

Reaktionspfadbeschreibung der Vinyliden-Acetylen
Umlagerungsreaktion
Diplomarbeit



Maik Bittner

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Zur Geschichte und Problematik	5
1.2	Übersicht über die vorliegende Arbeit	10
2	Theoretische Methoden	13
2.1	Hamilton-Operator für ein vieratomiges Molekül	13
2.2	Propagation des Wellenpakets	19
2.2.1	Das Lanczos-Verfahren	19
2.2.2	Komplexes Potential und Propagation	21
2.3	Berechnung des Spektrums	23
2.4	Filterdiagonalisierung	26
2.5	Die Methode der spektralen Quantisierung	30
2.6	Interpolation mehrdimensionaler Daten	33
2.7	Lokal harmonische Näherung und Reaktionspfad	34
3	<i>Ab initio</i> Analyse der stationären Punkte	39
4	Eine 1D Reaktionspfadrechnung	47
4.1	Vorbereitung der Potentials und des Gitters	47
4.2	Undeutiertes Vinyliden	51
4.2.1	Nullpunktskorrekturen zum Potential	51
4.2.2	Spektren	53
4.2.3	Niveauschemata	55
4.2.4	Lebensdauern	55
4.2.5	Einfluß der Filterparameter auf die Lebensdauer	56

4.2.6	Eigenfunktionen	57
4.3	Doppelt deuteriertes Vinyliden	63
4.3.1	Nullpunktskorrekturen zum Potential	63
4.3.2	Spektren	64
4.3.3	Niveauschemata	64
4.3.4	Lebensdauern	64
4.3.5	Eigenfunktionen	66
4.3.6	Zeitabhängige Wellenfunktion	68
4.4	Einfach deuteriertes Vinyliden	70
4.4.1	Nullpunktskorrekturen zum Potential	70
4.4.2	Spektren	70
4.4.3	Niveauschemata	72
4.4.4	Lebensdauern	73
4.4.5	Eigenfunktionen	74
4.4.6	Zeitabhängige Wellenfunktion	76
4.5	Die verschiedenen Moleküle im Vergleich	76
5	Eine lokal harmonische 3D Rechnung	81
5.1	Potential	81
5.2	Spektrum	86
5.3	Lebensdauern	87
5.4	Eigenfunktionen	88
5.5	Zeitabhängige Wellenfunktion	90
5.6	Zeitabhängige Norm	90
6	Zusammenfassung und Ausblick	99
	Abbildungsverzeichnis	104
	Tabellenverzeichnis	106
	Literatur	107
	Index	115

Kapitel 1

Einleitung

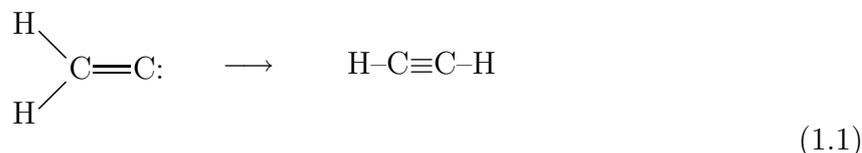
1.1 Zur Geschichte und Problematik des Systems Vinyliden - Acetylen

In der Molekülphysik bzw. der Theoretischen Chemie spielt die Analyse und das Verständnis der elektronischen Struktur eines Moleküls eine zentrale Rolle (z. B. homöopolare, heteropolare oder van der Waals' Bindung). Daneben interessiert aber auch die *geometrische* Struktur, d. h. die Anordnung der Atome im Raum — eine Frage, die natürlich mit der vorgenannten Frage der elektronischen Struktur eng verknüpft ist. Nach Abseparation der Translation und Rotation verbleiben $3N - 6$ interne Koordinaten zur Festlegung der instantanen Geometrie (bei nicht-linearen Molekülen mit N Atomen). Die Gleichgewichtsgeometrie ist also definiert als das energetische Minimum einer $(3N - 6)$ -dimensionalen Potentialfläche, die durch das elektronische Potential und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Atomkernen definiert ist.

Elektronische und andere Anregungsprozesse induzieren in der Regel Bewegungen um solche Minima, die bei kleinen Auslenkungen oft im Rahmen der harmonischen Näherung beschrieben werden können. Bei größeren Auslenkungen ist letztere meist nicht mehr anwendbar; z. B. können Sattelpunkte der Potentialfläche eine Rolle spielen, die Minima der Potentialfläche miteinander „verbinden“, sodaß das Molekül von einem in das andere Minimum überwechseln kann (isomerisiert).

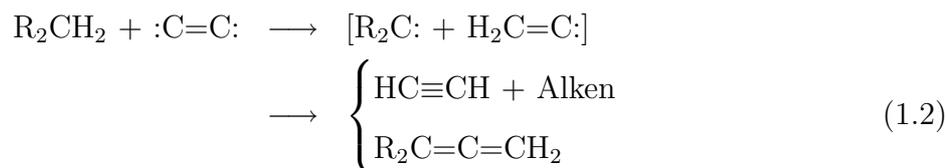
Genau eine solche Isomerisierung ist die Umlagerungsreaktion von Vinyliden zu Acetylen, die man in diesem Zusammenhang als prototypisch bezeichnen kann. Hier wandert

ein Wasserstoffatom von Kohlenstoffatom „eins“ zu Kohlenstoffatom „zwei“, was man *intramolekulare 1,2-Wasserstoffverschiebung* nennt.



Diese Umlagerung wird durch gewisse Schwingungen eingeleitet, die in Richtung des Migrationswegs des Wasserstoffs liegen. Vinyliden ist ein Carben [1, 2, 3] und damit ein reaktives Zwischenprodukt in der organischen Chemie, dessen Existenz als frei vorkommendes Molekül lange bezweifelt wurde. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen es zu isolieren, war klar, sollte es überhaupt ein lokales Minimum auf der Vinyliden-Acetylen-Potentialfläche geben, so ist es im Vergleich zu anderen Energien sehr flach, da Vinyliden sehr schnell zu Acetylen isomerisiert.

Man vermutete Vinyliden als Zwischenprodukt bei Reaktionen von Kohlenstoffdampf mit einer Reihe von organischen Verbindungen [4], wie z. B. Aceton und Acetaldehyd [5] sowie Alkenen und Ethern [6]. Vinyliden kann sich von da aus entweder mit einem anderen Reaktanden verbinden oder das Wasserstoffatom kann wandern und es entsteht Acetylen. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion



Die letztere Reaktion ist nur dann möglich, wenn Vinyliden lange genug existiert, um sich an $\text{R}_2\text{C}:$ anzulagern. Dazu ist eine Rotation von Vinyliden notwendig, für die man eine Frequenz größer gleich 10^{10} s^{-1} bestimmt hat. Da man die obere Teilreaktion nicht beobachtet, schließt man, daß die Umlagerungsreaktion in einer kürzeren Zeit als 100 ps ablaufen muß [6].

Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Umlagerung stattfindet, hängt von der Höhe, Breite und Form des zu durchtunnelnden Potentialwalls ab. Im eindimensionalen Fall gilt die

WKB-Näherung für beliebig geformte Potentialberge:

$$T(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right). \quad (1.3)$$

Um $V(x)$ zu kennen, ist es unumgänglich das genaue Energieprofil der Potentialfläche zu berechnen, was erst durch moderne *ab initio* Methoden möglich geworden ist. In älteren Arbeiten hielt man es für möglich, daß angesichts methodischer Ungenauigkeiten die effektive Barrierenhöhe Null sein könnte, was eine sofortige Umlagerung zur Folge hätte [7]. In ähnlichen Arbeiten bestimmten 1978 Dykstra *et al.* [8] und 1981 Osamura *et al.* [9] und Krishnan *et al.* [7] Werte der Barrierenhöhe zwischen 2.2 und 8.6 kcal/mol.

Die effektive unterscheidet sich von der klassischen Barrierenhöhe, indem man die Änderung der Nullpunktsenergien von Freiheitsgraden senkrecht zum Reaktionspfad mit in die Rechnungen einbezieht. Nimmt man diese in erster Näherung als harmonisch an, so ist ihre Nullpunktsenergie für jeden Freiheitsgrad $\hbar\omega/2$. Sie ist also von der Öffnung der Parabel abhängig, die sich entlang des Reaktionspfades weitet und wieder verengt. Dabei wird entweder Energie frei oder aufgenommen, die man zu der Energie für die berechneten Freiheitsgrade dazu addieren muß. Neuere Berechnungen der Barrierenhöhe ergaben Werte zwischen 2 und 3 kcal/mol. Diese Zahlen wurden ergänzt durch Isomerisierungsenergien von ca. -45 kcal/mol [10, 11, 12].

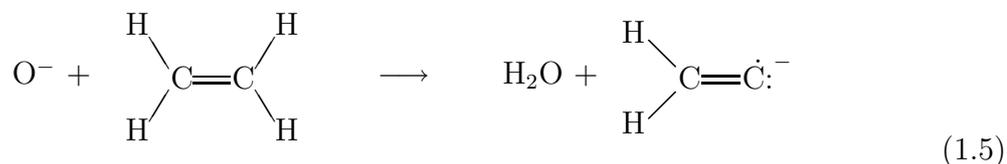
Theoretisch kann ein Prozess wie die intramolekulare 1,2-Wasserstoffverschiebung durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H\psi(\mathbf{x}, t) \quad (1.4)$$

beschrieben werden, die im Schrödingerbild gelöst werden kann. Hierbei wird der Zeitentwicklungsoperator auf die Wellenfunktion zum Zeitpunkt Null angewandt. Bei der Photoelektronenspektroskopie setzt ultraviolettes Licht oder Röntgenlicht Elektronen aus dem Molekül frei, deren kinetische Energie mit einem elektrischen oder magnetischen Analytator gemessen werden kann. Dabei kann das beim Photoeffekt erzeugte Ion gemäß dem Frank-Condon-Effekt in einen Schwingungszustand versetzt werden, den man damit über die kinetische Energie des Elektrons untersucht.

Der experimentelle Durchbruch zu diesem Problem gelang 1983 Lineberger *et al.* mit der Aufnahme des ersten Photoelektronenspektrums von Vinyliden [13]. Da bei dieser Art

der Spektroskopie ein Elektron [14, 15] durch Einstrahlung von Licht abgelöst wird, dient das stabile Vinylidenanion als Ausgangsmaterial. Es ist durch folgenden Prozess leicht herzustellen:



Dieses Anion liegt zwar energetisch höher als das neutrale Acetylen, hat aber abgeschlossene Elektronenschalen, was es unempfindlich gegenüber spontaner Abgabe eines Elektrons macht. Es lagert sich auch nicht ohne weiteres ein Wasserstoffatom um, da das Acetylenanion energetisch noch höher anzusiedeln ist [16, 17]. HCCH^- gibt aber leicht ein Elektron ab, was auch passiert, nachdem die relativ hohe Isomerisierungsbarriere von 40-50 kcal/mol überwunden wurde, was erst nach etwa 100 s der Fall ist [13].

Kreuzt man einen Strahl aus Vinylidenanionen mit einem ultravioletten Laserstrahl, so bewirkt das eine Ablösung eines Elektrons und eine Besetzung der Schwingungsniveaus des neutralen Moleküls nach Franck und Condon. In dem so gefundenen Spektrum finden sich natürlich alle möglichen Moden von Vinyliden wieder, insbesondere eine, die der asymmetrischen Knickschwingung zugeordnet werden kann [13, 18]. Das bedeutet, daß ein Wasserstoffatom sehr wohl in Richtung des Isomerisationsweges schwingen kann, ohne daß sofort die Umlagerung stattfindet. Aus der energetischen Lage der Linie kann man indirekt auf eine Mindesthöhe der Barriere von 1.3 kcal/mol und aus deren Breite auf eine Lebensdauer von mindestens 27 fs schließen [18].

Bei anderen spektroskopischen Methoden löst man nicht nur ein Elektron ab, um es auf seine Energie zu testen, sondern man zerlegt das Versuchsobjekt ganz in seine atomaren Bestandteile. Dies geschieht durch Abstreifen fast aller Elektronen an einer Folie, sodaß die Coulombkraft die Kerne explosionsartig auseinandertreibt und sie zeit- und energieaufgelöst detektiert werden können [19, 20]. Diese sog. *Coulomb-Explosion-Imaging* (CEI) Technik [21] kann man auch auf Vinyliden anwenden, was 1998 Levin *et al.* gelang [22]. Das Anion wird dabei wie oben beschrieben erzeugt. Da es geladen ist, kann man es in einem elektrischen Feld auf einige MeV beschleunigen und schließlich das überschüssige Elektron per Photoeffekt ablösen. Nun fliegt es unbeschleunigt etwa 3.5 μs weiter, bevor es auf das Ziel trifft, wonach die Explosion stattfindet. Man beobachtet, daß sich auf der

unbeschleunigten Wegstrecke bis zur Folie Vinyliden und Acetylen etwa die Waage halten.

Natürlich führt auch das Acetylen-Molekül Schwingungen in Richtung der Reaktionskoordinate aus. Diese können so heftig sein, daß es für kurze Zeit zu Vinyliden isomerisiert, d. h. also im Spektrum des hochangeregten Acetylens findet man Energieniveaus von Vinyliden [23]. Diese zeigen sich z. B. sich beim *Stimulated-Emission-Pumping* (SEP) Experiment [24, 2]. Dabei regt ein Pumplaser das Molekül in ein Schwingungsniveau eines höher gelegenen elektronischen Zustands an. Ein Dumplaser schließlich induziert eine stimulierte Emission in ein hohes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes. Setzt die stimulierte Emission ein, so sinkt die Fluoreszenz des Acetylgases. Bei diesem Experiment, das von Chen *et al.* durchgeführt wurde, konnten den einzelnen Spektrallinien leider keine bestimmten Schwingungsmoden zugeordnet werden.

Rein theoretische Betrachtungen zur Umlagerungsreaktion Vinyliden-Acetylen sind rar. Es sind die Überlegungen von Osamura *et al.* zu nennen, die 1981 ein statistisches Modell mit dem Tunneleffekt kombinierten, in das nur die Barrierenhöhe von 4 bzw. 6 kcal/mol und die harmonischen Frequenzen am Sattelpunkt eingingen [9]. Eine Weiterentwicklung stellt das eindimensionale Reaktionpfadpotential von Carrington *et al.* von 1984 dar [25]. Darin wird das Energieprofil durch ein Polynom der Gestalt $V(x) = ax^2 + bx^4 + cx^6$ approximiert und dafür der Hamilton-Operator semiklassisch gelöst. Es ergaben sich Lebensdauern zwischen 0.24 fs und 4.6 fs für Vinyliden. Germann *et al.* wendeten schließlich eine kumulative Reaktionswahrscheinlichkeitsmethode an, um resonantes Tunneln, ähnlich wie bei dem SEP-Experiment, von Acetylen zu Vinyliden zu berechnen [26]. Schork und Köppel untersuchten 2001 die Dynamik des Systems in allen fünf planaren Freiheitsgraden mit Hilfe eines Wellenpaketpropagationsverfahrens [27]. Die Autoren bestimmten Lebensdauern unter Benutzung komplex absorbierender Potentiale. Die Übereinstimmung der berechneten Spektren mit dem Experiment ist exzellent. Weiterhin berechneten im selben Jahr Hayes *et al.* mit *Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field* (CASSF) *ab initio-Molecular-Dynamics* (AIMD) Simulationen neben Frequenzen der stationären Punkte und Spektren bei verschiedenen Temperaturen auch Lebensdauern von vibronisch angeregtem Vinyliden von über einer Picosekunde [28].

1.2 Übersicht über die vorliegende Arbeit

In der hier vorliegenden Diplomarbeit wird die Dynamik der Umlagerungsreaktion im System Vinyliden-Acetylen, basierend auf einer vorliegenden *ab initio*-Potentialhyperfläche [29], theoretisch untersucht. Vinyliden ist danach als flaches lokales Minimum der S_0 -Potentialfläche von C_2H_2 charakterisiert, das durch eine Potentialbarriere von ca. 2.5 kcal/mol vom globalen Minimum Acetylen getrennt ist. In der Arbeit wird das Verfahren der Wellenpaketpropagation verwendet, um die Lebensdauern der metastabilen Schwingungsniveaus von Vinyliden zu berechnen. Insbesondere interessiert dabei die Brauchbarkeit eines Reaktionspfadkonzepts und einer lokal harmonischen Näherung der Potentialfläche zur Bestimmung der Lebensdauern und ein Vergleich mit den vollen Rechnungen aus Ref. [27].

In Kap. 2 werden die der Diplomarbeit zugrunde liegenden theoretischen Methoden ausführlich diskutiert. Das Fundament dieser Arbeit bildet der Hamilton-Operator für vieratomige planare Moleküle, der in Absch. 2.1 aufgestellt wird. Mit dessen Hilfe wird die Wellenpaketpropagation überhaupt erst möglich, die in Absch. 2.2 vorgestellt wird. An dieser Stelle wird insbesondere auf den eigentlichen Algorithmus, das Lanczos-Verfahren, in Unterabsch. 2.2.1, und auf die Besonderheiten, die aus einem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator resultieren (Unterabsch. 2.2.2) eingegangen. Diese Nicht-Hermitizität rührt von dem komplex absorbierenden Potential (CAP), dessen Existenz zur Bestimmung der Lebensdauern notwendig ist. Seine Charakteristika werden im selben Abschnitt besprochen. Da eine Wellenpaketpropagation nur Sinn macht, wenn man Ergebnisse erhält, die man mit dem Experiment vergleichen oder konkret interpretieren kann, wird in Absch. 2.3 dargelegt, wie das Spektrum anhand der Autokorrelationsfunktion berechnet wird. Um das Arsenal an Methoden zu komplettieren, wird in Absch. 2.5 die Vorgehensweise zur Berechnung der Eigenzustände, in Absch. 2.4 die Berechnung der Spektrallinien und in Absch. 2.6 die Interpolation mehrdimensionaler Daten beschrieben. Schließlich zeigt Absch. 2.7, wie die dieser Diplomarbeit zu Grunde liegende harmonische Näherung in zwei Dimensionen bewerkstelligt wurde.

In Kap. 3 werden die *ab initio* berechneten Frequenzen der stationären Punkte präsentiert. Diese werden benötigt, um bei der eindimensionalen Rechnung, deren Ergebnisse in Kap. 4 zusammengefaßt werden, die Nullpunktskorrekturen anzubringen. In diesem Kapitel werden außerdem Spektren, Niveauschemata, Lebensdauern, Eigenfunktionen und die

zeitliche Entwicklung der Wellenfunktionen aller drei Isotopomere von Vinyliden berechnet und ausführlich diskutiert.

Kap. 5 überprüft die 3D-Rechnung von Schork und Köppel, die dort um die Ergebnisse der lokal harmonischen Näherung erweitert und mit dieser verglichen werden. Wie in Kap. 4 werden Spektren, Lebensdauern, Eigenfunktionen und die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktionen und der Normen dargestellt und in Kontrast gesetzt. Ein besonderer Schwerpunkt liegt in der Entwicklung des lokal harmonischen Potentials und der Herausstellung der Unterschiede der beiden Energiehyperflächen. Es ergibt sich, eine exzellente Übereinstimmung der harmonischen Näherung mit der vollen 3D-Rechnung. Eine Zusammenfassung der gesamten Diplomarbeit mit offenen Fragen sowie einen Ausblick auf mögliche zukünftige Projekte enthält Kap. 6.

Kapitel 2

Theoretische Methoden

2.1 Hamilton-Operator für ein vieratomiges Molekül

Bei einem mehratomigen Molekül stellt sich grundsätzlich die Frage nach der günstigsten Koordinatenwahl. Man könnte z. B. eines der Atome als Bezugspunkt bzw. als Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems wählen und den Ort der anderen Atome relativ dazu beschreiben. Man könnte aber auch den Ursprung in den Schwerpunkt des Systems legen und die Positionen der Atome mit Hilfe von Kugelkoordinaten beschreiben. Alle diese Möglichkeiten Koordinatenwahl sind äquivalent, aber aus ihnen resultieren Hamilton-Operatoren unterschiedlicher Komplexität. Um einen überschaubaren Ausdruck zu erhalten, den man leicht in ein Computerprogramm implementieren und den dieses Programm effizient auswerten kann, empfiehlt es sich, Koordinaten zu wählen, die dieses Vorhaben unterstützen.

Bei der in dieser Arbeit betrachteten Reaktion wandert ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom zum anderen. Vernachlässigt man die nicht-planare Deformationsschwingung, so läuft dieser Prozess streng in der Ebene ab. Im Arsenal der Koordinaten findet man die, den Jacobikoordinaten¹ verwandten, Satellitenkoordinaten [31], bei denen die Atome A und B (mit dem Abstand R) das Grundgerüst bilden. An ihrem gemeinsamen Schwerpunkt liegen die Atome C und D an. Ihre Abstände vom Schwerpunkt sind durch die Radien r_1 und r_2 festgelegt, wohingegen ihre Neigung gegen die Grundgerade durch die

¹Jacobikoordinaten unterscheiden sich von den hier benutzten Satellitenkoordinaten dadurch, daß ein neu hinzukommendes Atom immer am Schwerpunkt der bisherigen Atome angelegt wird. Diesem Bauprinzip folgt Atom D hier nicht, da es genau wie sein Vorgänger C am Schwerpunkt von A und B liegt [30].

