

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Technischen Universität München

Das solvatisierte Elektron in Wasser, Methanol und Ammoniak: theoretische Beschreibung im Radikal-Cluster-Modell

Stefanie Leoni Neumann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Frank H. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Domcke
2. Univ.-Prof. Dr. Notker Rösch
3. Univ.-Prof. Dr. Steffen J. Glaser

Die Dissertation wurde am 06.06.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 20.07.2006 angenommen.

Meinen Eltern und Harald

Herrn Prof. W. Domcke danke ich für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, seine Hilfe und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. A. Sobolewski danke ich für seine Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit, für die Diskussionen und für die zweimalige Möglichkeit ihn in seinem Arbeitskreis in Warschau zu besuchen.

Herrn Dr. W. Eisfeld möchte ich für die unentbehrliche Hilfe bei den Berechnungen, die vielen, langen Diskussionen und den moralischen Beistand danken.

Frau Dr. A. Viel danke ich ebenfalls für ihre stete Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe in allen Lebenslagen.

Herrn Dr. R. Krawczyk danke ich für seine ständige Hilfe bei allen Fragen rund um den Computer, Linux und das Programmieren sowie für seinen Humor.

Frau Mag. rer. nat. C. Benesch möchte ich für die Gesprächsbereitschaft, kulturelle Höhepunkte und jede Menge Schokolade und Tee danken.

Bei Herrn Dipl.-Phys. A. Motzke bedanke ich mich für die langen Diskussionen bis spät in den Abend und seine Hilfe bei allen Physikfragen.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises gilt mein Dank für das nette Arbeitsklima und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Das solvatisierte Elektron in Wasser	3
1.1.1	Spektroskopie	3
1.1.2	Modelle und theoretische Untersuchungen	9
1.2	Das solvatisierte Elektron in Methanol	15
1.2.1	Spektroskopie	15
1.2.2	Modelle und theoretische Untersuchungen	18
1.3	Das solvatisierte Elektron in Ammoniak	20
1.3.1	Spektroskopie	20
1.3.2	Modelle und theoretische Untersuchungen	21
2	Theoretischer Hintergrund	26
2.1	Quantenmechanischer Hintergrund	26
2.2	Elektronenstrukturtheorie	27
2.2.1	Das Hartree-Fock-Verfahren	27
2.2.2	Konfigurationswechselwirkung	29
2.2.3	MCSCF-Methode	30
2.2.4	Störungstheorie	30
2.2.5	Dichtefunktionaltheorie	37
2.3	Resonanz-Raman-Spektroskopie	43
3	Ab <i>initio</i> Methoden und Programme	49
4	Das solvatisierte Elektron in Wasser, Methanol und Ammoniak im Radikal-Cluster-Modell	52
4.1	Struktur und Spektroskopie der H_3OW_{3m} -Cluster	52
4.1.1	Geometrien und Normalmoden	52
4.1.2	Das Absorptionsspektrum	59
4.1.3	Resonanz-Raman-Intensitäten	62
4.2	Struktur und Spektroskopie der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster	67
4.2.1	Geometrien und Normalmoden	67

4.2.2	Das Absorptionsspektrum	72
4.2.3	Resonanz-Raman-Intensitäten	75
4.3	Struktur und Spektroskopie von NH_4 und NH_4A_4	83
4.3.1	Geometrien	83
4.3.2	Das Absorptionsspektrum	85
5	Zusammenfassung	89
A	Resonanz-Raman-Intensitäten	94
A.1	H_3OW_{3m} , $m = 0 - 3$	94
A.2	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$, $n = 1 - 3$	96

Kapitel 1

Einleitung

Solvatisierte Elektronen in diversen Lösungsmitteln sind wichtige und interessante Spezies. Die ersten solvatisierten Elektronen wurden 1864 von Weyl [1] erzeugt, indem er Natrium in flüssigem NH_3 löste, was eine tiefblaue Lösung ergab. Erste Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen wurden bereits 1897 von Cady [2] durchgeführt. Er fand heraus, daß die Metall-Ammoniak-Lösungen sehr gute Leitfähigkeit aufweisen. Die Existenz solvatisierter Elektronen in diesen Lösungen wurde aber erst ca. 10 Jahre später durch Kraus postuliert [3].

Seit dieser Zeit sind solvatisierte Elektronen auch in einer Vielzahl anderer Lösungsmittel erzeugt und nachgewiesen worden. Besonders wichtig ist hierbei das solvatisierte Elektron in Wasser, das sogenannte hydratisierte Elektron, und das solvatisierte Elektron in verschiedenen Alkoholen und Aminen. Um solvatisierte Elektronen in Ammoniak und in Aminen zu erzeugen, kann man wie Weyl vorgehen und Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und einige Seltenerdmetalle darin auflösen [4]. In Wasser, Alkoholen und anderen polaren Lösungsmitteln können solvatisierte Elektronen durch Radiolyse erzeugt werden. Die Lösungen werden dabei mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen bestrahlt, wobei es zur Ionisation des Lösungsmittels kommt [4]. Solvatisierte Elektronen in Wasser und Alkoholen können aber auch auf photochemischem Weg erzeugt werden. Dabei wird nicht wie bei der Radiolyse das Lösungsmittel selbst ionisiert, sondern darin gelöste Stoffe, wie z.B. Ferrocyanid, Halogenidionen oder aromatische Verbindungen. Durch Multiphoton-Ionisation mittels UV-Laserstrahlung können solvatisierte Elektronen in Wasser und Alkoholen unterhalb der Ionisierungsenergie des Lösungsmittels erzeugt werden [5, 6]. Desweiteren können solvatisierte Elektronen auch durch Dissoziation von Wasserstoff in stark basischen Lösungen entstehen. Durch Elektrolyse von Alkalisalzlösungen in Ammoniak können an der Kathode auch solvatisierte Elektronen hergestellt werden, wie bereits von Cady beschrieben [2].

In Wasser wurde die Bildung hydratisierter Elektronen bei Elektrolyse noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen [4].

Da solvatisierte Elektronen durch Strahlungsprozesse erzeugt werden und starke Reduktionsmittel sind, spielen sie in der Physik, der Chemie und der Biologie eine wichtige Rolle. In der organischen Chemie z.B. findet das solvatisierte Elektron in Ammoniak bei der selektiven Reduktion aromatischer Systeme, der sogenannten Birch-Reduktion, Anwendung. Das hydratisierte Elektron ist besonders bei der komplizierten Strahlenchemie und der Photochemie flüssigen Wassers und in der Elektrochemie bedeutend. Auch für Ladungstransfer-Reaktionen in biologischen Systemen und in der nichtsiliziumbasierten Solarzellentechnologie z.B. [7] ist es von großer Bedeutung. In der Biologie ist das hydratisierte Elektron bei der Photosynthese [8] und beim Ladungstransport durch biologische Membranen [9] und Nerven [10] entscheidend.

Solvatisierte Elektronen in verschiedenen Lösungsmitteln weisen ähnliche physikalische Eigenschaften auf. Das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons besteht immer aus einer breiten, strukturlosen und asymmetrischen Bande, die bei Temperaturerhöhung bzw. Druckverminderung einer Rotverschiebung unterliegt. Dabei bleibt aber immer die Form des Absorptionsspektrums stabil. In binären Mischungen von Lösungsmitteln entsteht das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons durch Überlagerung der Absorptionsspektren in den reinen Lösungsmitteln. Das Absorptionsmaximum und die Halbwertsbreite des Spektrums weisen Werte auf, die zwischen denen in den reinen Lösungsmitteln liegen. Je nach Mischungsverhältnis der Lösungsmittel weist das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons eher Merkmale des Spektrums des einen bzw. des anderen Lösungsmittels auf [11]. Solvatisierte Elektronen sind paramagnetische Spezies. Daher zeigen die ESR-Spektren auch eine einzige scharfe Linie [4].

Obwohl das solvatisierte Elektron in diversen Lösungsmitteln also schon sehr lange bekannt ist und trotz der Fülle an spektroskopischen Erkenntnissen, konnte seine mikroskopische Struktur bisher nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Für die mikroskopische Beschreibung solvatisierter Elektronen existieren daher mehrere Modelle. Das älteste und am häufigsten verwendete Modell ist das Hohlraum-Modell, das sogenannte *Cavity*-Modell. Es wurde 1946 von Ogg entwickelt, der für das solvatisierte Elektron in Ammoniak annahm, dass dieses sich in einem Hohlraum (*Cavity*) im Lösungsmittel befindet analog zu F-Zentren in Alkalimetall-Haliden [12, 13]. Mit diesem Modell konnten jedoch nicht alle spektroskopischen Ergebnisse erklärt werden. Ein weiteres Modell zur Beschreibung solvatisierter Elektronen bilden anionische Lösungsmittelcluster und Lösungsmittelanionkomplexe [11]. Ein alternatives Modell zur Beschreibung des solvatisierten Elektrons in wasserstoffverbrück-

ten Medien stellt das Radikal-Cluster-Modell von Sobolewski und Domcke dar, das zuerst für das hydratisierte Elektron entwickelt wurde [14, 15]. Dabei wird angenommen, daß in dem entsprechenden wasserstoffverbrückten Lösungsmittel nach Anregung ein Wasserstofftransfer stattfindet, bei dem eine hypervalente Spezies gebildet wird. Diese unterliegt anschließend der Solvatation, wobei Lösungsmittelcluster entstehen. In der vorliegenden Arbeit wird das solvatisierte Elektron in Wasser, Methanol und Ammoniak im Rahmen dieses Radikal-Cluster-Modells mit *ab initio* Methoden untersucht. Daher werden im folgenden die bisher bekannten experimentellen und theoretischen Erkenntnisse über das solvatisierte Elektron in diesen Lösungsmitteln zusammengefaßt.

1.1 Das solvatisierte Elektron in Wasser

1.1.1 Spektroskopie

Absorptionsspektrum Das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser wurde erstmals 1962 von Hart und Boag gemessen [16]. Wie für solvatisierte Elektronen typisch, weist das optische Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons eine breite, strukturlose, asymmetrische Bande auf, die ihr Maximum bei 1.72 eV hat und eine Breite von 0.85 eV und ein Asymmetrieverhältnis von 1.36 aufweist [17]. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Absorptionsspektrum zu niedrigeren Energien (Rotverschiebung) mit einem Temperaturkoeffizienten bzgl. des Absorptionsmaximums von -2.4×10^{-3} eV/K [18, 19]. Im Gegensatz dazu ist bei Druckerhöhung eine Blauverschiebung des Spektrums mit einem Druckkoeffizienten des Absorptionsmaximums von 0.038 eV/kbar zu beobachten [20, 17]. Die Form des Absorptionsspektrums ändert sich jedoch nicht bei Temperatur- oder Druckveränderung [17, 19].

ESR-Spektroskopie Der ESR-g Faktor für das solvatisierte Elektron in Wasser beträgt 2.00047 ± 0.00007 [21]. Er ist damit deutlich geringer als der ESR-g Faktor für das freie Elektron (2.00232). Mit Hilfe der Elektron-Spin-Echo-Modulationsanalyse an Elektronen, die in einer wäßrigen Matrix stabilisiert wurden, konnte gezeigt werden, daß diese Elektronen von jeweils sechs Wassermolekülen umgeben sind [22]. Es wird dabei eine OH-bindungsorientierte Struktur der Wassermoleküle um das Elektron in der ersten Solvathülle gegenüber einer dipolorientierten Struktur bevorzugt [23, 24]. Elektronen, die in einer solchen Tieftemperaturmatrix fixiert sind,

sollten eine ähnliche Struktur wie das solvatisierte Elektron in Wasser aufweisen [22, 25].

Pico- und Femtosekundenspektroskopie Um die Solvatationsdynamik bzw. den Bildungsprozeß des solvatisierten Elektrons in Wasser zu untersuchen, wurden Femtosekunden-Experimente durchgeführt. Prinzipiell sind dabei zwei Arten von Experimenten zu unterscheiden. In Zwei-Puls-Experimenten wird das solvatisierte Elektron im angeregten Zustand erzeugt, und dann wird mit einem Prob-Puls variabler Wellenlänge die Dynamik beobachtet. In solchen Zwei-Puls-Experimenten kann somit die Bildung des solvatisierten Elektrons beobachtet werden. Soll die Dynamik des equilibrierten solvatisierten Elektrons nach Anregung untersucht werden, kommen Drei-Puls-Experimente zum Einsatz. Dabei wird das solvatisierte Elektron zunächst durch einen UV-Synthesepuls erzeugt. Nach einigen Nanosekunden Relaxationszeit regt man das equilibrierte solvatisierte Elektron durch einen Pump-Puls im nahen IR-Bereich in den angeregten Zustand (*p*-Zustand) an, um nach einer spezifischen Verzögerungszeit mit einem Prob-Puls variabler Wellenlänge die Dynamik zu messen.

In den ersten Zwei-Puls-Experimenten mit Femtosekundenauflösung wurden zwei Zeitskalen für die Lokalisierung und Solvatisierung des Elektrons gemessen [26]. Die erste, schnellere Komponente findet dabei auf einer Zeitskala von 110 fs [26] bzw. 180 fs [27] und die zweite, langsamere Komponente auf einer Zeitskala von 240 fs [26] bzw. 540 fs [27] statt. Diese Ergebnisse werden so interpretiert, daß während der ersten Komponente Solvation im angeregten elektronischen Zustand erfolgt, der dann innerhalb der zweiten Komponente in den elektronischen Grundzustand übergeht [26, 27].

Desweiteren wurden Bildungs- und Zerfallsmechanismen des solvatisierten Elektrons in Zwei-Puls-Experimenten untersucht. Die Bildung des solvatisierten Elektrons erfolgt dabei je nach Wellenlänge des Synthesepulses durch Zwei-Photonenabsorption oder direkte Ionisation. Bei der indirekten Ionisation werden Dissoziationsmechanismen des Wassers in Betracht gezogen, bei denen es entweder zu Protonentransfer oder zu Photodissoziation von Wasser kommt. Für die meistens verwendeten UV-Pulse von z.B. 266 nm Wellenlänge kommt es zur Zwei-Photonenabsorption [28]. Beim Protonentransfer emittiert ein Wassermolekül durch den Synthesepuls ein Elektron. Das entstandene H_2O^+ -Kation reagiert dann mit einem weiteren Wassermolekül zum Hydroniumion und einem OH-Radikal [29]. Die Photodissoziation des Wassers liefert dieselben Endprodukte (H_3O^+ , OH und e_{aq}^-) mit einem anderen Mechanismus.

Es wird dabei zunächst ein Wassermolekül angeregt, das im angeregten

Zustand zu OH und einem "heißen" H-Atom (mit hoher kinetischer Energie) dissoziiert. Das H-Atom reagiert mit einem weiteren Wassermolekül zu H_3O^+ und e_{aq}^- [30, 28]. Bei der Untersuchung des Zerfallsmechanismus des hydratisierten Elektrons konnte herausgefunden werden, daß die Rekombination mit OH-Radikalen dabei deutlich häufiger (zu $82\% \pm 10\%$) als die Rekombination mit H_3O^+ (zu $18\% \pm 3\%$) vorkommt [28].

Weitere Zwei-Puls-Experimente von Laubereau und seinen Mitarbeitern bzw. Drei-Puls-Experimente, bei denen der Pump-Puls im UV-Bereich lag, führten zu neuen Erkenntnissen bzgl. des Bildungsmechanismus des hydratisierten Elektrons. Gemäß Laenen *et al.* erfolgt durch die Zwei-Photon-Absorption die Anregung von Wasser in einen elektronisch angeregten Zustand. Danach soll ein OH: e^- -Komplex gebildet werden. Innerhalb von 110 fs erfolgt dann die Ablösung des Elektrons von diesem Komplex, wobei das Elektron der Solvataion unterliegt und in eine Vorstufe zum solvatisierten Elektron übergehen soll. In den nächsten ca. 200 fs soll dann das Elektron in einen modifizierten *s*-Zustand übergehen, der dann innerhalb von 540 fs zum equilibrierten solvatisierten Elektron relaxiert [31]. Dieser modifizierte Grundzustand des hydratisierten Elektrons wurde von Laubereau und seinen Mitarbeitern als die Vorstufe des solvatisierten Elektrons, die oft als *wet electron* bezeichnet wird, identifiziert [32, 31].

Auch in Drei-Puls-Experimenten wurden zwei Zeitskalen für die Relaxationsdynamik gemessen, wobei die erste wiederum kurz und die zweite länger ist. In den Experimenten von Barbara und seinen Mitarbeitern wird die erste, schnellere Komponente der Dynamik als adiabatische Solvataion des angeregten Zustands interpretiert [33, 34, 35, 36]. Danach erfolgt auf der längeren Zeitskala die interne Konversion des angeregten Zustands zum Grundzustand. Der angeregten *p*-Zustand zeigt dabei, analog zu den Zwei-Puls-Experimenten, ein im Vergleich zum Grundzustand des solvatisierten Elektrons rotverschobenes Absorptionsspektrum [33, 34]. Für die Lebensdauer des angeregten Zustands werden dabei Werte von 550 ± 170 fs [33] bzw. 310 ± 80 fs [34] angegeben. In neueren Experimenten der Barbara-Gruppe mit besserer zeitlicher Auflösung erhält man noch eine weitere sehr kurze Komponente auf einer Zeitskala von 30 - 80 fs [35]. Diese Komponente wird dabei als gehinderte Rotationsbewegungen der Wassermoleküle interpretiert. Anschließend erfolgt weitere Relaxation des angeregten Zustands innerhalb von 200 - 300 fs. Für die anschließende interne Konversion vom angeregten zum Grundzustand wird etwa eine Picosekunde benötigt. Die Grundzustandsrelaxation findet dann auf einer Subpicosekundenzeitskala statt [35, 36]. Der hier beschriebene Relaxationsmechanismus, bei dem zunächst eine adiabatische Solvataion im angeregten Zustand und anschließend die interne Konversion zum Grundzustand stattfindet, wird auch als adiabatisches Solvat-

ationsmodell bezeichnet. Für die Lebensdauer des angeregten Zustands des hydratisierten Elektrons wurden dabei Werte von 0.3 - 1 ps ermittelt.

Auch Laubereau und Mitarbeiter interpretierten ihre Ergebnisse mit dem adiabatischen Solvatationsmodell. Auf einer Zeitskala < 80 fs findet demzufolge Lösungsmittelrelaxation bzw. Populationsredistribution innerhalb der angeregten Zustände statt, wobei eine Zwischenstufe in Form eines frequenzverschobenen angeregten Zustands erreicht wird. Diese Zwischenstufe geht dann innerhalb von 190 ± 40 fs [37, 38] bzw. 245 ± 40 fs [39] in einen nichtequilibrierten Grundzustand über, der wiederum auf einer Zeitskala von 1.2 ± 0.4 ps [37], 0.9 ± 0.14 ps [38] bzw. 0.83 ± 0.1 ps [39] zum equilibrierten Grundzustand relaxiert. Die Lebensdauer des angeregten Zustands wurde von der Laubereau-Gruppe somit zu etwa 0.2 ps ermittelt.

Drei-Puls-Experimente von Wiersma und Mitarbeitern mit einer deutlich besseren zeitlichen Auflösung ergaben, daß vor der 300 fs-Komponente noch ein ultrakurzer Prozeß in ca. 50 fs stattfindet, der zunächst als Dynamik durch gehinderte Rotationen [40, 41] bzw. nicht-Condon-Effekte interpretiert wurde [40, 42]. Bei der genaueren Untersuchung der ultrakurzen Komponente der Dynamik schlossen Pshenichnikov *et al.* jedoch, daß diese Komponente der Lebensdauer des angeregten Zustands entspricht. Nach der internen Konversion findet die Grundzustandsrelaxation auf zwei Zeitskalen mit ca. 300 fs und ca. 1 ps statt [43]. Der nichtadiabatische Relaxationsmechanismus sieht für die kurze 50 fs-Komponente die interne Konversion vom angeregten p -Zustand zum Grundzustand vor. Anschließend erfolgt auf der längeren Zeitskala die Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle.

Eine alternative Interpretation ihrer Zwei- und Drei-Puls-Experimente aufgrund optischer Summenregeln, in der angeregte Zustände keine Rolle spielen, lieferten Hippler und Mitarbeiter [44, 45, 46]. In Zwei-Puls-Experimenten mit einer Zeitauflösung von 150 fs beobachteten sie analog zu den anderen Zwei-Puls-Experimenten, daß zunächst eine Spezies gebildet wird, die ein im Vergleich zum Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons rotverschobenes Spektrum aufweist. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Relaxationsmechanismen soll diese Spezies aber nicht einem angeregten Zustand sondern einem "heißen" solvatisierten Elektron im Grundzustand entsprechen, da das Absorptionsspektrum, wie bereits beschrieben, bei Temperaturerhöhung einer Rotverschiebung unterliegt. Es wird argumentiert, daß die Annahme, daß bei der Photoionisation des Wassers das solvatisierte Elektron im angeregten Zustand erzeugt wird, recht willkürlich ist [46]. Die kontinuierliche Blauverschiebung des Absorptionsspektrums hin zum Spektrum des hydratisierten Elektrons wird als Solvatationsprozeß des lokalisierten Elektrons also als Abkühlung interpretiert. Die charakteristische Zeitkonstante dieses Solvatationsprozesses wird mit 300 fs angegeben. Nach

5 ps ist der Solvatationsprozeß abgeschlossen [44, 45]. Die Interpretation der Drei-Puls-Experimente erfolgt bei Hertwig *et al.* gemäß dem nichtadiabatischen Modell, wobei sich die interne Konversion in den Grundzustand durch eine konische Durchschneidung auf einer ultrakurzen Zeitskala abspielt. Dieser Prozeß konnte jedoch aufgrund der zeitlichen Auflösung des Laser-Pulses von Hertwig *et al.* nicht beobachtet werden. Die beobachtete Dynamik wird dann als reine Grundzustandsrelaxation interpretiert, wobei die Einbeziehung zusätzlicher angeregter Zustände, wie bei Laubereau und Mitarbeitern, für unnötig befunden wird [46]. Desweiteren wird darauf hingewiesen, daß die Bildung der solvatisierten Elektronen einige hundert fs dauert [44, 46].

Obwohl die Femtosekundenspektroskopie in Zwei- und Drei-Puls-Experimenten wichtige Erkenntnisse zur Bildung und Solvatationsdynamik des hydratisierten Elektrons liefern konnte, kann jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden, welche Prozesse der gemessenen Dynamik genau entsprechen.

Resonanz-Raman-Spektroskopie Neue spektroskopische Erkenntnisse wurden von Tauber und Mathies [47, 48, 49] und Mizuno und Tahara [50, 51] geliefert, die das Resonanz-Raman(RR)-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser gemessen haben. Das RR-Spektrum gibt dabei direkt Auskunft über die Kopplung der Schwingungen eines Systems mit dessen angeregten elektronischen Zuständen. Für das solvatisierte Elektron ist die Messung des RR-Spektrums besonders interessant, da die angeregten Zustände des solvatisierten Elektrons nur mit Schwingungen der umgebenden Lösungsmittelmoleküle wechselwirken können. Man erhält also direkt Informationen über die mikroskopische Struktur des solvatisierten Elektrons.

Für die Messung des RR-Spektrums wurde das solvatisierte Elektron in Wasser auf photochemischem Weg erzeugt. Um das solvatisierte Elektron im Grundzustand zu messen, wird nach dem Synthesepuls einige Nanosekunden gewartet. Danach erfolgt der Prob-Puls mit verschiedenen Anregungswellenlängen, die das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser abdecken. Die höchsten Intensitäten erhält man, wenn der Prob-Puls die Wellenlänge des Absorptionsmaximums (ca. 720 nm) hat. Tauber und Mathies verwendeten dabei Prob-Laser mit 532, 683 und 780 nm Wellenlänge [48] und Mizuno und Tahara Prob-Laser mit 410, 494, 620, 770, 800 und 810 nm [51]. Um das RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons aus den gemessenen Daten zu erhalten, subtrahierte man das RR-Spektrum des Wassers und das Fluoreszenzsignal des solvatisierten Elektrons. Es wurde außerdem gemessen, daß das erzeugte RR-Signal die gleiche Zerfallszeit zeigt wie das Absorptionsspektrum bei Zugabe von Elektronenfängern (Aceton) [51], was beweist, daß das gemessene RR-Spektrum dem des solvatisierten Elektrons

in Wasser entspricht. Auch Tauber und Mathies stellten mit Hilfe von Elektronenfängern (H^+) sicher, daß die RR-Signale vom solvatisierten Elektron herrühren [47].

Das RR-Spektrum zeigt verstärkte Intensität im Bereich $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, der gehinderten Rotationen bzw. Translationen der Wassermoleküle entspricht [48]. Ein weiteres Signal wurde bei ca. $1610 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ gemessen, das der OH-Biegemode zugeordnet werden konnte. Bei ca. 3100 cm^{-1} konnte der RR-Peak der OH-Streckschwingung gemessen werden. Tauber und Mathies verzeichneten auch verstärkte Intensität im Bereich $3400 - 4100 \text{ cm}^{-1}$, was Kombinationsschwingungen aus Streckschwingungen und gehinderten Rotationen entspricht [49]. Anhand dieser starken RR-Intensitäten wird offensichtlich, daß der elektronisch angeregte Zustand, der p -Zustand, stark an die Schwingungsmoden der das Elektron umgebenden Wassermoleküle gekoppelt ist. Mizuno und Tahara schlossen daraus, daß das solvatisierte Elektron nicht isoliert sondern als "Elektron-Wasser-Komplex" oder -Cluster betrachtet werden sollte [50, 51].

Im Vergleich zu reinem Wasser sind die Frequenzen der Biege- und Streckmoden stark rotverschoben. Dies zeigt die außergewöhnlich starke Wechselwirkung des Elektrons mit den umgebenden Wassermolekülen. Bei einer Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindung sollte es jedoch generell zu einer Rotverschiebung der Frequenz der OH-Streckschwingung und zu einer Blauverschiebung der Frequenz der OH-Biegeschwingung kommen. Die Rotverschiebung der OH-Streckschwingung hat dabei ihre Ursache in der Schwächung der OH-Bindung, die aus der Bildung der Wasserstoffbrückenbindung resultiert. Die beobachtete Rotverschiebung der OH-Biegeschwingungsfrequenz wird von Tauber und Mathies zum einen durch kovalente Wechselwirkung des Elektrons mit den schwach antibindenden Orbitalen der umgebenden Wassermoleküle erklärt und zum anderen mit geschwächten Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen, die nicht direkt an das Elektron gebunden sind (zweite Solvatationshülle im *Cavity*-Modell) [49]. Laut Mizuno und Tahara resultiert die für normale Wasserstoffbrückenbindungen erwartete Blauverschiebung der OH-Biegeschwingung aus einer zusätzlichen Rückstellkraft, die durch die Wasserstoffbrückenbindung entsteht und die Schwächung der OH-Bindung überkompensiert. Diese Rückstellkraft tritt aber nur auf, wenn das Atom, zu dem die Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird, schwerer als das Wasserstoffatom ist. Da das Elektron aber viel leichter als das H-Atom ist, kann die Rückstellkraft nicht ausgebildet werden, und es kommt durch die Schwächung der OH-Bindung zu einer Rotverschiebung der Biegeschwingungsfrequenz [51].

Durch Messungen mit Isotopenmischungen konnten Tauber und Mathies feststellen, daß das RR-Signal der OH-Biegemode in HOD in zwei Signale

aufspaltet, die zu niedrigeren bzw. höheren Frequenzen bzgl. reinen Wassers verschoben sind. Dies zeigt, daß das Elektron in eine asymmetrische Umgebung gebettet ist. Die beiden Peaks zeigen die beiden unterschiedlichen Orientierungen der OH- bzw. OD-Bindung zum Elektron. Dies beweist, daß die OH-Bindungsorientierung gegenüber der Dipolorientierung der Wassermoleküle um das Elektron bevorzugt ist, wie bereits Keavan *et al.* mit seinen ESR-Untersuchungen feststellten [23, 52].

Tauber und Mathies [49] und Mizuno und Tahara [51] haben überdies noch die polarisierten RR-Spektren des solvatisierten Elektrons in Wasser gemessen, um die Depolarisierung der einzelnen Raman-Banden zu bestimmen. Würde das System bei der $s \rightarrow p$ -Anregung in einen dreifach entarteten p -Zustand übergehen, müßte das Elektron symmetrisch von Wassermolekülen umgeben sein (isotropes System), und die Depolarisierung wäre Null. Werte verschieden von Null weisen auf einen nichtentarteten angeregten Zustand hin [51]. Für das hydratisierte Elektron konnten für alle Raman-Banden Depolarisierungen verschieden von Null gemessen werden, was auf nichtentartete angeregte Zustände und eine asymmetrische Umgebung des Elektrons hindeutet [49, 51].

1.1.2 Modelle und theoretische Untersuchungen

Das Hohlraum-Modell Für die theoretische Untersuchung des solvatisierten Elektrons in Wasser werden besonders Moleküldynamiksimulationen verwendet, denen das Hohlraum-Modell zugrunde liegt [53, 54]. Das Elektron selbst wird quantenmechanisch behandelt, und die Elektron-Wasser-Wechselwirkung wird durch ein Pseudopotential beschrieben [53, 54]. Zur Beschreibung der Wechselwirkung der Wassermoleküle verwendete man dabei das SPC- (*simple point charge* = einfaches Punktladungs-)Modell [53, 55]. Die Wassermoleküle können dabei starr oder flexibel behandelt werden.

In adiabatischen Moleküldynamik(MD)-Simulationen wurde die breite Absorptionsbande des Absorptionsspektrums des solvatisierten Elektrons in Wasser ausschließlich mit Übergängen vom s -Grundzustand in die drei niedrig liegenden, nichtentarteten angeregten p -Zustände erklärt. Die Breite der Absorptionsbande führte man dabei auf Fluktuationen bei der Größe der *Cavity*, die dann die Energielücken zwischen Grund- und angeregten Zuständen beeinflussen, bzw. auf asymmetrische *Cavitys* zurück, die zu einer Aufspaltung der in symmetrischer Umgebung entarteten p -Zustände führen [53, 54]. Das simulierte Absorptionsspektrum, dessen Maximum um ca. 0.7 eV zu hoch ist, ist deutlich zu schmal und konnte den Ausläufer des Spektrums zu hohen Energien (*high frequency tail*) nicht reproduzieren [53].

Auch die Solvatationsdynamik des hydratisierten Elektrons wurde mit

adiabatischen [53, 56] und nichtadiabatischen [57, 58, 55] MD-Simulationen untersucht. Analog zu den entsprechenden Pump-Prob-Experimenten ergeben sich für die Solvatationsdynamik zwei Zeitskalen, die gemäß dem adiabatischen Solvatationsmodell interpretiert werden. Die erste, kurze Komponente mit einer Dauer von 20 - 30 fs wird freien Rotationen der Lösungsmittelmoleküle zugeordnet und die zweite, langsamere Komponente (200 - 500 fs) der internen Konversion des angeregten p -Zustands in den Grundzustand [53, 56]. In verbesserten MD-Simulationen ergaben Translationsbewegungen [59] bzw. Translationsbewegungen und gehinderte Rotationen [60] der Wassermoleküle einen signifikanten Beitrag zur Relaxation. Desweiteren wurden detailliertere Modelle der Solvatationsdynamik mit mehreren Zwischenstufen und verschiedenen Relaxationsmechanismen entworfen [61, 62], die eine gute Übereinstimmung mit den Pump-Prob-Experimenten lieferten.

In neueren Arbeiten konnte sogar im Rahmen des *Cavity*-Modells mit einem verbesserten Pseudopotential zur Beschreibung der Elektron-Wasser-Wechselwirkung eine bessere Simulation des optischen Absorptionsspektrums des hydratisierten Elektrons erreicht werden, obwohl das Absorptionsmaximum immernoch zu hoch lag und das Spektrum noch zu schmal ist [63]. Mit diesem verbesserten Pseudopotential konnte dann auch die Rotverschiebung des optischen Absorptionsspektrums bei Temperaturerhöhung zumindest qualitativ beschrieben werden, obwohl die Form des Absorptionsspektrums bei verschiedenen Temperaturen nicht reproduziert werden konnte [64].

Negativ geladene Wassercluster Anionische Wassercluster stellen Modellsysteme endlicher Größe für das solvatisierte Elektron in Wasser dar, die sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht werden können. Die zentrale Frage, die sich für die Wassercluster stellt, ist dabei, ob sich das ungebraute Elektron an der Oberfläche oder im Inneren des Clusters befindet.

Einfach negativ geladene Wassercluster $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ wurden erstmals in den frühen 1980er Jahren von Haberland und seinen Mitarbeitern hergestellt und massenspektrometrisch nachgewiesen [65, 66, 67]. Der kleinste dabei erzeugte Cluster ist das anionische Wasserdimer $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ [67]. In Massenspektren anionischer Wassercluster, die von Johnson und seinen Mitarbeitern gemessen wurden, fand man besonders hohe Intensitäten für Cluster mit $n = 2, 6, 7$ und 11 [68]. Diese Clustergrößen werden daher auch oft als "magische Zahlen" bezeichnet. Mit Fourier-transform Ion-Cyclotron Resonanz (FT-ICR)-Massenspektrometrie untersuchten Beyer *et al.* die Zerfallsmechanismen von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern mit $13 \leq n \leq 40$ [69]. Dabei fanden sie heraus, daß kleinere Cluster, $n < 15$, ausschließlich durch Elektronenverlust zerfallen, während große Cluster $n \geq 32$ durch Fragmentation, also Verlust von Wassermole-

külen, zerfallen. Im Bereich zwischen diesen Clustergrößen treten beide Zerfallsmechanismen alternierend für gerade bzw. ungerade Clustergrößen auf. Dieses Zerfallsverhalten könnte ein Hinweis darauf sein, daß für kleine Cluster das Elektron an der Clusteroberfläche lokalisiert ist. Das Elektron kann daher leichter abgegeben werden. In großen Clustern sollte das Elektron im Inneren des Clusters lokalisiert sein, was die Fragmentierung als Zerfallsmechanismus wahrscheinlicher macht.

Um die Relaxationsdynamik des hydratisierten Elektrons zu untersuchen, wurde zeitaufgelöstes Photoelektronen-Imaging angewendet [70]. Bragg *et al.* stellten dabei fest, daß die Lebensdauer des angeregten Zustands mit zunehmender Clustergröße abnimmt und für flüssiges Wasser gegen 50 fs tendiert. Dies unterstützt den nichtadiabatischen Relaxationsmechanismus des hydratisierten Elektrons, wobei auf der kurzen Zeitskala von 50 fs die interne Konversion vom angeregten zum Grundzustand stattfindet. Die nachfolgende längere Zeitskala entspricht der Schwingungsrelaxation und Lösungsmittelreorganisation. Mit ähnlichen Methoden konnten auch Paik *et al.* den nichtadiabatischen Relaxationsmechanismus untermauern [71].

