statt, da alle beteiligten Orbitale (π -Orbitale) denselben Raum einnehmen. So ändern sich nur leicht die Ladungsverhältnisse nach Ionisierung im Molekül.

Als Vertreter der homologen Reihe der einfachen Alkane wurden Propan (21) und n-Butan (22) berechnet. Dabei wurden weder im äußeren noch im inneren Valenzbereich Hole Mixing oder Satelliten beobachtet. Es findet also keine Ladungswanderung nach Ionisierung bei einfachen Alkanen statt.

Neben den in dieser Arbeit ausführlich behandelten Peptiden spielen die Porphyrine ebenfalls eine wichtige Rolle in der Biophysik. So besteht das Chlorophyllmolekül im wesentlichen aus einem mehrfach substituierten Porphyrinring, in dessen Zentrum ein Mg-Atom sitzt [77]. Um einen Einblick in die elektronische Struktur des zentralen Bausteins der Photosynthese zu erhalten, wurde das Ionisierungsspektrum des Mg-Porphyrin (16) berechnet. Bei der numerischen Berechnung des Spektrums wurden die sogenannten Konstanten Diagramme aufgrund der Größe des Systems vernachlässigt. Das Ionisierungsspektrum ist in Abbildung C.2 im Bereich von 5 bis 15 eV zu sehen. Experimentelle Daten zu Photoelektronenspektren von verwandten Systemen (u.a. Mg-Tetraphenylporphyrin) finden sich in Ref. [78].

Man erkennt nach zwei Hauptlinien bei 6.3 und 6.4 eV bereits einen ersten Satellitenzustand bei 7.7 eV, dessen Hauptlinie bei 8.6 eV zu finden ist, wobei es sich um einen Korrelationssatelliten handelt. Ab dieser Ionisierungsenergie sind einige dominante Satelliten zu finden. Ab ca. 12 eV (geschätzte Doppelionisierungsenergie) nimmt das Spektrum eine sehr komplexe Struktur an, so dass man

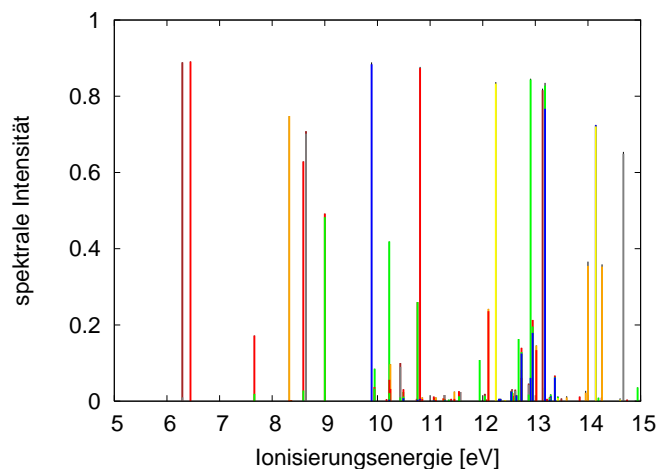


Abbildung C.2: Das Ionisierungsspektrum von Mg-Porphyrin im äußeren und inneren Valenzbereich (5-15 eV). Die einzelnen Farben repräsentieren einzelne 1h-Konfigurationen. Durch die Vielzahl an Zuständen lässt sich das mehrfache Verwenden derselben Farbe nicht vermeiden.

in diesem Bereich teilweise vom Zusammenbruch des MO-Bildes (vgl. 2.5) reden kann. Dennoch sind einige Hauptlinien zu erkennen, was vermutlich an der kleinen verwendeten Basis (DZ) liegt. Der Vergleich dieser berechneten Daten des Mg-Porphyrins mit den experimentellen Daten des Photoelektronenspektrums von Mg-Tetraphenylporphyrin zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in der äußeren Valenz. Die erste Ionisierungsenergie im Experiment ist bei 6.48 eV zu finden. Bei 7.84 eV ist ein Peak mit verminderter Intensität im Vergleich zu einigen Nachbarlinien zu erkennen.

Aufgrund der komplexen Struktur bereits in der äußeren Valenz ist mit reichhaltigen Phänomenen der Ladungswanderung zu rechnen. Die Größe des Moleküls erlaubt es nicht, die Propagation der Ausgangszustände zu berechnen.

