

# Simulatie van vibronische UV-Vis- en fluorescentiespectra van organische moleculen

Steven Troch

Promotoren: prof. dr. ir. Karen Hemelsoet, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck

Begeleiders: ir. Andy Van Yperen-De Deyne, ir. Thierry De Meyer

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van  
Master of Science in Engineering Physics

Vakgroep Toegepaste Fysica

Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Academiejaar 2013-2014





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling.

---

## Voorwoord

---

Deze thesis is het resultaat van een jaar onderzoek voeren aan het Centrum voor Moleculaire Modelling en het sluitstuk van de opleiding toegepaste natuurkunde.

Tijdens dit thesisjaar heb ik mij verdiept in een van de onderzoeksgebieden van het CMM, nl. de spectroscopie. Als eerste wil ik mijn promotoren prof. dr. ir. Karen Hemelsoet en prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck bedanken om mij de mogelijkheid te bieden dit interessant onderwerp te verkennen. Ik wil hun ook bedanken voor de praktische ondersteuning en het nalezen.

Verder wens ik ook Andy en Thierry te bedanken om dit werk te begeleiden. De verrijkende discussies, opmerkingen, de tijdbesparende computertips en het herlezen en verbeteren van dit werk hebben bijgedragen tot het eindresultaat. Ook wil ik alle leden van het CMM en mijn medethesisstudenten bedanken voor het zorgen van een aangename sfeer in het CMM.

Tenslotte wil ik mijn ouders bedanken voor het nalezen van deze thesis, voor de kansen die ze mij geven en de steun tijdens deze opleiding.

Steven Troch,

juni 2014

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

*The author gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.*

*In the case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.*

Steven Troch, juni 2014

# Simulatie van vibronische UV-Vis- en fluorescentiespectra van organische moleculen

door

Steven TROCH

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van

MASTER OF SCIENCE IN ENGINEERING PHYSICS

Academiejaar 2013–2014

Promotoren: Prof. Dr. Ir. Karen Hemelsoet, Prof. Dr. Ir. Veronique Van Speybroeck

Scriptiebegeleiders: Ir. Andy Van Yperen-De Deyne, Ir. Thierry De Meyer

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Universiteit Gent

Vakgroep Toegepaste Fysica

Voorzitter: Prof. Dr. Ir. Christophe Leys

## Samenvatting

Het simuleren van absorptie- en fluorescentiespectra met behulp van ab initio methoden is van groot belang om moleculaire systemen en materialen te karakteriseren. Recente theoretische ontwikkelingen en de toegenomen computationele rekenkracht laten toe om deze optische spectra accuraat te berekenen. In deze thesis worden de vibronische optische spectra van organische moleculen onderzocht met behulp van tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie en normale mode analyse. De functionaalafhankelijkheid van de energie van de 0-0 transitie en de vibronische fijnstructuur van de spectra van neutrale en geprotoneerde aromatische koolwaterstoffen wordt bestudeerd. Moleculen die grote geometrische veranderingen ondergaan bij excitatie worden eveneens besproken.

## Trefwoorden

Tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie, Franck-Condon, Franck-Condon Herzberg-Teller, Duschinsky, vibronische spectra

# Simulation of vibronic UV-Vis and fluorescence spectra of organic molecules

Steven Troch

Promotors: prof. dr. ir. Karen Hemelsoet, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck

Supervisors: ir. Andy Van Yperen-De Deyne, ir. Thierry De Meyer

**Abstract**—Reliable prediction of UV-Vis and fluorescence spectra is of great importance for the characterization of molecular systems and materials. The recent developments in electronic structure theory and the increasing computational power allow nowadays to accurately simulate optical spectra. Using time-dependent density functional theory (TDDFT) and normal mode analysis (NMA), the vibrationally resolved optical spectra of organic molecules are calculated. The functional dependence of the 0-0 energies ( $E^{0-0}$ ) and the vibronic structure of the spectra of neutral and protonated acenes are investigated. Three functionals with a different amount of exact exchange (EEX) are tested: B3LYP, CAM-B3LYP and M062X. Systems exhibiting significant geometrical displacements between the ground state (GS) and the excited state (ES) are also studied.

**Keywords**—Time-dependent density functional theory, Franck-Condon, Franck-Condon Herzberg-Teller, Duschinsky, vibronic spectra

## I. INTRODUCTION

COMPUTATIONAL spectroscopy aims at providing insight into the electronic structure and light-matter interactions of materials. Using TDDFT, large systems can be treated and a remarkable accuracy can be obtained, especially when suitable hybrid functionals are used [1, 2]. Most absorption and fluorescence spectra of large molecules are still interpreted in terms of vertical excitations, where the optical spectra are obtained from single-point TDDFT calculations on the optimized GS or ES structures [3]. Nevertheless, the optical spectra of certain molecules, e.g. aromatic compounds, show a vibronic fine structure resulting from transitions where an excitation of one or more vibrational modes occurs simultaneously with the electronic transition [4], see figure 1. To calculate these vibrationally resolved electronic spectra, frequency calculations have to be done both on the GS and on the ES.

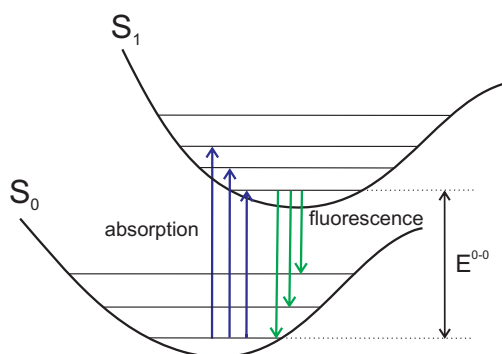


Fig. 1. The vibrational energy levels of the potential energy surfaces  $S_0$  and  $S_1$ . The energy of the 0-0 transition,  $E^{0-0}$ , is also indicated.

## II. THEORETICAL BACKGROUND

To simulate vibrationally resolved electronic spectra, the electronic transition dipole moment is expanded in a Taylor series of the normal coordinates  $\mathbf{Q}''$  of the final state. The zero and first order approximation correspond to the Franck-Condon (FC) and the Franck-Condon Herzberg-Teller (FCHT) approximation, respectively:

$$\mu_{if}(\mathbf{Q}'') = \underbrace{\mu_{if}(\mathbf{Q}'')}_{\text{FC}} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q_k''} \right)_0 Q_k''}_{\text{FCHT}}. \quad (1)$$

The FC approximation is often sufficient to simulate strongly allowed transitions. For weakly allowed or forbidden transition, one must also consider the Herzberg-Teller (HT) term. To calculate the intensities of the transitions between the initial and final vibrational states, a transformation is needed between the normal modes of both states. Duschinsky proposed a linear transformation:

$$\mathbf{Q}' = \mathbf{J}\mathbf{Q}'' + \mathbf{K}. \quad (2)$$

The Duschinsky matrix  $\mathbf{J}$  describes the mixing of the normal modes and the shift vector  $\mathbf{K}$  represents the displacements of the normal modes between the initial state and the final state structures. Santoro et al. developed the program FCCLASSES that selects the most relevant vibrational transitions to the spectrum with a pre-screening algorithm [5]. This program was later implemented, extended and optimized in the GAUSSIAN software package [6, 7].

## III. APPLICATION TO ORGANIC MOLECULES

In this thesis work, the vibrationally resolved UV-Vis and fluorescence spectra of various organic molecules, with emphasis on hydrocarbon aromatics, are investigated. The hydrocarbon aromatics are an essential part of a working catalyst for the methanol-to-olefins (MTO) process [8]. Accurate simulation of the optical spectra allows the identification of intermediates in this process. All the calculations have been performed with the GAUSSIAN 09 D.01 program.

### A. Validation

The implementation of the pre-screening algorithm in GAUSSIAN is validated by reproducing simulated vibronic spectra that appeared in the literature. The  $S_0 \rightarrow S_1$  transitions of three molecules are investigated: acrolein [6], porphyrin [9] and anisole [10]. A very good agreement between the simulations

and the reported data is obtained. In figure 2, the absorption spectrum of acrolein is calculated with the FC and FCHT approximation and with a single-point TDDFT calculation. In a single-point calculation, the contributions of the vibrational excitations to the spectrum are neglected. By using the FC or FCHT approximation, a spectrum with a fine structure is obtained. Because the transition is weakly allowed ( $\|\mu_{if}^{GS}\|=0.045$  au), the HT term has an influence on the spectrum.

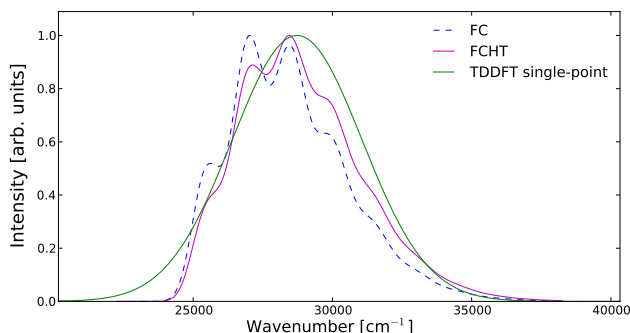


Fig. 2. The  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of acrolein simulated with the FC and FCHT approximation and with a single-point TDDFT calculation (B3LYP/N07D).

### B. Acenes

The series of both neutral and protonated acenes (benzene, naphthalene, anthracene and tetracene) are simulated using three functionals: B3LYP, CAM-B3LYP and M062X. The basis set 6-31+G(d,p) was used in all the calculations. These simulations correspond to transitions between the  $S_0$  and  $S_1$  states. The molecules are dissolved in cyclohexane and the solvent effects are included in the calculations by using the polarizable continuum model (PCM). B3LYP calculations show that all transitions of the neutral acenes are strongly allowed, except for benzene (see table I).

	$\ \mu_{if}^{GS}\ $ [au]		$\ \mu_{if}^{GS}\ $ [au]
benzene	3e-4	anthracene	1.03
naphthalene	0.91	tetracene	1.09

TABLE I  
THE ELECTRONIC TRANSITION DIPOLE MOMENT OF THE 4 NEUTRAL ACENES (B3LYP/6-31+G(d,p)).

As expected from table I, it is necessary to include the HT term to obtain a good agreement between theory and experiment for benzene, see figure 3. For the other acenes, the FC and FCHT spectra do not differ much from each other. The simulated spectra are shifted such that the calculated  $E^{0-0}$  coincides with the experimental  $E^{0-0}$ . The experimental  $E^{0-0}$  is determined at the crossing point between the absorption and fluorescence curves [11].

In all the simulated spectra of the neutral acenes, the positions of the maxima in the spectrum are almost independent of the functional. For the emission process, the intensities of the

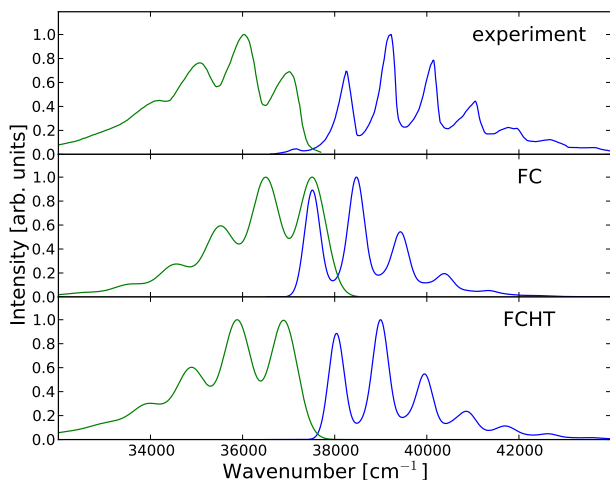


Fig. 3. The absorption (blue) and fluorescence (green) spectrum of benzene simulated with the FC and the FCHT approximation (B3LYP/6-31+G(d,p)). The simulated spectra are shifted such that the calculated  $E^{0-0}$  coincides with the experimental  $E^{0-0}$ .

maxima are more accurate when a functional with more EEX is used: CAM-B3LYP and M062X. For the absorption process, it is better to use the B3LYP functional. These observations can be most clearly seen in the spectra of anthracene, see figure 4. In this figure, the vertical absorption (blue arrow) and fluorescence energy (green arrow) are also drawn with respect to the experimental  $E^{0-0}$  (black arrow).

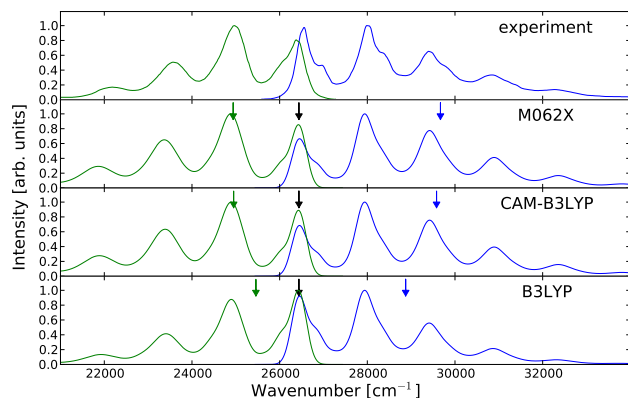


Fig. 4. The absorption (blue) and fluorescence (green) spectrum of anthracene simulated with different functionals (FCHT, 6-31+G(d,p)). The vertical absorption and fluorescence energies are drawn with a blue and green arrow, respectively. The simulated spectrum was shifted such that the calculated  $E^{0-0}$  coincides with the experimental  $E^{0-0}$  (black arrow).

The trend of the  $E^{0-0}$  in function of the number of aromatic rings is correctly predicted by all the functionals. However, the mean absolute error shows a large functional dependency. For the neutral acenes, it is better to use a functional with more EEX. These functionals probably describe the delocalized electrons better. The  $E^{0-0}$  of the protonated acenes are more accurately

determined with the B3LYP functional, see figure 5. An analogous result was obtained for the vertical absorption energies [8]. The CAM-B3LYP functional give almost the same results as the M062X functional. For the protonated acenenes, no solvent effects have to be included in the calculations, because the experimental spectra were recorded in the gas phase [12]. The vibronic spectrum of protonated benzene could not be determined experimentally nor theoretically. The excited state of protonated benzene is unstable because of a conical intersection between the excited state and the ground state. It is well known that TDDFT is not able to properly describe conical intersections [1].

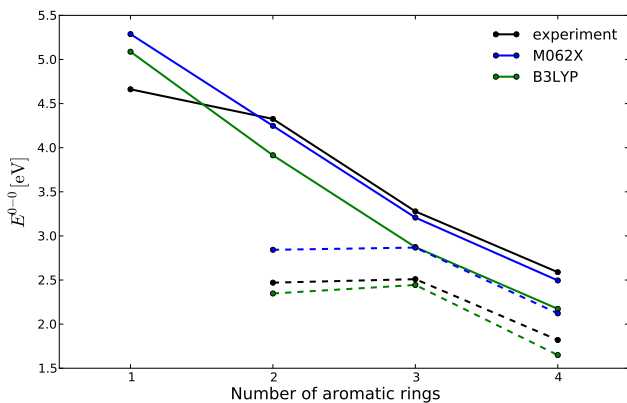


Fig. 5. The  $E^{0-0}$  of neutral acenes (full line) and protonated acenes (dashed line) in function of the number of aromatic rings, calculated with the B3LYP and M062X functional (6-31+G(d,p)).

### C. Methyl substituted benzenes

The vibronic spectra of methyl substituted benzenes are also studied. For toluene there is a good agreement with the experimental data. If anharmonic effects are taken into account [13], the agreement with experimental data improves even further, see figure 6. In this figure, stick spectra are also reported. The anharmonic corrections have a substantial influence on the simulated spectrum because the rotation barrier of the methyl group is very low. For the neutral and protonated acenenes, anharmonic corrections have only little influence on the spectrum.

If the benzene ring is substituted with 2 or more methyl groups, the methyl groups are differently oriented in the GS and ES and the simulations dramatically fail to predict the experimental spectra. Because the methyl groups are differently oriented, it is inaccurate to calculate the vibronic transitions by computing the overlap integrals of the vibrational wavefunctions. The internal rotations should be taken into account. No problems occurred with toluene, because the methyl group does not change its orientation upon excitation.

### D. Biphenyl

Biphenyl undergoes significant structural changes upon excitation. In the GS the two phenyl rings are orientated  $40^\circ$  apart, but in the ES biphenyl is planar [14], see figure 7.

Because of these large geometrical differences in the GS and ES, the simulated absorption and fluorescence spectra do not

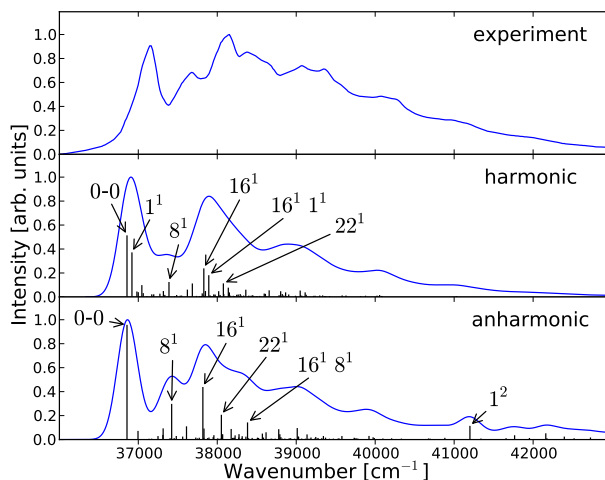


Fig. 6. The absorption spectrum of toluene calculated within the harmonic approximation and with anharmonic corrections. The main bands have been assigned as  $n^x$ , where  $n$  is the excited normal mode and  $x$  its quantum number. The 0-0 transition is also indicated on the figure (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).

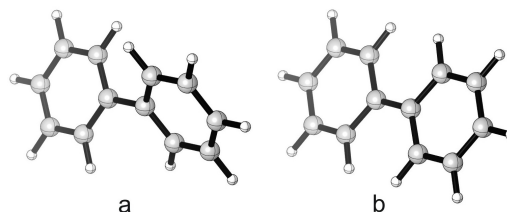


Fig. 7. The molecular structure of biphenyl in the GS (a) and in the ES (b).

agree with the experimental results. A similar problem occurs in  $\beta$ -carotene, the ringstructures in this molecule are also differently oriented in the GS and ES. This problem has been described in the literature [15], and it appears that a proper set of coordinates is crucial to simulate the vibronic spectrum. The method used in this thesis, uses cartesian coordinates to determine the vibrational modes and the Duschinsky matrix. However, cartesian coordinates dramatically fail to describe curvilinear displacements in e.g. torsional vibrational modes. By making use of internal coordinates, the authors of the article could accurately simulate the vibronic spectrum of  $\beta$ -carotene. The use of internal coordinates is beyond the scope of this thesis work.

## IV. CONCLUSIONS

We have shown that it is possible to simulate with good accuracy the vibronic spectra of organic molecules with TDDFT. The vibronic fine structure of the spectra is little dependent on the functional. The  $E^{0-0}$  of neutral acenes is more accurately determined with a functional with more EEX. For the protonated acenes it is better to use a functional with less EEX. When significant displacements between the GS and the ES occurred, problems arose. A possible solution is to use internal coordi-

nates and should be investigated in future work.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The computational resources (Stevin Supercomputer Infrastructure) and services used in this work were provided by the VSC (Flemish Supercomputer Center), funded by Ghent University, the Hercules Foundation and the Flemish Government - department EWI.

#### REFERENCES

- [1] Carsten A. Ullrich, *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*, Oxford University Press, 2011.
- [2] Denis Jacquemin, Aurelien Planchat, Carlo Adamo, and Benedetta Menonucci, "TD-DFT assessment of functionals for optical 0-0 transitions in solvated dyes," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 7, pp. 2359-2372, 2012.
- [3] Carlo Adamo and Denis Jacquemin, "The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 3, pp. 845-856, 2013.
- [4] Marc Dierksen and Stefan Grimme, "Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 8, pp. 3544-3554, 2004.
- [5] Fabrizio Santoro, Roberto Improta, Alessandro Lami, Julien Bloino, and Vincenzo Barone, "Effective method to compute franck-condon integrals for optical spectra of large molecules in solution," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 8, pp. 084509, 2007.
- [6] Vincenzo Barone, Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, and Fabrizio Santoro, "Fully integrated approach to compute vibrationally resolved optical spectra: from small molecules to macrosystems," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 5, no. 3, pp. 540-554, 2009.
- [7] Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, Fabrizio Santoro, and Vincenzo Barone, "General approach to compute vibrationally resolved one-photon electronic spectra," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6, no. 4, pp. 1256-1274, 2010.
- [8] Karen Hemelsoet, Qingyun Qian, Thierry De Meyer, Kristof De Wispelaere, Bart De Sterck, Bert M Weckhuysen, Michel Waroquier, and Veronique Van Speybroeck, "Identification of intermediates in zeolite-catalyzed reactions by in situ UV/Vis microspectroscopy and a complementary set of molecular simulations," *Chemistry-A European Journal*, vol. 19, no. 49, pp. 16595-16606, 2013.
- [9] Fabrizio Santoro, Alessandro Lami, Roberto Improta, Julien Bloino, and Vincenzo Barone, "Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the duschinsky and herzberg-teller effect: The qx band of porphyrin as a case study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 22, pp. 224311, 2008.
- [10] Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, Orlando Crescenzi, and Vincenzo Barone, "Integrated computational approach to vibrationally resolved electronic spectra: anisole as a test case," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 24, pp. 244105, 2008.
- [11] Isadore Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules*, Elsevier, 2012.
- [12] Ivan Alata, Claude Dedonder, Michel Broquier, Ernesto Marceca, and Christophe Jouvét, "Role of the charge-transfer state in the electronic absorption of protonated hydrocarbon molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 49, pp. 17483-17489, 2010.
- [13] Vincenzo Barone, "Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 014108, 2004.
- [14] Andy Van Yperen-De Deyne, Thierry De Meyer, Ewald Pauwels, An Ghysels, Karen De Clerck, Michel Waroquier, Veronique Van Speybroeck, and Karen Hemelsoet, "Exploring the vibrational fingerprint of the electronic excitation energy via molecular dynamics," *The Journal of chemical physics*, vol. 140, no. 13, pp. 134105, 2014.
- [15] Javier Cerezo, José Zúñiga, Alberto Requena, Francisco J Avila Ferrer, and Fabrizio Santoro, "Harmonic models in cartesian and internal coordinates to simulate the absorption spectra of carotenoids at finite temperatures," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, no. 11, pp. 4947-4958, 2013.

# Simulatie van vibronische UV-Vis- en fluorescentiespectra van organische moleculen

Steven Troch

Promotoren: prof. dr. ir. Karen Hemelsoet, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck

Begeleiders: ir. Andy Van Yperen-De Deyne, ir. Thierry De Meyer

**Abstract**—Het simuleren van absorptie- en fluorescentiespectra met behulp van *ab initio* methoden is van groot belang om moleculaire systemen en materialen te karakteriseren. Recente theoretische ontwikkelingen en de toegenomen computationele rekenkracht laten toe om deze optische spectra accuraat te berekenen. In deze thesis worden de vibronische optische spectra van organische moleculen onderzocht met behulp van tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie (TDDFT) en normale mode analyse (NMA). De functionaalafhankelijkheid van de energie van de 0-0 transitie ( $E^{0-0}$ ) en de vibronische fijnstructuur van de spectra van neutrale en geprotoneerde aromatische koolwaterstoffen wordt bestudeerd. Drie verschillende functionalen met een verschillende hoeveelheid exacte exchange (*exact exchange*, EEX) worden onderzocht: B3LYP, CAM-B3LYP and M062X. Moleculen waarvan de geometrie van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand sterk verschillen, worden eveneens besproken.

**Keywords**—Tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie, Franck-Condon, Franck-Condon Herzberg-Teller, Duschinsky, vibronische spectra

## I. INLEIDING

COMPUTATIONELE spectroscopie probeert inzicht te verschaffen in de elektronische structuur en de interactie tussen licht en materie. Met behulp van TDDFT kunnen grote moleculaire systemen aangepakt worden en kunnen er doorgaans goede overeenkomsten met het experiment bekomen worden, i.h.b. als er gebruik wordt gemaakt van hybride functionalen [1, 2]. Het merendeel aan absorptie- en emissiespectra worden beschouwd als verticale excitaties waarbij de optische spectra bepaald worden uit *single-point* TDDFT berekeningen op de geoptimaliseerde structuren van de grond- en de geëxciteerde toestand [3]. Sommige optische spectra, bv. die van aromatische koolwaterstoffen, tonen een fijnstructuur die afkomstig is van transitie waarbij de excitatie van een of meerdere vibratoire modes tegelijk gebeurt met de elektronische transitie [4], zie figuur 1. Om deze vibronische spectra te berekenen moeten frequentieberekeningen zowel op de grondtoestand als op de geëxciteerde toestand gebeuren.

## II. THEORETISCHE ACHTERGROND

Om vibronische spectra te simuleren, wordt het elektronisch transitiedipoolmoment ontwikkeld in een Taylor reeks in de normale coördinaten  $Q''$  van de finale toestand. De nulde en eerste orde benadering komen respectievelijk overeen met de Franck-Condon (FC) en de Franck-Condon Herzberg-Teller benadering (FCHT):

$$\mu_{if}(Q'') = \underbrace{\mu_{if}(Q'')}_{\text{FC}} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q''_k} \right)_0 Q''_k}_{\text{FCHT}}. \quad (1)$$

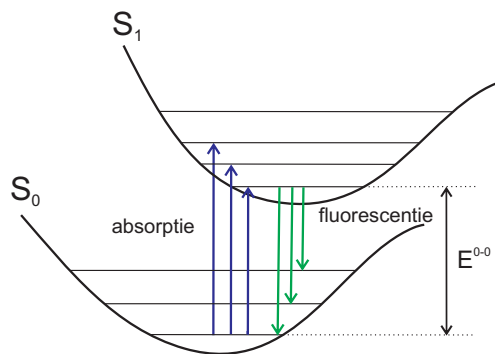


Fig. 1. De vibrationele energieniveaus van de potentiële energie oppervlakken  $S_0$  en  $S_1$  en de energie van de 0-0 transitie,  $E^{0-0}$ .

De FC benadering is dikwijls al goed om sterk toegelaten transitie te simuleren. Het is echter aangewezen om de FCHT benadering te gebruiken voor zwak toegelaten transitie. Een transformatie tussen de normale modes van de initiële en de finale toestand is nodig om de intensiteiten van de transitie te berekenen. Duschinsky stelde een lineaire transformatie voor:

$$Q' = JQ'' + K. \quad (2)$$

De Duschinsky matrix  $J$  beschrijft de opmenging van de normale modes en  $K$  is de translatie vector tussen de normale modes. Santoro et al. hebben het programma FCCLASSES ontwikkeld dat de belangrijkste vibrationele transitie automatisch selecteert met een *pre-screening* algoritme [5]. Dit programma werd later geïmplementeerd, uitgebreid en geoptimaliseerd in GAUSSIAN [6, 7].

## III. TOEPASSING OP ORGANISCHE MOLECULEN

In deze thesis worden de vibronische UV-Vis- en fluorescentiespectra van organische moleculen onderzocht. Hierbij zullen vooral aromatische koolwaterstoffen onderzocht. Deze aromaten spelen een belangrijke rol in het *methanol-to-olefin* (MTO) proces dat doorgaat in zure zeolietkatalysatoren [8]. Het accuraat voorspellen van de absorptie- en fluorescentiespectra laat toe om de verschillende intermediären in het zeoliet te karakteriseren. Alle berekeningen zijn gebeurd met het programma GAUSSIAN 09 D.01.

### A. Validatie

De implementatie van het *pre-screening* algoritme in GAUSSIAN werd gevalideerd via de berekening van enkele vibroni-

sche spectra uit de literatuur. De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van drie moleculen werden onderzocht: acroleïne [6], porfine [9] en anisol [10]. De berekende spectra waren in goede overeenkomst met de gerapporteerde data. In figuur 2 wordt het absorptiespectrum van acroleïne berekend met de FC en FCHT benadering en met een *single-point* TDDFT berekening. In een *single-point* berekening worden de contributies van de vibrationele excitaties tot het spectrum verwaarloosd. Een spectrum met een fijnstructuur wordt bekomen door gebruik te maken van de FC of FCHT benadering. De HT term heeft een invloed op het spectrum omdat de transitie zwak toegelaten is ( $\|\mu_{if}^{GS}\|=0.045$  au).

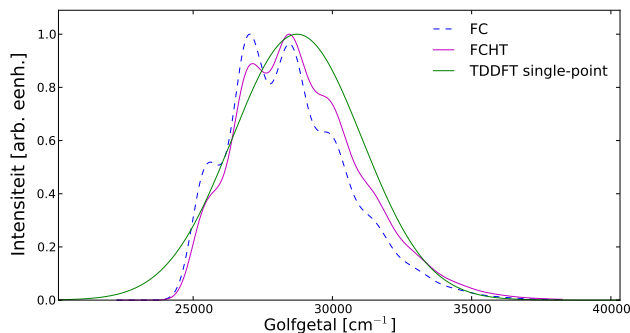


Fig. 2. De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van acroleïne gesimuleerd met de FC en FCHT benadering en met een *single-point* TDDFT berekening (B3LYP/N07D).

### B. Acenen

De vibronische spectra van benzeen, naftaleen, antracene en tetraceen werden gesimuleerd met behulp van drie functionalen: B3LYP, CAM-B3LYP en M062X. In alle berekeningen werd de basisset 6-31+G(d,p) gebruikt. De simulaties komen overeen met transitie tussen de  $S_0$  en  $S_1$  niveaus. De moleculen waren opgelost in cyclohexaan en de solventeffecten werden in rekening gebracht met behulp van het *polarizable continuum model* (PCM). B3LYP berekeningen tonen aan dat alle transitie van de neutrale acenen sterk toegelaten zijn, behalve bij benzeen (zie tabel I).

	$\ \mu_{if}^{GS}\ $ [au]		$\ \mu_{if}^{GS}\ $ [au]
benzeen	3e-4	antracene	1.03
naftaleen	0.91	tetraceen	1.09

TABEL I

HET ELEKTRONISCH TRANSITIEDIPOOLMOMENT VAN DE 4 NEUTRALE ACENEN (B3LYP/6-31+G(d,p)).

Zoals te verwachten is uit tabel I, is het nodig om de Herzberg-Teller (HT) term in rekening te brengen om een goede overeenkomst te bekomen met het experiment, zie figuur 3. De FC en FCHT spectra verschillen niet sterk voor de andere acenen. De gesimuleerde spectra worden verschoven zodat de berekende  $E^{0-0}$  samenvalt met de experimentele  $E^{0-0}$ . De experimentele  $E^{0-0}$  wordt bepaald uit het snijpunt van de absorptie- en fluorescentiecurve [11].

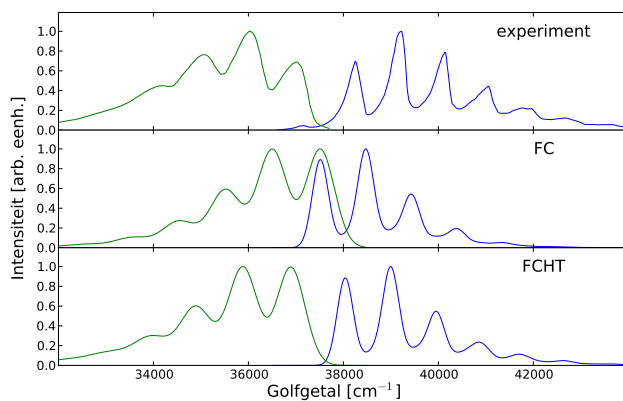


Fig. 3. Het absorptie- (blauw) en fluorescencespectrum (groen) van benzeen gesimuleerd met de FC en de FCHT benadering (B3LYP/6-31+G(d,p)). De gesimuleerde spectra zijn verschoven zodat de berekende  $E^{0-0}$  samenvalt met de experimentele  $E^{0-0}$ .

De posities van de maxima van het vibronische spectrum worden weinig beïnvloed door de keuze van de functionaal. De intensiteiten van de maxima van het emissieproces worden het nauwkeurigst bepaald door de functionalen met meer EEX, nl. M062X en CAM-B3LYP. Voor het absorptieproces is het echter beter om de B3LYP functionaal te gebruiken. Deze observaties kunnen het duidelijkst gezien worden in de gesimuleerde spectra van antracene, zie figuur 4. In deze figuur worden de verticale absorptie-energie (blauwe pijl) en fluorescentie-energie (groene pijl) ook getekend t.o.v. de experimentele  $E^{0-0}$  (zwarte pijl).

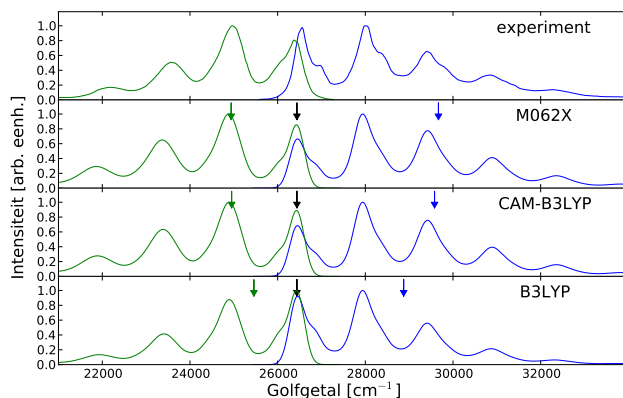


Fig. 4. Het absorptie- (blauw) en fluorescencespectrum (groen) van antracene gesimuleerd met verschillende functionalen (FCHT, 6-31+G(d,p)). De verticale absorptie- en fluorescentie-energie worden respectievelijk aangeduid met een blauwe en groene pijl. Het gesimuleerde spectrum is verschoven zodat de berekende  $E^{0-0}$  samenvalt met de experimentele  $E^{0-0}$  (zwarte pijl).