Photoelektronenspektroskopie an anionischen Wasserclustern mit $n = 2 - 69$ von Coe *et al.* haben ergeben, daß sich für Cluster mit $n < 11$ das Elektron an der Clusteroberfläche befindet [72]. Cluster ab $n = 11$ sind demzufolge interne Zustände. M. Johnson und Mitarbeiter führten Messungen der Photoelektronenspektren der von Coe *et al.* nicht behandelten Cluster mit $n = 3, 5, 8$ und 9 durch [68]. Dabei ergeben sich jeweils zwei Isomere, bei denen das Elektron an der Oberfläche oder im Inneren des Clusters lokalisiert ist. Mit zunehmender Clustergröße ändert sich das dominierende Isomer, so daß man von einem Übergang vom Oberflächen zum internen Zustand sprechen kann. Ab dem $(\text{H}_2\text{O})_{11}^-$ -Cluster sollten nur noch interne Zustände vorkommen. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie und durch Vergleich der vertikalen Bindungsenergien des Elektrons schlossen Verlet *et al.* [73], daß für anionische Wassercluster $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ bis $n = 200$ sowohl Strukturen mit einem Oberflächenelektron also auch Strukturen mit einem internen Elektron nebeneinander existieren [73].

Absorptionsspektren anionischer Wassercluster mit $n = 6 - 50$ wurden von Ayotte *et al.* gemessen [74]. Es stellte sich dabei heraus, daß mit zunehmender Clustergröße das Absorptionsspektrum schmaler wird und das Absorptionsmaximum einer Blauverschiebung unterliegt. Die asymmetrische, breite Form des Absorptionsspektrums des hydratisierten Elektrons ist auch in den Clusterspektren sichtbar. Mit zunehmender Clustergröße konvergiert das Absorptionsspektrum der anionischen Wassercluster daher gegen das des hydratisierten Elektrons. Beim Vergleich der vertikalen Ablöseenergien des Elektrons mit theoretischen Werten von Barnett *et al.* [75] konnte festgestellt

werden, daß die betrachteten Wassercluster höchstwahrscheinlich Oberflächenzustände darstellen.

In IR-Spektren der $(\text{H}_2\text{O})_{6/7}^-$ wurden hohe Intensitäten für stark rotverschobene OH-Streckschwingungen gemessen. Diese Signale konnten dann OH-Bindungen zugeordnet werden, die zum Elektron starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [76]. Desweiteren ergaben IR-Spektren der Cluster mit $n=5-7, 9$ und 11 , daß diese Cluster wohl eine kettenförmige Struktur aufweisen [77]. Auch im hydratisierten Elektron sollten daher die dem Elektron benachbarten Wassermoleküle stark mit dem Elektron wechselwirken.

Anionische Wassercluster wurden auch theoretisch untersucht. Mit Pfad-Integral Moleküldynamiksimulationen untersuchten dabei Barnett *et al.* $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster mit $n = 8 - 128$ [58]. Sie fanden dabei heraus, daß Cluster mit $8 \leq n \leq 32$ Oberflächenzustände ausbilden. Für $n \geq 64$ ergeben sich interne Zustände. Im Bereich $32 < n < 64$ erfolgt dabei der Übergang von Oberflächen- zu internen Zuständen. Wichtig beim Übergang von Oberflächen- zu internen Zuständen sind dabei langreichweitige Polarisierungswchselwirkungen [78]. Barnett *et al.* untersuchten mit Moleküldynamiksimulationen auch das optische Absorptionsspektrum der anionischen Wassercluster für Oberflächen- und interne Zustände [75]. Für Oberflächenzustände sind Absorptionsspektren und vertikale Anregungsenergien stark rotverschoben im Vergleich zu internen Zuständen. Das Absorptionsspektrum sollte daher darüber Aufschluß geben, ob ein Cluster einen Oberflächen- oder einen internen Zustand ausbildet. Analog zu früheren Ergebnissen bilden Cluster mit $n \leq 18$ Oberflächenzustände aus, während Cluster mit $n \geq 64$ interne Zustände ausbilden. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen [74], wobei der Übergang von Oberflächen- zu internen Zuständen für $n = 50$ noch nicht vollzogen ist. Die Absorptionsmaxima für die internen Zustände liegen in den simulierten Spektren etwas zu hoch im Vergleich zum Absorptionsmaximum des solvatisierten Elektrons in Wasser.

Quanten-Klassische Molekülsimulationen von Turi *et al.* [79] ergaben hingegen, daß für Cluster bis $n = 100$ Oberflächenzustände vorherrschen, während für Cluster mit $100 \leq n \leq 200$ ein Übergang von Oberflächen- zu internen Zuständen zu verzeichnen ist.

Kleinere anionische Wassercluster können auch mit *ab initio*-Methoden untersucht werden. Weigend *et al.* führten MP2-Berechnungen des $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ -Clusters durch [80]. Zusätzlich zu den Oberflächen- und internen Zuständen für solche Cluster fanden sie noch Strukturen, bei denen das Elektron außerhalb des Clusters gebunden ist. Eine solche Struktur fanden Weigend *et al.* als stabilste Struktur. Auch die vertikale Ablöseenergie des anionischen Hexamers kann mit einer Struktur, in der sich das Elektron außerhalb des Clusters befindet, erklärt werden.

Ab initio-Untersuchungen auf ROHF-, MP2- und DFT-Niveau sind auch für $(\text{H}_2\text{O})_{11}^-$ und $(\text{H}_2\text{O})_{14}^-$ durchgeführt worden [81]. Es stellte sich dabei heraus, daß bei diesen Clustern das Elektron an der Clusteroberfläche lokalisiert ist. Die Bindungsenergien des Überschusselektrons stimmen dabei recht gut mit experimentellen Werten überein. Zusätzlich zu diesen Oberflächenzuständen wurden auch zwitterionische Formen, die $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$ Einheiten enthalten, untersucht. Für die untersuchten Clustergrößen haben diese zwitterionischen Formen zwar deutlich höhere Energie, sie könnten aber für größere Cluster, in denen die beteiligten Ionen besser solvatisiert sind, energetisch günstiger werden.

Jordan und Mitarbeiter verwendeten ein Drude-Modell zur Beschreibung der Elektron-Molekül-Wechselwirkungen [82]. Die dabei berechneten Bindungsenergien des Überschusselektrons in anionischen Wasserclustern stimmt dabei sehr gut mit aufwendigen *ab initio*-Ergebnissen überein, wobei die Verwendung des Drude-Modells deutlich schneller ist. Es stellte sich bei diesen Untersuchungen heraus, daß Elektronenkorrelationseffekte, besonders Dispersionswechselwirkungen, sehr wichtig für die Beschreibung dieser Cluster sind [83].

Zusammenfassend kann man feststellen, daß für kleine Cluster das Elektron an der Clusteroberfläche lokalisiert ist, während sich in großen Clustern das Elektron innerhalb des Clusters befindet. Mit zunehmender Clustergröße konvergieren anionische Wassercluster daher zum solvatisierten Elektron in Wasser. Ab welcher Clustergröße jedoch die Umwandlung vom Oberflächenelektron zum internen Elektron vollzogen wird, kann nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Experimentelle wie theoretische Ergebnisse führen dabei zu den unterschiedlichsten Schlußfolgerungen bezüglich der Clustergröße.

Das Radikal-Cluster-Modell Für das solvatisierte Elektron in Wasser wurde im Rahmen eines Modells für Lösungsmittelanion-Komplexe der $(\text{OH}^- \cdots \text{H}_3\text{O})(\text{aq})$ -Komplex von Robinson *et al.* vorgeschlagen [84, 85]. Diese Annahme stützte sich auf Betrachtungen zur Mobilität des solvatisierten Elektrons, deren Mechanismus dem für H^+ - und OH^- -Ionen ähneln sollte. Robinson *et al.* gingen hier von einem H_2O^- -Ion aus, das in wässriger Lösung eine im Vergleich zum neutralen Wassermolekül verzerrte Struktur hat, wobei eine OH-Bindung deutlich schwächer, also länger, ist als die andere. Durch Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Wassermolekülen entsteht so der $(\text{OH}^- \cdots \text{H}_3\text{O})(\text{aq})$ -Komplex [85].

Aus Experimenten war bekannt, daß nach UV-Anregung von Indol bzw. Phenol in Wasser solvatisierte Elektronen entstehen [86, 87]. Bei der Untersuchung der Photochemie von Indol- und Phenol-Wasserclustern konnten

Sobolewski und Domcke einen barrierelosen Wasserstofftransfer vom Chromophor zum Lösungsmittel feststellen, bei dem ein Hydroniumradikal (H_3O) entsteht [88, 89], das durch Solvataion eine ladungstrennte Struktur einnimmt.

Übertragen auf das hydratisierte Elektron sollte es in Wasser nach photolytischer Anregung ebenso zu einem barrierelosen Wasserstofftransfer im ersten angeregten Zustand kommen. Dies konnte mit *ab initio* Methoden (CASPT2) für das Wasserdimer nachgewiesen werden. Durch diesen Wasserstofftransfer entsteht ein Hydroniumradikal (H_3O) und ein Hydroxylradikal (OH). Das H_3O -Radikal unterliegt dann der Solvataion analog zu den früheren Erkenntnissen von Robinson *et al.*. Mit theoretischen Methoden kann die Mikrosolvataion des H_3O -Radikals anhand von Hydroniumwasserclustern ($\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ bzw. H_3OW_n) untersucht werden. Mit Hilfe von *ab initio* und DFT-Berechnungen konnte dabei gezeigt werden, daß es bei der Mikrosolvataion zu einer spontanen Ladungstrennung in H_3O^+ und ein ungepaartes Elektron kommt, wobei beide Spezies durch ein Wassernetzwerk verbunden sind [14, 15]. Das Hydroniumradikal sollte daher in die Sequenz ultraschneller Prozesse, die der Photoabsorption in flüssigem Wasser folgen, involviert sein. Zu einem ähnlichen Schluß kamen auch Gauduel *et al.*, die aus Femtosekundenexperimenten ableiteten, daß ein $[\text{H}_3\text{O}^+ : e^- : \text{OH}]$ Elektron-Radikal-Paar an der ultraschnellen Reaktionsdynamik in flüssigem Wasser beteiligt sein könnte [29].

Ab initio und DFT-Rechnungen haben außerdem ergeben, daß die vertikalen Anregungsenergien der Hydroniumwassercluster in den Energiebereich des Absorptionsspektrums des hydratisierten Elektrons (0.8 - 3.0 eV) fallen [15]. Das Hydroniumradikal selbst ist ein metastabiles Rydberg-Radikal, das durch Solvataion mit Wasser an Stabilität gewinnt. Durch die Ladungstrennung entsteht am einen Ende des Clusters das stabile Hydroniumkation, das dem Cluster eine starre Struktur aufzwingt. Deshalb weisen diese Cluster Dreifach-Symmetrien (C_3 oder C_{3v}) auf und Wasserlagen mit jeweils drei Wassermolekülen [14, 15].

Die Berechnung des IR-Spektrums der Hydroniumwassercluster zeigte deutlich stärkere Intensitäten als für reines Wasser. Besonders die OH-Streckschwingungen der Wassermoleküle in der ersten Solvathülle des Elektrons wiesen hohe Intensitäten und harmonische Schwingungsfrequenzen von 3400 bis 3200 cm^{-1} auf [14, 15]. Es wird daher angenommen, daß Hydronium-Wassercluster als endliche Systeme zur Beschreibung des solvatisierten Elektrons in Wasser dienen können.

1.2 Das solvatisierte Elektron in Methanol

1.2.1 Spektroskopie

Absorptionsspektrum Das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol zeigt die für solvatisierte Elektronen typische breite und asymmetrische Absorptionsbande [90]. Die Bande hat ein Absorptionsmaximum von 1.95 eV, eine Oszillatorstärke von 0.69, eine Halbwertsbreite von 1.37 eV und ein Asymmetrieverhältnis von 1.98 [17]. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser, ist das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol fast doppelt so breit und deutlich asymmetrischer [17]. Wie beim hydratisierten Elektron erfährt das Absorptionsspektrum bei Temperaturerhöhung eine Rotverschiebung mit einem Temperaturkoeffizienten von -2.6×10^{-3} eV/K [91, 92], wohingegen bei Druckerhöhung eine Blauverschiebung mit einem Druckkoeffizienten des Absorptionsmaximums von 0.051 eV/kbar zu beobachten ist [93, 17]. Diese Blauverschiebung ist demnach beim Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol stärker ausgeprägt als beim hydratisierten Elektron, während die Rotverschiebung des Spektrums bei Temperaturerhöhung fast identisch ist. Auch hier bleibt das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons formstabil bei Druck- oder Temperaturveränderung [92].

ESR-Spektroskopie Der ESR g-Faktor für das solvatisierte Elektron in Methanol beträgt 2.00205 ± 0.00007 und ist damit etwas geringer als der Wert für das freie Elektron [21], aber deutlich größer als der entsprechende Wert für das solvatisierte Elektron in Wasser. Keavan schloß aus dem ESR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol, daß das Elektron von vier Methanolkülen in Dipolorientierung umgeben ist [25].

Pico- und Femtosekundenspektroskopie Für die Untersuchung des Bildungsmechanismus und der Solvatationsdynamik des solvatisierten Elektrons in Alkoholen wurde Pico- und Femtosekundenspektroskopie verwendet. Dabei wurden analog zum solvatisierten Elektron in Wasser Zwei- und Drei-Puls-Experimente durchgeführt. Es konnte dabei übereinstimmend festgestellt werden, daß die Solvatationsdynamik in Methanol deutlich langsamer stattfindet als in Wasser.

In ersten Zwei-Puls-Experimenten mit Picosekundenauflösung wurden zwei Zeitskalen gemessen, von denen die erste ca. 10 ps und die zweite deutlich länger ist [94]. Die Bildung des solvatisierten Elektrons wird dabei so interpretiert, daß das quasifreie Überschusselektron zunächst auf einer Subpicosekundenzeitskala im Lösungsmittel an einer "Falle" oder einem Miniclu-

ster lokalisiert. Dann erfolgt die "Vertiefung" der molekularen "Falle" durch Anlagerung weiterer Lösungsmittelmoleküle etc. und abschließend die Relaxation zum solvatisierten Elektron [94]. Hirata *et al.* zeichnen ein ähnliches Bild von der Solvatation des Überschusselektrons. In einem Vierstufen-Prozess wird zunächst das quasifreie Elektron lokalisiert [95, 96]. Dann erfolgt die Ausbildung eines teilweise solvatisierten Elektrons durch Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvathülle innerhalb von weniger als 10 ps. Die endgültige Solvatation zum equilibrierten solvatisierten Elektron, bei der eine kontinuierliche Blauverschiebung des Absorptionsspektrums zu beobachten ist, erfolgt laut Hirata *et al.* für Methanol innerhalb von 10.7 ± 1.7 ps durch Polarisierung der äußeren Solvathülle [95, 96].

Neuere zeitaufgelöste spektroskopische Erkenntnisse stammen aus Zwei-Puls-Femtosekundenexperimenten.

Von Pépin *et al.* wurden in diesem Zusammenhang ebenfalls zwei Zeitskalen gemessen, die aber mit einem Hybridmodell erklärt werden. Die Elektron-Lokalisation erfolgt in diesem Modell in zwei unterschiedlichen Elektron-Lösungsmittelkonfigurationszuständen, einer schwach und einer stärker gebundenen Konfiguration. Während der Solvatation erfolgt für die schwach gebundene Konfiguration ein schrittweiser Solvatationsprozess innerhalb von 6.1 ps zur stark gebundenen Konfiguration, die kontinuierlich in 13.6 ps zum solvatisierten Elektron relaxiert [97]. Beide Prozesse sollen dabei gleichzeitig stattfinden. Durch die Beobachtung eines isosbestischen Punktes interpretierten Shi *et al.* den Solvatationsprozess jedoch als Zwei-Stufen-Prozess [98]. Für die beiden Zeitskalen wurden hier Werte von 7.1 ± 0.3 ps bzw. 40 ± 8 ps gemessen. Die Solvatationsdynamik wird dabei im nichtadiabatischen Solvatationsmodell interpretiert, und die erste, schnelle Zeitskala als interne Konversion vom niedrigsten angeregten in den Grundzustand gedeutet. Innerhalb der nächsten 40 ps erfolgt dann die Schwingungsrelaxation im Grundzustand [98]. Anhand von Deuterierungseffekten konnte dabei auf die Beteiligung von Librationsmoden an der Schwingungsrelaxation geschlossen werden.

In Drei-Puls-Experimenten mit Femtosekundenauflösung wird die spektrale Dynamik des equilibrierten solvatisierten Elektrons in Methanol gemessen. Auch hier ergeben sich wieder die beiden Zeitskalen für die Relaxation, wobei die erste, schnellere Komponente ca. 0.5 ps dauert und die zweite, langsamere 5 - 25 ps [99]. Die Interpretation dieser Relaxationsdynamik erfolgt im Rahmen des nichtadiabatischen Relaxationsmodells, wobei die schnellere Komponente der Dynamik als interne Konversion vom angeregten in den Grundzustand und die langsamere Komponente als Grundzustandsrelaxation verstanden wird [99]. In den neueren Femtosekundenexperimenten von Silva *et al.* wird außerdem eine Abhängigkeit von der Intensität des Pump-

Puls festgelegt [100]. Für niedrige Pump-Intensitäten kommt es zur Ein-Photon-Anregung, bei der die Solvationsdynamik nach der Anregung der Relaxation des angeregten Zustands an derselben Stelle im Lösungsmittel entspricht. Höhere Pump-Intensitäten führen laut Silva *et al.* zu einer Zwei-Photonen-Anregung, bei der Leitungsbandelektronen gebildet werden, die dann an einer anderen Stelle im Lösungsmittel nach analogen Mechanismen wie bei der Ein-Photon-Anregung relaxieren. Die erste, schnellere Komponente der Relaxationsdynamik wird bei Silva *et al.* mit 300 fs angegeben. Durch Überlagerung verschiedener Prozesse ist die Interpretation der gemessenen Dynamik schwierig. Eine Unterscheidung, ob das adiabatische oder das nichtadiabatische Relaxationsmodell vorliegt kann daher nicht getroffen werden. Zusätzlich zum Relaxationsprozeß können die Leitungsbandelektronen auch durch einen reaktiven Kanal zerfallen, der wohl eine Proton-Transfer-Reaktion beinhaltet [100].

Resonanz-Raman-Spektroskopie Die neuesten spektroskopischen Erkenntnisse sind auch hier Resonanz-Raman(RR)-Spektren des solvatisierten Elektrons in Alkoholen [101]. Es wurden RR-Spektren des solvatisierten Elektrons in Methanol, Ethanol und *n*-Propanol gemessen. Die solvatisierten Elektronen wurden wieder auf photochemischem Weg mit einem 218 nm Puls erzeugt. Nach 20 ns erfolgte der resonante Prob-Puls (683 nm). Von dem gemessenen Spektrum wurde das mit einem Elektronenfänger (Aceton) aufgenommene Spektrum sowie die Fluoreszenzkomponente subtrahiert, um das RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol zu erhalten. Tauber, Stuart und Mathies führten auch RR-Experimente an H/D-substituiertem Methanol (CD₃OH, CH₃OD und CD₃OD) durch.

Für das solvatisierte Elektron in Methanol konnte Resonanz-Verstärkung für die OH-Torsionsschwingung (475 cm⁻¹), die CO-Streckschwingung (950 - 1020 cm⁻¹), die OH-Biegeschwingung (1330 cm⁻¹), die CH₃-Deformationsschwingung (≈1440 cm⁻¹) und die OH-Streckschwingung (≈3000 cm⁻¹) gemessen werden. Die OH-Schwingungsfrequenzen, und hier besonders die OH-Streckschwingung, sind dabei im RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol im Vergleich zu flüssigem Methanol signifikant rotverschoben. Analog zum hydratisierten Elektron kann man also davon ausgehen, daß die OH-Gruppe der Methanolkoleküle eine besonders starke Wechselwirkung mit dem Elektron eingeht. In den H/D-substituierten Spektren konnte die Zuordnung der Peaks weitestgehend verifiziert werden.

Auch in den RR-Spektren des solvatisierten Elektrons in Ethanol und *n*-Propanol sind verstärkte Signale für die OH-Schwingungen (Torsion, Streck- und Biegeschwingungen), sowie die CO-Streck- und die

CH₃-Biegeschwingung gemessen worden. Zusätzlich dazu erhalten in den länger-kettigen Alkoholen aber auch noch CH₂-Deformations- und CC-Streckschwingungen verstärkte Intensität. Die Rotverschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole ab. Dies könnte an der durch sterische Hinderung verringerten Wasserstoffbrückenbindung der OH-Bindung zum Elektron liegen [101].

1.2.2 Modelle und theoretische Untersuchungen

Das Hohlraum-Modell Die theoretische Behandlung des solvatisierten Elektrons in Methanol umfaßte bisher hauptsächlich Computersimulations-Rechnungen, denen das Hohlraum-Modell zugrunde liegt. Das Lösungsmittel wurde in diesen Simulationen klassisch behandelt und das Elektron in der Lösungsmittel-*Cavity* quantenmechanisch. Dabei wurden die Methanolmoleküle entweder als starre Moleküle oder flexibel behandelt. Für die Lösungsmittel-Elektron-Wechselwirkung verwendete man ein entsprechendes Pseudopotential. Um die Flüssigkeit zu simulieren, kamen Standard-Grenzbedingungen zum Einsatz [102, 103].

In adiabatischen Simulationsrechnungen erhielten bei der Berechnung des Absorptionsspektrums nur die drei der $s \rightarrow p$ Anregung entsprechenden angeregten Zustände Intensität. Das erhaltene Absorptionsspektrum ist daher auch deutlich zu schmal (um ca. 0.3 eV) und zu wenig asymmetrisch. Außerdem lag das Absorptionsmaximum um ca. 0.25 eV zu niedrig. Die starke Verbreiterung der Absorptionsbande im Experiment wurde mit Lösungsmittelfluktuationen [102, 103] erklärt. Diese ändern die Energiedifferenz von Grund- und angeregtem Zustand, was zu einer Vielzahl von Anregungsenergien und damit zu einem breiteren Spektrum führen soll. Eine dynamische Analyse der Energielevelfluktuationen ergab, daß Translationen der Methanolmoleküle an der Fluktuation der Energielücke beteiligt sind [104].

Sowohl adiabatische als auch nichtadiabatische Computersimulationen wurden verwendet, um die Solvatationsdynamik des solvatisierten Elektrons in Methanol zu untersuchen. Wie in den Pump-Prob-Experimenten, konnten zwei Zeitskalen, eine schnellere und eine langsamere, für den Solvatationsprozeß gefunden werden [105, 103]. Die Interpretation der Solvatationsdynamik erfolgt dabei im adiabatischen Relaxationsmodell, wobei die erste, schnellere Komponente als Relaxation des angeregten Zustands und die zweite, langsamere als interne Konversion zum Grundzustand gedeutet wird [103]. Dabei ist die Lebensdauer des angeregten Zustands des solvatisierten Elektrons in Methanol größer als die des hydratisierten Elektrons [103]. In den entsprechenden Pump-Prob-Experimenten werden die beiden Zeitskalen im Gegensatz zu den Simulationen meist im nichtadiabatischen Solvatationsmodell

interpretiert.

Anionische Methanolcluster Im Gegensatz zu anionischen Wasserclustern sind negativ geladene Methanolcluster noch kaum untersucht. Insbesondere existieren keine experimentellen Untersuchungen solcher Cluster. Turi führte aber DFT/B3LYP-Rechnungen anionischer Methanolcluster mit bis zu sechs Methanolkülen durch [106]. Für anionische Methanol-Dimere, -Trimere und -Tetramere ergaben sich dabei kettenförmige Strukturen, die bezüglich der Ablösung des Elektrons stabil sind, wenn der Basissatz genügend diffuse Funktionen enthält. Bei diesen Strukturen handelt es sich um dipolorientierte Strukturen. Für das Trimer konnte auch eine stabile zyklische Struktur gefunden werden. Da das solvatisierte Elektron in Methanol von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist, wurde neben einem Tetramer, das aus zwei Dimer-Einheiten besteht, auch ein anionisches Hexamer untersucht, das aus zwei Trimeren besteht. Das Elektron befindet sich bei diesen Strukturen zwischen den Dimeren bzw. Trimeren. Auch für diese Strukturen konnten positive vertikale Ablöseenergien bestimmt werden, die zeigen, daß diese Strukturen bezüglich der Ablösung des Elektrons stabil sind. Die freien OH-Bindungen bilden dabei Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Elektron aus. Auch die CH-Bindungen zeigen, wenn auch in geringerem Ausmaß, Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Elektron [106].

Diese Ergebnisse zeigen, daß anionische Methanol-Cluster als Modell-Systeme für das solvatisierte Elektron in Wasser dienen können. Weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen dieser Cluster wären daher wünschenswert.

Das Radikal-Cluster-Modell Für die Betrachtung des solvatisierten Elektrons in Methanol im Radikal-Cluster-Modell gibt es bisher noch keine theoretischen Untersuchungen. Überträgt man jedoch die Ergebnisse für das hydratisierte Elektron auf das solvatisierte Elektron in Methanol, so sollte sich auch hier nach Bestrahlung flüssigen Methanols ein barriereloser Wasserstofftransfer ergeben. Die dabei gebildete hypervalente Spezies ist das CH_3OH_2 -Radikal, das nach seiner Bildung der Solvatation unterliegen sollte. Hierbei kommt es dann wieder zu einer Ladungstrennung in ein CH_3OH_2^+ -Kation und ein ungepaartes Elektron. Die Mikrosolvatation des CH_3OH_2 -Radikals kann analog zum Hydroniumradikal anhand von $\text{CH}_3\text{OH}_2(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Clustern theoretisch untersucht werden.

1.3 Das solvatisierte Elektron in Ammoniak

1.3.1 Spektroskopie

Absorptionsspektrum Das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Ammoniak weist ebenso wie die Absorptionsspektren des solvatisierten Elektrons in Wasser und Methanol eine breite, strukturlose und asymmetrische Bande mit einem Absorptionsmaximum von 0.88 eV, einer Halbwertsbreite von 0.40 eV, einer Oszillatorstärke von 0.77 und einem Asymmetrieverhältnis von 1.50 auf [107, 17]. Es ist somit deutlich schmaler als das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser und Methanol. Das Asymmetrieverhältnis liegt zwischen dem des solvatisierten Elektrons in Wasser und Methanol.

Auch beim solvatisierten Elektron in Ammoniak ist eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums mit zunehmender Temperatur bzw. abnehmendem Druck zu beobachten [17]. Der Druckkoeffizient für das Absorptionsmaximum ist mit 0.090 eV/kbar deutlich größer als für Wasser und Methanol [17]. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich zu ca. -2.1×10^{-3} eV/K [107] und ist damit sehr ähnlich zu den entsprechenden Werten für das solvatisierte Elektron in Wasser und Methanol. Die Formstabilität des Absorptionsspektrums bei Druck- oder Temperaturveränderung ist auch hier gewahrt.

NMR-Spektroskopie Da das solvatisierte Elektron in Ammoniak eine hohe Lebensdauer hat, können auch ^{14}N - und ^1H -NMR-Experimente durchgeführt werden [108]. Die Resonanzverschiebung (*Knight Shift*) von ^1H ergibt negative Werte und die von ^{14}N positive. Trägt man beide Verschiebungen gegeneinander auf, erhält man einen linearen Zusammenhang. Der negative *Knight Shift* des Protons und der lineare Zusammenhang deuten darauf hin, daß es eine indirekte Hyperfeinkopplung zwischen dem Überschusselektron am Stickstoffkern und dem Proton gibt, das über eine N-H-Bindung an das Stickstoffatom gebunden ist [108]. Aus den NMR-Daten kann auch die mittlere Koordinationszahl des solvatisierten Elektrons bestimmt werden, die mit $n = 5 - 7$ angegeben wird [108].

Pico- und Femtosekundenspektroskopie Frühe Picosekunden-Experimente ergaben eine Relaxationszeit des solvatisierten Elektrons in Ammoniak von 0.2 ps [109]. Bereits in diesen frühen Experimenten wird ein ultraschneller strahlungsloser Übergang vom angeregten zum Grundzustand in Betracht gezogen, wobei die beobachtete Dynamik Grundzustandsdynamik ist [109].

In Femtosekunden-Experimenten wurde das solvatisierte Elektron in Ammoniak analog zum Picosekundenexperiment zunächst durch Auflösen von Natrium in flüssigem Ammoniak erzeugt. Dann erfolgte die Pump-Probe-Spektroskopie [110]. Die Ergebnisse wurden von Lindner *et al.* analog zum nichtadiabatischen Relaxationsmodell des solvatisierten Elektrons in Methanol interpretiert. Nach Anregung des solvatisierten Elektrons durch den Pump-Puls kommt es dabei zu einer ultraschnellen internen Konversion durch eine konische Durchschneidung, die jedoch mit der verwendeten Zeitauflösung nicht gemessen werden konnte. Nach der internen Konversion kommt es durch den Energieüberschuß zu einer Aufheizung der das Elektron umgebenden Ammoniakmoleküle. Es wird also ein "heißes" solvatisiertes Elektron gebildet, dessen Absorptionsspektrum einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden kann. Innerhalb von ca. 150 fs erfolgt dann die Relaxation bzw. Abkühlung zum equilibrierten solvatisierten Elektron, die mit einer Blauverschiebung des Absorptionsspektrums einher geht. Mit der verwendeten zeitlichen Auflösung konnte demzufolge in diesem Experiment nur Grundzustandsdynamik beobachtet werden [110].

1.3.2 Modelle und theoretische Untersuchungen

Das Hohlraummodell Wie bereits erwähnt, wurde das Hohlraum-Modell von Ogg [12, 13] für das solvatisierte Elektron in Ammoniak entwickelt. Analog zum solvatisierten Elektron in Wasser und Alkoholen findet hauptsächlich dieses Modell auch für das solvatisierte Elektron in Ammoniak z.B. in Moleküldynamiksimulationen Anwendung.

In frühen theoretischen Untersuchungen wurden Pfadintegral Monte Carlo-Simulationen (*Path integral Monte Carlo* = PIMC) angewendet [111, 112]. Die mit dieser Methode im Rahmen des Hohlraummodells berechnete mittlere Anregungsenergie ist im Vergleich zum experimentellen Wert deutlich zu hoch [111]. Die Koordinationszahl des Elektrons wird dabei mit acht angegeben [111]. Mit der PIMC-Methode wurde auch die Volumenausdehnung des Lösungsmittels durch Einbringen des Überschusselektrons in Ammoniak gemessen [112]. Der dabei erhaltene Werte ist $75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was qualitativ mit dem experimentellen Wert von $100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ übereinstimmt [112].

In adiabatischen Moleküldynamiksimulationen von Sprik *et al.* konnte festgestellt werden, daß Fluktuationen adiabatischer elektronischer Eigenschaften durch gehinderte Rotationen der wasserstoffverbrückten Lösungsmittelmoleküle getrieben werden [113]. Der mit diesen Simulationen im Hohlraummodell berechnete Diffusionskoeffizient für das Elektron in Ammoniak ist allerdings viel zu gering im Vergleich zum experimentellen Wert [113].

In neueren *Path integral* und *Plane Wave* Moleküldynamiksimulationen wurde das solvatisierte Elektron in superkritischem Ammoniak untersucht [114]. Auch hier wurden ein *s*-artiger Grundzustand und drei quasientartete angeregte *p*-artige Zustände identifiziert. Für die dynamischen Eigenschaften der elektronischen Zustände sollten nichtadiabatische Effekte relevant sein. Das berechnete Absorptionsspektrum zeigt die charakteristische Asymmetrie des Spektrums des solvatisierten Elektrons in Ammoniak. Das Absorptionsmaximum liegt allerdings deutlich zu hoch und der *high frequency tail* ist zu schwach ausgebildet [114]. Für die Solvatationsdynamik ergab sich ein Zweistufenprozess bestehend aus einer schnellen und einer langsameren Komponente.

Negativ geladene Ammoniakcluster Bereits von Tuttle und Golden wurden anionische Ammoniakcluster als Modell für das solvatisierte Elektron im Rahmen ihrer Lösungsmittelanionkomplexe in Betracht gezogen [11]. Mit diesen Clustern konnte das Temperaturverhalten des Absorptionsspektrums des solvatisierten Elektrons in Ammoniak erklärt werden [11].

Da auch anionische Ammoniakcluster recht stabil sind, konnten sie bereits 1984 von Haberland und seinen Mitarbeitern erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden [115]. Der kleinste erzeugbare Cluster besteht dabei aus 36 Ammoniakmolekülen $((\text{NH}_3)_{36}^-)$.

Photoelektronenspektren solcher Cluster mit $n = 41 - 1100$, bei denen die Bindungsenergie des Elektrons gemessen wird, haben gezeigt, daß mit zunehmender Clustergröße die vertikale Ablöseenergie des Elektrons gegen den photoelektronischen Grenzwert des solvatisierten Elektrons in Ammoniak tendieren [116]. $(\text{NH}_3)_n^-$ -Cluster stellen daher "embryonische" Formen des solvatisierten Elektrons in Ammoniak dar.

Da das solvatisierte Elektron in Ammoniak oft durch Auflösen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak erzeugt werden, kann die Untersuchung von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern wichtige Erkenntnisse sowohl über anionische Ammoniakcluster als auch über den Einfluß des Gegenions liefern. Die Ionisierungspotentiale solcher Cluster mit $10 \leq n \leq 1500$ wurden von Steinbach *et al.* gemessen, wobei das unterschiedliche Verhalten der Ionisierungspotentiale für verschiedene Clustergrößen Aufschluß über die Struktur dieser Cluster geben soll [117]. Für Cluster mit einer Größe von bis zu 9 Ammoniakmolekülen wird dabei angenommen, daß das Elektron am Na^+ -Ion lokalisiert ist, das von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist. Cluster mittlerer Größe mit $10 \leq n \leq 17$ werden im Zwei-Zentren-Modell als Oberflächenzustände beschrieben. Das Zwei-Zentren-Modell besagt dabei, daß das Elektron und das Na^+ -Ion getrennt vorliegen und jeweils von Ammoniakmolekülen solvatisiert

sind. Da das Ionisierungspotential in diesem Clustergrößenbereich nahezu konstant bleibt, wird auf Oberflächenzustände geschlossen. Größere Cluster mit $n \geq 18$ werden demnach im Zwei-Zentren-Modell als interne Zustände beschrieben, bei denen das Elektron innerhalb des Clusters lokalisiert ist, da das Ionisierungspotential dieser Cluster mit zunehmender Clustergröße kontinuierlich sinkt. Für $n \rightarrow \infty$ strebt das Ionisierungspotential der Cluster gegen 1.66 eV, was im Vergleich zum photoelektronischen Grenzwert für das solvatisierte Elektron in Ammoniak etwas zu hoch liegt. Das wird durch die Präsenz der Metallionen erklärt, die in der Flüssigkeit noch weiter vom Elektron entfernt sein und daher einen geringeren Einfluß auf das Ionisierungspotential haben müßten [117].