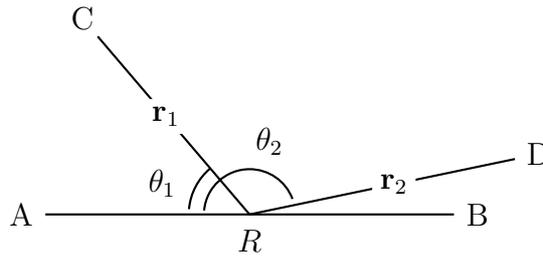


Abbildung 2.1: Satellitenkoordinaten für ein planares vieratomiges Molekül. Das Atom C wird an den Schwerpunkt der Atome A und B gesetzt. Verwendete man Jacobikoordinaten, so müßte man erneut den Schwerpunkt des Systems (ABC) bestimmen, wo man D anbrächte. In dieser Arbeit setzt D an dem selben Schwerpunkt wie C an. Im Text sind die Atome C und D als Satelliten bezeichnet.

beiden Winkel θ_1 und θ_2 definiert ist.

Die Hamiltonfunktion wird in mehreren Teilschritten hergeleitet: Man bedient sich zunächst einer Koordinatentransformation, um die für die Isomerisierung uninteressante Schwerpunktsbewegung abzuseparieren. Nach dieser Abseparierung ist es möglich, mit Hilfe der Formel von Podolsky einen einfachen Ausdruck für die kinetische Energie zu berechnen. Da die Ableitungen zweier Koordinaten mischen, wendet man eine affine Transformation an, um diese zu entkoppeln. Den Schlußpunkt setzt eine weitere Koordinatentransformation in Polarkoordinaten.

Nun die Schritte im Detail. Eine geeignete Transformation

$$\mathbf{r}'_1 = \mathbf{x}_1 - \frac{1}{2}(\mathbf{x}_3 + \mathbf{x}_4) \quad (2.1a)$$

$$\mathbf{r}'_2 = \mathbf{x}_2 - \frac{1}{2}(\mathbf{x}_3 + \mathbf{x}_4) \quad (2.1b)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_4 \quad (2.1c)$$

$$\mathbf{X} = \frac{1}{m_g} \sum_{l=1}^4 m_l \mathbf{x}_l \quad (2.1d)$$

separiert von den Ortsvektoren \mathbf{x}_l die Schwerpunktsbewegung ab. Hierbei stellt \mathbf{R} den Abstand der beiden Kohlenstoffatome und \mathbf{X} die Schwerpunktskoordinate dar.² Da hier

²In dieser Diplomarbeit werden Vektoren mit fetten Buchstaben bezeichnet. So ist z. B. \mathbf{p} der Impulsoperator mit den Komponenten p_i , während J die Jacobimatrix mit den Komponenten J_{ij} ist. Operatoren, wie z. B. der Operator der kinetischen Energie T , sind Großbuchstaben und werden sonst nicht besonders

nur Schwingungen in der Ebene betrachtet werden, genügt es, zweidimensionale Ortsvektoren $\mathbf{r} = (r_x, r_y)$ zu verwenden. Da die Transformation (2.1) linear in den krummlinigen Koordinaten ist, ist J und damit auch G unabhängig von den q_i , weil sie jeweils die erste Ableitung nach den q_i enthalten.

Wie schon erwähnt, liefert die Formel von Podolsky [32] die kinetische Energie des Hamilton-Operators

$$T = \frac{1}{2} \det(G)^{-1/2} \mathbf{p}^T \det(G)^{1/2} G^{-1} \mathbf{p} \quad (2.2a)$$

$$\text{bzw. } T = \frac{1}{2} \det(G)^{-1/4} \mathbf{p}^T \det(G)^{1/2} G^{-1} \mathbf{p} \det(G)^{-1/4}, \quad (2.2b)$$

wobei

$$G = J^T M J \quad (2.3)$$

der metrischen Tensor ist, der aus der Massenmatrix M und der Jacobimatrix J besteht. $M \in \mathbb{R}^{4 \times 4}$ ist diagonal und hat als Diagonalelemente M_{ii} die Massen m_i der Atome. Die Impulsoperatoren sind durch

$$p_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k} \quad (2.4)$$

gegeben. Die Jacobimatrix J charakterisiert die Transformation von kartesischen Koordinaten x_i auf krummlinige q_i via

$$J_{ik} = \frac{\partial x_i}{\partial q_k}. \quad (2.5)$$

Die Gln. (2.2a) und (2.2b) unterscheiden sich darin, daß die zugehörigen Wellenfunktionen anders skaliert sind. Verwendet man Gl. (2.2a), so definiert sich das zugehörige Volumenelement durch

$$dV_a = \sqrt{\det(J^T J)} \prod_i dq_i. \quad (2.6)$$

Verwendet man andererseits Gl. (2.2b), erhält man ein Volumenelement

$$dV_b = \prod_i dq_i \quad (2.7)$$

ohne zusätzliche Faktoren. Die assoziierten Wellenfunktionen hängen folgendermaßen zu-

gekennzeichnet.

sammen:

$$\psi_b(\mathbf{q}) = \sqrt[4]{\det(J^T J)} \psi_a(\mathbf{q}). \quad (2.8)$$

Mit der Koordinatentransformation (2.1) vereinfachen sich die Gln. (2.2) zu

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T G^{-1} \mathbf{p}. \quad (2.9)$$

Unter der Einführung reduzierter Massen

$$\frac{1}{m_R} = \frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_4} \quad \text{und} \quad (2.10a)$$

$$\frac{1}{m_X} = \sum_{i=1}^4 \frac{1}{m_i} \quad (2.10b)$$

erhält man daraus den Operator der kinetischen Energie

$$\begin{aligned} -\frac{2}{\hbar^2} T &= \sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{4} \frac{1}{m_R} \right) \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{m_R} \nabla_{\mathbf{r}'_1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_2} \\ &+ \frac{1}{m_R} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{m_4} - \frac{1}{m_3} \right) \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} + \underbrace{\frac{1}{m_X} \nabla_{\mathbf{X}}^2}_{\text{Schwerpunktsbewegung}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Der letzte Summand beschreibt die Schwerpunktsbewegung, die im folgenden unterdrückt wird. Da man es weiterhin mit einer speziellen Reaktion zu tun hat, in der zwei Atome identisch sind, ist es gestattet, $m_3 = m_4 = m_C$ zu setzen. Man erhält

$$-\frac{2}{\hbar^2} T = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{4} \frac{1}{m_R} \right) \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{m_R} \nabla_{\mathbf{r}'_1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_2} + \frac{1}{m_R} \nabla_{\mathbf{R}}^2. \quad (2.12)$$

Da die Ableitungen von \mathbf{r}'_1 und \mathbf{r}'_2 mischen, sind die zugehörigen Koordinaten nicht orthogonal. Ziel ist es, eine Funktion zu finden, die diese Verquickung löst. Dies ist durch eine affine Transformation der Art

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\alpha \\ -\alpha & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}'_1 \\ \mathbf{r}'_2 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

möglich. Daraus folgt die Bestimmungsgleichung von α

$$\frac{2\alpha}{\mu_1} + \frac{2\alpha}{\mu_2} = \frac{1 + \alpha^2}{2m_R} \quad (2.14)$$

mit den reduzierten Massen

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{4m_R}, \quad (2.15)$$

die nach α aufgelöst wird, so daß gilt

$$\alpha = \frac{4m_R}{\bar{\mu}} - \sqrt{\left(\frac{4m_R}{\bar{\mu}}\right)^2 - 1}, \quad (2.16)$$

wobei

$$\bar{\mu} = \frac{2\mu_1\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \quad (2.17)$$

ist. Führt man noch die Abkürzungen

$$\frac{1}{m_{r_i}} = -\frac{\alpha}{2m_R} + \begin{cases} \frac{1}{\mu_1} + \frac{\alpha^2}{\mu_2} & \text{für } i = 1 \\ \frac{1}{\mu_2} + \frac{\alpha^2}{\mu_1} & \text{für } i = 2 \end{cases} \quad (2.18)$$

ein, ist das Ziel einen Ausdruck für die kinetische Energie ohne Mischterm zu finden ist somit erreicht:

$$-\frac{2}{\hbar^2}T = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{m_{r_i}} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{m_R} \nabla_{\mathbf{R}}^2. \quad (2.19)$$

Die Atome eins und zwei sind beim Vinyliden Wasserstoffatome. Sie haben also die gleiche Masse $m_1 = m_2 \equiv m$, woraus $\mu_1 = \mu_2$ folgt und weiterhin $m_{r1} = m_{r2} \equiv m_r$ sei. Eingesetzt ergibt sich

$$\frac{1}{m_r} = (1 + \alpha^2) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{4m_R + m} \right) \quad (2.20a)$$

$$= (1 + \alpha)^2 \frac{1}{m}. \quad (2.20b)$$

Nach der Abseparierung der Schwerpunktsbewegung und der affinen Transformation

werden in Gl. (2.19) Polarkoordinaten eingeführt. Diese sind hier gegeben durch

$$\mathbf{R} = R(\sin(\varphi), \cos(\varphi)) \quad (2.21a)$$

$$\mathbf{r}_i = r_i(\sin(\theta_i + \varphi), \cos(\theta_i + \varphi)) \quad \text{mit } i \in \{1, 2\}, \quad (2.21b)$$

wobei Gl. (2.21a) die Drehung des gesamten Moleküls in der Ebene beschreibt.

Die Auswertung der ∇^2 in Gl. (2.19) liefert den vollständigen Ausdruck der kinetischen Energie

$$\begin{aligned} -\frac{2}{\hbar^2}T &= \frac{1}{m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{m_R R^2} + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{m_{r_i}} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{m_R R^2} + \frac{1}{m_{r_i} r_i^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \frac{2}{m_R R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} \\ &+ \underbrace{\frac{1}{m_R R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\frac{2}{m_R R^2} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \theta_i}}_{\text{Rotationsschwingung}}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

In unserem Fall friert man die Rotation des Moleküls ein, indem man den Drehimpuls J des Moleküls Null setzt, was zur Folge hat, daß auch die Ableitungen nach φ , also die letzten beiden Terme, verschwinden.

Es gibt nun noch eine weitere Koordinatensubstitution, die sich die Symmetrie des un-deuterten Moleküls im Vinylidengrundzustand und im Acetylenzustand zu Nutze macht, was natürlich nur dann der Fall ist, wenn die Satellitenatome identisch sind. Dann setzt man

$$\theta_r = \theta_1 + \theta_2 \quad \text{asymmetrische CH-Biegeschwingung und} \quad (2.23a)$$

$$\theta_s = \frac{1}{2}(\theta_1 - \theta_2) \quad \text{symmetrische CH-Biegeschwingung} \quad (2.23b)$$

und erhält die endgültige Form des Hamilton-Operators

$$\begin{aligned}
-\frac{2}{\hbar^2}T &= \frac{1}{m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{m_R R^2} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{m_{r_i}} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{r_i^2} \right) \\
&+ \left(\frac{1}{m_R R^2} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{m_{r_i} r_i^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta_r^2} + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^2 \frac{1}{m_{r_i} r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2} \\
&+ \sum_{i=1}^2 \frac{1}{m_{r_i} r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \theta_r},
\end{aligned} \tag{2.24}$$

die für die Wellenpaketpropagation verwendet werden wird.

In dieser Arbeit wird lediglich eine dreidimensionale Rechnung durchgeführt, bei der die Abstände der Wasserstoffatome konstant gehalten werden, was dazu führt, daß die Ableitungen nach den Wasserstoffabständen im dritten Summanden verschwinden. Außerdem ist es möglich, daß die Atome C und D eben nicht gleich schwer sind, wenn man das Molekül beispielsweise partiell deuteriert. Durch diesen Vorgang geht die Symmetrie verloren, durch die die Einführung der Koordinaten θ_r und θ_s in Gl. (2.23) gerechtfertigt wurde. Dies würde den letzten Schritt, der zu Gl. (2.24) führte, überflüssig machen.

2.2 Propagation des Wellenpakets

In diesem Abschnitt wird zunächst das Lanczos-Verfahren vorgestellt, mit dem die Propagation des Wellenpakets also die eigentliche quantendynamische Rechnung durchgeführt wird. Anschließend werden die Eigenschaften eines komplexen absorbierenden Potentials (CAP) erläutert und es wird beschrieben, wie das Lanczos-Verfahren modifiziert werden muß, um auch für ein solches Potential anwendbar zu sein.

2.2.1 Das Lanczos-Verfahren

Unser Ziel ist es, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t) \tag{2.25}$$

für ein gegebenes Potential zu lösen. Man erhält allgemein die Wellenfunktion zu einem bestimmten Zeitpunkt, indem man den Zeitentwicklungsoperator $\exp(-iHt/\hbar)$ auf die Wel-

lenfunktion zum Zeitpunkt Null ($\psi_0(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}, 0)$) anwendet

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\psi_0(\mathbf{x}). \quad (2.26)$$

Die Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion ergibt

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}Ht \right)^n \psi_0(\mathbf{x}). \quad (2.27)$$

Nach Krylov werden die gedrehten Vektoren (Krylov-Vektoren) durch die Gleichung $\phi_n = H^n\psi_0$ beschrieben, so daß sich Gl. (2.27) wie folgt liest:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}t \right)^n \phi_n(\mathbf{x}). \quad (2.28)$$

Es bietet sich das Lanczos-Verfahren [33, 34, 35] zur iterativen Tridiagonalisierung von H an, das simultan die Krylov-Vektoren orthogonalisiert. Sei $\beta_0 = 0$ und ψ_1 ein zufällig erzeugter Startvektor, dann lautet der Lanczos-Algorithmus

$$H\psi_i(\mathbf{x}) - \beta_{i-1}\psi_{i-1}(\mathbf{x}) \mapsto \psi_{i+1}(\mathbf{x}) \quad (2.29a)$$

$$\langle \psi_i(\mathbf{x}) | \psi_{i+1}(\mathbf{x}) \rangle \mapsto \alpha_i \quad (2.29b)$$

$$\psi_{i+1}(\mathbf{x}) - \alpha_i\psi_i(\mathbf{x}) \mapsto \tilde{\psi}_{i+1}(\mathbf{x}) \quad (2.29c)$$

$$|\tilde{\psi}_{i+1}(\mathbf{x})| \mapsto \tilde{\beta}_i \quad (2.29d)$$

$$\tilde{\psi}_{i+1}(\mathbf{x})/\tilde{\beta}_i \mapsto \bar{\psi}_{i+1}(\mathbf{x}). \quad (2.29e)$$

Sodann werden die Vektoren ihrer Reihenfolge entsprechend umbenannt und der Algorithmus wird wiederholt. Diesem Verfahren liegt die Gram-Schmidt-Orthogonalisierung zu Grunde.

Man kann zeigen, daß die α_i die Diagonal- und die β_i die Nebendiagonalelemente der tridiagonalen Hamiltonmatrix darstellen. α_i muß reell sein, wenn H eine hermitesche Matrix ist. Ähnlich verhält es sich mit β_i , da die Norm positiv definit ist. Weil die so erhaltene Tridiagonalmatrix überwiegend Nullen enthält, ist sie einfach zu diagonalisieren. Innerhalb dieser Darstellung wird nun beim *Short-Iterative-Lanczos-Verfahren* (SIL) die Wellenfunktion ψ exakt, über ein kleines Zeitintervall propagiert. Konvergenz tritt so schon bei etwa

vier bis 20 Krylov-Vektoren ein.

2.2.2 Komplexes Potential und Propagation mit nicht-hermiteschem Hamilton-Operator

Bei der Propagation eines Wellenpakets kann es vorkommen, daß ein Teil des Pakets schon am Gitterrand ist, während der andere Teil sich noch in der Reaktionszone befindet [36]. Dann kann es zu unphysikalische Reflexionen und Interferenzen der Welle mit sich selbst kommen. Dabei besteht natürlich die Möglichkeit, das Gitter zu vergrößern, was aber mit entsprechendem Rechenaufwand verbunden ist. Desweiteren liegt in unserem Fall das Acetylenminimum ungleich tiefer als das Vinylidenminimum, so daß eine Isomerisierung eine signifikante Impulserhöhung zur Folge hat. Ein höherer Impuls bedeutet aber gleichzeitig eine geringere Wellenlänge, und da man pro Wellenzug mindestens zwei Stützstellen braucht, um eine Welle adäquat darzustellen, ist man gezwungen die Gitterdichte in diesem Bereich zu vergrößern.

Um alle diese Unannehmlichkeiten zu umgehen, addiert man zum Realteil des Hamilton-Operators einen komplexen Anteil (*Complex-Absorbing-Potential* – CAP) [37, 38]. Das gesamte Potential hat dann die in dieser Diplomarbeit angenommene die Form

$$V_{cap}(\mathbf{x}) = -i\eta(V(\mathbf{x}) - V_s)^2\theta(V(\mathbf{x}) - V_s), \quad (2.30)$$

wobei V_s die Abschneideschranke und θ die Heaviside-Funktion ist. Der Imaginärteil sorgt dafür, daß die auftreffende Welle absorbiert wird. Um dies zu verstehen [39], nimmt man zunächst $V \subset \mathbb{R}$ an und betrachtet wieder die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right)\psi(\mathbf{x}, t). \quad (2.31)$$

Die Dichte ϱ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens am Ort \mathbf{x} zur Zeit t ist durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben

$$\varrho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2. \quad (2.32)$$

Anschaulich ist klar, daß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt Null irgendwo

anzutreffen, gleich eins ist

$$\int \varrho_0(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1. \quad (2.33)$$

Direkt aus der Schrödinger-Gleichung läßt sich die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0 \quad (2.34)$$

ableiten, die die Dichte mit der Stromdichte der Wahrscheinlichkeit

$$\mathbf{j} = -\frac{i}{2}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (2.35)$$

verknüpft. Durch Integration der Kontinuitätsgleichung ergibt sich, daß keine Wahrscheinlichkeitsdichte erzeugt oder vernichtet wird

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = 0. \quad (2.36)$$

Dies ändert sich dramatisch unter der Einführung des komplexen Potentials. Dann lautet die Kontinuitätsgleichung nämlich

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = -2\varrho\eta(V(\mathbf{x}) - V_s)^2\theta(V(\mathbf{x}) - V_s), \quad (2.37)$$

woraus sich eine zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = -2 \int \varrho(\mathbf{x}, t) \eta (V(\mathbf{x}) - V_s)^2 \theta(V(\mathbf{x}) - V_s) d\mathbf{x} \leq 0 \quad (2.38)$$

ergibt. Da die erste Ableitung bei einem positiven Parameter η negativ ist, handelt es sich um eine Abnahme von ϱ .

Da das in Unterabsch. 2.2.1 vorgestellte Lanczos-Verfahren *a priori* nur für hermitesche Operatoren

$$H = H^\dagger \quad (2.39)$$

geschaffen wurde, ist eine Modifikation erforderlich. Die eine Möglichkeit ist, das sog. c-Produkt [40, 41, 42]

$$(\psi|\phi) = \int_0^\infty \psi(x)\phi(x)dx \quad (2.40)$$

einzuführen und den Lanczos-Algorithmus eins-zu-eins zu übernehmen. Die andere Al-

ternative besteht darin, das Arnoldi-Verfahren [43, 44] zu benutzen, das die Hermitizität von H (Gl. (2.39)) nicht mehr zur Voraussetzung hat und mit einer komplexen oberen Hessenberg-Matrix³ statt mit einer Tridiagonalmatrix arbeitet. Da hier wesentlich mehr Einträge existieren als im reellen Fall, dauert die Diagonalisierung deutlich länger. Daher ist es für zeitunabhängige Rechnungen, wo große Matrizen aufgebaut werden, nicht geeignet, während es für zeitabhängige Rechnungen mit kleinen Zeitschritten und kleinen Matrizen durchaus seinen Dienst tut.