De verandering van de  $E^{0-0}$  i.f.v. het aantal aromatische ringen wordt correct door alle functionalen voorspeld. De gemiddelde absolute fout toont echter wel een grote functionaalafhankelijkheid. Deze fout is bij de neutrale acenen het kleinst bij de functionalen met meer EEX. De oorzaak hiervan is waar-

schijnlijk dat deze functionalen de delokalisatie van de elektronen beter beschrijft. Een analoog resultaat werd bekomen voor de verticale absorptie-energieën [8]. De CAM-B3LYP functional gaf nagenoeg dezelfde resultaten als de M062X functional. Bij de geprotoneerde acenen is het niet nodig om solventeffecten in rekening te brengen omdat de experimentele spectra opgenomen waren in de gasfase [12]. De vibronische fijnstructuur van benzeen kon zowel experimenteel als theoretisch niet bepaald worden. De geëxciteerde toestand van benzeen is onstabiel door een conische intersectie tussen de grondtoestand en geëxciteerde toestand. Het is wel bekend dat TDDFT conische intersecties niet accuraat kan beschrijven [1].

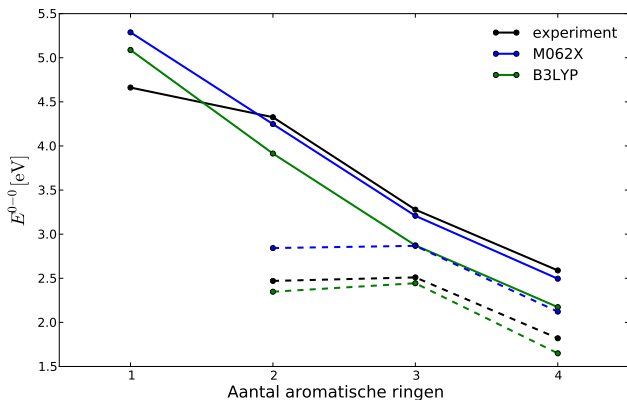


Fig. 5. De  $E^{0-0}$  van de neutrale (volle lijn) en geprotoneerde (stippellijn) acenen i.f.v. het aantal aromatische ringen (6-31+G(d,p)).

### C. Methylgesubstitueerde benzenen

De vibronische spectra van methylgesubstitueerde benzenen worden ook bestudeerd. Bij toluen is er een goede overeenkomst met de experimentele data. Als er anharmonische correcties in rekening worden gebracht [13], verbetert de overeenkomst zelfs, zie figuur 6. In deze figuur worden ook de stick spectra getoond. De anharmonische correcties hebben een grote invloed op het gesimuleerde spectrum omdat de rotationele energiebarrière van de methylgroep laag is. Bij de neutrale en geprotoneerde acenen hebben de anharmonische correcties slechts een kleine invloed op het spectrum.

Als de benzeenring gesubstitueerd is met 2 of meer methylgroepen, dan zijn de methylgroepen verschillend georiënteerd in de grondtoestand en de geëxciteerde toestand en de simulaties slagen er niet in om het experimentele spectrum te voorspellen. Doordat de methylgroepen verschillend georiënteerd zijn, is het niet nauwkeurig om de vibronische transitie te berekenen aan de hand van overlapintegralen van vibrationele golf functies. Er moet rekening gehouden worden met interne rotaties. Omdat de methylgroep niet draait tijdens de excitatie, treden deze problemen niet op bij toluen.

### D. Bifenyyl

Bifenyyl ondergaat significante structurele verandering bij een excitatie. In de grondtoestand zijn de benzeenringen  $40^\circ$  ge-

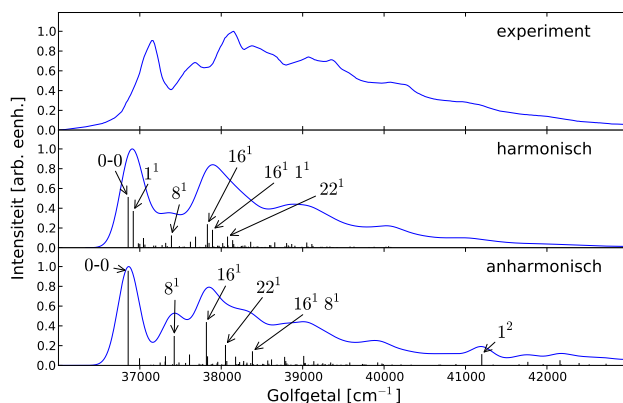


Fig. 6. Het absorptiespectrum van toluen berekend met de harmonische benadering en met anharmonische correcties. De belangrijkste transitie is aangeduid met  $n^x$ , waarbij  $n$  de geëxciteerde normale mode is en  $x$  het kwantumgetal van die mode. De 0-0 transitie is ook aangeduid (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).

draaid t.o.v. elkaar, terwijl de geometrie van de molecule in de geëxciteerde toestand vlak is [14], zie figuur 7.

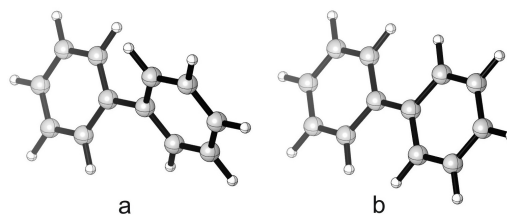


Fig. 7. De moleculaire structuren van bifenyyl in de grondtoestand (a) en in de geëxciteerde toestand (b).

Het gesimuleerde spectrum komt niet overeen met het experiment omwille van de grote geometrische verschillen tussen de grondtoestand en de geëxciteerde toestand. Een analoog probleem treedt op in  $\beta$ -caroteen, de ringstructuren van deze moleculen zijn ook verschillend georiënteerd in de grondtoestand en de geëxciteerde toestand. Dit probleem werd in de literatuur beschreven [15]. Het is nodig om gebruik te maken van een geschikte set van coördinaten om het vibronische spectrum te simuleren. In deze thesis wordt gebruik gemaakt van cartesische coördinaten om de vibrationele modes en de Duschinsky matrix te bepalen. Deze cartesische coördinaten slagen er echter niet in kromlijnige bewegingen in bv. vibrationele modes met een torsiebeweging te beschrijven. De auteurs van het artikel konden door gebruik te maken van interne coördinaten nauwkeurig het vibronische spectrum van  $\beta$ -caroteen simuleren. Het gebruik van interne coördinaten valt buiten het bereik van deze thesis.

## IV. CONCLUSIES

We hebben aangetoond dat het mogelijk is om nauwkeurig de vibronische spectra van organische moleculen te berekenen met behulp van TDDFT. De vibronische fijnstructuur is weinig afhankelijk van de gebruikte functional. De  $E^{0-0}$  van de neutrale acenen wordt nauwkeuriger bepaald door een functional

met EEX. Bij de geprotoneerde functionalen is het echter beter om gebruik te maken van een functionaal met minder EEX. Er treden problemen op wanneer de geometrie van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand sterk verschillen van elkaar. Een mogelijke oplossing is om gebruik te maken van interne coördinaten. Dit nodigt uit tot verder onderzoek.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

De computationele middelen (Stevin Supercomputer Infrastructuur) en diensten, die gebruikt werden in dit werk, werden verleend door het VSC (Vlaamse Supercomputer Center), gefinancierd door de Universiteit Gent, de Herculesstichting en de Vlaamse overheid - departement EWI.

#### REFERENTIES

- [1] Carsten A. Ullrich, *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*, Oxford University Press, 2011.
- [2] Denis Jacquemin, Aurelien Planchat, Carlo Adamo, and Benedetta Menucci, "TD-DFT assessment of functionals for optical 0-0 transitions in solvated dyes," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 7, pp. 2359-2372, 2012.
- [3] Carlo Adamo and Denis Jacquemin, "The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 3, pp. 845-856, 2013.
- [4] Marc Dierksen and Stefan Grimme, "Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 8, pp. 3544-3554, 2004.
- [5] Fabrizio Santoro, Roberto Improta, Alessandro Lami, Julien Bloino, and Vincenzo Barone, "Effective method to compute franck-condon integrals for optical spectra of large molecules in solution," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 8, pp. 084509, 2007.
- [6] Vincenzo Barone, Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, and Fabrizio Santoro, "Fully integrated approach to compute vibrationally resolved optical spectra: from small molecules to macrosystems," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 5, no. 3, pp. 540-554, 2009.
- [7] Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, Fabrizio Santoro, and Vincenzo Barone, "General approach to compute vibrationally resolved one-photon electronic spectra," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6, no. 4, pp. 1256-1274, 2010.
- [8] Karen Hemelsoet, Qingyun Qian, Thierry De Meyer, Kristof De Wispelaere, Bart De Sterck, Bert M Weckhuysen, Michel Waroquier, and Veronique Van Speybroeck, "Identification of intermediates in zeolite-catalyzed reactions by in situ UV/Vis microspectroscopy and a complementary set of molecular simulations," *Chemistry-A European Journal*, vol. 19, no. 49, pp. 16595-16606, 2013.
- [9] Fabrizio Santoro, Alessandro Lami, Roberto Improta, Julien Bloino, and Vincenzo Barone, "Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the duschinsky and herzberg-teller effect: The qx band of porphyrin as a case study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 22, pp. 224311, 2008.
- [10] Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, Orlando Crescenzi, and Vincenzo Barone, "Integrated computational approach to vibrationally resolved electronic spectra: anisole as a test case," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 24, pp. 244105, 2008.
- [11] Isadore Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules*, Elsevier, 2012.
- [12] Ivan Alata, Claude Dedonder, Michel Broquier, Ernesto Marceca, and Christophe Jouvot, "Role of the charge-transfer state in the electronic absorption of protonated hydrocarbon molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 49, pp. 17483-17489, 2010.
- [13] Vincenzo Barone, "Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 014108, 2004.
- [14] Andy Van Yperen-De Deyne, Thierry De Meyer, Ewald Pauwels, An Ghysels, Karen De Clerck, Michel Waroquier, Veronique Van Speybroeck, and Karen Hemelsoet, "Exploring the vibrational fingerprint of the electronic excitation energy via molecular dynamics," *The Journal of chemical physics*, vol. 140, no. 13, pp. 134105, 2014.
- [15] Javier Cerezo, José Zúñiga, Alberto Requena, Francisco J Avila Ferrer, and Fabrizio Santoro, "Harmonic models in cartesian and internal coordinates to simulate the absorption spectra of carotenoids at finite temperatures," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, no. 11, pp. 4947-4958, 2013.

---

## Inhoudsopgave

---

<b>Gebruikte afkortingen</b>	<b>xvi</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>2 Moleculaire systemen</b>	<b>4</b>
2.1 Moleculaire Hamiltoniaan . . . . .	4
2.2 Born-Oppenheimerbenadering . . . . .	4
<b>3 Dichtheidsfunctionaaltheorie</b>	<b>6</b>
3.1 Hohenberg-Kohn theorema . . . . .	6
3.2 Kohn-Sham vergelijkingen . . . . .	8
3.3 Benaderingen voor de exchange-correlatie energie . . . . .	10
<b>4 Tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie</b>	<b>12</b>
4.1 Runge-Gross theorema . . . . .	12
4.2 Tijdsafhankelijke Kohn-Sham vergelijkingen . . . . .	14
4.3 Lineaire responstheorie . . . . .	15
4.4 Casida vergelijking . . . . .	18
4.5 Nauwkeurigheid van TDDFT binnen de adiabatische benadering . . . . .	20
<b>5 Vibronische spectroscopie</b>	<b>22</b>
5.1 Transitieprobabiliteiten in absorptie- en emissieprocessen . . . . .	22
5.2 Eckart condities . . . . .	23
5.3 Normale coördinaten . . . . .	26
5.4 Franck-Condon en Herzberg-Teller benadering . . . . .	27
5.5 Pre-screening algoritme . . . . .	31
5.6 Literatuuroverzicht . . . . .	32
<b>6 Validatie</b>	<b>35</b>
6.1 Acroleïne . . . . .	35
6.2 Porfine . . . . .	37
6.3 Anisol . . . . .	38

<b>7</b>	<b>Aromatische koolwaterstoffen</b>	<b>41</b>
7.1	Acenen . . . . .	42
7.1.1	Neutrale vormen . . . . .	42
7.1.2	Geprotoneerde vormen . . . . .	47
7.2	Methylgesubstitueerde benzenen . . . . .	56
7.3	Overige aromaten . . . . .	60
<b>8</b>	<b>Conclusie</b>	<b>65</b>
<b>A</b>	<b>Tijdsafhankelijke perturbatietheorie</b>	<b>67</b>
<b>B</b>	<b>Gaussian inputfiles</b>	<b>70</b>

---

## Gebruikte afkortingen

---

AH	Adiabatische Hessiaan
cLR-PCM	Corrected Linear-Response Polarisable Continuum Model
DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
EEX	Exacte Exchange
FC	Franck-Condon
FCHT	Franck-Condon Herzberg-Teller
GGA	Generalized Gradient Approximation
GS	Groundstate
LDA	Local Density Approximation
LR-PCM	Linear-Response Polarisable Continuum Model
MD	Moleculaire Dynamica
MTO	Methanol To Olefins
PES	Potential Energy Surface
SS-PCM	State-Specific Polarisable Continuum Model
TDDFT	Tijdsafhankelijke Dichtheidsfunctionaaltheorie
UV	Ultraviolet
VH	Verticale Hessiaan
Vis	Visueel

# Hoofdstuk 1

---

## Inleiding

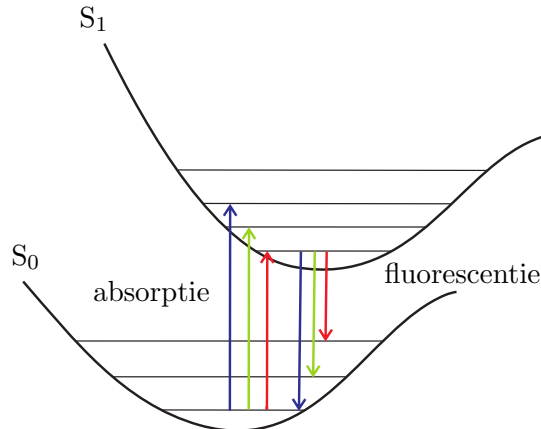
---

Spectroscopie is een veel gebruikte techniek om moleculaire systemen te karakteriseren. Een onderdeel hiervan is de UV-Vis- en fluorescentiespectroscopie, die de interactie van materie met licht beschrijft in het gebied 190-380 nm (ultraviolet, UV) en 380-750 nm (visueel, Vis). Spectra afkomstig uit deze gebieden zijn het gevolg van elektronische transitie tussen de grondtoestand en een geëxciteerde toestand.

Deze vorm van spectroscopie is belangrijk in een hele reeks van onderzoeksgebieden zoals het ontwerpen van kleurstoffen, het identificeren van biomoleculen en de katalyse in zeolieten. Het betrouwbaar voorspellen en interpreteren van UV-Vis- en fluorescentiespectra met behulp van ab initio methoden is van uitermate belang om tot een beter begrip te komen van de onderliggende mechanismen.

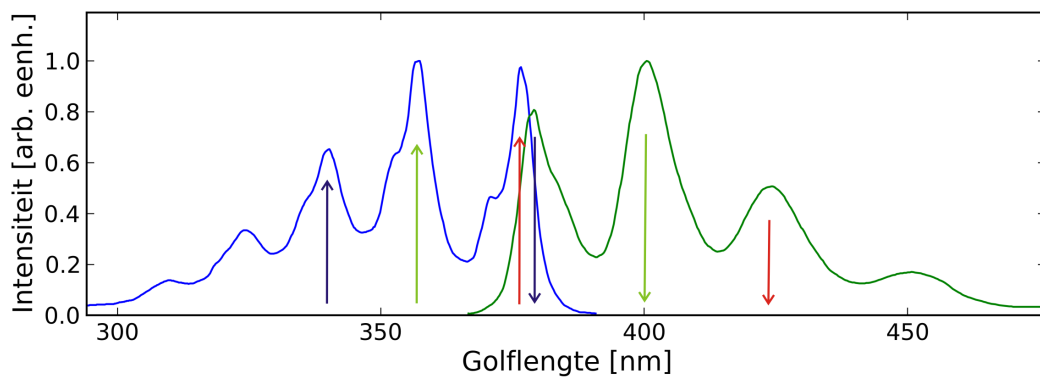
Het simuleren van deze spectra vergt echter de kennis van de geëxciteerde toestanden, wat veel rekenkracht vergt. Met behulp van de tijdsafhankelijke versie van de dichtheidsfunctionaaltheorie kan men echter grote moleculaire systemen aanpakken en kunnen er doorgaans goede overeenkomsten met het experiment bekomen worden [1].

Het merendeel aan absorptie- en emissiespectra worden beschouwd als verticale excitaties waarbij enkel rekening gehouden wordt met de elektronische energieniveaus. Deze simulaties zijn dikwijls goed t.o.v. het experiment, maar sommige optische spectra tonen een fijnstructuur die afkomstig is van transitie tussen de vibrationele energieniveaus van de grondtoestand en van een geëxciteerde toestand, zie figuur 1.1. Een voorbeeld zijn de aromatische verbindingen, waarbij de overgangen tussen de vibrationele energieniveaus van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand duidelijk zichtbaar zijn in het experimentele spectrum, zie figuur 1.2. Het doel van deze thesis is om de vibronische spectra van organische moleculen te simuleren en bestuderen.



**Figuur 1.1:** Schematische weergave van het potentieel energieoppervlak van de grondtoestand ( $S_0$ ) en de geëxciteerde toestand ( $S_1$ ).

Om de intensiteiten van de overgangen tussen de vibrationele energieniveaus te bepalen, wordt er vaak gebruik gemaakt van het Franck-Condon principe. Dit principe stelt dat een overgang tussen de vibrationele energieniveaus een grotere waarschijnlijkheid heeft als de overlap van de vibrationele golf functies groter is. In hoofdstuk 5 van deze thesis zal worden aangetoond dat de Franck-Condon benadering overeenkomt met de veronderstelling dat het elektronisch transitiedipoolmoment onafhankelijk is van de posities van de kernen. Indien er echter een lineaire afhankelijkheid in rekening wordt gebracht, wordt er van de Franck-Condon Herzberg-Teller benadering gesproken. Voor sterk toegelaten overgangen is de Franck-Condon benadering dikwijls al goed. Het is echter aangewezen om de Franck-Condon Herzberg-Teller benadering te gebruiken voor zwak toegelaten overgangen.



**Figuur 1.2:** Vibronische experimentele spectra van antracene: het absorptiespectrum (blauw) en het fluorescentiespectrum (groen).

In hoofdstukken 2 t.e.m. 5 wordt de theoretische achtergrond uiteengezet om vibronische absorptie- en fluorescentiespectra te berekenen. In hoofdstuk 2 wordt uitgelegd hoe met behulp van de Born-Oppenheimerbenadering de beweging van de elektronen en kernen in grote

mate ontkoppeld kunnen worden. Hoofdstuk 3 gaat over hoe de grondtoestand van het elektronisch veeldeeltjesprobleem met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie gekarakteriseerd wordt. De theorie over de tijdsafhankelijke versie van dichtheidsfunctionaaltheorie, die gebruikt wordt om geëxciteerde toestanden te berekenen, wordt uitgebreid besproken in hoofdstuk 4. Ten slotte wordt in hoofdstuk 5 uitgelegd hoe met behulp van de Franck-Condon en de Franck-Condon Herzberg-Teller benadering een vibronisch spectrum bekomen kan worden.

Na het theoretisch gedeelte, volgen de toepassingen waarbij de vibronische spectra van verschillende organische moleculen berekend en geanalyseerd worden. Hoofdstuk 6 bevat de validatie van de methode via de berekening van enkele spectra uit de literatuur. In hoofdstuk 7 worden de absorptie- en fluorescentiespectra van neutrale en geprotoneerde organische moleculen bestudeerd. Deze moleculen spelen een belangrijke rol in het *methanol-to-olefin* (MTO) proces dat doorgaat in zure zeolietkatalysatoren [2]. Het accuraat voorspellen van de absorptie- en fluorescentiespectra laat toe om de verschillende intermediairen in het zeoliet te karakteriseren. Ten slotte worden conclusies en suggesties voor verder onderzoek gegeven in hoofdstuk 8.

## Hoofdstuk 2

---

### Moleculaire systemen

---

#### 2.1 Moleculaire Hamiltoniaan

De Schrödingervergelijking van een moleculair systeem, bestaande uit  $N$  elektronen en  $P$  kernen, met nucleaire massa's  $M_\alpha$  en ladingen  $Z_\alpha$ , vormt een eigenwaardenprobleem

$$\hat{H}\Phi_{\text{mol}} = E\Phi_{\text{mol}}, \quad (2.1)$$

waarbij de Hamiltoniaan  $\hat{H}$  in atomaire eenheden gegeven wordt door:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^P \left[ -\frac{\nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right] + \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^P \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}. \quad (2.2)$$

Deze Hamiltoniaan bevat de kinetische energie van de deeltjes en ook de elektrostatische interacties tussen de deeltjes. De kernen worden hierbij als puntmassa's opgevat. Relativistische effecten zoals spin-baankoppeling worden verwaarloosd. Deze laatste benadering is goed voor lichte elementen, m.a.w. voor elementen uit de eerste rijen in het periodiek systeem. Het veeldeeltjesprobleem (2.1) is in het algemeen te complex om exact op te lossen. In het volgende deel wordt er besproken hoe met behulp van de Born-Oppenheimerbenadering de beweging van de elektronen en de kernen in grote mate ontkoppeld kan worden.

#### 2.2 Born-Oppenheimerbenadering

In de Born-Oppenheimerbenadering worden de eigenfuncties van de moleculaire Hamiltoniaan (2.2) gesplitst in twee componenten

$$\Phi_{\text{mol}}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = \Psi_{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{x})\Psi_{\text{nu}}(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

waarbij  $\mathbf{R}$  het set nucleaire coördinaten  $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_P\}$  aanduidt en  $\mathbf{x}$  het set elektronische coördinaten  $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N\}$ . Met  $\mathbf{x}_i$  wordt zowel de ruimtelijke als de spin variabele bedoeld,  $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i, \sigma_i$ . De functies  $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{x})$  hangen parametrisch af van de nucleaire coördinaten  $\mathbf{R}$  en zijn eigenfuncties van de elektronische Hamiltoniaan

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^P \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = U(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{x}). \quad (2.5)$$

De functies  $\Psi_{nu}(\mathbf{R})$  zijn eigenfuncties van de nucleaire Hamiltoniaan

$$\hat{H}_{nu} = - \sum_{\alpha=1}^P \frac{\nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} + U(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_{nu} \Psi_{nu}(\mathbf{R}) = E_{nu}^{BO} \Psi_{nu}(\mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Deze benadering is mogelijk door het grote massaverschil tussen elektronen en kernen. Hierdoor bewegen de kernen veel trager dan de elektronen en kunnen de kernen als stilstaand beschouwd worden als de elektronen bewegen. Bij benadering kan dan gesteld worden dat de elektronen in het elektrostatisch veld van de kernen bewegen, zie vgl. (2.4) en (2.5). De kernen zullen daarentegen door de snelle beweging van de elektronen enkel een gemiddeld veld van de elektronen voelen, zie vgl. (2.6) en (2.7). De totale potentiële energie  $U(\mathbf{R})$  wordt ook wel een potentiële energie oppervlak (*Potential Energy Surface*, PES) of een Born-Oppenheimer oppervlak (*Born-Oppenheimer Surface*) genoemd. Een afleiding van de Born-Oppenheimerbenadering kan teruggevonden worden in ref. [3]. Hierin wordt ook aangetoond dat deze benadering niet meer accuraat is als de afstand tussen twee potentiële energie oppervlakken klein wordt.

Voor het elektronisch veeldeeltjessysteem (2.5) zullen we ons concentreren op methoden die gebaseerd zijn op de elektronendichtheid. Om de grondtoestand en geëxciteerde toestanden te bestuderen zullen we respectievelijk gebruik maken van dichtheidsfunctionaaltheorie (*density functional theory*, DFT) en van tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie (*time-dependent density functional theory*, TDDFT). Naast deze benaderingen bestaan er ook methoden die gebaseerd zijn op de golf functie. Deze laatste zijn echter, hoewel doorgaans accurater, computationeel veel zwaarder. In het bijzonder vergt het berekenen van geëxciteerde toestanden veel rekenkracht, en wordt in de praktijk vooral TDDFT toegepast voor grote systemen. Vgl. (2.7) zal verder vereenvoudigd worden door enkel de vibrationele bewegingen van de kernen in rekening te brengen en niet de translationele en rotationele bewegingen.

---

### Dichtheidsfunctionaaltheorie

---

Dichtheidsfunctionaaltheorie is een methode die de grondtoestand van een elektronisch veeldeeltjessysteem karakteriseert. DFT is in principe een exacte theorie, waarbij de belangrijkste grootte de exchange-correlatie energie  $E_{xc}$  (xc-energie) is.  $E_{xc}$  is een functionaal van de elektronendichtheid van de grondtoestand. De exacte vorm van deze functionaal is niet gekend en de manier waarop deze benaderd wordt, heeft een grote invloed op de nauwkeurigheid van de berekende energieën, moleculaire geometrieën, thermodynamische grootheden... In dit deel wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste theorema's van DFT, worden de Kohn-Sham vergelijkingen afgeleid en worden de belangrijkste benaderingen voor de xc-energie overlopen.

#### 3.1 Hohenberg-Kohn theorema

De fundamentele grootte in dichtheidsfunctionaaltheorie is de elektronendichtheid:

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{\sigma_i} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \hat{n}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \\
 &= N \sum_{\sigma_i} \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2,
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

waarbij de dichtheidsoperator  $\hat{n}(\mathbf{r})$  gedefinieerd is als

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \tag{3.2}$$

De elektronendichtheid is een maat voor de waarschijnlijkheid om een elektron op een bepaalde positie te vinden. Doordat de golf functie genormaliseerd is, voldoet de dichtheid aan

$$\int d^3 r n(\mathbf{r}) = N. \tag{3.3}$$

De Hamiltoniaan van een N-elektron systeem schrijven we als

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (3.4)$$

waarbij  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  de elektron-elektron interactie voorstelt en  $v(\mathbf{r}_i)$  de externe potentiaal. Er kunnen verschillende vormen voor  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  vooropgesteld worden: bijvoorbeeld de Coulombrepulsie  $w = 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  of  $w = 0$ . Het laatste komt overeen met een niet-interagerend systeem.

Als we ervan uitgaan dat de grondtoestand niet ontaard is, is het door gebruik te maken van vgl. (3.1) gemakkelijk in te zien dat de grondtoestandsdichtheid  $n_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ <sup>1</sup> een functionaal is van de externe potentiaal  $v(\mathbf{r})$ . Het omgekeerde blijkt echter ook waar te zijn, en werd voor het eerst bewezen door Hohenberg en Kohn in 1964 [4]:

**Hohenberg-Kohn theorema:** In een N-elektron systeem, met een gegeven elektron-elektron interactie, is de externe potentiaal  $v(\mathbf{r})$  een unieke functionaal van de dichtheid van de grondtoestand, op een arbitraire constante na:  $v[n_{\text{GS}}](\mathbf{r})$ .

Merk op dat  $v(\mathbf{r})$  niet de Coulombpotentiaal hoeft te zijn. Hohenberg en Kohn hebben dit theorema voor het eerst aangetoond voor een niet-ontaarde grondtoestand door gebruik te maken van *reductio ad absurdum*. Er kan echter worden aangetoond dat dit theorema ook geldig is voor ontaarde grondtoestanden [5]. Dit theorema geldt enkel voor dichtheden die v-representeerbaar zijn. Dit zijn dichtheden die door een externe potentiaal kunnen gegeneerd worden. Hohenberg en Kohn hebben immers enkel aangetoond dat twee verschillende potentialen  $v$  en  $v' (\neq v + c)$  niet dezelfde dichtheid kunnen produceren. De existentie van zo'n potentiaal werd dus niet aangetoond, enkel de uniciteit. Er zijn geen strikte condities gekend waaraan de dichtheid moet voldoen om v-representeerbaar te zijn.

Een direct gevolg van het Hohenberg-Kohn theorema is dat de Hamiltoniaan, met een gegeven elektron-elektron interactie, een functionaal is van de grondtoestandsdichtheid:  $\hat{H}[n_{\text{GS}}]$ . Hierdoor kan, voor een niet-ontaard systeem, de energiefunctie

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \Psi[n] \rangle = T[n] + W[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

gedefinieerd worden voor een gegeven externe potentiaal  $v_0$ . Voor  $v_0$  nemen we de Coulombpotentiaal van de kernen horende bij een bepaalde moleculaire geometrie:

$$v_0(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha=1}^P \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}. \quad (3.6)$$

De functie  $\Psi[n]$  is de golffunctie van de grondtoestand die de dichtheid  $n(\mathbf{r})$  produceert. De dichtheid hoort dus bij een potentiaal  $v$  die niet de Coulombpotentiaal hoeft te zijn. De

<sup>1</sup>De afkorting GS in  $n_{\text{GS}}(\mathbf{r})$  staat voor de Engelse term *ground state*.

energiefunctionaal kan ook nog herschreven worden als

$$E_{v_0}[n] = F[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v_0(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

De functionaal  $F[n]$  is indientiek voor elk N-elektron systeem met dezelfde elektron-elektron interactie. Dit wordt de universele functionaal genoemd.

Volgens het Rayleigh-Ritz principe is de energie  $E_{v_0}[n]$  voor een willekeurige dichtheid steeds groter of gelijk aan die van de grondtoestand:

$$E_{v_0}[n] \geq E_{v_0}[n_{\text{GS}}] = E_0. \quad (3.8)$$

Hierbij is  $n_{\text{GS}}$  de dichtheid die gegeneerd wordt door  $v_0$ . M.a.w., de exacte grondtoestand  $n_{\text{GS}}$  kan gevonden worden door  $E_{v_0}[n]$  te minimaliseren:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left( E_{v_0}[n] - \mu \int d^3r' n(\mathbf{r}') \right) = 0. \quad (3.9)$$

Hierbij werd door het invoeren van een Lagrange-vermenigvuldiger  $\mu$  rekening gehouden met de normalisatievoorwaarde (3.3). Vgl. (3.9) kunnen we herschrijven als

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_0(\mathbf{r}) = \mu. \quad (3.10)$$

Eenmaal  $T[n]$  en  $W[n]$  gekend zijn, kunnen we de energie van de grondtoestand bepalen door  $E_{v_0}[n]$  te minimaliseren. Het minimaliseren van  $E_{v_0}[n]$  is echter een moeilijk numeriek probleem. Hierbij komt nog dat er een goede benadering gevonden moet worden voor  $T[n]$  en  $W[n]$ .

In de lokale dichtheidsbenadering (*Local Density Approximation*, LDA) wordt het reële inhomogene systeem opgedeeld in infinitesimaal kleine cellen waarin  $n(\mathbf{r})$  als constant verondersteld kan worden. In elke cel wordt de energie per volume-eenheid van een homogeen elektrongas gebruikt om de contributie van een cel tot het reële inhomogene systeem te benaderen. De grootste fouten zijn voornamelijk afkomstig van de kinetische energie functionaal  $T[n]$  [6].

### 3.2 Kohn-Sham vergelijkingen

Kohn en Sham zagen in dat door over te gaan op een niet-interagerend systeem ( $w = 0$ ) de kinetische energie nauwkeurig bepaald kon worden [7]. De kinetische energie van de niet-interagerende deeltjes wordt in het Kohn-Sham formalisme accuraat bepaald door het herinvoeren van orbitalen. De Hamiltoniaan van een niet interagerend systeem wordt gegeven door

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(\mathbf{r}_i) \right). \quad (3.11)$$

De golffunctie  $\Psi_s$  van de grondtoestand van deze Hamiltoniaan wordt gegeven door een Slaterdeterminant opgebouwd uit N orbitalen  $\varphi_i$  die voldoen aan

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r})\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Hierbij hebben we aangenomen dat de grondtoestand niet ontwaard is. In het geval van ontwaarding kan de grondtoestand een lineaire combinatie van Slaterdeterminanten zijn. Uit de definitie (3.1) vinden we dat de dichtheid van een niet-interagerend systeem gegeven wordt door

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|. \quad (3.13)$$

Aangezien het Hohenberg-Kohn theorema ook van toepassing is op niet-interagerende systemen, kan de energiefunctiaal  $E_{v_s}[n]$  gedefinieerd worden:

$$E_{v_s}[n] = T_s[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

De kinetische energie  $T_s$  wordt gegeven door

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.15)$$

De energiefunctiaal  $E_{v_s}$  minimaliseren geeft

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu. \quad (3.16)$$

Vgl. (3.7) kunnen we herschrijven als

$$E_{v_0}[n] = T_s[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (3.17)$$

waarbij we de Hartree-energie definiëren door

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.18)$$

en de exchange-correlatie energie door

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + W[n] - E_H[n]. \quad (3.19)$$

Uitdrukking (3.17) substitueren in vgl. (3.9) geeft dan

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_0(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu. \quad (3.20)$$

Door  $v_s$  te definiëren als

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{\text{KS}}^{\text{GS}}[n](\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n](\mathbf{r}), \quad (3.21)$$

worden vgl. (3.16) en (3.20) identiek. M.a.w., het niet-interagerende en het interagerende systeem genereren dezelfde dichtheid. In de laatste vergelijking hebben we de exchange-correlatie potentiaal  $v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n]$  gedefinieerd als

$$v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.22)$$

Vgl. (3.12), (3.13) en (3.21) vormen de Kohn-Sham vergelijkingen. Deze moeten op een zelfconsistente manier worden opgelost. De kinetische energiefunctonaal  $T_{\text{s}}$  kunnen we door gebruik te maken van vgl. (3.12) herschrijven als

$$T_{\text{s}}[n] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{s}}(\mathbf{r}). \quad (3.23)$$

Door hiervan gebruik te maken, kunnen we de totale energie bepalen met de handige formule:

$$E_{v_0}[n] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n]. \quad (3.24)$$

### 3.3 Benaderingen voor de exchange-correlatie energie

Door over te gaan op een niet-interagerend systeem, moeten we geen benadering meer vinden voor  $T[n]$  en  $W[n]$ , maar echter wel voor de exchange-correlatie energie  $E_{\text{xc}}[n]$ . We overlopen kort enkele van de belangrijkste benaderingen voor deze functionaal:

- Lokale dichtheidsbenadering (*Local-density approximation*, LDA).  $E_{\text{xc}}[n]$  wordt benaderd als een integraal over de exchange-correlatie energiedichtheid van een homogeen elektrongas geëvalueerd in de lokale dichtheid:

$$E_{\text{xc}}[n] \approx E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int d^3r e_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n)|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})}. \quad (3.25)$$

De exchange-correlatie potentiaal wordt gegeven door

$$v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \left. \frac{de_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n)}{dn} \right|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})}. \quad (3.26)$$

Deze benadering is soms al goed doordat de fouten in de correlatie energie en exchange energie elkaar opheffen. In de LDA wordt namelijk systematisch de exchange energie overschat en de correlatie energie onderschat. LDA blijkt echter niet de accuraatheid te hebben die gewenst is voor de meeste toepassingen.