Anhang D

Publikationsliste

- S. Lünemann, A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Ultrafast charge migration in 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamine. *Chem. Phys. Lett.* **450** (2008) 232.
- S. Lünemann, A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Charge migration following ionization in systems with chromophore-donor and amine-acceptor sites. *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 104305.
- A. I. Kuleff, S. Lünemann, und L. S. Cederbaum. Ultrafast charge migration following ionization in oligopeptides in *Ultrafast Phenomena XVI* (Springer Series in Chemical Physics, 2009). (im Druck, Erscheinungstermin: März 2009)
- S. Lünemann, A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Ultrafast electron dynamics following outer-valence ionization: The impact of low-lying relaxation satellite states. *eingereicht bei J. Chem. Phys.*
Vorabversion verfügbar: *arXiv:0811.4558v1 [physics.chem-ph]*

Literaturverzeichnis

- [1] Römpp online. <http://www.roempp.com.ubproxy.ub.uni-heidelberg.de/prod/index1.html> Stand 2006. Stichwort: Photosynthese.
- [2] B. Giese, M. Spichty und S. Wessely. Long-distance charge transport through DNA. An extended hopping model. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 449.
- [3] H. v. Balzani. *Electron transfer in chemistry*. Wiley-VCH Weinheim [u.a.] 2001.
- [4] J. Jortner und A. M. Ratner. *Molecular Electronics*. Blackwell Science Oxford 1997.
- [5] R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E. W. Schlag, M. Bürgle und H. Kessler. Highly Efficient Charge Transfer in Peptide Cations in the Gas Phase: Threshold Effects and Mechanism. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18567.
- [6] R. Weinkauff, P. Schanen, D. Yang und S. S. E. W. Schlag. Elementary Processes in Peptides: Electron Mobility and Dissociation in Peptide Cations in the Gas Phase. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 11255.
- [7] E. W. Schlag, S.-Y. Sheu, D.-Y. Yang, H. L. Selzle und S. H. Lin. Charge conductivity in peptides: Dynamic simulations of bifunctional model supporting experimental data. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97** (2000) 1068.
- [8] S.-Y. Sheu, E. W. Schlag, D.-Y. Yang und H. L. Selzle. Efficiency of Charge Transport in a Polypeptide Chain: The isolated System. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 6353.
- [9] E. W. Schlag, S.-Y. Sheu, D.-Y. Yang, H. L. Selzle und S. H. Lin. Theory of Charge Transport in Polypeptides. *J. Chem. Phys.* **104** (2000) 7790.
- [10] S.-Y. Sheu, D.-Y. Yang, H. L. Selzle und E. W. Schlag. Charge transport in a polypeptide chain. *Eur. Phys. J. D* **20** (2002) 557.

- [11] F. Remacle und R. D. Levine. Charge migration and control of site selective reactivity: The role of covalent and ionic states. *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 5089.
- [12] L. S. Cederbaum und J. Zobeley. Ultrafast charge migration by electron correlation. *Chem. Phys. Lett.* **307** (1999) 205.
- [13] H. Hennig, J. Breidbach und L. S. Cederbaum. Electron Correlation as the Driving Force for Charge Transfer: Charge Migration Following Ionization in *N*-Methyl Acetamide. *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 409.
- [14] J. Breidbach und L. S. Cederbaum. Universal attosecond response to the removal of an electron. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 033901.
- [15] A. I. Kuleff, J. Breidbach und L. S. Cederbaum. Multielectron wave-packet propagation: General theory and application. *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 044111.
- [16] J. Breidbach und L. S. Cederbaum. Migration of holes: Numerical algorithms and implementation. *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 34101.
- [17] L. S. Cederbaum. *Green's Functions and Propagators for Chemistry* vol. 1. Wiley Chichester 1998 p. 1202.
- [18] J. Schirmer, L. S. Cederbaum und O. Walter. New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems. *Phys. Rev. A* **28** (1983) 1237.
- [19] J. Schirmer, A. B. Trofimov und G. Stelter. A non-Dyson third-order approximation scheme for the electron propagator. *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 4734.
- [20] R. Weinkauff, L. Lehr und A. Metsala. Local Ionization in 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamine: Charge Transfer and Dissociation Directly after Ionization. *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 2787.
- [21] L. Lehr, T. Horneff, R. Weinkauff und E. W. Schlag. Femtosecond Dynamics after Ionization: 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamine as a Model System for Nonresonant Downhill Charge Transfer in Peptides. *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 8074.
- [22] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli. Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4778.
- [23] J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. Intermolecular Coulombic Decay of Molecular Clusters: Identification of the Decay Mechanism Using a New Hole-Population Analysis. *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 11145.