Die Verwendung eines komplex absorbierenden Potentials hat noch einen weiteren Vorteil. Da die Norm der Zustände absinkt, ist es möglich, ihnen eine Lebensdauer zuzuordnen. Dies ist bei Isomerisierungen sinnvoll, wo es metastabile Schwingungszustände gibt, die nur eine gewisse Zeit lang existieren. An deren Lebensdauer ist man oft interessiert, z. B. auch in der vorliegenden Arbeit. Leider ist das CAP nicht ganz unproblematisch zu handhaben. Ist das CAP zu schwach, wird ein Teil der Welle transmittiert und schließlich am Gitterrand reflektiert. Andererseits kann das CAP aber auch selbst reflektieren. Daher ist es unerlässlich, den Transmissionskoeffizient wie auch den Reflexionskoeffizienten zu minimieren. Für monomiale CAPs der Form $V_{cap} = -i\eta x^n$ kann man analytisch mit Hilfe der WKB-Approximation [45] Ausdrücke für die Koeffizienten herleiten, die man getrennt optimieren kann. Die ersten numerischen Untersuchungen zu Optimierung von CAPs wurden von Neuhauser und Baer durchgeführt [46, 37, 47, 48]. Da das CAP aber bei uns eine Funktion des Potentials selbst ist, das man nicht mit einer analytischen Funktion der obigen Art beschreiben kann, kommt hier nur eine numerische Optimierung in Frage [49, 50]. Die vorliegende Form des CAPs wurde gewählt, um einen möglichst glatten Anstieg der Absorption zu erhalten, wenn das reelle Potential unter eine gewisse Schwelle V_s fällt.

2.3 Berechnung des Spektrums und der Lebensdauern aus der Autokorrelationsfunktion

Die Übergangsrate $P(E)$ eines Zustands $|\alpha\rangle$ in einen Endzustand $|\beta\rangle$ unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes kann mit Fermis Goldener Regel

$$P(E) \propto |\langle\beta|e\mathbf{x}|\alpha\rangle|^2 \quad (2.41)$$

³Eine obere Hessenberg-Matrix ist eine obere Dreiecksmatrix mit zusätzlich besetzter unterer Nebendiagonale.

berechnet werden. Dabei werden folgende Näherungen gemacht: Das Dipolfeld nähert ein Multipolfeld nur in erster Ordnung, und Fermis Goldene Regel ist Störungsrechnung ebenso nur in erster Ordnung der Wechselwirkung. Die Übergangsrate liefert unser gesuchtes Spektrum und läßt sich schreiben als die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion $S(t)$ [51]

$$P(E) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{\frac{i}{\hbar} E t} dt. \quad (2.42)$$

Dabei wird die Kernwellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ zum Zeitpunkt t , die wir letztendlich mit dem Arnoldi-Verfahren (siehe Unterabsch. 2.2.2) gewonnen haben, mit dem Anfangszustand $\psi_0(\mathbf{x})$ multipliziert (Franck-Condon-Näherung)

$$S(t) = \langle \psi_0(\mathbf{X}) | \psi(\mathbf{X}, t) \rangle = \langle \psi_0(\mathbf{X}) | e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \psi_0(\mathbf{X}) \rangle, \quad (2.43)$$

wobei \mathbf{X} die Kernkoordinaten sind. Eigentlich ist der Gesamtzustand eines Moleküls eine Kombination aus Kern- und elektronischer Wellenfunktion $\psi(\mathbf{X})$ und $\phi(\mathbf{X}, \mathbf{x})$, diese können aber nach der Born-Oppenheimer-Näherung voneinander gemäß

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = \psi(\mathbf{X}) \phi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \quad (2.44)$$

separiert werden, weil sich die Elektronen (sie viel leichter sind als die Nukleonen) praktisch instantan dem Kernfeld anpassen.

Ist der Hamilton-Operator symmetrisch ($H = H^{\dagger*} = H^T$) und die Startwellenfunktion reell ($\psi_0 = \psi_0^*$) kann man H in Gleichung (2.43) aufspalten und die Teile jeweils nach rechts und links wirken lassen

$$\begin{aligned} \langle \psi_0(\mathbf{X}) | e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \psi_0(\mathbf{X}) \rangle &= \langle e^{-\frac{i}{\hbar} H^{\dagger} \frac{t}{2}} \psi_0(\mathbf{X}) | e^{-\frac{i}{\hbar} H \frac{t}{2}} \psi_0(\mathbf{X}) \rangle \\ &= \langle (e^{-\frac{i}{\hbar} H^{\dagger*} \frac{t}{2}} \psi_0^*(\mathbf{X}))^* | e^{-\frac{i}{\hbar} H \frac{t}{2}} \psi_0(\mathbf{X}) \rangle \\ &= \langle \psi_0^*(\mathbf{X}, \frac{t}{2}) | \psi_0(\mathbf{X}, \frac{t}{2}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Um die Autokorrelationsfunktion zur Zeit t zu bestimmen, muß man die Wellenfunktion also nur bis $t/2$ propagieren [52, 53].

Ist der Hamilton-Operator hermitesch (Gl. (2.39)) und die Startwellenfunktion wieder

reell, beweist man durch einsetzen von $t \mapsto -t$ in Relation (2.45), daß

$$S(-t) = S^*(t) \quad (2.46)$$

ist. Da aber H nicht hermitesch ist, wie in Unterabsch. 2.2.2 ausführlich dargelegt, müßte man bei Propagation in negativer Zeitrichtung das Vorzeichen des komplex absorbierenden Potentials umkehren, um eine Absorption zu erhalten. Unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaft aus Gl. (2.46) läßt sich das Spektrum mit einem reellen Integral

$$P(E) = 2\Re\left(\int_0^\infty S(t)e^{\frac{i}{\hbar}Et} dt\right). \quad (2.47)$$

beschreiben. Da $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = 0$ ist, genügt es, solange zu propagieren, bis die Autokorrelation hinreichend klein ist. Die Autokorrelationsfunktion quasi-gebundener Zustände mit langer Lebensdauer strebt nur sehr langsam gegen Null. Daher kann es passieren, daß am Ende einer Propagation $S(T)$ noch nicht Null ist. Dies hat den gleichen Effekt wie eine Multiplikation der korrekten Autokorrelation mit der Heaviside-Funktion $\theta(T - t)$ [54]. In diesem Fall hat man die Möglichkeit $S(T)$ künstlich mit einem Exponentialfaktor $\exp(-t/\tau)$ abzdämpfen. Dies bewirkt zwar eine Verbreiterung der Linien, die man aber in Kauf nehmen kann, da ein experimentelles Spektrum auch durch Effekte wie Rotations- und Stoßverbreiterung eine endliche Breite aufweist.

Setzt man in die Spektralformel (2.47) die Autokorrelation eines zerfallenden Eigenzustandes ψ_i mit dem Energieeigenwert E_i und der Lebensdauer $\tau = 1/\Gamma$

$$\langle \psi_0(\mathbf{X}) | \psi(\mathbf{X}, t) \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}E_i t} e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \quad (2.48)$$

ein, so erhält man durch Integration die Lorentz-Kurve

$$P(E) \approx \frac{\Gamma/2}{\Gamma^2/4 + (E_i - E)^2/\hbar^2}, \quad (2.49)$$

die ihr halbes Maximum an den Stellen $E_i \pm \hbar\Gamma/2$ erreicht, wo die Kurve somit eine Breite

$$\Delta E = \hbar\Gamma = \hbar/\tau \quad (2.50)$$

hat.

Um das Spektrum mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion zu berechnen, ist die Kenntnis der Kernwellenfunktion $\psi_0(\mathbf{X})$ zum Zeitpunkt Null vonnöten. Da sich das Molekül bei uns zu Beginn der Propagation mit der größten Wahrscheinlichkeit im Grundzustand befindet, ist es möglich, die Frequenzen der Kernschwingungen in harmonischer Näherung zu berechnen und dann $\psi_0(\mathbf{X})$ als Produkt geeigneter skaliertes Gaußfunktionen darzustellen. Will man jedoch genau sein, so muß man die anharmonische Potentialfläche des elektronischen Ausgangszustandes und zu ihr den Grundzustand berechnen, den man dann als Startwellenpaket benutzt. (In dem Fall der vorliegenden Arbeit ist dies die Potentialfläche des Vinylidenanions.) Es erweist sich als günstig z. B. ein Gaußpaket in imaginärer Zeit $t \mapsto -it$ zu propagieren [55]

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-\frac{1}{\hbar}Ht}\psi_0(\mathbf{x}). \quad (2.51)$$

Je größer der Energieeigenwert ist, der zu dem entsprechenden Eigenvektor gehört, um so schneller geht die Exponentialfunktion gegen Null. Der Grundzustand, d. h. der Zustand mit der niedrigsten Energie, fällt am langsamsten. Man kann ihn wieder normieren und damit die Propagation beginnen.

2.4 Filterdiagonalisierung

Ist man an den Eigenenergien eines Hamilton-Operators interessiert, so kann man entweder im zeitabhängigen oder zeitunabhängigen Bild arbeiten. Im zeitunabhängigen Bild liefert die Diagonalisierung des Operators die gewünschten Werte. Der zeitabhängige Ansatz leidet aber u. U. unter rechenaufwendigen, langen Propagationszeiten. Zeitabhängige Techniken wurden mit einer Variante der Filterdiagonalisierungsmethode konkurrenzfähig, die erstmals 1990 von Neuhauser [56, 57, 58] vorgeschlagen wurde. Dabei handelt es sich um ein allgemeines Verfahren, um Frequenzen aus einem gegebenen Signal zu extrahieren.

Für eine gegebene Hamiltonfunktion H betrachtet man ein gegebenes Energiefenster $E_{min} < E < E_{max}$, in dem man Spektrallinien erwartet. Dieses Fenster kann viel kleiner als das gesamte Spektrum der Hamiltonfunktion sein, da man die Filterdiagonalisierung beliebig oft für verschobene Fenster wiederholen kann, um so letztendlich den ganzen Bereich abzudecken. Dies ist ohne weiteres möglich, weil die Kosten für den Prozess gering sind. Mit einer Kurzzeitwellenpaketpropagation, etwa bis zur Zeit T , berechnet man Zustände, um ein neuen, kleineren Basissatz zu konstruieren. Dieser neue Basissatz soll den ganzen

Raum aufspannen, der auch von den Eigenzuständen des Hamilton-Operators in dem interessierenden Energiefenster aufgespannt wird. Dabei werden Beiträge von weit entfernt liegenden Eigenzuständen durch Dämpfung entfernt. Ein Beispiel für eine solche Dämpfung wurde schon in Gl. (2.51) gegeben. Man beachte, daß die verschiedenen Filterzustände in der neuen Basis noch mischen, da sie nicht orthogonal sind. Beiträge von eng beieinander liegenden Zuständen werden eliminiert, indem die kleinere Hamiltonmatrix diagonalisiert wird. Deren Eigenwerte ergeben das gewünschte Spektrum in dem Energiefenster.

Zuerst sucht man zufällig einen Anfangszustand $|\psi_0\rangle$ aus und berechnet z. B. mit dem in Absch. 2.2 vorgestellten Propagationsverfahren

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_0\rangle. \quad (2.52)$$

(Die Ortskoordinaten \mathbf{X} werden in diesem Abschnitt weggelassen, da sie hier keine Rolle spielen.) Dabei muß länger propagiert werden, als das Inverse der kleinsten Energiedifferenz zwischen benachbarten Zuständen. Wie in Absch. 2.3 beschrieben, kann man jetzt das Spektrum berechnen, indem man die Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion $S(t) = \langle\psi_0|\psi(t)\rangle$ durchführt. Dies soll aber hier gerade nicht getan werden, da man viel zu kurz propagiert, um eine hinreichend gute Auflösung zu erhalten, und da die Eigenwerte der Hamiltonfunktion große Imaginärteile haben könnten, die u. U. keinen Beitrag zum propagierten Wellenpaket haben. Nun erfolgt die eigentliche Filterung dadurch, daß eine geeignete Filterfunktion $f(t)$ auf die zeitentwickelte Wellenfunktion angewendet und das Produkt fouriertransformiert wird

$$|\psi_\nu\rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt f(t) e^{\frac{i}{\hbar}E_\nu t} |\psi(t)\rangle. \quad (2.53)$$

Die E_1, \dots, E_N liegen äquidistant verteilt im zu untersuchenden Energiefenster, und die Filterfunktion soll so beschaffen sein, daß sie hinreichend schnell abfällt, je mehr man sich von E_ν entfernt. Der Klarheit halber wird nun die Filterfunktion gleich einer Stufenfunktion

$$f(t) = \theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.54)$$

gesetzt, um sie später wieder in die Gleichungen einzufügen [59].

Die $|\psi_\nu\rangle$ können nun als Basissatz benutzt werden und die lokale Hamiltonfunktion

kann nun im gewünschten Energiebereich diagonalisiert werden. Statt dessen soll aber hier der Zeitentwicklungsoperator $U(\tau) = \exp(-iH\tau/\hbar)$ zur Zeit τ diagonalisiert werden. Da man den Real- und Imaginärteil der Diagonalelemente getrennt berechnen kann, erhält man im Gegensatz zur Autokorrelationsmethode die Lebensdauern der Zustände direkt, statt durch Abmessung der Linienbreite. Ein zeitentwickeltes Matrixelement $U(E_\mu, E_\nu) = \langle \psi_\mu | U(\tau) | \psi_\nu \rangle$ ist demnach gegeben durch [59]

$$\begin{aligned}
U(E_\mu, E_\nu) &= \frac{1}{T} \int_0^T dt' e^{-\frac{i}{\hbar} E_\mu t'} \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{-\frac{i}{\hbar} E_\nu t} (\psi_0(t') | e^{-\frac{i}{\hbar} H(t+t'+\tau)} | \psi_0(t)) \\
&= \frac{1}{T^2} \int_0^T dt' e^{-\frac{i}{\hbar} E_\mu t'} \int_0^T dt e^{-\frac{i}{\hbar} E_\nu t} S(t+t'+\tau) \\
&= \frac{1}{2T^2} \int_0^{2T} dt_+ S(t_+ + \tau) \int_{-\Delta}^{\Delta} dt_- e^{\frac{i}{\hbar} (E_+ t_+ + E_- t_-)} \\
&= \frac{\hbar}{T^2 E_-} \int_0^{2T} dt_+ \sin(E_- \Delta / \hbar) e^{\frac{i}{\hbar} E_+ t_+} S(t_+ + \tau). \tag{2.55}
\end{aligned}$$

Die verwendeten Substitutionen $t_\pm = t \pm t'$, $E_\pm = (E_\nu \pm E_\mu)/2$ und $\Delta = T - |t - t'|$ dienen dazu, das 2D-Fourierintegral in ein eindimensionales umzuwandeln. Es muß ange-merkt werden, daß das verwendete Bra im Sinne des c-Produkts (Gl. (2.40)) zu verstehen ist, weil sonst die Reduktion der Dimensionalität nicht funktionieren würde und man außerdem $\langle \psi_0 | \exp(-iH(t - t' + \tau)/\hbar) | \psi_0 \rangle$ berechnen müßte, was einer Propagation in die Vergangenheit gleichkäme. Man bemerkt, daß man unter den Voraussetzungen von Gl. (2.45) sogar nur bis zur halben Zeit propagieren muß.

In allgemeiner Matrixschreibweise stellt sich das Problem in Form einer verallgemeinerten Eigenwertgleichung [60]. Ausgehend von den zeitabhängigen fouriertransformierten Zuständen in Gl. (2.53) soll die Lösung dieses nun mit einer beliebigen Filterfunktion aus-gestatteten Problems gezeigt werden.

Die Eigenfunktionen des Energiebereichs $|\varphi_\mu\rangle$ lassen sich nähern, indem man sie in der Basis der $|\psi_\nu\rangle$ entwickelt

$$|\tilde{\varphi}_\mu\rangle = \sum_{\nu=1}^N B_{\nu\mu} |\psi_\nu\rangle, \tag{2.56}$$

wobei N die geschätzte Anzahl der Energieeigenwerte im Fenster und B eine Koeffizien-

tenmatrix ist. Aus der Forderung, daß die Energien

$$\tilde{\varepsilon}_\mu = \frac{(\tilde{\varphi}_\mu(t)|H|\tilde{\varphi}_\mu(t))}{(\tilde{\varphi}_\mu(t)|\tilde{\varphi}_\mu(t))} \quad (2.57)$$

minimal werden sollen [60], ergibt sich ein verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$H^{(1)}B = H^{(0)}B\tilde{\varepsilon}, \quad (2.58)$$

mit $\tilde{\varepsilon} = \text{diag}(\tilde{\varepsilon}_1, \dots, \tilde{\varepsilon}_M)$. M ist die tatsächliche Anzahl der Eigenvektoren $|\varphi_\mu\rangle$, die den betrachteten Energiebereich aufspannen. Die Zahlen $\tilde{\varepsilon}_1, \dots, \tilde{\varepsilon}_M$ sind die gedachten Näherungen zu den numerisch exakten Energien $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_M$ von H . Die Elemente von $H^{(n)}$ sind mit den Krylovvektoren aus Gl. (2.28) eng verwandt

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{(n)} &= (\psi_\mu|H^n|\psi_\nu) \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T dt' f(t') e^{-\frac{i}{\hbar} E_\mu t'} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_\nu t} (\psi_0(t')|H^n|\psi_0(t)) \end{aligned} \quad (2.59)$$

und sie ergeben sich aus der Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion in Gl. (2.55) mit dem Unterschied, daß nun noch die beliebige Filterfunktion $f(t)$ mitgenommen wurde.

Zuerst diagonalisiert man die Überlappmatrix $H^{(0)}$, um lineare Abhängigkeiten zu beseitigen

$$H^{(0)} = U\Lambda U^T, \quad (2.60)$$

wobei $U \in \mathbb{C}^{N \times N}$ der Diagonalisator und $\Lambda \in \mathbb{C}^{N \times N}$ die Diagonalmatrix der Eigenwerte ist. Dann ordnet man die Eigenwerte nach ihrer Größe. λ_1 sei der Größte. Anschließend werden alle Spalten von U und Λ gestrichen, deren korrespondierende Eigenwerte kleiner als eine gewisse Grenze $\eta\lambda_1$ sind. Daraus ergeben sich die reduzierten Matrizen $\bar{U} \in \mathbb{C}^{N \times M}$ und $\bar{\Lambda} \in \mathbb{C}^{N \times N}$.

Dann wird das verallgemeinerte Eigenwertproblem (Gl. (2.58)) in ein gewöhnliches transformiert, indem die reduzierten Matrizen

$$\bar{H}^{(n)} = \bar{\Lambda}^{-1/2} \bar{U}^T H^{(n)} \bar{U} \bar{\Lambda}^{-1/2} \quad (2.61)$$

eingesetzt werden und Gl. (2.58) von links mit $\bar{\Lambda}^{-1/2} \bar{U}^T$ multipliziert wird. So ergibt sich

ein gewöhnlichen Eigenwertproblem

$$\bar{H}^{(1)}\bar{V} = \bar{V}\bar{\varepsilon}, \quad (2.62)$$

wobei die orthogonale $M \times M$ -Matrix \bar{V} mit B durch

$$B = \bar{U}\bar{\Lambda}^{-1/2}\bar{V} \quad (2.63)$$

in Beziehung steht. Da \bar{U} , $\bar{\Lambda}$ und \bar{V} reell sind, ist auch B reell. Gl. (2.62) enthält die gesuchten Eigenwerte $\bar{\varepsilon}$.

2.5 Die Methode der spektralen Quantisierung

Hat man nun *via* Fourier-Transformation der Autokorrelation (Absch. 2.3) ein Spektrum und durch Filterdiagonalisierung (Absch. 2.4) die genaue Lage der zugrunde liegenden Energieniveaus bestimmt, so ist es interessant die Wellenfunktionen der einzelnen Linien genauer zu betrachten. Man kann sich z. B. die Lebensdauern bestimmter Linien plausibel machen, wenn etwa ein Zustand in einem Zwischenminimum lokalisiert ist oder es schon eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Bereich des Potentials gibt, der für eine bestimmte Geometrie des Moleküls steht. Andererseits ist es möglich, anhand der Wellenfunktion eine Verwandtschaft des Potentials mit dem des harmonischen Oszillators oder des Potentialkastens auszumachen, also den umgekehrten Weg zu beschreiten.

Diese Aufgabe erledigt die Methode der spektralen Quantisierung [61, 62, 63]. Dabei wird die Wellenfunktion $\psi_\nu(\mathbf{x})$ einer bestimmten Linie ω_ν mittels Fourier-Transformation aus der zeitabhängigen Wellenfunktion $\phi(\mathbf{x}, t)$ herausprojiziert. Man muß also zweimal propagieren. Einmal, um die Energieeigenwerte an sich zu bestimmen – dies geschieht in der vorliegenden Arbeit durch die in Absch. 2.4 beschriebene Filterdiagonalisierung – und das zweite Mal, um die spektrale Quantisierung mit der gewünschten Energie durchzuführen.