- *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Deze benadering bevat niet enkel informatie over de dichtheid op een bepaalde positie  $\mathbf{r}$ , maar ook over de mate waarin deze op dit punt verandert. Deze functionalen hebben de algemene vorm

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (3.27)$$

Afhankelijk van de keuze van  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  bekomt men verschillende GGAs. De gebruikte parameters kan men fitten aan empirische data of men kan proberen aan zoveel mogelijk exacte eigenschappen te voldoen. De PBE functionaal van Perdew, Burke en Ernzerhof is één van de bekendste GGA functionalen [8].

- Hybride functionalen.

De exchange-correlatie energie  $E_{xc}$  bevat een component exacte Hartree-Fock exchange energie, maar dan opgebouwd uit Kohn-Sham orbitalen en niet uit Hartree-Fock orbitalen. Hierdoor is  $E_{xc}$  niet langer een expliciete functionaal van de dichtheid. Het is echter nog wel impliciet een functionaal van de dichtheid aangezien de orbitalen afhangen van de dichtheid:  $\varphi_i[n]$ . De exchange-correlatie potentiaal  $v_{xc}^{GS}[n] = \delta E_{xc}[n]/\delta n(\mathbf{r})$  kan hierdoor niet meer rechtstreeks bepaald worden. In de *optimized effective potential* (OEP) methode probeert men  $v_{xc}$  te bepalen door de kettingregel voor afgeleiden van functionalen te gebruiken. Deze methode is echter computationeel zwaar. In de praktijk treedt men buiten de Kohn-Sham theorie en wordt de hybride functionaal afgeleid naar Kohn-Sham orbitalen i.p.v. naar de dichtheid. Hierdoor krijgt men in de Hamiltoniaan van het niet-interagerende systeem een niet-lokale exchange potentiaal zoals in de Hartree-Fock vergelijkingen, maar dan met een bepaalde factor. De B3LYP functionaal bevat 20 procent Hartree-Fock exchange en is een van de meest gebruikte functionalen [9].

- *Longe-range corrected* hybride functionalen.

Deze functionalen bevatten een hoeveelheid exacte exchange (*exact exchange*, EEX) die afhangt van de afstand tussen de elektronen. Hierdoor wordt het gedrag van de exchange-correlatie potentiaal op grote afstand correct bepaald. De CAM-B3LYP functionaal bevat op korte afstand 19% EEX en op grote afstand 65% EEX.

---

## Tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaaltheorie

---

Volgens het Hohenberg-Kohn theorema is de Hamiltoniaan een unieke functionaal van de grondtoestandsdichtheid:  $\hat{H}[n_{\text{GS}}]$ . Kennis van  $n_{\text{GS}}$  bepaalt dus niet enkel de grondtoestand, maar ook de geëxciteerde toestanden. In de praktijk blijkt echter dat DFT vooral geschikt is om eigenschappen van de grondtoestand te onderzoeken [10]. De geëxciteerde toestanden kunnen echter nauwkeurig bepaald worden met de tijdsafhankelijke versie van dichtheidsfunctionaaltheorie. Hierin wordt de focus verlegd van  $n_{\text{GS}}(\mathbf{r})$  naar de tijdsafhankelijke dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$  die verandert onder de invloed van een tijdsafhankelijke potentiaal  $v(\mathbf{r}, t)$ . Er bestaan drie praktische implementaties van TDDFT om de excitatie-energieën van een atomaire of moleculair systeem te bepalen: de Casida vergelijking, de Sternheimer vergelijking en het propageren van de Kohn-Sham orbitalen in de tijd (*time propagation scheme*). Wil men met grote precisie informatie bekomen over enkele laaggelegen geëxciteerde toestanden, dan is de Casida vergelijking de meest aangewezen methode. In dit hoofdstuk wordt een samenvatting gegeven van de theorie omtrent TDDFT en wordt ook de Casida vergelijking afgeleid.

### 4.1 Runge-Gross theorema

Het Runge-Gross theorema kan gezien worden als de tijdsafhankelijke versie van het Hohenberg-Kohn theorema. Om dit theorema te verduidelijken, voeren we eerst een tijdsafhankelijke Hamiltoniaan in:

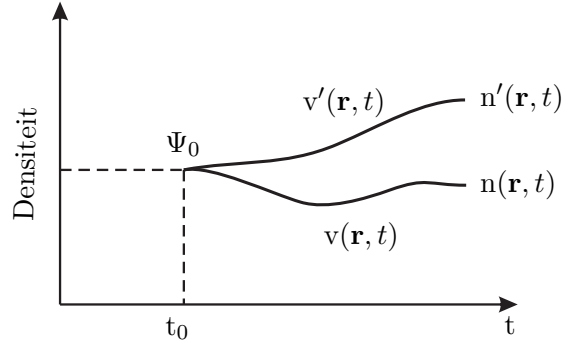
$$\hat{H}(t) = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i, t). \quad (4.1)$$

Het enige verschil met de Hamiltoniaan (3.4) uit DFT is dat de potentiaal  $v$  in TDDFT tijdsafhankelijk gekozen wordt. De verandering van de golf functie  $\Psi(t)$  wordt bepaald door de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t). \quad (4.2)$$

De dichtheid is gelijk aan de verwachtingswaarde van de dichtheidsoperator  $\hat{n}$ :

$$n(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle. \quad (4.3)$$



**Figuur 4.1:** Illustratie van het Runge-Gross theorema.

Uit DFT weten we dat de potentiaal  $v(\mathbf{r})$  een unieke functionaal is van de dichtheid van de grondtoestand  $n_{\text{GS}}$ , op een arbitraire constante na. We kunnen ons de vraag stellen of we een analoog resultaat kunnen bekomen voor de tijdsafhankelijke dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$  en de tijdsafhankelijke potentiaal  $v(\mathbf{r}, t)$  in TDDFT. We zien onmiddellijk in dat de dichtheid, voor een gegeven golffunctie  $\Psi_0$  op  $t = t_0$ , een functionaal is van  $v(\mathbf{r}, t)$ . Het omgekeerde blijkt echter ook waar te zijn en werd voor het eerst bewezen door Runge en Gross in 1984 [11]:

**Runge-Gross theorema:** Voor een gegeven  $\Psi_0$ , is de externe potentiaal  $v(\mathbf{r}, t)$  een functionaal van de dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$ , op een arbitraire tijdsafhankelijke functie  $c(t)$  na:  $v[n, \Psi_0](\mathbf{r}, t)$ .

Runge en Gross hebben dit bewezen door aan te tonen dat twee dichtheden  $n(\mathbf{r}, t)$  en  $n'(\mathbf{r}, t)$ , voor een gegeven  $\Psi_0$ , onder invloed van twee verschillende potentialen  $v(\mathbf{r}, t)$  en  $v'(\mathbf{r}, t)$  ( $\neq v(\mathbf{r}, t) + c(t)$ ), verschillend worden een infinitesimale tijd later dan  $t_0$ , zie figuur 4.1. M.a.w., er is een 1-1 relatie tussen de dichtheid en de potentiaal voor een gegeven  $\Psi_0$ . De potentiaal  $v(\mathbf{r}, t)$  is slechts op een tijdsafhankelijke constante  $c(t)$  na bepaald omdat het optellen van deze constant bij  $v(\mathbf{r}, t)$  de dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$  niet verandert. Deze constante zorgt immers enkel voor een fasefactor bij de golffunctie:  $\tilde{\Psi}(t) = e^{-i\alpha(t)}\Psi(t)$ . Door gebruik te maken van vgl. (4.3) zien we inderdaad dat deze fasefactor de dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$  niet verandert.

Aangezien het Runge-Gross theorema geldig is voor elke twee-deeltjes interactie  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ , kunnen we opnieuw een niet-interagerend systeem ( $w = 0$ ) beschouwen. We kunnen dus overstappen op een niet-interagerend systeem dat dezelfde dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$  produceert als het interagerend systeem. Het is belangrijk om op te merken dat het bewijs van Runge en Gross enkel aantoont dat twee verschillende potentialen  $v$  en  $v'$  ( $\neq v + c(t)$ ) niet dezelfde dichtheid  $n$  produceren. M.a.w., er wordt enkel aangetoond dat de potentiaal die  $n$  produceert uniek is, maar het bestaan ervan wordt niet verzekerd.

Van Leeuwen [12] heeft echter aangetoond dat, onder milde restricties op de initiële toestand, het steeds mogelijk is om een niet-interagerend systeem met potentiaal  $v_{\text{KS}}[n, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$  en initiële toestand  $\Phi_0$  te vinden die de dichtheid  $n$  produceert. Hij toonde aan dat, om zo'n potentiaal  $v_{\text{KS}}$  te kunnen definiëren, er een initiële toestand  $\Phi_0$  gevonden moet worden die de

gegeven dichtheid en de afgeleide van deze dichtheid produceert op  $t = t_0$ . De dichtheid voor een gegeven golffunctie  $\Phi_0$  kan berekend worden uit

$$n(\mathbf{r}, t_0) = N \sum_{\sigma_i} \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N |\Phi_0(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2 \quad (4.4)$$

en de afgeleide van de dichtheid uit [13]

$$\dot{n}(\mathbf{r}, t_0) = -N \nabla \cdot \Im \sum_{\sigma_i} \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Phi_0^*(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \nabla \Phi_0(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N). \quad (4.5)$$

## 4.2 Tijdsafhankelijke Kohn-Sham vergelijkingen

Net zoals bij DFT wordt er overgegaan op een niet-interagerend systeem dat dezelfde dichtheid produceert. We beschouwen een switch-on proces waarbij het reële interagerend systeem zich in de grondtoestand  $\Psi_0$  bevindt voor  $t < t_0$ . Op tijdstip  $t = t_0$  wordt de potentiaal  $v_1(\mathbf{r}, t)$  aangeschakeld. De externe potentiaal  $v[n, \Psi_0](\mathbf{r}, t)$  schrijven we neer als

$$v[n, \Psi_0](\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t) \theta(t - t_0), \quad (4.6)$$

waarbij  $\theta(t - t_0)$  de stapfunctie is. De potentiaal  $v_0$  is de Coulombpotentiaal van de kernen die de elektronen voelen, zie vgl. 3.6. De potentiaal  $v_1$  is tijdsafhankelijk en kan bijvoorbeeld de interactie van de elektronen met een laserpuls beschrijven,

$$v_1(\mathbf{r}, t) = E f(t) \sin(\omega t) \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon}, \quad (4.7)$$

waarbij we werken in de dipoolbenadering en waarbij  $\boldsymbol{\epsilon}$ ,  $\omega$  en  $E$  respectievelijk de polarisatie, de frequentie en de amplitude van de laserpuls zijn. De functie  $f(t)$  beschrijft de vorm van de laserpuls in de tijd.

Aangezien de Hamiltoniaan stationair is voor  $t < t_0$ , is de tijdsafgeleide van de dichtheid nul op  $t = t_0$ . Als we willen overstappen op een fictief niet-interagerend systeem  $v_{\text{KS}}[n, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ , dan moet de dichtheid van de initiële toestand  $\Phi_0$  van dit systeem gelijk zijn aan de gegeven dichtheid op  $t = t_0$ . Voor deze  $\Phi_0$  nemen we een Slaterdeterminant die de grondtoestand is van een Kohn-Sham systeem uit DFT. Deze Slaterdeterminant, opgebouwd uit Kohn-Sham orbitalen  $\varphi_j(\mathbf{r})$ , genereert de dichtheid van het interagerende systeem op tijdstip  $t = t_0$ :

$$n(\mathbf{r}, t_0) = n_{\text{GS}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (4.8)$$

De Kohn-Sham orbitalen  $\varphi_j(\mathbf{r})$  voldoen aan de Kohn-Sham vergelijkingen:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS}}^{\text{GS}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

waarbij de Kohn-Sham potentiaal gegeven wordt door

$$v_{\text{KS}}^{\text{GS}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n_{\text{GS}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

Als we uitgaan van niet-ontaarde grondtoestanden, zijn volgens het Hohenberg-Kohn theorema zowel  $\Psi_0$  als  $\Phi_0$  functionalen van de dichtheid van de grondtoestand  $n_{\text{GS}}$ . Aangezien dit niets anders is dan de tijdsafhankelijke dichtheid  $n(\mathbf{r}, t)$  op  $t = t_0$ , worden zowel de potentialen  $v$  als  $v_{\text{KS}}$  functionalen van de tijdsafhankelijke dichtheid  $n$ :  $v[n](\mathbf{r}, t)$  en  $v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, t)$ . De tijdsafhankelijke Kohn-Sham vergelijkingen worden gegeven door

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, t) \right) \varphi_j(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (4.11)$$

waarbij de tijdsafhankelijke Kohn-Sham orbitalen voldoen aan de initiële conditie  $\varphi_j(\mathbf{r}, t_0) = \varphi_j(\mathbf{r})$ .

De tijdsafhankelijke Kohn-Sham potentiaal  $v_{\text{KS}}$  schrijven we als

$$v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t). \quad (4.12)$$

Deze vergelijking definieert de exchange-correlatie potentiaal  $v_{\text{xc}}$ . Deze potentiaal hangt, net zoals de potentiaal  $v_{\text{KS}}$ , niet enkel af van de dichtheid  $n$  op tijdstip  $t$ , maar van alle dichtheden tussen  $t_0$  en  $t$ . In de praktijk wordt bijna altijd gewerkt met de adiabatische benadering [14]. Hierbij wordt de tijdsafhankelijke potentiaal  $v_{\text{xc}}$  op tijdstip  $t$  benaderd door de dichtheid  $n_{\text{GS}}$  in  $v_{\text{xc}}^{\text{GS}}$  te vervangen door de tijdsafhankelijke dichtheid  $n$  op tijdstip  $t$ ,

$$v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t) \approx v_{\text{xc}}^{\text{adia}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, t)|_{n_{\text{GS}}=n(t)}. \quad (4.13)$$

M.a.w., deze benadering bevat geen enkel geheugen meer, aangezien het geen rekening houdt met de dichtheden voor het tijdstip  $t$ . Als de potentiaal  $v_1$  traag verandert in de tijd (m.a.w. adiabatisch), dan is deze benadering goed [15].

### 4.3 Lineaire responstheorie

In de lineaire responstheorie wordt onderzocht hoe een systeem, dat zich in de grondtoestand bevindt, reageert op een kleine tijdsafhankelijke perturbatie tot op eerste orde. Door dit zowel te doen voor het interagerende als het niet-interagerende systeem, kan een Dyson-achtige vergelijking bekomen worden die een verband legt tussen de excitatie-energieën van deze twee systemen [16]. De centrale grootheid in deze vergelijking is de exchange-correlatie kern  $f_{\text{xc}}$  (*exchange-correlation kernel*, xc kern). Deze Dyson-achtige vergelijking geeft echter geen werkbaar schema om excitatie-energieën te berekenen. De resultaten bekomen in lineaire responstheorie kunnen echter gebruikt worden om een matrixvergelijking af te leiden, waarvan de eigenwaarden de excitatie-energieën van het interagerende systeem zijn. Deze matrixvergelijking wordt de Casida vergelijking genoemd [17] en wordt in paragraaf 4.4 afgeleid [18]. Eerst wordt een overzicht gegeven van de lineaire responstheorie, waarbij enkele technische afleidingen terug te vinden zijn in appendix A.

Door op tijdstip  $t = t_0$  de perturbatie  $v_1(\mathbf{r}, t)$  aan te schakelen, zal het systeem (dat zich in de grondtoestand  $\Psi_0$  bevindt) een perturbatie voelen die gegeven wordt door

$$\hat{H}_1(t) = \sum_{i=1}^N v_1(\mathbf{r}_i, t) = \int d^3r' v_1(\mathbf{r}', t) \hat{n}(\mathbf{r}'). \quad (4.14)$$

Hierdoor zal het syteem zich niet langer meer in de grondtoestand bevinden en zal de dichtheid veranderen in tijd. Deze tijdsafhankelijke dichtheid is een functionaal van de externe potentiaal  $v$ :  $n[v](\mathbf{r}, t)$ . Hierdoor kunnen we het verschil  $n(\mathbf{r}, t) - n_{\text{GS}}(\mathbf{r})$  ontwikkelen in een Taylorreeks in functie van  $v_1(\mathbf{r}, t)$ :

$$n(\mathbf{r}, t) - n_{\text{GS}}(\mathbf{r}) = \delta n(\mathbf{r}, t) + \dots \text{ (hogere orde termen)}. \quad (4.15)$$

De lineaire respons  $\delta n(\mathbf{r}, t)$  bevat enkel de eerste orde term in  $v_1$ :

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') v_1(\mathbf{r}', t'). \quad (4.16)$$

waarbij de responsfunctie  $\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$  gedefinieerd is als:

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta n[v](\mathbf{r}, t)}{\delta v(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0}. \quad (4.17)$$

In appendix A wordt er aangetoond dat door gebruik te maken van tijdsafhankelijke perturbatietheorie de responsfunctie ook gegeven wordt door

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -i\theta(t - t') \langle \Psi_0 | [\hat{n}_I(\mathbf{r}, t - t'), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \Psi_0 \rangle. \quad (4.18)$$

Hierbij is  $\hat{n}_I(\mathbf{r}, t - t')$  de dichtheidsoperator  $\hat{n}(\mathbf{r})$  in het interactiebeeld, zie appendix A. Uit vgl. (4.18) volgt dat de responsfunctie enkel afhangt van de eigenschappen van het systeem en niet van de perturbatie. Een andere eigenschap is dat de responsfunctie niet afhangt van het moment waarop de perturbatie aangeschakeld werd.

In de lineaire responsietheorie is het eenvoudig om excitatie-energieën te bekomen door over te gaan op het frequentiedomein. De inverse Fouriertransformatie wordt gegeven door

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F(\omega) e^{-i\omega t}. \quad (4.19)$$

Als we deze uitdrukking gebruiken in vgl. (4.16) bekomen we

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \delta n(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3r' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) e^{-i\omega(t-t')} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} v_1(\mathbf{r}', \omega') e^{-i\omega' t'} \\ &= \int d^3r' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_1(\mathbf{r}', \omega) e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

In de laatste stap werd er gebruik gemaakt van de gelijkheid

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{it'(\omega - \omega')} = 2\pi \delta(\omega - \omega'). \quad (4.21)$$

Door vgl. (4.20) te vermenigvuldigen met  $e^{i\omega' t}$  en te integreren over  $t$  en door opnieuw gebruik te maken van vgl. (4.21) bekomen we de eenvoudige uitdrukking

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_1(\mathbf{r}', \omega). \quad (4.22)$$

In appendix A wordt er ook aangetoond dat de Fouriertransformatie van de responsfunctie gegeven wordt door

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{+\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\}. \quad (4.23)$$

Uit deze uitdrukking volgt dat de responsfunctie polen heeft bij de excitatie-energieën  $\Omega_n$ .

We hernemen de formule van de Kohn-Sham potentiaal:

$$v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t). \quad (4.24)$$

We nemen nu de functionaal afgeleide van vgl. (4.24) naar de externe potentiaal  $v$  op het evenwichtspunt  $v_0$ :

$$\left. \frac{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{y}, \tau)}{\delta v(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') + \int d\tau \int d^3 y \left( \frac{\delta(t - \tau)}{|\mathbf{r} - \mathbf{y}|} + \frac{\delta v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{y}, \tau)} \right) \left. \frac{\delta n(\mathbf{y}, \tau)}{\delta v(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0}. \quad (4.25)$$

Door gebruik te maken van de kettingregel voor functionaalafgeleiden kan de responsfunctie herschreven worden als

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \int d\tau \int d^3 y \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{y}, \tau)} \left. \frac{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{y}, \tau)}{\delta v(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0}. \quad (4.26)$$

Vgl. (4.25) substitueren in vgl. (4.26) geeft

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') + \int d^3 y \int d\tau \int d^3 y' \int d\tau' \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{y}, \tau) \\ &\quad \times \left( \frac{\delta(\tau - \tau')}{|\mathbf{y} - \mathbf{y}'|} + f_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{y}, \tau, \mathbf{y}', \tau') \right) \chi(\mathbf{y}', \tau', \mathbf{r}', t'), \end{aligned} \quad (4.27)$$

waarbij we de xc kern definiëren als

$$f_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right|_{n_{\text{GS}}} \quad (4.28)$$

en de Kohn-Sham responsfunctie als

$$\chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta n[v_{\text{KS}}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{\text{KS}}[n_{\text{GS}}]}. \quad (4.29)$$

Vgl. (4.27) is een Dyson-achtige vergelijking die de responsfunctie van het interagerende systeem in verband brengt met de responsfunctie van het Kohn-Sham systeem. Als we vgl. (4.16) en (4.27) combineren, bekommen we de uitdrukking

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3 r' \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', t'), \quad (4.30)$$

met de effectieve gelineariseerde potentiaal

$$\delta v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, t) = v_1(\mathbf{r}, t) + \int d^3 r' \frac{\delta n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int dt' \int d^3 r' f_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta n(\mathbf{r}', t'). \quad (4.31)$$

Deze potentiaal bevat de veranderingen in de Hartree potentiaal en exchange-correlatie potentiaal tot op eerste orde in  $v_1$ . We kunnen nu, net zoals we gedaan hebben bij het interagerende systeem, de potentiaal  $\delta v_{\text{KS}}$  als een perturbatie beschouwen in het Kohn-Sham systeem en de eerste orde verandering in de dichtheid bepalen. We bekommen dan voor de Fouriergetransformeerde Kohn-Sham respons functie de uitdrukking

$$\chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{i,a} \left\{ \frac{\psi_a(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_a^*(\mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_a - \epsilon_i) + i\eta} - \frac{\psi_i(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}') \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega + (\epsilon_a - \epsilon_i) + i\eta} \right\}, \quad (4.32)$$

waarbij  $\psi_i$  een bezet orbitaal voorstelt en  $\psi_a$  een onbezet orbitaal. Deze responsfunctie bevat polen bij de excitatie-energieën van het niet-interagerend systeem.

Vgl. (4.27) is de belangrijkste vergelijking uit de lineaire responsetheorie van TDDFT. In deze vergelijking wordt het verband tussen de responsfuncties van het interagerende en het niet-interagerende systeem gelegd door de xc kern  $f_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ . Aangezien deze responsfuncties enkel afhangen van het tijdsverschil  $t - t'$ , volgt uit vgl. (4.27) dat ook de xc kern enkel afhangt van dit tijdsverschil. De fouriertransformatie van de xc kern wordt dus gegeven door

$$f_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d(t - t') e^{i\omega(t-t')} f_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t'). \quad (4.33)$$

Met behulp van vgl. (4.13) en (4.28) is het eenvoudig na te gaan dat de xc kern in de adiabatische benadering gegeven wordt door

$$f_{\text{xc}}^{\text{adia}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r})}{\delta n_{\text{GS}}(\mathbf{r}')} \delta(t - t'). \quad (4.34)$$

In het frequentiedomein bekommen we de uitdrukking

$$f_{\text{xc}}^{\text{adia}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{\delta v_{\text{xc}}^{\text{GS}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r})}{\delta n_{\text{GS}}(\mathbf{r}')} = \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}]}{\delta n_{\text{GS}}(\mathbf{r}) \delta n_{\text{GS}}(\mathbf{r}')}. \quad (4.35)$$

De benaderingen die gebruikt worden in DFT voor de xc energie kunnen dus ook gebruikt worden om de xc kern in TDDFT te benaderen. In paragraaf 4.5 wordt er besproken welke benaderingen de meest nauwkeurige excitatie-energieën geven.

#### 4.4 Casida vergelijking

De belangrijkste toepassing van TDDFT is de berekening van optische spectra van moleculaire systemen. De resultaten uit de lineaire respons theorie zullen hier gebruikt worden om de Casida vergelijking af te leiden. Deze matrixvergelijking, voor het eerst afgeleid door M.

Casida in 1995 [17], heeft als eigenwaarden de excitatie-energieën. Deze kunnen met relatief weinig computationeel rekenwerk berekend worden en dit is dan ook de reden waarom deze vergelijking geïmplementeerd is in de meeste computerprogramma's waarmee ab initio berekeningen uitgevoerd kunnen worden.

Om de Casida vergelijking af te leiden, zetten we eerst vgl. (4.30) om naar het frequentiedomein:

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (4.36)$$

waarbij  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega)$  gegeven wordt door

$$\delta v_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}, \omega) = v_1(\mathbf{r}, \omega) + \int d^3 r' \frac{\delta n(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3 r' f_{\text{xc}}[n_{\text{GS}}](\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta n(\mathbf{r}', \omega). \quad (4.37)$$

We definiëren twee functies  $P_{\text{ai}}$  en  $P_{\text{ia}}$  als volgt,

$$P_{\text{ai}}(\omega) := \frac{\int d^3 r' \psi_i(\mathbf{r}') \psi_a^*(\mathbf{r}') \delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega)}{\omega - (\epsilon_a - \epsilon_i)} \quad (4.38)$$

$$P_{\text{ia}}(\omega) := -\frac{\int d^3 r' \psi_a(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}') \delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega)}{\omega + (\epsilon_a - \epsilon_i)}. \quad (4.39)$$

Dit laat toe om vgl. (4.36) te herschrijven als

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{i,a} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) P_{\text{ai}}(\omega) + \psi_i(\mathbf{r}) \psi_a^*(\mathbf{r}) P_{\text{ia}}(\omega). \quad (4.40)$$

Vervolgens worden de bovenstaande vergelijkingen herschreven als:

$$(\omega - (\epsilon_a - \epsilon_i)) P_{\text{ai}}(\omega) := \int d^3 r' \psi_i(\mathbf{r}') \psi_a^*(\mathbf{r}') \delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (4.41)$$

$$(\omega + (\epsilon_a - \epsilon_i)) P_{\text{ia}}(\omega) := -\int d^3 r' \psi_a(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}') \delta v_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (4.42)$$

We definiëren ook nog de matrixelementen:

$$v_{\text{ai}}(\omega) := \int d^3 r \psi_i(\mathbf{r}) v_1(\mathbf{r}, \omega) \psi_a^*(\mathbf{r}), \quad (4.43)$$

$$K_{kl,mn}(\omega) := \int d^3 r \int d^3 r' \psi_l(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right) \psi_m(\mathbf{r}') \psi_n^*(\mathbf{r}'). \quad (4.44)$$

Door hiervan en van vgl. (4.37) gebruik te maken, kunnen respectievelijk vgl. (4.41) en (4.42) omgevormd worden tot:

$$\sum_{j,b} \{ [\delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i - \omega) + K_{\text{ai},bj}(\omega)] P_{bj}(\omega) + K_{\text{ai},bj}(\omega) P_{jb}(\omega) \} = -v_{\text{ai}}(\omega), \quad (4.45)$$

$$\sum_{j,b} \{ [\delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i + \omega) + K_{\text{ai},jb}(\omega)] P_{jb}(\omega) + K_{\text{ai},bj}(\omega) P_{bj}(\omega) \} = -v_{\text{ia}}(\omega). \quad (4.46)$$

Tenslotte definiëren we de matrices:

$$X_{jb}(\omega) := P_{jb}(\omega), \quad Y_{jb}(\omega) := P_{bj}(\omega), \quad (4.47)$$

$$A_{ia,jb}(\omega) := \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + K_{ai,jb}(\omega), \quad (4.48)$$

$$B_{ia,jb}(\omega) := K_{ai,bj}(\omega), \quad V_{ia}(\omega) = -v_{ai}(\omega). \quad (4.49)$$

Omdat de Kohn-Sham potentiaal reëel is, kunnen de Kohn-Sham orbitalen zodanig gekozen worden dat ze ook reëel zijn. Dit laat toe om vgl. (4.45) en vgl. (4.46) te schrijven als de matrixvergelijking

$$\left[ \begin{pmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}(\omega) & \mathbf{A}(\omega) \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X}(\omega) \\ \mathbf{Y}(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{V}(\omega) \\ \mathbf{V}(\omega) \end{pmatrix}. \quad (4.50)$$

We hernemen hier vgl. (4.22):

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_1(\mathbf{r}', \omega). \quad (4.51)$$

Aangezien de responsfunctie  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  polen heeft bij de excitatie-energieën  $\Omega$ , volgt uit deze vergelijking dat  $\delta n(\mathbf{r}, \omega)$  ook polen heeft bij deze excitatie-energieën. Uit vgl. (4.40) volgt dan dat de matrices  $\mathbf{X}(\omega)$  en  $\mathbf{Y}(\omega)$  oneindig groot worden als de limiet  $\omega \rightarrow \Omega$  genomen wordt. Omdat  $\mathbf{V}(\omega)$  hierbij echter eindig blijft, moet de matrix in de linkerzijde van vgl. (4.50) de nulmatrix zijn. Bij de frequentie  $\omega = \Omega$  geldt er dus

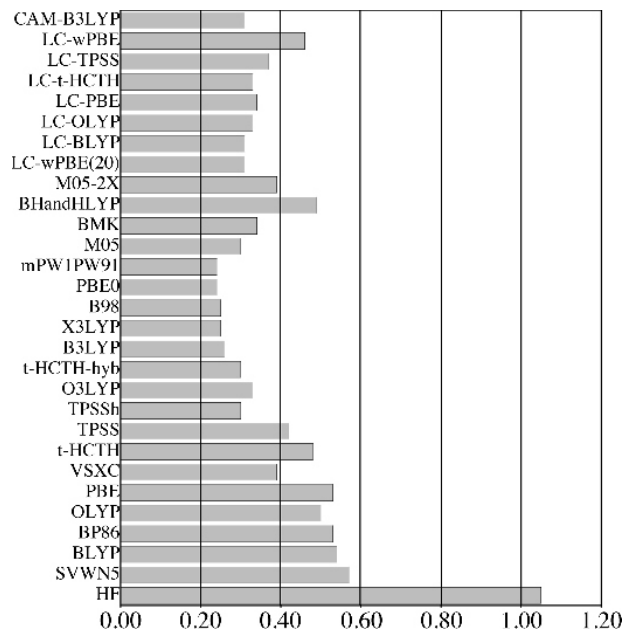
$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}(\Omega) & \mathbf{B}(\Omega) \\ \mathbf{B}(\Omega) & \mathbf{A}(\Omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}(\Omega) \\ \mathbf{Y}(\Omega) \end{pmatrix} = \Omega \begin{pmatrix} -\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}(\Omega) \\ \mathbf{Y}(\Omega) \end{pmatrix}. \quad (4.52)$$

Dit is de beroemde Casida vergelijking [17]. Merk op dat de dimensie van deze matrixvergelijking oneindig groot is, aangezien deze afhangt van de onbezette orbitalen  $\psi_a$ . In de praktijk kan er uiteraard maar een beperkt aantal onbezette orbitalen in rekening gebracht worden. De nauwkeurigheid van de berekende excitatie-energieën zullen echter vooral beïnvloed worden door de benadering die gebruikt wordt voor de xc kern  $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ . Bijna altijd wordt er gebruik gemaakt van de adiabatische benadering, waardoor de xc kern onafhankelijk van de frequentie wordt. Een overzicht van de nauwkeurigheid van TDDFT omtrent de bekomen eigenschappen van de geëxciteerde toestanden van moleculaire systemen binnen de adiabatische benadering wordt in het volgende deel gegeven. We vermelden ten slotte nog dat uit de Casida vergelijking, door gebruik te maken van de eigenvectoren en van de matrixelementen, ook grootheden zoals het elektronisch transitiedipoolmoment en de afgeleide van de excitatie-energie berekend kunnen worden [16].

## 4.5 Nauwkeurigheid van TDDFT binnen de adiabatische benadering

De excitatie-energieën van dubbele excitaties<sup>1</sup> zullen binnen de adiabatische benadering niet nauwkeurig zijn. Ook conische intersecties, waarbij twee potentiële energie oppervlakken

<sup>1</sup>Een geëxciteerde toestand  $\Psi_n$  kan geschreven worden als een lineaire combinatie van Slaterdeterminanten:  $\Psi_n = \sum_j c_{nj} \Phi_j$ . We spreken van een dubbele excitatie als in deze expansie de contributie van een dubbele geëxciteerde Slaterdeterminant de belangrijkste is.



**Figuur 4.2:** Gemiddelde absolute fout (eV) voor de laagste excitatie-energieën voor een testset van 28 organische moleculen, vergeleken met theoretische benchmarks [19].

elkaar snijden, worden niet goed beschreven. Momenteel wordt onderzoek verricht naar het vinden van een frequentie-afhankelijke xc kern die deze veeldeeltjesproblemen nauwkeuriger kan beschrijven. Een uitgebreide uitleg over deze problemen en mogelijk oplossingen, kan terug gevonden worden in het boek van Ullrich [16].

De gekozen functionaal om de xc kern te benaderen heeft een grote invloed op de bekomen excitatie-energieën. In figuur 4.2 worden de resultaten bekomen met TDDFT voor verschillende functionalen vergeleken met de resultaten van zeer nauwkeurige methoden die op de golf functie gebaseerd zijn (bijvoorbeeld CAS-PT2). Hieruit blijkt dat hybride functionalen, zoals B3LYP en PBE0, nauwkeuriger zijn dan GGA functionalen. De fouten zijn echter nog van de grootte-orde 0.25 eV, wat overeenkomt met een afwijking van 50 nm in het UV-gebied. Deze fouten zijn dus zeker niet verwaarloosbaar.

