

**MC 3.1.8 Theoretische Chemie/ Quantenchemie**  
**Computerübungen im Wintersemester 2019/2020**

**Übung 14: Nicht-Born-Oppenheimer Systeme und deren Dynamik**

Übungstag: 2020-01-20

**Hintergrundinformation:**

Photochemisch initiierte *cis-trans* Isomerisierungsreaktionen spielen in der Natur eine wichtige Rolle. So ist beispielsweise die Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal zu all-*trans*-Retinal der erste ablaufende Schritt im Sehprozess (dieser findet auf der Femtosekundenzeitskala statt!). Nach Lichtanregung läuft das Wellenpaket in über eine Art photochemischen Trichter (nicht-adiabatische Kopplung) in den elektronischen Grundzustand zurück. Ziel dieses Versuchs ist es, die quantenchemischen und -dynamischen Grundlagen zur Beschreibung nicht-adiabatischen Verhaltens kennenzulernen.

**Ziele:**

- Berechnung nicht-adiabatischer Kopplungsterme (quantenchemisch)
- Berechnung der Schwingungsdynamik in einem nicht-adiabatischen Modellsystem.

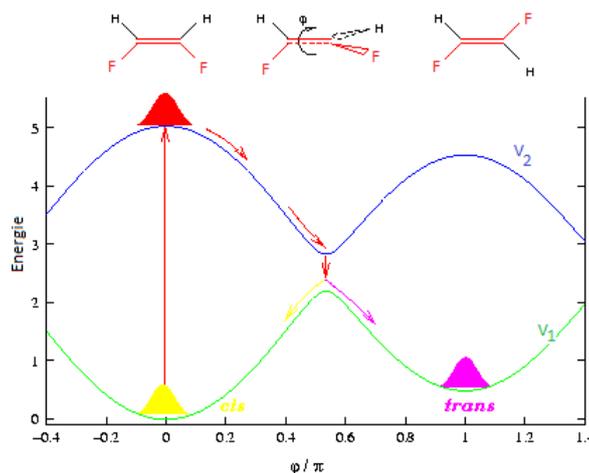


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Rotation um die Doppelbindung in 1,2-Difluorethen.

## Beschreibung und Methodik:

### Quantenchemische Extraktion von nicht-adiabatischen Kopplungstermen

Ziel ist es, die Potentialkurven des elektronischen Grundzustandes und des ersten angeregten Zustands von 1,2-Difluorethan in Abhängigkeit des Drehwinkels um die zentrale C–C Doppelbindung zu berechnen. Führen Sie die Rechnungen innerhalb der CASSCF-Methode, mit einem kleinen aktiven Raum [2,6] durch. Was passiert bei einer Drehung von  $90^\circ$ ?

Berechnen Sie im nächsten Schritt die nicht-adiabatischen Kopplungsterme zwischen den beiden Zuständen.

### Quantendynamische Beschreibung von nichtadiabatischen Systemen

Das System, welches wir in diesem Teil genauer untersuchen, ist ein eindimensionales Modellsystem bestehend aus zwei diabatisch gekoppelten Potentialen. Zudem gibt es wieder einen ionischen Zustand, so dass wieder Photoelektronenspektren berechnet werden können.

Sie finden wieder in Ihrem Verzeichnis / im Internet ein Fortran-90-Programm, welches aus zwei Dateien besteht, `main.f90` und `propagation.f90`.

Das Hauptprogramm, `main.f90` besteht aus den gleichen Teilen wie zuvor und ist wieder eindimensional.

Die Datei `propagation.f90` beschreibt wieder die eigentliche Zeitentwicklung. Die Anfangswellenfunktion ein Wellenpaket im angeregten Zustand. Die Zeitentwicklung dieses Wellenpakets im angeregten Zustand wird durch den Zeitentwicklungsoperator (*Propagator*) beschrieben. Der (zeitunabhängige) Hamilton-Operator des Systems gegeben ist durch

$$\hat{H}_0 = \frac{P^2}{2m} + V(R);$$

dieses Mal sind der Grund- und der angeregte Zustand über eine diabatische Kopplung verknüpft:

$$V(R) = \begin{pmatrix} V_X(R) & V_{12}(R) \\ V_{21}(R) & V_A(R) \end{pmatrix}$$

Zur Propagation wird wieder die *split-operator* Methode verwendet.

## Durchführung:

Zunächst müssen Sie wieder die Fortran-90-Dateien mit `make` kompilieren. Dabei wird eine ausführbare Datei `dynamik4` erzeugt. Die Rechnung gibt wieder einige Dateien als Output, die alle mit `.dat` enden. Sehen Sie sich diese Ausgabedateien mit Hilfe von `gnuplot` an.

---

- Variieren Sie die Masse des Systems und untersuchen Sie den Einfluss der Masse auf die Dynamik.
- Untersuchen Sie das Photoelektronenspektrum. Was beobachten Sie, wenn Sie die Masse (und den Zeitpunkt, zu dem der ionisierende Laser mit dem System wechselwirkt) verändern? Bei der Auswertung könnte Ihnen [1] helfen.

## Literatur

- [1] Mirjam Falge, Volker Engel und Stefanie Gräfe. "Time-resolved photoelectron spectroscopy of coupled electron-nuclear motion". In: *The Journal of Chemical Physics* 134.18 (2011), S. 184307. DOI: [10.1063/1.3585692](https://doi.org/10.1063/1.3585692). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3585692>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3585692>.
  - [2] Jesús González-Vázquez und Leticia González. "A CASSCF and CASPT2 study of the photochemistry of 1,1- and 1,2-difluoroethylenes". In: *Chemical Physics* 349.1 (2008). Electron Correlation and Molecular Dynamics for Excited States and Photochemistry, S. 287–295. ISSN: 0301-0104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.01.043>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408000773>.
  - [3] Spiridoula Matsika und Pascal Krause. "Nonadiabatic Events and Conical Intersections". In: *Annual Review of Physical Chemistry* 62.1 (2011). PMID: 21219147, S. 621–643. DOI: [10.1146/annurev-physchem-032210-103450](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103450). eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103450>. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032210-103450>.
-