- [24] R. Santra und L. S. Cederbaum. Coulombic Energy Transfer and Triple Ionization in Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 153401.
- [25] V. Averbukh und L. S. Cederbaum. Interatomic Electronic Decay in Endohedral Fullerenes. *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 053401.
- [26] A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Tracing ultrafast Interatomic electronic decay processes in real time and space. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 083201.
- [27] S. Marburger, O. Kugeler und U. Hergenhahn. Experimental Evidence for Interatomic Coulombic Decay in Ne Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 203401.
- [28] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käsz, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner. Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 163401.
- [29] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenhahn, S. Svensson und O. Björneholm. Femtosecond Interatomic Coulombic Decay in Free Neon Clusters: Large Lifetime Differences between Surface and Bulk. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 173401.
- [30] S. Barth, S. Marburger, S. Joshi, V. Ulrich, O. Kugeler und U. Hergenhahn. Interface identification by non-local autoionization transitions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 3218.
- [31] Y. Morishita, X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke, M. Kato, G. Prümper, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, I. H. Suzuki und K. Ueda. Experimental Evidence of Interatomic Coulombic Decay from the Yuger Final States in Argon Dimers. *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 243402.
- [32] L. S. Cederbaum. Bor-Oppenheimer approximation and beyond for time-dependent electronic processes. *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 124101.
- [33] J. Miller. Nuclear and electronic motion in molecules can be computed separately. *Physics Today* **61**, 5 (2008) 15.
- [34] J. Breidbach und L. S. Cederbaum. Migration of holes: Formalism, mechanism, and illustrative applications. *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 3983.
- [35] A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Charge migration in different conformers of glycine: The role of nuclear geometry. *Chem. Phys.* **338** (2007) 320.

- [36] M. Born und R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **84** (1927) 457.
- [37] G. A. Worth und L. S. Cederbaum. Mediation of ultrafast electron transfer in biological systems by conical intersections. *Chem. Phys. Lett.* **338** (2001) 219.
- [38] A. Dreuw, G. A. Worth, L. S. Cederbaum und M. Head-Gordon. Ultrafast photoinitiated long-range electron transfer in cyclophane-bridge zincporphyrin-quinone complexes via conical intersections. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19049.
- [39] D. R. Y. W. Domcke und H. Köppel, Eds. *Conical Intersections* vol. 15 of *Advanced Series in Physical Chemistry*. World Scientific, NJ Singapore 2004.
- [40] V. May und O. Kühn. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. Wiley-VCH Weinheim 2004.
- [41] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley & Sons Weinheim 1998.
- [42] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publ. Mineola, New York 1989.
- [43] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel. *Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System TURBOMOLE* 1989.
- [44] M.F. Guest, J. Kendrick, GAMESS Users Manual, SERC Daresbury Laboratory, CCP1/86/1, 1986; M. Dupuis, D. Spangler and J. Wendoloski, NRCC Software Catalog, Vol. 1, Program No. QG01 (GAMESS), 1980; M.F. Guest, R.J. Harrison, J.H. van Lenthe and L.C.H. van Corler, *Theor. Chim. Acta* **71** (1987) 117; Note: The CDC version of the GAMESS code was obtained from M. Dupuis in June 1981. Serious development work on the program commenced in January 1982, after conversion to VAX and IBM systems. All sections of the original code have either been extensively modified or replaced in the present GAMESS-UK code.
- [45] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady und L. Seijo. *Molcas: a program package for computational chemistry* 2003.

- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople. Gaussian 03 Revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2004.
- [47] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer und W. v. Niessen. Correlation effects in the ionization of molecules: Breakdown of the molecular orbital picture. *Adv. Chem. Phys.* **65** (1986) 115.
- [48] L. S. Cederbaum, J. Schirmer, W. Domcke und W. v. Niessen. Complete breakdown of the quasiparticle picture for inner valence electrons. *J. Phys. B* **10** (1977) 549.
- [49] A. L. Fetter und J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill 1971.
- [50] L. S. Cederbaum und W. Domcke. Theoretical aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: a many-body approach. *Adv. Chem. Phys.* **36** (1977) 205.
- [51] Y. Öhrn und G. Born. *Adv. Quantum Chem.* **13** (1981) 1.
- [52] W. v. Niessen, J. Schirmer und L. S. Cederbaum. *Methods in Computational Molecular Physics*. G. H. F. Diercksen und S. Wilson, Eds. Reidel Dordrecht 1983. On a Green's function method for the calculation of ionization spectra in the outer and inner valence region. In.
- [53] R. D. Mattuck. *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*. MacGraw-Hill New York [u.a.] 1976.
- [54] L. S. Cederbaum. One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application. *J. Phys. B* **8** (1975) 290.