TDDFT is echter wel beter in het voorspellen van andere eigenschappen. In ref. [20] wordt voor een set van diatomische moleculen de experimentele vibratoire frequenties, bindingsafstanden en elektronische dipoolmomenten vergeleken met resultaten bekomen met TDDFT. Met de B3LYP-functionaal zijn de fouten meestal kleiner dan enkele procenten.

---

### Vibronische spectroscopie

---

In dit hoofdstuk worden de formules besproken die we zullen gebruiken om een vibronisch absorptie- en fluorescentiespectrum te berekenen in het UV-Vis gebied. Om een vibronisch spectrum te bepalen, moeten naast de energiever schillen tussen de vibrationele energieniveaus van de grondtoestand en geëxciteerde toestand ook de intensiteiten waarmee deze transitie doorgaan, gekend zijn. Voor een absorptieproces kunnen deze intensiteiten bepaald worden met een semi-klassieke aanpak. Hierbij wordt het elektromagnetisch veld klassiek behandeld en de molecule kwantummechanisch. Spontane emissie wordt echter enkel voorspeld in de kwantumelektrodynamica waarin zowel het elektromagnetisch veld als de molecule kwantummechanisch behandeld worden.

#### 5.1 Transitieprobabiliteiten in absorptie- en emissieprocessen

De mate waarin een molecule energie absorbeert uit een elektromagnetisch veld kan bepaald worden met behulp van Fermi's gouden regel. Hierbij wordt meestal gewerkt in de dipoolbenadering. De transitiesterkte (of de transitieprobabiliteit per tijdseenheid) wordt dan in atomische eenheden gegeven door [21]:

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{4\pi^2}{c} I(\omega_{fi}) |\langle \Phi_i | \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | \Phi_f \rangle|^2. \quad (5.1)$$

Hierbij is  $I(\omega_{fi})$  de intensiteit van het elektromagnetische veld in het frequentie-interval  $[\omega_{fi}, \omega_{fi} + d\omega]$ ,  $\hat{\epsilon}$  een eenheidsvector die de richting van het elektrisch veld weergeeft en  $\Phi_i$  en  $\Phi_f$  zijn respectievelijk de initiële en finale toestand. Het transitie dipoolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  wordt gegeven door een elektronisch deel  $\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}$  en een nucleair deel  $\boldsymbol{\mu}_{\text{nu}}$ :

$$\boldsymbol{\mu} = -e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i + e \sum_{i=1}^P Z_i \mathbf{R}_i = \boldsymbol{\mu}_{\text{el}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{nu}}. \quad (5.2)$$

De dipoolbenadering is accuraat als de golflengte van het licht dat geabsorbeerd wordt veel groter is dan de typische dimensies van een molecule. Dit is het geval voor de moleculen die we in deze thesis bestuderen. Zo is de grootte van een benzeenmolecule (ongeveer 0.5 nm) veel kleiner dan de golflengte van licht uit het UV-gebied (190 nm - 380 nm) of het visuele gebied (380 nm - 750 nm).

De energie, die een molecule per tijdseenheid absorbeert, wordt gegeven door  $\omega_{fi}R_{i \rightarrow f}$ . Door dit te delen door  $I(\omega_{fi})$  wordt een uitdrukking bekomen die onafhankelijk is van de intensiteit van het elektromagnetisch veld. Dit wordt gedefinieerd als de werkzame doorsnede voor een absorptieproces:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega_{fi}) = \frac{\omega_{fi}R_{i \rightarrow f}}{I(\omega_{fi})} = \frac{4\pi^2}{c}\omega_{fi}|\langle \Phi_i | \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | \Phi_f \rangle|^2. \quad (5.3)$$

Als de moleculen willekeurig georiënteerd zijn, moet de vorige formule uitgemiddeld worden over alle richtingen  $\hat{\epsilon}$ :

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega_{fi}) = \frac{4\pi^2}{3c}\omega_{fi}|\langle \Phi_i | \boldsymbol{\mu} | \Phi_f \rangle|^2. \quad (5.4)$$

Het stick spectrum kan gevonden worden door te sommeren over alle finale toestanden. Een temperatuurseffect kan in rekening gebracht worden door een Boltzmann distributie  $\rho_i$  aan te brengen over de verschillende initiële toestanden. Het stick spectrum wordt dan bepaald uit

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \sum_i \rho_i \sum_f |\langle \Phi_i | \boldsymbol{\mu} | \Phi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega). \quad (5.5)$$

Voor spontane emissie kan een analoge formule afgeleid worden [21]:

$$\sigma_{\text{emi}}(\omega) = \frac{4\omega^3}{3c^3} \sum_i \rho_i \sum_f |\langle \Phi_i | \boldsymbol{\mu} | \Phi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \omega). \quad (5.6)$$

Deze uitdrukking geeft de transitieprobabiliteit per tijdseenheid voor een emissieproces i.f.v. de frequentie  $\omega$ . Hierbij werd opnieuw de dipoolbenadering toegepast en werd er verondersteld dat de moleculen willekeurig georiënteerd zijn.

Om de notatie eenvoudig te houden, wordt de initiële toestand vanaf nu aangeduid met één accent en de finale toestand met twee accenten. Door gebruik te maken van de Born-Oppenheimerbenadering kan het transitie dipoolmoment in vgl. (5.5) en (5.6) herschreven worden als:

$$\langle \Phi' | \boldsymbol{\mu} | \Phi'' \rangle = \langle \Psi'_{\text{el}} \Psi'_{\text{nu}} | \boldsymbol{\mu}_{\text{el}} | \Psi''_{\text{el}} \Psi''_{\text{nu}} \rangle + \langle \Psi'_{\text{el}} \Psi'_{\text{nu}} | \boldsymbol{\mu}_{\text{nu}} | \Psi''_{\text{el}} \Psi''_{\text{nu}} \rangle. \quad (5.7)$$

Aangezien  $\boldsymbol{\mu}_{\text{nu}}$  onafhankelijk is van de elektronische coördinaten en de elektronische golffuncties orthogonaal zijn, is de laatste term in vgl. (5.7) nul.

Het elektronisch transitiedipoolmoment definiëren we als  $\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle \Psi'_{\text{el}} | \boldsymbol{\mu}_{\text{el}} | \Psi''_{\text{el}} \rangle$ . In deze integraal wordt er geïntegreerd over de elektronische coördinaten. Na deze integratie blijft dus een afhankelijkheid van de nucleaire coördinaten over. Het totale transitie dipoolmoment kan dan berekend worden uit:

$$\langle \Phi' | \boldsymbol{\mu} | \Phi'' \rangle = \langle \Psi'_{\text{nu}} | \boldsymbol{\mu}_{if} | \Psi''_{\text{nu}} \rangle. \quad (5.8)$$

## 5.2 Eckart condities

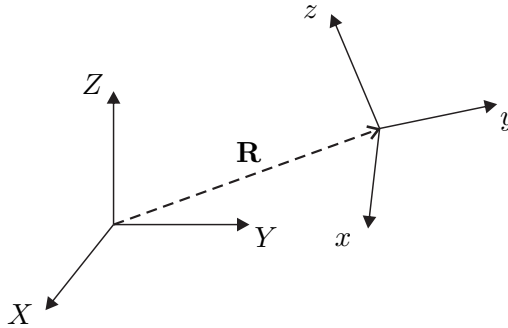
De nucleaire golffunctie  $\Psi_{\text{nu}}$  beschrijft zowel de translationele, rotationele als vibrationele beweging van de moleculen. Aangezien we enkel geïnteresseerd zijn in vibrationele overgangen,

moeten deze drie soorten bewegingen ontkoppeld worden. Hoewel het eenvoudig is om de translatie beweging (van het massamiddelpunt) af te zonderen van de andere bewegingen, kan de rotatiebeweging niet volledig losgekoppeld worden van de vibrationele beweging. Onder de Eckart condities kan deze koppeling echter geminimaliseerd worden. Om deze condities aanschouwelijk te maken, wordt de kinetische energie van de nucleaire Hamiltoniaan eerst klassiek neergeschreven:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{V}_{\alpha} \cdot \mathbf{V}_{\alpha}, \quad (5.9)$$

met  $\mathbf{V}_{\alpha}$  de snelheid van de kern  $\alpha$  in het stilstaand assenstelsel met orthonormale assen  $X$ ,  $Y$  en  $Z$ .

We veronderstellen een molecule die vibrationele bewegingen rond een minimum uitvoert. Hiernaast zal deze molecule in zijn geheel nog een translatie- en rotatiebeweging uitvoeren. In het massamiddelpunt van de molecule wordt een orthonormaal assenstelsel  $(x,y,z)$  gedefinieerd. Dit assenstelsel volgt de rotatie van de molecule. Dit assenstelsel bevindt zich op een afstand  $\mathbf{R}$  van de oorsprong van het oorspronkelijk assenstelsel en heeft een hoeksnelheid  $\boldsymbol{\omega}$ , zie figuur 5.1.



**Figuur 5.1:** Transformatie van het stilstaand assenstelsel  $(X,Y,Z)$  naar het assenstelsel  $(x,y,z)$  dat de rotatie van de molecule volgt.

De molecule trilt rond zijn evenwichtspositie en deze vibrationele bewegingen worden weergegeven door de verplaatsingsvector  $\Delta \mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\alpha}^0$  met  $\mathbf{r}_{\alpha}^0$  de evenwichtspositie van de kernen. De snelheid van de kern  $\alpha$  in het assenstelsel kan bepaald worden uit

$$\mathbf{V}_{\alpha} = \dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha} + \mathbf{v}_{\alpha}. \quad (5.10)$$

De vector  $\mathbf{v}_{\alpha}$  is de snelheid van de kern in het bewegend assenstelsel. Door gebruik te maken van vgl. (5.10), kan de kinetische energie herschreven worden als

$$K = \frac{1}{2} \dot{R}^2 \sum_{\alpha} M_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} v_{\alpha}^2 + \dot{\mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\omega} \times \sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} + \dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha} (M_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha}) \quad (5.11)$$

De eerste drie termen beschrijven respectievelijk de translationele, rotationele en vibrationele beweging en de laatste drie termen de koppelingen tussen deze bewegingen. De laatste term

stelt de koppeling tussen de vibratoire en rotatoire beweging voor en is de Coriolis energie. De eerste Eckart conditie legt op dat het massamiddelpunt van de molecule zich op elk ogenblik in de oorsprong bevindt:

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = 0. \quad (5.12)$$

Door deze uitdrukking af te leiden naar de tijd, bekomen we

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} [(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) + \mathbf{v}_{\alpha}] = \sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} = 0. \quad (5.13)$$

De eerste Eckart conditie zorgt er dus voor dat de vierde en vijfde term nul zijn in vgl. (5.11). M.a.w., de koppeling tussen de translationele en rotatoire beweging en de koppeling tussen de translationele en vibratoire beweging verdwijnen.

De tweede Eckart conditie zorgt ervoor dat de koppeling tussen de rotatoire en vibratoire beweging klein wordt. De tweede Eckart conditie wordt gedefinieerd als

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^0 \times \mathbf{r}_{\alpha} = 0. \quad (5.14)$$

Deze uitdrukking afleiden naar de tijd geeft:

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} [(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}^0) \times \mathbf{r}_{\alpha} + \mathbf{r}_{\alpha}^0 \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\alpha}) + \mathbf{r}_{\alpha}^0 \times \mathbf{v}_{\alpha}] = 0 \quad (5.15)$$

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} [\boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{r}_{\alpha}^0) + \mathbf{r}_{\alpha}^0 \times \mathbf{v}_{\alpha}] = 0 \quad (5.16)$$

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^0 \times \mathbf{v}_{\alpha} = 0. \quad (5.17)$$

Als de vibratoire amplitudes klein zijn, kan in goede benadering  $\mathbf{r}_{\alpha}^0$  in de vorige uitdrukking vervangen worden door  $\mathbf{r}_{\alpha}$ . M.a.w., de tweede Eckart conditie maakt de Coriolis term in vgl. (5.11) klein.

Als de molecule zich in het minimum bevindt ( $\mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{r}_{\alpha}^0$ ), zal aan de tweede Eckart conditie voldaan zijn voor elke oriëntatie van de assen. In dit geval kiezen we de assen zodanig dat ze samenvallen met de traagheidsassen (*principle axes of inertia*) van de molecule. Er kan aangetoond worden dat dit de rotatoire kinetische energie vereenvoudigt [22]. De x,y,z-assen worden dus gekozen zodat voldaan wordt aan

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} x_i^0 y_i^0 = \sum_{\alpha} M_{\alpha} y_i^0 z_i^0 = \sum_{\alpha} M_{\alpha} z_i^0 x_i^0 = 0. \quad (5.18)$$

Als de vibratoire amplitudes klein zijn, zullen de Eckart assen weinig afwijken van de traagheidsassen van de onvervormde molecule. Zo vallen de Eckart assen van een onvervormbare, starre molecule samen met de traagheidsassen.

### 5.3 Normale coördinaten

Een niet-lineaire molecule heeft 3 translationele, 3 rotationele en  $3N_A - 6$  vibratoire vrijheidsgraden. In het geval van een niet-lineaire molecule zijn er 2 rotationele en  $3N_A - 5$  vibratoire vrijheidsgraden. We kunnen dit inzien door de Eckart condities te herschrijven als:

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} \Delta \mathbf{r}_{\alpha} = 0, \quad (5.19)$$

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}^0 \times \Delta \mathbf{r}_{\alpha} = 0. \quad (5.20)$$

Dit zijn 6 (5 in het geval van een lineaire molecule) onafhankelijke vergelijkingen waardoor de coördinaten  $\Delta x_{\alpha}$ ,  $\Delta y_{\alpha}$  en  $\Delta z_{\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, 3N$ ) niet onafhankelijk zijn.

Er kan worden aangetoond dat door over te gaan op de normale coördinaten  $Q_1, Q_2, \dots, Q_M$  de vibratoire Hamiltoniaan een eenvoudige vorm krijgt [22]:

$$H_{vib} = \sum_{i=1}^M \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \right). \quad (5.21)$$

Hierbij stelt  $M$  het aantal vibratoire vrijheidsgraden voor ( $M = 3N - 6$ , behalve voor lineaire moleculen:  $M = 3N - 5$ ). We werken hier in de harmonische benadering waarbij na een reeksontwikkeling van het PES rond het minimum, de derde en hogere orde termen in  $Q_i$  verwaarloosd worden. Het verband tussen de cartesische coördinaten en normale coördinaten wordt gegeven door de lineaire transformatie

$$r_{i,\alpha} - r_{i,\alpha}^0 = M_{\alpha}^{-1/2} \sum_{k=1}^M L_{i\alpha,k} Q_k. \quad (5.22)$$

Hierbij is  $r_{i,\alpha}$  de  $i^{\text{de}}$  coördinaat in het Eckart assenstelsel van kern  $\alpha$ . We kunnen dit in matrixnotatie eenvoudig schrijven als

$$\mathbf{X} - \mathbf{X}^0 = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L} \mathbf{Q}, \quad (5.23)$$

waarbij de  $\mathbf{L}$ -matrix een  $3N \times M$  matrix is die bekomen wordt uit normale mode analyse. Een uitgebreide discussie over normale coördinaten is te vinden in het boek “*The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*” van Wilson, Decius en Cross [22]. De vibratoire berekeningen - die GAUSSIAN uitvoert - zijn gebaseerd op dit boek, zie ook de white paper over vibratoire analyse [23].

De eigenfuncties van de vibratoire Hamiltoniaan (5.21) worden gegeven door een product van golffuncties

$$\psi_{vib} = \prod_{i=1}^M \psi_{v_i}(Q_i), \quad (5.24)$$

waarbij de golffuncties  $\psi_{v_i}$  eigenfuncties zijn van een 1-dimensionale harmonische oscillator:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2\right) \psi_{v_i}(Q_i) = E_{v_i} \psi_{v_i}(Q_i), \quad (5.25)$$

met als oplossing

$$\psi_{v_i} = \frac{(\omega_i/\pi)^{1/4}}{[2^{v_i}(v_i!)]^{1/2}} H_{v_i}(\sqrt{\omega_i} Q_i) e^{-\omega_i Q_i^2/2} \quad (5.26)$$

waarbij  $H_{v_i}$  een Hermite-polynoom is van graad  $v_i$ . De energie-eigenwaarden van de Hamiltoniaan (5.21) worden gegeven door

$$E = \sum_{i=1}^M E_{v_i} = \sum_{i=1}^M \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right). \quad (5.27)$$

Hierbij kunnen de kwantumgetallen  $v_i$  de waarden 0, 1, 2, 3, ... aannemen. De golffunctie  $\psi_{vib}$  brengen we vanaf nu in verband met de ket  $|v_1 v_2 \dots v_M\rangle$ , waarbij  $v_i$  staat voor het kwantumgetal van de  $i^{\text{de}}$  mode. Om de notatie simpel te houden, zullen we deze ket kortweg noteren als  $|\mathbf{v}\rangle$ .

#### 5.4 Franck-Condon en Herzberg-Teller benadering

Door de Eckart condities te gebruiken kan de nucleaire golffunctie benaderd worden als een product van een translationele, rotationele en vibrationele golffunctie. Enkel de vibrationele overgangen worden in rekening gebracht en de translationele en rotationele contributies tot het transitie dipoolmoment worden verwaarloosd:

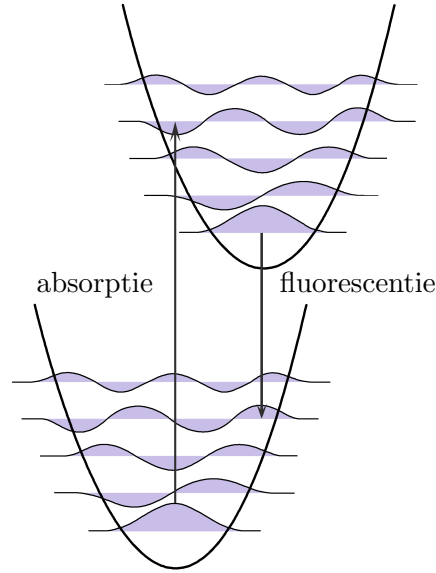
$$\langle \Psi'_{\text{nu}} | \boldsymbol{\mu}_{if} | \Psi''_{\text{nu}} \rangle \approx \langle \mathbf{v}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{v}'' \rangle. \quad (5.28)$$

In de Born-Oppenheimerbenadering gaan we ervan uit dat de elektronische golffuncties traag variërende functies zijn van de nucleaire coördinaten. Dit laat toe om het elektronisch dipoolmoment te benaderen met een afgebroken Taylorreeks. Als we het elektronisch dipoolmoment ontwikkelen in een Taylorreeks rond de evenwichtspositie  $\mathbf{Q}''_0$  van de finale toestand, bekommen we

$$\boldsymbol{\mu}_{if}(\mathbf{Q}'') = \boldsymbol{\mu}_{if}(\mathbf{Q}''_0) + \sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{if}}{\partial Q''_k} \right)_0 Q''_k + \dots \quad (5.29)$$

Als we de Taylorreeks in vgl. (5.29) afbreken op de nulde orde term, spreken we van de Franck-Condon (FC) benadering. Volgens deze benadering zal een overgang meer waarschijnlijk zijn als de vibrationele overlapintegraal  $|\langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle|^2$  groot is. De fysische interpretatie is dat een elektronische transitie zo snel gebeurt, dat de posities en snelheden van de kernen onveranderd blijven tijdens deze transitie, zie figuur 5.2. De FC benadering is vaak goed als we te maken hebben met een volledig toegelaten overgang ( $|\boldsymbol{\mu}_{if}(\mathbf{Q}''_0)| \gg 0$ ).

Voor zwak toegelaten transities ( $|\boldsymbol{\mu}_{if}(\mathbf{Q}''_0)|$  klein) is het beter om de Taylorreeks af te breken op eerste orde, wat de Franck-Condon Herzberg-Teller (FC-HT) benadering genoemd wordt. Voor het transitiedipoolmoment bekomt men dan:



**Figuur 5.2:** Illustratie van het Franck-Condon principe voor absorptie- en emissieprocessen.

$$\langle \mathbf{v}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{v}'' \rangle = \boldsymbol{\mu}_{if}(\mathbf{Q}_0'') \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle + \sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{if}}{\partial Q_k''} \right)_0 \langle \mathbf{v}' | Q_k'' | \mathbf{v}'' \rangle. \quad (5.30)$$

Door het invoeren van ladderoperatoren kunnen we  $Q_k''$  schrijven als

$$Q_k'' = \frac{1}{\sqrt{2\omega_k''}} [a_i + a_i^\dagger], \quad (5.31)$$

wat ons toelaat vgl. (5.30) te schrijven als

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{v}'' \rangle &= \boldsymbol{\mu}_{if}(\mathbf{Q}_0'') \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle \\ &+ \sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{if}}{\partial Q_k''} \right)_0 \frac{1}{\sqrt{2\omega_k''}} \left[ \sqrt{v_k''} \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' - 1_k'' \rangle + \sqrt{v_k'' + 1} \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' + 1_k'' \rangle \right]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

De overlapintegralen  $\langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle$  worden Frank-Condon integralen genoemd. Doordat de vibrationele golf functies afhangen van een verschillende set normale coördinaten, moet eerst een transformatie gevonden worden tussen deze coördinaten om deze overlapintegralen uit te rekenen. Duschinsky [24] stelde in 1937 de lineaire transformatie voor

$$\mathbf{Q}' = \mathbf{J}\mathbf{Q}'' + \mathbf{K}. \quad (5.33)$$

Hierbij is  $\mathbf{J}$  de rotatiematrix die informatie bevat over het opmengen (*mixing*) van de modes  $\mathbf{Q}'$  en  $\mathbf{Q}''$  gedurende de transitie en  $\mathbf{K}$  de translatie vector (*shift* vector) van de modes tussen de initiële en finale toestand. Bij deze transformatie wordt er echter geen rekening gehouden met het Eckart assenstelsel dat gebruikt dient te worden om translationele, rotationele en

vibrationele bewegingen van elkaar te scheiden. Dit Eckart assenstelsel hangt zowel af van de ogenblikkelijke posities van de kernen, als van de evenwichtsconfiguratie van de molecule. Deze evenwichtsconfiguratie verschilt voor de grondtoestand en de geëxciteerde toestand. Hougen en Watson [25] toonden aan dat er *axis-switching* effecten in rekening gebracht moeten worden, waardoor de transformatie tussen de sets normale coördinaten niet lineair is. Als de geometrieën van de molecule in de grondtoestand en in de geëxciteerde toestand niet sterk van elkaar verschillen, en als de vibrationele amplitudes klein zijn, dan is de Duschinsky transformatie een goede benadering [26], [27].

Om deze transformatie af te leiden, definiëren we eerst de vector  $\mathbf{S}$  die het verschil is tussen de evenwichtsposities van de kernen in de grondtoestand en de geëxciteerde toestand,  $\mathbf{X}^0 - \mathbf{X}''0$ . Als er aangenomen wordt dat het Eckart assenstelsel niet van positie verandert, dan kan volgende relatie tussen de verplaatsingsvectoren opgesteld worden

$$\Delta\mathbf{X}' = \Delta\mathbf{X}'' + \mathbf{S}. \quad (5.34)$$

Door gebruik te maken van vgl. (5.23) kan de vorige uitdrukking herschreven worden als

$$\mathbf{L}'\mathbf{Q}' = \mathbf{L}''\mathbf{Q}'' + \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{S}. \quad (5.35)$$

Aangezien de kolommen van  $\mathbf{L}$  orthonormaal zijn, kan vorige uitdrukking vereenvoudigd worden tot

$$\mathbf{Q}' = \mathbf{L}'^T\mathbf{L}''\mathbf{Q}'' + \mathbf{L}'^T\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{S}. \quad (5.36)$$

Deze uitdrukking vergelijken met vgl. (5.33) levert de volgende uitdrukkingen voor de rotatiematrix en de shift vector:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}'^T\mathbf{L}'' \quad \text{en} \quad \mathbf{K} = \mathbf{L}'^T\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{S}. \quad (5.37)$$

Als de modes van de initiële en finale toestand weinig van elkaar verschillen, kan men in goede benadering  $\mathbf{J}$  gelijk stellen aan de eenheidsmatrix ( $\mathbf{J} = \mathbf{I}$ ). Hierbij wordt *mode-mixing* verwaarloosd en kan de overlapintegraal vereenvoudigd worden tot een product van 1 dimensionale integralen:

$$\langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle = \prod_{k=1}^M \langle v'_k | v''_k \rangle. \quad (5.38)$$

Om *mode-mixing* in rekening te brengen ( $\mathbf{J} = \mathbf{L}'^T\mathbf{L}''$ ), moeten er geavanceerdere methoden gebruikt worden om de overlapintegralen uit te rekenen. Men kan deze indelen in twee categorieën: analytische of recursieve methoden. In GAUSSIAN wordt een combinatie van beide methoden gebruikt. Analytische methoden kunnen de overlapintegralen snel en accuraat berekenen, en voorkomen foutenpropagatie. Er kan bijvoorbeeld gebruik gemaakt worden van de genererende functies van Sharp en Rosenstock [28] om analytische formules te bekomen. Deze formules moeten echter op voorhand geprogrammeerd worden en worden complexer naarmate het aantal geëxciteerde modes toeneemt. Het is dus niet aangewezen om deze methode toe te passen op grote moleculen.

Voor recursieve methoden moeten maar enkele eenvoudige formules geprogrammeerd worden. GAUSSIAN maakt gebruik van de recursieformules van Ruhoff die gebaseerd zijn op de genererende functies van Sharp en Rosenstock:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle = & \frac{1}{\sqrt{2v'_i}} \left[ B_i \langle \mathbf{v}' - 1'_i | \mathbf{v}'' \rangle + \sqrt{2(v'_i - 1)} A_{ii} \langle \mathbf{v}' - 2'_i | \mathbf{v}'' \rangle \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \sqrt{2v'_j} A_{ij} \langle \mathbf{v}' - 1'_i - 1'_j | \mathbf{v}'' \rangle + \sum_{j=1}^M \sqrt{\frac{v'_j}{2}} E_{ji} \langle \mathbf{v}' - 1'_i | \mathbf{v}'' - 1''_j \rangle \right], \quad (5.39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle = & \frac{1}{\sqrt{2v''_i}} \left[ D_i \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' - 1''_i \rangle + \sqrt{2(v''_i - 1)} C_{ii} \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' - 2''_i \rangle \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \sqrt{2v''_j} C_{ij} \langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' - 1''_i - 1''_j \rangle + \sum_{j=1}^M \sqrt{\frac{v''_j}{2}} E_{ij} \langle \mathbf{v}' - 1'_j | \mathbf{v}'' - 1''_i \rangle \right]. \quad (5.40) \end{aligned}$$

De coëfficiënten van deze recursierelaties bevatten elementen van de Sharp en Rosenstock matrices [28]:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= 2\mathbf{\Gamma}'^{1/2} \mathbf{J} (\mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' \mathbf{J} + \mathbf{\Gamma}'')^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}'^{1/2} - \mathbf{I} \\ \mathbf{B} &= -2\mathbf{\Gamma}'^{1/2} (\mathbf{J} (\mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' \mathbf{J} + \mathbf{\Gamma}'')^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' - \mathbf{I}) \mathbf{K} \\ \mathbf{C} &= 2\mathbf{\Gamma}''^{1/2} (\mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' \mathbf{J} + \mathbf{\Gamma}'')^{-1} \mathbf{\Gamma}''^{1/2} - \mathbf{I} \\ \mathbf{D} &= -2\mathbf{\Gamma}''^{1/2} (\mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' \mathbf{J} + \mathbf{\Gamma}'')^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' \mathbf{K} \\ \mathbf{E} &= 4\mathbf{\Gamma}''^{1/2} (\mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}' \mathbf{J} + \mathbf{\Gamma}'')^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{\Gamma}'^{1/2} \end{aligned}$$

Hierbij is  $\mathbf{I}$  de eenheidsmatrix en zijn  $\mathbf{\Gamma}'$  en  $\mathbf{\Gamma}''$  diagonale matrices die de gereduceerde frequenties  $\gamma_i = \omega_i/\hbar$  van respectievelijk de initiële en finale toestand bevatten.

Als er geen rekening wordt gehouden met het temperatuurseffect ( $T=0$ ), beginnen alle transitie vanaf de initiële toestand  $|\mathbf{v}'\rangle = |\mathbf{0}\rangle$ , en kan de recursierelatie (5.40) vereenvoudigd worden tot

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{0}' | \mathbf{v}'' \rangle = & \frac{1}{\sqrt{2v''_i}} \left[ D_i \langle \mathbf{0}' | \mathbf{v}'' - 1''_i \rangle + \sqrt{2(v''_i - 1)} C_{ii} \langle \mathbf{0}' | \mathbf{v}'' - 2''_i \rangle \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M \sqrt{2v''_j} C_{ij} \langle \mathbf{0}' | \mathbf{v}'' - 1''_i - 1''_j \rangle \right]. \quad (5.41) \end{aligned}$$

Door gebruik te maken van (5.39) en (5.40) kan elke overlapintegraal  $\langle \mathbf{v}' | \mathbf{v}'' \rangle$  berekend worden uit de kennis van  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' \rangle$ . Aangezien er oneindig veel overlapintegralen uit te rekenen zijn, moet er een slimme methode bedacht worden om enkel de overlapintegralen uit te rekenen die een grote bijdrage leveren aan het spectrum. Santoro et al. [29] hebben een algoritme bedacht dat toelaat om op een snelle manier de meest relevante transitie uit te rekenen. We beschrijven dit algoritme enkel voor  $T=0$ , m.a.w. enkel voor  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{v}'' \rangle$ . De uitbreiding van het algoritme voor een eindige temperatuur wordt gegeven in ref. [29].

De transitie worden eerst onderverdeeld in klassen afhankelijk van het aantal geëxciteerde modes in de finale toestand. Klasse 0 ( $\mathcal{C}_0$ ) bevat de overlapintegraal  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' \rangle$ . Klasse 1 ( $\mathcal{C}_1$ ) bevat alle transitie met 1 geëxciteerde mode. Voorbeelden van  $\mathcal{C}_1$  transitie zijn  $\langle \mathbf{0}' | 1, 0, \dots \rangle$ ,

$\langle \mathbf{0}' | 5, 0, \dots \rangle$ ,  $\langle \mathbf{0}' | 0, 0, 3, 0, \dots \rangle$ . Klasse 2 ( $\mathcal{C}_2$ ) bevat alle transitie met 2 geëxciteerde modes. Voorbeelden van  $\mathcal{C}_2$  transitie zijn  $\langle \mathbf{0}' | 1, 3, 0, \dots \rangle$ ,  $\langle \mathbf{0}' | 5, 3, 0, \dots \rangle$ ,  $\langle \mathbf{0}' | 2, 0, 3, 0, \dots \rangle$ . Algemeen bevat klasse n ( $\mathcal{C}_n$ ) alle transitie met n geëxciteerde modes.

Voor klasse 1 worden alle overlapintegralen uitgerekend waarvoor de kwantumgetallen  $v_i''$  niet groter zijn dan 20. Analooq worden voor klasse 2 alle overlapintegralen uitgerekend waarvoor de kwantumgetallen niet groter zijn dan 13. De overlapintegralen uit klassen 1 en 2 worden met analytische formules uitgerekend als deze beschikbaar zijn. Voor de hogere klassen wordt er gebruik gemaakt van een pre-screening algoritme (zie volgende sectie) om voor elke mode in een bepaalde klasse een maximale grootte  $v_{i,\max}$  voor het kwantumgetal te bepalen. Overlapintegralen met een groter kwantumgetal dan  $v_{i,\max}$  worden verwaarloosd. Standaard worden er maximaal voor 7 klassen overlapintegralen uitgerekend. Voor klassen hoger dan  $\mathcal{C}_2$  wordt er standaard maximaal  $10^8$  overlapintegralen uitgerekend. In appendix B wordt duidelijk gemaakt hoe je een Franck-Condon berekening uitvoert met Gaussian en met welke keywords bovenstaande standaardwaarden aangepast kunnen worden.

## 5.5 Pre-screening algoritme

Voor het pre-screening algoritme wordt er voor de FC en FCHT benadering respectievelijk gebruik gemaakt van 2 of 3 sets van data uit klasse  $\mathcal{C}_1$  en  $\mathcal{C}_2$ .

De eerste set data is de matrix  $F_{\mathcal{C}_1}$  die overlapintegralen uit klasse  $\mathcal{C}_1$  bevat:

$$F_{\mathcal{C}_1}(i, v_i'') = |\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' + v_i'' \rangle|^2. \quad (5.42)$$

Door gebruik te maken van vgl. (5.41) bekomen we

$$F_{\mathcal{C}_1}(i, v_i'') = \left| \frac{1}{\sqrt{2v_i''}} \left[ D_i \langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' + v_i'' - 1_i'' \rangle + \sqrt{2(v_i'' - 1)} C_{ii} \langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' + v_i'' - 2_i'' \rangle \right] \right|^2. \quad (5.43)$$

De coëfficiënten  $C_{ii}$  en  $D_i$  bevatten respectievelijk informatie over de frequenties van de modes en de shift tussen de twee evenwichtsconfiguraties. Dit kan nagegaan worden door *mode-mixing* te verwaarlozen ( $\mathbf{J} = \mathbf{I}$ ). In dit geval worden de  $\mathbf{C}$  en  $\mathbf{D}$  matrix respectievelijk gegeven door

$$\mathbf{C} = 2\Gamma^{n/2}(\Gamma' + \Gamma'')^{-1}\Gamma^{n/2} - \mathbf{I} \quad \text{en} \quad \mathbf{D} = -2\Gamma^{n/2}(\Gamma' + \Gamma'')^{-1}\Gamma'\mathbf{K}.$$

Als de frequenties van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand gelijk zijn ( $\Gamma' = \Gamma''$ ), is  $\mathbf{C} = \mathbf{0}$  en  $\mathbf{D} = -\mathbf{K}$ .