Hier soll das Problem zunächst allgemein betrachtet werden, bevor man eine Einschränkung vornimmt, die später Anwendung findet. Sei die Frequenz ω_ν eine komplexe Zahl

$$\omega_\nu = \alpha_\nu + i\gamma_\nu. \quad (2.64)$$

Die Projektion der Eigenfunktion $\psi_\nu(\mathbf{x})$ aus der zeitabhängigen Wellenfunktion $\phi(\mathbf{x}, t)$

läuft über eine Fourier-Transformation

$$\psi_\nu^T(\mathbf{x}) = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \phi(\mathbf{x}, t) e^{i\omega_\nu t} dt, \quad (2.65)$$

in die man die Entwicklung $\phi(\mathbf{x}, t)$ in seinen Eigenvektoren einsetzt

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \sum_j c_j \psi_j(\mathbf{x}) e^{-i\omega_j t}. \quad (2.66)$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} \psi_\nu^T(\mathbf{x}) &= \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sum_j c_j \psi_j(\mathbf{x}) e^{-i\omega_j t} e^{i\omega_\nu t} dt \\ &= \frac{1}{2T} c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) \int_{-T}^T dt + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \frac{1}{2T} \int_{-T}^T e^{-i(\omega_j - \omega_\nu)t} dt \\ &= c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \frac{e^{-i(\omega_j - \omega_\nu)T} - e^{i(\omega_j - \omega_\nu)T}}{-2i(\omega_j - \omega_\nu)T} \\ &= c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \frac{\sin(\Delta\omega_j T)}{\Delta\omega_j T} \\ &\equiv c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \operatorname{sinc}(\Delta\omega_j T), \end{aligned} \quad (2.67)$$

wobei $\Delta\omega_j = \omega_j - \omega_\nu$ ist und über die letzte Identität die sinc-Funktion $\operatorname{sinc}(z) = \sin(z)/z$ definiert ist. Es gilt:

Bemerkung 1 *Wann immer ein imaginärer Anteil in der Frequenz auftritt, bricht das Verfahren der spektralen Quantisierung zusammen, da keine Konvergenz eintritt.*

Dies soll an dieser Stelle näher begründet werden, indem die Konvergenzeigenschaften der sinc-Funktion genauer untersucht werden.

Fall 1 und 2 Der allgemeinste Fall ist, wenn beide Frequenzen sowohl einen Real- als auch einen Imaginärteil haben ($\omega_\nu = \alpha_\nu + i\gamma_\nu$ und $\omega_j = \alpha_j + i\gamma_j$). Diese Funktion ist für $T \rightarrow \infty$ divergent, wie in Abb. 2.2 zu erkennen ist. Abgebildet sind die Funktionen

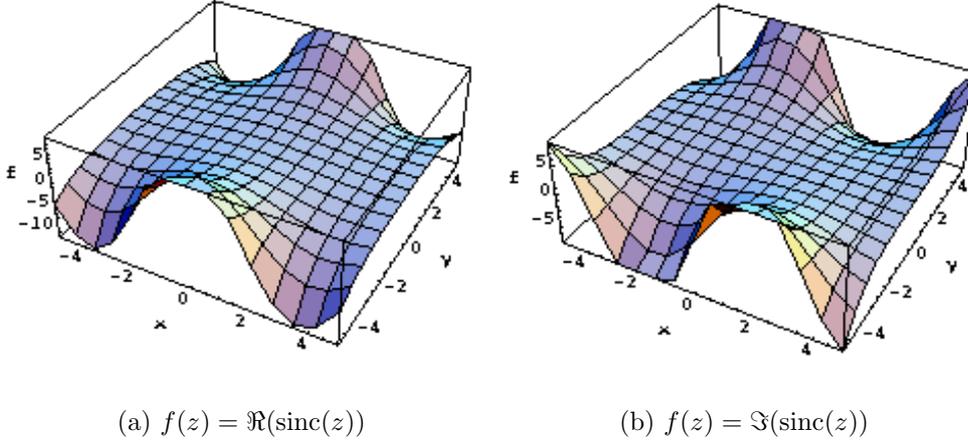


Abbildung 2.2: Der Real- und der Imaginärteil der Funktion $f(z) = \sin(z)/z \equiv \text{sinc}(z)$, wobei $z = x + iy$ ist. Es gilt $\lim_{y \rightarrow \pm\infty} f(z) = \pm\infty$. Die Funktion erweist sich bei Erweiterung des Koordinatenraums als divergent.

$$f(z) = \Re(\text{sinc}(z)) \quad \text{und} \quad (2.68a)$$

$$f(z) = \Im(\text{sinc}(z)), \quad (2.68b)$$

wobei $z = x + iy$ ist. Dabei steckt T sowohl in x als auch in y . Wie man sieht, gibt es nur Probleme für y , d. h. sobald $\Delta\omega_j$ einen Imaginärteil hat, divergiert die Funktion $\text{sinc}(\Delta\omega_j T)$.

Ist nun lediglich eine der Frequenzen voll komplex ($\omega_j = \alpha_j + i\gamma_j$) und die andere reell ($\omega_\nu = \alpha_\nu$) führt der selben Formalismus auf

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_\nu^T(\mathbf{x}) &= c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) \frac{\sinh(\gamma_\nu T)}{\gamma_\nu T} + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \frac{\sinh((\gamma_j - i\Delta\alpha_j)T)}{(\gamma_j - i\Delta\alpha_j)T} \\ &= c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) \frac{\sinh(\gamma_\nu T)}{\gamma_\nu T} + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \frac{\sinh(\tilde{\omega}_j T)}{\tilde{\omega}_j T}, \end{aligned} \quad (2.69)$$

wobei $\tilde{\omega}_j = \gamma_j - i\Delta\alpha_j$ ist. Auch diese Funktion ist für große T divergent und liefert für kleine T das selbe Ergebnis wie in Fall 1. Daher ist das Verfahren der spektralen Quantisierung nur dann effektiv, wenn der Imaginärteil der Eigenfrequenzen vernachlässigbar klein ist. Dies ist bei einem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator, wie er für ein absorbierendes Potential, das hier benötigt wird, nicht unbedingt gegeben.

Fall 3 ($\omega_\nu = \alpha_\nu$ und $\omega_j = \alpha_j$) Die Funktion ist nur dann konvergent, wenn $\Delta\gamma_j = 0$ ist, d. h. wenn die berechneten Eigenfrequenzen rein reell sind. Es ist dann nämlich

$$\tilde{\psi}_\nu^T(\mathbf{x}) = c_\nu \psi_\nu(\mathbf{x}) + \sum_{j \neq \nu} c_j \psi_j(\mathbf{x}) \operatorname{sinc}(\Delta\alpha_j T). \quad (2.70)$$

Für unendlich lange Propagationszeit gilt

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \operatorname{sinc}(\Delta\omega_j T) = 0. \quad (2.71)$$

Je länger man das Wellenpaket propagiert und je größer der energetische Abstand von α_j und α_ν ist, umso besser konvergiert die Funktion gegen $\psi_\nu(\mathbf{x})$.

2.6 Interpolation mehrdimensionaler Daten

Da in dieser Arbeit ein System mit insgesamt fünf Freiheitsgraden beschrieben werden soll, ist die *ab initio* Berechnung einer Potentialhyperfläche mit einigem Aufwand verbunden. Um teure Rechenzeit zu sparen, berechnet man daher nur so viele Punkte *ab initio*, wie es nötig ist, um die Fläche in ihren Details darzustellen. Andererseits möchte man aber ein möglichst dichtes Gitter um, wie in Unterabsch. 2.2.2 dargelegt wurde, auch hohe Impulse adäquat darstellen zu können. Ein Kompromiß bietet daher die Interpolation der *ab initio*-Daten.

Da es sich um ein mehrdimensionales Gitter handelt, muß iterativ vorgegangen werden. Als Beispiel betrachtet man dazu ein dreidimensionales $l \times m \times n$ - Gitter, dessen Gitterpunkte äquidistant verteilt sind. Auf diesem Gitter gibt es nun willkürlich verteilte Datenpunkte, die interpoliert werden sollen. Dabei werden zuerst m und n festgehalten und die Funktion nur als Funktion von l mit m und n als Parametern betrachtet. Diese läßt sich z. B. mit kubischen Splines mit der knotenfreien Randbedingung [64] interpolieren, so daß man nun neue Datenpunkte hat, die bereits auf den Gitterlinien der l -Koordinate liegen. Die Prozedur wird nun für alle möglichen Kombinationen von m und n wiederholt. Die kubischen Splines mit der speziellen Randbedingung erlauben es, auch über den Rand des Gitters hinaus zu interpolieren. Anschließend hält man l und n fest und interpoliert die Funktion in Abhängigkeit von m . Daraus ergeben sich wiederum neue Datenpunkte, die bereits auf den l - und m -Gitterlinien liegen usw.. Damit ist der Wert der Funktion an

einem Gitterpunkt von *allen* Gitterpunkten abhängig, so daß das Verfahren sehr aufwendig wäre, könnte man nicht gewisse Splines mehrfach auswerten, ohne sie jeweils neu zu berechnen.⁴

2.7 Lokal harmonische Näherung und Reaktionspfad

Carrington *et al.* [25] waren die ersten, die für das System Vinyliden-Acetylen ein einfaches eindimensionales Reaktionspfadmodell vorstellten. In der Arbeit von Schork und Köppel [66] wurde der Reaktionspfad der betrachteten Umlagerungsreaktion *ab initio* berechnet. Diese *ab initio* Rechnung wurde in den Koordinaten (θ_1, θ_2, R) , die bereits in Abb. 2.1 vorgestellt wurden, durchgeführt. Dabei wurde der Winkel θ_1 festgehalten und die anderen Koordinaten solange variiert, bis die Energie des Systems minimal war. θ_1 überspannte dabei einen Bereich von 35° bis 180° und wurde in Schritten von 5° verändert. Anschließend wurde wieder zu dem anderen Koordinatensatz übergegangen.

Um ein eindimensionales Potentialmodell aus den mehrdimensionalen Daten zu extrahieren ist die Berechnung eines massegewichteten Reaktionspfadparameters s notwendig. Dazu wird das Potential entlang des Reaktionspfades so transformiert, daß es durch s parametrisiert werden kann. Mit den reduzierten Massen aus Gl. (2.15) werden die Ortskoordinaten der Satellitenatome \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 gewichtet. Dies schließt den Fall ein, daß die Atome C und D unterschiedliche Massen haben können, was durch partielles Deuterieren erreicht werden kann. Man beginnt mit dem Operator der kinetischen Energie

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} G_{ij} \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j}, \quad (2.72)$$

der zunächst diagonalisiert wird

$$G = U^T D U, \quad (2.73)$$

wobei G die inverse Massematrix ist. Anschließend werden die Koordinaten transformiert und mit den Diagonaltermen D_{ii} skaliert

$$X' = D^{-1/2} U X. \quad (2.74)$$

⁴Nach unserem Wissen, ist es eine ungeklärte Frage, ob diese Funktion auch von der Reihenfolge der Variablen abhängt, für die man interpoliert [65].

Es ergibt sich

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial X_i'^2}. \quad (2.75)$$

Eigentlich muß die Diagonalisierung von T an jedem Punkt des Reaktionspfades durchgeführt werden, weil G von X_i abhängt. Der Aufwand ist aber nicht zu groß, weil der Hamilton-Operator aus Gl. (2.24) nur in den Koordinaten θ_s und θ_r nicht diagonal ist (ihre Ableitungen mischen).

Die Reaktionskoordinate ergibt sich schließlich aus dem Kurvenintegral entlang des Reaktionspfades

$$s(u) = \int_0^u \sqrt{\sum_i \left| \frac{dX_i'(u')}{du'} \right|^2} du', \quad (2.76)$$

der zusätzlich interpoliert wird. Da nun der Reaktionspfad auf einem hinreichend dichten Gitter mit den Gitterpunkten u_k gegeben ist, kann man $s(u_k)$ durch numerische Integration bestimmen, indem man die Ableitung dX_i'/du' durch den Differenzenquotienten approximiert

$$\tilde{s}(u_k) = \sum_{j=0}^{k-1} \sqrt{\sum_i \left| \frac{X_i'(u_{j+1}) - X_i'(u_j)}{u_{j+1} - u_j} \right|^2} (u_{j+1} - u_j) \quad (2.77)$$

$$= \sum_{j=0}^{k-1} \sqrt{\sum_i \left| X_i'(u_{j+1}) - X_i'(u_j) \right|^2}. \quad (2.78)$$

Das Reaktionspfadpotential läßt sich noch wesentlich verbessern, indem die Wirkung der einzelnen Freiheitsgrade in der Umgebung des Pfades berücksichtigt wird. In erster Näherung kann man die Potentialverläufe dort als harmonisch betrachten. Die harmonische Näherung basiert auf einer Taylor-Entwicklung des Potentials $V(\theta_r, \theta_s, R)$ bis zur zweiten Ordnung. Dabei sind θ_r Parameter und θ_s und R die Variablen, die bereits in Gl. (2.23)

eingeführt wurden. Die Entwicklung um den Punkt $(\theta_r^0, \theta_s^0, R^0)$ hat dann folgende Gestalt

$$\begin{aligned} \tilde{V}(\theta_s, R) = & V(\theta_s^0, R^0) \\ & + \frac{\partial V(\theta_s^0, R^0)}{\partial \theta_s} (\theta_s - \theta_s^0) + \frac{\partial V(\theta_s^0, R^0)}{\partial R} (R - R^0) \\ & + \frac{\partial^2 V(\theta_s^0, R^0)}{\partial \theta_s^2} \frac{(\theta_s - \theta_s^0)^2}{2} + \frac{\partial^2 V(\theta_s^0, R^0)}{\partial R^2} \frac{(R - R^0)^2}{2} \\ & + \frac{\partial^2 V(\theta_s^0, R^0)}{\partial \theta_s \partial R} (\theta_s - \theta_s^0)(R - R^0). \end{aligned} \quad (2.79)$$

Der Entwicklungspunkt ist immer ein Punkt auf dem Reaktionspfad $V(s)$, wobei s der erwähnte Reaktionspfadparameter ist. θ_r ist deshalb Parameter, weil dies der oben beschriebenen Berechnung des Reaktionspfades entspricht und θ_r ungefähr in die Richtung dieses Pfades zeigt. Die Ableitungen werden in der Implementierung durch Differenzenquotienten repräsentiert.

Jedem der Freiheitsgrade kann eine Nullpunktsenergie, die der Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators entspricht, zugeordnet werden. Da sich aber die energetische Umgebung entlang des Pfades stetig verändert, wird Energie frei, wenn sich die Parabel öffnet, d. h. wenn die „Umgebung“ flacher wird. Analog dazu wird Energie aufgenommen, wenn sich die Parabel staucht. Dieser Vorgang geschieht gleichzeitig und unabhängig für jeden Freiheitsgrad. Der jeweilige Betrag ist von der Energie entlang des Pfades an jedem Ort dazu zu addieren oder abzuziehen. Um das Verfahren zu vereinfachen, kann man nur den Ausgangspunkt der Isomerisierung, das Vinylidenminimum, und den globalen Übergangszustand bei s_{trans} betrachten und die energetische Differenz der Nullpunktskorrekturen ΔV bilden. In diesen beiden Zuständen soll die Nullpunktskorrektur bekannt sein, den Verlauf dazwischen approximiert man wiederum harmonisch

$$\tilde{V}(s) = V(s) + \Delta V \left(\frac{s}{s_{trans}} \right)^2, \quad (2.80)$$

wobei

$$\Delta V = \sum_{i \in M} \Delta V_{\nu_i} \quad (2.81)$$

die Summe der einzubringenden Nullpunktskorrekturen und M die Menge der gewünschten Freiheitsgrade ν_i ist. Auch andere Näherungen sind denkbar, etwa ein Polynom dritten Grades, um ein Zwischenminimum zu simulieren. Schork probierte es mit $V(s) = 1/2(1 -$

$\cos(\pi s)$) [66], was eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den verfügbaren *ab initio* Daten ergab.

Die in Kap. 5 präsentierte 3D-Rechnung verwendete ein Potential, das aus dem vollen 3D-Potential gemäß Gl. (2.79) gewonnen wurde. Die verschiedenen Schwingungsmoden von Vinyliden werden in Kap. 3 näher erläutert.

Kapitel 3

Ab initio Analyse der stationären Punkte

Um die Wirkung der verschiedenen Freiheitsgrade von Vinyliden in einer eindimensionalen Rechnung adäquat zu berücksichtigen, wird das Reaktionspfadpotential mit Nullpunktskorrekturen versehen, deren theoretischer Hintergrund bereits in Absch. 2.7 besprochen wurde. Um diese zu berechnen, muß man die Schwingungsfrequenzen des Moleküls kennen, die in diesem Kapitel berechnet werden.

Verwendet wurde bei den Berechnungen die CCSD(T, Full)-Methode, d. h. eine Coupled-Cluster-Methode mit exakter Behandlung von Einfach- und Zweifachanregungen, sowie störungstheoretischer Behandlung der Dreifachanregungen (T) und Korrelation aller Elektronen (Full) [67, 68, 69]. Als Basissatz diente der cc-pVTZ-Satz (*correlation consistent polarised valence triple zeta*) von Dunning [70], als Programmpaket Gaussian94 [71].

Die von Schork [66] berechneten Frequenzen wurden für H_2C_2 bestätigt und durch die der partiell und doppelt deuterierten Isotopomere ergänzt. Betrachtet man zweidimensionale Schnitte durch die von ihm *ab initio* berechnete Potentialhyperfläche, besitzt sie „Hügel“ und „Mulden“. Diesen Extremwerten lassen sich Koordinaten zuordnen, die in Tab. 3.1 aufgeführt sind und die als stationäre Punkte bezeichnet werden. Die Werte sind in den in Abb. 2.1 eingeführten Satellitenkoordinaten gegeben. Den so durch Optimierung entstandenen Koordinaten entsprechen Molekülgeometrien, die in Abb. 3.1 visualisiert sind. Man erkennt, wie das Wasserstoffatom von einem C-Atom zum anderen wandert.

Vinyliden schwingt in folgenden Moden, die in Abb. 3.2 graphisch dargestellt sind:

Stat. Punkt	r_{CC} [Å]	r_1 [Å]	r_2 [Å]	θ_1 °	θ_2 °
Vinyliden	1.301	1.515	1.515	38.176°	-38.176°
ÜZ II	1.278	1.216	1.674	67.153°	-14.603°
Minimum II	1.267	1.112	1.695	80.474°	-5.970°
ÜZ	1.255	1.128	1.695	99.540°	-1.054°
Acetylen	1.206	1.662	1.662	180.00°	0.0°

Tabelle 3.1: Die Geometrien der stationären Punkte der Vinyliden-Acetylen Umlagerungsreaktion in Satellitenkoordinaten. Für diese Koordinatensätze wurden jeweils die Schwingungsfrequenzen berechnet, die in Tab. 3.2 aufgeführt sind. Die zu diesem Koordinaten gehörigen Isomere sind in den Abb. 3.1 abgebildet.

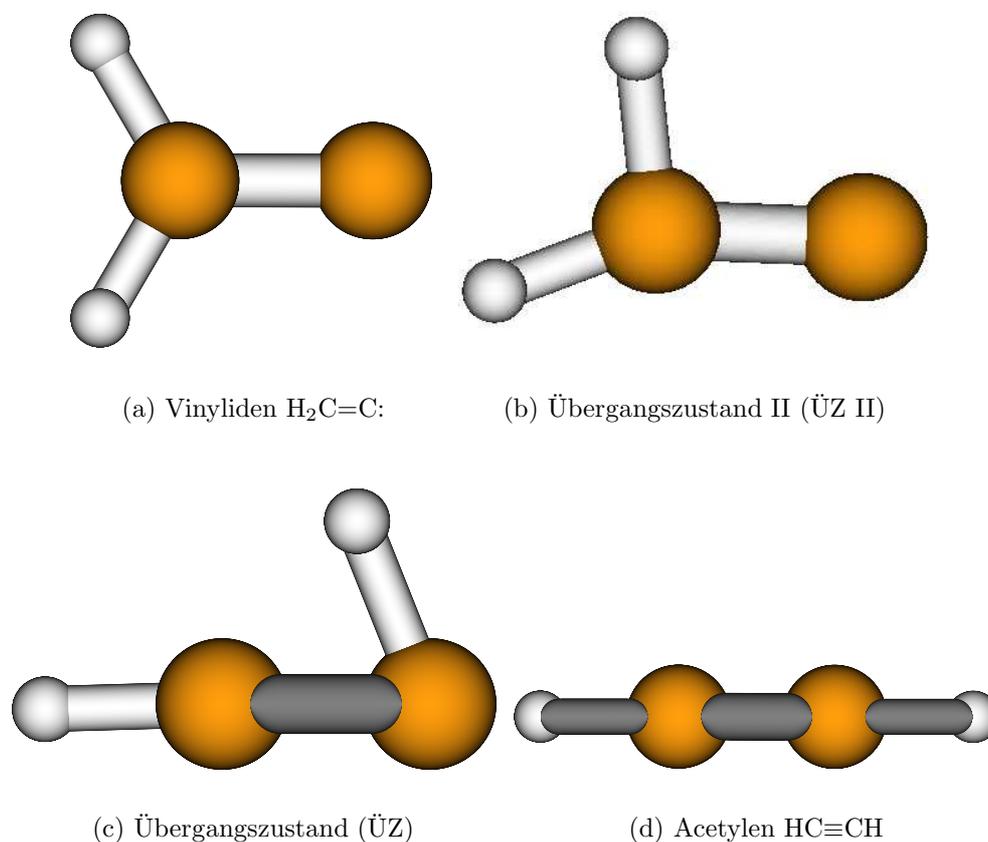


Abbildung 3.1: Die Geometrien der Vinyliden-Acetylen Umlagerungsreaktion, die durch Optimierung der Energie auf der Potentialhyperfläche gewonnen wurden. Die entsprechenden Koordinaten finden sich in Tab. 3.1. Die Umlagerung findet entlang der asymmetrischen CH-Biegeschwingung statt. Die Abb. des Minimums II ist dem Übergangszustand sehr ähnlich. Das Wasserstoffatom liegt nur etwas weiter links.