Die ersten (semiempirischen) *ab initio*-Berechnungen anionischer Ammoniakcluster erfolgten von Newton in einem unbeschränkten Hartree-Fock-Mechanismus [118]. Dabei wurde die erste Solvathülle des Elektrons in Form des $(\text{NH}_3)_4^-$ -Clusters betrachtet. Um das solvatisierte Elektron in Ammoniak jedoch beschreiben zu können, sollten mehr Lösungsmittelmoleküle in Betracht gezogen werden [118].

In Quanten-Pfadintegral Moleküldynamiksimulationen (QUPID) stellten Barnett *et al.* fest, daß $(\text{NH}_3)_n^-$ -Cluster mit $n \geq 32$ das Überschusselektron binden, wobei das Elektron im Inneren des Clusters gebunden sein soll [119, 120]. Auch Pfadintegral Monte Carlo-Simulationen von Marchi *et al.* ergaben stabile anionische Ammoniakcluster erst ab einer Clustergröße von $n \approx 30$ [121]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Barnett *et al.* kamen sie jedoch zu dem Schluß, daß zunächst Oberflächenzustände analog zu anionischen Wasserclustern gebildet werden. Für einen Cluster mit $n = 54$ konnte dabei auch ein metastabiler interner Zustand ermittelt werden [121]. Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse von Steinbach *et al.* mit den theoretischen Ergebnissen, stellt man fest, daß die theoretischen Ergebnisse von Barnett *et al.* besser mit den experimentellen übereinstimmen als die von Marchi *et al.*

In neuesten theoretischen Untersuchungen berechnete Shkrob anionische Ammoniakcluster mit $n = 2 - 8$ und 18 auf DFT-Niveau [122]. Für diese Cluster wurden sowohl bindungs- als auch dipolorientierte Strukturen betrachtet und Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß sich die Elektronsolvatation in Ammoniak qualitativ von der in Wasser und Methanol unterscheidet. Während in anionischen Wasser- und Methanolclustern das Überschusselektron in einem diffusen Orbital auf der Clusteroberfläche bzw. im Inneren des Clusters lokalisiert ist, erhalten in anionischen Ammoniakclustern auch die Stickstoffatome der Ammoniakmonomere signifikante Elektronendichte. Das solvatisierte Elektron in Ammoniak kann daher als lösungsmittelstabilisiertes Multimer-Radikalanion bezeichnet werden [122]. Die berechneten *Knight-Shifts* unterstützen dieses Ergebnis und

stimmen mit experimentellen Werten recht gut überein.

Das Radikal-Cluster-Modell Das Radikal-Cluster-Modell solvatisierter Elektronen kann ebenfalls auf das solvatisierte Elektron in Ammoniak angewendet werden. Die entsprechende hypervalente Spezies ist im Fall von Ammoniak als Lösungsmittel das Ammoniumradikal NH_4 . Die Solvatation dieses Radikals kann dabei wieder mit DFT- und *ab initio*-Methoden als Mikrosolvatation in Form von $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n(\text{NH}_4\text{A}_n)$ -Clustern untersucht werden.

Das Ammoniumradikal ist deutlich stabiler als das Hydroniumradikal und CH_3OH_2 . Deshalb kann es auch experimentell untersucht werden. Der bevorzugte Zerfallsmechanismus des Ammoniumradikals führt zu NH_3 und H mit einer Reaktionsbarriere von 0.33 eV und eine Reaktionsenthalpie von 0.103 eV [123]. NH_4 ist somit kinetisch stabil, aber leicht thermodynamisch instabil.

Erste Emissionsspektren wurden von Schüler in Ammoniak untersucht. Die gemessenen Emissionsbanden werden deshalb auch Schüler-Banden genannt. Herzberg konnte nachweisen, daß diese Banden vom NH_4 -Radikal herühren [124]. Die ebenfalls dem Ammoniumradikal zugeordneten Schuster-Banden wurden später dem Ammoniakmolekül zugeschrieben. Herzberg interpretierte die Schüler-Bande bei ca. 1.87 eV als ${}^2E(3d)$ - ${}^2T_2(3p)$ Übergang [124]. Gellene *et al.* jedoch identifizierten diese Bande mit dem ${}^2T_2(3p)$ - ${}^2A_1(3s)$ Übergang, also dem Übergang in den ersten angeregten Zustand [123].

Die Lebensdauer des Ammoniumradikals wurde von Fuke *et al.* zu 13 ps bestimmt [125]. Durch Komplexierung mit Ammoniakmolekülen kann die Lebensdauer auf mehr als das 10^6 -fache verlängert werden [125]. Außerdem sinkt das Absorptionsmaximum mit zunehmender Komplexierung mit Ammoniakmolekülen bis zu einer NH_4A_n -Clustergröße von $n = 4$, ab der keine Veränderung mehr zu verzeichnen ist [126]. Das Absorptionsmaximum der $n \geq 4$ liegt dann bei 0.72 eV [126, 127].

Mit Photoionisationsmassenspektroskopie wurden die Ionisierungspotentiale der NH_4A_n -Cluster gemessen. Sie sinken für größere Cluster mit zunehmender Clustergröße auf einen Wert von 1.33 eV [128], was gut mit der Photoemissionsschwelle von flüssigem Ammoniak übereinstimmt.

Femtosekunden-Experimente von Okai *et al.* lieferten Daten für die Lebensdauer des angeregten Zustands des Ammoniumradikals und der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Cluster [129]. Für das Ammoniumradikal ergab sich dabei eine untere Grenze für die Lebensdauer des angeregten Zustands von ca. 50 ps. Durch die Komplexierung mit Ammoniakmolekülen sinkt die Lebensdauer beträchtlich, wobei sie für Clustergrößen $n \geq 5$ gegen einen konstanten Wert von 120 fs strebt [129].

Die starke Abnahme des Absorptionsmaximums, der Lebensdauer des angeregten Zustands und des Ionisierungspotentials mit zunehmender Clustergröße wird dabei durch eine spontane Ionisation von NH_4 im Cluster, also einer Ladungstrennung erklärt [127, 129, 128].

Die Stabilität des Ammoniumradikals wurde auch mehrfach theoretisch untersucht. Dabei fand man heraus, daß nur der Dissoziationskanal, der zu den Produkten $\text{NH}_3 + \text{H}$ führt von Bedeutung ist, während der Kanal zu den Produkten $\text{NH}_2 + \text{H}_2$ eine höhere Barriere aufweist [130, 131]. Für den Zerfall zu $\text{NH}_3 + \text{H}$ ergaben sich Barrierehöhen von 0.33 eV [132], 0.66 eV [133] und 0.8 eV [130], die mit verschiedenen theoretischen Methoden berechnet wurden. Das NH_3 -Radikal ist mit seinen Zerfallsprodukten nahezu isoenergetisch. Je nach verwendeter Methode erhält man einen leicht exothermen [132, 130] oder einen leicht endothermen Reaktionsverlauf [133, 130]. Durch Komplexierung mit Ammoniakmolekülen wird das Ammoniumradikal stabilisiert [134]. Die Anregungsenergien der NH_4A_n -Cluster mit $n = 0 - 4$ zeigen ebenfalls die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit zunehmender Clustergröße [135]. Dennoch werden die vertikalen Anregungsenergien in diesen Rechnungen deutlich unterschätzt.

In der vorliegenden Arbeit wird das solvatisierte Elektron in Wasser, Methanol und Ammoniak im Rahmen des Radikal-Cluster-Modells untersucht. Die in diesem Modell durch Mikrosolvatation entstehenden $\text{H}_3\text{OW}_{3m}^-$, $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n^-$ bzw. NH_4A_n -Cluster werden mit *ab initio* (MP2 und CASPT2) Methoden und auf DFT-Niveau theoretisch untersucht. Dabei werden die Geometrien, Schwingungsmoden und -frequenzen und die vertikalen Anregungsspektren dieser Cluster berechnet. Die vertikalen Anregungsspektren können dann mit den experimentellen Absorptionsspektren des solvatisierten Elektrons in Wasser, Methanol bzw. Ammoniak verglichen werden.

Wie bereits beschrieben liefern die Resonanz-Raman-Spektren des solvatisierten Elektrons in Wasser und Methanol direkte Erkenntnisse über die Struktur des solvatisierten Elektrons, da diese Methode direkte Auskunft über die Kopplung elektronischer Übergänge zu den Schwingungsmoden der das Elektron umgebenden Lösungsmittelmoleküle liefert. Im Rahmen des Radikal-Cluster-Modells können mit Hilfe einer vereinfachten Savin-Formel die RR-Intensitäten und somit simulierte RR-Spektren bestimmt werden. Für die $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster wurden dabei auch die RR-Spektren H/D-substituierter Cluster simuliert. Der Vergleich dieser Spektren mit den experimentellen Spektren gibt dabei direkt Auskunft über die Gültigkeit des Modells und liefert somit einen wichtigen Beitrag bei der Aufklärung der mikroskopischen Struktur des solvatisierten Elektrons in Wasser und Methanol.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

2.1 Quantenmechanischer Hintergrund

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben. Für abgeschlossene Systeme gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

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

Der Hamilton-Operator \hat{H} , der in Gleichung 2.2 in atomaren Einheiten gegeben ist, setzt sich dabei aus der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_N und der Elektronen \hat{T}_e und der Coulomb-Wechselwirkung von Kernen und Elektronen \hat{V}_{eN} bzw. der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen \hat{V}_{ee} und der Kerne \hat{V}_{NN} [136] zusammen.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (2.2)$$

Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung kann die Energie und die Wellenfunktion eines Systems bestimmt werden. Mit der Wellenfunktion können alle Eigenschaften des Systems für einen bestimmten Zustand beschrieben werden.

Da die Schrödinger-Gleichung jedoch nur für wasserstoffatomähnliche Systeme exakt lösbar ist, müssen Näherungen gefunden werden. Eine solche Näherung ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Aus der Erkenntnis, daß die Kerne wesentlich schwerer als die Elektronen sind und diesen daher nicht instantan folgen können, folgt, daß die Kern- von der Elektronenbewegung absepariert werden kann. Der Hamilton-Operator wird daher in

einen Elektronen- und einen Kern-Hamilton-Operator aufgespalten, für die die Schrödinger-Gleichung separat gelöst wird. Der elektronische Hamilton-Operator hängt dabei parametrisch von den Positionen der Kerne ab.

Für die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung sind diverse Näherungsverfahren entwickelt worden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

2.2 Elektronenstrukturtheorie

2.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Ziel des Hartree-Fock(HF)-Verfahrens ist es, einen Satz von Spinorbitalen $\{\chi_a\}$ zu finden, sodaß die daraus gebildete Slater-Determinante die beste Näherung für den Grundzustand des N-Elektronensystems, das durch den elektronischen Hamilton-Operator \hat{H} beschrieben wird, darstellt [136]. Gemäß dem Variationsprinzip minimieren diese besten Spinorbitale die elektronische Energie:

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle &= \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle \\ &= \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} [aa|bb] - [ab|ab] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die orthonormalen Spinorbitale werden variiert bis E_0 ein Minimum ist. Die Gleichung für die besten HF-Spinorbitale liefert die Integro-Differential-Gleichung:

$$\hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2.4)$$

Dabei gilt:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.5)$$

Der Coulomb-Term entspricht dem gemittelten lokalen Potential bei \mathbf{x}_1 , das durch ein Elektron in χ_b entsteht. Er stellt die Coulomb-Wechselwirkung dar, die ein Elektron im Feld der anderen Elektronen erlebt. Für den lokalen Coulomb-Operator ergibt sich daher:

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1). \quad (2.6)$$

Der Austauschterm entsteht durch die antisymmetrische Natur der Determinante und hat keine klassische Interpretation. Der nichtlokale Austausch-Operator ist somit:

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1). \quad (2.7)$$

Die HF-Gleichung wird als Eigenwertgleichung 2.8 mit dem Fock-Operator 2.9 geschrieben.

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (2.8)$$

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \quad (2.9)$$

Die Spinorbitale sind dabei die Eigenfunktionen der Eigenwertgleichung und die Spinorbitalenergien ε_a die Eigenwerte. $\sum_b \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)$ wird als effektives HF-Potential $v^{HF}(1)$ bezeichnet. Um die HF-Gleichung zu lösen, werden die Spinorbitale in Basisfunktionen aufgespannt, was als Basissatznäherung bezeichnet wird. Die HF-Gleichung ist eine Pseudoeigenwertgleichung, da die Coulomb- und Austauschoperatoren von der Lösung für χ_a abhängen. Es handelt sich daher um eine nichtlineare Gleichung, die iterativ im SCF (*self consistent field*)-Verfahren gelöst werden muß.

Für geschlossenschalige Systeme werden im *Closed-Shell*-HF die Roothaan-Gleichungen verwendet. Dabei ergeben N Spinorbitale N/2 Raumorbitale, die mit je einem alpha- und einem beta-Elektron besetzt sind. Eliminiert man den Spin, so muß man im Fock-Operator nur noch die Raumorbitale betrachten:

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{\frac{N}{2}} 2J_a(1) - K_a(1). \quad (2.10)$$

Für die Energie ergibt sich dann folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b 2(aa|bb) - (ab|ab) \\ &= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Molekülorbitale werden dabei in K bekannten Basisfunktionen expandiert:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.12)$$

Dabei gilt für $i = 1, 2, \dots, K$ und für die Überlappmatrix $S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1)$. Die Fockmatrix \mathbf{F} mit $F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \phi_\nu(1)$ ist die Matrixrepräsentation des Fock-Operators mit dem Satz $\{\phi_\mu\}$ von Basisfunktionen. Integriert man die HF-Gleichung so erhält man die Roothaan-Gleichungen:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.13)$$

wobei \mathbf{C} die quadratische Matrix der Expansionskoeffizienten $C_{\mu i}$ ist.

Bei der *unrestricted* HF-Methode haben alle Spinorbitale verschiedene Raumorbitale. Für den Fock-Operator für den α -Spin ergibt sich daher [136]:

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1). \quad (2.14)$$

Für den β -Spin ergibt sich ein analoger Ausdruck. Auch hier kann nun gemäß Gleichung 2.15 ein Basissatz eingeführt werden.

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu, \quad (2.15)$$

wobei wiederum $i = 1, 2, \dots, K$ gilt. Für die Fock-Matrix ergibt sich dabei $F_{\mu\nu}^\alpha = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f^\alpha \phi_\nu(1)$. Analog zu den Roothaan-Gleichungen erhält man hier die Pople-Nesbet-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha &= \mathbf{SC}^\alpha \varepsilon^\alpha \\ \mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta &= \mathbf{SC}^\beta \varepsilon^\beta \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.2.2 Konfigurationswechselwirkung

Aufbauend auf der HF-Methode wurden andere quantenmechanische Methoden entwickelt, um die im HF-Verfahren nicht berücksichtigte Korrelationsenergie zu erhalten [137]. Eine dieser Methoden ist die Konfigurationswechselwirkung (*Configuration Interaction* = CI), die ebenfalls auf dem Variationsprinzip basiert. Die Versuchswellenfunktion 2.17 ist dabei eine Linearkombination von Slater-Determinanten, die der HF-Determinante und den daraus möglichen Anregungen entspricht. Die Expansionskoeffizienten werden so bestimmt, daß die Energie ein Minimum ist.

$$\begin{aligned} \Psi_{CI} &= a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots \\ &= \sum_{i=0} a_i \Phi_i. \end{aligned} \quad (2.17)$$

S, D, T, ... bedeuten dabei Einfach- (*Single*), Zweifach- (*Double*), Dreifach- (*Triple*), ... Anregung. Die Molekülorbitale (MOs) für die angeregten Slater-Determinanten aus der HF-Rechnung werden dabei festgehalten und nur die Koeffizienten optimiert. Um die Energien und die Wellenfunktionen zu berechnen, werden die entsprechenden Säkulargleichungen aufgestellt und die CI-Matrix diagonalisiert.

Werden in der Wellenfunktionsexpansion alle Anregungen betrachtet, so spricht man von einem *Full CI*, wobei 100% der Korrelationsenergie für einen gegebenen Basissatz erfaßt werden. Da in einer *Full CI*-Rechnung bereits für kleinere Moleküle sehr viele Determinanten berücksichtigt werden müssen, wird diese Methode kaum angewendet. Stattdessen wird oft ein *truncated CI* genanntes Verfahren eingesetzt, bei dem nicht alle Anregungen einbezogen werden. Werden nur die Einfachanregungen betrachtet, spricht man von *CI-Singles* (= CIS), bei Betrachtung von Einfach- und Doppelanregungen von *CI-Singles-Doubles* (= CISD)

2.2.3 MCSCF-Methode

Die *Multi-Configuration-Self-Consistent Field* (MCSCF)-Methode beinhaltet eine CI-Rechnung [137]. Dabei werden jedoch nicht nur die Koeffizienten vor den Determinanten, sondern auch die MOs, aus denen die Determinanten aufgebaut sind, gemäß dem Variationsprinzip optimiert. Die MCSCF-Wellenfunktion ist dabei kleiner als die CI-Wellenfunktion, da die für das zu lösende Problem nötigen Determinanten ausgewählt werden. Die Auswahl der wichtigen Konfigurationen stellt dabei das zentrale Problem dar. Daher wird oft das *Complete Active Space Self-consistent Field* (CASSCF)-Verfahren verwendet. Dabei werden die Molekülorbitale in aktive und inaktive Orbitale unterteilt. Die aktiven Orbitale umfassen dabei meist die höchsten besetzten und die niedrigsten unbesetzten Orbitale. Alle anderen, inaktiven Orbitale haben immer die Besetzungszahlen 2 oder 0. Im Raum der aktiven Orbitale wird dann eine *Full CI*-Rechnung durchgeführt.

2.2.4 Störungstheorie

Allgemeine Störungstheorie Bei der Störungstheorie wird der Hamilton-Operator \mathbf{H} des Systems in einen Hamilton-Operator eines bekannten Referenzsystems \mathbf{H}_0 und eine Störung \mathbf{H}' gemäß 2.18 aufgeteilt [137]. Die Störung muß dabei klein im Vergleich zu den Abständen der

Energie-Niveaus des Referenzsystems sein.

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{H}' \\ \mathbf{H}_0\Phi_i &= E_i\Phi_i\end{aligned}\quad (2.18)$$

Es gilt dabei $i = 0, 1, 2, \dots \infty$. λ ist ein variabler Parameter, der die Stärke der Störung bestimmt. Im folgenden wird nur der niedrigste Zustand und eine zeitunabhängige Störung betrachtet. Für den Hamilton-Operator des Systems gilt dann:

$$\mathbf{H}\Psi = W\Psi \quad (2.19)$$

Ist die Stärke der Störung λ gleich Null, so entspricht der Hamilton-Operator des Systems dem des Referenzsystems. Für die Wellenfunktion ergibt sich dann $\Psi = \Phi_0$ und für die Energie $W = E_0$, was den Lösungen für das Referenzsystem entspricht. Setzt man nun für λ Werte verschieden von Null ein, so kann man die Energie W und die Wellenfunktion Ψ in einer Taylor-Reihe entwickeln:

$$\begin{aligned}W &= \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \\ \Psi &= \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots\end{aligned}\quad (2.20)$$

Ψ_1, Ψ_2, \dots und W_1, W_2, \dots sind dabei Korrekturen erster, zweiter ... Ordnung. Schließlich wird $\lambda = 1$ gesetzt, und die Energie oder Wellenfunktion n -ter Ordnung entspricht der Summe aller Terme bis zur Ordnung n . Der Überlapp von gestörter und ungestörter Wellenfunktion ist 1, und alle Korrekturterme sind orthogonal zur Referenzwellenfunktion. Für die Schrödinger-Gleichung erhält man somit:

$$\begin{aligned}(\mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{H}')(\lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2\dots) &= \\ (\lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots)(\lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2\dots),\end{aligned}\quad (2.21)$$

was noch nach Ordnungen von λ sortiert werden kann:

$$\begin{aligned}\lambda^0 &: \mathbf{H}_0\Psi_0 = W_0\Psi_0 \\ \lambda^1 &: \mathbf{H}_0\Psi_1 + \mathbf{H}'\Psi_0 = W_0\Psi_0 + W_1\Psi_0 \\ \lambda^2 &: \mathbf{H}_0\Psi_2 + \mathbf{H}'\Psi_1 = W_0\Psi_2 + W_1\Psi_1 + W_2\Psi_0 \\ \lambda^n &: \mathbf{H}_0\Psi_n + \mathbf{H}'\Psi_{n-1} = \sum_{i=0}^n W_i\Psi_{n-i}\end{aligned}\quad (2.22)$$

Nach Multiplikation mit Φ_0 von links und Integration erhält man die Energien n -ter Ordnung:

$$W_n = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_{n-1} \rangle. \quad (2.23)$$

Es kann dabei gezeigt werden, daß man mit Kenntnis der Wellenfunktion n -ter Ordnung die Energie $(2n+1)$ -ter Ordnung berechnen kann [137]:

$$W_{2n+1} = \langle \Psi_n | \mathbf{H}' | \Psi_n \rangle - \sum_{k,l=1}^n W_{2n+1-k-l} \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle. \quad (2.24)$$

Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie Die Lösungen zur ungestörten Schrödinger-Gleichung bilden einen vollständigen Satz von Funktionen [137]. Die unbekannte Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion kann in diesen Funktionen aufgespannt werden. Für $\lambda = 1$ gilt dann:

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \sum_i c_i \Phi_i \\ (\mathbf{H}_0 - W_0) \left(\sum_i c_i \Phi_i \right) + (\mathbf{H}' - W_1) \Phi_0 &= 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Multipliziert man nun von links mit Φ_0^* und integriert anschließend, so ergibt sich für die Korrektur zur Energie erster Ordnung:

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle. \quad (2.26)$$

Für die Energiekorrektur n -ter Ordnung ergibt sich dann:

$$W_n = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_{n-1} \rangle. \quad (2.27)$$

Um die Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion gemäß Gleichung 2.28 zu erhalten, muß die Gleichung für λ^1 von links mit Φ_j ($j \neq 0$) multipliziert und integriert werden.

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad (2.28)$$

Für die Korrektur zweiter Ordnung geht man analog vor. Wertet man so den λ^2 -Term aus, so erhält man:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \sum_i c_i \Phi_i \\ \Psi_2 &= \sum_i d_i \Phi_i \\ W_2 &= \sum_i c_i \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Der Koeffizient c_i ist bereits aus der Korrektur erster Ordnung bekannt. Die Korrektur zweiter Ordnung zur Wellenfunktion kann mit der Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion und mit Matrixelementen über die ungestörten Zustände ausgedrückt werden [137]:

$$d_j = \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_i)} - \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2}. \quad (2.30)$$

Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) In der Møller-Plesset (MP) Störungstheorie entspricht der ungestörte Hamilton-Operator der Summe der Fock-Operatoren [137].

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{g}_{ij} \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$(2.32)$$

Die Summe der Fock-Operatoren zählt die (gemittelte) Elektron-Elektron-Repulsion doppelt. Die Störung entspricht daher dem exakten \mathbf{V}_{ee} -Operator minus 2 Mal $\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle$:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' &= \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \mathbf{V}_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) = \mathbf{V}_{ee} - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{g}_{ij} \rangle. \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

Die Störung ist allerdings hier nicht wirklich klein im Vergleich zu \mathbf{H}_0 . Allerdings ist die Lösung des ungestörten Systems bekannt. Die Wellenfunktion nullter Ordnung entspricht daher der HF-Determinante, und die Energie nullter Ordnung ist die Summe der MO-Energien. Für die Energiekorrektur erster Ordnung erhält man dann:

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \mathbf{V}_{ee} \rangle - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle = -\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \quad (2.35)$$

Die Summe aus W_0 und W_1 ergibt die HF-Energie. Die Elektronenkorrelation wird ab der ersten Ordnung berücksichtigt. Um die Energiekorrektur

zweiter Ordnung zu berechnen, werden die Matrixelemente des Störoperators zwischen der HF-Referenz und allen möglichen angeregten Zuständen benötigt. Die Störung ist ein Zwei-Elektronen-Operator, woraus folgt, daß alle Matrixelemente mit Dreifach-, Vierfachanregungen etc. Null sind. Da die kanonischen HF-Orbitale verwendet werden, sind auch die Matrix-Elemente mit einfach angeregten Zuständen Null. Für die Energiekorrektur ergibt sich somit nur die Summe über die doppelt angeregten Determinanten [137]:

$$W_2 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}}. \quad (2.36)$$

Da die Matrixelemente zwischen den HF- und den doppelt angeregten Zuständen durch Zweielektronen-Integrale über MOs bestimmt sind, und die Differenz zwischen den Gesamtenergien zweier Slater-Determinanten der Differenz zwischen den MO-Energien entspricht, erhält man für die Møller-Plesset-Korrektur zweiter Ordnung den in Gleichung 2.37 gegebenen Ausdruck [137].

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.37)$$

CASPT2 Das CASPT2 (*Complete Active Space second order Perturbation Theory*)-Verfahren beruht auf MP-Störungstheorie mit einer Multideterminanten-Referenzwellenfunktion. Dabei wird eine CASSCF-Wellenfunktion als Wellenfunktion nullter Ordnung im Störungstheorieansatz verwendet [138, 139]. Zunächst erfolgt bei dieser Methode eine Aufteilung des Konfigurationsraums in vier Unterräume:

1. V_0 ist ein eindimensionaler Raum, der durch die CAS-Referenzfunktion $|0\rangle$ für den betrachteten Zustand aufgespannt wird.
2. V_k ist der Raum, der durch das orthogonale Komplement zu $|0\rangle$ im beschränkten *full CI*-Raum, der für die Konstruktion der CAS-Wellenfunktion benutzt wurde, aufgespannt wird.
3. V_{SD} entspricht dem durch alle Einfach- und Doppelanregungen aus V_0 gebildeten Raum.
4. $V_{TQ\dots}$ bildet den Raum aller höheren Anregungen, die nicht in 1. - 3. enthalten sind.

Da V_0 nur mit V_{SD} wechselwirken kann (verallgemeinertes Brillouin-Theorem), trägt nur dieser Raum zur Wellenfunktion erster Ordnung bei. Diese ist dann durch Gleichung 2.38 gegeben [138, 139].

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle \text{ mit } |j\rangle \in V_{SD} \quad (2.38)$$

Die Entwicklungskoeffizienten C_j , $j = 1, \dots, M$ sind Lösung des linearen Gleichungssystems 2.39 [138, 139].

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | 0 \rangle \quad (2.39)$$

Hier gilt $j = 1, \dots, M$ und $E_0 = \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle$. M ist dabei die Zahl aller Einfach- und Doppelanregungszustände. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung wird dann gemäß Gleichung 2.40 berechnet.

$$E_2 = \langle 0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \sum_{j=1}^M C_j \langle 0 | \hat{H} | j \rangle \text{ mit } |j\rangle \in V_{SD} \quad (2.40)$$

Der im Störungsansatz verwendete Hamilton-Operator nullter Ordnung muß auf eine Störungsentwicklung führen, die schnell konvergiert, für eine *closed shell*-Referenzfunktion äquivalent zum Hamilton-Operator aus der Møller-Plesset-Störungstheorie sein und eine effiziente Implementierung garantieren [138, 139]. Desweiteren wird \hat{H}_0 so konstruiert, daß die Matrix aus Gleichung 2.39 in Blöcke unterteilt wird. Diese Bedingungen werden von \hat{H}_0 in 2.41 erfüllt.

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ\dots} \hat{F} \hat{P}_{TQ\dots} \quad (2.41)$$

$\hat{P}_0 = |0\rangle\langle 0|$ ist der Projektionsoperator auf V_0 , \hat{P}_K der auf V_K , \hat{P}_{SD} der Projektionsoperator auf V_{SD} und $\hat{P}_{TQ\dots}$ der Projektionsoperator auf $V_{TQ\dots}$. \hat{F} ist die Summe der Ein-Teilchen-Operatoren und hat die in Gleichung 2.42 gegebene Form.

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (2.42)$$

\hat{E}_{pq} ist hier der Anregungsoperator [140]

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}. \quad (2.43)$$

f_{pq} sind die über den Spin gemittelten Erwartungswerte der Operatoren $\hat{F}_{pq\sigma}$:

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle 0 | \hat{F}_{pq\sigma} | 0 \rangle \quad (2.44)$$

$$\hat{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma} \left[\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^{\dagger} \right] - \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \left[\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma} \right] \quad (2.45)$$

Wenn man Gleichung 2.44 ausrechnet, erhält man [138]

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right]. \quad (2.46)$$

\mathbf{D} ist dabei die Ein-Teilchen-Dichtematrix. Die Matrix f_{pq} besteht aus 3×3 Blöcken, die den drei Orbitalunterräumen entsprechen. Die Orbitale erhält man durch die Diagonalisierung der einzelnen Blöcke. Dies ist nur für eine CASSCF-Referenzfunktion möglich, da der CAS CI-Raum für solche Transformationen invariant ist [138, 139]. Für eine einzelne Determinante eines *closed shell*-Referenzzustandes erhält man die kanonischen Hartree-Fock-Orbitale. Ist die Zahl aktiver Orbitale null, so ergibt sich das Ergebnis der Møller-Plesset-Störungstheorie. Für die transformierte Matrix \mathbf{f}' gilt dabei

$$f'_{pq} = \delta_{pq} \epsilon_p \quad (2.47)$$

wobei die Indices Orbitalen aus demselben Unterraum entsprechen. Der Operator \hat{F} erhält nach der Orbitaltransformation folgende Form

$$\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N \quad (2.48)$$

\hat{F}_D und \hat{F}_N sind dabei durch

$$\hat{F}_D = \sum_p \epsilon_p \hat{E}_{pp} \quad (2.49)$$

$$\hat{F}_N = \sum_{it} (f'_{it} \hat{E}_{it} + f'_{ti} \hat{E}_{ti}) + \sum_{at} (f'_{at} \hat{E}_{at} + f'_{ta} \hat{E}_{ta}) \quad (2.50)$$

gegeben. Die Indices i, t, a und p gehen dabei über den inaktiven, den aktiven, den externen und den gesamten Orbitalraum.

Die Matrizen \mathbf{F} und \mathbf{S} und der Vektor \mathbf{V} werden im folgenden gemäß

$$\begin{aligned} (F_X)_{ij} &= \langle i | \hat{F}_X | j \rangle, \quad X = D, N \\ S_{ij} &= \langle i | j \rangle \\ V_i &= \langle i | \hat{H} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

definiert. Nach der Transformation kann Gleichung 2.39 so in Matrixform geschrieben werden

$$\left(\tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{D}} + \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{N}} - E_0 \mathbf{S}\right) \tilde{\mathbf{C}} = -\tilde{\mathbf{V}}. \quad (2.52)$$

Dabei sind $\tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{X}} = \mathbf{\Omega}'^\dagger \mathbf{F}_{\mathbf{X}} \mathbf{\Omega}'$, $\mathbf{X} = \mathbf{D}, \mathbf{N}$, $\mathbf{\Omega}' \tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{C}$, $\tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{\Omega}'^\dagger \mathbf{V}$, $\mathbf{\Omega}' = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda}_{\mathbf{S}}^{-1/2}$ und $\mathbf{\Lambda}_{\mathbf{S}} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U}$. Die Diagonalisierung von $\tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{D}}$

$$\mathbf{\Lambda}_{\mathbf{D}} = \mathbf{W}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{D}} \mathbf{W} \quad (2.53)$$

führt auf die endgültige Form von Gleichung 2.39:

$$\left[\mathbf{\Lambda}_{\mathbf{D}} + \tilde{\tilde{\mathbf{F}}}_{\mathbf{N}} - E_0 \mathbf{1}\right] \tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = -\tilde{\tilde{\mathbf{V}}} \quad (2.54)$$

mit $\tilde{\tilde{\mathbf{F}}}_{\mathbf{N}} = \mathbf{\Omega}^\dagger \mathbf{F}_{\mathbf{N}} \mathbf{\Omega}$, $\mathbf{\Omega} \tilde{\tilde{\mathbf{C}}} = \mathbf{C}$, $\tilde{\tilde{\mathbf{V}}} = \mathbf{\Omega}^\dagger \mathbf{V}$, und $\mathbf{\Omega} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda}_{\mathbf{S}}^{-1/2} \mathbf{W}$ [139].

Wenn die Lösung $\tilde{\tilde{\mathbf{C}}}$ von Gleichung 2.54 gefunden wurde, kann die Korrektur zur Energie zweiter Ordnung gemäß Gleichung 2.55 berechnet werden.

$$E_2 = \langle 0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{C} = \tilde{\mathbf{V}}^\dagger \tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\tilde{\mathbf{V}}}^\dagger \tilde{\tilde{\mathbf{C}}} \quad (2.55)$$

Die Wellenfunktion erster Ordnung und die Energiekorrektur zweiter Ordnung werden dabei in einem iterativen Verfahren bestimmt.

2.2.5 Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu *ab initio*-Methoden wie MP2 oder CASSCF baut die Dichtefunktionaltheorie (DFT) nicht auf der HF-Methode auf. Der Hamilton-Operator wird als Funktional der Elektronendichte ρ ausgedrückt [141]:

$$\hat{H} = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{Ne}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]. \quad (2.56)$$

$\hat{T}[\rho]$ ist hier die kinetische Energie, $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ die Kern-Elektron-Anziehung und $\hat{V}_{ee}[\rho]$ die Elektron-Elektron-Repulsion. Der Erwartungswert des Kern-Elektronen-Operators wird auch als externes Potential V_{ext} bezeichnet. Die Elektronendichte ist:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N. \quad (2.57)$$

In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, daß die Elektronenpaardichte:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N \quad (2.58)$$

alle Informationen über die Elektronenkorrelation enthält.

