

Sudden-Polarization-Effekt**Der „Sudden-Polarization“-Effekt und seine Bedeutung für die ultraschnelle Photochemie des Ethens****

*Alexandra Viel, Robert P. Krawczyk, Uwe Manthe und Wolfgang Domcke**

Der von Salem^[1] geprägte Ausdruck „sudden-polarization effect“ beschreibt die Ladungstrennung in angeregten Singulettzuständen von verdrehten Polyenen, insbesondere Ethen. Die leichte Polarisierbarkeit und der ionische Charakter von angeregten Zuständen der Alkene wurde Anfang der 70er Jahre von Wulfman und Kumei gezeigt,^[2] und bereits Mitte der 70er beschrieben Bonačić-Koutecký et al.^[3] Ab-initio-Rechnungen der Potentialflächen und Dipolmomente entlang

[*] Prof. Dr. W. Domcke, Dr. A. Viel, R. P. Krawczyk,
Priv.-Doz. Dr. U. Manthe
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität München
85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13622
E-mail: wolfgang.domcke@ch.tum.de

[**] A.V. bedankt sich für die finanzielle Unterstützung durch das Marie-Curie-Programm (Improving Human Research Potential and the Socio-economic Knowledge Base, No. HPMFCT-2000-00840) der Europäischen Gemeinschaft. U.M. und W.D. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

der einseitigen Pyramidalisierungscoordinate am Ethen, ausgehend von einer Ethengeometrie mit um 90° gegeneinander verdrehten CH_2 -Gruppen (D_{2d} -Geometrie). In späteren Untersuchungen wurde die einseitige Pyramidalisierungscoordinate wiederholt betrachtet.^[4–8] Unseres Wissens wurden andere Koordinaten, die zu einer Symmetrierniedrigung und damit zu einem Sudden-Polarization-Effekt führen können, bislang nicht untersucht. Wir stellen hier eine Studie vor, bei der als symmetrierniedrigende Coordinate, die zur Ladungsseparation an den beiden Enden des Moleküls führt, die einseitige Scherencoordinate untersucht wurde. Es soll gezeigt werden, dass die Scherencoordinate die Ladungstrennung in erster Ordnung vermittelt – im Unterschied zur Pyramidalisierungscoordinate, die die Ladungstrennung nur in zweiter Ordnung vermitteln kann – und dass dies eine entscheidende Rolle für die nichtadiabatische Photochemie des Ethens spielt.

Im Grundzustand ist Ethen planar und gehört zur D_{2h} -Punktgruppe. Gemäß Mullikens Achsenkonvention^[9] ist damit das π -Orbital b_{3u} - und das π^* -Orbital b_{2g} -symmetrisch. Folglich gehören die relevanten Valenzzustände N (π^2) und Z (π^{*2}) zur totalsymmetrischen Darstellung, während der V-Zustand ($\pi\pi^*$) B_{1u} -Symmetrie hat. An der planaren Geometrie liegt der einfach angeregte Zustand energetisch weit unterhalb des doppelt angeregten Zustands. Torsion der CH_2 -Gruppen um die C-C-Bindung reduziert die Symmetrie nach D_2 . In dieser Gruppe transformieren sich die $\pi(\pi^*)$ -Orbitale wie $b_3(b_2)$. Bei senkrecht zueinander stehenden Methylen-Gruppen hat Ethen D_{2d} -Symmetrie. In diesem Fall sind das π - und π^* -Orbital entartet und gehören der entarteten e -Darstellung an. Bei dieser Geometrie ist jede Linearkombination der π - und π^* -Orbitale akzeptabel, insbesondere die Orbitale ϕ_r und ϕ_l , die an der „rechten“ bzw. „linken“ CH_2 -Gruppe lokalisiert sind. Da die beiden CH_2 -Gruppen streng symmetrieäquivalent sind, muss das Dipolmoment gegen null gehen. Die symmetrisierten Linearkombinationen $\phi_r^2 - \phi_l^2$ und $\phi_r^2 + \phi_l^2$ sind zulässige Lösungen. Sie transformieren sich wie B_2 bzw. A_1 und entsprechen zwei angeregten Zuständen, V und Z, die nicht aufgrund von Symmetrie entartet sind. Die V- und Z-Zustände sind allerdings energetisch ähnlich, wobei der Z-Zustand etwa 0.1 eV unterhalb des V-Zustandes liegt.^[6] Die Potentialfunktionen der V- und Z-Zustände kreuzen sich als Funktion der Torsionscoordinate bei $\varphi \approx 82^\circ$,^[6,10] da der Z-Zustand bei planarer Geometrie wesentlich höher liegt als der V-Zustand. Diese Kreuzung wird zu einer konischen Durchschneidung, wenn symmetriereduzierende Koordinaten in Betracht gezogen werden.