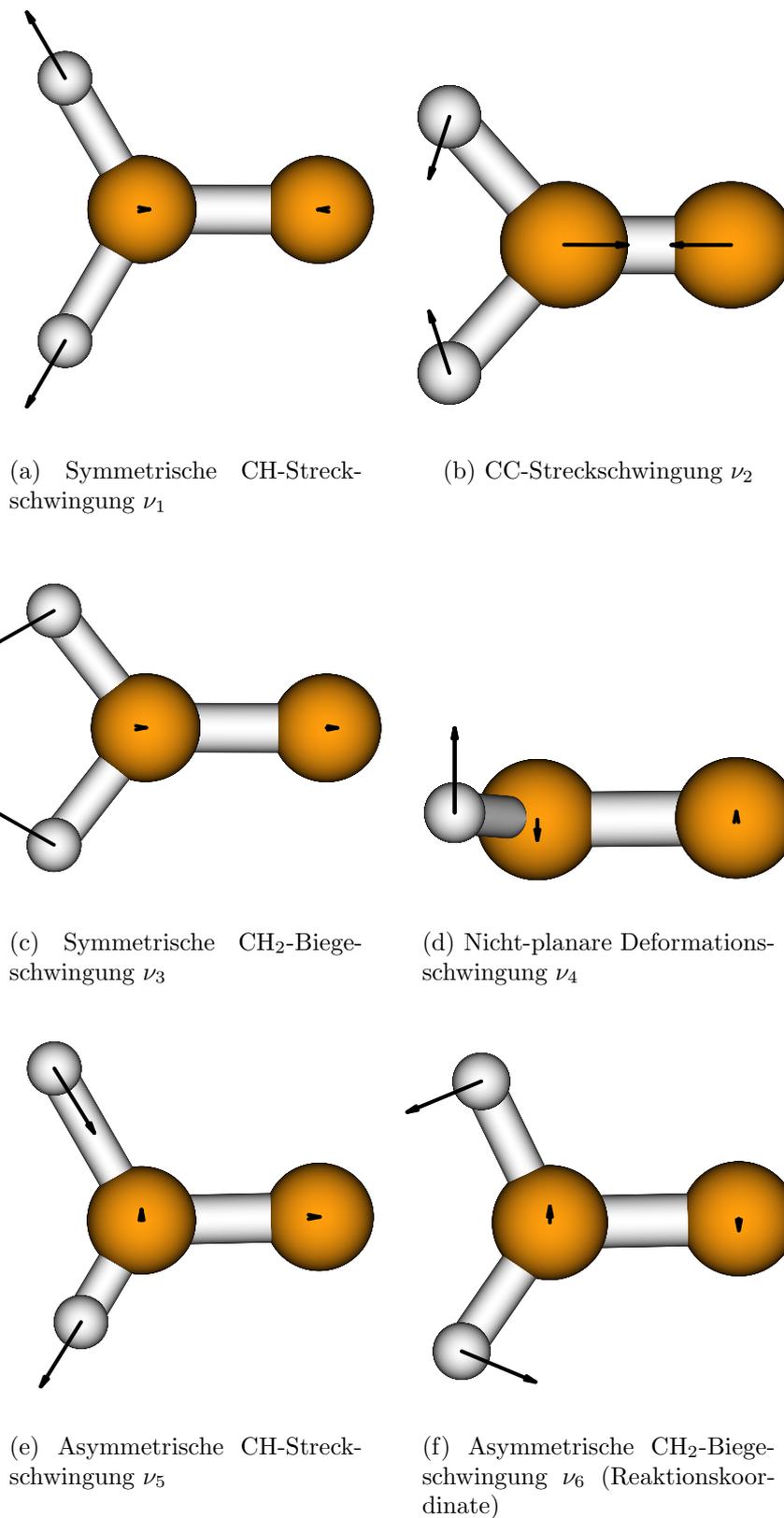


Abbildung 3.2: Die Schwingungsmoden Vinylidens, deren Frequenzen für gewisse Geometrien in Tab. 3.2 aufgeführt sind.

- in der symmetrischen CH-Streckschwingung ν_1
- in der CC-Streckschwingung ν_2
- in der symmetrischen CH₂-Biegeschwingung ν_3
- in der nicht-planaren Deformationsschwingung ν_4
- in der asymmetrischen CH-Streckschwingung ν_5 und
- in der asymmetrischen CH₂-Biegeschwingung ν_6 ,

die auch gleichzeitig die Reaktionskoordinate für unseren Reaktionspfadformalismus darstellt.

Abb. 3.1(b) verdeutlicht gut, was unter der asymmetrischen CH-Biegeschwingung zu verstehen ist. Das untere Wasserstoffatom verharrt fast auf der Stelle, während das obere in der Ebene eine Drehung in Richtung des anderen Kohlenstoffatoms durchführt. Daher bezeichnet man diese Schwingungsmode auch als Reaktionsmode, weil sie in Richtung der Isomerisierung liegt. Chemisch gesprochen bricht die Bindung zum ersten C-Atom auf und es entsteht eine neue zum anderen C-Atom. In dem globalen Übergangszustand 3.1(c) befindet sich das wandernde H-Atom fast in der Mitte und es ist schwierig, ihm eine chemische Bindung zu einem der Kohlenstoffatome zuzuordnen. Die Abbildung stellt daher nur eine Vorstellungshilfe zur Geometrie des Übergangszustands dar. Die Struktur des Acetylens ist wiederum vollkommen linear.

Die Schwingungsfrequenzen des Moleküls für die stationären Punkte sind in Tab. 3.2 aufgeführt. Betrachtet man die Frequenzen genau, so stellt man fest, daß die Frequenzen „gleicher“ Moden mit steigender Deuterierung abnehmen. Die CC-Mode ist davon, wie erwartet, nicht betroffen. Sie ist relativ konstant, da hier kein Wasserstoffatom involviert ist. Die Abnahme der anderen Frequenzen ist einleuchtend, da sie proportional zu $\sqrt{1/m}$ sind. Man erwartet also eine Abnahme der Frequenzen um den Faktor $1/\sqrt{2}$, was auch ungefähr erfüllt ist, wenn man in Tab. 3.3 die Nullpunktskorrekturen betrachtet. Den Erwartungen entspricht auch, daß die Frequenzen des halb deuterierten Isotopomers zwischen der nicht und der voll deuterierten Spezies rangieren. Vergleicht man die Abweichungen der exakt berechneten Nullpunktskorrekturen von den Abschätzungen genauer, so findet man, daß die Korrektur, die einer 4D-Rechnung entsprechen soll, mit 0.107 kcal/mol am stärksten abweicht, während die anderen beiden Abweichungen von der Ordnung 0.01 kcal/mol sind.

H ₂ C ₂		Frequenz ω [cm ⁻¹]			
Freiheitsgrad		Vinyliden	ÜZ II		ÜZ
ν_1	symm. CH-Streck	3159 a_1	2786 a'		2560 a'
ν_2	CC-Streck	1682 a_1	1770 a'		1821 a'
ν_3	symm. CH ₂ -Biege	1234 a_1	1161 a'		905 a'
ν_4	nicht-plan. Deformation	769 b_1	633 a''		575 a''
ν_5	asymm. CH-Streck	3229 b_2	3360 a'		3378 a'
ν_6	asymm. CH ₂ -Biege	323 b_2	(333 <i>i</i>) a'		(936 <i>i</i>) a'
HDC ₂ (H wandert)		Frequenz ω			
Freiheitsgrad		Vinyliden	ÜZ II		ÜZ
ν_1	„symm.“ CH-Streck	2355 c	2524 a'		2553 a'
ν_2	CC-Streck	1654 c	1693 a'		1723 a'
ν_3	symm. CHD-Biege	1087 a	990 a'		715 a'
ν_4	nicht-plan. Deformation (D)	695 b	521 a''		456 a''
ν_5	asymm. CD-Streck	3196 c	2798 a'		2580 a'
ν_6	asymm. CHD-Biege	280 a	(305 <i>i</i>) a'		(934 <i>i</i>) a'
DHC ₂ (D wandert)		Frequenz ω			
Freiheitsgrad		Vinyliden	ÜZ II		ÜZ
ν_1	„symm.“ CD-Streck	2355 c	2032 a'		1859 a'
ν_2	CC-Streck	1654 c	1759 a'		1817 a'
ν_3	symm. CHD-Biege	1087 a	1045 a'		903 a'
ν_4	nicht-plan. Deformation (H)	695 b	618 a''		575 a''
ν_5	asymm. CH-Streck	3196 c	3359 a'		3378 a'
ν_6	asymm. CDH-Biege	280 a	(277 <i>i</i>) a'		(702 <i>i</i>) a'
D ₂ C ₂		Frequenz ω [cm ⁻¹]			
Freiheitsgrad		Vinyliden	ÜZ II		ÜZ
ν_1	symm. CD-Streck	2318 a_1	2026 a'		1856 a'
ν_2	CC-Streck	1625 a_1	1684 a'		1719 a'
ν_3	symm. CD ₂ -Biege	904 a_1	856 a'		712 a'
ν_4	nicht-plan. Deformation	612 b_1	503 a''		456 a''
ν_5	asymm. CD-Streck	2397 b_2	2540 a'		2575 a'
ν_6	asymm. CD ₂ -Biege	255 b_2	(262 <i>i</i>) a'		(697 <i>i</i>) a'

Tabelle 3.2: Eigenfrequenzen von Vinyliden an den stationären Punkten. Die asymmetrische CH-Biegeschwingung ν_6 stellt die Reaktionskoordinate dar. Neben den Frequenzen steht die Art der Symmetrie der Normalkoordinate. Die Zahlen des undeutერიerten Vinylidens aus der Arbeit von Schork [66] konnten exakt nachvollzogen werden. Man bemerkt, daß die Frequenzen um einen Faktor $1/\sqrt{2}$ vom nicht zum doppelt deuterierten Vinyliden abfallen, was genau den Erwartungen aufgrund der doppelten Masse des Deuteriums entspricht.

Spezies		4D ^a	5D ^b	6D ^c
H ₂ C ₂		-1.113	-0.915	-1.192
HDC ₂	H wandert	-1.129	-1.045	-1.386
	D wandert	-0.712	-0.479	-0.650
D ₂ C ₂		-0.680	-0.546	-0.769
1/√2-skaliert		-0.787	-0.589	-0.785

^a zur Korrektur benutzte Moden: ν_1, ν_3, ν_5

^b $\nu_1-\nu_3, \nu_5$

^c $\nu_1-\nu_5$

Tabelle 3.3: Nullpunktskorrekturen (in kcal/mol) wie sich sich aus den *ab initio*-Frequenzrechnungen ergeben und wie sie mit $\Delta E/\sqrt{2}$ genähert wurden.

Man hat nun gezeigt, daß man, wenn man eine eindimensionale Wellenpaketpropagation eines deuterierten Moleküls machen will, nicht zuerst eine langwierige Frequenzrechnung machen muß. Man kann die Frequenzen in erster Näherung recht einfach abschätzen. Die Frequenztabelle bringt außerdem zum Ausdruck, was anschaulich schon klar ist, nämlich, daß die Symmetrie von Vinyliden bei der Umlagerung verloren geht.

Keine der verschiedenen Rechnungen berücksichtigt die asymmetrische CH₂-Biegeschwingung, die die ja Reaktionskoordinate darstellt. Die 4D nullpunktskorrigierte Rechnung berücksichtigt außerdem nicht die CC-Streckschwingung sowie die nicht-planare Deformationsschwingung. Die 5D nullpunktskorrigierte Rechnung nimmt außer der asymmetrischen CH₂-Biegeschwingung nur die nicht-planare Deformationsschwingung nicht mit. Die 6D nullpunktskorrigierte Rechnung berücksichtigt alle Freiheitsgrade außer der Schwingung in Richtung der Reaktionskoordinate.

Die Annahme der Planarität der Umlagerung bleibt in allen drei Fällen gerechtfertigt, weil der nicht-planaren Deformationsschwingung ν_4 (vgl. Abb. 3.2) stets eine reelle Frequenz zugeordnet werden kann, die im Vergleich zu den anderen allerdings klein ist. Die asymmetrische CH-Streckschwingung ν_5 vollführt die schnellste Schwingung, die im Laufe der Umlagerung auch die schnellste bleibt. Da die Wasserstoffatome aufgrund ihrer geringen Masse leicht zu bewegen sind, gehört die symmetrische CH-Streckschwingung ν_1 auch zu der Gruppe der höchstfrequentesten Schwingungen. Sie ist etwas kleiner als ν_5 und sie nimmt während der Isomerisierung ab. Die CC-Streckschwingung ν_2 hat eine etwa halb so Frequenz wie ν_5 und ist annähernd konstant bei Deuterierung. Dies entspricht den Erwartungen, weil die C-Atome recht träge sind, und die Umlagerung die elektroni-

sche Konfiguration und damit intramolekulare Kräfte wenig beeinflußt. Untersucht man die Frequenzänderung der symmetrischen CH-Biegeschwingung ν_3 , so stellt man fest, daß sie abnimmt je ähnlicher das Molekül dem Acetylen wird. Auch dies wird verständlich, bedenkt man, daß bei der Umlagerung die Symmetrie verloren geht, die dafür verantwortlich ist, daß die Wasserstoffatome überhaupt eine scherenähnliche Bewegung ausführen können.

Es bleibt die Frage zu klären, warum der zweiten Untertabelle von Tab. 3.2 die Bewegung des H-Atoms und der dritten die Bewegung des Deuteriums zuzuschreiben ist. Die ersten Frequenzspalten sind notwendigerweise gleich, sodaß sich hieraus keine Informationen über das wandernde Atom gewinnen lassen. Betrachtet man aber die beiden folgenden, so stellt man fest, daß alle Frequenzen der zweiten Tabelle bis auf ν_1 und ν_6 den Frequenzen des deuterierten Vinylidens entsprechen. ν_1 entspricht seinerseits der symmetrischen CH-Streckschwingung des undeuterierten Moleküls und ν_6 dessen asymmetrischer CH-Biegeschwingung. Bei der dritten Tabelle gilt die umgekehrte Ähnlichkeit. Damit ist klar, ob nun Wasserstoff oder Deuterium in einem Freiheitsgrad am Schwingen ist. Da die asymmetrische CH-Biegeschwingung in der Reaktionsrichtung schwingt, muß die zweite Untertabelle der Wanderung der H-Atoms zugeschrieben werden.

Ebenso liefert eine Frequenzrechnung die Energien der stationären Punkte. Für das Vinyliden beträgt die absolute Energie -77.145 au. Die Energie des Übergangszustands II (ÜZ II) liegt 1.53 kcal/mol und die des Hauptübergangszustands 2.47 kcal/mol darüber. (Eine Analyse dieser Energien zeigt, daß die absolute Energie von Vinyliden und die Energien der Übergangszustände relativ zum Minimum unabhängig von der Deuterierung sind.) Bemerkenswert ist, daß im Vergleich zur Arbeit von Schork [66] der Zwischen- und Hauptübergangszustand um 0.08 bzw. 0.14 kcal/mol höher liegen. Eine befriedigende Erklärung für diese Diskrepanz kann hier nicht gegeben werden, zumal die Übereinstimmung der Frequenzen bestechend gut ist.

Eine weitere Bestätigung der vorliegenden Ergebnisse liefert die Arbeit von Hayes *et al.* [28]. Für das Vinylidenminimum und den Übergangszustand von Vinyliden verwendeten diese Autoren ebenfalls CCSD(T)/cc-pVTZ. Es ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung für beide Geometrien. Für die deuterierte Spezies verwendete sie CCSD/TZ+2P. ν_1 , ν_2 und ν_4 stimmen gut überein, während es größere Abweichungen bei ν_3 (915 cm^{-1}), ν_5 (2417 cm^{-1}) und ν_6 (305 cm^{-1}) gab.

Kapitel 4

Eine eindimensionale Reaktionspfadrechnung

In diesem Kapitel werden eindimensionale Modellpotentiale, die Vinyliden und dessen deuterierten Spezies entsprechen, erstellt. An diesen Potentialen werden unterschiedliche Nullpunktkorrekturen angebracht. Anschließend werden Dynamikrechnungen mittels Wellenpaketpropagation auf den so geschaffenen Potentialen durchgeführt. Die darauf folgende Analyse umfaßt die Betrachtung der Spektren, Niveauschemata, Eigenfunktionen, zeitlichen Entwicklung und Lebensdauern der einzelnen Zustände. Absch. 4.2 wird ergänzt durch eine Untersuchung des Einflusses der Filterparameter auf die Lebensdauer der Eigenzustände von Vinyliden.

4.1 Vorbereitung der Potentials und des Gitters

Mit dem im Methodenkapitel (Absch. 2.7) beschriebenen Verfahren berechnet man zunächst ein Potential entlang eines Reaktionspfades, wie er in Abb. 4.1 gezeigt ist. Bei der *ab initio* Berechnung des Reaktionspfades wurde θ_1 in einem Bereich von 35° bis 180° in 5° Schritten verändert. Anschließend wurden die anderen Koordinaten solange variiert bis die Energie minimal war. Dieses Potential wird, wie in jenem Abschnitt beschrieben, durch eine Reaktionskoordinate s parametrisiert, so daß sich Abb. 4.2 ergibt. Bei dem Erstellen des Potentials für das doppelt deuterierte Vinyliden wird die Reaktionskoordinate mit der doppelten Wasserstoffmasse gewichtet. Betrachtet man das nur einfach deuterierte

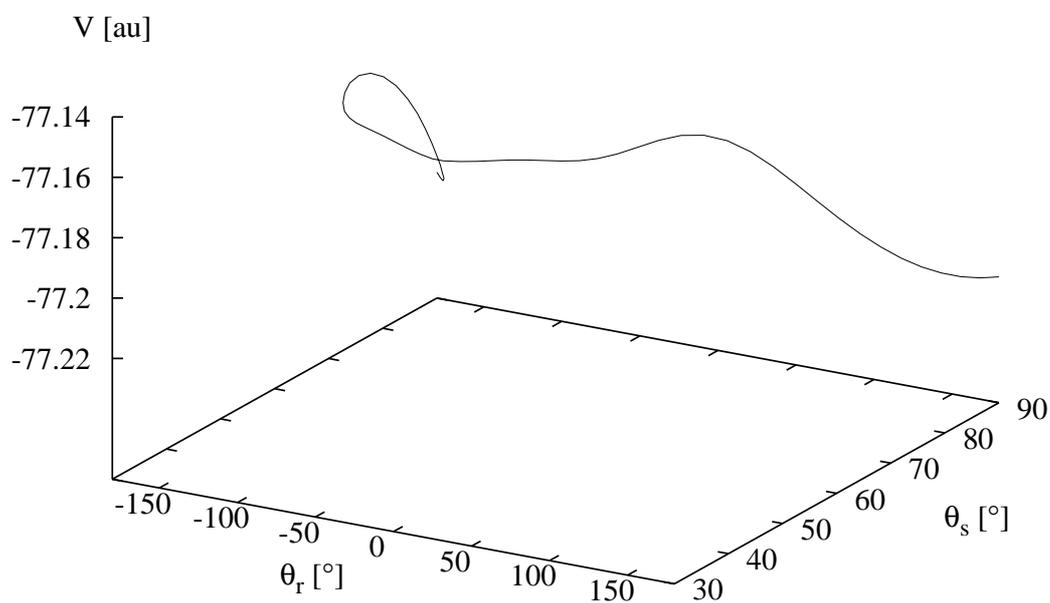


Abbildung 4.1: Das *ab initio*-Potential entlang des Reaktionspfads für partiell deuteriertes Vinyliden. In dieser Abbildung tauchen nur die Koordinaten θ_r und θ_s auf. Entlang dieses Pfades wird nun die Bogenlänge in allen fünf Koordinaten aufsummiert, um so die Reaktionskoordinate s zu erhalten.