In het geval van de FCHT benadering, wordt ook de matrix  $H_{\mathcal{C}_1}(i, v_i'')$  berekend die de Herzberg-Teller contributie bevat tot het matrixelement  $\langle \mathbf{0}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{0}'' + v_i'' \rangle$ :

$$H_{\mathcal{C}_1}(i, v_i'') = \left| \left( \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{if}}{\partial Q_i''} \right)_0 \frac{1}{\sqrt{2\omega_i''}} \left[ \sqrt{v_i''} \langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' + v_i'' - 1_i'' \rangle + \sqrt{v_i'' + 1} \langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' + v_i'' + 1_i'' \rangle \right] \right|^2. \quad (5.44)$$

Voor de klasse  $\mathcal{C}_2$  wordt de set  $F_{\mathcal{C}_2}$  gedefinieerd als:

$$F_{\mathcal{C}_2}(i, j, v_i'' = v_j'') = |\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' + v_i'' + v_j'' \rangle|^2 - \frac{F_{\mathcal{C}_1}(i, v_i'') \times F_{\mathcal{C}_1}(j, v_j'')}{|\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0}'' \rangle|^2}. \quad (5.45)$$

$F_{C_2}$  bevat informatie over de *mode-mixing*, aangezien de elementen van  $F_{C_2}(i, j, v_i'' = v_j'')$  nul zijn als  $\mathbf{J} = \mathbf{I}$  [30].

Voor de datasets  $F_{C_1}$ ,  $F_{C_2}$  en  $H_{C_1}$  worden respectievelijk de getallen  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  en  $\epsilon_1^H$  gedefinieerd. Deze getallen worden voldoende klein gekozen. Voor een FC berekening worden de kwantumgetallen  $v_{i,\max}^{C_1}$  en  $v_{i,\max}^{C_2}$  bekomen door  $v_i''$  te verminderen tot zowel  $F_{C_1}(i, v_i'') \geq \epsilon_1$  als  $F_{C_2}(i, j, v_i'' = v_j'') \geq \epsilon_2$ . In het geval van een FCHT berekening wordt ook een kwantumgetal  $v_{i,\max}^H$  bepaald door  $v_i''$  te verminderen tot  $H_{C_1}(i, v_i'') \geq \epsilon_1^H$ .

Voor een FC en een FCHT berekening wordt de maximale grootte van het kwantumgetal voor mode  $i$  respectievelijk bepaald uit

$$v_{i,\max}'' = \max(v_{i,\max}^{C_1}, v_{i,\max}^{C_2}) \quad (5.46)$$

en

$$v_{i,\max}'' = \max(v_{i,\max}^{C_1}, v_{i,\max}^{C_2}, v_{i,\max}^H). \quad (5.47)$$

Vervolgens wordt een vector  $\mathbf{v}_{\max}''$  met dimensie  $M$  gedefinieerd die de kwantumgetallen  $v_{i,\max}''$  bevat. Voor een bepaalde klasse  $\mathcal{C}_n$  wordt het aantal uit te rekenen integralen geschat als  $N_I = C_n^M \times \langle \mathbf{v}_{\max}'' \rangle^n$ . Hierbij is  $\langle \mathbf{v}_{\max}'' \rangle$  het rekenkundig gemiddelde van de  $M$  elementen van de vector  $\mathbf{v}_{\max}''$  en  $C_n^M$  is het aantal combinaties van  $n$  geëxciteerde modes:

$$C_n^M = \frac{M!}{(M-n)!n!}. \quad (5.48)$$

Als het aantal uit te rekenen integralen groter is dan het maximaal aantal toegelaten ( $N_I > N_I^{\max}$ ), dan worden de getallen  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  (en  $\epsilon_1^H$  voor een FCHT berekening) vergroot. De vector  $\mathbf{v}_{\max}''$  en  $N_I$  worden opnieuw berekend. Dit wordt herhaald tot  $N_I \leq N_I^{\max}$ .

Doordat met dit algoritme niet alle overlapintegralen uitgerekend worden, is er methode nodig om de betrouwbaarheid van het bekomen spectrum te controleren. De uitdrukking

$$\sum_{\mathbf{v}''} |\langle \mathbf{0}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{v}'' \rangle|^2 \quad (5.49)$$

kan zowel voor de FC als de FCHT benadering analytisch uitgerekend worden. Deze analytische uitdrukking noemen we  $I_a$ . GAUSSIAN print na een berekening van een klasse de verhouding

$$\frac{\sum_{\mathbf{v}''} |\langle \mathbf{0}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{v}'' \rangle|^2}{I_a}. \quad (5.50)$$

Deze verhouding is terug te vinden in de GAUSSIAN-output bij `spectrum progression`. De analytische formules worden afgeleid in de white paper “Vibrationally-resolved electronic spectra in GAUSSIAN 09” [31].

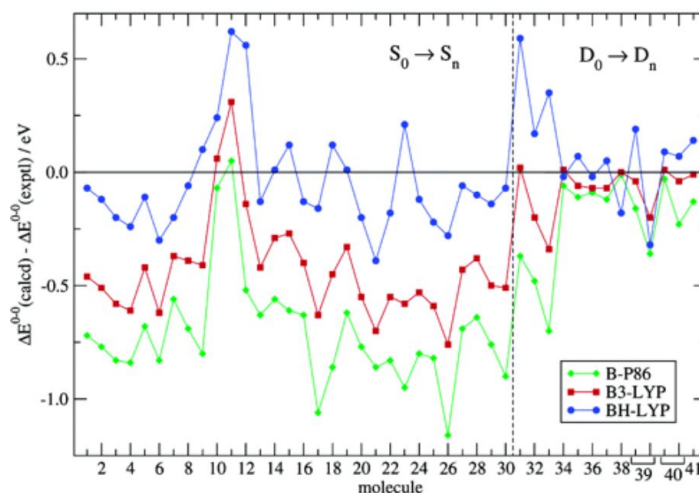
## 5.6 Literatuuroverzicht

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste artikels die relevant zijn om vibronische spectra van grote moleculen met behulp van TDDFT te simuleren.

Dierksen en Grimme berekenden in 2004 m.b.v. TDDFT vibronische absorptiespectra van grote organische moleculen (bv. anthraceen, pentaceen, pyreen, styreen...) [32]. De functionalen B3LYP (20% EEX<sup>1</sup>), B3LYP (50% EEX) en BP86 (0% EEX) werden uitgetest en de

<sup>1</sup>Exact Exchange

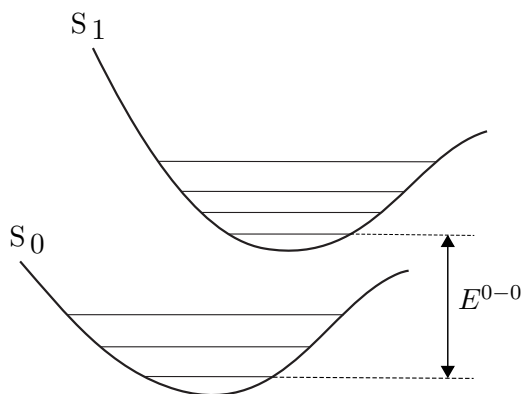
Frank-Condon integralen werden uitgerekend met behulp van het programma HOTFCHT. Identieke schalingsfactoren werden voor de grondtoestand en de geëxciteerde toestand gebruikt. De gesimuleerde spectra werden vergeleken met de experimentele spectra. Deze studie werd later uitgebreid naar een grote set van 41 moleculen waarbij ook radicalen (zowel kationen als anionen) werden onderzocht [33]. Hierbij werden opnieuw enkel absorptiespectra en geen emissiespectra berekend. De conclusie van deze studies is dat de vibronische structuur sterk afhankelijk is van de hoeveelheid EEX die de functionaal bevat. Er kon echter geen *rule of the thumb* voor de hoeveelheid EEX afgeleid worden voor alle moleculen. De auteurs raden echter af om functionalen zonder EEX te gebruiken (bv. GGA functionalen). In figuur 5.3 wordt de fout van de  $\Delta E^{0-0}$  voor de set van 41 moleculen weergegeven. Hieruit blijkt duidelijk dat de functionaal zonder EEX, nl. B-P86, de grootste fout maakt. In deze studie werden geen long-range corrected hybride functionalen uitgetest, omdat deze nog niet beschikbaar waren.



**Figuur 5.3:** Fout van  $\Delta E^{0-0}$  ( $= \Delta E_{\text{berekend}}^{0-0} - \Delta E_{\text{experiment}}^{0-0}$ ), voor verschillende functionalen B-P86 (0% EEX), B3-LYP (20% EEX), BH-LYP (50% EEX).

In 2007 werd door Santoro in de groep van Barone het programma FCCLASSES ontwikkeld, dat toelaat om op een eenvoudige manier Franck-Condon integralen uit te rekenen [29]. Het programma selecteert met het pre-screening algoritme automatisch de meest relevante vibratoire overgangen en kan op relatief korte tijd een volledig geconvergeerd spectrum berekenen. Dit programma werd later geïmplementeerd en geoptimaliseerd in GAUSSIAN [34]. Het programma werd uitgebreid getest door zowel absorptie- als emissiespectra van verschillende moleculen te berekenen. Sommige van deze spectra zullen in hoofdstuk 6 ter controle gereproduceerd worden. Hierbij zal gebruik gemaakt worden van de implementatie in GAUSSIAN 09 D.01. In 2013 hebben Baiardi et al. vibronische spectra berekend op een andere manier, nl. met tijdsafhankelijke methoden [35]. Het voordeel van deze methode is dat er altijd een volledig geconvergeerd spectrum bekomen wordt. Deze methode laat echter niet toe om het stick spectrum te berekenen. Er kan dus niet nagegaan worden welke vibrationele modes een grote invloed hebben op het vibronisch spectrum.

In 2012 werd door Jacquemin et. al. [36] een uitgebreid onderzoek gedaan naar de invloed van de functionaal en basisset op de bekomen waarden voor de energie van de 0-0 transitie:  $E^{0-0}$ . Deze energie wordt gedefinieerd als het energieverval tussen de laagste vibrationele energieniveaus van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand, zie figuur 5.4.



**Figuur 5.4:** De energie van de 0-0 transitie wordt in de figuur weergegeven als  $E^{0-0}$ .

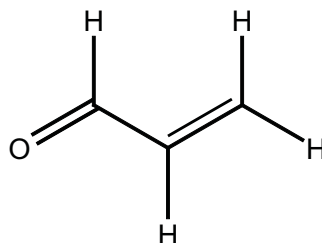
Er werden berekeningen uitgevoerd op 40 fluorescente moleculen en 6 hybride functionalen (B3LYP, PBE0, M06, M06-2X, CAM-B3LYP, and LC-PBE) werden uitgetest. Uit het onderzoek blijkt dat de keuze van de functionaal een grote invloed heeft op de berekende waarden voor  $E^{0-0}$ . De functionalen PBE0, M06 en B3LYP geven de kleinste gemiddelde absolute fout, maar de functionalen M06-2X en CAM-B3LYP vertonen een grotere correlatie tussen de berekende en experimentele  $E^{0-0}$ . De invloed van de basisset speelt een kleine rol. Er wordt aangeraden om een basisset te gebruiken die zowel polarisatie als diffuse functies bevat.

Bij het berekenen van vibronische spectra kunnen solvent effecten in rekening gebracht worden door gebruik te maken van een impliciet solventmodel, nl. het *Polarisable Continuum Model* (PCM). In dit model bevindt de opgeloste molecule zich in een caviteit omgeven door een structuurloos medium. Dit model laat toe om met relatief weinig rekenkracht de invloed van het oplosmiddel op de opgeloste molecule te beschrijven. Bepaalde interacties, zoals waterstofbruggen, worden niet in rekening gebracht. Er kan aangetoond worden dat het PCM ook gebruikt kan worden om vibronische spectra te berekenen [37]. Er bestaan verschillende implementaties van het PCM. De eenvoudigste implementatie maakt gebruik van de lineaire respons (LR-PCM). Het is echter nauwkeuriger om gebruik te maken van perturbatie theorie (*corrected linear-response*, cLR-PCM) of van een zelf-consistent schema (*state-specific approach*, SS-PCM). Deze laatste twee vergen respectievelijk 3 en 10 keer meer rekenwerk dan het LR-PCM [1]. Het SS-PCM is het nauwkeurigste model, en het is aangewezen dit model te gebruiken in het geval van polaire solventen. Voor een apolair oplosmiddel is het LR-PCM dikwijls een goede benadering [38], [39]. Aangezien we in deze thesis enkel moleculen opgelost in cyclohexaan zullen bestuderen, zal enkel het LR-PCM schema gebruikt worden.

In dit hoofdstuk worden enkele gesimuleerde vibronische spectra uit de literatuur onderzocht. De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van de moleculen acroleïne [34], porfine [40] en anisol [41] worden bestudeerd. Hierbij zullen diverse factoren specifiek onderzocht worden: elektronische en vibronische excitaties, de FC en FCHT benadering en anharmonische correcties.

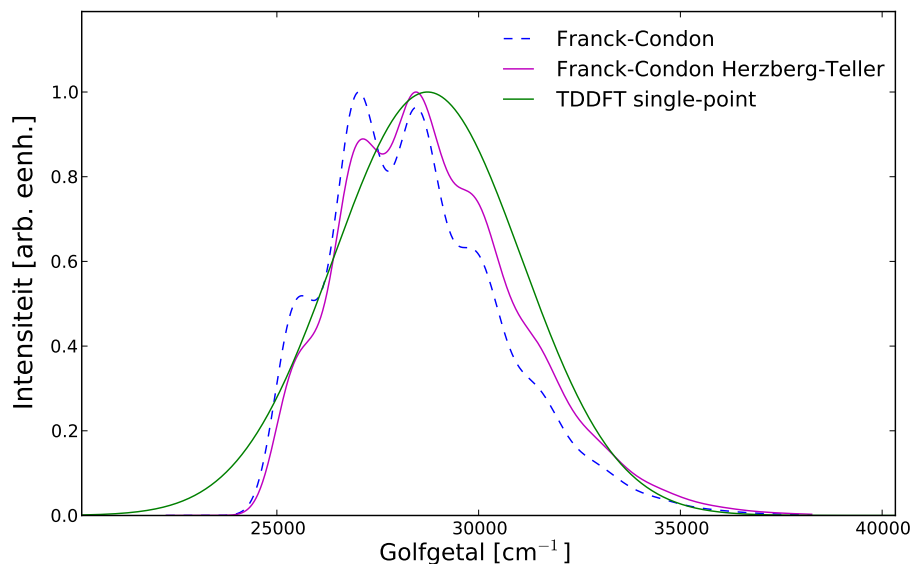
### 6.1 Acroleïne

Het UV-Vis spectrum van acroleïne, zie figuur 6.1, kan op verschillende manieren benaderd worden. Het eenvoudigste is een verticale benadering, dit is een single-point TDDFT berekening op de evenwichtsstructuur van de grondtoestand. Hierbij wordt dus enkel een elektronische excitatie gesimuleerd, en wordt er geen rekening gehouden met de vibrationele contributies tot het spectrum. Door echter een Franck-Condon berekening te doen, zal het gesimuleerde spectrum een hogere resolutie hebben. Aangezien we te maken hebben met een zwak toegelaten overgang ( $\mu_{el} = 0.045$  au), is het van belang de Herzberg-Teller contributie in rekening te brengen.



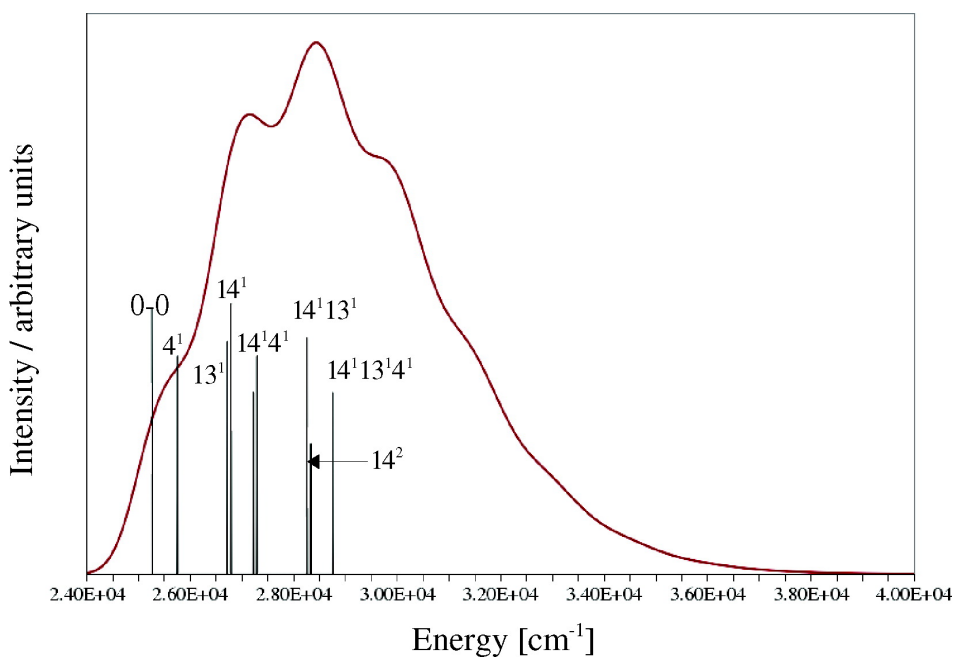
**Figuur 6.1:** Moleculaire structuur van acroleïne.

Deze drie verschillende soorten benaderingen worden weergegeven in figuur 6.2. In de berekeningen werd er gebruik gemaakt van de B3LYP functionaal en de basis N07D [42]. De bekomen spectra tonen een perfecte overeenkomst met die uit het artikel van Barone et. al [34]. De FC en de FCHT-spectra werden verbreed met een Gaussische curve met een halfwaardebreedte (*full width at half maximum*, fwhm) van  $1000 \text{ cm}^{-1}$  en bij de single-point TDDFT berekening werd er gebruik gemaakt van een fwhm van  $5500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figuur 6.2:** De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van acroleïne in de gasfase berekend met verschillende benaderingen (B3LYP/N07D).

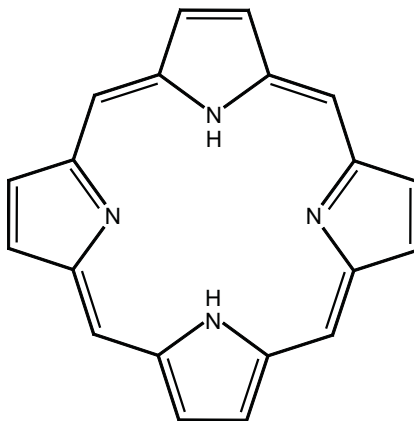
Figuur 6.3, die afkomstig is uit het artikel [34], toont het stick spectrum van acroleïne. De transitie worden aangeduid met  $n^x$ , waarbij  $n$  de geëxciteerde vibrationele mode is en  $x$  het kwantumgetal van die mode. De 0-0 transitie wordt ook weergegeven.



**Figuur 6.3:** Het stick spectrum van acroleïne (B3LYP/N07D, FCHT, fwhm=1000  $\text{cm}^{-1}$ ) [34].

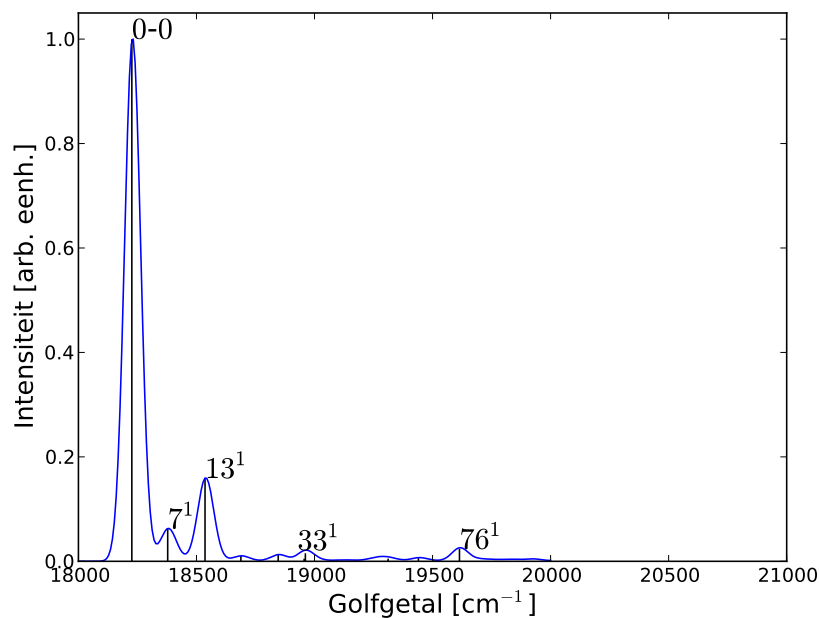
## 6.2 Porfine

Porfyrynes zijn kleurstoffen die een belangrijke rol spelen in veel biologische processen, bijvoorbeeld in fotosynthese. De eenvoudigste verbinding is porfine, zie figuur 6.4.

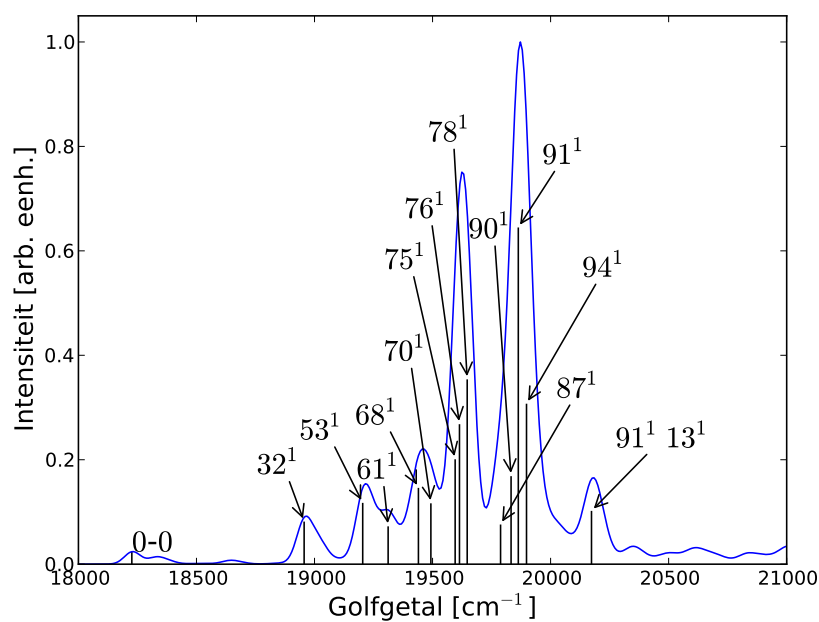


**Figuur 6.4:** Moleculaire structuur van porfine.

De grootte van het elektronische transitiedipoolmoment van de grondtoestand  $S_0$  en de geëxciteerde toestand  $S_1$  bedragen respectievelijk 0.0176 en 0.1139 au. Dit is dus een zwak toegelaten overgang, en hierdoor zal de Herzberg-Teller contributie een grote invloed hebben op het spectrum. Dit is duidelijk te zien in figuren 6.5 en 6.6, waar respectievelijk het spectrum geplot wordt voor de FC en de FCHT benadering. In deze figuren worden ook opnieuw de stick spectra weergegeven. Het is opvallend hoe groot de invloed van de HT term is op het spectrum. De 0-0 transitie is dominant in het FC spectrum, maar in het FCHT spectrum is deze transitie bijna verwaarloosbaar. Het FCHT spectrum vertoont een goede overeenkomst met het experiment [40]. Een TDDFT single-point berekening geeft een energie  $18845 \text{ cm}^{-1}$  voor de  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie. Zoals te verwachten was, wijkt deze verticale benadering sterk af van het FCHT spectrum.



**Figuur 6.5:** De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van porfine (PBE0/6-31G(d), FC, fwhm = 80  $\text{cm}^{-1}$ ).

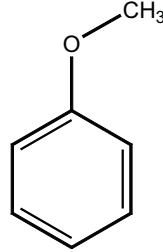


**Figuur 6.6:** De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van porfine (PBE0/6-31G(d), FCHT, fwhm = 80  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 6.3 Anisol

De laatste molecule die besproken wordt in dit hoofdstuk is anisol, zie figuur 6.7. Om de  $S_0 \rightarrow S_1$  absorptiespectrum te simuleren werd er gebruik gemaakt van de B3LYP functionaal

en basisset 6-311+G(d,p). De FC en FCHT spectra verschillen niet van elkaar. De reden hiervoor is dat de transitie, in tegenstelling tot de 2 vorige voorbeelden, een sterk toegelaten overgang is ( $\mu_{el} = 0.523$  au).



**Figuur 6.7:** Moleculaire structuur van anisol.

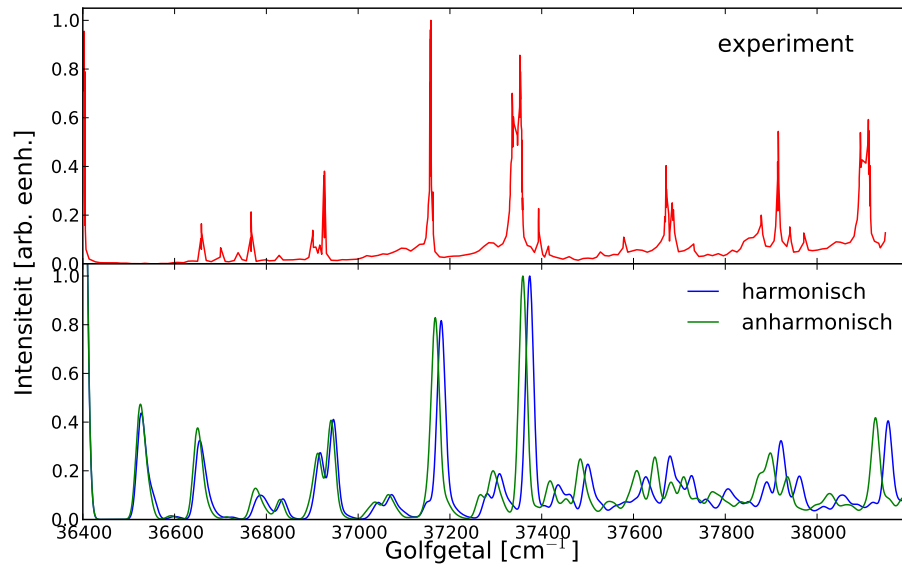
In de twee vorige voorbeelden werd er steeds gebruik gemaakt van de harmonische benadering. Hier zullen er echter ook anharmonische correcties berekend worden. Door gebruik te maken van perturbatietheorie [43], kunnen er schalingsfactoren  $\alpha(i)$  voor de vibrationele modes van de grondtoestand bekomen worden:

$$\alpha(i) = v(i)/\omega(i). \quad (6.1)$$

Hierbij staat  $i$  voor de  $i^{\text{de}}$  mode,  $v$  is de anharmonische frequentie en  $\omega$  is de harmonische frequentie. Als de normale modes van de grondtoestand  $\mathbf{Q}'$  en de geëxciteerde toestand  $\mathbf{Q}''$  niet van elkaar verschillen ( $\mathbf{J} = \mathbf{I}$ ), dan kunnen de schalingsfactoren van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand aan elkaar gelijkgesteld worden:  $\alpha''(i) = \alpha'(i)$ . In het algemeen zullen de normale modes verschillend zijn en is het nauwkeuriger om Duschinsky-mixing in rekening te brengen. De schalingsfactoren van de geëxciteerde toestand kunnen berekend worden uit [41]:

$$\alpha''(i) = \sum_{k=1}^M J_{ik}^2 \alpha'(k). \quad (6.2)$$

In figuur 6.8 worden de berekende spectra vergeleken met het experimentele spectrum dat bekomen werd met behulp van *resonance-enhanced multiphoton ionization* [44]. Het gesimuleerde spectrum werd met  $1493 \text{ cm}^{-1}$  (of  $0.19 \text{ eV}$ ) naar links verschoven om de verschillende vibrationele transitie met het experiment te vergelijken. De transitie bij  $36400 \text{ cm}^{-1}$  is de 0-0 transitie. Het is opvallend hoe goed de overeenkomst met het experiment is, in het bijzonder als er anharmonische correcties in rekening gebracht worden waarbij de vibrationele transitie lichtjes verschoven zijn naar lagere energieën. Het gesimuleerde spectrum toont echter wel een intense overgang bij  $36530 \text{ cm}^{-1}$ , die niet in het experiment is waar te nemen. Deze transitie komt overeen met een overgang naar een vibrationele mode van de geëxciteerde toestand waarbij de benzeenring sterk vervormd wordt. Waarschijnlijk beschrijft TDDFT het PES van de geëxciteerde toestand hier niet goed. Uitsluitel kan gebracht worden door een nauwkeuriger methode zoals RI-CC2 te gebruiken, maar dit valt buiten het onderzoek van deze thesis.



**Figuur 6.8:** De  $S_0 \rightarrow S_1$  absorptiespectrum van anisol (B3LYP/6-311+G(d,p), FC, fwhm = 20  $\text{cm}^{-1}$ ).

---

### Aromatische koolwaterstoffen

---

In dit hoofdstuk worden de absorptie- en fluorescentiespectra van neutrale en geprotoneerde aromatische koolwaterstoffen berekend en vergeleken met het experiment. Een groot deel van deze moleculen zijn een onderdeel van het *methanol-to-olefin* (MTO) proces dat doorgaat in zure zeolietkatalysatoren. Door de berekende spectra te vergelijken met de resultaten van het experiment kan er achterhaald worden welke moleculen een rol spelen in het MTO proces. Verticale absorptie-energieën in de gasfase en in cyclohexaan werden reeds in de literatuur berekend [2]. De solventeffecten werden in rekening gebracht met behulp van het PCM. Moleculaire dynamica (MD) simulaties in de gasfase werden ook uitgevoerd [2]. Deze MD simulaties laten toe om de flexibiliteit van de molecule en anharmonische effecten in rekening te brengen. Het UV-Vis spectrum werd bepaald door een single-point TDDFT berekening te doen op verschillende snapshots van de MD simulatie. Deze berekeningen laten echter niet toe om een vibronisch spectrum te bepalen.

In alle berekeningen wordt er gebruik gemaakt van de basisset 6-31+G(d,p). Zoals eerder vermeld (sectie 5.6), is uit vorig onderzoek gebleken dat het af te raden is om GGA's te gebruiken om vibronische spectra te berekenen. Het is beter om gebruik te maken van functionalen met exacte exchange (*exact exchange*, EEX). Daarom worden de functionalen B3LYP, CAM-B3LYP en M062X getest. De functionalen B3LYP en M062X bevatten respectievelijk 20% en 53% EEX. De CAM-B3LYP functionaal is een *long-range corrected* hybride functionaal waarbij de hoeveelheid EEX afhangt van de afstand tussen de elektronen. De functionaal bevat op korte afstand 19% EEX en op grote afstand 65% EEX.

Er zullen zowel neutrale als geprotoneerde aromaten bestudeerd worden en hierbij zullen de gesimuleerde spectra vergeleken worden met het experiment. De experimentele spectra van de neutrale aromaten werden overgenomen uit het boek van Berlman [45]. De experimentele metingen gebeurden bij kamertemperatuur en de moleculen waren opgelost in cyclohexaan. Deze solventeffecten worden in rekening gebracht d.m.v. het PCM, zie sectie 5.6.

We zullen eerst de vibronische spectra van neutrale en geprotoneerde acenen<sup>1</sup> bestuderen. Hierna worden geprotoneerde acenen onderzocht. De absorptiespectra van geprotoneerde acenen in de gasfase werd experimenteel onderzocht door Alata et al. met behulp van *neutral*

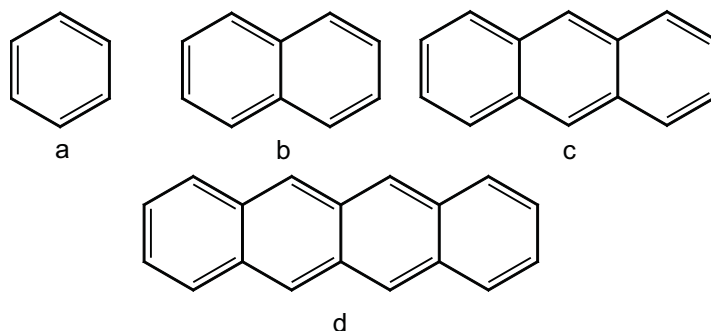
---

<sup>1</sup>Acenen zijn aromatische koolwaterstoffen die bestaan uit een lineaire aaneenschakeling van benzeenringen.

*photofragment spectroscopy* [46]. Deze experimentele techniek laat toe om de vibrationele transitie met een hoge resolutie waar te nemen. Vervolgens wordt er nagegaan of het effect van methyl-substituenten op benzeen nauwkeurig in rekening gebracht kan worden. Ten slotte worden nog enkele andere aromatische koolwaterstoffen onderzocht, nl. fenantreen, peryleen en bifenyl.

## 7.1 Acenen

De vibronische spectra van enkele acenen, nl. benzeen, naftaleen, antraceen en tetraceen worden bestudeerd. De moleculaire structuur van deze moleculen wordt weergegeven in figuur 7.1. In secties 7.1.1 en 7.1.2 worden respectievelijk de neutrale en geprotoneerde vormen bestudeerd.



**Figuur 7.1:** De moleculaire structuren van (a) benzeen, (b) naftaleen, (c) antraceen en (d) tetraceen.

### 7.1.1 Neutrale vormen

Om de vibronische spectra te simuleren, werden frequentieberekeningen uitgevoerd op de geoptimaliseerde structuren van de grondtoestand  $S_0$  en de geëxciteerde toestand  $S_1$ . De experimentele waarde van de energie van de 0-0 transitie,  $E^{0-0}$ , wordt zowel door Jacquemin [36] als door Grimme [47] gedefinieerd als de energie waarbij de absorptie- en fluorescentiecurve elkaar snijden. In deze thesis wordt dezelfde methodiek toegepast. Om de vibronische structuur van de experimentele en berekende spectra met elkaar te vergelijken, worden de berekende spectra verschoven zodat de theoretische  $E^{0-0}$  samenvalt met de experimentele  $E^{0-0}$ . De verschillende vibrationele transitie worden zodanig verbreed met een Gaussische distributie dat er een goede overeenkomst met het experiment is.