Die DFT beruht zunächst auf dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem [142], das besagt, daß das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r}_1)$ bis auf eine Konstante ein eindeutiges Funktional der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ darstellt. Da $V_{ext}(\mathbf{r}_1)$ den Hamilton-Operator \hat{H} bestimmt, wird der Vielelektronenzustand somit eindeutig durch die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt. Die Grundzustandsdichte bestimmt also eindeutig das externe Potential. Für die Grundzustandsenergie ergibt sich daher:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.59)$$

Die externe Energie E_{ext} entspricht dabei der Kern-Elektron-Anziehung. $T[\rho_0]$ und $E_{ee}[\rho_0]$ sind universell gültig, da sie von N , R_A und Z_A unabhängig sind. Diese systemunabhängigen Teile werden im Hohenberg-Kohn-Funktional aus Gleichung 2.60 zusammengefaßt.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.60)$$

Wenn das Hohenberg-Kohn-Funktional genau bekannt wäre, könnte man die Schrödinger-Gleichung exakt lösen. Da dies aber nicht der Fall ist, muß mit Näherungsmethoden gearbeitet werden.

Dabei wird zunächst der bekannte Coulomb-Term aus E_{ee} extrahiert:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{nkl}[\rho] = J[\rho] + E_{nkl}[\rho]. \quad (2.61)$$

E_{nkl} entspricht dabei dem nichtklassischen Beitrag zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Er enthält die Selbstwechselwirkungskorrektur, die Austausch- und die Coulombkorrelation.

Da die Grundzustandsdichte den Hamilton-Operator, der alle Zustände des Systems beschreibt, eindeutig bestimmt, können alle Eigenschaften aller Zustände aus der Grundzustandsdichte erhalten werden.

Für die praktische Anwendung der DFT, wird noch das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem benötigt, das dem Variationsprinzip entspricht. Es besagt, daß das Hohenberg-Kohn-Funktional $F_{HK}[\rho]$ nur dann die niedrigste Energie gibt, wenn die verwendete Dichte die wahre Grundzustandsdichte ρ_0 ist. Die mit einer Testdichte $\tilde{\rho}(\vec{r})$ berechnete Energie $T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]$ ist somit eine obere Schranke für die wahre Grundzustandsenergie E_0 . Diese Testdichte erfüllt die Randbedingungen $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ und $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ und ist mit einem externen Potential \tilde{V}_{ext} verknüpft.

Im Kohn-Sham-Formalismus kommen die bisherigen Erkenntnisse nun zur praktischen Anwendung. Zunächst wird dabei ein nichtwechselwirkendes Referenzsystem aus N Teilchen definiert, dessen exakter Grundzustand eine einzige Slater-Determinante Θ_S ist. Die Dichte ρ_S ist demnach gleich der Dichte

des realen Systems ρ_0 . Die Slater-Determinante wird dabei aus Orbitalen gebildet, die Lösungen der N Ein-Teilchen-Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{f}^{KS} \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i \\ \hat{f}^{KS} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.62)$$

sind. Für die nichtwechselwirkende kinetische Energie erhält man somit den in Gleichung 2.63 gegebenen Ausdruck.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.63)$$

Das Potential V_S wird so gewählt, daß $\rho_S = \rho_0$. Die Energie des nichtwechselwirkenden Systems wird hier zunächst in T_S , die Energie der Kerne E_{Ne} und in die klassische elektrostatische Elektron-Elektron-Repulsion J und E_{XC} aufgespaltet. In E_{XC} sind dabei die quantenmechanischen Beiträge zur potentiellen Energie, also die Selbstwechselwirkungskorrektur, der Austausch und die Korrelation und der Teil der wahren kinetischen Energie, der nicht durch T_S abgedeckt wird, gemäß Gleichung 2.64 enthalten.

$$E_{XC} \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{nkl}[\rho] \quad (2.64)$$

$T[\rho]$ ist dabei die reale kinetische Energie des Systems. Dieser Energieausdruck kann nun im Variationsprinzip verwendet werden, wobei unabhängige Variationen in den Orbitalen durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 2d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{1A}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Um die korrekten Orbitale des nichtwechselwirkenden Referenzsystems zu erhalten, wird V_S benötigt, das gemäß $V_S = V_{Ne} + V_C + V_{XC}$ definiert ist, wobei V_C dem klassischen Coulomb-Potential entspricht. Ist die genaue Form aller Potentiale bekannt, so ist auch V_S bekannt, und durch das Lösen der Ein-Elektronen-Gleichungen erhält man die Kohn-Sham(KS)-Orbitale. Die

KS-Orbitale definieren ein nichtwechselwirkendes System, das dieselbe Dichte wie das reale System hat. In V_S ist der V_{XC} -Term unbekannt. Daher müssen Näherungen zu seiner Bestimmung eingeführt werden.

Aus den KS-Orbitalen kann die Dichte berechnet werden. Wenn man diese in den Energieausdruck einsetzt erhält man die genaue Grundzustandsdichte und somit die genaue Grundzustandsenergie, wenn alle Funktionale exakt bekannt sind.

Austausch-Korrelationsfunktionale Da das Austausch-Korrelationsfunktional nicht exakt berechnet werden kann, müssen Näherungen dafür eingeführt werden. In der Lokalen-(Spin)-Dichte-Näherung (LDA = *Local Density Approximation*, LSD = *Local Spin-Density Approximation*) geht man dabei als Modell vom homogenen Elektronengas aus. Beim homogenen Elektronengas geht die Anzahl der Elektronen und das Volumen des Gases gegen unendlich, während die Elektronendichte N/V endlich und überall konstant ist. Die Austausch-Korrelationsenergie wird in der LDA gemäß Gleichung 2.65 angenommen.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.65)$$

$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ ist hier die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen des einheitlichen Elektronengases der Dichte $\rho(\vec{r})$, die noch in die Austausch- und die Korrelationsenergie unterteilt werden, wie in Gleichung 2.66 angegeben ist.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (2.66)$$

Für die Austauschenergie eines Elektrons in einem einheitlichen Elektronengas bestimmter Dichte gilt:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.67)$$

Das Austauschfunktional wird auch als Slater-Austausch S bezeichnet. Für den Korrelationsteil gibt es keinen solchen Austausch. Es sind daher diverse Korrelationsfunktionale entwickelt worden. Volko, Wilk und Nusair entwickelten das VWN-Korrelationsfunktional [143]. Von diesem Funktional gibt es mehrere Versionen, z.B. VWN3 und VWN5. Ein verbessertes Korrelationsfunktional wurde von Perdew und Wang entwickelt.

Werden α - und β -Spindichten getrennt betrachtet, so erhält man die Lokale Spin-Dichte-Näherung (LSD):

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.68)$$

LDA und LSD liefern für molekulare Eigenschaften, wie die Gleichgewichtsgeometrie, harmonische Frequenzen etc. gute Ergebnisse. Für die Berechnung energetischer Details, wie z.B. Bindungsenergien, sind sie aber weniger geeignet. Das sogenannte Austausch-Korrelations-Loch verhält sich im LDA- und LSD-Ansatz jedoch physikalisch richtig [141].

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des Austausch-Korrelationsfunktionals liefert die verallgemeinerte Gradienten-Näherung (*Generalized Gradient Approximation* = GGA) Der LDA-Ausdruck wird dabei als erster Term einer Taylor-Entwicklung aufgefaßt. Verbesserungen im Vergleich dazu ergeben sich durch die Berücksichtigung des nächsthöheren Terms, der den Gradienten der Ladungsdichte $\nabla\rho(\vec{r})$ enthält. In der Gradienten-Expansions-Näherung (*Gradient Expansion Approximation* = GEA) erhält man für die Austausch-Korrelationsenergie [141]:

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (2.69)$$

mit $\sigma, \sigma' = \alpha$ bzw. β . Das Austausch-Korrelations-Loch aus diesem Funktional verhält sich jedoch physikalisch falsch, da die Summenregeln nicht mehr gelten und das Austauschloch nicht mehr überall negativ ist. Um dieses Problem zu beheben, werden Restriktionen des echten Loches durchgesetzt. Die Teile im GEA-Austauschloch, die die Bedingung, daß es überall negativ ist, verletzen, werden Null gesetzt. Für korrektes Summenregelverhalten wird das Austausch- und Korrelationsloch beschränkt, sodaß $h_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ und $h_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ Ein- und Nullelektronenladungen enthalten. Funktionale, bei denen Gradienten der Ladungsdichte berücksichtigt sind und die obige Beschränkungen befolgen heißen Verallgemeinerte Gradienten-Näherung (*Generalized Gradient Approximation* = GGA):

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.70)$$

Oft werden auch hier das Austausch- und das Korrelationsfunktional gemäß $E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$ getrennt behandelt. Für den Austauschanteil erhält man dann folgenden Ausdruck:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.71)$$

Der reduzierte Dichtegradient $s_{\sigma}(\vec{r})$ ist dimensionslos und gemäß Gleichung 2.72 definiert.

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.72)$$

Becke formulierte für das B88-Funktional eine Funktion F^B , für die Gleichung 2.73 gilt.

$$F^B = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \quad (2.73)$$

β ist dabei ein empirischer Parameter mit dem Wert 0.0042. Funktionale, die bzgl. dieser Näherung entwickelt wurden, sind das FT97 (Filatov und Thiel), das PW91 Austauschfunktional (Perdew; Burke, Perdew und Wang) und die CAM(A)- und CAM(B) Funktionale- (Handy und Mitarbeiter (Lamy, Termath)). Funktionale, bei denen für F rationale Funktionen des reduzierten Dichtegradienten verwendet wurden, sind z.B. das B86- (Becke), das P- (Perdew, 1986), das LG- (Lacks, Gordon, 1993) und das PBE-Funktional (Perdew, Burke, Ernzerhof, 1996).

Gradientenkorrigierte Korrelationsfunktionale existieren z.B. als Korrelationsgegenstück zum P86 Austauschfunktional mit empirischem Parameter. Das PW91 stellt dabei eine parameterfreie Verbesserung dar. Das LYP-Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr 1988 basiert nicht auf dem einheitlichen Elektronengas. Es leitet sich von einem Ausdruck für die Korrelationsenergie des Heliumatoms basierend auf einer genauen, korrelierten Wellenfunktionsdarstellung ab und enthält einen empirischen Parameter und lokale Komponenten. Grundsätzlich ist dabei nur die dynamische, also die kurzreichweitige Korrelation enthalten [141].

Generell werden nur einige wenige Kombinationen von Austausch- und Korrelationsfunctionalen wirklich verwendet. Häufig wird dabei das Becke-Austauschfunktional verwendet. In Kombination mit dem Perdew-Korrelationsfunktional ergibt sich das BP86-Funktional, mit dem LYP-Korrelationsfunktional das BLYP-Funktional und mit dem PW91-Korrelationsfunktional das BPW91-Funktional.

Hybridfunktionale Die Austauschkorrelationsenergie kann auch gemäß Gleichung 2.74 dargestellt werden.

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{nkl}^\lambda d\lambda \quad (2.74)$$

λ ist hier ein Kopplungsparameter. $\lambda = 0$ ergibt dabei den reinen Austauschterm ohne Korrelation, und für $\lambda = 1$ erhält man die nichtklassischen Beiträge aus dem voll wechselwirkenden System [141]. E_{nkl}^λ ist eine lineare Funktion von λ .

Das Becke-Halb- und Halb-Funktional (HH) setzt sich dabei wie folgt zusammen:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (2.75)$$

$E_{XC}^{\lambda=1}$ ist hier das LDA-Austausch-Korrelationsfunktional. Es handelt sich also um eine Halb- und Halb-Kombination aus dem exakten Austausch und der Dichtefunktionalaustauschkorrelation von Becke.

Desweiteren führte Becke semiempirische Koeffizienten ein, um die Gewichte der verschiedenen Komponenten im System zu bestimmen:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91}. \quad (2.76)$$

Für die Parameter ergaben sich dabei folgende Werte: $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$ [141].

In Hybridfunktionalen ist also ein bestimmter Anteil exakter HF-Austausch enthalten. Das am häufigsten verwendete Hybridfunktional ist das B3LYP-Funktional, in dem das PW91-Korrelationsfunktional durch das LYP-Funktional ausgetauscht wurde:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}. \quad (2.77)$$

TDDFT Auch mit der DFT-Methode können angeregte Zustände berechnet werden. Dafür wird die zeitabhängige DFT (*Time Dependent DFT* = TDDFT)-Methode verwendet.

Ein frequenzabhängiger linearer Respons eines endlichen Systems bzgl. einer zeitabhängigen Störung hat diskrete Pole bei den exakten, korrelierten Anregungsenergien des ungestörten Systems [141]. Die frequenzabhängige mittlere Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ beschreibt den Respons des Dipolmoments auf ein zeitabhängiges elektrisches Feld der Frequenz $\omega(t)$:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}. \quad (2.78)$$

ω_I ist hier die Anregungsenergie $E_I - E_0$ und f_I die Oszillatorstärke. Die Summe geht über alle angeregten Zustände I des Systems. Die dynamische mittlere Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ divergiert für $\omega_I = \omega$ und hat Pole bei den elektronischen Anregungsenergien ω_I . Im Kohn-Sham-Formalismus kann der exakte lineare Respons als linearer Dichterrespons eines nichtwechselwirkenden Systems auf eine effektive Störung ausgedrückt werden [141].

2.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie

Wenn ein elektrisches Feld \mathbf{E} (Licht) mit einem Atom oder Molekül wechselwirkt, so wird ein Dipolmoment μ^{ind} induziert [144]:

$$\mu^{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.79)$$

α ist dabei der Polarisierbarkeitstensor und durch eine 3×3 -Matrix gegeben. Da \mathbf{E} mit der Zeit t oszilliert, gilt dies auch für μ^{ind} . Klassisch betrachtet, strahlen oszillierende Dipole. Diese Strahlung ist das gestreute Licht. Da der Polarisierbarkeitstensor von den Molekülkoordinaten abhängig ist, kann er in einer Taylor-Reihe um den Gleichgewichtszustand des Moleküls entwickelt werden. Für kleine Auslenkungen kann diese Reihe nach dem linearen Glied abgebrochen werden. Durch Multiplikation mit dem elektrischen Feld wird das induzierte Dipolmoment berechnet. Dabei erhält man einen Term für das induzierte Dipolmoment, der mit derselben Frequenz wie das elektrische Feld oszilliert. Die emittierte Strahlung hat somit dieselbe Frequenz wie die eingestrahlte. Dieses Phänomen entspricht der elastischen Streuung des Photons am Molekül und wird Rayleigh-Streuung genannt. Wenn sich das Molekül ursprünglich im Zustand $|i\rangle$ und nach der Streuung im Zustand $|f\rangle$ befindet, spricht man von inelastischer bzw. Raman-Streuung. Der lineare Term des Polarisierbarkeitstensors oszilliert dabei mit der Frequenz ω_{fi} , wobei $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$ ist. Durch Multiplikation mit dem elektrischen Feld erhält man so zwei Terme für die Raman-Streuung. Einen Term mit $\omega_I - \omega_{fi}$, die sogenannte Stokes-Raman-Streuung, und einen Term mit $\omega_I + \omega_{fi}$, die sogenannte anti-Stokes-Raman-Streuung.

Der Raman-Effekt entspricht also der inelastischen Streuung von Licht an einem Molekül. Befindet sich nun das Molekül vor der Bestrahlung im vibronischen Zustand $|i\rangle$ und wird es durch Licht der Frequenz ω_I und der Intensität I_0 gestört, so geht das Molekül in den vibronischen Zustand $|f\rangle$ über. Das gestreute Licht hat dabei die Frequenz $\omega_s = \omega_I - \omega_{fi}$, wobei $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$ ist. Für den Raman-Streuquerschnitt als Maß für die Intensität erhält man somit:

$$\sigma_{fi}(\omega_I) = \frac{8\pi}{9} \frac{\omega_I \omega_s^3}{c^4} |\alpha_{fi}(\omega_I)|^2. \quad (2.80)$$

α_{fi} ist hier das Matrixelement des Übergangspolarisierbarkeitstensors.

Aus der Dispersionstheorie kann nach zweiter Ordnung Störungstheorie die Kramers-Heisenberg-Dirac(KHD)-Formel für den Polarisierbarkeitstensor abgeleitet werden [145, 146, 147]:

$$\alpha_{fi}(\omega_I) = \sum_n \underbrace{\frac{\langle f | \vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_s | n \rangle \langle n | \vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_I | i \rangle}{E_i + \omega_I - E_n - i\Gamma}}_{\text{resonant}} + \underbrace{\frac{\langle f | \vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_s | n \rangle \langle n | \vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_I | i \rangle}{E_i - \omega_I - E_n + i\Gamma}}_{\text{nichtresonant}}. \quad (2.81)$$

$\vec{\mu}_{ab}$ ist hier das Übergangsdipolmoment zwischen den Flächen a und b, wobei a der Grundzustandsfläche und b der Fläche des angeregten Zustands entspricht. \vec{e}_s und \vec{e}_I sind die Einheitsvektoren in Richtung der Polarisierung des gestreuten und einfallenden Lichts. Nähert sich nun die eingestrahlte Frequenz ω_I der Energiedifferenz $\omega_i - \omega_n$ und befindet sich somit in Resonanz mit

einem Zustand des Moleküls, so wird der Nenner im ersten Teil des KHD-Ausdrucks für den Polarisierbarkeitstensor sehr klein bzw. der erste Term im KHD-Ausdruck wird sehr groß. Deshalb nennt man diesen Term auch resonanten Term (RT). Da eine solche Verstärkung für den zweiten, nichtresonanten Teil (NRT) nicht möglich ist, wird dieser hier vernachlässigt.

Für große Moleküle ist der KHD-Ausdruck jedoch sehr unpraktisch, da die Schwingungseigenzustände $|n\rangle$ und besonders die Anharmonizitäten schwer erhältlich sind [148]. Auch die schwierige Berechnung der Matrixelemente und die enorme Anzahl vibronischer Zustände, die für große Moleküle im KHD-Ausdruck berücksichtigt werden müßten, schließen eine Verwendung dieses Ausdrucks für größer Systeme aus. Für die Berechnung des Polarisierbarkeitstensors für größere Moleküle ist daher eine alternative Betrachtung der Raman-Spektroskopie nötig. Diese alternative Beschreibung des Raman-Effektes bietet die zeitabhängige Theorie der Raman-Streuung. Der Übergangspolarisierbarkeitstensor wird dabei in der Lee-Heller-Form ausgedrückt [148, 149, 147]:

$$\alpha_{fi}(\omega_I) = \underbrace{\int_0^\infty e^{i(\omega_I + E_i)t - \Gamma t} \langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle dt}_{\text{RT}} + \underbrace{\int_0^\infty e^{i(-\omega_I + E_i)t + \Gamma t} \langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle dt}_{\text{NRT}}. \quad (2.82)$$

$|\phi_i\rangle = (\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_I)|i\rangle$ ist ein Schwingungswellenpaket, das relativ zur Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes auf die angeregte Potentialenergiefläche (PES) plaziert wurde. $|\phi_f\rangle = (\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{e}_s)|f\rangle$ ist das Schwingungswellenpaket des Endzustandes des Raman-Prozesses. $|\phi_i(t)\rangle = e^{-iH_b t}|\phi_i\rangle$ ist ein sich bewegendes und verzerrendes aber lokalisiertes Wellenpaket, das sich im Mittel der klassischen Bewegung nach dem Ehrenfest-Theorem annähert. Der Schwingungshamilton-Operator der oberen PES wird dabei mit H_b bezeichnet. Im folgenden wird nur der resonante Teil von Gleichung 2.82 betrachtet.

Die zeitabhängige Form des Übergangspolarisierbarkeitstensors kann nun noch weiter vereinfacht werden. Dabei nutzt man die Tatsache aus, daß der Raman-Effekt ein Kurzzeiteffekt ist. Gemäß der Lee-Heller-Form des Übergangspolarisierbarkeitstensors bestimmt der Überlapp $\langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle$ die Raman-Intensität bei allen einfallenden Frequenzen ω_I über eine halbe Fourier-Transformation und ist nur Funktion der Zeit. $\phi_f(\vec{q})$ und $\phi_i(\vec{q})$ sind dabei in der Franck-Condon (FC) Zone lokalisiert. Für Regionen weit entfernt von der FC-Zone verschwindet daher das Überlappintegral. Das Wellenpaket kann im Prinzip zurück in die FC-Zone kommen und den Überlapp wieder vergrößern. Dies ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da für diesen Fall alle Schwingungskordinaten gleichzeitig in die FC-Zone zurückkehren müßten. Daher bestimmt normalerweise der ursprüngliche Überlapp die Raman-Intensität.

ϕ_f bleibt somit in der Nähe der FC-Geometrie, und die obere PES ist nur in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes interessant. Elektronenstrukturrechnungen für die FC-Zone sind somit völlig ausreichend. Die Kenntnis der gesamten oberen PES ist nicht erforderlich.

Der Grundzustand einer bestimmten Mode (x) wird hier als Gaußfunktion angenähert, wobei die Mode annähernd ein harmonischer Oszillator mit der Frequenz ω_0 ist [149].

$$g_0(x) \equiv \phi_0(x, 0) = \left(\frac{\omega_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\omega_0}{2}(x-x_0)^2} \quad (2.83)$$

Die allgemeine Form von $g_0(x, t)$ ergibt sich zu:

$$g_0(x, t) \equiv \phi_0(x, t) = e^{-\left(\frac{\omega_t}{2}\right)t(x-x_t)^2 + ip_t(x-x_t) + i\gamma_t} \quad (2.84)$$

Dabei entsprechen x_t und p_t dem klassischen Ort bzw. Impuls mit den Anfangsbedingungen $x = x_0$ und $p = 0$ für die obere PES. γ_t steht für eine komplexe Amplitude aus klassischen Größen. Da, wie bereits beschrieben, der Raman-Effekt ein Kurzzeiteffekt ist, wird nur die Kurzzeitform von $\phi_i(x, t)$ benötigt. Aus den klassischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{x}_t = p_t \quad (2.85)$$

$$\dot{p}_t = \left. \frac{-\partial V}{\partial x} \right|_{x=x_t} \equiv -V_x \quad (2.86)$$

ergibt sich dabei für x_t und p_t :

$$x_t = x_0 + O(t^2) \quad (2.87)$$

$$p_t = -V_x t + O(t^2). \quad (2.88)$$

Die Frequenz ω_t kann hier in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\omega_t = \omega_0 - i(\omega_0^2 - V_{xx})t + O(t^2) \quad (2.89)$$

mit $V_{xx} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{x=x_t}$, $\gamma_t = \gamma_0 - Et + O(t^2)$ und $E = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle$.

Der gesuchte Überlapp $\langle \phi_1 | \phi_0(t) \rangle$ kann mit Hilfe der erzeugenden Funktion bestimmt werden. Für das Übergangspolarisierbarkeitsmatrixelement ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \alpha_{10}(\omega_I) &= \frac{-iV_x}{(2\omega_0)^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty e^{i\tilde{\omega}_I t - iEt} e^{-V_x^2 t^2 / 4\omega_0} t dt \\ &= \frac{-iV_x}{(2\omega_0)^{\frac{1}{2}}} \sigma^{-2} D_{-2} \left(\frac{-i(E - \tilde{\omega}_I)}{\sigma} \right) e^{-(\tilde{\omega}_I - E)^2 / 4\sigma^2} \end{aligned} \quad (2.90)$$

σ^2 ist hier $\frac{V_x^2}{2\omega_0}$, $\tilde{\omega}_I = \omega_I + E_i$, und D_{-2} ist die parabolische Zylinderfunktion.

Die Raman-Intensität in die Fundamentale bei der Frequenz ω_I ist proportional zu $|\alpha_{10}(\omega_I)|^2$. Aus 2.90 ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} |\alpha_{10}(\omega_I)|^2 &= \frac{V_x^2}{2\omega_I\sigma^4} \left| D_{-2} \left(\frac{-i(E - \tilde{\omega}_I)}{\sigma} \right) \right|^2 e^{-(\tilde{\omega}_I - E)^2/2\sigma^2} \\ &\equiv \frac{V_x^2}{2\omega_0\sigma^4} \mathcal{E}_1 \left(\frac{\tilde{\omega}_I - E}{\sigma} \right) \end{aligned} \quad (2.91)$$

Dabei gilt: $\mathcal{E}_n(\omega) \equiv \left| \int_0^\infty e^{i\omega t - (t^2/2)} t^n dt \right|^2$. Der Hamilton-Operator der k -ten Normalmode im Grundzustand ist $H_a = \sum_k (\frac{1}{2}p_k^2 + \frac{1}{2}\omega_k^2 q_k^2)$, während der der k -ten Normalmode im angeregten Zustand $H_b = \sum_k \frac{1}{2}p_k^2 + V(\vec{q})$ ist. q_k ist dabei die k -te Normalkoordinate der Grundzustandsfläche. Die Annahme, daß H_a harmonisch ist, ist dabei konsistent mit der Annahme, daß ϕ_i und ϕ_f niedrig liegende Zustände von H_a , nämlich harmonische Oszillatorfunktionen sind. Für das Betragsquadrat des Übergangspolarisierbarkeitstensors für eine bestimmte Mode k erhält man somit:

$$|\alpha_{10}^k(\omega_I)|^2 = \frac{V_k^2}{2\omega_{0k}\sigma^4} \mathcal{E}_1 \left(\frac{\tilde{\omega}_I - E}{\sigma} \right) \quad (2.92)$$

Dabei gilt: $2\sigma^2 = \sum_k \frac{V_k^2}{\omega_{0k}}$ und $V_k \equiv \frac{\partial V}{\partial q_k} |_{\vec{q}=\vec{q}_0}$.

Da hier nicht die absoluten Raman-Intensitäten interessant sind, sondern das qualitative Spektrum, genügt es, das Verhältnis der Intensitäten zweier Fundamentaler i und j zu bestimmen:

$$\frac{I_{i,10}}{I_{j,10}} = \frac{\frac{8\pi}{9c^4} \omega_I (\omega_I - \omega_{0i})^3 \omega_{0j} V_i^2}{\frac{8\pi}{9c^4} \omega_I (\omega_I - \omega_{0j})^3 \omega_{0i} V_j^2} \quad (2.93)$$

Mit $\omega_I \gg \omega_{0k}$ folgt $\omega_I - \omega_{0k} \approx \omega_I$, und es ergibt sich die Savin-Formel [150]:

$$\frac{I_{i,10}}{I_{j,10}} = \frac{\omega_{0j} V_i^2}{\omega_{0i} V_j^2} = \frac{\kappa_i^2}{\kappa_j^2} \quad (2.94)$$

κ_k ist dabei der dimensionslose Gradient der angeregten Fläche bei der Grundzustandsgeometrie.

Um die relativen Resonanz-Raman(RR)-Intensitäten zu berechnen, wird von der Born-Oppenheimer-Näherung bei einer Temperatur von 0K ausgegangen. Desweiteren werden die RR-Intensitäten als Summe der Intensitäten der einzelnen angeregten Zustände berechnet, die mit dem Quadrat ihres

Übergangsdipolmoments gewichtet werden. Für die relative RR-Intensität einer Fundamentalen ergibt sich somit:

$$I^{(i)} \approx \sum_k (f_k K_i^{(k)})^2 \quad (2.95)$$

f_k ist dabei die Oszillatorstärke des k -ten angeregten elektronischen Zustands.

Kapitel 3

Ab initio Methoden und Programme

H₃OW_{3m}-Cluster Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen wurden für die H₃OW_{3m} - Cluster mit $m = 0 - 2$ auf UHF/MP2- und DFT-Niveau mit dem Becke-Yang-Parr Funktional [151, 152, 153] durchgeführt. Reaktionsbarrieren und Wege niedrigster Energie für H₃O und H₃OW₃ für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms wurden ebenfalls auf MP2-Niveau berechnet. Für alle Berechnungen wurde der 6-31++G** *split valence double- ζ Gaussian* Basissatz verwendet, der diffuse Funktionen sowohl für die Wasserstoff-, als auch für die Sauerstoffatome beinhaltet [154]. Um die Rydbergzustände besser zu beschreiben, wurden zwei Sätze diffuser Funktionen (eine s -Funktion und ein Satz von p -Funktionen) mit einem Exponenten von 0.02 am Sauerstoffatom hinzugefügt. Für alle Berechnungen des elektronischen Grundzustands wurde das GAUSSIAN 98 [155] Programmpaket verwendet.

Für den H₃OW₉-Cluster ist die Berechnung der Hesse-Matrix auf MP2-Niveau mit diesem Basissatz zu zeitaufwendig. Da die Ergebnisse auf MP2- und DFT/B3LYP-Niveau für die kleineren Cluster aber gute qualitative Übereinstimmung lieferten, wurden die Geometrie und die Schwingungsfrequenzen des H₃OW₉-Clusters ausschließlich mit der schnelleren DFT/B3LYP-Methode bestimmt.

Die vertikalen Anregungsenergien und Gradienten der angeregten Zustände wurden für die $m = 0 - 2$ Cluster auf CASPT2-Niveau berechnet. Der aktive Raum der den CASPT2-Rechnungen zugrunde liegenden CASSCF-Rechnungen umfaßte dabei das einfach besetzte $3s$ -artige Orbital und die drei niedrigsten virtuellen Orbitale mit $3p$ -Rydbergcharakter wie bereits von Sobolewski und Domcke für H₃O und H₃OW₃ beschrieben [14]. Für den H₃OW₆-Cluster wurde ein weiteres Orbital von A-Symmetrie für die Be-

schreibung des zusätzlichen A-Zustands hinzugefügt. Für die CASSCF- und CASPT2-Rechnungen wurde das MOLCAS4 Programmpaket [156] verwendet.

Der größte behandelte Cluster (H_3OW_9) konnte nicht mehr auf CASPT2-Niveau behandelt werden, da diese Rechnungen zu aufwendig sind. Daher wurden die vertikalen Anregungsenergien und Gradienten der angeregten Zustände für diesen Cluster auf TDDFT/B3LYP-Niveau berechnet. Die auf TDDFT/B3LYP-Niveau berechneten vertikalen Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Gradienten der angeregten Zustände für die kleineren Cluster mit $m = 0 - 2$ sind in qualitativ guter Übereinstimmung mit den entsprechenden CASPT2-Ergebnissen. Daher wurde der $m = 3$ Cluster ausschließlich auf TDDFT-Niveau behandelt. Für die TDDFT-Rechnungen wurde wieder das GAUSSIAN 98 Programmpaket [155] verwendet.

$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster Wie für die Hydroniumwassercluster gezeigt, stimmen die Frequenzen und Normalmoden auf DFT/B3LYP-Niveau gut mit denen auf MP2-Niveau überein. Daher wurde für die Berechnung der Geometrien, Normalmoden und Schwingungsfrequenzen der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster ausschließlich *unrestricted* DFT mit dem B3LYP-Funktional und dem VWN5 Austauschfunktional [143] verwendet. Alle Berechnungen wurden mit dem 6-31+G** *split valence double- ζ Gaussian* Basissatz, der Polarisierungsfunktionen auf allen Atomen und diffuse Funktionen auf den Schweratomen enthält [154], durchgeführt. Dieser Basissatz wurde wiederum mit zwei zusätzlichen diffusen Sätzen von Funktionen (einer *s*-Funktion und einem Satz von *p*-Funktionen) an den Sauerstoffatomen mit einem Exponenten von 0.02 erweitert. Für Berechnungen des elektronischen Grundzustands wurde das GAUSSIAN 03 Programmpaket [157] verwendet.

Die Berechnungen der angeregten Zustände erfolgte mit der TDDFT-Methode. Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und die kartesischen Gradienten der angeregten Potentialenergieflächen wurden auf TDDFT-Niveau mit dem TURBOMOLE Programmpaket [158] berechnet, das analytische Gradienten für die angeregten Zustände liefern kann.

Die Barrierenhöhen für die CH_3 - bzw. H-Elimination aus dem CH_3OH_2 -Radikal wurden auf MP2-Niveau bestimmt.

NH_4 und $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$ Die Reaktionswege niedrigster Energie und somit die Barrieren der H-Abspaltung von NH_4 und NH_4A_4 wurden auf MP2-Niveau berechnet. Die vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken auf DFT/B3LYP-Niveau. Es wurde der 6-31+G** *split valence double- ζ Gaussian* Basissatz [154] mit zusätzlichen diffusen Funktionen (einer *s*-

Funktion und einem Satz von p -Funktionen) am Stickstoffatom mit einem Exponenten von 0.02 verwendet. Alle Berechnungen erfolgten wieder mit dem GAUSSIAN 03 Programmpaket [157].

Kapitel 4

Das solvatisierte Elektron in Wasser, Methanol und Ammoniak im Radikal-Cluster-Modell

4.1 Struktur und Spektroskopie der H_3OW_{3m} -Cluster

4.1.1 Geometrien und Normalmoden

Das H_3O -Radikal ist ein Rydberg-Radikal, dessen ungepaartes Elektron im Grundzustand im $3s$ -Rydbergorbital lokalisiert ist. Die niedrigste Reaktionsbarriere führt zu den Produkten $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ mit einer auf MP2-Niveau berechneten Barriere von 3.37 kcal/mol, was in guter Übereinstimmung mit früheren theoretischen Ergebnissen ist [159, 160, 15]. Der entsprechende Weg niedrigster Energie ist hier in Abb. 4.1 wiedergegeben. Es ist somit kinetisch, aber nicht thermodynamisch stabil, da der Energieunterschied zum Dissoziationslimit 21.45 kcal/mol beträgt. Wird das H_3O -Radikal mit drei Wassermolekülen komplexiert, erhöht sich die Barriere entlang des Reaktionsweges $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_4 + \text{H}$ auf 7.45 kcal/mol, was ebenfalls mit früheren Ergebnissen von Sobolewski und Domcke übereinstimmt [15]. Durch Komplexierung mit Wasser erfährt das H_3O -Radikal also eine (kinetische) Stabilisierung. Den entsprechenden Weg niedrigster Energie zeigt Abb. 4.2. Es liegt somit der Schluß nahe, daß mit zunehmender Solvatisierung stabile Cluster erzeugt werden können, die dann das solvatisierte Elektron adäquat beschreiben.

Die stabilsten Geometrien für H_3O und H_3OW_6 haben C_{3v} -Symmetrie, wohingegen die H_3OW_3 - und H_3OW_9 -Cluster C_3 -Symmetrie aufweisen [14].