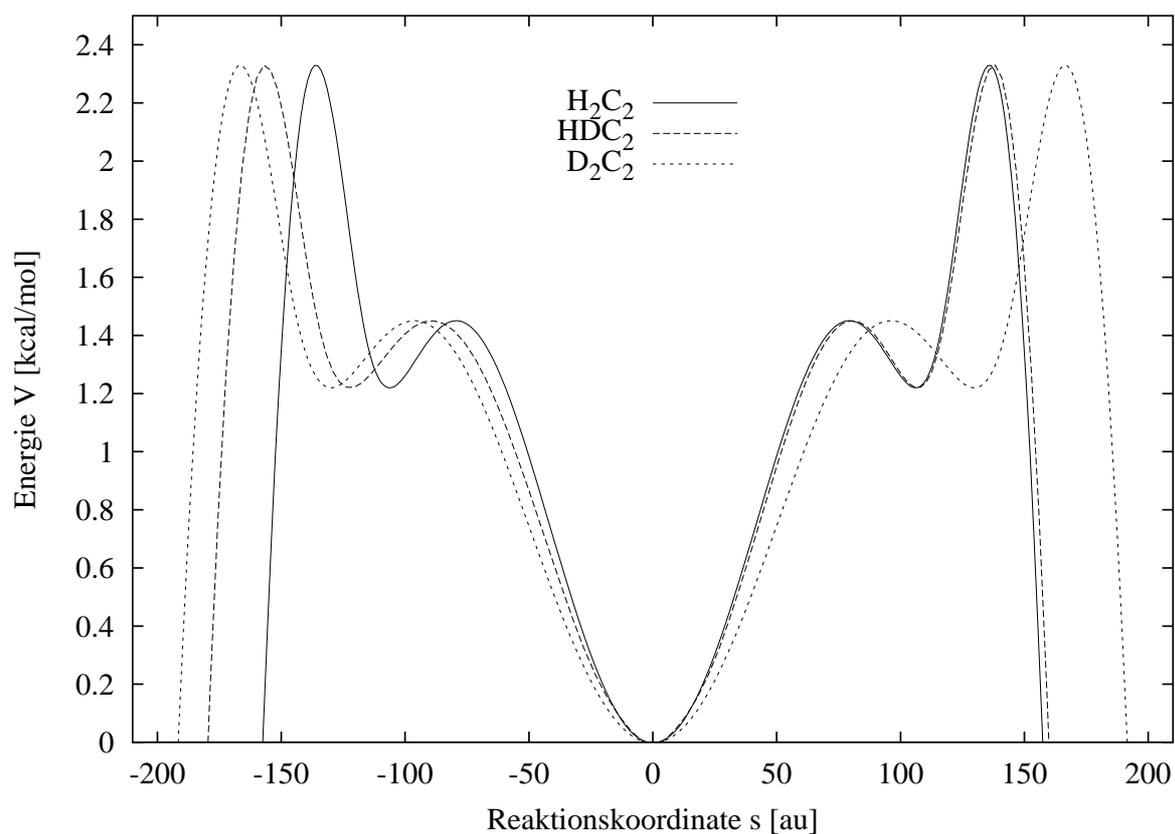


Abbildung 4.2: Die Reaktionspfadpotentiale aller Isotopomere Vinylidens. Man erkennt, daß die Potentiale für das nicht und doppelt deuterierte Vinyliden symmetrisch zum Nullpunkt sind. Das Potential von D_2H_2 ist breiter als das des undeuterten Systems. Für das halb deuterierte Molekül ähnelt das Potential auf der Seite, auf der H wandert (rechts), dem undeuterten. Auf der anderen Seite, also auf der Seite, wo D wandert (links), erhält man eine Art Zwischenpotential zwischen nicht und doppelt deuteriertem Vinyliden.

Vinyliden müssen r_H und r_D mit unterschiedlichen reduzierten Massen

$$\frac{1}{m_{r_H}} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_D + 2m_C}, \quad (4.1a)$$

$$\frac{1}{m_{r_D}} = \frac{1}{m_D} + \frac{1}{m_H + 2m_C} \quad (4.1b)$$

gewichtet werden, die sich aus Gl. (2.15) ergeben. Diese Vorgehensweise entspricht also nur dem Wandern des ersten Atoms. Um aber das Reaktionspfadpotential mit unterschiedlicher Massegewichtung zu berechnen, muß bereits der *volle ab initio*-Reaktionspfad $V(\theta_1, r_1, r_2, R, \theta_2)$ zu Beginn der Parametrisierung vorliegen, da man durch die partielle Deuterierung eine einseitige Verbreiterung des Potentials auf der Seite erwartet, die dem Wandern des Deuteriumatoms entspricht. (Einsehen läßt sich dies mit Hilfe der WKB-Näherung Gl. (1.3). Erhöht man nämlich in dieser Gleichung die Masse, so sinkt die Transmissionswahrscheinlichkeit ab, was höhere Lebensdauern der Zustände im Inneren zur Folge hat.) Eine solche Erhöhung kann auch durch eine Verbreiterung des Potentialwalls bewirkt werden. Man beschafft sich den vollen *ab initio*-Reaktionspfad, indem man zu den in Gl. (2.23) vorgestellten symmetrischen Koordinaten übergeht, r_1 mit r_2 vertauscht, θ_r in sein Negatives $\tilde{\theta}_r$ umwandelt und anschließend nach $\tilde{\theta}_r$ sortiert. Das so gespiegelte Potential kann man nun an das ursprüngliche Potential $V(\theta_s, r_1, r_2, R, \theta_s)$ anfügen. Eine Rücktransformation in die Koordinaten $(\theta_1, r_1, r_2, R, \theta_2)$ liefert das gesuchte *ab initio*-Rohpotential, das mit unterschiedlichen Massen gewichtet und parametrisiert werden kann.

Abb. 4.2 zeigt, daß der erwartete Verbreiterungseffekt auch tatsächlich eingetreten ist. Die Maxima des Reaktionspfadpotentials des doppelt deuterierten Vinylidens liegen um ca. 30 au weiter auseinander als die des undeuterierten Moleküls. Dennoch ist es symmetrisch, was bei gleichen Massen klar ist. Das Potential des partiell deuterierten Vinylidens ist hingegen asymmetrisch. Es entspricht auf der rechten Seite fast genau dem undeuterierten Potential, während es auf der anderen zwischen dem nicht und voll deuterierten Potential liegt. Man erkennt in allen drei Fällen deutlich das Vinylidenminimum bei $s = 0$ (Abb. 3.1(a)) flankiert von zwei Nebenminima bei $s \approx \pm 100$ au. Die Isomerisierung Vinylidens besteht also im Grunde aus zwei Tunnelprozessen: einen durch den Übergangszustand II (ÜZ II in Abb. 3.1(b)) und einen weiteren durch den Übergangszustand (ÜZ in Abb. 3.1(c)). In dem Nebenminimum kann ein sehr kurzlebiger metastabiler Zustand existieren, wenn der Energieeigenwert in einem schmalen Bereich zwischen Nebenminimum und ÜZ II liegt.

Dieser Zustand sollte dann bei der Berechnung der Eigenfunktionen sichtbar werden.

Auch im Experiment gilt es, die entsprechende Konformation nachzuweisen, was aber sehr schwierig sein dürfte, da bereits der Nachweis Vinylidens an sich sehr schwierig war, wie in Absch. 1.1 umrissen wurde. Das eben beschriebene Profil des Reaktionspfades, d. h. zentrales Minimum umrahmt von Übergangszustand II, Zwischenminimum und Hauptübergangszustand, sowie die spezielle Krümmung des Pfades in θ_s -Richtung, die aus Abb. 4.1 hervorgeht, sollte man natürlich auch in der gesamten *ab initio*-Energiehyperfläche, wie sie für eine volle 3D Rechnung benötigt wird, wiederfinden. Dabei sollte der Reaktionspfad so etwas wie eine Rinne in diesem Potential bilden, da er ja an jedem Wert von s das energetische Minimum repräsentiert.

Bei der Integration, d. h. bei der Summation der Wegstücke in Gl. (2.78), wurde alternativ über 200, 400, 600, 800 bzw. 1000 Stützstellen summiert. Der Vergleich zeigte, daß eine gute Konvergenz schon ab 200 Stützstellen gegeben war. Das Gitter auf dem das Wellenpaket propagiert wurde, hat eine Gesamtausdehnung von 500 au. Verschiebungen der Startwellenpakete werden stets von der Mitte dieses Gitters gemessen. Das Gitter selbst besteht aus 256 Punkten. In jeder der hier vorgeführten Berechnungen hat das Wellenpaket eine anfängliche Breite von 10.54 au. Insgesamt wurde über 4096 fs propagiert, wobei das Wellenpaket alle 256 fs gespeichert wurde. Die Autokorrelation wurde alle 8 fs berechnet.

4.2 Undeuteriertes Vinyliden

4.2.1 Nullpunktskorrekturen zum Potential

Abb. 4.3(a) zeigt das Reaktionspfadpotential des undeuterten Vinylidens im Vergleich zu den 4D-, 5D- und 6D-nullpunktskorrigierten Potentialen. Man erkennt, daß die Absenkung für die 6D-Rechnung am größten und für die 5D-Rechnung am kleinsten ist, wie es aus den Zahlen aus Unterabsch. 2.7 zu erwarten ist. Im Vergleich zu dem Modellpotential von Carrington *et al.* [25] weist dieses Potential ein Zwischenminimum auf und es ist mehr als doppelt so breit. Ein einfacher polynomialer Ansatz der Art $V(x) = ax^2 + bx^4 + cx^6$ für das Potential scheint daher nicht gerechtfertigt. Aus diesem Grund sollte auch das vorliegende verbesserte Potential wesentlich höhere Lebensdauern produzieren als das von Carrington. Zu erkennen ist außerdem, daß bei der 6D-Nullpunktskorrektur die beiden Maxima fast auf gleicher Höhe liegen, während bei der 5D-Korrektur die unterschiedlichen Höhen der

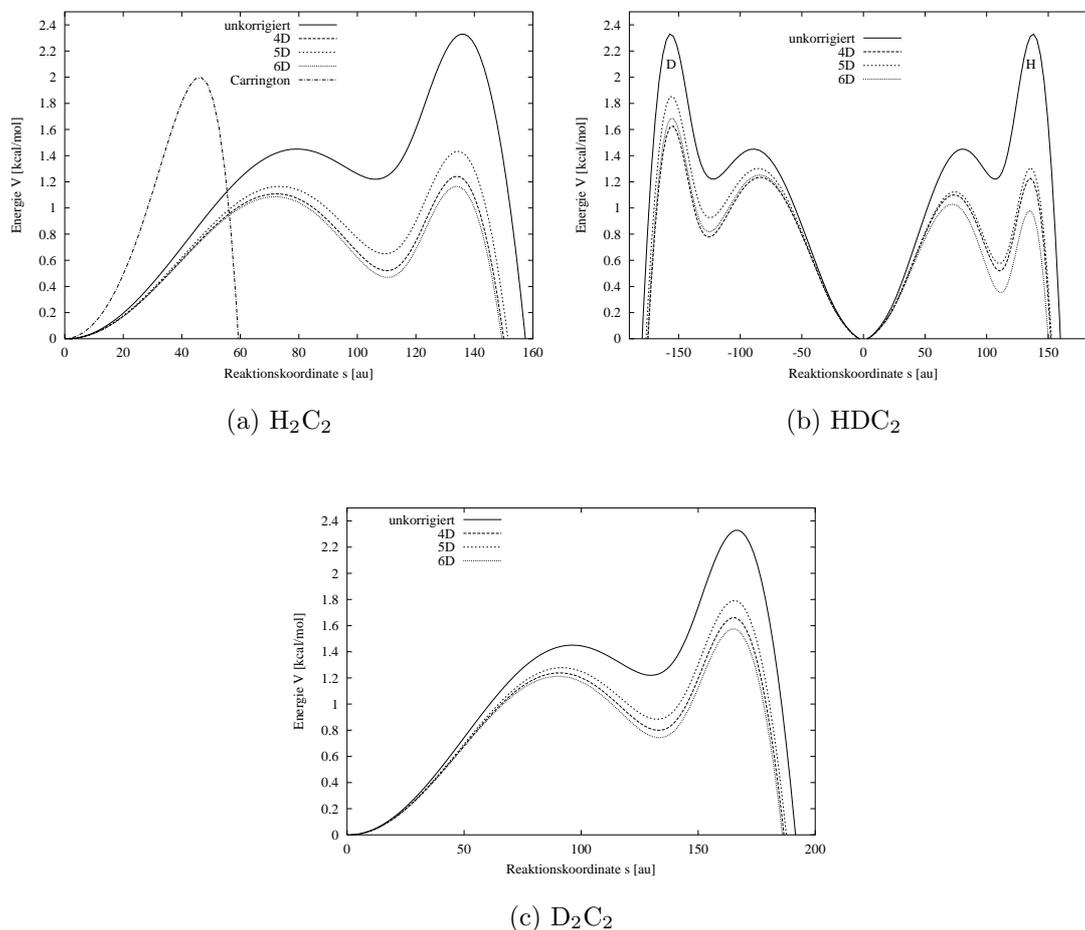


Abbildung 4.3: Die unkorrigierten Reaktionspfadpotentiale im Vergleich zu den nullpunktskorrigierten Potentialen. Auf dem Bild (a) ist auch der Vergleich mit dem Modellpotential von Carrington *et al.* [25] zu sehen ($V(x) = ax^2 + bx^4 + cx^6$). Offensichtlich hat das verbesserte Potential eine wesentlich größere Breite und ein Zwischenminimum. Potential (b) ist nicht mehr symmetrisch, da es einen Unterschied macht, ob das Wasserstoff- oder das Deuteriumatom wandert. Dies gilt sowohl für die Breite als auch für die Höhe, da Deuterium schwerer ist und somit mit einer geringeren Frequenz schwingt als Wasserstoff. Weil die reaktiven Atome bei D_2C_2 in Abb. (c) wieder äquivalent sind, ist das Potential symmetrisch. Die 4D- und 5D-Korrekturen sind fast identisch, so daß der Unterschied zwischen den Kurven hier kaum mehr aufgelöst werden kann.

Spezies	Korrektur		
	4D	5D	6D
H ₂ C ₂	1.19	1.39	1.11
HDC ₂	1.62	1.85	1.64
D ₂ C ₂	1.62	1.76	1.53

Tabelle 4.1: Maximale Barrierenhöhen (in kcal/mol) der verschiedenen Isotopomere. Für partiell deuteriertes Vinyliden ist die höhere Barriere gemeint (links – auf der Seite, die der Deuteriumswanderung entspricht).

Maxima am entferntesten sind. Insgesamt wird deutlich, daß die nullpunktskorrigierten Potentiale zwar nicht in der Form aber in der Höhe sich stark vom Ausgangspotential unterscheiden.

Als schwingungsadiabatische Barrierenhöhen ergeben sich die in Abb. 4.1 aufgeführten Werte. Diese Barrierenhöhen liegen beim H₂C₂ für die 4D- und 5D-Korrektur knapp unter der experimentell angegebenen Mindesthöhe von 1.3 kcal/mol [13]. Die restlichen berechneten Barrieren liegen gut im erwarteten Bereich.

4.2.2 Spektren

Aus der Wellenpacketpropagation erhält man schließlich die Spektren, wie sie in Abb. 4.4 links festgehalten sind. In jedem Fall erkennt man als erstes den Grundzustand, drei sehr prominente Maxima sowie drei folgende schwache Linien. Die durchgezogenen Linien stammen aus der Ermittlung des Spektrums *via* schneller Fouriertransformation (*Fast-Fourier-Transformation* – FFT) und die gestrichelten Linien stammen aus der Filterdiagonalisierung. Man beachte, daß die Linien 0 ν_6 bis 3 ν_6 der Filterdiagonalisierung an derselben Stelle liegen wie die Peaks aus der Fouriertransformation. Das ist ein guter Test für die Genauigkeit der Filterdiagonalisierung, da die Filterung einen etwas instabilen Algorithmus darstellt, wie Unterabsch. 4.2.5 zeigen wird.

Man verifiziert, daß der erste Peak der Grundzustand ist, indem man das Startwellenpacket auf dem Gitter verschiebt. Um einen umfassenden Überblick zu erhalten, wurde das Wellenpacket jeweils bei 0 au, 60 au, 80 au und 100 au gestartet. Verschiebt man das Wellenpacket auf diese Art und Weise, so kommen nach und nach alle Linien mit unterschiedlicher Intensität zu Tage, je nach dem wie groß der Überlapp des Startwellenpackets mit der jeweiligen Eigenfunktion ist. Startet man z. B. das Wellenpacket bei 0 au, so liefert der Grundzustand, den bei weitem auffälligsten Peak, ansonsten sieht man nur gerade

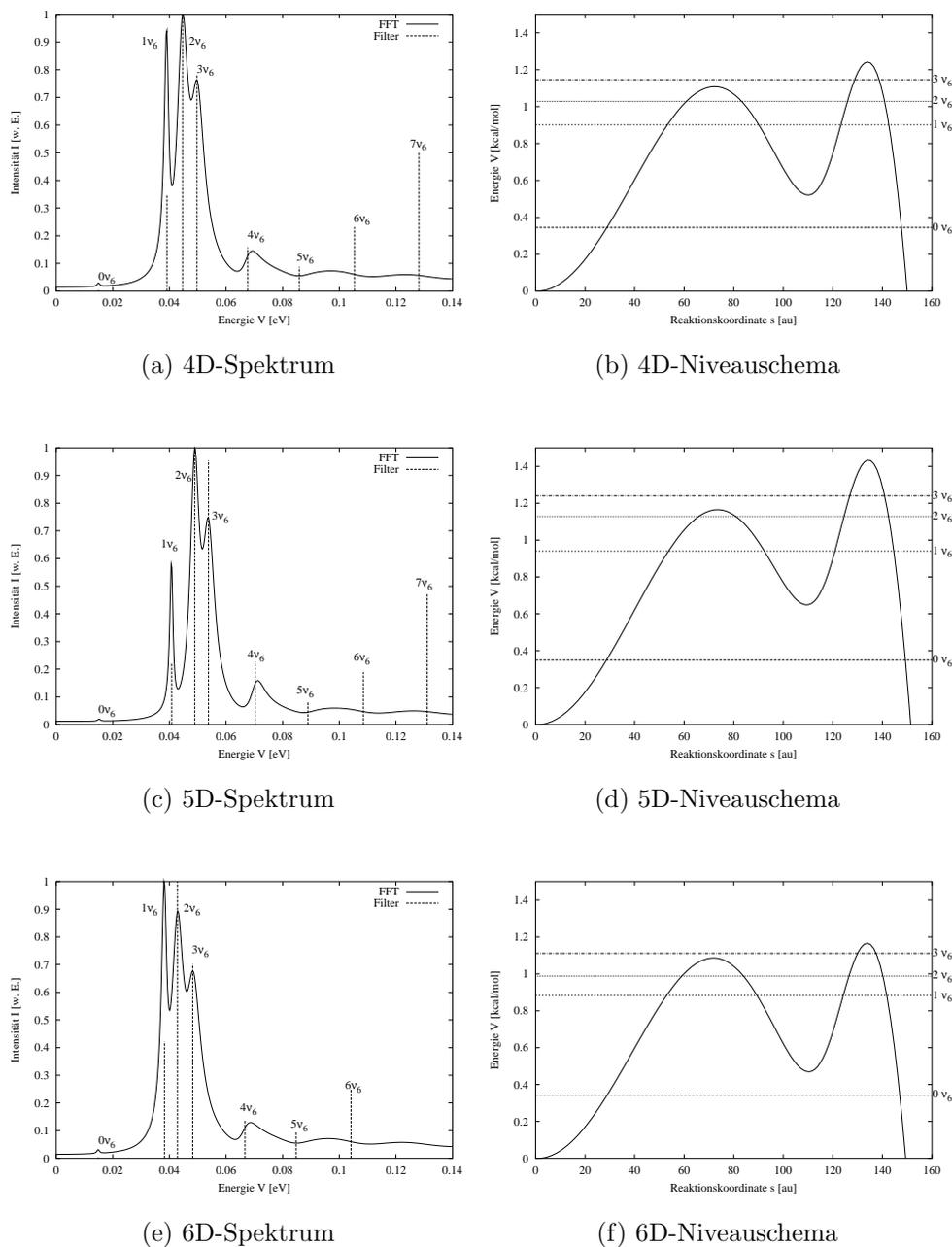


Abbildung 4.4: Spektren und Termschemata von H_2C_2 . Offensichtlich liegen die Linien der Filterdiagonalisierung genau dort, wo man auch durch die Fouriertransformation Linien findet. Die Linien, die man nicht sofort einem Peak im Fourierspektrum zuordnen kann, verifiziert man, indem man das Startwellenpaket auf dem Gitter ein wenig verschiebt, so daß andere Niveaus sichtbar werden, mit denen das Startwellenpaket vorher keinen Überlapp hat. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß die in Tab. 4.2 berechneten Lebensdauern auch tatsächlich vorhandenen Zuständen entsprechen.