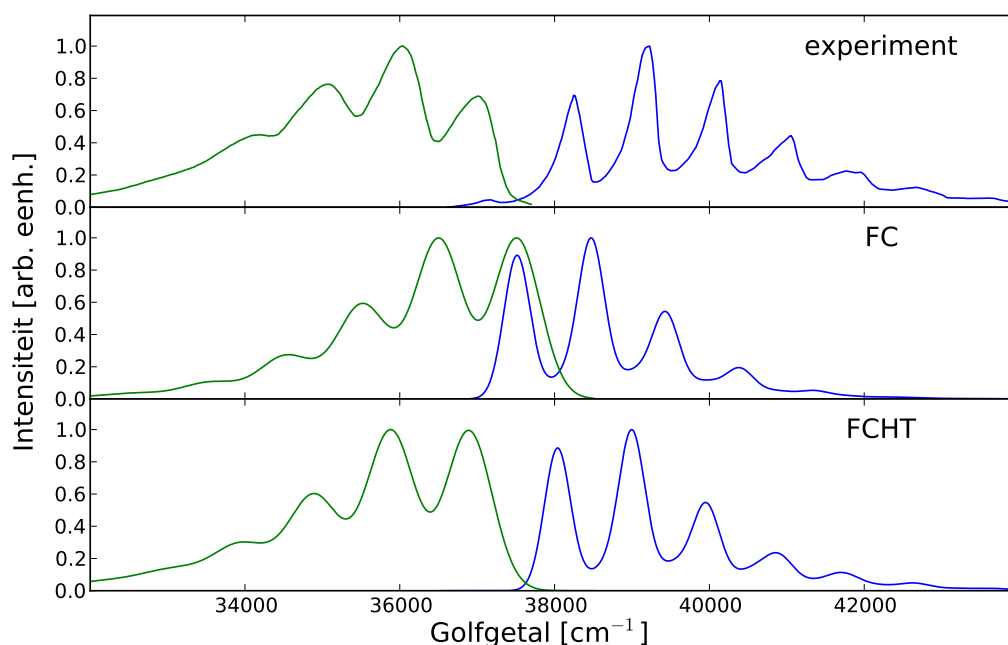
In tabel 7.1 worden de elektronische transitiedipoolmomenten van de grondtoestand van de 4 bestudeerde acenen weergegeven. Alleen de transitie van benzeen is zwak toegelaten. Zoals te verwachten was, geven de FC en de FCHT benadering sterk verschillende resultaten voor het vibronisch spectrum van benzeen, zie figuur 7.2. De FCHT benadering komt veel beter overeen met het experimentele spectrum. Voor naftaleen, antraceen en tetraceen waren er slechts kleine verschillen tussen de FC en FCHT spectra.

Met de CAM-B3LYP functionaal werd er, t.o.v. de berekening met de B3LYP functionaal, een veel kleinere  $\|\mu_{if}^{GS}\|$  bekomen voor naftaleen, nl. 0.0036 au. Waarschijnlijk werden de

	$\ \mu_{if}^{GS}\ $ [au]
benzeen	0.0003
naftaleen	0.91
antraceen	1.03
tetraceen	1.09

**Tabel 7.1:** Het elektronisch transitiedipoolmoment van de grondtoestand van de 4 neutrale acenen (B3LYP/6-31+G(d,p)).

eerste en tweede geëxciteerde toestand met elkaar omgewisseld. Volgens een berekening met de CAM-B3LYP functionaal liggen deze slecht 0.03 eV uit elkaar.



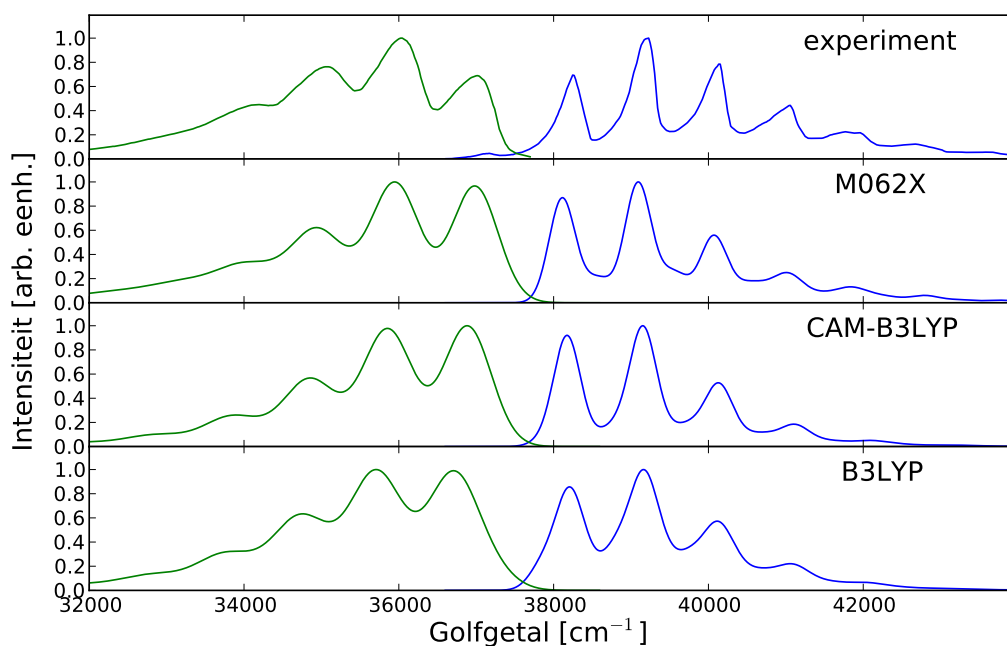
**Figuur 7.2:** Het absorptie- en fluorescencespectrum van benzeen berekend met de FC en FCHT benadering (B3LYP/6-31+G(d,p)).

De vibronische spectra van benzeen, antraceen en tetraceen worden weergegeven in figuren 7.3, 7.5 en 7.6. Alle simulaties zijn gebeurd met de FCHT benadering. Alle functionalen voorstellen correct de posities van de verschillende maxima van het experimentele spectrum. De intensiteiten van de maxima van het absorptiespectrum worden het nauwkeurigst bepaald met de B3LYP functionaal. Voor het emissieproces is het echter nauwkeuriger om een functionaal te gebruiken met meer EEX, nl. de M062X en de CAM-B3LYP functionaal. Voor antraceen worden ook de verticale absorptie- en fluorescentie-energieën t.o.v. de experimentele  $E^{0-0}$  weergegeven op de figuur.

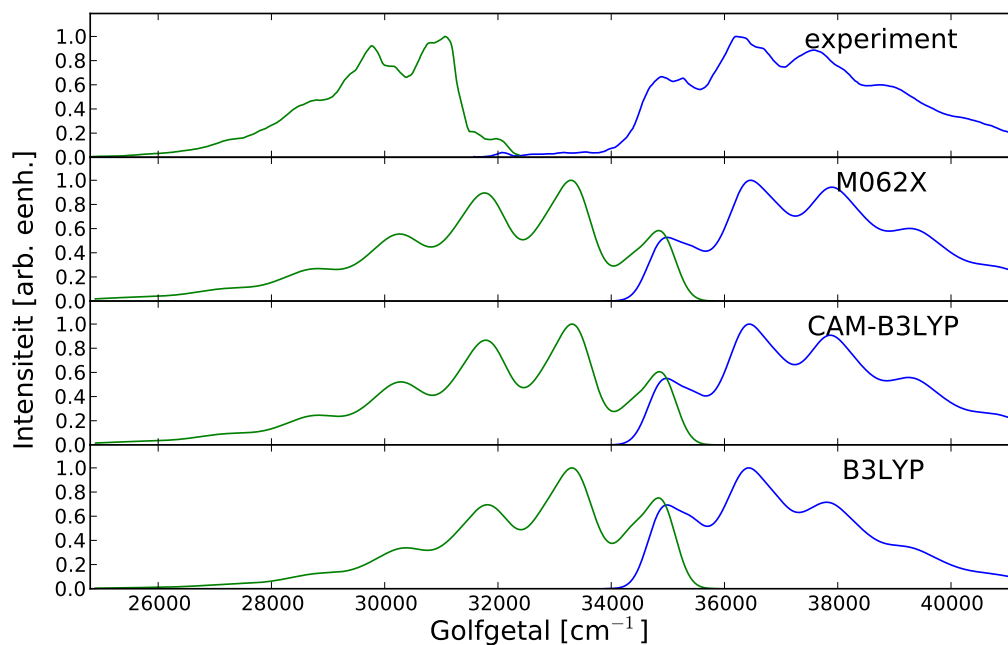
Bij naftaleen is er een grote discrepantie tussen het berekende en experimentele emissiespec-

trum, zie figuur 7.4. Het is niet geheel duidelijk waarom dit zo is. De spiegelsymmetrie in het emissie- en absorptiespectrum is hier, in tegenstelling tot bij de andere moleculen, niet waar te nemen. Mogelijk werd bij het opmeten van het emissiespectrum niet de  $S_1 \rightarrow S_0$  transitie maar de  $S_2 \rightarrow S_1$  transitie of de  $S_3 \rightarrow S_1$  transitie opgemeten. Omdat het niet duidelijk is wat de oorzaak is, werd de experimentele  $E^{0-0}$  hier niet gedefinieerd als de energie waarbij de fluorescentie- en absorptiecurve elkaar snijden maar als de energie van het eerste maximum van het absorptiespectrum. De FCHT berekeningen tonen namelijk aan dat het eerste maximum van het absorptiespectrum afkomstig is van de 0-0 transitie.

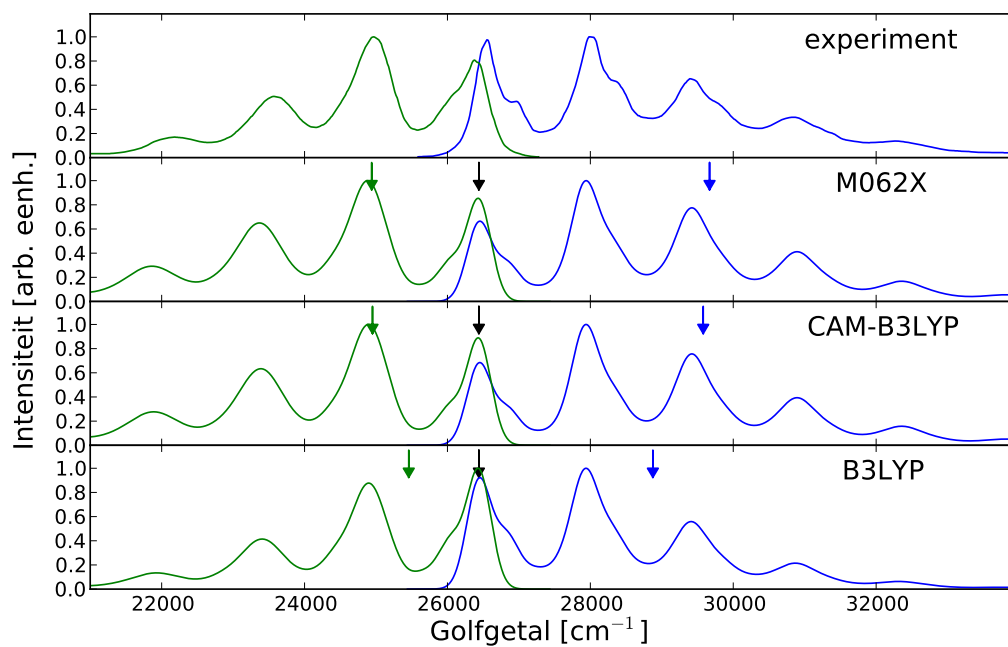
Bij antracene werden ook berekeningen gedaan waarbij een temperatuureffect ( $T=298.15$  K i.p.v.  $T=0$  K) en anharmonische correcties (zie paragraaf 6.3) in rekening werden gebracht. De bekomen spectra verschillen nagenoeg niet van het spectrum zonder anharmonische correcties en bij  $T=0$  K.



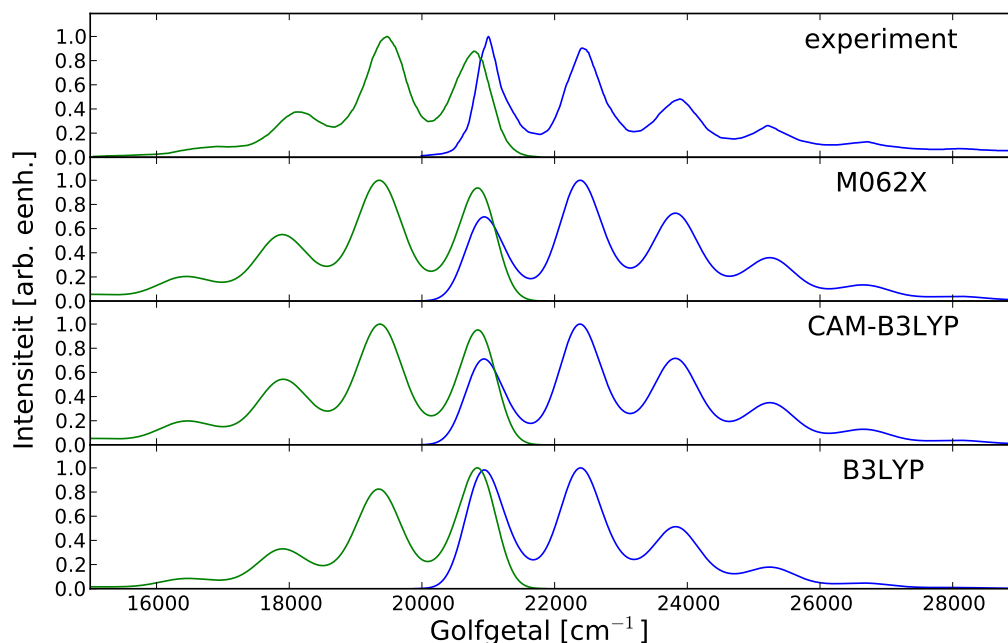
**Figuur 7.3:** Het absorptie- en fluorescencespectrum van benzeen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).



**Figuur 7.4:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van naftaleen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).



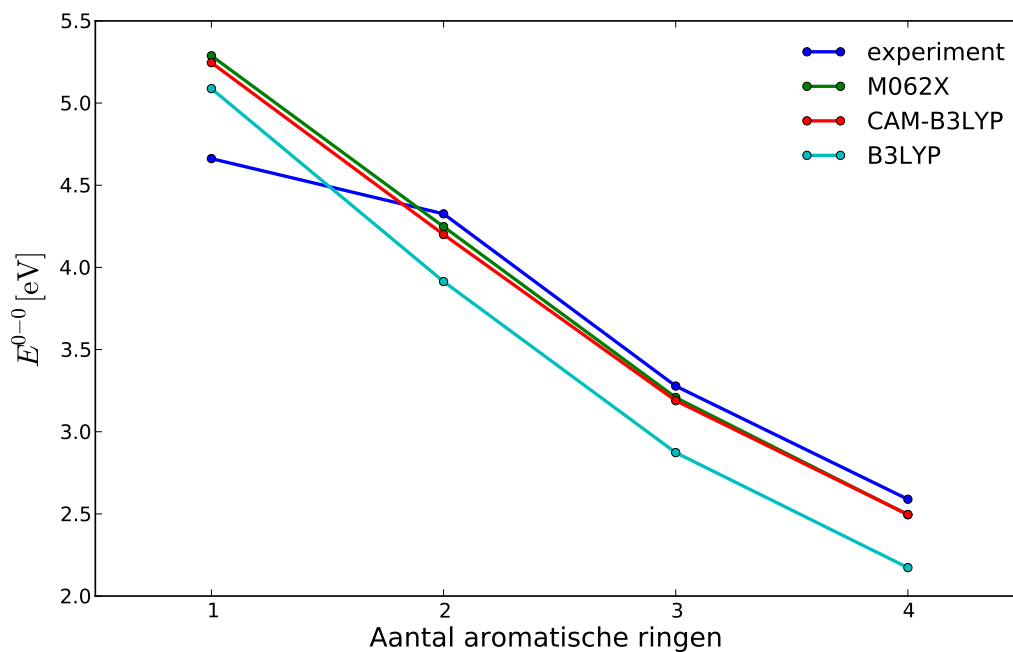
**Figuur 7.5:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van anthraceen berekend met verschillende functionalen. De blauwe en groene pijl duiden respectievelijk de verticale absorptie- en fluorescentie-energie aan t.o.v. de  $E^{0-0}$  (zwarte pijl) (6-31+G(d,p), FCHT).



**Figuur 7.6:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van tetraceen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).

Hoewel de vibrationele structuur van de spectra slechts een kleine functionaalafhankelijkheid vertoont, is de invloed van de functionaal wel groot op de berekende  $E^{0-0}$ . In figuur 7.7 wordt de experimentele en berekende  $E^{0-0}$  uitgezet i.f.v. het aantal aromatische ringen. De M062X en de CAM-B3LYP geven de kleinste fout op  $E^{0-0}$ . Doordat deze functionalen meer EEX bezitten dan B3LYP, beschrijven ze nauwkeuriger het fysisch gedrag van elektronen als ze ver van elkaar verwijderd zijn. Aangezien de buitenste elektronen van acenen gedelokaliseerd zijn, zullen de M062X en de CAM-B3LYP functionalen deze moleculaire systemen nauwkeuriger bepalen. Dit is waarschijnlijk de reden waarom de fout op  $E^{0-0}$  kleiner is met deze functionalen.

Als het aantal aromatische ringen toeneemt, dan daalt de  $E^{0-0}$ . We kunnen dit begrijpen door de delocalisatie van de elektronen te bestuderen. Hoe groter de molecule, hoe meer de elektronen gedelokaliseerd zijn. Volgens het eenvoudige “*particle in the box*” model, zal het energieverval tussen de grondtoestand en de geëxciteerde toestand afnemen. Dit verklaart de dalende  $E^{0-0}$ . Alle functionalen voorspellen correct het dalende gedrag van de  $E^{0-0}$  als er meer dan twee aromatische ringen zijn. Enkel voor benzeen wordt de verandering in de  $E^{0-0}$  onnauwkeurig bepaald.



**Figuur 7.7:** De experimentele en de berekende  $E^{0-0}$  worden vergeleken voor verschillende functionalen. De experimentele  $E^{0-0}$  wordt bepaald als de energie waarbij de absorptie- en fluorescentiecurve elkaar snijden.

In tabel 7.2 wordt een overzicht gegeven van de berekende en experimentele  $E^{0-0}$ , en van de verticale absorptie- en fluorescentie-energieën. Ook voor de verticale energieën kan er een dalende trend waargenomen worden i.f.v. het aantal aromatische ringen. Deze vaststelling werd al eerder gedaan voor de absorptie-energieën in de literatuur [2].

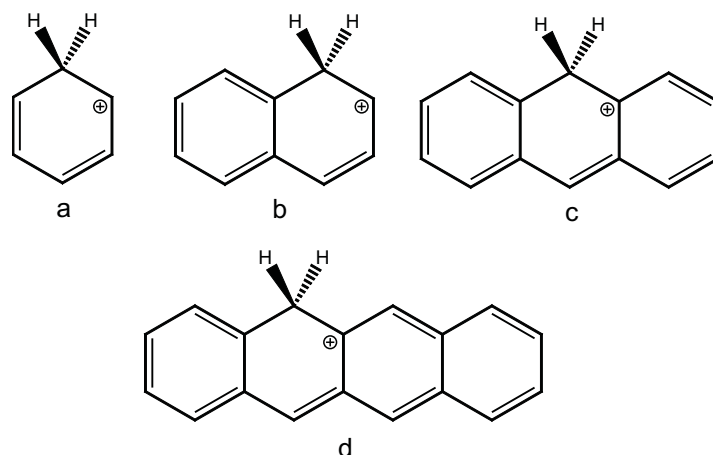
	$E_{\text{vert}}^{\text{abs}}$ [eV]	$E_{\text{vert}}^{\text{emi}}$ [eV]	$E_{\text{berekend}}^{0-0}$ [eV]	$E_{\text{exp}}^{0-0}$ [eV]
benzeen	5.52	5.27	5.25	4.66
naftaleen	4.66	3.98	4.20	4.33
antraceen	3.58	3.00	3.19	3.28
tetraceen	2.83	2.34	2.50	2.59

**Tabel 7.2:** De  $E^{0-0}$  en de verticale absorptie- en fluorescentie-energieën van 4 neutrale acenen in cyclohexaan (CAM-B3LYP/6-31+G(d,p), PCM).

### 7.1.2 Geprotoneerde vormen

De vibrationele structuur van de  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van geprotoneerde acenen werd experimenteel onderzocht door Alata et al. Door gebruik te maken van *neutral photofragment spectroscopy* [46] was het mogelijk om de vibrationele transitie met een hoge resolutie waar te nemen. Alle opgemeten spectra bestaan uit scherpe vibrationele transitie afkomstig van koude moleculen gesuperponeerd op een achtergrond afkomstig van warme moleculen (zie *supporting information* van het artikel van Alata et al [46]). De experimentele  $E^{0-0}$  werd bepaald

als de laagste energie waarbij een scherpe vibratoire transitie in het absorptiespectrum waar te nemen was. De acenen kunnen op verschillende plaatsen geprotoneerd worden. Met behulp van ab initio berekeningen hebben Alata et al. de meest stabiele structuren bepaald, zie figuur 7.8. Het accuraat simuleren van deze vibratoire absorptiespectra, laat toe om deze moleculen te indentificeren in bijvoorbeeld zeolieten, de atmosfeer van de aarde, uitlaatgassen van auto's...



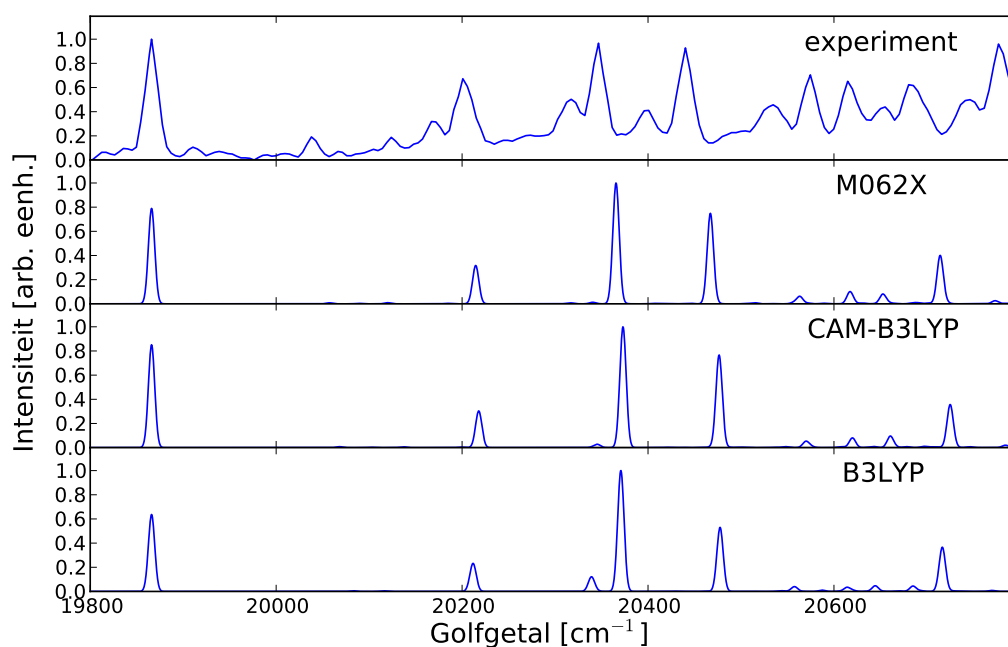
**Figuur 7.8:** De moleculaire structuren van geprotoneerd (a) benzeen, (b) naftaleen, (c) antraceen en (d) tetraceen.

Alata et al. hebben echter geen vibratoire spectrum kunnen opmeten van geprotoneerd benzeen. Uit vorig onderzoek is gebleken dat de geëxciteerde toestand van geprotoneerd benzeen onstabiel is. Dit komt doordat er zich een conische intersectie bevindt tussen de grondtoestand en de eerste geëxciteerde toestand. Deze conische intersectie treedt op als het geprotoneerde C-atoom uit het vlak van de benzeenring beweegt [48]. Zoals eerder vermeld, zie paragraaf 4.5, worden conische intersecties door TDDFT niet goed beschreven. Hierdoor was het niet mogelijk om de geoptimaliseerde structuur van benzeen in de eerste geëxciteerde toestand te bepalen. Deze geoptimaliseerde structuur kan echter wel bekomen worden door CC2 berekeningen te doen [48]. De geoptimaliseerde structuur heeft een stoelvorm waarbij het geprotoneerde C-atoom zich niet langer in het vlak van de benzeenring bevindt.

In alle berekeningen werd opnieuw gebruik gemaakt van de FCHT benaderingen. FC berekeningen gaven slechts kleine verschillen in de intensiteiten van de vibratoire transitie t.o.v. de FCHT berekeningen. Dit komt omdat alle transitie sterk toegelaten zijn, zie tabel 7.3. In de figuren 7.9, 7.10 en 7.11 worden respectievelijk de absorptiespectra weergegeven van naftaleen, antraceen en tetraceen. In al deze figuren zijn de simulaties gebeurd op  $T=0$  K. We zien opnieuw dat alle functionalen bijna dezelfde vibratoire structuur voorspellen en dat er een vrij goede overeenkomst met het experiment is. De transitie met een grote intensiteit zijn duidelijk terug te vinden op een kleine verschuiving na.

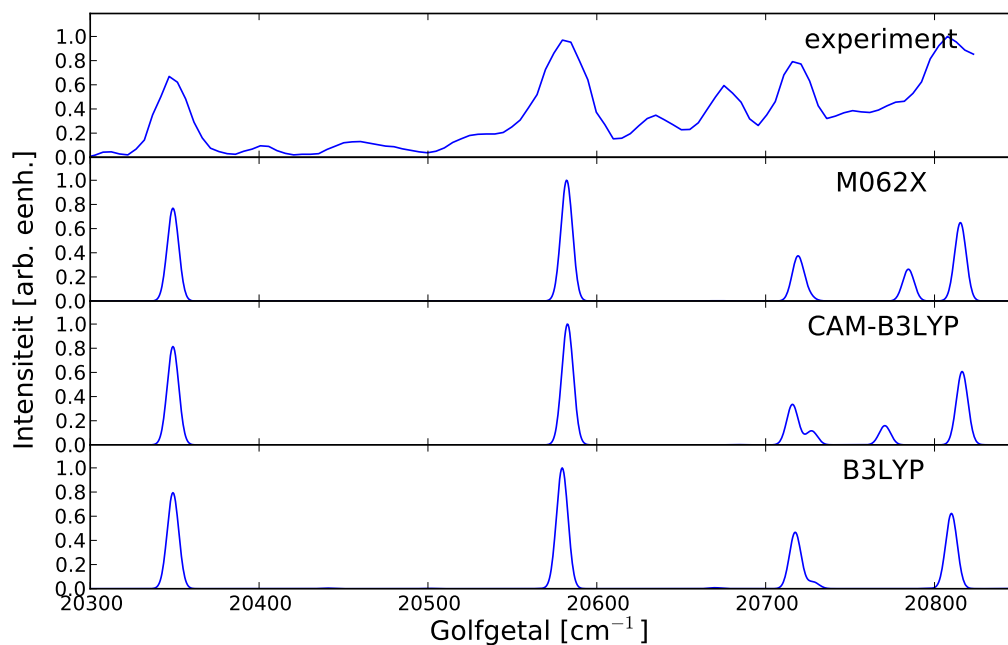
	$\ \mu_{if}^{GS}\ $ [au]
benzeen	1.09
naftaleen	0.55
antraceen	0.58
tetraceen	1.15

**Tabel 7.3:** Het elektronisch transitiedipoolmoment van de grondtoestand van de 4 geprotoneerde acenen (B3LYP/6-31+G(d,p)).

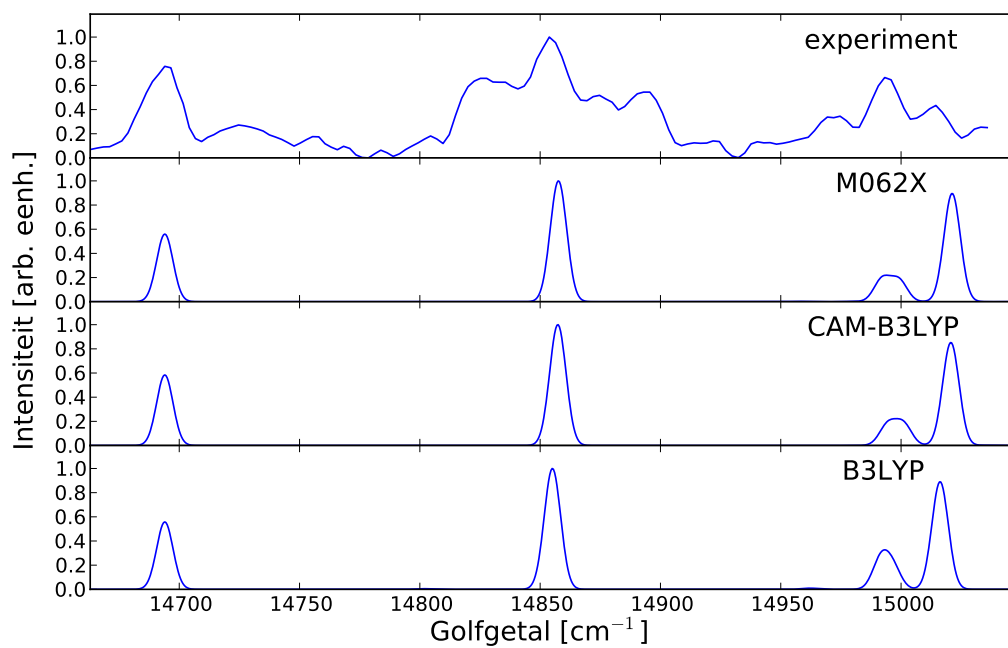


**Figuur 7.9:** Het absorptiespectrum van geprotoneerd naftaleen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).

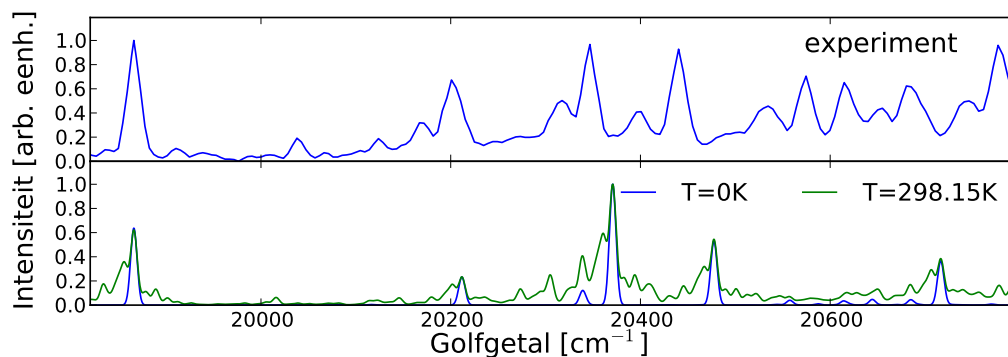
Er wordt een betere overeenkomst met het experiment bekomen als er een temperatuurseffect in rekening gebracht wordt, zie figuren 7.12 t.e.m. 7.14. De transitie met een kleine intensiteit worden nu ook teruggevonden in het gesimuleerd spectrum. Zoals eerder vermeld, bestaat het experimentele spectrum uit een superpositie van de absorptiespectra van koude en warme moleculen. Waarschijnlijk brengen de FCHT berekeningen bij  $T=298.15$  K deze achtergrond afkomstig van de warme moleculen in rekening, waardoor er een betere overeenkomst met het experiment is. De experimentele opstelling van Alata et al. laat echter niet toe te bepalen welke temperatuur de moleculen hebben.



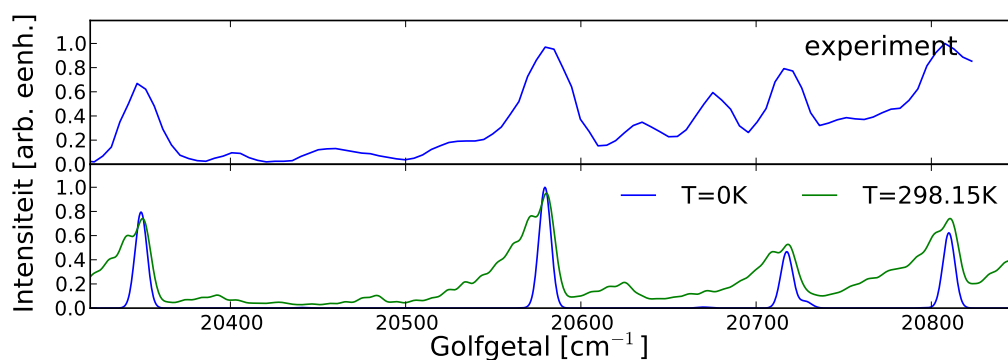
**Figuur 7.10:** Het absorptiespectrum van geprotoneerd antraceen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).



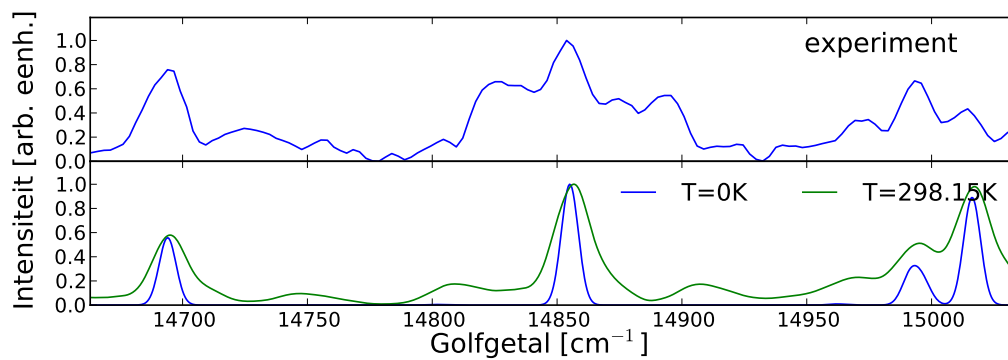
**Figuur 7.11:** Het absorptiespectrum van geprotoneerd tetraceen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).