Wenn eine Seite des Moleküls ausgezeichnet wird, resultiert eine Asymmetrie der elektronischen Wellenfunktion und damit Ladungstrennung.^[11] Infolge der sehr geringen Überlappung der Orbitale auf der „linken“ und „rechten“ Seite und der geringen Energieseparation der V- und Z-Zustände von D_{2d} -Ethen ist die Ladungslokalisierung schon für kleine Störungen stark ausgeprägt. Sowohl einseitige Pyramidalisierung als auch einseitige Scherenbewegung reduzieren die D_{2d} -Symmetrie von rechtwinkligem Ethen zu C_s bzw. C_{2v} . Sie brechen damit die Links-rechts-Symmetrie und induzieren ein von null verschiedenes Dipolmoment, das ein Maß für die Stärke der nichtadiabatischen Kopplung ist. Es ist

eng mit der Steilheit des Kegels der konischen Durchschneidung verknüpft.

Wegen der komplexen elektronischen Struktur der angeregten Zustände des Ethens (die durch die starke Valenz-Rydberg-Mischung und den Multireferenzcharakter der elektronischen Wellenfunktionen verursacht wird)^[12–15] ist die Bestimmung der Dipolmomente und Anregungsenergien der drei untersten Valenzzustände schwierig. Das Problem wurde in einer Reihe von Publikationen diskutiert.^[3,5–7,11] In Abbildung 1 ist das auf CASSCF-Niveau mit cc-pVTZ-Basisatz^[16] berechnete Dipolmoment μ_z der V- und Z-Zustände als Funktion der einseitigen Pyramidalisierung ϑ (Abbildung 1 a) und der einseitigen Scherencoordinate α (Abbildung 1 b) für

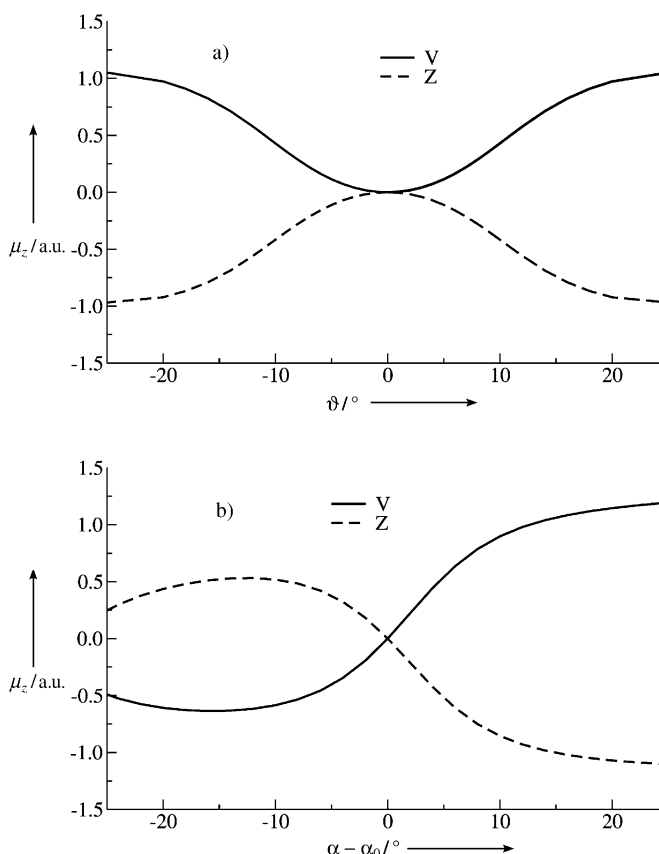


Abbildung 1. Dipolmomente (in atomaren Einheiten, $e a_0$) des V- und Z-Zustandes entlang der C-C-Bindung für $\varphi = 90^\circ$ als Funktion der Pyramidalisierung (a) und der Scherencoordinate (b).