Zustände, was auf die Spiegelsymmetrie dieses Startwellenpakets zurückzuführen ist. Diese Prozedur der Verschiebung des Startwellenpakets wurde immer wieder auch bei halb und voll deuteriertem Vinyliden durchgeführt. Wie auf den Bildern zu erkennen ist, ändern die verschiedenen Nullpunktskorrekturen kaum etwas an den Spektren. Die einzelnen Linien verschieben sich nur um wenige meV.

4.2.3 Niveauschemata

In Abb. 4.4 rechts wurden die aus den Spektren ermittelten Energieniveaus in die schwingungsadiabatischen Potentiale eingetragen. Man sieht, daß das Grundzustandsniveau in jedem Fall im globalen Vinylidenminimum liegt. Der 1 ν_6 - und 2 ν_6 -Zustand können sowohl im Vinylidenminimum als auch in den Sekundärminima lokalisiert sein. Der 3 ν_6 -Zustand ist in jedem Fall nur äußerst schwach gebunden, da die Tunnelbarriere zum Acetylen nur sehr schmal ist. Das 4 ν_6 -Niveau ist immer frei, da es oberhalb der Barriere liegt.

4.2.4 Lebensdauern

Da bei der Verschiebung des Startwellenpakets um 100 au alle Zustände, gerade wie ungerade, sichtbar sind und da die Linien der Filterdiagonalisierung mit den Peaks der Fouriertransformation korrespondieren, wurde diese Verschiebung zur Ermittlung der Lebensdauern verwendet. Tab. 4.2 gibt die Lebensdauern der einzelnen aus der Filterdiagonalisierung gewonnenen Zustände wieder. Die Tabelle ist in zwei Abschnitte gegliedert: Im oberen Teil sind die Lebensdauern mit einem Potential berechnet, in das jeweils die exakten Nullpunktskorrekturen, wie sie aus den Schwingungsfrequenzen des Moleküls hervorgingen, aufgeführt. In dem unteren Teil wurden Potentiale verwendet, die die jeweiligen Korrekturen näherten, indem die Frequenzen des undeuterierten Vinylidens, die ein Deuteriumatom involvieren, mit dem Faktor $1/\sqrt{2}$ skaliert wurden. So ergab sich ein quasi-deuteriertes Korrektur, deren Qualität schon vorher in Kap. 3 untersucht wurde. Die Lebensdauern der partiell und voll deuterierten Spezies ebenso wie die Ergebnisse der 3D-Rechnung am Ende der Tabelle werden später in den Abschn. 4.4 und 4.3 diskutiert.

Deutlich sichtbar ist das Abnehmen der Lebensdauern mit steigender Anregung. Dies leuchtet ein, weil das durchtunnelnde Potential immer schmaler wird, bis schließlich ab 4 ν_6 kein Wall mehr da ist, der das Niveau begrenzt. Die Lebensdauer des Grundzustandes überragt die anderen Zustände um mehrere Größenordnungen, da er sich nur im Vinyli-

denminimum aufhalten kann, wie die Betrachtung der Niveauschemata gezeigt hat. Die Zustände $1 \nu_6$ bis $3 \nu_6$ können sowohl im Vinylidenminimum als auch in den Nebenminima angesiedelt sein. Wäre ein höher angeregter Zustand hauptsächlich in der Mitte lokalisiert und ein niedriger angeregter in den Nebenminima, so wäre es möglich, daß der höher angeregte eine höhere Lebensdauer hat, als der niedriger angeregte. Dies ist bei undeutertem Vinyliden nirgends der Fall, kann letztendlich durch eine Untersuchung der Eigenfunktionen geklärt werden (vgl. Unterabsch. 4.4.5 und 4.3.5). Die Lebensdauern nehmen für alle Korrekturen monoton ab. Da die 4D- und 5D-Korrekturen vergleichbar sind, müssen sich auch die Lebensdauern der zugehörigen Zustände ähneln, was besonders bei dem Vergleich der angeregten Niveaus zum Ausdruck kommt. Die Lebensdauern der 5D-Rechnung sind am größten, da hier die Absenkung des Potentials am geringsten ist.

Betrachtet man nur die Grundzustände, so ergeben sich im Vergleich zu [66] leicht erniedrigte Werte. Auch die Niveaus selbst sind nicht an der gleichen Stelle. Trotzdem kann man Zuordnungen treffen. Beschränkt man sich exemplarisch auf die 4D-Rechnung, so korrespondieren die $1 \nu_6$ - bis $4 \nu_6$ -Zustände mit $(193 \text{ cm}^{-1} \mid 1.1 \text{ ps})$, $(233 \text{ cm}^{-1} \mid 0.21 \text{ ps})$, $(265 \text{ cm}^{-1} \mid 0.18 \text{ ps})$ und $(402 \text{ cm}^{-1} \mid 0.16 \text{ ps})$ bei Schork. Ähnliche Zusammenhänge bestehen bei der 5D- und 6D-Rechnung. Woher kommen nun diese Diskrepanzen? Beim Test des modifizierten Programms, wie es in Unterabsch. 2.7 beschrieben ist, fiel auf, daß es kleine Unterschiede zwischen den beiden Methoden gab. Das Potential von Schork war ein wenig breiter als das mit der oben erläuterten Methode erzeugten. Da der erwartete Unterschied nur Rundungsfehler im Promillebereich waren, wurden beide Programme einer eingehenden Prüfung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, daß in der Urfassung des Programms von Schork ein Vorzeichenfehler bei der Umrechnung von θ_1 und θ_2 auf θ_s gemacht wurde. Dies ergab eine Verschmälerung des Reaktionspfadpotentials, was natürlich eine andere Position der Übergangspunkte zur Folge hatte. Nach der Überarbeitung stimmten die Reaktionspfadpotentiale des nicht und doppelt deuterierten Moleküls überein, so daß die Lebensdauern nun korrekt berechnet wurden.

4.2.5 Einfluß der Filterparameter auf die Lebensdauer

Da man in der vorliegenden Studie mit einem Hamiltonoperator arbeitet, der imaginäre Anteile hat, funktioniert die Filterung nicht mehr so reibungslos wie in Absch. 2.4 beschrieben. Die Filterfunktion $f(t)$ sorgt nämlich nur dafür, daß die gefilterten Zustände

$|\psi_\nu(t)\rangle$ (Gl. (2.53)) im *Reellen* hinreichend schnell abfallen, wenn man sich weit genug vom Eigenwert E_ν entfernt. Geht man aber in die imaginäre Richtung, muß das nicht der Fall sein. Das Gegenteil kann eintreten. Die Fouriertransformierte des hier verwendeten Boxfilters ist nämlich die in Absch. 2.5 besprochene sinc-Funktion, die für große Imaginärteile y divergiert, wie in Abb. 2.2 gezeigt wurde.

Um zu testen, in welchem Parameterbereich die Filterdiagonalisierung sinnvoll arbeitet, wurde die Lebensdauer des Grundzustands von H_2C_2 mit verschiedenen Filterparametern berechnet. Dazu wurde die Anzahl der Stützenergien von 50 bis 100 und das betrachtete Energiefenster von $[0 \text{ eV}, 0.12 \text{ eV}]$ bis $[0 \text{ eV}, 0.32 \text{ eV}]$ variiert. Das Ergebnis ist in den Abb. 4.5 und 4.6 dargestellt. Wie man sieht, ist die Lebensdauer im rechten unteren Bereich besonders stabil. Daher sollte man immer ca. 65 bis 100 Energiewerte verwenden sowie das Energiefenster nicht größer als 0.22 eV machen. Diese Erkenntnis wurde bei der Berechnung der Lebensdauern berücksichtigt. Besonders aussagekräftig ist dabei der Dichteplot (Abb. 4.5): Im rechten unteren Bereich herrscht eine nahezu gleichmäßige Farbgebung, was auf ähnliche Lebensdauern, also Stationarität, hindeutet.

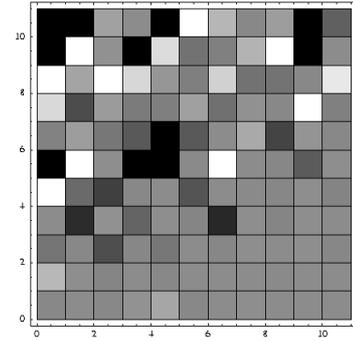


Abbildung 4.5: Dichteplot des Einflusses der Filterparameter (Anm. Abb. 4.6).

4.2.6 Eigenfunktionen

Abb. 4.7 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte des undeutierten Vinylidens berechnet mit der Methode der spektralen Quantisierung. Das Potential wurde mit einer 5D-Nullpunktskorrektur versehen. Das Startwellenpaket hatte eine Breite von 10.54 au. Der Startpunkt wurde so gewählt, daß die Linien der betrachteten Zustände möglichst deutlich im Spektrum hervortreten. Die Verschiebung des Startwellenpackets vom Gittermittelpunkt sowie der Zustand sind unter den Abbildungen notiert.

Wie erwartet erhält man für den Grundzustand $0 \nu_6$ (Abb. (a)) einen Peak, der genau im Zentrum des Potentials, also im Vinylidenminimum lokalisiert ist. Dies gilt auch für den $1 \nu_6$ -Zustand in Abb. (b), der wie erwartet einen Knoten exakt bei $s = 0$ hat. Wie man aber an den Flanken des Graphen sieht, macht sich bereits hier die Anharmonizität

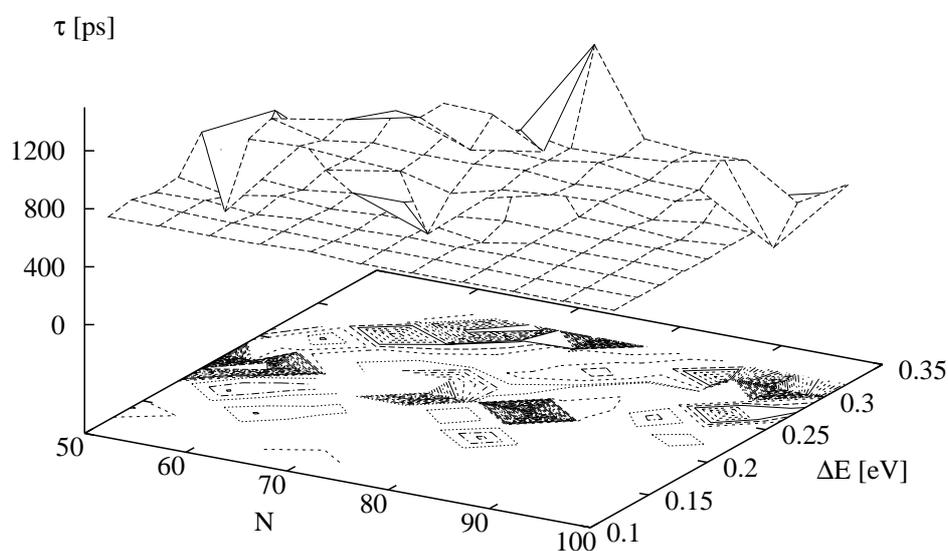


Abbildung 4.6: Der Einfluss der Filterparameter auf die Lebensdauer des Grundzustands am Beispiel von H_2C_2 (vgl. Abb. 4.5). Gezeichnet sind die Anzahl N der Energiewerte (von 50 bis 100), das Energiefenster für die Berechnung der Eigenwerte ΔE ($[0 \text{ eV}, 0.12 \text{ eV}]$ bis $[0 \text{ eV}, 0.32 \text{ eV}]$) und die Lebensdauer τ . Wie man z. B. im Konturplot gut erkennt, sind die Lebensdauern im rechten vorderen Bereich besonders stabil. Man sollte also ca. 65 bis 100 Energiewerte verwenden und das Energiefenster sollte 0.22 eV nicht überschreiten.

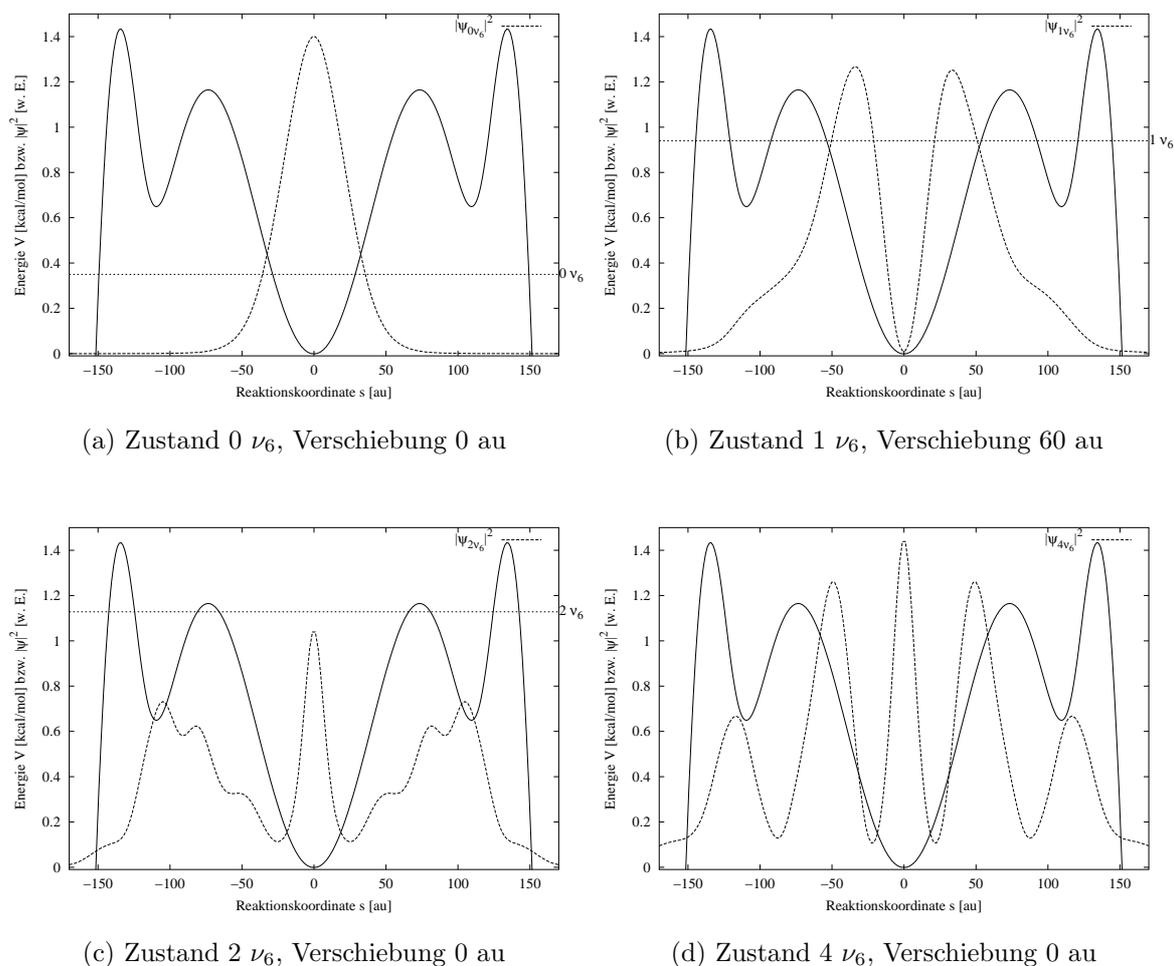


Abbildung 4.7: Betragsquadrat der Eigenfunktionen von H_2C_2 im 5D-nullpunktskorrigierten Potential berechnet mit der Methode der spektralen Quantisierung, Absch. 2.5. Die Eigenwerte stammen aus der vorhergehenden Filterdiagonalisierung, die in Tab. 4.2 wiedergegeben sind. Da die 3 ν_6 - und 6 ν_6 -Zustände mit ihren benachbarten Zuständen stark mischen, sind sie besonders asymmetrisch und wurden nicht abgebildet. Aus den Wellenfunktionen leitet sich die Abnahme der Lebensdauern mit steigender Anregung ab.

des Potentials bemerkbar, da die Funktion nicht mehr gleichmäßig abfällt. Dies kann man begründen mit einer gewissen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Seitenminima, wie man aus der Lage des Niveaus in dem Potential ablesen kann. Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit verstärkt sich bei höherer Anregung, wenn man den 2 ν_6 -Zustand in Abb. (c) betrachtet, wo die Anharmonizität voll zum Tragen kommt und keine Ähnlichkeit mehr mit der Eigenfunktion des harmonischen Oszillators zu erkennen ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die metastabile Konfiguration ist nun fast ebenso hoch wie für die normale Vinylidenstruktur. Man muß anmerken, daß man, um die Wellenfunktionen gut sichtbar zu machen, sie unterschiedlich skaliert hat. Weiterhin geht In allen sechs Abbildungen die Wahrscheinlichkeitsdichte gegen Null, wenn man sich dem Rand des Propagationsgitters bei ± 250 au nähert, was auf den Abbildungen nicht mehr zu sehen ist.

Außerdem ist erkennbar, daß sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Acetylenbereich vergrößert, je höher angeregte Zustände man betrachtet. Diese Wahrscheinlichkeit ist schon bei 2 ν_6 vorhanden und verstärkt sich, bis sie bei 5 ν_6 schon recht stark ist. Der 3 ν_6 -Zustand entspricht in seiner Knotenstruktur (drei Knoten) einem harmonischen Potential. Prinzipiell sollte ein komplex symmetrisches Potential wie es hier vorliegt streng symmetrische Eigenfunktionen haben. Diese Annahme ist bei 3 ν_6 , 5 ν_6 und 6 ν_6 nicht erfüllt. Der 3 ν_6 -Zustand hat in der 5D-Korrektur eine noch relativ hohe Lebensdauer von 0.16 ps. Dadurch gewinnt die Umhüllende dieser Spektrallinie eine gewisse Breite, die umgekehrt proportional zu dieser Lebensdauer ist. 3 ν_6 ist eng an 2 ν_6 benachbart, der eine noch höhere Lebensdauer (0.24 ps) und damit eine noch größere Breite aufweist. Diese spektralen Umhüllenden überschneiden sich und bewirken eine Mischung der Zustände, was sich in der starken Asymmetrie der Eigenfunktion bemerkbar macht. Deutlich zeigt sich eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Nebenminima, was hier umso erklärbarer ist, da die Energie dieses Zustandes schon in den Nebenminima und über den Sekundärmaxima liegt. Die folgenden Zustände bereiten kaum mehr Interpretationsschwierigkeiten. Die Knotenzahl nimmt entsprechend der Anregung zu und die Maxima sind symmetrisch um das Zentrum des Potentials verteilt. In guter Korrelation zum Absinken der Lebensdauern nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit mit steigender Anregung immer mehr zu bzw. existiert schon eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit jenseits des globalen Übergangszustandes, d. h. bereits in der Acetylenkonfiguration. So liegt z. B. die Energie des 5 ν_6 -Zustandes schon weit über dem Maximum des Reaktionspfadpotentials, das seinen Einfluß dementsprechend verliert und die Wellenfunktion zusehends geglättet wird. Die-

se Glättung ist auf den Abbildungen nicht zu sehen, weil die Funktionen stark skaliert wurden, um überhaupt eine Struktur sichtbar zu machen.

Um sich die Eigenfunktionen der ungeraden Zustände zu beschaffen, kann man auf einen Trick zurückgreifen. Man kann das Startwellenpaket mit der Reaktionskoordinate s multiplizieren. Multiplikation mit Null muß einen Knoten ergeben. Multiplikation mit einer Zahl links davon kippt die Funktion ins negative. Durch Nehmen des Betragsquadrates wird die Wellenfunktion wieder nach oben geklappt. Sie ist links und rechts symmetrisch, da $0 \nu_6$ symmetrisch ist und auch die s -Skala außer im Vorzeichen sich nicht unterscheidet. Die Eigenfunktionen sind dann bei der Verwendung eines solchen Startwellenpakets *per Konstruktion* ungerade.

Tabelle 4.2: Die Lebensdauern aller drei Isotopomere Vinylidens unter Berücksichtigung einer 4D-, 5D-, 6D- und einer mit $1/\sqrt{2}$ skalierten Nullpunktskorrektur. Die Energien der Grundzustände (GZ) wurden jeweils auf Null gesetzt. Man sieht, daß die Lebensdauern mit zunehmender Deuterierung und Anregung abnehmen. Die 5D-Rechnung liefert die höchsten Lebensdauern, da hier die Nullpunktskorrektur am geringsten ausfällt. Bei der genäherten Nullpunktskorrektur ($1/\sqrt{2}$) werden die Lebensdauern besonders im voll deuterierten Fall unterschätzt, was sich mehr bemerkbar macht, je näher man dem GZ kommt, da dieser der Kehrwert einer sehr kleinen Zahl ist.