**Figuur 7.12:** Het absorptiespectrum van geprotoneerd naftaleen berekend bij T=0K en T=298.15K (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).

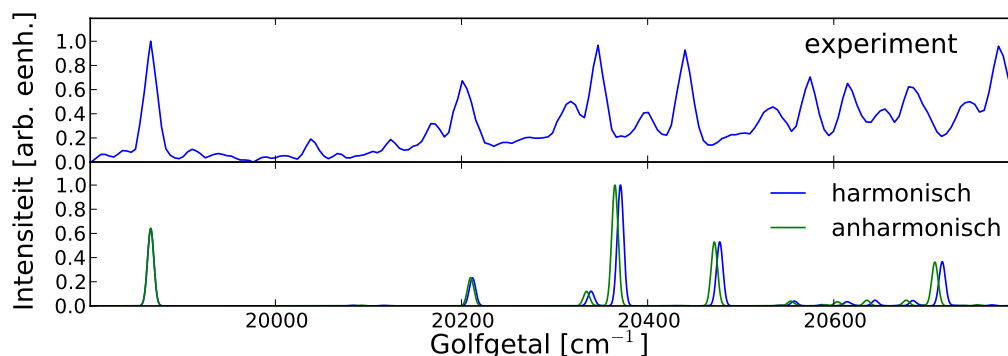


**Figuur 7.13:** Het absorptiespectrum van geprotoneerd antraaceen berekend bij T=0K en T=298.15K (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).



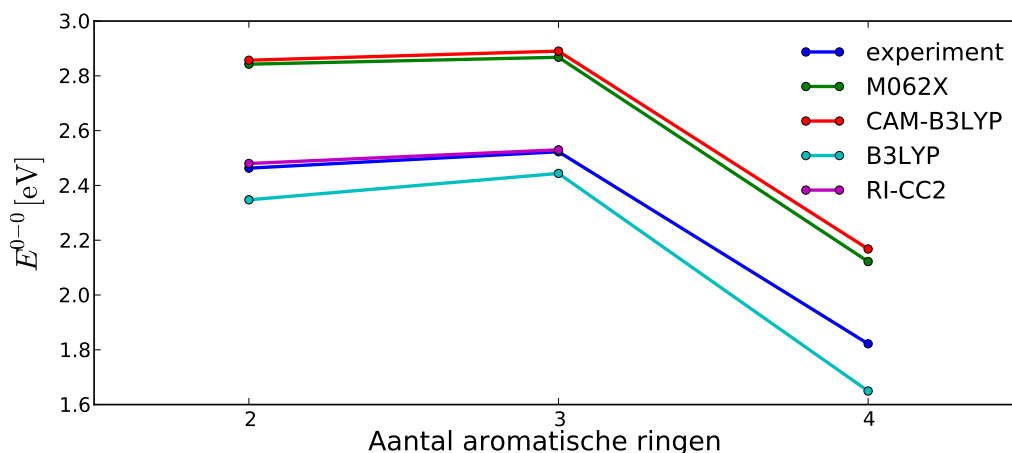
**Figuur 7.14:** Het absorptiespectrum van geprotoneerd tetraceen berekend bij T=0K en T=298.15K (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).

Voor geprotoneerd naftaleen werd ook het absorptiespectrum bepaald met anharmonische correcties, zie figuur 7.15. Het is duidelijk te zien dat de anharmonische correcties de posities van de vibronische transitie te weinig veranderen om een exacte overeenkomst te verkrijgen met de sterke overgangen in het experimentele spectrum.



**Figuur 7.15:** Het absorptiespectrum van naftaleen in de harmonische benadering en met anharmonische correcties (B3LYP/6-31+G(d,p)).

Net zoals bij de neutrale acenen, is de vibrationele structuur van de absorptiespectra van de geprotoneerde acenen weinig afhankelijk van de gekozen functionaal. De functionaal heeft echter opnieuw een grote invloed op de  $E^{0-0}$ , zie figuur 7.16. Het is opmerkelijk dat alle functionalen correct de verandering in de  $E^{0-0}$  voorspellen als het aantal aromatische ringen toeneemt. De gemiddelde absolute fout is bij de B3LYP functionaal echter wel kleiner dan bij de andere functionalen. Alata et al. hebben ook de  $E^{0-0}$  bepaald van naftaleen en anthraceen waarbij er gebruik werd gemaakt van RI-CC2 en van de kleine basisset def-SVP. Ze hebben niet de  $E^{0-0}$  bepaald van tetraceen omdat deze methode teveel rekenkracht vergt voor dergelijke grote molecule. Uit de figuur blijkt duidelijk dat deze *coupled cluster* berekeningen de  $E^{0-0}$  veel nauwkeuriger bepalen dan TDDFT.



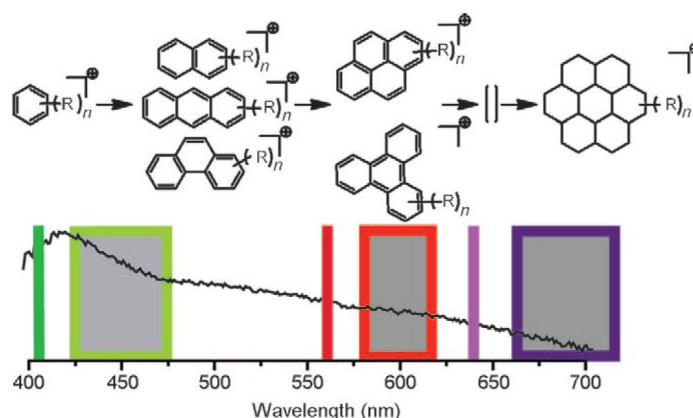
**Figuur 7.16:** De  $E^{0-0}$  berekend met behulp van verschillende functionalen en met RI-CC2 i.f.v. het aantal aromatische ringen.

In tabel 7.4 wordt een overzicht gegeven van de berekende en experimentele  $E^{0-0}$ , en van de verticale absorptie- en fluorescentie-energieën van de geprotoneerde acenen. Een dalende trend van de verticale absorptie-energie i.f.v. het aantal aromatische ringen kan worden waargenomen. Dit resultaat werd ook al in de literatuur bekomen [2]. In figuur 7.17 wordt weergegeven hoe met behulp van confocale laserfluorescentiemicroscopie verschillende intermediairen in het MTO-proces in H-ZSM-5 zeolieten geïdentificeerd kunnen worden. De verticale lijnen duiden de golflengte van de laser aan die gebruikt werd om de moleculen te exciteren. Net zoals de berekeningen aantonen, zijn er lagere energieën nodig om de grotere moleculen te exciteren. Berekeningen met de B3LYP functionaal geven een verticale fluorescentiegolflengte van 629 nm voor geprotoneerd naftaleen en van 564 nm voor geprotoneerd antraceen. Deze komen mogelijks overeen met de gedetecteerde fluorescentie in het gebied 565-635 nm, zie figuur 7.17. Als je op basis van de  $E^{0-0}$  waarden redeneert, dan valt geprotoneerd naftaleen en geprotoneerd antraceen in de regio tussen 425-475 nm, in overeenstemming met de aanduidingen op de figuur 7.17. Dit moet verder onderzocht worden.

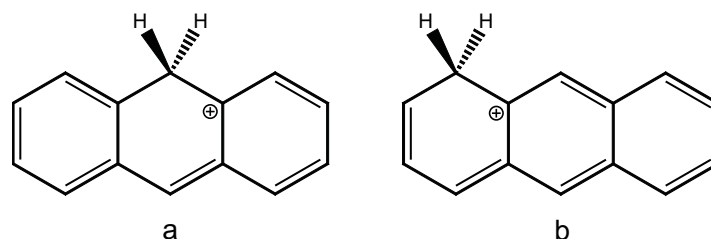
	$E_{\text{vert}}^{\text{abs}}$ [eV]	$E_{\text{vert}}^{\text{emi}}$ [eV]	$E_{\text{berekend}}^{0-0}$ [eV]	$E_{\text{exp}}^{0-0}$ [eV]
benzeen	4.15	-	-	-
naftaleen	2.83	1.97	2.35	2.46
antraceen	2.77	2.20	2.44	2.52
tetraceen	1.99	1.41	1.65	1.82

**Tabel 7.4:** De  $E^{0-0}$  en de verticale absorptie- en fluorescentie-energieën van geprotoneerde acenen in de gasfase (B3LYP/6-31+G(d,p)).

Zoals eerder vermeld, kunnen de acenen op verschillende plaatsen geprotoneerd worden. Het vibronische absorptiespectrum van anthraceen, met een ander C-atoom geprotoneerd, werd ook berekend, zie molecule b in figuur 7.18. Een berekening met de B3LYP functionaal geeft aan dat de energie van molecule **a** 38 kJ/mol lager is dan die van molecule **b**.

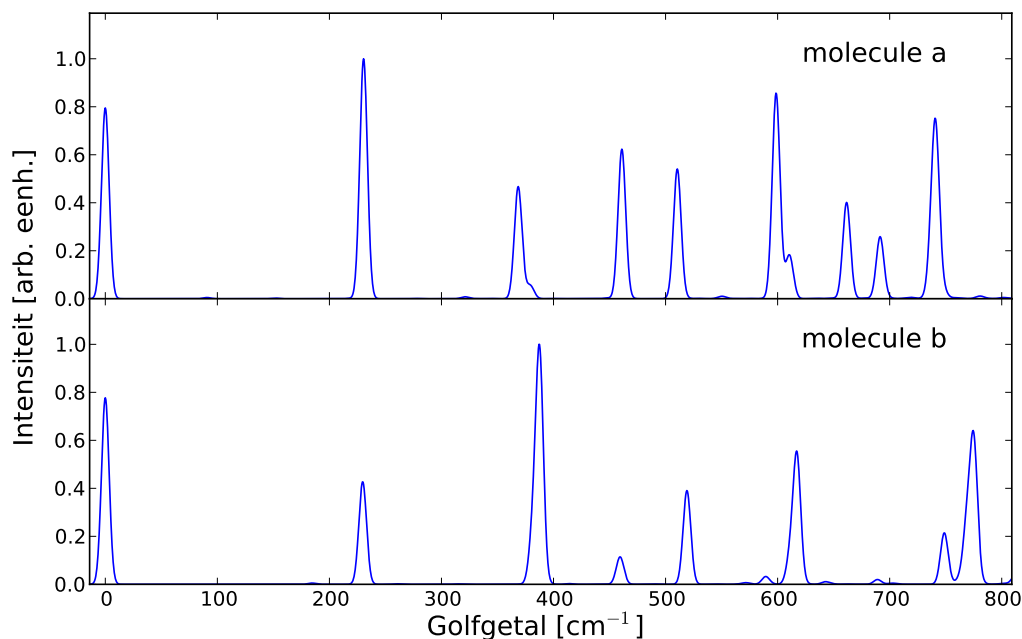


**Figuur 7.17:** Mogelijke intermediären in het MTO proces kunnen geïdentificeerd worden met behulp van confocale laserfluorescentiemicroscopie. De verticale lijnen duiden de golflengte van de laser aan die gebruikt werd om de moleculen te exciteren (405, 561 en 637 nm). De gebieden waar er fluorescentie werd waargenomen zijn ook aangeduid (425-475, 565-635, en 662-737 nm) [49].



**Figuur 7.18:** Verschillende C-atomen van anthraceen kunnen geprotoneerd worden. Molecule **a** is de stabielste vorm.

Om de absorptiespectra van moleculen **a** en **b** met elkaar te vergelijken, werden de spectra verschoven zodat beide  $E^{0-0}$  samenvallen met  $0 \text{ cm}^{-1}$ , zie figuur 7.19. Het absorptiespectrum van molecule **b** verschilt sterk van het absorptiespectrum van molecule **a** en van het experiment. In de berekeningen werd er gebruik gemaakt van de B3LYP functionaal. In tabel 7.5 worden de  $E^{0-0}$  van de twee moleculen vergeleken met de resultaten van het experiment. De  $E^{0-0}$  van molecule **a** ligt dicht bij de experimentele waarde dan die van molecule **b**. Aangezien de  $E^{0-0}$  en het absorptiespectrum van molecule **a** beter overeenkomen met die uit het experiment, kunnen we besluiten dat het experimentele spectrum inderdaad afkomstig is van de meest stabiele molecule, namelijk molecule **a**.

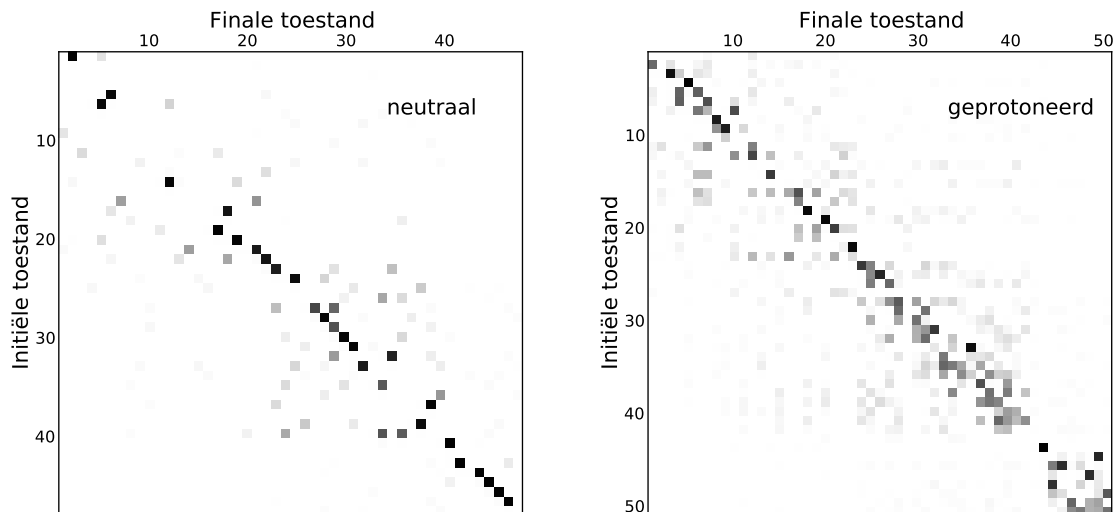


**Figuur 7.19:** Het absorptiespectrum van antraceen geprotoneerd op 2 verschillende posities. Beide absorptiespectra werden verschoven zodat de  $E^{0-0}$  samenvalt met  $0 \text{ cm}^{-1}$  (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).

	$E_{0-0}$ [eV]
experiment	2.52
molecule a	2.44
molecule b	1.50

**Tabel 7.5:** Vergelijking van de  $E^{0-0}$  van moleculen a en b (B3LYP/6-31+G(d,p)).

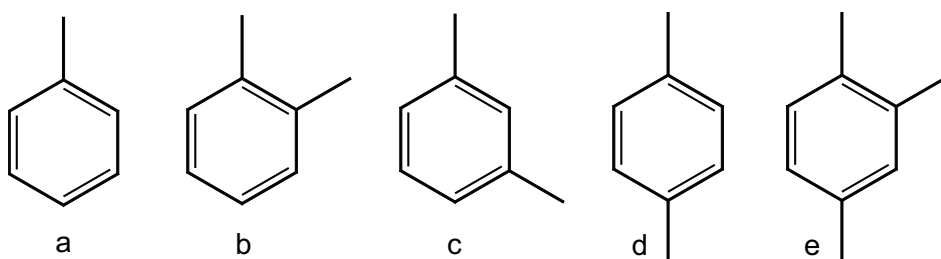
Ten slotte vergelijken we ook nog de Duschinsky matrices van de neutrale en geprotoneerde vorm van naftaleen. De getallen van deze matrices liggen tussen 0 en 1. Deze matrices kunnen duidelijk voorgesteld worden door elk getal te laten overeenstemmen met een grijswaarde. De getallen 0 en 1 komen respectievelijk overeen met de kleuren wit en zwart. Hoe dichterbij 0 bevindt, hoe lichter het vakje gekleurd wordt. Als de vibrationele modes van de grondtoestand en de geëxciteerde toestanden niet van elkaar verschillen, dan is de Duschinsky matrix gelijk aan de eenheidsmatrix ( $\mathbf{J} = \mathbf{I}$ ). Als er *mode-mixing* optreedt, dan verschillen de vibrationele modes van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand van elkaar, en zullen de niet diagonale elementen van de Duschinsky matrix niet langer 0 zijn. Als we de Duschinsky matrices van de neutrale en geprotoneerde vorm van naftaleen vergelijken, dan zien we duidelijk dat er bij de geprotoneerde vorm veel meer *mode-mixing* optreedt. Analoge resultaten werden bekomen voor antraceen en tetraceen.



**Figuur 7.20:** De Duschinsky matrix van naftaleen (links) en die van de geprotoneerde vorm (rechts).

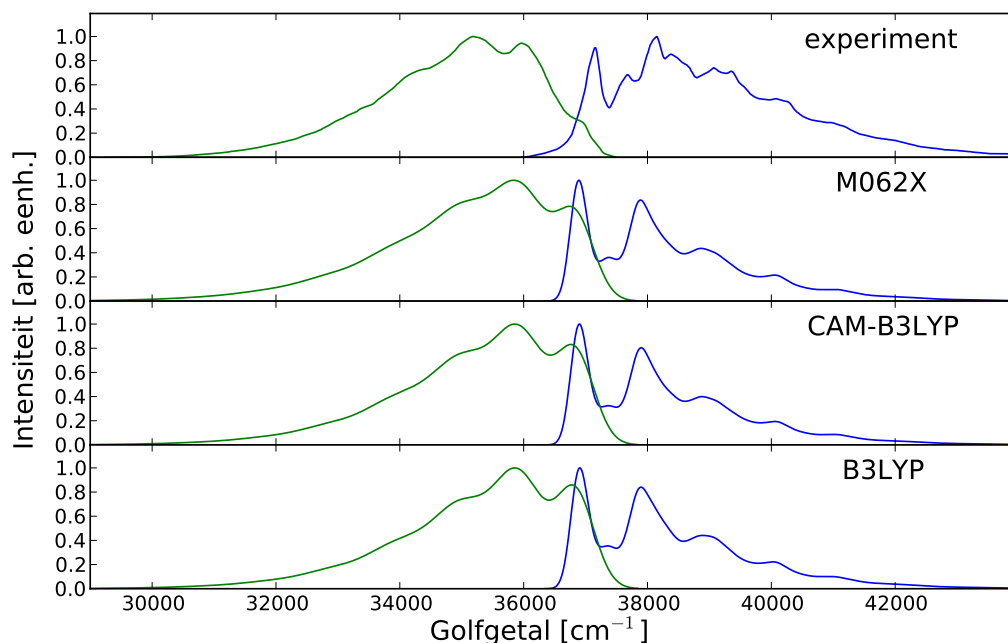
## 7.2 Methylgesubstitueerde benzenen

In dit deel wordt onderzocht of de vibronische absorptie- en fluorescentiespectra van methylgesubstitueerde benzenen nauwkeurig gesimuleerd kunnen worden m.b.v. TDDFT. De moleculen toluen, ortho-xyleen (1,2-dimethylbenzeen), meta-xyleen (1,3-dimethylbenzeen), para-xyleen (1,4-dimethylbenzeen) en pseudocumeen (1,2,4-trimethylbenzeen) werden onderzocht, zie figuur 7.21.



**Figuur 7.21:** Moleculaire structuren van (a) toluen, (b) ortho-xyleen, (c) meta-xyleen, (d) para-xyleen en (e) pseudocumeen.

Voor toluen was het mogelijk om een vrij goede overeenkomst met het experiment te bekomen met alle geteste functionalen, zie figuur 7.22. Voornamelijk het absorptiespectrum valt samen met de experimentele resultaten, maar de intensiteit van het gesimuleerde emissiespectrum is te groot bij de 0-0 overgang.

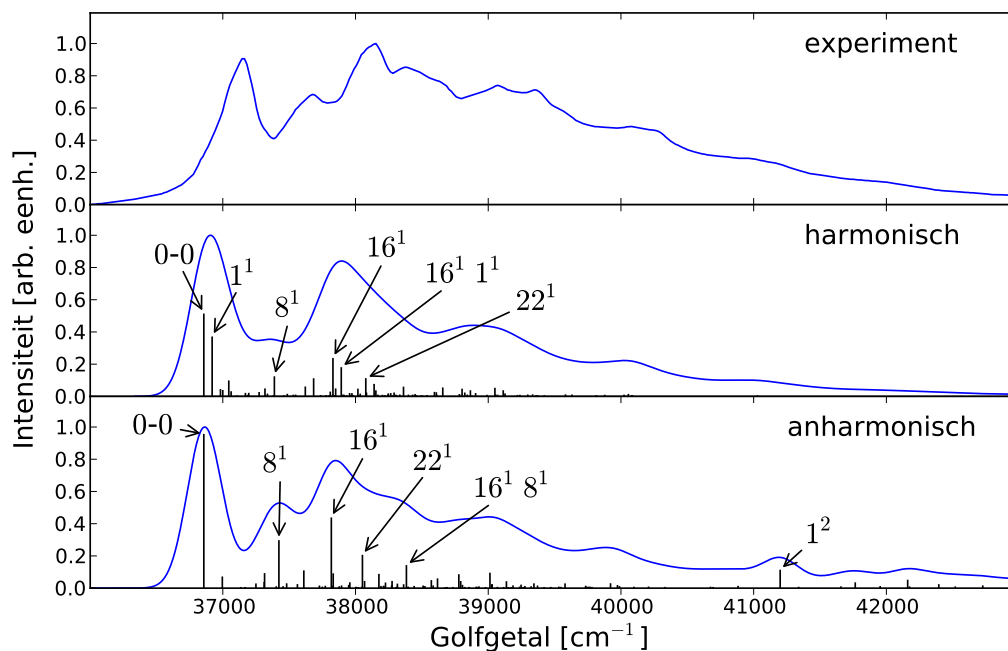


**Figuur 7.22:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van toluen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).

Na het in rekening brengen van anharmonische correcties, werd er een betere overeenkomst bekomen t.o.v. het experimentele absorptiespectrum, zie figuur 7.23. De methylgroep zal slechts een kleine energiebarrière moeten overwinnen als ze gedraaid wordt rond haar as. Een gerelaxeerde scan van de grondtoestand waarbij de methylgroep gedraaid werd geeft een energiebarrière van slechts 0.0072 kcal/mol. Het PES kan dus niet nauwkeurig beschreven worden in de harmonische benadering. Dit verklaart waarom er anharmonische correcties essentieel kunnen bijdragen om een goede overeenkomst te hebben t.o.v. het experiment. De frequentie van de eerste vibrationele mode van zowel de grondtoestand als die van de geëxciteerde toestand verandert sterk na het in rekening brengen van anharmonische correcties. Bij deze vibrationele mode draait de methylgroep rond haar as. De frequentie wijzigt van  $22.8 \text{ cm}^{-1}$  naar  $794.5 \text{ cm}^{-1}$  voor de grondtoestand (schalingsfactor=34.9) en van  $62.7 \text{ cm}^{-1}$  naar  $2171.4 \text{ cm}^{-1}$  voor de geëxciteerde toestand (schalingsfactor=34.6). Bij de andere vibrationele modes liggen alle schalingsfactoren in de buurt van 1, m.a.w. de frequentie wijzigt weinig na het in rekening brengen van anharmonische effecten.

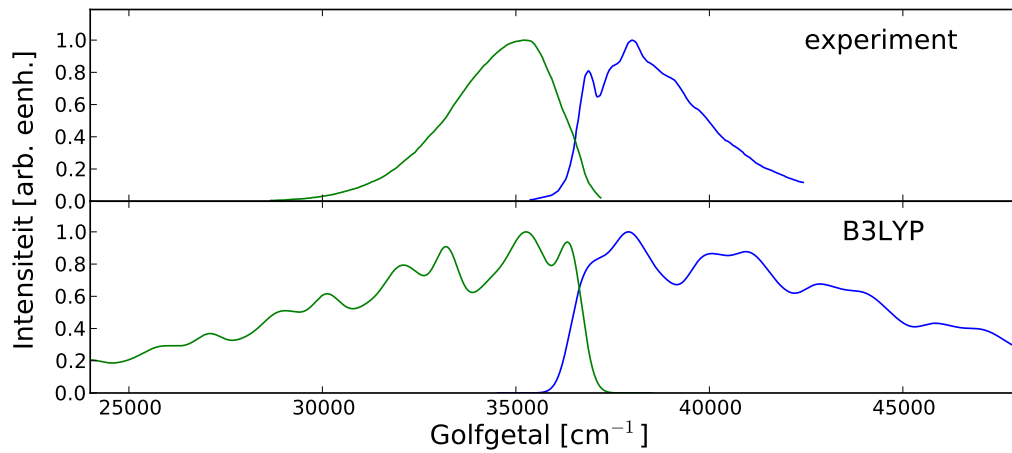
Hoewel het mogelijk is om het absorptie- en emissiespectrum van toluen te simuleren, lukt dit niet voor de andere methylgesubstitueerde moleculen. Zelfs na het veranderen van de standaardwaarden in de FCHT berekeningen, zie appendix B, was het niet mogelijk om een volledig geconvergeerd spectrum te bekomen. De **spectrum progression**, zie sectie 5.5, was nooit groter dan 35%, behalve voor ortho-xyleen. Het spectrum van ortho-xyleen was geconvergeerd tot bijna 90.0%, maar het spectrum wijkt sterk af van het experimentele resultaat, zie figuur 7.24. Ter vergelijking, het gesimuleerde spectrum van toluen was geconvergeerd tot ongeveer 99.9%. Dit toont aan dat de **spectrum progression** een nuttig instrument is om

de accuraatheid van het berekende spectrum in te schatten.

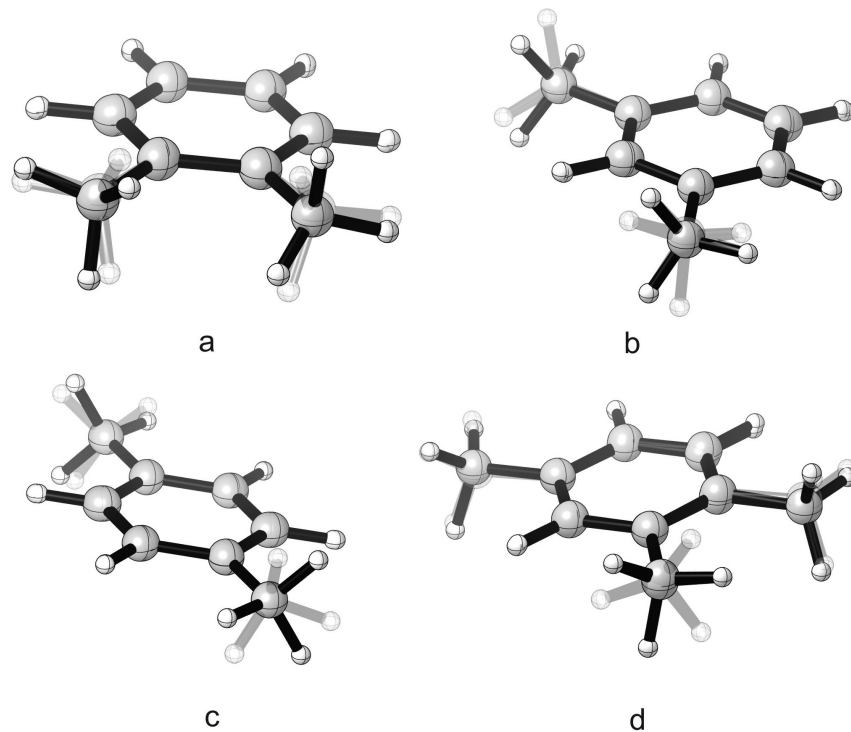


**Figuur 7.23:** Het absorptiespectrum van toluen berekend met de harmonische benadering en met anharmonische correcties. Het stick spectrum wordt ook getoond. De belangrijkste transitie worden aangeduid met  $n^x$ , waarbij  $n$  de geëxciteerde vibrationele mode is en  $x$  het kwantumgetal van die mode. De 0-0 transitie wordt ook weergegeven op de figuur (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).

Een verklaring voor deze resultaten kan gevonden worden door de geoptimaliseerde structuren van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand met elkaar te vergelijken. Als de benzeenring meer dan twee methylgroepen heeft, dan zijn sommige methylgroepen in de geëxciteerde toestand gedraaid t.o.v. die in de grondtoestand, zie figuur 7.25. In deze figuur wordt de methylgroep van de grondtoestand transparant weergegeven. Dit gebeurt niet bij toluen, waarbij de methylgroep dezelfde oriëntatie heeft zowel in de grondtoestand als in de geëxciteerde toestand. Hoe meer de methylgroepen gedraaid zijn t.o.v. elkaar, hoe minder nauwkeurig het wordt om transitiesterktes te berekenen door de overlap van vibrationele golf-functies te berekenen. Er zal in dit geval rekening gehouden moeten worden met de interne rotaties, wat niet gebeurt in de gebruikte methode in deze thesis.



**Figuur 7.24:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van oxylene (B3LYP/6-31+G(d,p), FCHT).



**Figuur 7.25:** De geoptimaliseerde structuur van de grondtoestand (transparant) en van de geëxciteerde toestand (niet transparant) van (a) ortho-xyleen, (b) meta-xyleen, (d) para-xyleen en (e) pseudocumeen.

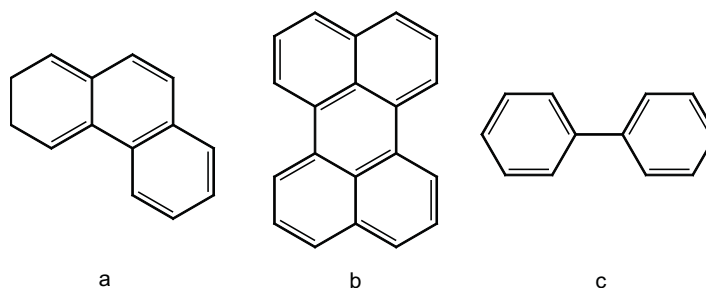
In tabel 7.6 worden de  $E^{0-0}$  van de methylgesubstitueerde benzenen vergeleken met de experimentele waarden. De experimentele waarden werden geordend volgens dalende  $E^{0-0}$ . Alle functionalen voorspellen opnieuw correct deze dalende trend, maar de gemiddelde absolute fout is echter wel groot. Net zoals bij benzeen, is de fout met de B3LYP functionaal het kleinst. Het is opvallend dat de anharmonische correcties berekend bij toluene met de B3LYP functionaal de  $E^{0-0}$  slechter bepalen. De anharmonische correcties gaven een waarde van 5.06 eV i.p.v. 4.96 eV.

	$E^{0-0}$ [eV]			
	experiment	B3LYP	CAM-B3LYP	M062X
tolueen	4.57	4.96	5.14	5.17
ortho-xyleen	4.53	4.91	5.10	5.14
meta-xyleen	4.51	4.85	5.04	5.07
para-xyleen	4.48	4.81	4.99	5.02
pseudocumeen	4.45	4.78	4.98	5.01

**Tabel 7.6:** De  $E^{0-0}$  van 5 methylgesubstitueerde benzenen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p)).

### 7.3 Overige aromaten

Er werden nog enkele aromatische koolwaterstoffen bestudeerd die niet de eenvoudige geometrische structuur van acenen hebben, i.h.b. fenantreen, peryleen en bifenyyl. De moleculaire structuren worden weergegeven in figuur 7.26. De absorptie- en fluorescentiespectra van fenantreen en peryleen tonen net zoals bij de acenen een goede overeenkomst t.o.v. het experiment, zie figuren 7.27 en 7.28.