$\varphi = 90^\circ$ aufgetragen. Die Pyramidalisierungen „nach oben“ und „nach unten“ sind symmetrieäquivalent, die Verkleinerung und Vergrößerung des HCH-Winkels relativ zum Grundzustandswert hingegen nicht. Im Fall der einseitigen Pyramidalisierung müssen physikalische Größen somit gerade Funktionen für kleine Auslenkungen in ϑ sein, und im Fall der einseitigen Scherencoordinate müssen sie bei kleinen Auslenkungen linear von α abhängen. In Abbildung 1 a ist die quadratische Abhängigkeit des Dipolmomentes μ_z von ϑ gut zu erkennen. Abbildung 1 b verdeutlicht entsprechend die lineare Abhängigkeit von μ_z von der einseitigen Scherencoordinate α . In beiden Fällen strebt das

Dipolmoment einem Sättigungswert von ungefähr 1 a.u. zu, der bei $\vartheta \approx 20^\circ$ und $\alpha - \alpha_0 \approx 10^\circ$ erreicht wird. $\alpha_0 = 117.3^\circ$ ist der Scherenwinkel der Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand.

Die lineare Abhängigkeit von μ_z von der einseitigen Scherenkoordinate α bewirkt eine stärkere Polarisierung als im Fall der einseitigen Pyramidalisierungscoordinate, bei der μ_z quadratisch von ϑ abhängt. Der Gradient von $\mu_z(\alpha)$ ist für $\varphi \approx 82^\circ$ sogar noch größer, wie aufgrund der kleineren Energieseparation von V und Z zu erwarten ist. Im Bereich der Sättigung ist das Dipolmoment bei beiden Auslenkungstypen ungefähr gleich: $\mu_z = 1.4$ a.u. für $\vartheta = 60^\circ$ und $\mu_z = 1.2$ a.u. für $\alpha - \alpha_0 = 30^\circ$.

Die Orientierung der von der Scherenbewegung bewirkten Polarisierung lässt sich anhand eines Elektronenpaar-Abstoßungs-Modells verstehen. Die Ab-initio-Rechnungen ergeben für den (tiefer liegenden) Z-Zustand eine Lokalisierung der positiven Teilladung an derjenigen CH_2 -Gruppe, die den spitzeren HCH-Winkel einschließt. Da bei D_{2d} -Geometrie die H-Atome der einen CH_2 -Gruppe in derselben Ebene liegen wie das 2p-Orbital des Kohlenstoffatoms der anderen CH_2 -Gruppe, ist zur Minimierung der Elektronenpaarabstoßung eine Verkleinerung des HCH-Winkels an der dem negativ geladenen Kohlenstoffatom gegenüberliegenden CH_2 -Gruppe erforderlich.

Mit dem Sudden-Polarization-Effekt geht schon bei kleinen Störungen der Symmetrie eine ausgeprägte Änderung der elektronischen Wellenfunktion einher, was zu großen Änderungen der elektronischen Struktur bei kleinen Änderungen der Geometrie führt. Dies impliziert eine starke nichtadiabatische Kopplung der beiden angeregten Zustände in der Nähe der D_{2d} -Geometrie.^[17] Der Effekt dieser Kopplung auf den strahlungslosen Zerfall des V-Zustandes wurde mithilfe zweidimensionaler Wellenpaketdynamik auf den nichtadiabatisch gekoppelten Potentialflächen der drei Singulett-Valenzzustände N, V und Z untersucht. Eine diabatische Darstellung dieser Flächen unter Berücksichtigung von sechs der zwölf Schwingungsfreiheitsgraden wurde vor kurzem aus Ab-initio-Daten (CASPT2) entwickelt.^[18] In diesem Modell sind die diabatischen V- und Z-Zustände durch die antisymmetrische Scherenkoordinate linear und durch die Pyramidalisierungscoordinate quadratisch gekoppelt.

Um den Einfluss des Sudden-Polarization-Effektes auf die photochemische Dynamik zu untersuchen, wurden zwei Wellenpaketpropagationen ausgeführt. In der einen Rechnung wurden die einseitige Scheren- und die Torsionscoordinate berücksichtigt, in der anderen die einseitige Pyramidalisierungs- und die Torsionscoordinate. In beiden Fällen wurden die anderen Koordinaten an ihren Grundzustandswerten eingefroren. Abbildung 2 zeigt die zeitliche Entwicklung der Populationswahrscheinlichkeit des bei $t=0$ präparierten diabatischen $\pi\pi^*$ -Zustandes (in D_2 -Symmetrie entspricht dieser dem V-Zustand) innerhalb der ersten 50 fs. Nach vertikaler Anregung vom N- in den V-Zustand bleibt die Populationswahrscheinlichkeit des V-Zustandes für 7 fs nahezu unverändert, erst danach sinkt die Population des V-Zustandes in beiden Rechnungen. Dies spiegelt den Transfer von Population zwischen den beiden angeregten Zuständen