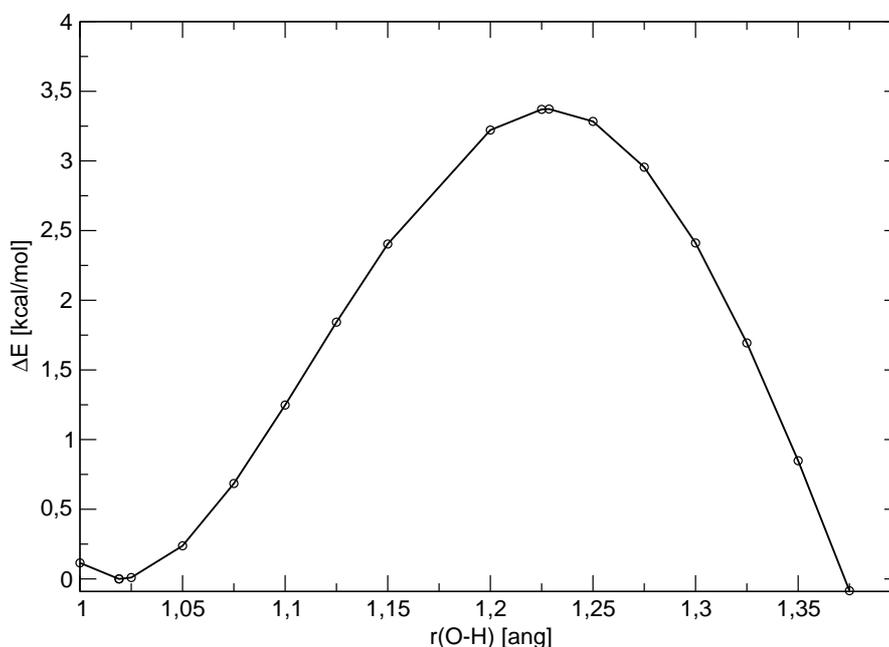


Abbildung 4.1: Weg niedrigster Energie für die Reaktion $\text{H}_3\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

Im folgenden werden der Einfachheit und Klarheit wegen C_3 -Bezeichnungen verwendet.

H_3O bildet starke Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Wassermolekülen aus, wobei es als Protondonor agiert [14, 15]. Abb. 4.3 zeigt die H_3OW_{3m} -Cluster mit $m = 0 - 3$ und ihre einfach besetzten Orbitale (SOMOs = *Singly occupied Molecular Orbitals*). Man erkennt, daß die Cluster aus Wasserlagen bestehend aus je 3 Wassermolekülen zusammengesetzt sind. Jede Wasserlage agiert dabei als Protondonor zur nächsten. Es sind grundsätzlich 2 Arten von Wasserlagen zu unterscheiden: In der ersten Art sind die Wassermoleküle so orientiert, daß beide OH-Bindungen Wasserstoffbrückenbindungen zur nächsten Wasserlage bilden können. Die Wassermoleküle der zweiten Art von Wasserlagen sind um ca. 90° Grad verdreht. Es kann somit nurmehr eine OH-Bindung eines Wassermoleküls Wasserstoffbrückenbindungen zur nächsten Wasserlage ausbilden. Diese wird im folgenden wasserstoffverbrückte OH-Bindung genannt. Die andere OH-Bindung zeigt außerhalb des Clusters und wird als "baumelnde" OH-Bindung bezeichnet. Beide Arten von Was-

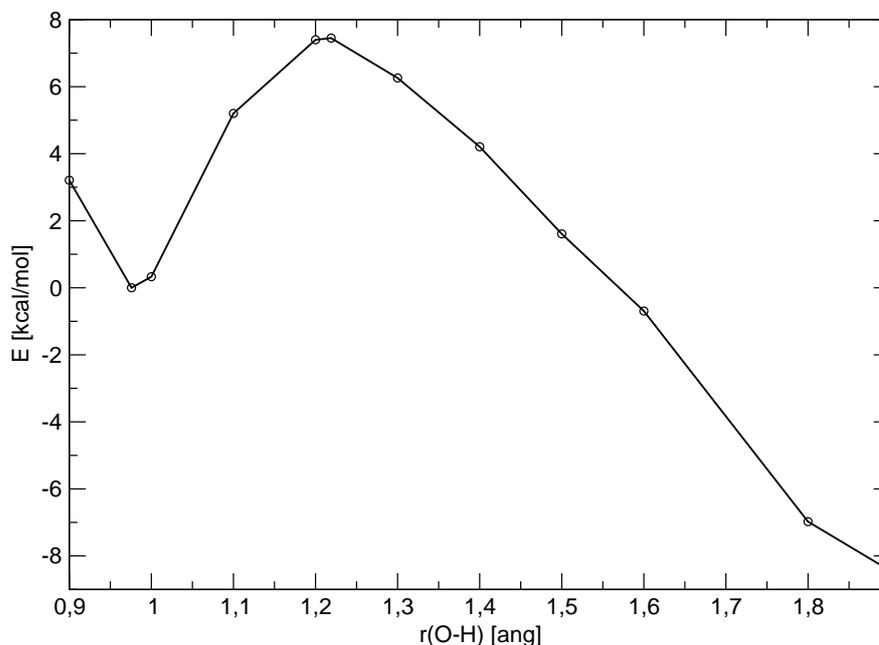


Abbildung 4.2: Weg niedrigster Energie für die Reaktion $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_4 + \text{H}$

serlagen erscheinen abwechselnd in den Clustern, wobei die Wasserlage, die direkt am Elektron lokalisiert ist, immer dem zweiten Typ angehört.

Beim Vergleich der Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen fällt auf, daß die Wasserlage, die am nächsten am H_3O liegt, die kürzeste Bindungslänge im Cluster und somit die stärkste Wasserstoffbrückenbindung aufweist. Die zweite Wasserlage bzw. Solvathülle in den H_3OW_6 - und H_3OW_9 -Clustern ist schwächer wasserstoffbrückengebunden und weist somit eine länger Bindung auf. Die schwächste Wasserstoffbrückenbindung weist die dritte Solvathülle des H_3O im H_3OW_9 Cluster auf. Mit zunehmender Clustergröße wird erkennbar, daß die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserlagen mit zunehmendem Abstand vom H_3O abnimmt, was bereits von Sobolewski und Domcke beschrieben wurde [14, 15].

Aus dem RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser haben Tauber und Mathies geschlossen, daß das solvatisierte Elektron asymmetrisch von Wassermolekülen umgeben ist, wobei eine OH-Bindung des Wassermo-

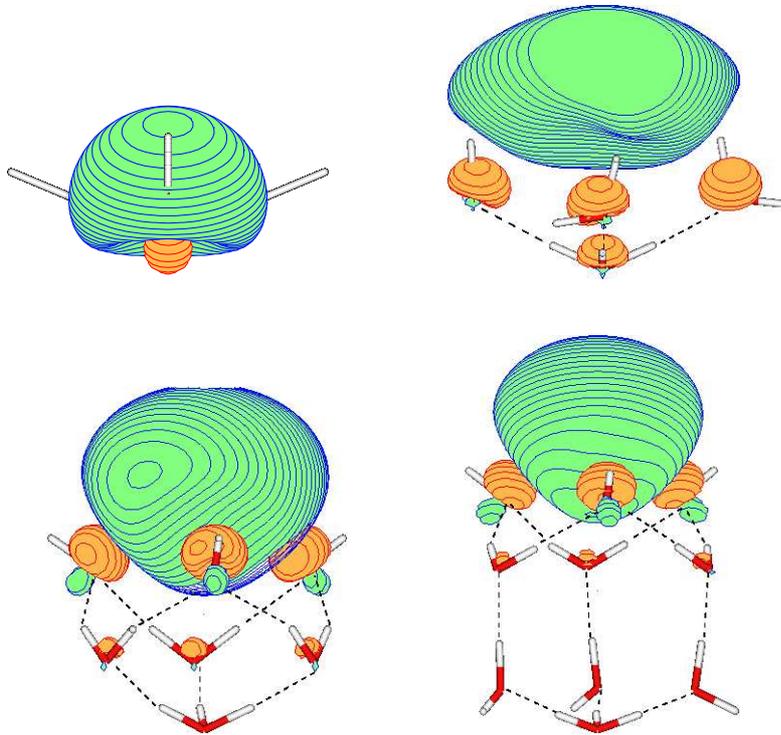


Abbildung 4.3: Geometrien und SOMOs der H_3OW_{3m} -Cluster, $m = 0 - 3$. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien gezeichnet. Für H_3O betrug der Elektronendichteschnitt (im Molden-Programm [161]) 0.08, für die $m = 1 - 3$ Cluster 0.03.

leküls eine besonders starke Wasserstoffbrückenbindung zum Elektron ausbildet [49]. Sowohl das RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser als auch das ESR-Spektrum bei niedrigen Temperaturen weist auf eine OH-bindungsorientierte Struktur des hydratisierten Elektrons hin [49, 51, 52]. Diese Forderung erfüllen auch H_3OW_{3m} -Cluster, bei denen die an das Elektron gebundenen Wassermoleküle mit einer OH-Bindung Richtung Elektron und der anderen OH-Bindung aus dem Cluster heraus zeigen.

In Abb. 4.3 sind neben der Geometrie auch die SOMOs gezeigt. Wie bereits früher diskutiert [14, 15], tritt mit zunehmender Clustergröße eine Ladungstrennung ein. Das $3s$ -Rydbergorbital entfernt sich dabei vom H_3O^+ -Kern in den H_3OW_{3m} Clustern. Das abgelöste Elektron bildet eine lokale Ladungsverteilung am anderen Ende des Clusters, die mit drei OH-Bindungen der obersten Wasserlage wechselwirkt. Diese Ladungstrennung wird durch die außergewöhnlich starke Wasserstoffbrückenbindung des H_3O^+ -Kations mit

drei Wassermolekülen initiiert.

Die Schwingungsmoden der Cluster gliedern sich in intermolekulare und intramolekulare Schwingungen. Bei den intramolekularen Schwingungen sind die Schwingungen des H_3O -Fragments und die der Wassermoleküle zu unterscheiden. Aufgrund der Clustersymmetrie sind alle Schwingungen entweder von A- oder E-Symmetrie. Für das H_3O -Fragment ergibt sich die symmetrische Streckschwingung, die symmetrische Biegeschwingung und die zweifach entartete asymmetrische Streck- bzw. Biegeschwingung. Bei den Wassermolekülen gibt es die HOH-Biegeschwingung und die OH-Streckschwingungen. Die OH-Streckschwingungen in der ersten Art von Wasserlagen entsprechen den bekannten symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen im Wassermolekül. Für die zweite Art von Wassermolekülen entstehen lokale OH-Streckschwingungen, die sich in wasserstoffverbrückte OH-Streckschwingungen und OH-Streckschwingungen der "baumelnden" OH-Bindungen unterteilen. Als Folge der dreifachen Symmetrie der Cluster, haben die Streck- und Biegemoden der Wassermoleküle nichtentartete A-Symmetrie oder zweifach entartete E-Symmetrie.

Wie bereits in früheren Berechnungen gezeigt, gibt die DFT/B3LYP-Methode recht genaue Schwingungsfrequenzen für Wassercluster [14, 162, 163]. Im folgenden werden daher nur die auf DFT/B3LYP-Niveau berechneten Frequenzen betrachtet. Die Frequenzen der intermolekularen Schwingungen sind in Tab. 4.1 und die der H_3O^+ -Einheit in Tab. 4.2 wiedergegeben. Man stellt hier fest, daß die Frequenz der symmetrischen Biegeschwin-

Tabelle 4.1: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der intermolekularen Moden der H_3OW_{3m} -Cluster, berechnet auf DFT/B3LYP-Niveau. A-Moden sind normal, E-Moden fett gedruckt.

Normalmode	H_3OW_3	H_3OW_6		H_3OW_9		
inter	57.49	75.91	356.71	46.58	262.94	567.26
	68.93	92.19	384.91	53.81	268.18	592.13
	108.46	102.71	477.36	58.73	288.33	613.12
	155.32	122.37	504.68	64.50	293.92	629.00
	281.75	138.12	581.64	78.63	296.05	652.02
	333.70	152.07	628.58	93.53	300.80	679.23
	392.42	192.73	640.79	116.05	321.95	745.32
	400.51	216.00	707.38	130.35	358.13	780.68
	457.02	299.79	792.68	157.13	387.18	857.07
	474.60	302.82	819.48	166.12	410.00	1020.76
	829.67	316.80	968.84	173.90	509.76	1042.96
	931.14	325.99	1062.32	175.02	528.49	1129.92

Tabelle 4.2: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von H_3O und H_3O -ähnlichen Schwingungsmoden in H_3OW_{3m} -Clustern, berechnet auf DFT/B3LYP-Niveau. A-Moden sind normal, E-Moden fett gedruckt.

Normalmode	H_3O	H_3OW_3	H_3OW_6	H_3OW_9
s. Biege	749.29	1426.42	1465.53	1407.93
a. Biege	1278.50	1765.25	1848.18	1751.71
a. Streck	2241.78	2590.42	2497.44	2509.44
s. Streck	2825.40	2896.05	2793.94	2767.20

gung der H_3O^+ -Einheit sich fast verdoppelt, wenn man von reinem H_3O zum H_3OW_3 -Cluster geht. Dies zeigt wie außergewöhnlich stark die Wasserstoffbrückenbindungen von H_3O^+ zu den Wassermolekülen der ersten Wasserlage sind. Durch weitere Addition von Wassermolekülen wird die Frequenz der symmetrischen Biegeschwingung der H_3O^+ -Einheit kaum mehr verändert. Die besondere Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen von H_3O^+ zu den Wassermolekülen wird auch in den asymmetrischen H_3O -Streck- und Biegeschwingungen sichtbar, wenn auch deutlich schwächer (Tab. 4.2). Die Frequenz der symmetrischen Streckschwingung wird allerdings leicht vermindert durch Anlagerung von Wassermolekülen.

In Tab. 4.3 sind die Frequenzen der intramolekularen Streck- und Biegeschwingungen der Wassermoleküle der H_3OW_{3m} -Cluster angegeben.

Jede dieser Moden besteht aus einer A- und einer E-Mode bedingt durch die Symmetrie des Clusters. Die H_3OW_{3m} -Cluster mit $m > 1$ zeigen sowohl symmetrische und asymmetrische OH-Streckschwingungen, als auch wasserstoffverbrückte und baumelnde OH-Streckschwingungen, da beide Arten von Wasserlagen in ihnen vorkommen. Besonders auffällig ist die Tatsache, daß mit wachsender Clustergröße die Frequenzen der OH-Streckschwingungen der wasserstoffverbrückten OH-Bindungen stark absinken. Dies zeigt die starke Wasserstoffbrückenbindung der wasserstoffverbrückten OH-Bindung zum Elektron bzw. zum nächsten Wassermolekül. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung wird, wie weiter oben erläutert, die OH-Bindung geschwächt, was zu einer Rotverschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz führt. Die Frequenzen der Biege- und der wasserstoffverbrückten OH-Streckschwingungen fallen in den Frequenzbereich der RR-Signale des experimentellen Spektrums des hydratisierten Elektrons.

Tabelle 4.3: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der intramolekularen Biege- und Streckschwingungen der Wassermoleküle in H_3OW_{3m} -Clustern, berechnet auf DFT/B3LYP-Niveau. Die Schwingungen sind gemäß den Wasserlagen (gezählt ab dem H_3O^+ -Teil) und gemäß der Art der Wasserstoffbrückenbindung (symmetrisch oder asymmetrisch) der Wassermoleküle geordnet. A-Moden sind normal, E-Moden fett gedruckt.

Normalmode	H_3OW_3	H_3OW_6	H_3OW_9
1. Lage Wassermoleküle			
Biege	1563.45 / 1578.13	1692.40 / 1711.90	1653.56 / 1672.68
s. Streck	-	3571.84 / 3590.71	-
a. Streck	-	3628.01 / 3606.24	-
H-verb. Streck	3472.81 / 3512.78	-	3025.74 / 3046.16
baum. Streck	3694.73 / 3696.12	-	3888.16 / 3888.38
2. Lage Wassermoleküle			
Biege	-	1571.7290 / 1540.19	1712.02 / 1726.02
s. Streck	-	-	3585.41 / 3601.48
a. Streck	-	-	3638.84 / 3613.85
H-verb. Streck	-	3275.6574 / 3305.50	-
baum. Streck	-	3740.5254 / 3738.48	-
3. Lage Wassermoleküle			
Biege	-	-	1567.55 / 1532.79
s. Streck	-	-	-
a. Streck	-	-	-
H-verb. Streck	-	-	3243.53 / 3260.17
baum. Streck	-	-	3737.34 / 3734.65

4.1.2 Das Absorptionsspektrum

In Abb. 4.4 sind die auf DFT/B3LYP-Niveau berechneten vertikalen Anregungsspektren von H_3OW_{3m} , $m = 0 - 3$, gegeben, die mit einer Gaußfunktion (Halbwertsbreite = 1.3 eV) umhüllt sind, um thermische Verbreiterungseffekte zu berücksichtigen. Alle Spektren geben eine einzige breite, asymmetrische Absorptionsbande.

Für reines H_3O (Abb. 4.4a) ergibt sich ein Absorptionsmaximum von 2.45 eV und eine Gesamthalbwertsbreite von 1.48 eV. Das Verhältnis der Breite auf der blauen Seite des Spektrums zur Breite auf der roten Seite des Spektrums gibt ein Maß für die Asymmetrie des Spektrums an. Für das Hydroniumradikal ergibt sich dieses Verhältnis zu 1.07. Addiert man die Oszillatorstärken der angeregten Zustände bis zu einer Anregungsenergie von 4 eV erhält man einen Wert von 0.72.

Abb. 4.4b zeigt das vertikale Anregungsspektrum des H_3OW_3 -Clusters. Im Vergleich zum Hydroniumradikal ergibt sich eine signifikante Rotverschiebung des Absorptionsmaximums (auf 1.48 eV), und das Spektrum verschmälert sich (Gesamthalbwertsbreite ist 1.33 eV). Die Asymmetrie des Spektrums ist fast identisch bei Komplexierung mit 3 Wassermolekülen, sie beträgt 1.09. Für die Summe der Oszillatorstärken bis 4 eV ergibt sich ein Wert von 0.90.

Das vertikale Anregungsspektrum für H_3OW_6 ist in Abb. 4.4c gegeben. Im Vergleich zum $m = 1$ Cluster ergibt sich nun eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums auf 1.81 eV. Das Spektrum hat für diesen Cluster eine Halbwertsbreite von 1.57 eV und ein Asymmetrieverhältnis von 1.18. Die Summe der Oszillatorstärken bis 4 eV beträgt dabei 0.81.

In Abb. 4.4d ist das vertikale Anregungsspektrum für den größten hier behandelten Cluster, H_3OW_9 , gegeben. Im Vergleich zu H_3OW_6 ist das Absorptionsmaximum kaum verändert bei 1.74 eV. Das Spektrum ist mit einer Gesamthalbwertsbreite von 1.58 eV deutlich verbreitert und mit einem Asymmetrieverhältnis von 1.29 deutlich asymmetrischer als für die kleineren Systeme mit $m = 0$ und 1. Die Summe der Oszillatorstärken ergibt sich hier zu 0.78.

Bei der Komplexierung des Hydroniumradikals mit drei Wassermolekülen kommt es also zunächst zu einer deutlichen Absenkung des Absorptionsmaximums und einer Verschmälerung des Spektrums. Durch weitere Anlagerung von Wassermolekülen erhöht sich das Absorptionsmaximum wieder bis auf einen Wert von ca. 1.7 eV und wird zunehmend asymmetrischer und breiter.

In Abb. 4.5 ist das experimentelle Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons gegeben [164]. Die breite, asymmetrische Absorptionsbande hat ein Absorptionsmaximum von 1.79 eV, eine Halbwertsbreite von 0.828

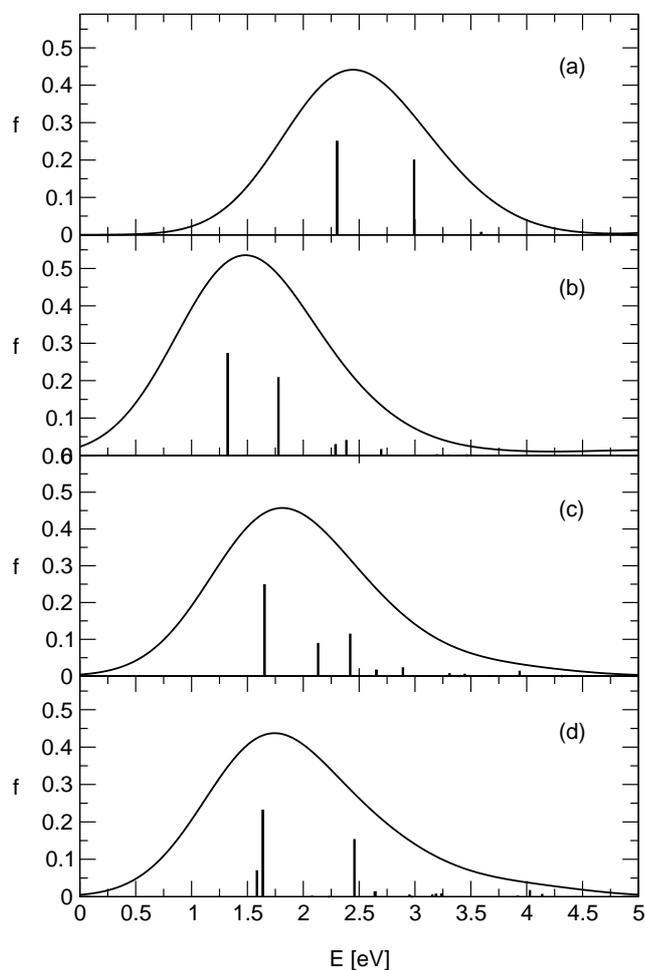


Abbildung 4.4: Vertikale Anregungsspektren der H_3OW_{3m} -Cluster berechnet auf DFT/B3LYP-Niveau: (a) $m = 0$, (b) $m = 1$, (c) $m = 2$, (d) $m = 3$.

eV, ein Asymmetrieverhältnis von 1.42 sowie eine Oszillatorstärke von 0.76.

Vergleicht man die vertikalen Anregungsspektren in Abb. 4.4 mit dem experimentellen Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser (Abb. 4.5), so fällt auf daß sich mit zunehmender Clustergröße das Absorptionsmaximum auf den Wert des experimentellen Absorptionsspektrums einpendelt. Die Asymmetrie des Spektrums für den größten hier betrachteten Cluster, H_3OW_9 , kommt schon recht nah an die Asymmetrie des experi-

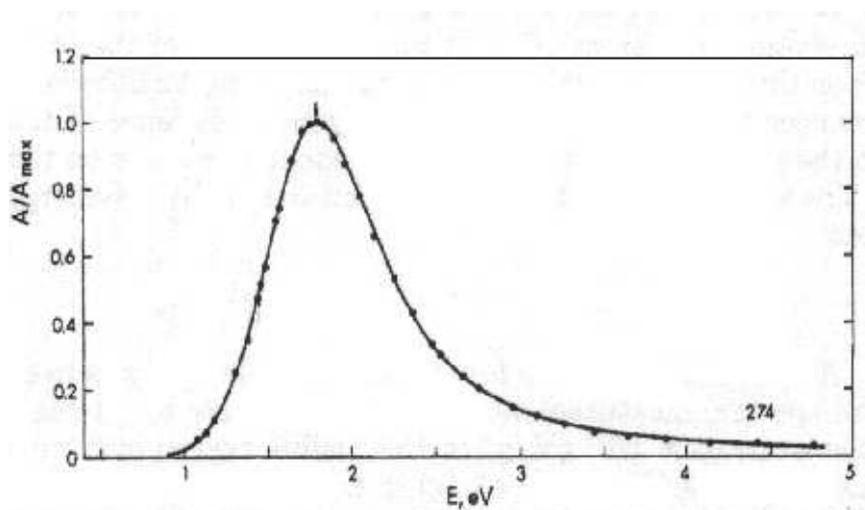


Abbildung 4.5: Experimentelles Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser, adaptiert von Ref. [164].

mentellen Spektrums heran, wenn auch das Spektrum deutlich zu breit ist. Die Summe der Oszillatorstärken bis 4 eV, also im Absorptionsbereich des hydratisierten Elektrons, stimmt jedoch gut mit dem experimentellen Wert überein.

Die hier gezeigten Absorptionsspektren der H_3OW_{3m} sind allerdings keine berechneten Absorptionsspektren, sondern lediglich mit einer Gaußfunktion umhüllte vertikale Anregungsspektren. Ein Vergleich mit dem experimentellen Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons ist daher rein qualitativ zu sehen.

Die Zustände mit den höchsten Oszillatorstärken entsprechen im Hydroxylradikal und im H_3OW_3 -Cluster den Zuständen der $s \rightarrow p$ -Anregung des ungepaarten Elektrons ($1^2\text{E}(3p_{x,y})$ - und $2^2\text{A}(3p_z)$ -Zustand). Bei Clustern mit mehr als 3 Wassermolekülen erhält noch ein weiterer ^2A -Zustand signifikante Oszillatorstärke. Der Vergleich von CASPT2-Energien und -Oszillatorstärken mit denen auf DFT/TDDFT-Niveau ergibt eine qualitativ gute Übereinstimmung, was die ausschließliche Verwendung der DFT/TDDFT-Methode für größere Cluster rechtfertigt.

Für die Berechnung der RR-Intensitäten der H_3OW_{3m} -Cluster wurden diese angeregten Zustände mit den größten Oszillatorstärken berücksichtigt.

4.1.3 Resonanz-Raman-Intensitäten

Für die Berechnung der RR-Intensitäten wurden, wie weiter oben erwähnt, die $1^2\text{E}(3p_{x,y})$ - und $2^2\text{A}(3p_z)$ -Zustände (H_3O , H_3OW_3) und ein weiterer 2^2A -Zustand (H_3OW_6 , H_3OW_9) und Schwingungen mit Frequenzen $1500 < \omega < 3500 \text{ cm}^{-1}$ zusätzlich zu den H_3O -Schwingungen berücksichtigt [165].

Die gemäß Gleichung 2.95 auf MP2/CASPT2 berechneten RR-Intensitäten sind in Tab. A.1 gegeben, die auf DFT/TDDFT-Niveau berechneten in Tab. A.2.

Entartete Biege- und Streckmoden (E-Symmetrie) können RR-Intensität durch Jahn-Teller-Aufspaltung eines 2^2E -Zustands erhalten. Für das Hydroniumradikal erhalten diese Moden noch signifikante Intensität. In den Wasserclustern jedoch, wird deren Intensität immer geringer, bis sie schließlich für die $m = 2$ und $m = 3$ Cluster nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Daher wurden diese Moden für H_3OW_6 und H_3OW_9 nicht mehr bei der Berechnung des RR-Spektrums berücksichtigt. Es wird somit offensichtlich, daß nur totalsymmetrische Moden signifikant zu den RR-Spektren der H_3OW_{3m} -Cluster beitragen.

Abb. 4.6 zeigt die basierend auf den MP2/CASPT2-RR-Intensitäten simulierten Spektren für H_3OW_{3m} , $m = 0 - 2$. Die in Abb. 4.7 gezeigten simulierten RR-Spektren für H_3OW_{3m} , $m = 0 - 3$, basieren auf DFT/TDDFT RR-Intensitäten.

Um diese Spektren zu erhalten, wurden die berechneten RR-Intensitäten mit einer Gaußfunktion umhüllt, deren Halbwertsbreite 19.4 meV für Frequenzen unter 2250 cm^{-1} und 46.5 meV für Frequenzen über 2250 cm^{-1} betrug. Die Unterscheidung der Halbwertsbreiten trägt der Tatsache Rechnung, daß in wasserstoffverbrückten Systemen OH-Streckschwingungen signifikant größere Linienbreiten haben als Biegemoden. Die Gaußfunktionen sollen hier thermische Effekte auf qualitative Art widerspiegeln. Die Intensität des höchsten Signals wurde auf eins normiert für jedes Spektrum.

Aus Abb. 4.6 und Abb. 4.7 geht hervor, daß die Spektren für RR-Intensitäten aus MP2/CASPT2-Rechnungen qualitativ gut übereinstimmen mit den Spektren basierend auf DFT/TDDFT-Intensitäten. Daher wird im folgenden nur auf die RR-Spektren auf DFT/TDDFT-Niveau eingegangen, da damit alle Cluster behandelt werden konnten.

In Abb. 4.7a ist das simulierte RR-Spektrum des Hydroniumradikals gegeben. Die höchsten Intensitäten ergeben sich hier für die symmetrische Biege-, die asymmetrische und die symmetrische Streckschwingung.

Durch Komplexierung mit drei Wassermolekülen ergibt sich das in Abb. 4.7b gezeigte simulierte Spektrum von H_3OW_3 . Wie im RR-Spektrum des Hydroniumradikals zeigt die symmetrische Biegeschwingung des H_3O -Teils

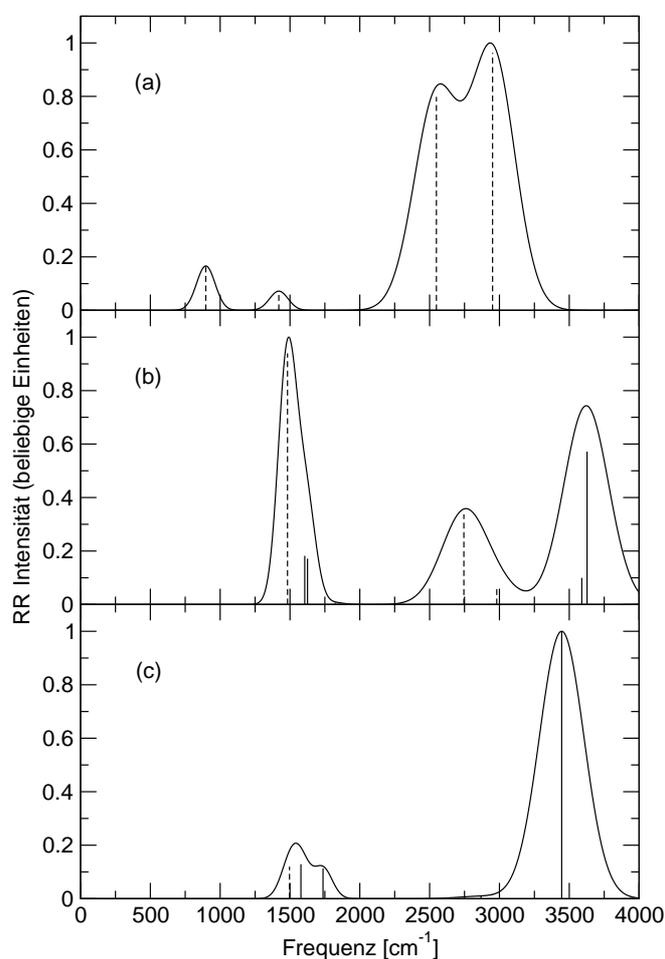


Abbildung 4.6: Simulierte RR-Spektren der H_3OW_{3m} Cluster: (a) $m = 0$, (b) $m = 1$, (c) $m = 2$, berechnet auf MP2/CASPT2-Niveau.

signifikante Intensität. Die weiteren H_3O -Schwingungen, die für das Hydroniumradikal starke Intensität im RR-Spektrum zeigten, haben im RR-Spektrum von H_3OW_3 kaum mehr Intensität. Dafür ergibt sich ein starkes Signal für die OH-Streckschwingung der wasserstoffverbrückten OH-Bindungen, die direkt zur Elektronenwolke des ungepaarten Elektrons zeigen. Auch die Biegeschwingungen der Wassermoleküle im Cluster weisen Intensitäten auf.

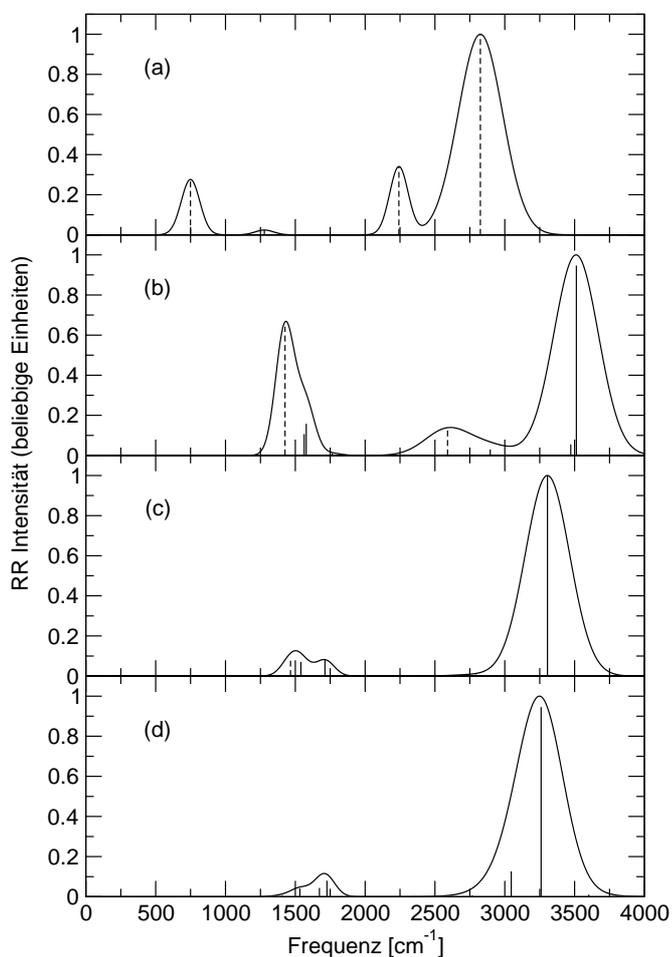


Abbildung 4.7: Simulierte RR-Spektren der H_3OW_{3m} Cluster: (a) $m = 0$, (b) $m = 1$, (c) $m = 2$, (d) $m = 3$, berechnet auf DFT/TDDFT-Niveau.

Abb. 4.7c zeigt das simulierte RR-Spektrum von H_3OW_6 . Im Vergleich zu den simulierten RR-Spektren von H_3O und H_3OW_3 zeigen die Schwingungen des H_3O -Teils keine signifikanten Intensitäten mehr. Nur die Biegeschwingungen der Wassermoleküle und besonders die OH-Streckschwingungen der wasserstoffverbrückten OH-Bindungen in der obersten Wasserlage, nahe dem ungepaarten Elektron, zeigen höhere Intensitäten.

Das simulierte RR-Spektrum des größten hier behandelten Clusters,

H_3OW_9 , ist in Abb. 4.7d wiedergegeben. Wie im Spektrum für H_3OW_6 weisen die Schwingungen des H_3O -Teils keine bemerkenswerten Intensitäten mehr auf. Die höchste Intensität kommt hier, wie für den H_3OW_6 -Cluster, aus den OH-Streckschwingungen wasserstoffverbrückter OH-Bindungen der untersten (am H_3O -Teil gelegenen) und der obersten (am ungepaarten Elektron gelegenen) Wasserlagen. Auch die Biegemoden der Wassermoleküle weisen signifikante Intensitäten im Bereich $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Insgesamt kann man feststellen, daß mit zunehmender Clustergröße die Schwingungen des H_3O -Teils immer weniger Intensität erhalten. Die RR-Spektren konvergieren rasch gegen ein Spektrum, dessen höchste Intensitäten von den OH-Streckschwingungen der wasserstoffverbrückten OH-Bindungen und den Wasserbiegeschwingungen herrühren. Man kann feststellen, daß die Streckschwingungen der OH-Bindungen, die direkt in die Elektronenwolke des ungepaarten Elektrons zeigen, die höchsten Intensitäten aufweisen.