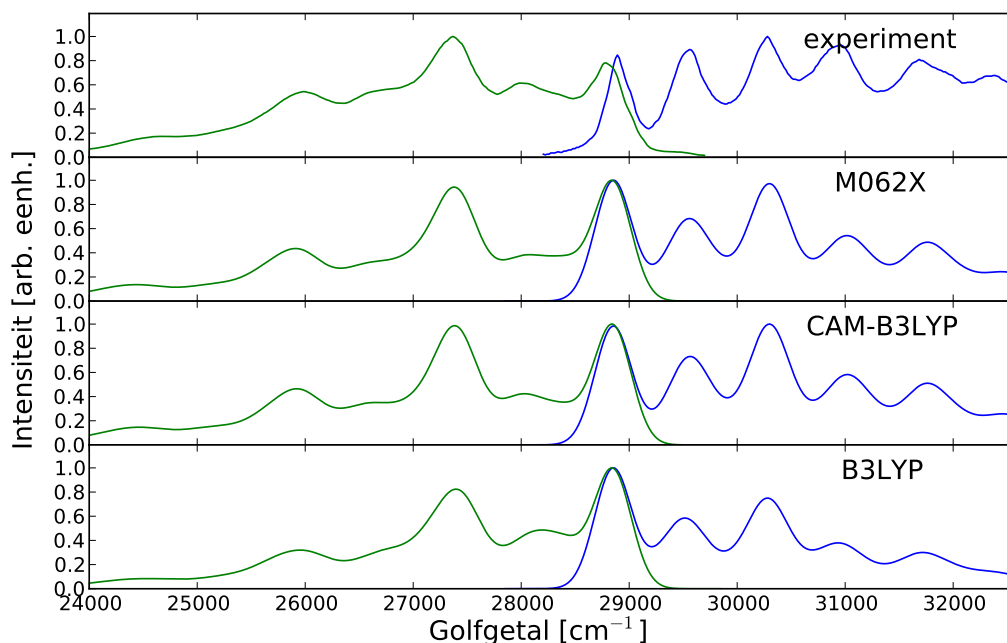


**Figuur 7.26:** De moleculaire structuren van (a) fenantreen, (b) peryleen en (c) bifenyyl.

Hoewel het verschil tussen de moleculaire structuren van fenantreen en anthraceen klein is, is de vibrationele fijnstructuur van de spectra sterk verschillend, zie figuren 7.5 en 7.27. Het spectrum van fenantreen is ook ongeveer  $2400\text{ cm}^{-1}$  of 0.3 eV opgeschoven naar hogere energieën. Dit komt overeen met een blauwverschuiving. Uit figuur 7.27 blijkt dat de intensiteiten - in tegenstelling tot de posities - van de maxima van het absorptiespectrum niet zo goed teruggevonden worden met de berekeningen. Dit komt doordat de  $S_0 \rightarrow S_2$  transitie dicht in

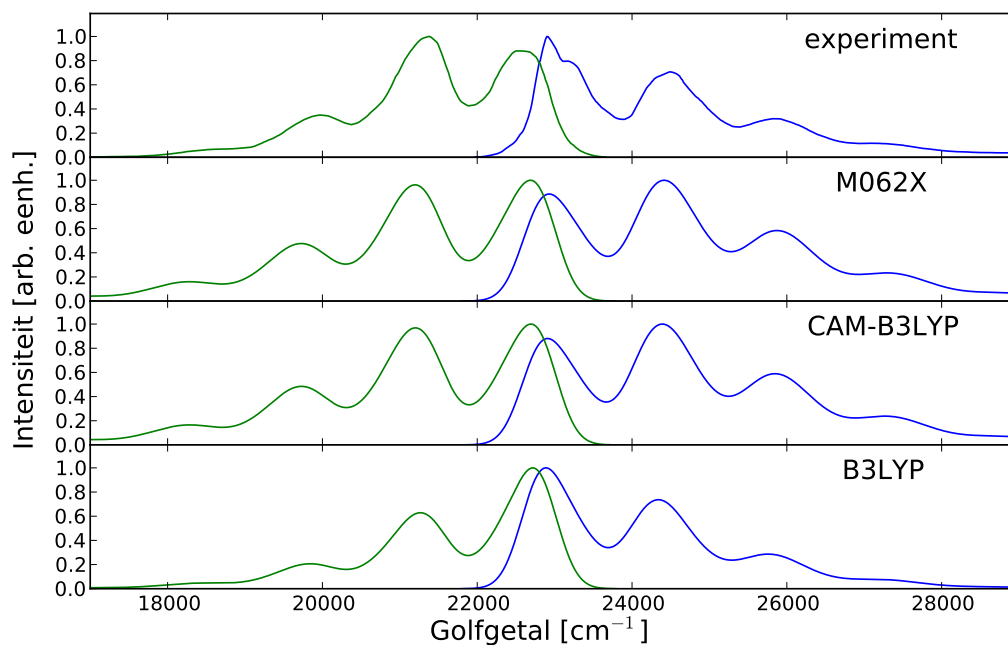
de buurt ligt van de  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie. Een TDDFT *single-point* berekening met de CAM-B3LYP functionaal toont aan dat deze 2 transities slechts 0.25 eV of 2020  $\text{cm}^{-1}$  uit elkaar liggen. Dit kan verklaren waarom in de berekeningen - waar geen rekening gehouden wordt met de  $S_0 \rightarrow S_2$  transitie - we de intensiteit zien dalen voor grote golfgetallen.

Bij peryleen zien we, net zoals bij de acenen, dat de intensiteiten van de maxima van het absorptiespectrum het nauwkeurigst berekend worden met de B3LYP functionaal. Voor het emissieproces is het opnieuw beter gebruik te maken van een functionaal met meer EEX.



**Figuur 7.27:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van fenantreen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).

In tabel 7.7 worden de berekende  $E^{0-0}$  van fenantreen, peryleen en bifenyl vergeleken met de experimentele waarden. De functionalen met meer EEX geven de nauwkeurigste waarden, behalve voor fenantreen. De verticale absorptie- en fluorescentie-energieën, berekend met de CAM-B3LYP functionaal, worden gegeven in tabel 7.8. De waarden van de  $E^{0-0}$  en van de verticale energieën van peryleen zijn lager dan die van fenantreen. We kunnen dit opnieuw begrijpen aan de hand van het “*particle in the box*” model, zie de discussie over de neutrale acenen in paragraaf 7.1.1.



**Figuur 7.28:** Het absorptie- en fluorescentiespectrum van peryleen berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p), FCHT).

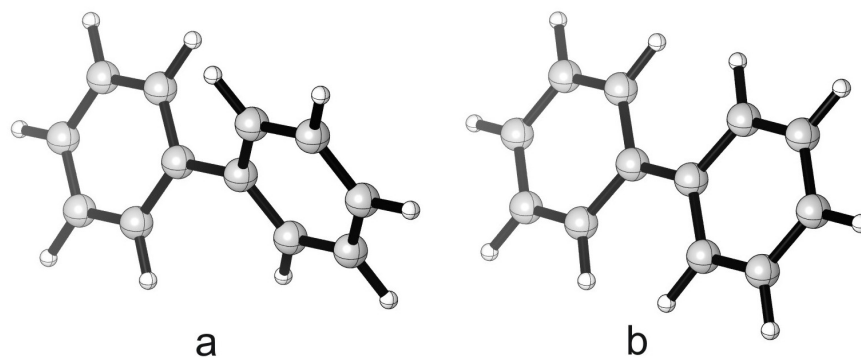
	$E^{0-0}$ [eV]			
	experiment	B3LYP	CAM-B3LYP	M062X
fenantreen	3.58	3.70	4.04	4.05
peryleen	2.83	2.45	2.74	2.76
bifenyl	4.30	4.10	4.36	4.41

**Tabel 7.7:** De  $E^{0-0}$  van fenantreen, peryleen en bifenyl berekend met verschillende functionalen (6-31+G(d,p)).

	$E_{\text{vert}}^{\text{abs}}$ [eV]	$E_{\text{vert}}^{\text{emi}}$ [eV]
fenantreen	4.30	3.98
peryleen	3.08	2.58
bifenyl	5.19	3.97

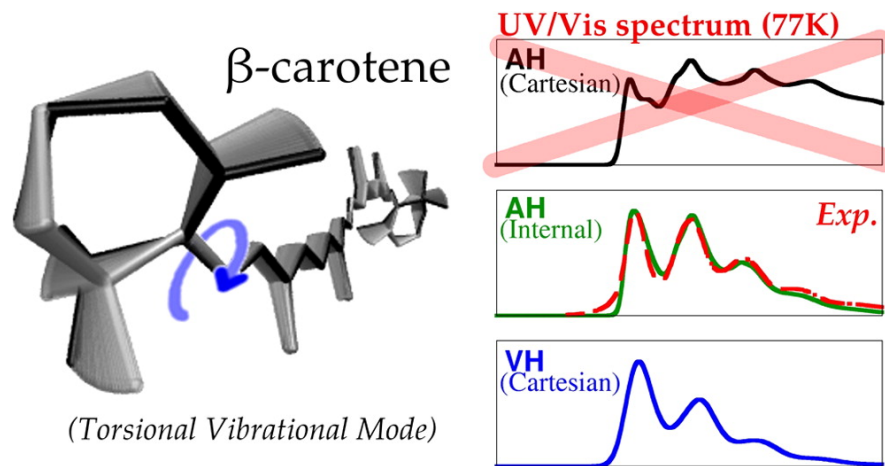
**Tabel 7.8:** De verticale absorptie- en fluorescentie-energieën van fenantreen, peryleen en bifenyl (CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)).

Het is niet gelukt om de vibronische absorptie- en fluorescentiespectra van bifenyl te berekenen. Dit komt doordat de grondtoestand en de eerste geëxciteerde toestand geometrisch sterk van elkaar verschillen, zie figuur 7.29. In de grondtoestand zijn de twee benzeenringen ongeveer  $40^\circ$  gedraaid t.o.v. elkaar, terwijl de geometrie van de molecule in de geëxciteerde toestand vlak is.



**Figuur 7.29:** De geoptimaliseerde structuur van de grondtoestand (a) en van de geëxciteerde toestand (b) van bifenyl.

Het gesimuleerde spectrum was niet geconvergeerd en wijkte sterk af van het experimentele resultaat. Andere moleculen waarbij hetzelfde probleem optreedt zijn bètacaroteen en violaxanthine. Deze moleculen bevatten ook ringstructuren die in de grondtoestand en de geëxciteerde toestand gedraaid zijn t.o.v. elkaar. Het probleem met het berekenen van de vibronische spectra van deze twee moleculen met de gebruikte methode in deze thesis en mogelijke oplossingen, werd besproken door Cerezo et al. in 2013 [50]. Net zoals bij bifenyl, hebben deze moleculen vibrationele modes waarbij de ringstructuren een torsiebeweging uitvoeren t.o.v. elkaar [51]. Deze torsiebewegingen, waarbij de molecule grote vervormingen ondergaat, kunnen niet nauwkeurig beschreven worden met cartesische coördinaten. Hierdoor wordt de Duschinsky matrix slecht beschreven. Een oplossing is om gebruik te maken van interne coördinaten (bv. dihedrale hoeken). In 2001, werd door Reimers een methode beschreven om de Duschinsky matrix te bepalen in interne coördinaten [52]. Uit figuur 7.30 blijkt duidelijk dat interne coördinaten het experimentele spectrum veel nauwkeuriger simuleren. In deze figuur wordt met de adiabatische Hessiaan, de Hessiaan bedoeld die bekomen wordt door een frequentieberekening te doen op de geoptimaliseerde structuur van de geëxciteerde toestand. De hierboven beschreven problemen kunnen ook opgelost worden door gebruik te maken van de verticale Hessiaan methode. Hierbij worden de vibrationele modes van de geëxciteerde toestand bekomen via een frequentieberekening op de evenwichtsstructuur van de grondtoestand. Hierdoor worden er echter wel imaginaire frequenties bekomen. De auteurs hebben dit probleem opgelost door de absolute waarde te nemen van deze frequenties. Zoals de auteurs vermelden in het artikel, is deze aanpak enigszins arbitrair, maar de gebruikte methode laat toe om goede overeenkomst te bekomen t.o.v. het experiment. Het toepassen van de hierboven beschreven methoden op bifenyl valt buiten het bereik van deze thesis, maar dit kan aan bod komen in verder onderzoek.



**Figuur 7.30:** Het spectrum van bètacaroteen gesimuleerd met verschillende methoden: adiabatische Hessiaan (AH) met cartesische coördinaten, adiabatische Hessiaan (AH) met interne coördinaten, verticale Hessiaan (VH) met cartesische coördinaten [50].

Het accuraat simuleren van absorptie- en fluorescentiespectra met behulp van ab initio berekeningen is van groot belang om moleculaire systemen en materialen te karakteriseren. Het berekenen van deze spectra vormt echter een grote uitdaging aangezien het de kennis van de geëxciteerde toestand vereist. Recente ontwikkelingen - zowel theoretische implementaties als toenemende reken capaciteit - hebben ertoe bijgedragen dat simulaties van optische spectra vandaag de dag mogelijk zijn. Met behulp van tijdsafhankelijke dichtheidsfunctio-naaltheorie (TDDFT) kunnen de spectra van grote moleculen berekend worden en kan er doorgaans een goede overeenkomst bekomen worden t.o.v. de experimentele resultaten. Er wordt nog veel onderzoek gedaan naar het vinden van geschikte functionalen en basissets om geëxciteerde toestanden nauwkeurig te beschrijven. Hoewel het merendeel van de absorptie- en fluorescentiespectra beschouwd kunnen worden als verticale excitaties, is het van belang om bij sommige moleculen de vibrationele contributies in rekening te brengen. Zo tonen de experimentele spectra van de aromatische koolwaterstoffen een fijnstructuur die afkomstig is van transitie tussen de vibrationele energieniveaus van de grondtoestand en een geëxciteerde toestand.

In het eerste deel van deze thesis werd de theorie om vibronische spectra te berekenen uitgebreid besproken. De Frank-Condon (FC) en de Franck-Condon Herzberg-Teller (FCHT) benadering komen respectievelijk overeen met de nulde en eerste orde benadering van een Taylorreeksontwikkeling van het elektronisch transitiedipoolmoment:

$$\mu_{if}(\mathbf{Q}'') = \underbrace{\mu_{if}(\mathbf{Q}'')}_{\text{FC}} + \underbrace{\sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q_k''} \right)_0 Q_k''}_{\text{FCHT}}$$

De FC benadering is dikwijls al goed om sterk toegelaten transitie te simuleren. Het is echter aangewezen om de FCHT benadering te gebruiken voor zwak toegelaten transitie.

De recente implementatie in het GAUSSIAN 09 software programma werd gevalideerd door enkele gesimuleerde spectra uit de literatuur te reproduceren. De  $S_0 \rightarrow S_1$  transitie van acroleïne, porfine en anisol werden onderzocht. De bekomen spectra kwamen zeer goed overeen met de gerapporteerde data.

Vervolgens werden de vibronische spectra van aromatische koolwaterstoffen onderzocht. Drie functionalen, die elk een andere hoeveelheid exacte exchange (*exact exchange*, EEX) hebben, werden uitgetest: B3LYP, M062X en CAM-B3LYP. De posities van de maxima van het vibronische spectrum werden weinig beïnvloed door de keuze van de functionaal. Bij de neutrale aromaten werden de intensiteiten van de maxima van het emissieproces het nauwkeurigst bepaald door de functionalen met meer EEX, nl. M062X en CAM-B3LYP. Voor het absorptieproces is het echter beter om de B3LYP functionaal te gebruiken. Aangezien de bestudeerde set moleculen (nl. 4 acenen, peryleen en fenantreen) vrij klein was, kunnen deze bevindingen niet als een *rule of the thumb* beschouwd worden.

De invloed van de functionaal op de energie van de 0-0 transitie,  $E^{0-0}$ , is echter veel groter. Hoewel bij de acenen de verandering van de  $E^{0-0}$  i.f.v. het aantal aromatische ringen bij alle functionalen sterk gelijklopend is, toont de gemiddelde absolute fout van de  $E^{0-0}$  een grote functionaalafhankelijkheid. Deze fout was bij de neutrale acenen het kleinst bij de functionalen met meer EEX. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk dat deze functionalen de delocalisatie van de elektronen beter beschrijft. De fout van de  $E^{0-0}$  bij de geprotoneerde aromaten was het kleinst bij de berekeningen met de B3LYP functionaal. Zowel bij de neutrale als de geprotoneerde acenen werden anharmonische correcties in rekening gebracht. Deze brachten slechts kleine veranderingen aan in de posities van de vibrationele transitieën en kunnen verwaarloosd worden.

Vervolgens werden aromatische koolwaterstoffen bestudeerd waarvan de moleculaire structuren van de grondtoestand en de geëxciteerde toestanden sterk verschillen. Eerst werden methyl-gesubstitueerde benzeenringen bestudeerd. Als de benzeenring gesubstitueerd was met meer dan 2 methylgroepen, dan waren de methylgroepen in de grondtoestand en de geëxciteerde toestand gedraaid t.o.v. elkaar. Dit probleem kan niet meer in de harmonische benadering opgelost worden en er moet rekening gehouden worden met interne rotaties. Aangezien de gebruikte methode in deze thesis deze effecten verwaarloost, kon er geen overeenstemming met het experimentele resultaat bekomen worden.

Ten slotte werd ook nog bifenyln bestudeerd. De sterke verschillen tussen de moleculaire geometrie van de grondtoestand en de geëxciteerde toestand gaven opnieuw problemen. De torsionele vibrationele modes kunnen niet nauwkeurig beschreven worden met cartesische coördinaten. Recent zijn er echter nieuwe methodes besproken in de literatuur die deze problemen kunnen oplossen. Er kan nl. gebruik gemaakt worden van interne coördinaten i.p.v. cartesische coördinaten om de vibrationele modes en de Duschinsky transformatie te bepalen. Een andere, nieuwe methode is om de Hessiaan van de geëxciteerde toestand te bepalen aan de hand van de geometrische structuur van de grondtoestand. Het is mogelijk dat deze nieuwe technieken de hierboven beschreven problemen kunnen oplossen.

In deze thesis werden ook enkel de vibronische spectra van moleculen met lichte atomen onderzocht (nl. waterstof, koolstof, stikstof en zuurstof). Verder onderzoek naar de invloed van zware atomen op de vibronische spectra, en of dit gesimuleerd kan worden met TDDFT en de FC of FCHT benadering, is uitdagend en nodig.

---

**Tijdsafhankelijke perturbatietheorie**

---

In deze appendix worden vgl. (4.18) en (4.23) aangetoond door gebruik te maken van tijdsafhankelijke perturbatietheorie [16].

De totale Hamiltoniaan kunnen we schrijven als een som van een tijdsafhankelijke deel  $\hat{H}_0$  en een tijdsafhankelijke perturbatie  $\hat{H}_1(t)$ :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad (\text{A.1})$$

waarbij  $\hat{H}_1$  gegeven wordt door

$$\hat{H}_1(t) = \sum_{i=1}^N v_1(\mathbf{r}_i, t) = \int d^3r' v_1(\mathbf{r}', t) \hat{n}(\mathbf{r}'). \quad (\text{A.2})$$

De tijdsevolutie van de golffunctie wordt bepaald door de unitaire operator  $\hat{U}(t, t_0)$ ,

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi_0. \quad (\text{A.3})$$

Door gebruik te maken van de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking, vinden we dat de  $\hat{U}$  voldoet aan

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0). \quad (\text{A.4})$$

Een operator  $\hat{\alpha}$  wordt in het interactie beeld gedefinieerd door

$$\hat{\alpha}_1(t) = e^{i\hat{H}_0 t} \hat{\alpha} e^{-i\hat{H}_0 t}. \quad (\text{A.5})$$

We definiëren ook nog de operator  $\hat{U}_1(t, t_0)$  aan de hand van de uitdrukking

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \hat{U}_1(t, t_0). \quad (\text{A.6})$$

Door gebruik te maken van vgl. (A.4) vinden we

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_1(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)} \hat{H}_1(t) e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \hat{U}_1(t, t_0). \quad (\text{A.7})$$

Door gebruik te maken van de initiële conditie  $\hat{U}_1(t_0, t_0) = 1$ , bekomen we de oplossing

$$\hat{U}_1(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t dt' e^{i\hat{H}_0(t'-t_0)} \hat{H}_1(t') e^{-i\hat{H}_0(t'-t_0)} \hat{U}_1(t', t_0). \quad (\text{A.8})$$

Deze vergelijking kan iteratief opgelost worden. In de lineaire respons theorie zijn we echter enkel geïnteresseerd in de eerste orde oplossing (in  $v_1$ ) die bekomen wordt door in de rechterzijde  $\hat{U}_1(t', t_0) = 1$  te substitueren:

$$\hat{U}_1(t, t_0) \approx 1 - i \int_{t_0}^t dt' e^{i\hat{H}_0(t'-t_0)} \hat{H}_1(t') e^{-i\hat{H}_0(t'-t_0)}. \quad (\text{A.9})$$

Door gebruik te maken van vgl. (A.2) vinden we voor de eerste orde benadering voor de tijdsevolutieoperator:

$$\hat{U}(t, t_0) \approx e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \left\{ 1 - i \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' v_1(\mathbf{r}', t) \hat{n}_I(\mathbf{r}', t' - t_0) \right\}. \quad (\text{A.10})$$

De dichtheden  $n_{\text{GS}}$  en  $n(\mathbf{r}, t)$  kunnen we respectievelijk bepalen uit

$$n_{\text{GS}} = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.11})$$

en

$$n(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle. \quad (\text{A.12})$$

We herhalen dat het verschil  $n(\mathbf{r}, t) - n_{\text{GS}}(\mathbf{r})$  in een reeks in functie van  $v_1(\mathbf{r}, t)$  geëxpandeerd kan worden:  $n(\mathbf{r}, t) - n_{\text{GS}}(\mathbf{r}) = \delta n(\mathbf{r}, t) + \dots$  (hogere orde termen). Door gebruik te maken van vgl. (A.10) kan de eerste orde term  $\delta n(\mathbf{r}, t)$  bepaald worden als

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = -i \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' v_1(\mathbf{r}', t) \langle \Psi_0 | [\hat{n}_I(\mathbf{r}, t - t'), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.13})$$

Door deze uitdrukking te vergelijken met vgl. (4.16) zien we dat de response functie inderdaad gegeven wordt door vgl. (4.18):

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -i\theta(t - t') \langle \Psi_0 | [\hat{n}_I(\mathbf{r}, t - t'), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.14})$$

Om vgl. (4.23) aan te tonen, wordt eerst vgl. (A.14) omgezet naar het frequentiedomein:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i\omega\tau} \langle \Psi_0 | [\hat{n}_I(\mathbf{r}, \tau), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.15})$$

De eigenfuncties van de Hamiltoniaan  $\hat{H}_0$  noteren we met  $\Psi_n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  en de excitatie-energieën met  $\Omega_n = E_n - E_0$ . Door in vgl. (A.15) gebruik te maken van de compleetheidsrelatie

$$\sum_{n=0}^{+\infty} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| = 1, \quad (\text{A.16})$$

bekomen we de uitdrukking

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -i \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle e^{-i\Omega_n\tau} \right. \\ \left. - \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle e^{i\Omega_n\tau} \right\}. \quad (\text{A.17})$$

Door gebruik te maken van de integraalrepresentatie van de stapfunctie,

$$\theta(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{e^{-i\omega'\tau}}{\omega' + i\eta}, \quad (\text{A.18})$$

en van

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{it'(\omega - \omega')} = 2\pi\delta(\omega - \omega'), \quad (\text{A.19})$$

bekomen we de Lehmann representatie van de response functie:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{+\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\}. \quad (\text{A.20})$$

---

### Gaussian inputfiles

---

Om een Franck-Condon (Herzberg-Teller) berekening met GAUSSIAN uit te voeren, moet eerst een frequentieberekening uitgevoerd worden op zowel de geoptimaliseerde grondtoestand als de geoptimaliseerde geëxciteerde toestand. Omdat er soms problemen kunnen optreden met ont-aarde vibrationele modes, moet hierbij het keyword `SaveNM` gebruikt worden (`Freq=SaveNM`). We noemen de bekomen checkpoint files van deze berekening voor de grondtoestand en de geëxciteerde toestand respectievelijk `freq_gs.chk` en `freq_es.chk`. Een voorbeeld van een inputfile voor een Franck-Condon berekening van een gesimuleerd absorptieproces is:

```
%Chk=freq_gs.chk
%NProc=8
%Mem=10GB
#p  Geom=AllCheck Freq=(Abs,FC,ReadFCHT,ReadFC,ReadNM)

SpecHWHM=150.0 SpecMin=-2000 SpecMax=10000 DoTemp
MaxBands=8 MaxC1=30 MaxC2=30 MaxInt=1000 PrtMat=1

freq_es.chk
```

We overlopen enkele van de belangrijkste keywords:

- `Abs`: het gesimuleerde spectrum is een absorptieproces.
- `Emi`: het gesimuleerde spectrum is een spontaan emissieproces.
- `FC`: Franck-Condon benadering
- `FCHT`: Franck-Condon Herzberg-Teller benadering.
- `ReadNM`: lees de normale modes uit de checkpoint file.
- `ReadFC`: lees de krachtconstanten van een frequentieberekening uit de checkpoint file.
- `ReadFCHT`: lees de opties onder de standaard input van GAUSSIAN.
- `DoTemp`: simuleer het spectrum op temperatuur  $T=298.15\text{K}$  (standaard  $T=0\text{K}$ ).

- **SpecHWHM**: de halfwaardebreedte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) van de Gaussische distributie die gebruikt wordt om het spectrum te verbreden.
- **SpecMin**: de ondergrens (in  $\text{cm}^{-1}$ ) van het spectrum t.o.v. de 0-0 transitie.
- **SpecMax**: de bovengrens (in  $\text{cm}^{-1}$ ) van het spectrum t.o.v. de 0-0 transitie.
- **MaxBands**: het maximale aantal klassen waarvoor er overlapintegralen mogen uitgerekend worden (standaardwaarde = 7).
- **MaxC1**: voor klasse 1 worden enkel de overlapintegralen uitgerekend waarvoor het kwantumgetal  $v_i''$  niet groter is dan **MaxC1** (standaardwaarde = 20).
- **MaxC2**: voor klasse 2 worden enkel de overlapintegralen uitgerekend waarvoor het kwantumgetal  $v_i''$  niet groter is dan **MaxC2** (standaardwaarde = 13).
- **MaxInt**: het maximale aantal overlapintegralen (uitgedrukt in miljoenen) dat uitgerekend mag worden voor een klasse (standaardwaarde = 100).
- **PrtMat=1**: druk de Duschinsky matrix af.

Na het berekenen van een klasse, drukt GAUSSIAN de overgangen met de grootste intensiteit af. Bijvoorbeeld voor klasse 2 ziet de output eruit als:

```
Initial State:<0|
Final State:|n^x,n^x>
DeltaE = x.xxx | TDMI^2 = x.xxxxExxx | Intensity = x.xxxxExxx
```

Op de tweede lijn geeft het getal **n** weer welke normale mode er geëxciteerd is en het getal **x** staat voor het kwantumgetal van die mode. Op de derde lijn staan achtereenvolgens het energieverschil t.o.v. de 0-0 transitie, de waarde  $|\langle \mathbf{0}' | \boldsymbol{\mu}_{if} | \mathbf{v}'' \rangle|^2$  en de intensiteit van de overgang. Uiteindelijk wordt na het berekenen van alle klassen het spectrum afgedrukt in 2 kolommen. De eerste kolom geeft de energie weer (in  $\text{cm}^{-1}$ ) en de tweede kolom de intensiteit.

---

## Bibliografie

---

- [1] Carlo Adamo and Denis Jacquemin. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. *Chemical Society Reviews*, 42(3):845–856, 2013.
- [2] Karen Hemelsoet, Qingyun Qian, Thierry De Meyer, Kristof De Wispelaere, Bart De Sterck, Bert M Weckhuysen, Michel Waroquier, and Veronique Van Speybroeck. Identification of intermediates in zeolite-catalyzed reactions by in situ uv/vis microspectroscopy and a complementary set of molecular simulations. *Chemistry-A European Journal*, 19(49):16595–16606, 2013.
- [3] Wolfgang Domcke, David Yarkony, and Horst Köppel. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, volume 15. World Scientific, 2004.
- [4] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [5] Robert van Leeuwen. Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals. *Advances in Quantum Chemistry*, 43:25–94, 2003.
- [6] Robert G Parr and Weitao Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*, volume 16. Oxford University Press, 1989.
- [7] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [8] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [9] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [10] Ranbir Singh and BM Deb. Developments in excited-state density functional theory. *Physics Reports*, 311(2):47–94, 1999.
- [11] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997, 1984.
- [12] Robert van Leeuwen. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. *Physical Review Letters*, 82(19):3863, 1999.

- [13] Miguel AL Marques, Neepa T Maitra, Fernando MS Nogueira, Eberhard KU Gross, and Angel Rubio. *Fundamentals of time-dependent density functional theory*, volume 837. Springer, 2012.
- [14] Rüdiger Bauernschmitt and Reinhart Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 256(4):454–464, 1996.
- [15] Kieron Burke, Jan Werschnik, and EKV Gross. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics*, 123(6):062206, 2005.
- [16] Carsten A Ullrich. *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*. Oxford University Press, 2011.
- [17] Mark E Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. *Recent Advances in Density Functional Methods*, 1:155, 1995.
- [18] Heiko Appel. *Time-Dependent Quantum Many-Body Systems: Linear Response, Electronic Transport, and Reduced Density Matrices*. PhD thesis, Ph. D. dissertation (Freie Universität, Berlin, 2007), 2007.
- [19] Denis Jacquemin, Valérie Wathelet, Eric A Perpète, and Carlo Adamo. Extensive td-dft benchmark: singlet-excited states of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(9):2420–2435, 2009.
- [20] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *The Journal of Chemical Physics*, 117(16):7433–7447, 2002.
- [21] Brian Harold Bransden and Charles Jean Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Pearson Education India, 2003.
- [22] Edgar Bright Wilson. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Dover Publications, 1955.
- [23] Vibrational analysis in gaussian. [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/vib.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm).
- [24] F Duschinsky. The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. concerning the franck-condon principle. *Acta Physicochim. URSS*, 7:551–566, 1937.
- [25] JT Hougen and JKG Watson. Anomalous rotational line intensities in electronic transitions of polyatomic molecules: Axis-switching. *Canadian Journal of Physics*, 43(2):298–320, 1965.
- [26] NJDs Lucas. The franck-condon principle for polyatomic molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 6(1):155, 1973.
- [27] İlker Özkan. Franck-condon principle for polyatomic molecules: Axis-switching effects and transformation of normal coordinates. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 139(1):147–162, 1990.

- [28] TE Sharp and HM Rosenstock. Franck-Condon factors for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 41(11):3453–3463, 2004.
- [29] Fabrizio Santoro, Alessandro Lami, Roberto Improta, and Vincenzo Barone. Effective method to compute vibrationally resolved optical spectra of large molecules at finite temperature in the gas phase and in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 126(18):184102, 2007.
- [30] Julien Bloino. *Development and application of time dependent and time independent models for the study of spectroscopic properties in compounds of biological interest*. PhD thesis, Università degli Studi di Napoli Federico II, 2008.
- [31] Vibrationally-resolved electronic spectra in gaussian 09. [http://idea.sns.it/files/idea/docs/vibronic\\_spectra\\_G09-A02.pdf](http://idea.sns.it/files/idea/docs/vibronic_spectra_G09-A02.pdf).
- [32] Marc Dierksen and Stefan Grimme. Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 120(8):3544–3554, 2004.
- [33] Marc Dierksen and Stefan Grimme. The vibronic structure of electronic absorption spectra of large molecules: a time-dependent density functional study on the influence of exact hartree-fock exchange. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(46):10225–10237, 2004.
- [34] Vincenzo Barone, Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, and Fabrizio Santoro. Fully integrated approach to compute vibrationally resolved optical spectra: from small molecules to macrosystems. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(3):540–554, 2009.
- [35] Alberto Baiardi, Julien Bloino, and Vincenzo Barone. General time dependent approach to vibronic spectroscopy including franck-condon, herzberg-teller, and duschinsky effects. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(9):4097–4115, 2013.
- [36] Denis Jacquemin, Aurelien Planchat, Carlo Adamo, and Benedetta Mennucci. Td-dft assessment of functionals for optical 0–0 transitions in solvated dyes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(7):2359–2372, 2012.
- [37] Fabrizio Santoro, Roberto Improta, Alessandro Lami, Julien Bloino, and Vincenzo Barone. Effective method to compute franck-condon integrals for optical spectra of large molecules in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 126(8):084509, 2007.
- [38] Roberto Improta, Vincenzo Barone, Giovanni Scalmani, and Michael J Frisch. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 125(5):054103, 2006.
- [39] Roberto Improta, Giovanni Scalmani, Michael J Frisch, and Vincenzo Barone. Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach. *The Journal of Chemical Physics*, 127(7):074504, 2007.

- [40] Fabrizio Santoro, Alessandro Lami, Roberto Improta, Julien Bloino, and Vincenzo Barone. Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the duschinsky and herzberg–teller effect: The qx band of porphyrin as a case study. *The Journal of Chemical Physics*, 128(22):224311, 2008.
- [41] Julien Bloino, Malgorzata Biczysko, Orlando Crescenzi, and Vincenzo Barone. Integrated computational approach to vibrationally resolved electronic spectra: anisole as a test case. *The Journal of Chemical Physics*, 128(24):244105, 2008.
- [42] Vincenzo Barone, Paola Cimino, and Emiliano Stendardo. Development and validation of the b3lyp/n07d computational model for structural parameter and magnetic tensors of large free radicals. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(5):751–764, 2008.
- [43] Vincenzo Barone. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *The Journal of Chemical Physics*, 122(1):014108, 2004.
- [44] LJH Hoffmann, S Marquardt, AS Gemechu, and H Baumgärtel. The absorption spectra of anisole-h8, anisole-d3 and anisole-d8. the assignment of fundamental vibrations in the s0 and the s1 states. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(20):2360–2377, 2006.
- [45] Isadore Berlman. *Handbook of florescence spectra of Aromatic Molecules*. Elsevier, 2012.
- [46] Ivan Alata, Claude Dedonder, Michel Broquier, Ernesto Marceca, and Christophe Juvet. Role of the charge-transfer state in the electronic absorption of protonated hydrocarbon molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49):17483–17489, 2010.
- [47] Lars Goerigk and Stefan Grimme. Assessment of td-dft methods and of various spin scaled cis (d) and cc2 versions for the treatment of low-lying valence excitations of large organic dyes. *The Journal of Chemical Physics*, 132(18):184103, 2010.
- [48] Michal F Rode, Andrzej L Sobolewski, Claude Dedonder, Christophe Juvet, and Otto Dopfer. Computational study on the photophysics of protonated benzene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(20):5865–5873, 2009.
- [49] Davide Mores, Jan Kornatowski, Unni Olsbye, and Bert M Weckhuysen. Coke formation during the methanol-to-olefin conversion: In situ microspectroscopy on individual h-zsm-5 crystals with different brønsted acidity. *Chemistry-A European Journal*, 17(10):2874–2884, 2011.
- [50] Javier Cerezo, José Zúñiga, Alberto Requena, Francisco J Avila Ferrer, and Fabrizio Santoro. Harmonic models in cartesian and internal coordinates to simulate the absorption spectra of carotenoids at finite temperatures. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(11):4947–4958, 2013.
- [51] Andy Van Yperen-De Deyne, Thierry De Meyer, Ewald Pauwels, An Ghysels, Karen De Clerck, Michel Waroquier, Veronique Van Speybroeck, and Karen Hemelsoet. Exploring the vibrational fingerprint of the electronic excitation energy via molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 140(13):134105, 2014.

- 
- [52] Jeffrey R Reimers. A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and duschinsky rotation matrices for large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 115(20):9103–9109, 2001.