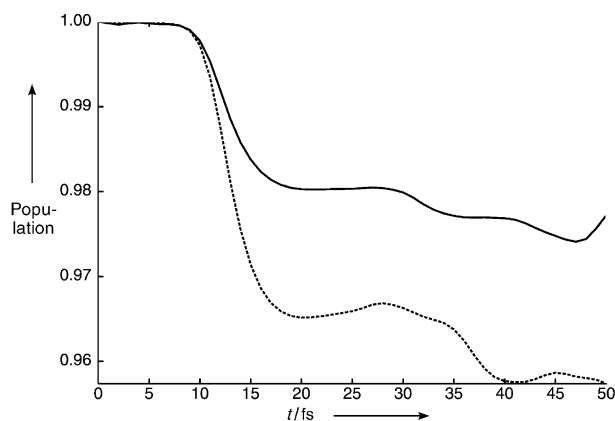


Abbildung 2. Zeitliche Entwicklung der Populationswahrscheinlichkeit des V-Zustandes. Die durchgezogene Kurve zeigt die Resultate der φ, α -, die gepunktete die der φ, ϑ -Wellenpaketpropagation.

wider. Die Geschwindigkeit des Populationstransfers ist gemäß der φ, α -Rechnung beinahe doppelt so groß wie der φ, ϑ -Rechnung zufolge. Das Wellenpaket wurde an der planaren Geometrie präpariert, und es benötigt 7 fs, um die D_{2d} -Geometrie und damit den Bereich des Durchschneidungssaumes zwischen V und Z zu erreichen. Die Kopplung zwischen V und Z ist bei der φ, α -Rechnung effizienter als bei der φ, ϑ -Rechnung. Dies spiegelt wider, dass α eine lineare und ϑ eine quadratische Kopplungscoordinate ist.

Der Sudden-Polarization-Effekt in D_{2d} -Ethen wird durch die einseitige Scherenkoordinate in erster Ordnung und durch die einseitige Pyramidalisierung in zweiter Ordnung induziert. Obwohl in der Literatur betont wurde, dass jede geometrische Verzerrung, die die D_{2d} -Symmetrie bricht, zu einer Ladungstrennung führt, wurde die wichtige Rolle der einseitigen Scherenkoordinate bislang nicht erkannt. Aufbauend auf der bahnbrechenden Arbeit von Bonačić-Koutecký et al.^[3] beschränkten sich spätere Untersuchungen auf die Pyramidalisierungscoordinate, sodass die Bedeutung der Scherenkoordinate als vibronische Kopplungscoordinate erster Ordnung, die den V- und den Z-Zustand koppelt, für die photoinduzierte Dynamik des Ethens übersehen wurde. Mithilfe von Wellenpaketpropagationsrechnungen haben wir gezeigt, dass die durch die einseitige Scherenkoordinate vermittelte lineare Kopplung zwischen V und Z die elektronische Population aus dem ursprünglich präparierten V-Zustand wesentlich effizienter in den Z-Zustand transferiert als die durch die Pyramidalisierung induzierte quadratische Kopplung.

Eingegangen am 17. Februar 2003,
veränderte Fassung am 24. April 2003 [Z51193]

Stichwörter: Ethen · Photochemie · Polarisierungseffekte · Theoretische Chemie

[1] L. Salem, *Science* **1976**, 191, 822.

[2] C. E. Wulfman, S. Kumei, *Science* **1971**, 172, 1061.

- [3] V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 575.
- [4] G. Berthier, B. Levy, L. Praud, *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 377.
- [5] B. R. Brooks, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 307.
- [6] R. J. Buenker, V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1836.
- [7] I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, C. A. Nicolaides, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3161.
- [8] S. El-Taher, R. H. Hilal, T. A. Albright, *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *82*, 245.
- [9] A. J. Merer, R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 639.
- [10] I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2348.
- [11] L. Salem, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 87.
- [12] M. Ben-Nun, T. J. Martínez, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 237.
- [13] V. Molina, M. Merchán, B. O. Roos, P.-A. Malmqvist, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2211.
- [14] S. Krebs, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7208.
- [15] T. Müller, M. Dallos, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7176.
- [16] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [17] G. Orlandi, P. Palmieri, G. Poggi, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *68*, 251.
- [18] R. P. Krawczyk, A. Viel, U. Manthe, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **2003**, im Druck.