In Abb. 4.8 ist das experimentelle RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons gezeigt, daß von Tauber und Mathies gemessen wurde [48]. Die signifi-

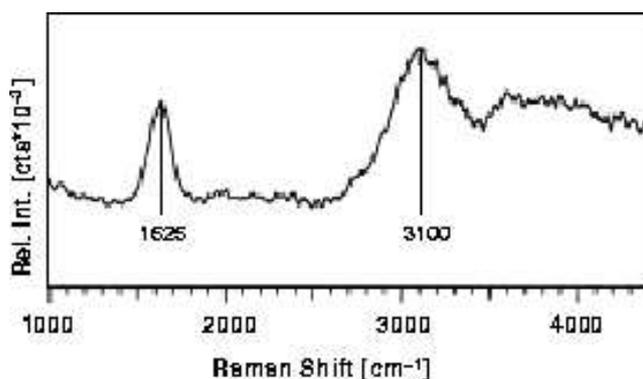


Abbildung 4.8: Experimentelles RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser, adaptiert von Ref.[48].

kantesten Intensitäten ergeben sich bei 1625 und 3100 cm^{-1} , wobei der Peak bei 3100 cm^{-1} besonders verbreitert ist. Der Peak niedrigster Frequenz rührt von Biegeschwingungen der Wassermoleküle und der Peak bei 3100 cm^{-1} von deren Streckschwingungen her.

Vergleicht man dieses experimentelle RR-Spektrum mit den simulierten Spektren der H_3OW_{3m} -Cluster, so fällt auf, daß mit wachsender Clustergröße die simulierten Spektren der Cluster gegen das experimentelle RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons konvergieren. Das Hydroniumradikal bzw. der H_3O -Teil der Cluster spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Am wichtigsten für das RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser sind daher die

Streckschwingungen der zur Elektronenwolke zeigenden OH-Bindungen und die Biegeschwingungen der Wassermoleküle. Obwohl die simulierten Spektren mit wachsender Clustergröße gegen das experimentelle RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons konvergieren, muß man dennoch feststellen, daß die Intensität des Peaks bei ca. 1650 cm^{-1} deutlich zu niedrig ist im Vergleich zur Intensität des OH-Streckschwingungspeaks. Da es sich aber hier um mit einer Gaußfunktion verbreiterte genäherte Intensitäten handelt, ist die qualitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum sehr gut.

Aus den berechneten Gradienten kann man noch die effektiven dimensionslosen Verschiebungen

$$\Delta_i = - \left(\sum_k f_k \kappa_i^{(k)} \right) / \omega_i \quad (4.1)$$

der Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustands berechnen. Diese Verschiebung bzw. der Huang-Rhys-Faktor

$$S = \frac{\Delta^2}{2} \quad (4.2)$$

stimmt für die OH-Streckschwingung höchster Intensität hervorragend mit dem experimentellen Wert von Tauber *et al.* [48] überein. Auch für die Wasser-Biegeschwingung ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Obwohl sich das Vorzeichen der Verschiebung nicht aus den experimentellen Daten von Tauber *et al.* ableiten läßt, halten sie eine negative Verschiebung, wie sie für den H_3OW_9 Cluster für die Wasser-Biege- und OH-Streckmoden mit der höchsten Intensität gefunden wurden, für plausibler.

Die gewonnenen Erkenntnisse legen daher nahe, daß Hydroniumwassercluster als Modellsysteme endlicher Größe für das solvatisierte Elektron in Wasser dienen können.

4.2 Struktur und Spektroskopie der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster

4.2.1 Geometrien und Normalmoden

CH_3OH_2 ist wie H_3O ein Rydberg-Radikal. Analog zum Hydroniumradikal ist CH_3OH_2 thermodynamisch instabil.

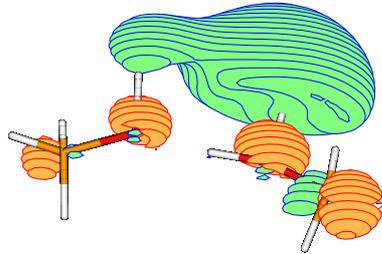
Für das CH_3OH_2 -Radikal ergibt sich auf der Potentialenergiefläche ein flaches Minimum, das durch eine auf MP2-Niveau berechnete Barriere von nur 1.48 kcal/mol von den Zerfallsprodukten CH_3 und H_2O getrennt ist. Auf DFT/B3LYP-Niveau jedoch zerfällt das Radikal barriereelos in CH_3 und H_2O . Die Barriere bezüglich eines Zerfalls in CH_3OH und H ist hier mit 1.60 kcal/mol etwas höher als für den Zerfall in CH_3 und H_2O . Im Vergleich zum Hydroniumradikal ist das CH_3OH_2 -Radikal also deutlich instabiler. Die Höhe der Barriere bezüglich des Zerfalls in H_2O und H für das Hydroniumradikal ist 3.37 kcal/mol auf MP2-Niveau, was etwa doppelt so hoch wie die Zerfallsbarriere für das CH_3OH_2 -Radikal ist.

Da das Minimum für CH_3OH_2 auf der Potentialenergiefläche somit sehr flach ist, ist die harmonische Näherung hier nicht anwendbar. Die Berechnung von Schwingungsenergieniveaus und Wellenfunktionen für multidimensionale anharmonische Potentialflächen geht allerdings über das Ziel dieser Arbeit hinaus. Das CH_3OH_2 -Radikal wird daher bei der Berechnung der RR-Intensitäten nicht berücksichtigt. Es werden also nur die $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster mit $n = 1 - 3$ behandelt.

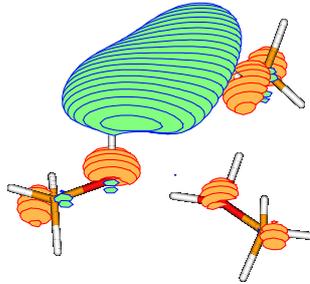
Die auf DFT/B3LYP-Niveau berechneten Geometrien und einfach besetzten Molekülorbitale der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster, $n = 1 - 3$, sind in Abb. 4.9 gegeben. Man erkennt, daß das CH_3OH_2 im $n = 2$ und $n = 3$ Cluster zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei weiteren Methanolmolekülen bildet, die den Cluster stabilisieren. Das CH_3OH_2 -Radikal fungiert dabei als Protondonor. Es wird weiterhin offensichtlich, daß, analog zu den Hydroniumwasserclustern, eine Ladungstrennung zwischen dem CH_3OH_2^+ und dem ungepaarten Elektron eintritt, da sich dieses mit zunehmender Clustergröße vom CH_3OH_2^+ -Kern ablöst (siehe Abb. 4.9(b) und 4.9(c)).

Bei den Normalmoden der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ Cluster sind intermolekulare und intramolekulare Moden zu unterscheiden. Die intramolekularen Moden können von der CH_3OH_2 -Einheit oder den Methanolmolekülen stammen. Innerhalb der Methanolmoleküle gibt es die Schwingungen der OH-Gruppe, der CH_3 -Gruppe und die CO-Streckschwingung. Die Schwingungen der OH-Gruppe gliedern sich in die OH-Streckschwingung, die OH-Biegemode in der Ebene und die OH-Torsionsmode. Betrachtet man die CH_3 -Gruppe iso-

(a)



(b)



(c)

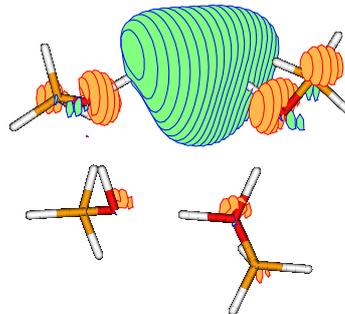


Abbildung 4.9: Gleichgewichtsgeometrien der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ Cluster. Das einfach besetzte Orbital ist ebenfalls gezeigt (Elektronendichteschnitt 0.04). (a) zeigt die Geometrie und das SOMO des $n = 1$ Clusters, (b) des $n = 2$ Clusters und (c) des $n = 3$ Clusters

liert, kann man die Schwingungen gemäß der vorhandenen C_s -Symmetrie in a' - und a'' -Moden unterteilen. Dabei erhält man die CH_3 -Kippmode (CH_3

rocking), die symmetrische (a') Streck- und Biegeschwingung und die a' und a'' asymmetrischen Streck- und Biegeschwingungen. Für die CH_3OH_2 -Einheit ergeben sich analoge Schwingungen der CH_3 -Gruppe. Der HOH-Einheit sind die HOH-Torsionsschwingung, OH-Biegemoden und HOH symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen sowie die HOH-Biegemode zuzuordnen. Diese Einteilung der Normalmoden kann jedoch nicht in allen Fällen eindeutig erfolgen, da unterschiedliche Moden in den Clustern auch mischen. Die Unterteilung erfolgte gemäß dem Hauptcharakter der Moden.

Die Schwingungsfrequenzen können den Tabellen 4.4 bis 4.6 entnommen werden.

Tabelle 4.4: Intermolekulare Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Clustern ($n = 1 - 3$), berechnet auf DFT/B3LYP(VWN5)-Niveau.

Normalmode	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}$	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_3$
inter	62.79	39.38	34.40
	92.71	73.79	53.30
	102.26	79.45	60.35
	133.27	91.43	75.76
	148.14	95.99	81.00
	263.12	111.97	90.47
	-	124.00	98.30
	-	130.29	99.18
	-	158.24	104.10
	-	169.74	108.98
	-	289.32	123.47
	-	385.04	126.92
	-	-	139.49
	-	-	158.78
	-	-	174.85
	-	-	228.00
	-	-	337.67
	-	-	409.34

Es fällt auf, daß mit zunehmender Clustergröße die Frequenz der OH- und HOH-Streckschwingungen stark abnimmt. Bei den CO-Streckschwingungen und den HOH-Biegemoden kann eine leichte Verschiebung zu höheren Frequenzen für größer werdende Cluster beobachtet werden. Die anderen Schwingungsfrequenzen, besonders die der CH_3 -Einheit, erfahren keine größeren

Tabelle 4.5: Schwingungsfrequenzen der OH-/ HOH-Gruppen (in cm⁻¹) von CH₃OH₂M_n-Clustern ($n = 1 - 3$), berechnet auf DFT/B3LYP(VWN5)-Niveau. Frequenzen in normaler Schrift gehören zu CH₃OH-Schwingungen, fettgedruckte zu CH₃OH₂-Schwingungen und kursiv gedruckte zu Schwingungen von beiden.

Normalmode	CH ₃ OH ₂ M	CH ₃ OH ₂ M ₂	CH ₃ OH ₂ M ₃
OH Torsion	<i>427.64</i>	506.67	521.35
	<i>604.64</i>	564.71	548.58
	-	-	<i>989.72</i>
HOH Torsion	-	1209.90	1256.79
CO Streck	804.26	932.28	<i>940.28</i>
	946.96	<i>970.62</i>	<i>1007.42</i>
	984.72	<i>999.09</i>	<i>1025.92</i>
OH-Biege in der Ebene	1063.47	1041.56	1031.63
	<i>1310.34</i>	1062.92	1057.44
	<i>1349.74</i>	1312.11	1109.24
	-	1355.40	<i>1128.52</i>
	-	1386.18	<i>1311.40</i>
	-	1401.09	<i>1357.50</i>
	-	-	<i>1370.22</i>
	-	-	1430.01
-	-	1444.13	
-	-	1527.78	
HOH Biege	1575.02	1740.43	1729.31
HOH a. Streck	1902.20	1811.03	1648.88
HOH s. Streck	2457.20	2180.05	2078.58
OH Streck	3468.34	3147.66	2859.09
	-	3178.13	2960.13
	-	-	3231.17

Veränderungen bei zunehmender Komplexierung von CH₃OH₂ mit Methanolmolekülen.

Vergleicht man die Schwingungsfrequenzen des größten Clusters mit den Frequenzen der entsprechenden Schwingungen in Methanol in der Gasphase [166], erkennt man, daß die Frequenzen der OH-Streckschwingungen im Cluster um bis zu 600 cm⁻¹ niedriger sind. Auch die Frequenzen der OH-Biegemoden sind im Cluster zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Außer den CH₃-Streckschwingungen, die im Cluster leicht höhere Frequen-

Tabelle 4.6: Schwingungsfrequenzen der CH₃-Gruppen (in cm⁻¹) der CH₃OH₂M_n-Cluster ($n = 1 - 3$), berechnet auf DFT/B3LYP(VWN5)-Niveau. Frequenzen in normaler Schrift gehören zu CH₃OH-Schwingungen, fettgedruckte zu CH₃OH₂-Schwingungen und kursiv gedruckte zu Schwingungen von beiden.

Normalmode	CH ₃ OH ₂ M	CH ₃ OH ₂ M ₂	CH ₃ OH ₂ M ₃
CH ₃ Kipp	1120.79	1130.04	<i>1135.25</i>
	1158.61	1153.12	1157.88
	<i>1170.22</i>	1157.62	1166.69
	-	<i>1166.10</i>	1169.85
	-	-	1180.24
s. Biege	1383.19	<i>1432.98</i>	<i>1448.05</i>
	1448.58	1449.95	1456.86
	-	<i>1451.28</i>	1475.40
a. Biege a'' (CH ₃ Deformation)	1473.15	1487.00	1484.76
	1491.71	1487.22	1489.53
	-	1498.43	1491.55
a. Biege a' (CH ₃ Deformation)	1484.06	1490.84	<i>1494.68</i>
	1501.79	1503.00	<i>1497.80</i>
	-	1503.58	1499.56
	-	-	1503.83
	-	-	1507.37
s. Streck	3051.77	3043.09	3026.35
	3080.24	3045.21	3045.47
	-	3067.32	3048.21
	-	-	3061.74
a. Streck a''	3132.62	3126.81	3095.84
	3179.63	3127.00	3113.61
	-	3159.11	3126.14
	-	-	3172.42
a. Streck a'	3166.27	3160.64	3138.72
	3207.57	3161.42	3140.46
	-	3179.59	3150.01
	-	-	3159.8305

zen haben, entsprechen die übrigen Schwingungsfrequenzen weitestgehend denen in gasförmigem Methanol. Dies zeigt, daß insbesondere die OH-Schwingungsfrequenzen durch die Wasserstoffbrückenbindungen stark beeinflusst werden.

4.2.2 Das Absorptionsspektrum

Die vertikalen Anregungsspektren der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$, $n = 1 - 3$, Cluster bis 5 eV sind in Abb. 4.10 wiedergegeben. Dabei sind die vertikalen Anregungsenergien gegen die Oszillatorstärke des jeweiligen Zustands aufgetragen. Das daraus resultierende Strichspektrum wurde dann mit einer Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 1.3 eV umhüllt, um Franck-Condon- und thermischen Verbreiterungseffekten qualitativ Rechnung zu tragen.

Teil (a) in Abb. 4.10 zeigt das vertikale Anregungsspektrum von $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}$. Das Spektrum besteht aus einer breiten, asymmetrischen Bande, deren Maximum bei 1.76 eV liegt. Die Halbwertsbreite beträgt 2.44 eV und das Asymmetrieverhältnis (Breite auf der blauen Seite des Spektrums/Breite auf der roten Seite) 1.51. Die Summe der Oszillatorstärken für die vertikalen Anregungen beträgt in diesem Bereich 0.88.

In Teil (b) von 4.10 ist das vertikale Anregungsspektrum des $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$ -Clusters abgebildet. Auch hier ergibt sich die breite, asymmetrische Bande mit einem Absorptionsmaximum von 1.71 eV und einer Halbwertsbreite von 1.96 eV. Mit einem Asymmetrieverhältnis von 1.35 ist diese Bande leicht weniger asymmetrisch als die Absorptionsbande des kleineren Clusters. Die Summe der Oszillatorstärken ergibt sich hier zu 0.91.

Abb. 4.10c zeigt das entsprechende vertikale Absorptionsspektrum für den größten Cluster, $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_3$. Die Absorptionsbande hat hier ihr Maximum bei 1.72 eV mit einer Halbwertsbreite von 1.69 eV und einem Asymmetrieverhältnis von 1.7. Sie ist somit deutlich schmaler und asymmetrischer als die der kleineren Cluster. Das Absorptionsmaximum bleibt für alle Cluster weitestgehend unverändert. Auch die Summe der Oszillatorstärken, die für den größten Cluster 0.84 beträgt, erfährt nur eine leichte Veränderung für unterschiedliche Clustergrößen.

Das experimentelle Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol ist in Abb. 4.11 gezeigt. Wie für Absorptionsspektren solvatisierter Elektronen typisch, besteht auch hier das Spektrum aus einer breiten und asymmetrischen Bande. Das Absorptionsmaximum liegt bei 1.95 eV, die Halbwertsbreite bei 1.37 eV und die Oszillatorstärke bei 0.69. Das Asymmetrieverhältnis von 1.98 [17] zeigt deutlich, daß das Spektrum zu höheren Energien hin ausläuft (*high-frequency tail*).

Vergleicht man das vertikale Anregungsspektrum des größten Clusters mit dem experimentellen Absorptionsspektrum fällt auf, daß beide Spektren ähnliche Form haben. Das Maximum des Cluster-Spektrums ist um ca. 0.2 eV zu niedrig, und das Spektrum insgesamt ist zu breit. Der sogenannte *high-frequency tail* wird aber im Gegensatz dazu gut wiedergegeben. Das Absorptionsmaximum sollte sich aber noch weiter zu höheren Energien hin

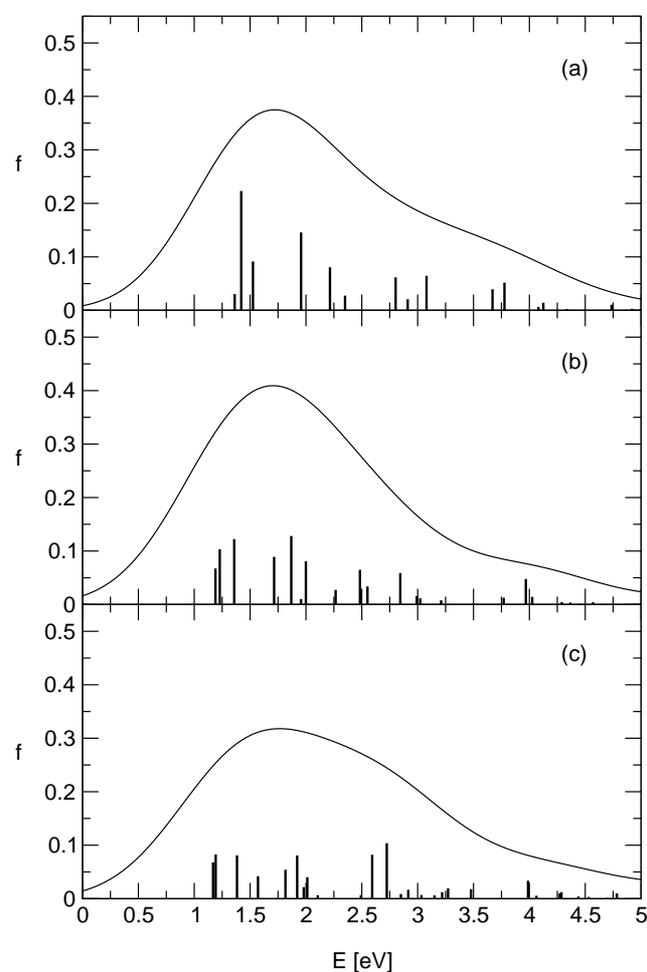


Abbildung 4.10: Vertikales Anregungsspektrum der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster ((a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 3$), berechnet auf TDDFT/B3LYP(VWN5)-Niveau und gefaltet mit einer Gaußfunktion (FWHM = 1.3 eV).

entwickeln, wenn das Elektron, das in diesen Clustern noch an der Clusteroberfläche lokalisiert ist, vollständig von Methanolküen umhüllt wird, da es dann zu einer Kontraktion der Elektronenladungsverteilung kommt.

In den Moleküldynamiksimulationen, die auf dem *Cavity*-Modell basieren, erhalten nur die Übergänge zu den niedrigsten p -Zuständen Intensität. Das

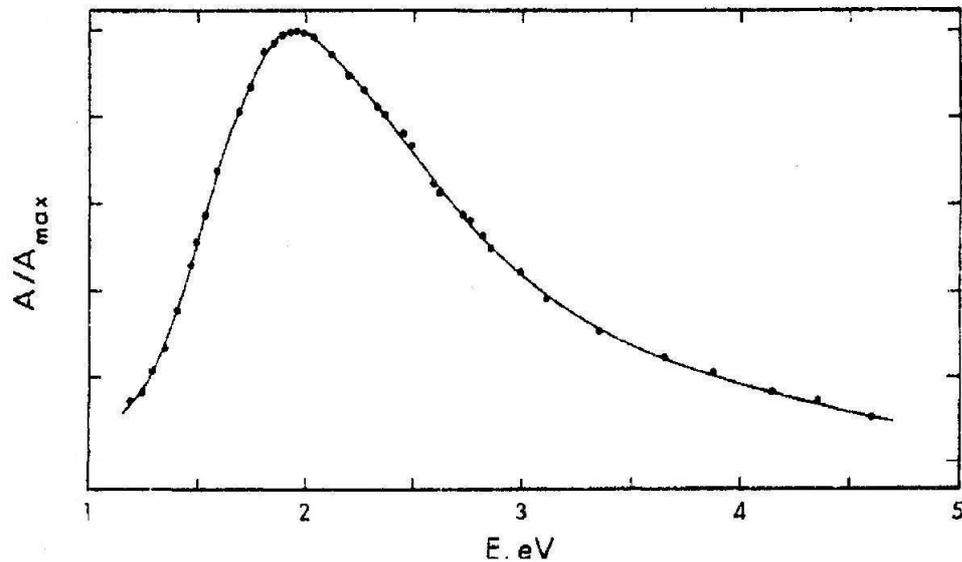


Abbildung 4.11: Experimentelles Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol, gemessen bei 27°C und 1 bar, adaptiert von Ref. [17].

resultierende Absorptionsspektrum ist daher zu schmal (die Breite beträgt 1.07 eV) und das Absorptionsmaximum liegt ca. 0.2 eV zu niedrig. Die alleinige Berücksichtigung der drei niedrigsten Anregungen kann offensichtlich das optische Absorptionsspektrum nicht ausreichend erklären. Insbesondere der Ausläufer zu höheren Energien, also die Asymmetrie, kann mit diesem Modell nicht reproduziert werden.

Die hier wiedergegebenen Absorptionsspektren sind aber keineswegs berechnete Spektren. Es handelt sich lediglich um vertikale Anregungsspektren, die mit einer Gaußverbreiterungsfunktion umhüllt wurden. Dies ist selbstverständlich eine grobe Näherung. Dennoch kann das experimentelle Absorptionsspektrum zumindest qualitativ reproduziert werden. Die auf das *Cavity*-Modell bezogenen Simulationen können mit der alleinigen Berücksichtigung der $s \rightarrow p$ -Anregung der chemischen Komplexität des experimentellen Absorptionsspektrums nicht in gleichem Maße Rechnung tragen wie das Radikal-Cluster-Modell.

4.2.3 Resonanz-Raman-Intensitäten

Für die Berechnung der RR-Intensitäten wurden alle angeregten Zustände im Bereich 1 - 4 eV (dem Absorptionsbereich des solvatisierten Elektrons in Methanol), die eine Oszillatorstärke von mindestens 5 % der Oszillatorstärke der Absorptionsbande des experimentellen Absorptionsspektrums des solvatisierten Elektrons in Methanol zeigen, berücksichtigt. Die Intensitäten wurden dabei für alle Schwingungsmoden berechnet [167]. Die berechneten RR-Intensitäten sind in Tab. A.3 bis A.5 wiedergegeben. Um die simulierten RR-Spektren zu erhalten, wurden die berechneten Strichspektren wiederum mit einer Gaußfunktion umhüllt, die für Frequenzen bis 2000 cm^{-1} eine Halbwertsbreite von 180 cm^{-1} und für Frequenzen über 2000 cm^{-1} eine Halbwertsbreite von 571 cm^{-1} hatte.

Für die simulierten RR-Spektren der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$, $n = 1 - 3$, Cluster in Abb. 4.12 wurde der jeweils höchste Peak im Spektrum auf eins normiert. Abb. 4.12a zeigt dabei das simulierte RR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}$. Die OH-Torsions-, die CO-Streck-, die OH-Biege-, die HOH-Biege-, die HOH asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen sind in diesem Spektrum ausgezeichnet. Die OH-Streckschwingung erhält hier vergleichsweise geringe Intensität

Im simulierten RR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$ -Clusters hingegen, erhält die OH-Streckschwingung die höchste Intensität. Auch die OH-Torsionsschwingung ist wie im kleineren Cluster verstärkt. Im Bereich zwischen 750 und 1800 cm^{-1} erscheinen drei Peaks, die hauptsächlich von der CO-Streck-, der OH-Biege- und der HOH-Biegeschwingung herrühren. Im Vergleich zum $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}$ -Cluster erscheint die HOH symmetrische Streckschwingung mit deutlich verminderter Intensität. Der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$ -Cluster hat nahezu C_s -Symmetrie. Daher verschwinden die Intensitäten für Schwingungsmoden, die in C_s A'' -Symmetrie hätten in diesem Spektrum fast. Ein Peak z.B. für die HOH asymmetrische Streckschwingung, wie er im Spektrum des kleineren Clusters zu bemerken war, kann daher nicht beobachtet werden.

In Abb. 4.12c ist das simulierte RR-Spektrum des größten hier behandelten Clusters ($\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_3$) abgebildet. Ein Peak, der hauptsächlich von einer intermolekularen Schwingungsmoden und in geringerem Maße von der OH-Torsionsmoden herrührt, erhält nun bei ca. 400 cm^{-1} verstärkte Intensität. In den Spektren der kleineren Cluster resultierte dieser Peak allein aus der OH-Torsionsschwingung. Im Bereich von 750 bis 1800 cm^{-1} ergeben sich wieder die drei Peaks, die schon im Spektrum des $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$ -Clusters beobachtet werden konnten. Der erste und der zweite der drei Peaks kann wieder der CO-Streckschwingung und der OH-Biegemode zugeordnet wer-

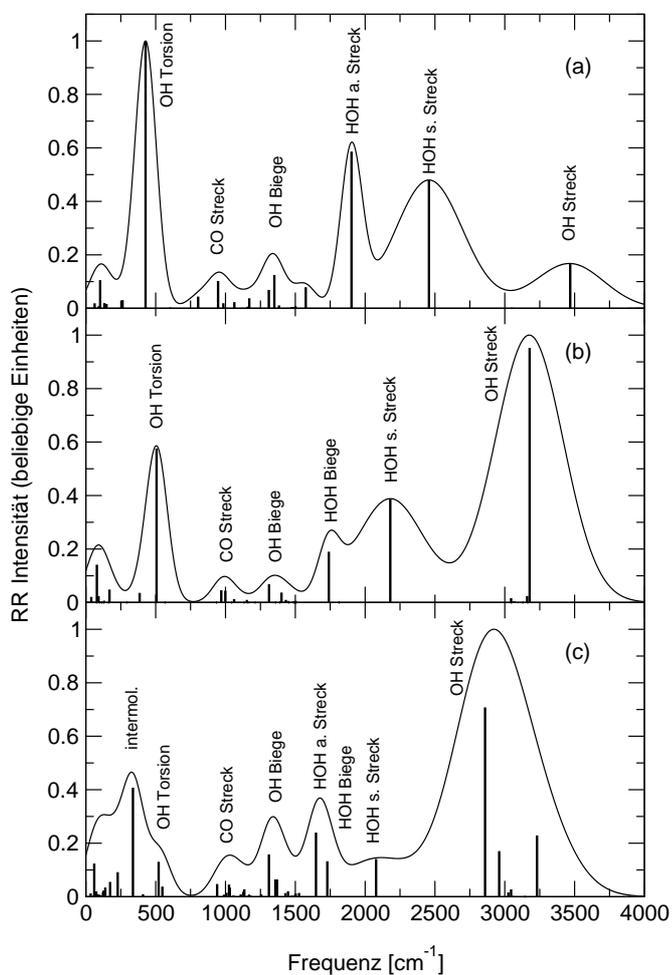


Abbildung 4.12: Simuliertes RR-Spektrum der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster mit (a) $n = 1$, (b) $n = 2$ und (c) $n = 3$ aus berechneten RR-Intensitäten auf DFT/B3LYP-Niveau.

den, wohingegen der dritte Peak aus der HOH antisymmetrischen Streck- und der HOH-Biegemode resultiert. Der Peak für die HOH symmetrische Streckschwingung hingegen ist im Vergleich zu den RR-Spektren der kleineren Cluster fast verschwunden. Die OH-Streckschwingung ergibt wie im RR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$ den höchsten Peak. Die CH_3 -Schwingungen

bleiben in allen Clusterspektren ohne signifikante Intensitäten.

Das experimentelle RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol ist in Abb. 4.13 gegeben. Der Peak niedrigster Energie liegt bei

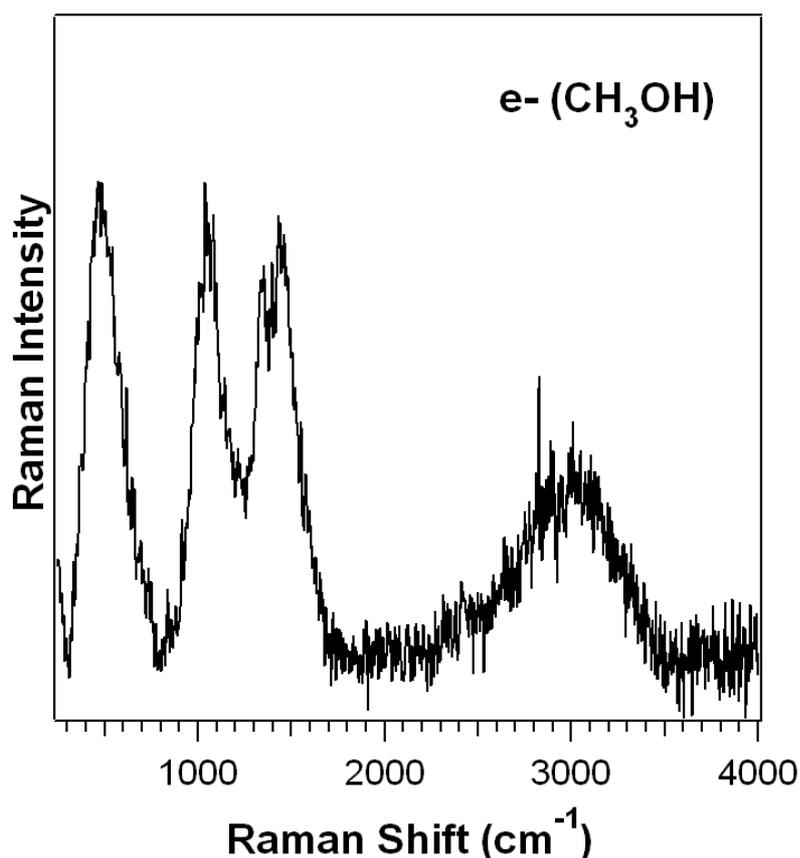


Abbildung 4.13: Experimentelles RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol mit freundlicher Erlaubnis von Mathies *et al.*

ca. 500 cm^{-1} und wurde mit der OH-Torsionsmode identifiziert. Im Bereich von 800 bis 1800 cm^{-1} folgen drei weitere Peaks mit ähnlicher Intensität wie der OH-Torsionspeak, die der CO-Streck-, der OH-Biege- und der CH_3 -Deformationsschwingung (CH_3 -Biegeschwingungen) zugeschrieben wurden [101]. Bei ca. 3000 cm^{-1} befindet sich der breite Peak der OH-Streckschwingung. Die OH-Schwingungen erfahren in diesem RR-Spektrum eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu flüssigem Methanol [166], was die starke Wechselwirkung der OH-Gruppen mit dem Über-

schußelektron widerspiegelt.

Vergleicht man die simulierten Cluster-Spektren mit dem experimentellen Spektrum, stellt man fest, daß sich das Spektrum des kleinsten Clusters, $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}$, vom experimentellen Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol deutlich unterscheidet. Bei ca. 2500 cm^{-1} , wo sich im Cluster-Spektrum der Peak der HOH symmetrischen Streckschwingung ergibt, befindet sich kein Peak im experimentellen Spektrum. Auch die Intensität des Peaks für die OH-Streckschwingung ist zu niedrig. Im Bereich zwischen 800 und 2000 cm^{-1} sind im simulierten RR-Spektrum des Clusters zwar drei Peaks zu beobachten, aber deren Intensität ist weder untereinander ähnlich, noch entspricht sie der Intensität des Peaks bei ca. 500 cm^{-1} .

Das simulierte RR-Spektrum des $n = 2$ Clusters stimmt deutlich besser mit dem experimentellen Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol überein. Der OH-Streckschwingungspeak hat hier deutlich höhere Intensität und im Bereich von 800 bis 1800 cm^{-1} sind drei Peaks ähnlicher Intensität zu erkennen. Die ersten beiden der drei Signale können, analog zum experimentellen Spektrum, mit der CO-Streck- und der OH-Biegeschwingung identifiziert werden. Der dritte Peak rührt im Clusterspektrum von der HOH asymmetrischen Streck- und der HOH-Biegemode her, im Gegensatz zum experimentellen Spektrum, wo er der CH_3 -Deformationsschwingung zugeschrieben wird. Auch im simulierten RR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_2$ ist bei ca. 2200 cm^{-1} das Signal für die HOH symmetrische Streckschwingung zu erkennen, das im experimentellen Spektrum kein Pendant hat. Allerdings erscheint das entsprechende Signal hier schon mit deutlich verringerter Intensität im Vergleich zum RR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}$ -Clusters.

Für das simulierte RR-Spektrum des größten Clusters mit $n = 3$ ergibt sich wiederum eine deutlich verbesserte Übereinstimmung mit dem experimentellen RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol. Unterschiede zwischen beiden Spektren ergeben sich hier aus der Identifizierung der Signale. Der erste Peak bei ca. 400 cm^{-1} rührt im Clusterspektrum nicht ausschließlich von der OH-Torsionsmode her, wie im experimentellen Spektrum, sondern primär von einer intermolekularen Schwingung.