- [55] J. Breidbach. Zur Ladungsmigration durch Elektronenkorrelation in Molekülen: Allgemeine Überlegungen und numerische Beschreibung 2007. Dissertation J. Breidbach.
- [56] W. Cheng, N. Kuthirummal, J. L. Gosselin, T. I. Sølling, R. Weinkauff und P. M. Weber. Control of Local Ionization and Charge Transfer in the Bifunctional Molecule 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamine Using Rydberg Ringerprint Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 1920.
- [57] T. H. Dunning. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2823.
- [58] S. Lünemann, A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Ultrafast charge migration in 2-phenylethyl-*N,N*-dimethylamine. *Chem. Phys. Lett.* **450** (2008) 232.
- [59] L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen und K. N. Houk. Photoelectron Spectra of Psychotropic Drugs. 1. Phenethylamines, Tryptamines, and LSD. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4311.
- [60] S. Lünemann, A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. Charge migration following ionization in systems with chromophore-donor and amine-acceptor sites. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 10 (2008) 104305.
- [61] G. Wittig und T. F. Burger. Ein Beitrag zur α' . β -Eliminierung. *Liebigs Annalen der Chemie* **632** (1960) 85.
- [62] T. Halgren. *J. Comp. Chem.* **17** (1996) 490.
- [63] S. Grimme. Scheinbar einfache stereo-elektronische Effekte in Alkan-Isomeren und ihre Auswirkungen für die Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie. *Angew. Chem.* **118** (2006) 4571.
- [64] Römpp online. <http://www.roempp.com.ubproxy.ub.uni-heidelberg.de/prod/index1.html> Stand 2006. Stichwort: Konstitutionsisomerie.
- [65] N. V. Dobrodey, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. Dynamical core-hole screening in weak chemisorption systems. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7340.
- [66] L. S. Cederbaum, J. Schirmer und H.-D. Meyer. Block diagonalisation of Hermitian matrices. *J. Phys. A* **22** (1989) 2427.
- [67] N. V. Dobrodey, A. I. Streltsov und L. S. Cederbaum. Core-ionized states and spectra of Be and Mg dimers. *Phys. Rev. A* **65** (2002) 022501.
- [68] A. I. Streltsov, N. V. Dobrodey und L. S. Cederbaum. Charge transfer effects in molecule-negative ion complexes induced by core ionization. *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 3051.

- [69] W. Wardermann und W. von Niessen. Satellite lines at the ionization threshold in charge transfer systems. *Chem. Phys.* **159** (1992) 11.
- [70] MacroModel, version 9.1, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2005.
- [71] H. Hennig. Ladungswanderung durch Elektronenkorrelation in Molekülen: Entwicklung einer non-Dyson-Methode 2004. Diplomarbeit H. Hennig.
- [72] G. Schaftenaar und J. H. Noordik. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures 2000.
- [73] S. Lünemann. charge-mig-all.sh: script zur Erzeugung des Input-scripts zur Berechnung der Ladungswanderung nach Ionisierung. <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/siggi/charge-mig-all.sh> Stand 2008.
- [74] GAMESS-UK: User Manual and Reference Guide. <http://www.cfs.dl.ac.uk/docs/index.shtml> Stand 2008.
- [75] S. Lünemann. <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/siggi> Stand 2008.
- [76] T. H. Dunning. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. III. Contraction of (10s6p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 716.
- [77] Römpf online. <http://www.roempf.com.ubproxy.ub.uni-heidelberg.de/prod/index1.html> Stand 2006. Stichwort: Chlorophylle.
- [78] S. C. Khandelwal und J. L. Roebber. The Photoelectron Spectra of Tetraphenylporphine and some Metallotetraphenylporphyrins. *Chem. Phys. Lett.* **34** (1975) 355.

Danksagung

In erster Linie danke in Herrn Prof. Lorenz S. Cederbaum für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die interessante Aufgabenstellung. Viele interessante Diskussionen und die freundschaftliche Art der Zusammenarbeit haben einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Arbeit geleistet.

Desweiteren bedanke ich mich bei Dr. Alexander Kuleff für die gute Zusammenarbeit und die technische Unterstützung bei der Programmierung und Implementierung der Software.

Als Ansprechpartner für fachliche Probleme stand mir Herr Prof. Jochen Schirmer immer zur Verfügung. Dafür und für die Begutachtung meiner Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Bei der Bewältigung der Verwaltungsangelegenheiten bedanke ich mich sehr bei der Sekretärin von Prof. Cederbaum, Annette Braun.

Ich bedanke mich beim gesamten Graduiertenkolleg 850 für die Möglichkeit Kontakte in andere Fachbereiche knüpfen zu können.

Für die sorgfältige Durchsicht meiner Arbeit bedanke ich mich bei meinen Arbeitskollegen Soeren Kopelke, Michael Mayle und Michael Brill. Bei der gesamten Arbeitsgruppe bedanke ich mich für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen kann.

Nicht zuletzt möchte ich mich herzlich bei Kerstin Hinrichs für die Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Siegfried Lünemann