Im Clusterspektrum wird der Peak bei 1650 cm^{-1} hauptsächlich der HOH asymmetrischen Streckschwingung zugeordnet. Vergleicht man die Schwingungsfrequenzen dieser Mode für die betrachteten Cluster, so fällt auf, daß diese mit steigender Clustergröße sinken und sich 1500 cm^{-1} annähern. Im Clustermodell wird der Peak, der sich im experimentellen Spektrum bei 1500 cm^{-1} befindet, daher der HOH asymmetrischen Streckschwingung zugeordnet. Im Gegensatz dazu wird dieser Peak im Experiment mit der CH_3 -Deformationsschwingung assoziiert. Da alle CH_3 -Schwingungen in den Clusterspektren nur sehr geringe Intensität erhalten, kann der im experimen-

tellen Spektrum als CH_3 -Deformationsschwingung bezeichnete Peak im Clusterspektrum nicht reproduziert werden. Der Peak der HOH symmetrischen Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} , der im experimentellen Spektrum nicht vorhanden ist, ist hier fast verschwunden.

Im experimentellen RR-Spektrum haben der OH-Torsionspeak und die drei Signale bei 800 bis 1800 cm^{-1} gleiche Intensität. Dies konnte im RR-Spektrum des $n = 3$ Clusters nicht beobachtet werden. Die Intensitäten der drei Signale im Bereich 800 bis 1800 cm^{-1} sind hier deutlich zu gering. Dennoch ist festzustellen, daß mit größer werdenden Clustern die Intensitäten ansteigen und sich dem niederfrequenten Peak bei ca. 500 cm^{-1} angleichen.

Zusätzlich zu den RR-Spektren für die unterschiedlichen Clustergrößen wurden noch RR-Spektren für unterschiedlich H/D substituierte Isotopomere des $n = 3$ Clusters berechnet. Abb. 4.14 zeigt hier die entsprechenden simulierten RR-Spektren, wobei in Abb. 4.14a das Spektrum des unsubstituierten Clusters zum Vergleich abgebildet ist.

In Abb. 4.14b ist das simulierte RR-Spektrum von $\text{CD}_3\text{OH}_2(\text{CD}_3\text{OH})_3$ dargestellt. Da im unsubstituierten Clusterspektrum die CH_3 -Schwingungen nur sehr geringe Intensitäten aufweisen, unterscheidet sich das RR-Spektrum des CH_3/CD_3 -substituierten Clusters kaum von dem des nicht deuterierten Clusters. Der Peak bei ca. 1000 cm^{-1} enthält hier die Signale mehrerer Moden (HOH/OH-Torsion, CH_3 -Deformation, CO-Streckschwingung und OH-Biegemoden) anstatt nur das der CO-Streckschwingung.

Deutliche Unterschiede zwischen den Spektren der substituierten und unsubstituierten Cluster ergeben sich hingegen für OH/OD-Substitution. Abb. 4.14c zeigt dabei das simulierte RR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{OD}_2(\text{CH}_3\text{OD})_3$. Die Peaks der OH- und HOH-Schwingungen sind erwartungsgemäß zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was besonders für die OH-Streckschwingung offensichtlich ist. Die OH-Torsionsschwingung verliert hierbei an Intensität. Der Peak bei ca. 750 cm^{-1} kann wiederum nicht einer einzelnen Schwingung, nämlich der CO-Streckschwingung, zugeordnet werden.

Das Spektrum des vollständig deuterierten Clusters ist in Abb. 4.14d gezeigt. Es zeigt die kumulierten Effekte der OH/OD- und CH_3/CD_3 -Substitution. Da, wie bereits erwähnt, die CH_3 -Schwingungen kaum Intensität zeigen, ähnelt das Spektrum stark demjenigen des OH/OD-substituierten Clusters.

Die experimentellen RR-Spektren des solvatisierten Elektrons in entsprechend H/D-substituiertem Methanol sind in Abb. 4.15 wiedergegeben. Auch hier ist das oberste Spektrum das des unsubstituierten Lösungsmittels. Für die CH_3/CD_3 -Substitution (zweites Spektrum von oben), ergibt sich ein ähnliches Spektrum wie für das unsubstituierte Lösungsmittel. Lediglich für das der CH_3 -Deformationsschwingung zugeschriebene Signale wird

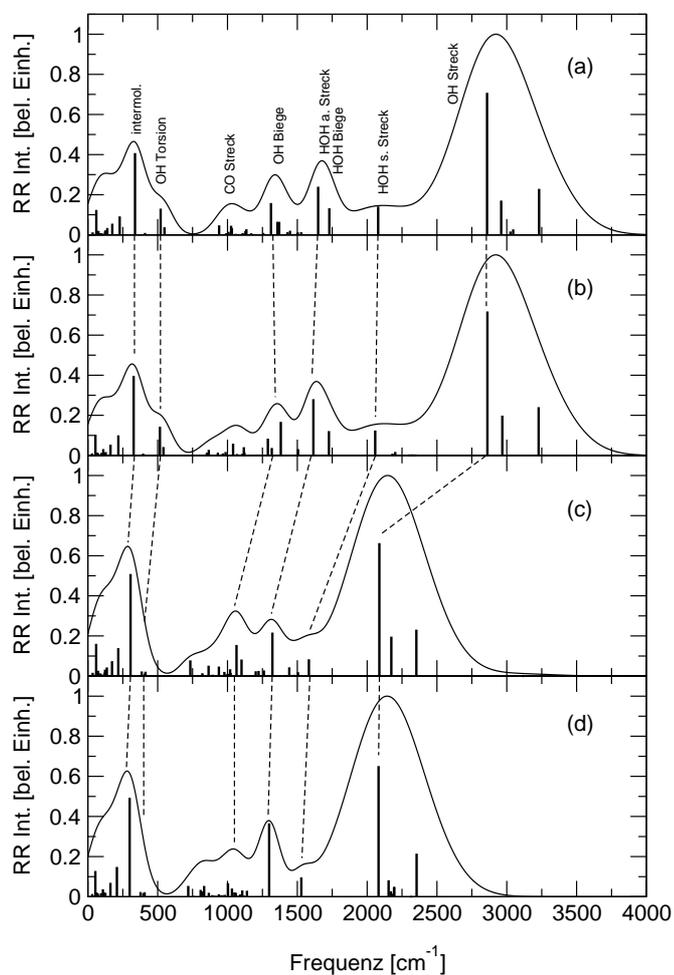


Abbildung 4.14: Simuliertes RR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_3$ -Clusters aus berechneten RR-Intensitäten auf DFT/B3LYP-Niveau, für verschiedene Isotopomere: (a) $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_3$, (b) $\text{CD}_3\text{OH}_2(\text{CD}_3\text{OH})_3$, (c) $\text{CH}_3\text{OD}_2(\text{CH}_3\text{OD})_3$ und (d) $\text{CD}_3\text{OD}_2(\text{CD}_3\text{OD})_3$.

eine Isotopenverschiebung konstatiert. Das dritte Spektrum entspricht der OH/OD-Substitution des Lösungsmittels. Wie erwartet erfährt der Peak der OH-Streckschwingung eine erhebliche Rotverschiebung. Auch für den niederfrequenten Peak bei ca. 500 cm^{-1} wird eine Rotverschiebung festge-

stellt, die dem Isotopenshift für die OH-Torsionsschwingung entspricht. Für das Spektrum des solvatisierten Elektrons in vollständig H/D-substituiertem Methanol erhält man wieder die Effekte der CH_3/CD_3 - bzw. OH/OD-Substitution in Summe. Bei allen Spektren des solvatisierten Elektrons in H/D-substituiertem Methanol bleibt der Peak der CO-Streckschwingung erwartungsgemäß unverändert. Der Vergleich der substituierten Clusterspek-

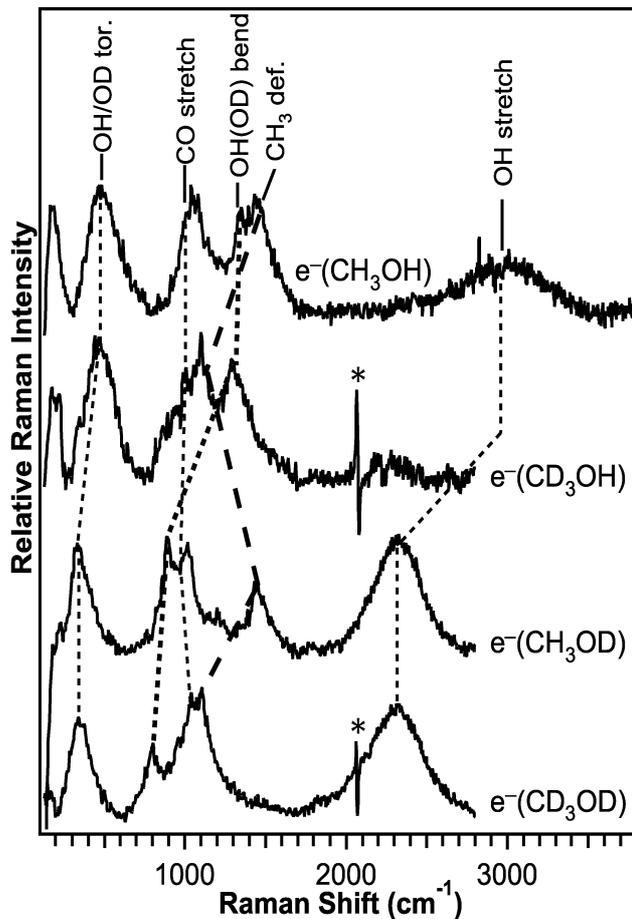


Abbildung 4.15: Experimentelles RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in flüssigem Methanol für verschiedene H/D Isotopsubstitutionen, mit freundlicher Erlaubnis von Mathies *et al.*

tren mit den Spektren des solvatisierten Elektrons in entsprechend substituiertem Methanol zeigt, daß die wichtigsten Charakteristika durch die Clusterspektren erfaßt sind. Bei CH_3/CD_3 -Substitution kann allerdings die

im experimentellen Spektrum erfaßte Isotopenverschiebung nicht beobachtet werden, da die CH_3 -Schwingungen in den Clusterspektren kaum Intensität zeigen. Dies könnte eine Folge der limitierten Clustergrößen sein. Für die OH/OD-Substitution kann im Cluster- wie auch im experimentellen Spektrum die starke Rotverschiebung des OH-Streckschwingungspeaks beobachtet werden. Die Isotopenverschiebung des OH-Torsionspeaks im experimentellen RR-Spektrum konnte im Clusterspektrum nicht beobachtet werden. Für die kleineren Cluster (mit $n = 1$ bzw. 2) sollte sich aber eine entsprechende Verschiebung beobachten lassen, da hier der niederfrequente Peak der OH-Torsionsschwingung zuzuordnen ist. Die Zuordnung des niederfrequenten Peaks zu einer intermolekularen Mode scheint ein Artefakt im Spektrum des größten Clusters zu sein. Auch das Signal der HOH symmetrischen Streck-schwingung erfährt im Clusterspektrum die erwartete Isotopenverschiebung bei OH/OD-Substitution. Da dieser Peak für größer werdende Cluster jedoch zu vernachlässigen ist, wird er nicht in den Vergleich mit dem experimentellen Spektrum einbezogen. Die Korrelationen der einzelnen Peaks bei H/D-Substitution ähneln sich im Cluster- und experimentellen Spektrum sehr. Lediglich der CO-Streckschwingungspeak konnte keine durchgehende Korrelation im Clusterspektrum aufweisen, da für H/D-substituierte Cluster eine Überlagerung verschiedener Signale im Bereich dieses Peaks zu beobachten war.

4.3 Struktur und Spektroskopie von NH_4 und NH_4A_4

4.3.1 Geometrien

Das Ammoniumradikal ist analog zu H_3O und CH_3OH_2 ein Rydberg-Radikal, das durch Komplexierung mit Ammoniakmolekülen NH_4A_n -Cluster bildet. Im NH_4A_4 -Cluster sind alle NH-Bindungen durch Ammoniakmoleküle abgesättigt. Die vier Ammoniakmoleküle stellen daher die erste Solvathülle um das Ammoniumradikal und daher auch für das ungepaarte Elektron dar. Aus theoretischen und experimentellen Ergebnissen für solvatisierte Elektronen ist bekannt, daß die erste Solvathülle für die mikroskopische Struktur des solvatisierten Elektrons den größten Einfluß hat. Für die Ammonium-Ammoniak-Cluster konnte experimentell gezeigt werden, daß sowohl das Absorptionsspektrum [126] als auch die Lebensdauer des angeregten Zustands [129] für Cluster mit $n > 4$ konvergiert sind und sich durch weitere Vergrößerung der Cluster kaum noch ändern. Im folgenden wird daher ausschließlich der NH_4A_4 -Cluster behandelt.

Die Betrachtung der Stabilität des Ammoniumradikals führt auf zwei mögliche Reaktionswege, die zu den Zerfallsprodukten $\text{NH}_3 + \text{H}$ bzw. $\text{NH}_2 + \text{H}_2$ führen [130, 131]. Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Barriere entlang des zweiten Reaktionsweges deutlich höher, und nur die Reaktion zu $\text{NH}_3 + \text{H}$ spielt für die Stabilität von NH_4 eine Rolle. Der Weg niedrigster Energie entlang dieses Reaktionsweges, der auf MP2-Niveau berechnet wurde, ist in Abb. 4.16 gezeigt. Das NH_4 -Radikal ist mit seinen Zerfallsprodukten nahezu isoenergetisch. Die vorliegenden Rechnungen liefern eine leichte thermodynamische Stabilität von 2.41 kcal/mol. Aus früheren theoretischen Ergebnissen ist jedoch bekannt, daß je nach Methode für das Ammoniumradikal eine leichte thermodynamische Stabilität oder Instabilität resultieren kann [130]. Entscheidender als der genaue Wert des Dissoziationslimits ist daher die Höhe der Reaktionsbarriere, für die sich hier ein Wert von 15.85 kcal/mol ergibt, der mit früheren theoretischen Ergebnissen in guter Übereinstimmung ist [133, 130]. Das Ammoniumradikal ist daher metastabil.

Analog zum Ammoniumradikal wird für den NH_4A_4 -Cluster eine Zerfallsreaktion zu den Produkten $(\text{NH}_3)_4 + \text{H}$ betrachtet, deren Weg niedrigster Energie auf MP2-Niveau in Abb. 4.17 gezeigt ist. Im Vergleich zum Ammoniumradikal ist die Barriere mit 28.17 kcal/mol deutlich höher. Auch wird das System durch Mikrosolvatation thermodynamisch stabilisiert, wie das deutlich höhere Dissoziationslimit von 18.55 kcal/mol beweist. Diese Stabilisierung durch Komplexierung mit Ammoniakmolekülen spiegelt sich auch

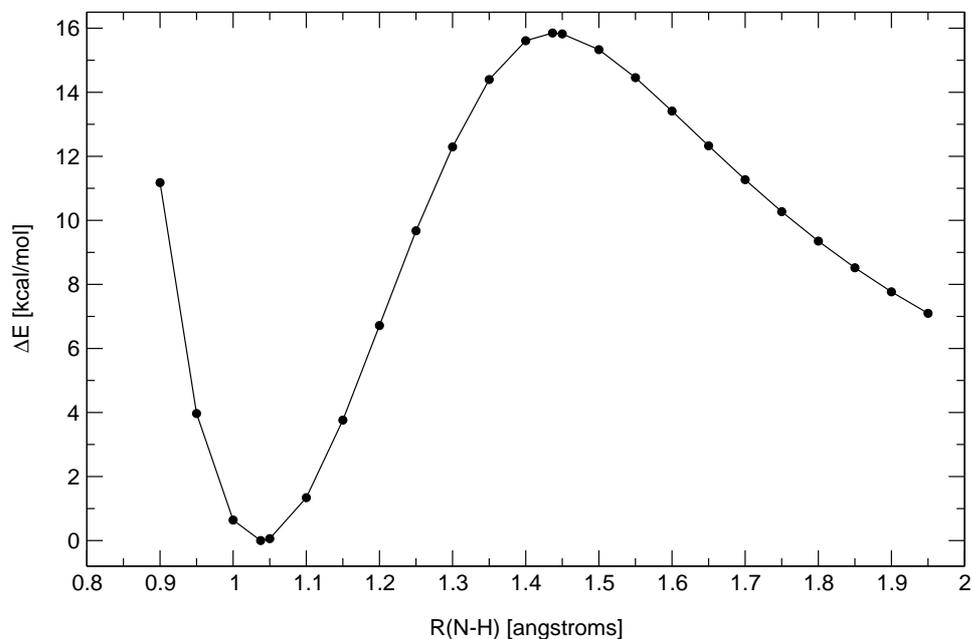


Abbildung 4.16: Weg niedrigster Energie entlang der Reaktionskoordinate $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$.

in dem gemessenen Anstieg der Lebensdauer der Cluster im Vergleich zum Ammoniumradikal wider [125].

Generell kann beobachtet werden, daß sowohl das Ammoniumradikal als auch der NH_4A_4 -Cluster stabiler sind als das Hydronium- und das CH_3OH_2 -Radikal bzw. deren Lösungsmittelcluster. Diese Beobachtung stimmt auch mit den experimentellen Ergebnissen überein, daß das solvatisierte Elektron in Ammoniak eine deutlich längere Lebensdauer hat als in Wasser und Methanol.

Sowohl das Ammoniumradikal als auch der NH_4A_4 -Cluster haben (nahezu) T_d -Symmetrie. Ihre auf MP2-Niveau ermittelten Geometrien und SOMOs sind in Abb. 4.18 wiedergegeben. Das SOMO des Ammoniumradikals ähnelt stark dem des Hydroniumradikals, da es sich um ein s -Rydbergorbital handelt. Für den NH_4A_4 -Cluster ergibt sich aber ein SOMO, das einen anderen Charakter hat, als die SOMOs der H_3OW_{3m} - und $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster. Obwohl auch hier beträchtliche Elektronendichte entfernt von der NH_4 -Gruppe an der Oberfläche des Clusters lokalisiert ist, erhalten die Stickstoffatome

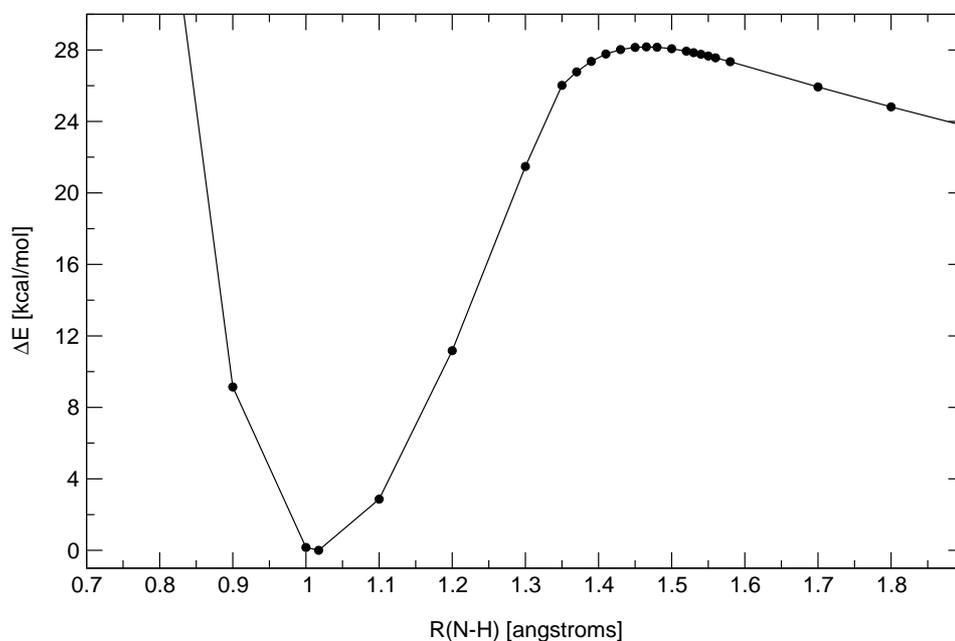


Abbildung 4.17: Weg niedrigster Energie entlang der Reaktionskoordinate $\text{NH}_4\text{A}_4 \rightarrow (\text{NH}_3)_4 + \text{H}$.

der NH_3 - und NH_4 -Monomere signifikante Elektronendichte. Diese Beobachtung ist sowohl mit den beobachteten *Knight Shifts* [108] als auch mit den neuesten Ergebnissen von Shkrob [122] an anionischen Ammoniakclustern in Einklang.

4.3.2 Das Absorptionsspektrum

Abb. 4.19 zeigt die vertikalen Anregungsspektren des Ammoniumradikals und des NH_4A_4 -Clusters. Die vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken wurden mit der TDDFT/B3LYP-Methode berechnet und die entstandenen Strichspektren mit einer Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 0,5 eV gefaltet. In den so simulierten vertikalen Anregungsspektren ist jeweils eine breite Absorptionsbande zu erkennen. Das Absorptionsmaximum des NH_4 -Spektrums liegt bei 1,83 eV, und die Halbwertsbreite beträgt 0,5 eV. Für das vertikale Anregungsspektrum des Ammoniumradikals ist ausschließlich der ${}^2T_2(3p)\text{-}{}^2A_1(3s)$ Übergang verantwortlich. Dieser Übergang

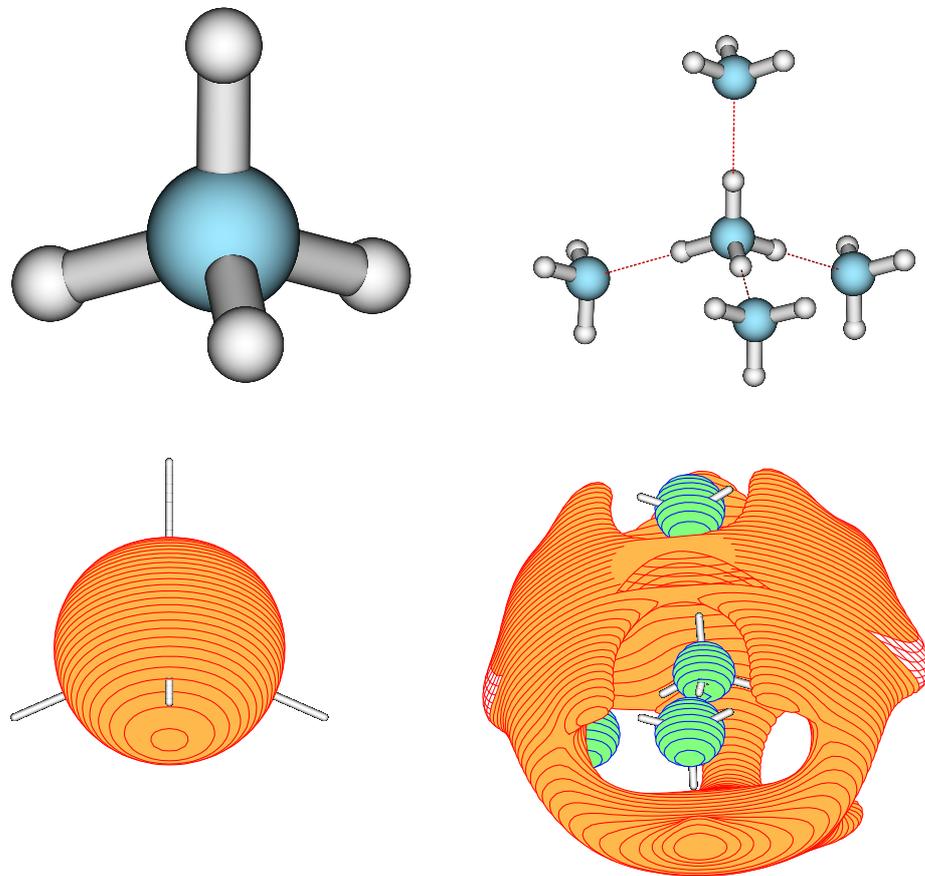


Abbildung 4.18: Geometrien und SOMOs von NH_4 und NH_4A_4 . Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien gezeichnet. Für NH_4 betrug der Elektronendichteschnitt (im Molden-Programm [161]) 0.05, für NH_4A_4 0.015.

entspricht im Experiment der Schüler-Bande, deren Maximum bei ca. 1.87 eV hervorragend mit dem theoretischen Ergebnis übereinstimmt [168, 124]. In früheren theoretischen Untersuchungen wurde ebenfalls ein ähnlicher Wert berechnet [134, 169].

Durch die Komplexierung mit vier Ammoniakmolekülen sinkt das Absorptionsmaximum auf 0.72 eV. Das Absorptionsmaximum des NH_4A_4 -Spektrums stimmt exakt mit dem experimentell gemessenen Wert für diesen Cluster überein [127]. Die Summe der Oszillatorstärken der angeregten Zustände bis 2.5 eV beträgt dabei 1.01. Wie bereits erwähnt, folgt aus den experimentellen Befunden, daß sich das Absorptionsspektrum für größere

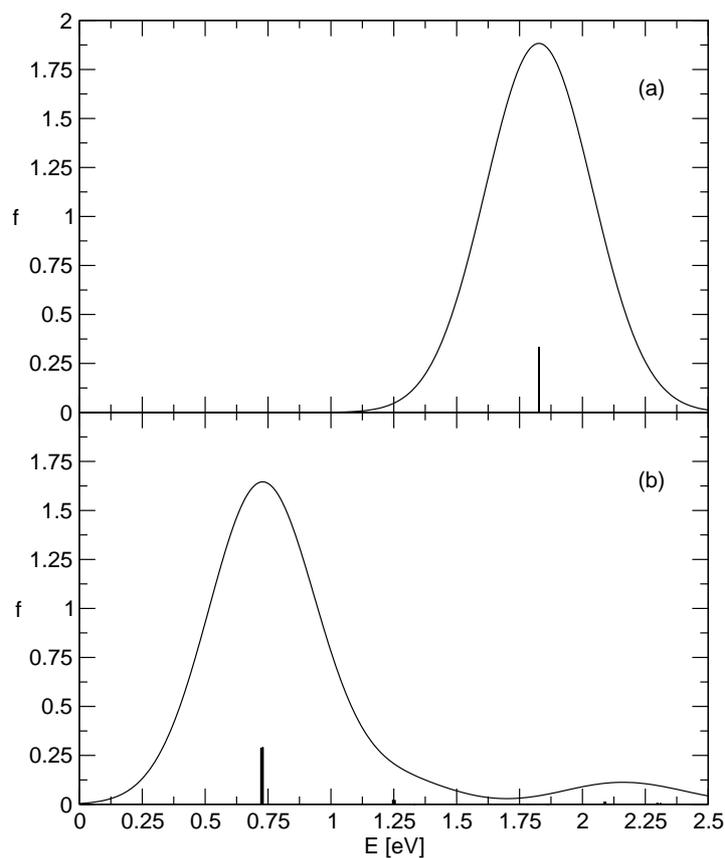


Abbildung 4.19: Vertikale Anregungsspektren von (a) NH_4 und (b) NH_4A_4 , berechnet auf DFT/B3LYP-Niveau.

Cluster kaum noch ändern sollte.

Das experimentelle Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Ammoniak ist in Abb. 4.20 gegeben. Wie für solvatisierte Elektronen charakteristisch, zeigt es eine einzige, breite und asymmetrische Bande mit einem Absorptionsmaximum von 0.88 eV bei -75°C und einer Halbwertsbreite von 0.4 eV [107].

Vergleicht man das vertikale Anregungsspektrum von NH_4 mit dem expe-

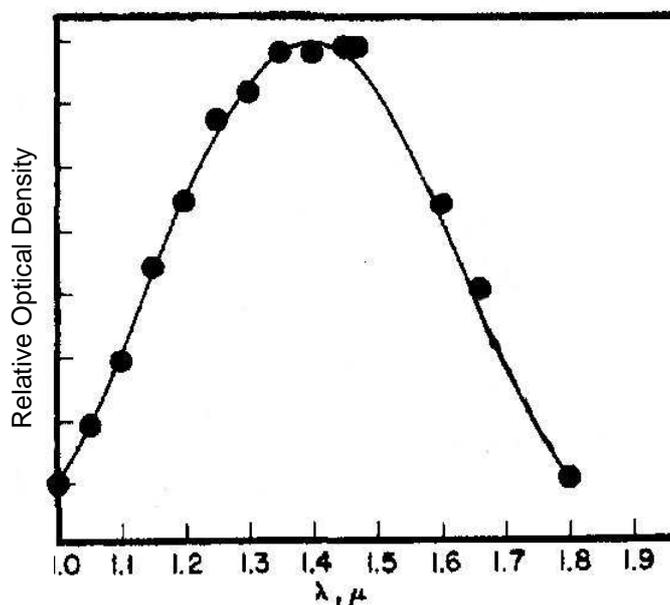


Abbildung 4.20: Experimentelles Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Ammoniak, gemessen bei -75°C , adaptiert von Ref. [107].

rimentellen Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Ammoniak, so stellt man fest, daß das Absorptionsmaximum des Spektrums des Ammoniumradikals nicht im Absorptionsbereich des solvatisierten Elektrons in Ammoniak liegt. Die Komplexierung mit Lösungsmittelmolekülen bewirkt jedoch, daß das Absorptionsmaximum sinkt und in den Absorptionsbereich des solvatisierten Elektrons in Ammoniak fällt. Allerdings ist die Summe der Oszillatorstärken etwas zu hoch, und das Spektrum ist insgesamt zu wenig asymmetrisch. Auch hier muß allerdings wieder angemerkt werden, daß der Vergleich des vertikalen Anregungsspektrums mit dem Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in flüssigem Ammoniak rein qualitativer Natur ist.

Für das solvatisierte Elektron in Ammoniak ist bisher noch kein RR-Spektrum gemessen worden. Daher erfolgt im Rahmen dieser Arbeit auch keine Berechnung der relativen RR-Intensitäten.

Es kann dennoch analog zu den Radikal-Cluster-Modellen für das solvatisierte Elektron in Wasser und Methanol geschlossen werden, daß auch die NH_4A_n -Cluster als endliche Modellsysteme für die Beschreibung des solvatisierten Elektrons in Ammoniak in Frage kommen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das solvatisierte Elektron in Wasser, Methanol und Ammoniak mit *ab initio* und DFT-Methoden im Rahmen des Radikal-Cluster-Modells untersucht.

Für das hydratisierte Elektron wurden in diesem Modell Wassercluster des hypervalenten Hydroniumradikals, H_3OW_{3m} -Cluster, behandelt. Mit der MP2/CASPT2- und der DFT/TDDFT-Methode mit dem B3LYP-Funktional wurden für die $m = 0 - 2$ Cluster die Geometrien, die Schwingungsmoden und -frequenzen, die vertikalen Anregungsenergien und die relativen RR-Intensitäten berechnet. Die Behandlung des H_3OW_9 -Clusters erfolgte ausschließlich auf (TD)DFT/B3LYP-Niveau, da MP2/CASPT2-Rechnungen für diesen Cluster zu aufwendig sind. Den Hydronium-Wasserclustern wird durch die dreizählige Symmetrie des Hydroniumradikals eine Geometrie mit C_3 - bzw. C_{3v} -Symmetrie aufgezwungen. Die Cluster werden dabei in Lagen von je drei Wassermolekülen aufgebaut, wobei sich mit zunehmender Clustergröße eine Ladungstrennung zwischen dem H_3O^+ -Kation an der eine Seite des Clusters und dem ungepaarten Elektron an der anderen Seite des Clusters ergibt. Bei den Wasserlagen sind grundsätzlich zwei verschiedene Typen zu unterscheiden. Im ersten Typ bilden beide OH-Bindungen der Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen zur nächsten Lage aus, während im zweiten Typ nur eine OH-Bindung Wasserstoffbrückenbindungen zur nächsten Lage oder zum ungepaarten Elektron ausbildet und die zweite OH-Bindung aus dem Cluster ragt.

Die Schwingungsmoden der Cluster unterscheiden sich daher auch gemäß ihrer Zugehörigkeit zum Hydroniumradikal bzw. zu einer der beiden Wasserlagen. Für die Wasserlagen mit einer wasserstoffverbrückten OH-Bindung konnte mit zunehmender Clustergröße eine signifikante Rotverschiebung der HOH-Biegeschwingungs- und besonders der OH-Streckschwingungsfrequenz der wasserstoffverbrückten OH-Bindung festgestellt werden. Die Rotverschie-

bung dieser Schwingungsfrequenzen spiegelt die starken Wasserstoffbrückenbindungen der wasserstoffverbrückten OH-Bindungen zur nächsten Wasserlage und besonders zum ungepaarten Elektron wider.

Es konnte außerdem gezeigt werden, daß die vertikalen Anregungsenergien der Hydroniumwassercluster in den Energiebereich der Absorption des hydratisierten Elektrons fallen. Die mittels einer Gaußverbreiterung simulierten Absorptionsspektren zeigten dabei die breite, strukturlose und asymmetrische Bande mit einem Ausläufer zu höheren Energien hin, wie sie für das hydratisierte Elektron typisch ist.

Aus den mit einer Verallgemeinerung der Savin-Formel berechneten RR-Intensitäten wurde durch Faltung mit einer Gaußfunktion das RR-Spektrum für die H_3OW_{3m} -Cluster ($m = 0 - 3$) simuliert, um thermische Verbreiterungseffekte auf phänomenologischer Basis zu berücksichtigen. Während das simulierte RR-Spektrum des Hydroniumradikals und des H_3OW_3 -Clusters noch signifikante Intensität für die H_3O -Schwingungen aufweisen, spielen diese Schwingungen in den RR-Spektren der größeren Clustern keine Rolle mehr. Verstärkte Intensität ergibt sich dann aus den rotverschobenen HOH-Biege- und OH-Streckschwingungen der Wassermoleküle, die jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zur nächsten Wasserlage bzw. zum Elektron ausbilden. Auch im experimentellen RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons von Tauber und Mathies [47, 48, 49] und Mizuno und Tahara [50, 51] erscheinen hauptsächlich zwei Peaks, die der rotverschobenen Biegeschwingung (bei 1625 cm^{-1}) und der ebenfalls rotverschobenen OH-Streckschwingung (bei 3100 cm^{-1}) der Wassermoleküle zugeordnet werden. Vergleicht man die simulierten RR-Spektren der H_3OW_{3m} -Cluster mit $m = 0 - 3$ mit dem experimentellen RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons, so fällt auf, daß die Cluster-Spektren mit zunehmender Clustergröße gegen das experimentelle Spektrum konvergieren.

Obwohl das simulierte RR-Spektrum des größten hier behandelten Clusters schon recht gut mit dem experimentellen RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons übereinstimmt, muß angemerkt werden, daß der Peak der Biegemode im Vergleich zum Peak der OH-Streckmode eine zu geringe Intensität zeigt. Dies liegt wohl daran, daß die Bestimmung der relativen RR-Intensitäten mit Hilfe der Savin-Formel eher qualitativen Charakter hat. Dennoch kann man feststellen, daß Hydroniumwassercluster sowohl das Absorptionsspektrum als auch das RR-Spektrum des hydratisierten Elektrons qualitativ erklären können. Sie leisten daher als Modellsysteme endlicher Größe für das hydratisierte Elektron wertvolle Dienste.

Die Betrachtung des solvatisierten Elektrons in Methanol im Radikal-Cluster-Modell erfolgte anhand von $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Clustern mit $n = 1 - 3$. Für diese Cluster wurden wieder die Geometrien, die Schwingungsmoden

und -frequenzen, die vertikalen Anregungsenergien und die relativen RR-Intensitäten auf (TD)DFT/B3LYP-Niveau berechnet. Auch für diese Cluster konnte mit zunehmender Clustergröße eine Ladungstrennung zwischen dem CH_3OH_2^+ -Kation und dem ungepaarten Elektron beobachtet werden. Für die Schwingungsfrequenzen der HOH-Biege- und OH-Streckschwingungen kann in den $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Clustern ebenfalls eine Rotverschiebung im Vergleich zu den entsprechenden Frequenzen in gasförmigem Methanol beobachtet werden, die wiederum aus der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Methanolmolekülen und dem ungepaarten Elektron resultiert.

Die vertikalen Anregungsspektren der Cluster basieren auf mit TDDFT/B3LYP berechneten vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken, die mit einer Gaußfunktion umhüllt wurden. Sie zeigen eine Vielfalt von angeregten Zuständen zwischen 1 und 4 eV, dem Absorptionsbereich des solvatisierten Elektrons in Methanol. Für die integrierte Oszillatorstärke der simulierten vertikalen Anregungsspektren erhält man 0.88 und für das Absorptionsmaximum ca. 1.8 eV. Verglichen mit dem experimentellen Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol ist das Absorptionsmaximum zwar etwas zu niedrig und die Oszillatorstärke etwas zu hoch, aber die charakteristische Form der breiten, asymmetrischen Absorptionsbande und besonders der *high frequency tail* konnten reproduziert werden. Insbesondere die Reproduktion des *high frequency tails* ist in den bisher existierenden MD-Simulationen im *Cavity*-Modell nicht gelungen.

Die Simulation der RR-Spektren der $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster erfolgte wie bei den Hydronium-Wasserclustern über die verallgemeinerte Savin-Formel mit anschließender Faltung des Strichspektrums mit einer Gaußfunktion. Das simulierte RR-Spektrum des größten Clusters, $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_3$, zeigt einen Peak bei ca. 400 cm^{-1} , drei Peaks zwischen 800 und 1500 cm^{-1} und einen sehr intensiven Peak bei ca. 3000 cm^{-1} . Der Peak niedrigster Frequenz entspricht dabei einer intermolekularen Schwingungsmode. Die drei folgenden Peaks können der CO-Streckschwingung, der OH-Biegeschwingung der HOH asymmetrischen Streck- bzw. HOH-Biegeschwingung zugeordnet werden. Der intensive Peak bei ca. 3000 cm^{-1} entspricht der OH-Streckschwingung. Vergleicht man dieses simulierte Spektrum mit dem experimentellen RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in Methanol, so erkennt man, daß das Cluster-Spektrum im Wesentlichen dem experimentellen Spektrum entspricht. Auch hier konnte wieder festgestellt werden, daß die simulierten RR-Spektren mit zunehmender Clustergröße zum experimentellen Spektrum konvergieren. Trotz der Ähnlichkeiten ergeben sich insbesondere für die Peakzuordnung Unterschiede zwischen beiden Spektren. Der Peak niedrigster Frequenz wird im experimentellen Spektrum der OH-Torsionsmode und nicht einer intermolekularen Mode zugeordnet. Desweiteren wird im experimentellen Spek-

trum der Peak bei ca. 1500 cm^{-1} mit der CH_3 -Deformationsschwingung und nicht mit HOH Streck- und Biegeschwingungen identifiziert. Da das RR-Spektrum für das solvatisierte Elektron auch in unterschiedlich H/D-substituiertem Methanol gemessen wurde, wurden auch für entsprechend substituierte Cluster die RR-Spektren simuliert. Die starke Rotverschiebung der OH-Streckschwingung bei Substitution konnte dabei reproduziert werden. Für die drei Peaks zwischen 800 und 1500 cm^{-1} ist die Zuordnung der Peaks im Clusterspektrum bei Substitution nicht eindeutig, da diese Peaks aus mehreren verschiedenen Schwingungen resultieren. Der Peak bei $400 - 500\text{ cm}^{-1}$ erfährt im Clusterspektrum kaum eine Veränderung durch Substitution, da er primär von einer intermolekularen Schwingung und nur in geringerem Maße von der OH-Torsionsschwingung herrührt. Im experimentellen RR-Spektrum des solvatisierten Elektrons in OD-substituiertem Methanol konnte jedoch eindeutig nachgewiesen werden, daß dieser Peak ausschließlich von der OH-Torsionsmode herrührt. Da die CH_3 -Schwingungen im Clusterspektrum sehr geringe Intensität aufweisen, konnte die Isotopenverschiebung der CH_3 -Deformationsschwingung im simulierten Spektrum nicht beobachtet werden. Die hier festgestellten Unterschiede zwischen den simulierten Clusterspektren und den experimentellen RR-Spektren lassen sich vermutlich auf die unzureichende Größe der behandelten Cluster zurückführen. Dennoch kann man aus den Ergebnissen für die $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Cluster schließen, daß auch sie als Modellsysteme endlicher Größe für das solvatisierte Elektron in Methanol geeignet sind. Die Behandlung größerer Systeme wäre hier allerdings wünschenswert, um die noch verbliebenen Unterschiede zu den experimentellen Ergebnissen zu klären.

Das solvatisierte Elektron in Ammoniak wurde anhand des gesättigten NH_4A_4 -Clusters auf MP2 und (TD)DFT-Niveau untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, daß das Ammoniumradikal durch Komplexierung mit Ammoniakmolekülen eine Stabilisierung erfährt. Wie experimentell und in früheren theoretischen Arbeiten bereits beobachtet, erhalten die Ammoniakmoleküle, die das solvatisierte Elektron umgeben, signifikante Elektronendichte. Dies konnte auch durch die deutlich weniger ausgeprägte Ladungstrennung im NH_4A_4 -Cluster im Vergleich zu den Hydroniumwasserclustern und $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{M}_n$ -Clustern gezeigt werden. Für den hier behandelten Ammonium-Ammoniak-Cluster kann man wiederum feststellen, daß die vertikalen Anregungsenergien im Energiebereich des Absorptionsspektrums des solvatisierten Elektrons in Ammoniak liegen. Das durch Faltung mit einer Gaußfunktion entstandene simulierte Absorptionsspektrum zeigt dabei bzgl. des Absorptionsmaximums, der Halbwertsbreite und des Asymmetrieverhältnisses gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Ammoniak. Da für das solvatisierte

Elektron in Ammoniak kein experimentelles RR-Spektrum existiert, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Berechnung der relativen RR-Intensitäten verzichtet. Dennoch liegt die Schlußfolgerung nahe, daß auch die Ammonium-Ammoniak-Cluster für die spektroskopischen Eigenschaften des solvatisierten Elektrons in Ammoniak verantwortlich sein können.

Abschließend läßt sich sagen, daß hypervalente Radikal-Cluster mit zunehmender Clustergröße die spektroskopischen Eigenschaften solvatisierter Elektronen in wasserstoffverbrückten Lösungsmitteln wiedergeben. Sie stellen somit endliche Modellsysteme für die Behandlung dieser solvatisierten Elektronen dar. Auch auf andere wasserstoffverbrückte Lösungsmittel sollte das Radikal-Cluster-Modell daher anwendbar sein.

Anhang A

Resonanz-Raman-Intensitäten

A.1 H_3OW_{3m} , $m = 0 - 3$

Tabelle A.1: RR-Intensitäten (in eV^2) der H_3O -Schwingungen und der H_2O -Biege- und Streckschwingungen von H_3O und der H_3OW_{3m} -Cluster, $m = 1, 2$, berechnet auf MP2/CASPT2 Niveau.

H ₃ O Fragment		H ₂ O Moleküle	
H ₃ O			
Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität
897.20	2.06×10^{-3}	-	-
1420.13	8.91×10^{-4}	-	-
2548.55	9.91×10^{-3}	-	-
2950.99	1.20×10^{-2}	-	-
H ₃ OW ₃			
1482.05	1.93×10^{-3}	1606.00	4.15×10^{-4}
1823.22	1.37×10^{-5}	1625.71	3.91×10^{-4}
2745.25	6.92×10^{-4}	3589.76	2.27×10^{-4}
2980.40	1.21×10^{-4}	3627.32	1.30×10^{-3}
H ₃ OW ₆			
1496.64	9.03×10^{-4}	1578.40	9.72×10^{-4}
1894.32	0.0	1612.46	0.0
2642.52	0.0	1714.36	0.0
2868.00	6.82×10^{-5}	1736.64	8.56×10^{-4}
-	-	3410.71	0.0
-	-	3445.60	7.53×10^{-3}

Tabelle A.2: RR-Intensitäten (in eV^2) der H_3O -Schwingungen und der H_2O Biege- und Streckschwingungen von H_3O und der H_3OW_{3m} -Cluster, $m = 1 - 3$, berechnet auf TDDFT/B3LYP Niveau.

H_3O Fragment		H_2O Moleküle	
H_3O			
Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität
749.29	1.69×10^{-3}	-	-
1278.50	1.46×10^{-4}	-	-
2241.78	2.07×10^{-3}	-	-
2825.40	6.12×10^{-3}	-	-
H_3OW_3			
1426.42	6.03×10^{-4}	1563.45	9.98×10^{-5}
1765.25	9.66×10^{-6}	1578.13	1.49×10^{-4}
2590.42	1.23×10^{-4}	3472.81	5.15×10^{-5}
2896.05	4.32×10^{-5}	3512.78	8.89×10^{-4}
H_3OW_6			
1465.53	2.75×10^{-4}	1540.19	2.54×10^{-4}
1848.18	0.0	1571.73	0.0
2497.44	0.0	1692.40	0.0
2793.94	2.66×10^{-5}	1711.90	2.86×10^{-4}
-	-	3275.66	0.0
-	-	3305.50	3.59×10^{-3}
H_3OW_9			
1407.93	3.17×10^{-5}	1532.79	1.79×10^{-4}
1751.71	0.0	1567.55	0.0
2509.44	0.0	1653.56	0.0
2767.20	3.02×10^{-5}	1672.68	1.88×10^{-4}
-	-	1712.02	0.0
-	-	1726.02	3.46×10^{-4}
-	-	3025.74	0.0
-	-	3046.16	5.48×10^{-4}
-	-	3243.53	0.0
-	-	3260.17	4.10×10^{-3}

A.2 CH₃OH₂M_n, n = 1 - 3

Tabelle A.3: Relative RR-Intensitäten von intermolekularen Schwingungen in CH₃OH₂M_n-Clustern (n = 1 - 3) (in eV²). Der Cluster mit n = 2 hat fast C_s-Symmetrie. Schwingungen, die A''-Symmetrie in C_s hätten, geben Intensitäten von Null.

CH ₃ OH ₂ M		CH ₃ OH ₂ M ₂		CH ₃ OH ₂ M ₃	
Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität
62.79	4.24 × 10 ⁻⁰⁵	39.38	2.88 × 10 ⁻⁰⁵	34.40	1.41 × 10 ⁻⁰⁵
92.71	1.79 × 10 ⁻⁰⁵	73.79	0	53.30	4.54 × 10 ⁻⁰⁶
102.26	2.37 × 10 ⁻⁰⁴	79.45	1.94 × 10 ⁻⁰⁴	60.35	1.43 × 10 ⁻⁰⁴
133.27	4.43 × 10 ⁻⁰⁵	91.43	3.31 × 10 ⁻⁰⁵	75.76	2.26 × 10 ⁻⁰⁵
148.14	3.67 × 10 ⁻⁰⁵	95.99	0	81.00	8.74 × 10 ⁻⁰⁶
263.12	6.93 × 10 ⁻⁰⁵	111.97	0	90.47	9.33 × 10 ⁻⁰⁶
-	-	124.00	0	98.30	4.19 × 10 ⁻⁰⁶
-	-	130.29	9.23 × 10 ⁻⁰⁶	99.18	7.83 × 10 ⁻⁰⁶
-	-	158.24	0	104.10	2.88 × 10 ⁻⁰⁶
-	-	169.74	6.62 × 10 ⁻⁰⁵	108.98	5.78 × 10 ⁻⁰⁶
-	-	289.32	0	123.47	1.92 × 10 ⁻⁰⁵
-	-	385.04	4.94 × 10 ⁻⁰⁵	126.92	2.58 × 10 ⁻⁰⁵
-	-	-	-	139.49	3.94 × 10 ⁻⁰⁵
-	-	-	-	158.78	1.82 × 10 ⁻⁰⁶
-	-	-	-	174.85	6.39 × 10 ⁻⁰⁵
-	-	-	-	228.00	1.06 × 10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	337.67	4.69 × 10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	409.34	1.07 × 10 ⁻⁰⁵

Tabelle A.4: Relative RR-Intensitäten von intramolekularen OH-/ HOH-Schwingungen in CH₃OH₂M_n-Clustern (n = 1 - 3) (in eV²). Der Cluster mit n = 2 hat nahezu C_s-Symmetrie. Schwingungen, die in C_s-Symmetrie A"-Symmetrie hätten, geben Intensitäten von Null.

CH ₃ OH ₂ M		CH ₃ OH ₂ M ₂		CH ₃ OH ₂ M ₃	
Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität
427.64	2.24×10 ⁻⁰³	506.67	7.88×10 ⁻⁰⁴	521.35	1.50×10 ⁻⁰⁴
604.64	6.98×10 ⁻⁰⁶	564.71	0	548.58	4.36×10 ⁻⁰⁵
804.26	9.87×10 ⁻⁰⁵	932.28	0	940.28	5.44×10 ⁻⁰⁵
946.96	2.30×10 ⁻⁰⁴	970.62	6.29×10 ⁻⁰⁵	989.72	8.83×10 ⁻⁰⁶
984.72	4.31×10 ⁻⁰⁵	999.09	6.01×10 ⁻⁰⁵	1007.42	1.70×10 ⁻⁰⁵
1063.47	5.24×10 ⁻⁰⁵	1041.56	0	1025.92	5.21×10 ⁻⁰⁵
1310.34	1.55×10 ⁻⁰⁴	1062.92	1.75×10 ⁻⁰⁵	1031.63	3.90×10 ⁻⁰⁵
1349.74	2.80×10 ⁻⁰⁴	1209.90	0	1057.44	5.87×10 ⁻⁰⁶
1575.02	1.77×10 ⁻⁰⁴	1312.11	9.39×10 ⁻⁰⁵	1109.24	9.82×10 ⁻⁰⁶
1902.20	1.32×10 ⁻⁰³	1355.40	0	1128.52	2.15×10 ⁻⁰⁵
2457.20	1.08×10 ⁻⁰³	1386.18	1.49×10 ⁻⁰⁸	1256.79	1.07×10 ⁻⁰⁵
3468.34	3.72×10 ⁻⁰⁴	1401.09	5.10×10 ⁻⁰⁵	1311.40	1.82×10 ⁻⁰⁴
-	-	1740.43	2.60×10 ⁻⁰⁴	1357.50	7.46×10 ⁻⁰⁵
-	-	1811.03	1.06×10 ⁻⁰⁸	1370.22	7.42×10 ⁻⁰⁵
-	-	2180.05	5.31×10 ⁻⁰⁴	1430.01	1.55×10 ⁻⁰⁵
-	-	3147.66	2.01×10 ⁻⁰⁷	1444.13	7.76×10 ⁻⁰⁷
-	-	3178.13	1.30×10 ⁻⁰³	1527.78	1.59×10 ⁻⁰⁵
-	-	-	-	1648.88	2.76×10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	1729.31	1.53×10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	2078.58	1.62×10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	2859.09	8.15×10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	2960.13	1.96×10 ⁻⁰⁴
-	-	-	-	3231.17	2.64×10 ⁻⁰⁴

Tabelle A.5: Relative RR-Intensitäten von intramolekularen CH₃-Schwingungen in CH₃OH₂M_n-Clustern (n = 1 - 3) (in eV²). Der Cluster mit n = 2 hat nahezu C_s-Symmetrie. Schwingungen, die in C_s-Symmetrie A⁺-Symmetrie hätten, haben Intensitäten von Null.

CH ₃ OH ₂ M		CH ₃ OH ₂ M ₂		CH ₃ OH ₂ M ₃	
Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität	Frequenz	RR-Intensität
1120.79	4.13×10 ⁻⁰⁶	1130.04	0	1135.25	3.21×10 ⁻⁰⁵
1158.61	1.41×10 ⁻⁰⁵	1153.12	1.34×10 ⁻⁰⁵	1157.88	3.12×10 ⁻⁰⁶
1170.22	8.49×10 ⁻⁰⁵	1157.62	0	1166.69	3.81×10 ⁻⁰⁷
1383.19	2.42×10 ⁻⁰⁵	1166.10	2.44×10 ⁻⁰⁶	1169.85	9.06×10 ⁻⁰⁶
1448.58	4.48×10 ⁻⁰⁶	1432.98	1.33×10 ⁻⁰⁵	1180.24	4.79×10 ⁻⁰⁶
1473.15	1.13×10 ⁻⁰⁵	1449.95	1.30×10 ⁻⁰⁹	1448.05	2.33×10 ⁻⁰⁵
1484.06	1.05×10 ⁻⁰⁵	1451.28	8.00×10 ⁻⁰⁶	1456.86	1.68×10 ⁻⁰⁶
1491.71	5.01×10 ⁻⁰⁶	1487.00	5.91×10 ⁻⁰⁹	1475.40	4.84×10 ⁻⁰⁶
1501.79	1.69×10 ⁻⁰⁵	1487.22	5.01×10 ⁻⁰⁶	1484.76	2.96×10 ⁻⁰⁶
3051.77	4.98×10 ⁻⁰⁶	1490.84	2.20×10 ⁻⁰⁶	1489.53	2.45×10 ⁻⁰⁶
3080.24	1.14×10 ⁻⁰⁶	1498.43	0	1491.55	1.37×10 ⁻⁰⁶
3132.62	1.60×10 ⁻⁰⁶	1503.00	1.41×10 ⁻⁰⁹	1494.68	1.70×10 ⁻⁰⁶
3166.27	1.53×10 ⁻⁰⁶	1503.58	8.27×10 ⁻⁰⁶	1497.80	1.42×10 ⁻⁰⁶
3179.63	4.74×10 ⁻⁰⁷	3043.09	0	1499.56	8.37×10 ⁻⁰⁶
3207.57	3.12×10 ⁻⁰⁶	3045.21	2.22×10 ⁻⁰⁵	1503.83	1.40×10 ⁻⁰⁵
-	-	3067.32	6.91×10 ⁻⁰⁶	1507.37	3.75×10 ⁻⁰⁷
-	-	3126.81	3.14×10 ⁻⁰⁸	3026.35	1.87×10 ⁻⁰⁵
-	-	3127.00	1.54×10 ⁻⁰⁶	3045.47	3.12×10 ⁻⁰⁵
-	-	3159.11	4.81×10 ⁻⁰⁶	3048.21	1.64×10 ⁻⁰⁶
-	-	3160.64	3.32×10 ⁻⁰⁵	3061.74	2.81×10 ⁻⁰⁶
-	-	3161.42	8.31×10 ⁻⁰⁹	3095.84	4.42×10 ⁻⁰⁷
-	-	3179.59	1.92×10 ⁻⁰⁷	3113.61	3.67×10 ⁻⁰⁷
-	-	-	-	3126.14	3.77×10 ⁻⁰⁷
-	-	-	-	3138.72	1.79×10 ⁻⁰⁶
-	-	-	-	3140.46	1.59×10 ⁻⁰⁷
-	-	-	-	3150.01	1.24×10 ⁻⁰⁶
-	-	-	-	3159.83	3.60×10 ⁻⁰⁷
-	-	-	-	3172.42	4.53×10 ⁻⁰⁷

Literaturverzeichnis

- [1] W. Weyl, Pogg. Ann. **123**, 350 (1864).
- [2] H. P. Cady, J. Phys. Chem. **1**, 707 (1897).
- [3] C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1323 (1908).
- [4] U. Schindewolf, Angew. Chem. **80**, 165 (1968).
- [5] D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky, and V. I. Rupasov, Chem. Phys. **77**, 131 (1983).
- [6] H. Miyasaka, H. Masuhara, and N. Mataga, Chem. Phys. Letters **98**, 277 (1983).
- [7] O. Khaselev and J. A. Turner, Science **280**, 425 (1998).
- [8] M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, and G. Feher, Science **276**, 812 (1997).
- [9] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, and T. A. Moore, Nature **385**, 239 (1997).
- [10] H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessman, J. B. Howard, and D. C. Rees, Nature **387**, 370 (1997).
- [11] T. R. Tuttle Jr. and S. Golden, J. Phys. Chem. **95**, 5725 (1991).
- [12] R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc. **68**, 155 (1946).
- [13] R. A. Ogg, Phys. Rev. **69**, 668 (1946).
- [14] A. L. Sobolewski and W. Domcke, J. Phys. Chem. A **106**, 4158 (2002).
- [15] A. L. Sobolewski and W. Domcke, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4 (2002).

-
- [16] E. J. Hart and J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4090 (1962).
- [17] F.-Y. Jou and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.* **81**, 909 (1977).
- [18] B. D. Michael, E. J. Hart, and K. H. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **75**, 2798 (1971).
- [19] F.-Y. Jou and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.* **83**, 2383 (1979).
- [20] R. R. Hentz, Farthaziz, and E. M. Hansen, *J. Chem. Phys.* **55**, 4974 (1971).
- [21] H. Shiraishi, K. Ishigure, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **88**, 4637 (1988).
- [22] P. A. Narayana, M. K. Bowman, and L. Kevan, *J. Chem. Phys.* **63**, 3365 (1975).
- [23] S. Schlick, P. A. Narayana, and L. Kevan, *J. Chem. Phys.* **64**, 3153 (1976).
- [24] L. Kevan, *Radiat. Phys. Chem.* **17**, 413 (1981).
- [25] L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **85**, 1628 (1981).
- [26] A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin, and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1559 (1987).
- [27] F. H. Long, H. Lu, and K. B. Eisenthal, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1469 (1990).
- [28] C. L. Thomsen, D. Madsen, S. R. Keiding, J. Thøgersen, and O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **110**, 3453 (1999).
- [29] Y. Gauduel, S. Pommeret, and A. Antonetti, *J. Phys. Chem.* **97**, 134 (1993).
- [30] R. A. Crowell and D. M. Bartels, *J. Phys. Chem.* **100**, 17940 (1996).
- [31] R. Laenen, T. Roth, and A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 50 (2000).
- [32] M. Assel, R. Laenen, and A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* **111**, 6869 (1999).
- [33] J. C. Alfano, P. K. Walhout, Y. Kimura, and P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **98**, 5996 (1993).

-
- [34] Y. Kimura, J. C. Alfano, P. K. Walhout, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **98**, 3450 (1994).
- [35] C. Silva, P. K. Walhout, K. Yokoyama, and P. F. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1086 (1998).
- [36] K. Yokoyama, C. Silva, D. H. Song, P. K. Walhout, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6957 (1998).
- [37] M. Assel, R. Laenen, and A. Laubereau, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2256 (1998).
- [38] M. Assel, R. Laenen, and A. Laubereau, *Chem. Phys. Letters* **317**, 13 (2000).
- [39] A. Thaller, R. Laenen, and A. Laubereau, *Chem. Phys. Letters* **398**, 459 (2004).
- [40] M. F. Emde, A. Baltuška, and A. Kummrow, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4645 (1998).
- [41] A. Kummrow, M. F. Emde, A. Baltuška, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4172 (1998).
- [42] A. Baltuška, M. F. Emde, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10065 (1999).
- [43] M. S. Pshenichnikov, A. Baltuška, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Letters* **389**, 171 (2004).
- [44] A. Hertwig, H. Hippler, and A.-N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5633 (1999).
- [45] A. Hertwig, H. Hippler, and A.-N. Unterreiner, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A165 (2000).
- [46] A. Hertwig, H. Hippler, and A.-N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4412 (2002).
- [47] M. Tauber and R. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10952 (2001).
- [48] M. J. Tauber and R. A. Mathies, *Chem. Phys. Letters* **354**, 518 (2002).
- [49] M. Tauber and R. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1394 (2003).
- [50] M. Mizuno and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8823 (2001).

-
- [51] M. Mizuno and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2411 (2003).
- [52] L. Keavan, *Radiat. Phys. Chem.* **17**, 413 (1981).
- [53] P. J. Rossky and J. Schnitker, *J. Phys. Chem.* **92**, 4277 (1988).
- [54] J. Schnitker, K. Motakabbir, P. J. Rossky, and R. Friesner, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 456 (1988).
- [55] F. J. Webster, J. Schnitker, M. S. Friedrichs, and R. A. Friesner, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3172 (1991).
- [56] R. B. Barnett, U. Landman, and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **90**, 4413 (1989).
- [57] R. Barnett, U. Landman, and C. Cleveland, *J. Chem. Phys.* **88**, 4421 (1988).
- [58] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **88**, 4429 (1988).
- [59] B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **101**, 6902, 6917 (1994).
- [60] C.-Y. Yang, K. F. Wong, M. S. Skaf, and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **114**, 3598 (2001).
- [61] E. Keszei, S. Nagy, T. H. Murphrey, and P. J. Rossky, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 2004 (1993).
- [62] B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *J. Phys. Chem.* **98**, 4490 (1994).
- [63] L. Turi and D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **117**, 6186 (2002).
- [64] C. Nicolas, A. Boutin, B. Lévy, and D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **118**, 9689 (2003).
- [65] M. Armbruster, H. Haberland, and H.-G. Schindler, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 323 (1981).
- [66] H. Haberland, H. Langosch, H.-G. Schindler, and D. R. Worsnop, *J. Phys. Chem.* **88**, 3903 (1984).
- [67] H. Haberland, C. Ludewigt, H.-G. Schindler, and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* **81**, 3742 (1984).
- [68] J. Kim, I. Becker, O. Cheshnovsky, and M. A. Johnson, *Chem. Phys. Letters* **297**, 90 (1998).

- [69] M. K. Beyer, B. S. Fox, B. M. Reinhard, and V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **115**, 9288 (2001).
- [70] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **306**, 669 (2004).
- [71] D. H. Paik, I.-R. Lee, D.-S. Yang, J. S. Baskin, and A. H. Zewail, *Science* **306**, 672 (2004).
- [72] J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland, and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* **92**, 3980 (1990).
- [73] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **307**, 93 (2005).
- [74] P. Ayotte and M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **106**, 811 (1997).
- [75] R. N. Barnett, U. Landman, G. Makov, and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **93**, 6226 (1990).
- [76] C. G. Bailey, J. Kim, and M. A. Johnson, *J. Phys. Chem.* **100**, 16782 (1996).
- [77] P. Ayotte, G. H. Weddle, C. G. Bailey, M. A. Johnson, F. Vila, and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **110**, 6268 (1999).
- [78] R. N. Barnett, U. Landmann, C. L. Cleveland, and J. Jortner, *Chem. Phys. Letters* **145**, 383 (1988).
- [79] L. Turi, W.-S. Sheu, and P. J. Rossky, *Science* **309**, 914 (2005).
- [80] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4537 (1999).
- [81] A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1130 (2003).
- [82] K. D. Jordan and F. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 367 (2003).
- [83] K. D. Jordan, *Science* **306**, 618 (2004).
- [84] G. W. Robinson, P. J. Thistlewaite, and J. Lee, *J. Phys. Chem.* **90**, 4224 (1986).
- [85] H. F. Hameka, G. W. Robinson, and C. Marsden, *J. Phys. Chem.* **91**, 3150 (1987).

-
- [86] L. I. Grossweiner, G. W. Swenson, and E. F. Zwicker, *Science* **141**, 805 (1963).
- [87] D. V. Bent and E. J. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2599 (1975).
- [88] A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys. Letters* **329**, 130 (2000).
- [89] A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9275 (2001).
- [90] M. C. Sauer, S. Arai, and L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.* **42**, 708 (1965).
- [91] S. Arai and J. M. C. Sauer, *J. Chem. Phys.* **44**, 2297 (1966).
- [92] G. L. B. K. N. Jha and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.* **76**, 3876 (1972).
- [93] M. G. Robinson, K. N. Jha, and G. R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **55**, 4933 (1971).
- [94] G. A. Kenney-Wallace and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem.* **86**, 2572 (1982).
- [95] Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **94**, 8503 (1990).
- [96] Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **95**, 9067 (1991).
- [97] C. Pépin, T. Goulet, D. Houde, and J.-P. Jay-Gerin, *J. Phys. Chem.* **98**, 7009 (1994).
- [98] X. Shi, F. H. Long, H. Lu, and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.* **99**, 6917 (1995).
- [99] P. K. Walhout, J. C. Alfano, Y. Kimura, C. Silva, P. J. Reid, and P. F. Barbara, *Chem. Phys. Letters* **232**, 135 (1995).
- [100] C. Silva, P. K. Walhout, P. J. Reid, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5701 (1998).
- [101] M. Tauber, C. M. Stuart, and R. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3414 (2004).
- [102] L. Turi, A. Mosyak, and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **107**, 1970 (1997).
- [103] P. Mináry, L. Turi, and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **110**, 10953 (1999).

-
- [104] A. A. Mosyak, P. J. Rossky, and L. Turi, *Chem. Phys. Letters* **282**, 239 (1998).
- [105] A. A. Mosyak, O. V. Prezhdo, and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **109**, 6390 (1998).
- [106] L. Turi, *J. Chem. Phys.* **110**, 10364 (1999).
- [107] Farhataziz and L. M. Perkey, *J. Phys. Chem.* **79**, 1651 (1975).
- [108] M. Niibe and Y. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **88**, 5608 (1984).
- [109] D. Huppert, P. M. Rentzepis, and W. S. Struve, *J. Phys. Chem.* **79**, 2850 (1975).
- [110] J. Lindner, A.-N. Unterreiner, and P. Vöhringer, *ChemPhysChem* **7**, 363 (2006).
- [111] M. Sprik, R. W. Impey, and M. Klein, *J. Chem. Phys.* **83**, 5802 (1985).
- [112] M. Marchi, M. Sprick, and M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* **94**, 431 (1990).
- [113] M. Sprik and M. Klein, *J. Chem. Phys.* **91**, 5665 (1989).
- [114] J. Rodriguez, M. S. Skaf, and D. Laria, *J. Chem. Phys.* **119**, 6044 (2003).
- [115] H. Haberland, H.-G. Schindler, and D. R. Worsnop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 270 (1984).
- [116] H. W. Sarkas, S. T. Arnold, J. G. Eaton, G. H. Lee, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **116**, 5731 (2002).
- [117] C. Steinbach and U. Buck, *J. Chem. Phys.* **122**, 134301 (2005).
- [118] M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **79**, 2795 (1975).
- [119] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, N. R. Kestner, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **88**, 6670 (1988).
- [120] R. N. Barnett, U. Landmann, C. L. Cleveland, N. R. Kestner, and J. Jortner, *Chem. Phys. Letters* **148**, 249 (1988).
- [121] M. Marchi, M. Sprick, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **89**, 4918 (1988).
- [122] I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3967 (2006).

- [123] G. I. Gellene, D. A. Cleary, and R. F. Porter, *J. Chem. Phys.* **77**, 3471 (1982).
- [124] G. Herzberg, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 165 (1981).
- [125] K. Fuke and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 3309 (1995).
- [126] S. Nonose, T. Taguchi, K. Mizuma, and K. Fuke, *Eur. Phys. J. D* **9**, 309 (1999).
- [127] S. Nonose, T. Taguchi, F. Chem, S. Iwata, and K. Fuke, *Eur. Phys. J. D* **9**, 309 (1999).
- [128] K. Fuke, R. Takasu, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Letters* **229**, 597 (1994).
- [129] N. Okai, A. Takahata, M. Morita, S. Nonose, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **108**, 727 (2004).
- [130] J. K. Park, *J. Chem. Phys.* **107**, 6795 (1997).
- [131] J. K. Park, *J. Chem. Phys.* **109**, 9753 (1998).
- [132] D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **40**, 432 (1964).
- [133] B. N. McMaster, J. Mrozek, and V. H. S. Jr., *Chem. Phys.* **73**, 131 (1982).
- [134] E. Kassab and E. M. Evleth, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1653 (1987).
- [135] K. Daigoku, N. Miura, and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Letters* **346**, 81 (2001).
- [136] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications Inc, Mineola, New York, 1989).
- [137] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999).
- [138] K. Andersson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [139] K. Andersson, P. Å. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).

- [140] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (John Wiley & Sons, Chichester, 2000).
- [141] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [142] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [143] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [144] *Quantum Mechanics in Chemistry*, edited by G. C. Schatz and M. A. Ratner (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 2002).
- [145] H. A. Kramers and W. Heisenberg, *Z. Phys.* **31**, 681 (1925).
- [146] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34**, 1476 (1961).
- [147] S.-Y. Lee and S. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **96**, 5734 (1992).
- [148] S.-Y. Lee and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **71**, 4777 (1979).
- [149] E. J. Heller, R. L. Sundberg, and D. Tannor, *J. Phys. Chem.* **86**, 1822 (1982).
- [150] F. Savin, *Opt. Spectrosc.* **19**, 555 (1965).
- [151] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [152] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [153] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [154] R. D. W.J. Hehre and J. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [155] GAUSSIAN 98, Revision A.7, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA (1998).
- [156] MOLCAS, Version 4; K.Andersson et. al., Lund University, Sweden (1997).
- [157] GAUSSIAN 03, Revision B.04, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA (2003).
- [158] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **162**, 165 (1989).
- [159] D. Talbi and R. P. Saxon, *J. Chem. Phys.* **91**, 2376 (1989).
- [160] K. S. E. Niblaeus, B. O. Roos, and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **25**, 539 (1977).

- [161] G. Schaftenaar and J. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [162] P. Geissler, T. Voorhis, and C. Dellago, *Chem. Phys. Letters* **324**, 149 (2000).
- [163] C. Ciobanu, L. Ojamäe, I. Shavitt, and S. Singer, *J. Chem. Phys.* **113**, 5321 (2000).
- [164] F.-Y. Jou and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.* **83**, 261 (1979).
- [165] S. Neumann, W. Einfeld, A. Sobolewski, and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys* **6**, 5297 (2004).
- [166] M. Falk and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **34**, 1554 (1961).
- [167] S. Neumann, W. Einfeld, A. Sobolewski, and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5613 (2006).
- [168] H. Schüler, A. Michel, and A. E. Grün, *Z. Naturforsch. A* **10**, 1 (1955).
- [169] J. V. Ortiz, I. Martín, A. M. Velasco, and C. Lavín, *J. Chem. Phys.* **120**, 7949 (2004).