		4D		5D		6D		
		Niv.	ω [cm^{-1}]	τ [ps]	ω [cm^{-1}]	τ [ps]	ω [cm^{-1}]	τ [ps]
Exakte Nullpunktskorrektur	H ₂ C ₂	0 ν_6	0	878	0	956	0	466
		1 ν_6	195	0.85	207	2.26	189	0.58
		2 ν_6	239	0.18	272	0.24	225	0.16
		3 ν_6	281	0.14	311	0.16	269	0.14
		4 ν_6	425	0.12	444	0.13	418	0.11
		5 ν_6	572	0.052	594	0.059	564	0.049
		6 ν_6	729	0.028	753	0.031	719	0.027
	HDC ₂	0 ν_6	0	1490	0	1593	0	405
		1 ν_6	197	1.28	203	1.98	178	0.24
		2 ν_6	255	0.20	270	0.21	226	0.23
		3 ν_6	307	0.31	343	0.42	315	0.36
		4 ν_6	412	0.18	430	0.20	406	0.15
		5 ν_6	545	0.081	565	0.090	538	0.071
		6 ν_6	680	0.042	701	0.046	672	0.039
	D ₂ C ₂	0 ν_6	0	15178	0	42396	0	10970
		1 ν_6	193	75.47	196	189.65	191	42.73
		2 ν_6	300	1.40	316	2.47	287	0.99
		3 ν_6	325	0.31	347	0.36	310	0.29
4 ν_6		387	0.57	403	0.69	378	0.50	
5 ν_6		511	0.24	526	0.24	501	0.24	

Fortsetzung siehe nächste Seite →

Fortsetzung der vorherigen Seite

		4D		5D		6D		
		Niv.	ω [cm ⁻¹]	τ [ps]	ω [cm ⁻¹]	τ [ps]	ω [cm ⁻¹]	τ [ps]
		6 ν_6	593	0.067	614	0.093	579	0.054
1/ $\sqrt{2}$ -skalierte Nullpunktskorrektur	HDC ₂	0 ν_6	0	1634	0	2571	0	1174
		1 ν_6	198	1.45	206	4.82	194	0.84
		2 ν_6	257	0.20	287	0.27	247	0.19
		3 ν_6	304	0.29	335	0.36	304	0.30
		4 ν_6	411	0.18	430	0.21	408	0.17
		5 ν_6	544	0.081	566	0.095	541	0.078
		6 ν_6	679	0.042	703	0.047	675	0.041
	D ₂ C ₂	0 ν_6	0	5113	0	6067	0	1204
		1 ν_6	191	38.16	194	140.9	191	38.91
		2 ν_6	284	0.93	304	2.05	285	0.94
		3 ν_6	307	0.29	331	0.34	308	0.29
		4 ν_6	376	0.49	391	0.65	376	0.49
		5 ν_6	499	0.23	515	0.24	499	0.23
		6 ν_6	576	0.051	598	0.084	576	0.051

4.3 Doppelt deuteriertes Vinyliden

4.3.1 Nullpunktskorrekturen zum Potential

Abb. 4.3 zeigt die nullpunktskorrigierten Potentiale für das doppelt deuterierte Vinyliden. Die Potentiale sind symmetrisch zum Vinylidenminimum und breiter als die Reaktionspfadpotentiale des undeuterten Vinylidens. Die größere Breite rührt von der doppelten Masse des Deuteriums gegenüber der des Wasserstoffs, die direkt in den massegewichteten Reaktionspfadparameter s einfließt. Größere Masse verringert die Tunnelwahrscheinlichkeit, was auch durch eine größere Breite bewirkt werden kann. Die Nullpunktskorrekturen von D₂C₂ sind insgesamt kleiner als die von H₂C₂, da die Frequenzen der Eigenschwingungen kleiner sind. Dies hat zur Folge, daß die korrigierten Potentiale höher sind als beim nicht und partiell deuterierten Vinyliden. Die Korrekturen sind in etwa äquidistant, so daß man eine kontinuierliche Veränderung der Spektren, Lebensdauern etc. mit steigender Absenkung erwartet.

4.3.2 Spektren

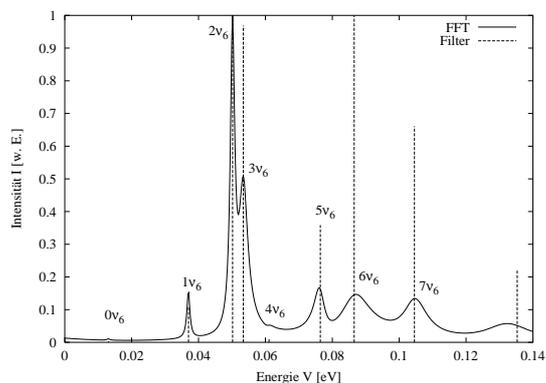
Betrachtet man die Spektren in Abb. 4.8 links, so findet man als erste sehr schwache Linie bei 0.013 eV den Grundzustand. Davon, daß dies tatsächlich der Grundzustand ist, überzeugt man sich, indem man das Startwellenpaket z. B. in die Mitte des Gitters setzt. Darauf folgt die stärker ausgeprägte Linie des ersten angeregten Zustands bei 0.036 eV sowie die 2 ν_6 - und 3 ν_6 -Linien, die hier den stärksten Überlapp mit dem Startwellenpaket haben. Als nächstes folgt die äußerst schwache Linie des 4 ν_6 -Zustandes bei 0.06 eV, die das vorherige Doppelmaximum an seinem Sockel verbreitert. Den Abschluß bilden die drei mäßig hohen Peaks der 5 ν_6 - bis 7 ν_6 -Niveaus. Wiederum gleichen sich die Spektren qualitativ. Betrachtet man die 5 ν_6 -Linie, so fällt auf, daß die Linie energetisch umso höher liegt, je kleiner die Nullpunktskorrektur ist. Bei der 5D-Korrektur liegt sie am höchsten.

4.3.3 Niveauschemata

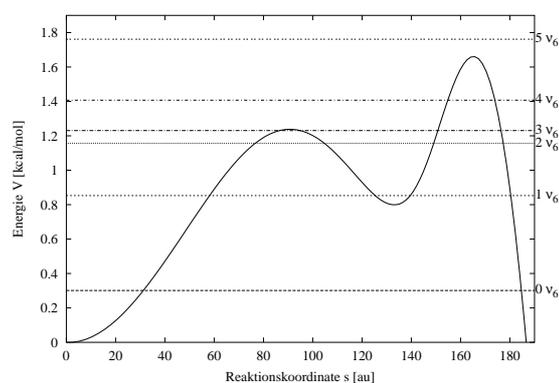
In Abb. 4.8 rechts sind die Energieniveaus in die entsprechenden Potentiale eingetragen. Der Grundzustand liegt voll im Vinylidenminimum, während die Zustände 1 ν_6 und 2 ν_6 , außer 1 ν_6 bei der 5D-Korrektur, schon im Sekundärminimum liegen. Dieses Niveau liegt dort knapp unter dem Seitenminimum, so daß man dort für diesen Zustand keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit erwartet. 3 ν_6 liegt eben noch im Sekundärminimum oder gerade darüber. Die Aufenthaltsdauer in dieser Mulde dürfte in jedem Fall kurz sein. Der 4 ν_6 -Zustand ist rechts und links nur durch das Maximum des globalen Übergangspunktes begrenzt und hat somit nur eine kurze Tunneldistanz zu überwinden. Alle höher angeregten Zustände sind frei und spüren daher wenig von den Charakteristika des Potentials. Die 2 ν_6 - und 3 ν_6 -Linien liegen sehr eng beisammen, sie sind also quasi entartet. Diese können bei einer spektroskopischen Untersuchung als ein Peak interpretiert werden, was auch schon bei der Betrachtung des Spektrum auffiel.

4.3.4 Lebensdauern

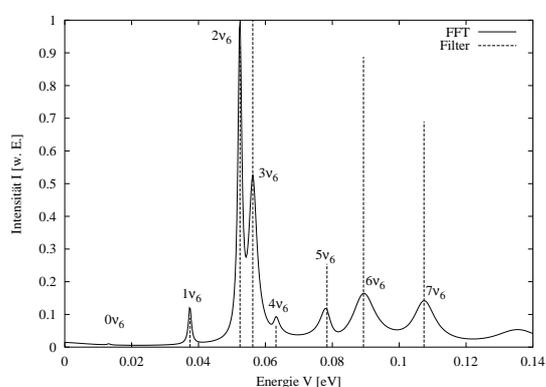
Erwartungsgemäß steigen die Lebensdauern bei doppelter Deuterierung an. Sie sind in Tab. 4.2 mit aufgeführt. Insbesondere die Lebensdauern des ersten angeregten Zustands sind um zwei bis drei Größenordnungen gewachsen, und zwar bei der 5D-nullpunktskorrigierten Rechnung am stärksten, weil hier die Nullpunktskorrektur am geringsten ist. Man be-



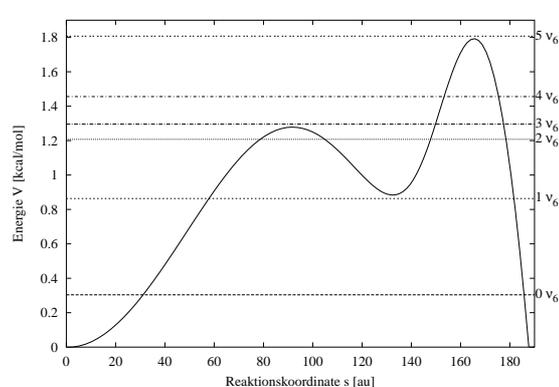
(a) 4D-Spektrum



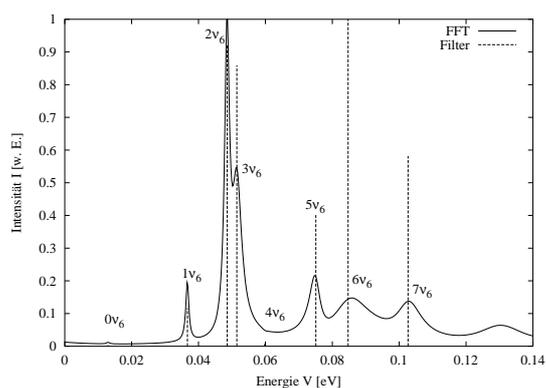
(b) 4D-Niveauschema



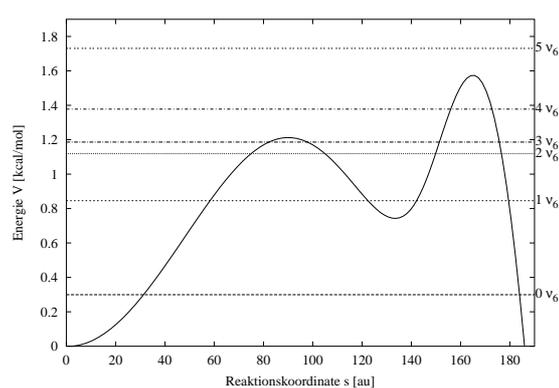
(c) 5D-Spektrum



(d) 5D-Niveauschema



(e) 6D-Spektrum



(f) 6D-Niveauschema

Abbildung 4.8: Spektren und Termschemata von D_2C_2 . Man beachte, daß die $2\nu_6$ - und $3\nu_6$ -Niveaus relativ eng zusammen liegen und daß das $3\nu_6$ -Niveau bei der 5D-nullpunktskorrigierten Rechnung gerade nicht mehr im Innenbereich liegt, in dem ein metastabiler Zustand liegen kann.

obachtet, daß die Lebensdauer eines Niveaus, hier ist es das $4 \nu_6$ -Niveau, entgegen dem allgemeinen Trend größer ist, als die des niedriger angeregten Zustands. Dies ist aus den Niveauschemata nicht unmittelbar einzusehen, liegt doch $4 \nu_6$ um einige Zehntel Elektrovolt höher als $3 \nu_6$ und hat damit eine viel schmalere Energiebarriere vor sich. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, daß die Eigenfunktion von $4 \nu_6$ eher im Vinylidenminimum anzusiedeln ist, während sich $3 \nu_6$ mehr im Sekundärminimum aufhält. Über diese These kann definitiv erst im nächsten Abschnitt bei der Betrachtung der Eigenfunktionen entschieden werden.

Ansonsten sinken die Lebensdauern, wie gehabt, mit steigender Anregung um fünf oder sogar sechs Größenordnungen. Die Rechnungen unter sich sind vergleichbar, wobei die 5D-nullpunktskorrigierten Rechnung, ebenso wie bei den anderen Molekültypen, wieder längere Lebensdauern liefert weil die Korrektur hier am geringsten ist. Die Abweichungen bei den Lebensdauern der am höchsten angeregten Zustände kommt daher, daß die Lebensdauern die Kehrwerte sehr kleiner Zahlen darstellen, die wiederum die Imaginärteile der Energieeigenwerte sind. Die Filterdiagonalisierung ist sehr empfindlich gegenüber einer kleinen Änderung der Filterparameter und der Boxfilter versagt bei zu großen imaginären Anteilen (vgl. Unterabsch. 4.2.5).

Die genäherten Lebensdauern im unteren Teil der Tabelle unterschätzen die genaueren Werte im oberen Teil. Das bedeutet, daß die bloße Division der Schwingungsfrequenzen, an denen ein Deuteriumatom beteiligt ist, durch $\sqrt{2}$ nicht ausreicht, um genauere Zeiten zu gewinnen. Diese Korrektur unterschätzt das Potential in seiner Höhe. Der Fehler, den man durch die Näherung macht, geht nun auf beiden Seiten des Potentials voll ein und entfaltet damit eine stärkere Wirkung als dies beim partiell deuterierten Vinyliden der Fall ist (vgl. Absch. 4.4).

4.3.5 Eigenfunktionen

Abb. 4.9 zeigt die Eigenfunktionen des doppelt deuterierten Vinylidens im 5D-nullpunktskorrigierten Potential. Da die Lebensdauern von D_2C_2 im Vergleich zu H_2C_2 wesentlich größer sind, sind die spektralen Breiten bei D_2C_2 viel kleiner. Dies verhindert die beim undeuterierten Vinyliden beschriebene Mischung eng benachbarter Zustände. Alle Beiträge der Eigenfunktionen sind gemäß der Achsensymmetrie des zugrunde liegenden Potentials ebenfalls symmetrisch zu $s = 0$.

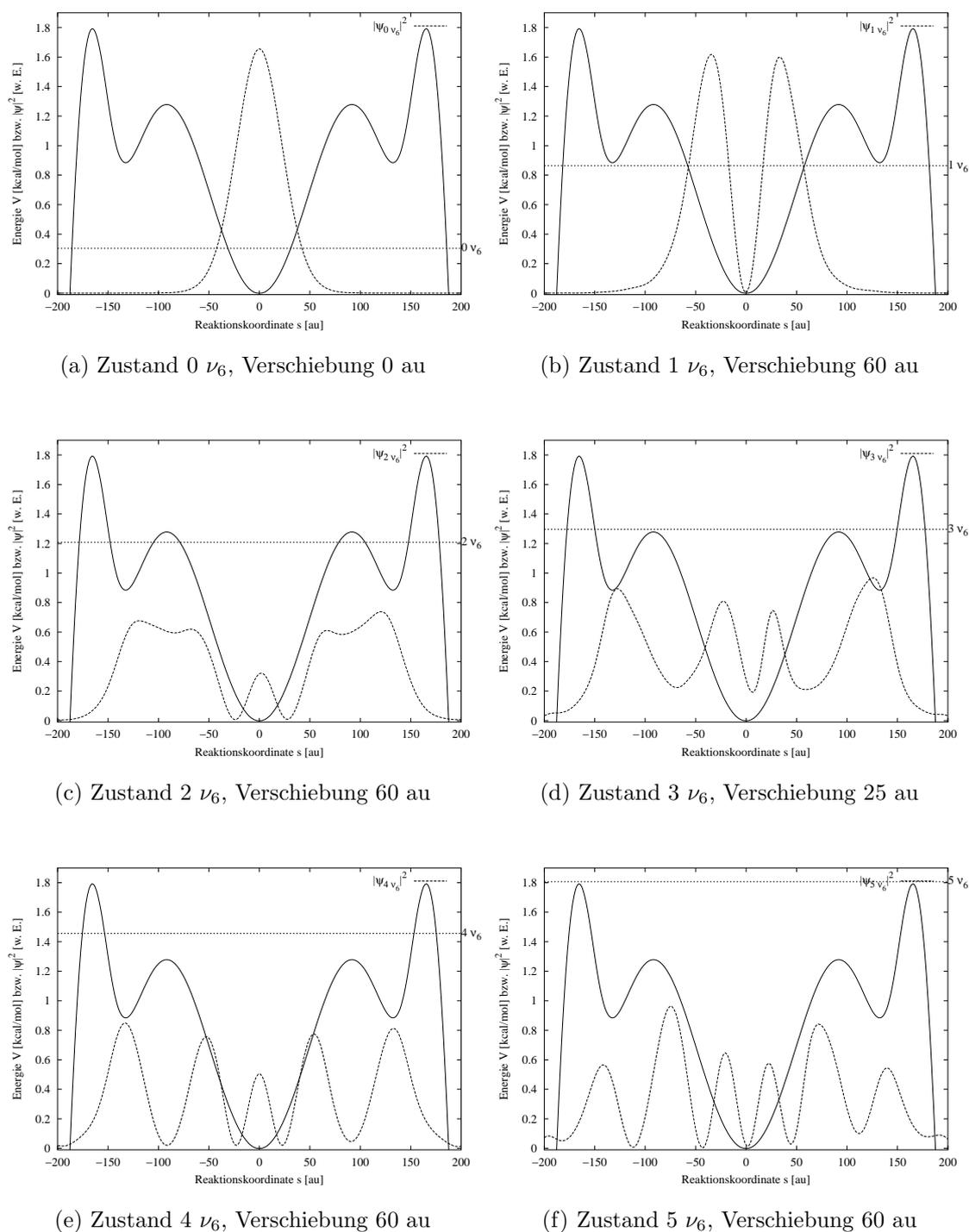


Abbildung 4.9: Betragsquadrat der Eigenfunktionen von D_2C_2 im 5D-nullpunktskorrigierten Potential.

Kontenzahl und Symmetrie aller Wellenfunktionen entsprechen genau den Erwartungen, da man es hier mit einem symmetrischen Potential zu tun hat (im Kontrast zu HDC_2 , das im nächsten Kapitel besprochen wird). Der Grundzustand besitzt ein Maximum, das genau um das Vinylidenminimum zentriert ist. Der erste angeregte Zustand besitzt einen Knoten in der Mitte und da seine Eigenenergie knapp unter den Sekundärminima liegt, keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit über etwa ± 100 au hinaus. $2 \nu_6$ weicht stark von der entsprechenden Eigenfunktion des harmonischen Oszillators ab, da seine Energie in einem Bereich liegt, wo die zweite Ableitung des Potentials oft ihr Vorzeichen wechselt. Man beobachtet stärkere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Nebenminima als im Vinylidenminimum.

Wie auch bei HDC_2 (vgl. Absch. 4.4) gibt es einen Zustand der aus der Reihe fällt. Der $4 \nu_6$ -Zustand ist langlebiger als sein Vorgängerzustand $3 \nu_6$. Betrachtet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten genau, so stellt man fest, daß die äußeren Enden von $3 \nu_6$ höher sind als die von $4 \nu_6$. Dort flacht die Wahrscheinlichkeitsdichte zum Acetylen viel schneller ab, und die Isomerisierungswahrscheinlichkeit ist somit kleiner. Die höher angeregten Zustände ab $4 \nu_6$ liegen schon knapp über dem Potential und flachen mit zunehmender Energie immer mehr ab. Die Ähnlichkeit mit der Wahrscheinlichkeitsdichte des harmonischen Oszillators nimmt ab $4 \nu_6$ zu, da man das Potential zwischen Vinylidenminimum und den globalen Übergangszuständen durch eine Parabel interpolieren kann und Tunnelprozesse durch ÜZ II nicht mehr stattfinden, weil die Niveaus darüber liegen.

4.3.6 Zeitabhängige Wellenfunktion

Die Dynamik des Moleküls während der Propagation wird durch Abb. 4.10 beschrieben. Mit der Propagation wurde bei $s = 0$ mit einem gaußförmigen Wellenpaket der Breite 10.54 au begonnen. Wegen der Symmetrie des Potentials, ist die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte ebenfalls symmetrisch zu $s = 0$.

Ausgehend von einem gaußförmigen Startwellenpaket (Abb. (a)) zerfließt dieses symmetrisch nach links und rechts. Während sich nach einer Propagationsdauer von 16 fs (Abb. (b)) der Peak noch innerhalb des Potentials befindet, ist nach 32 fs (Abb. (c)) ein gewisser Teil des Moleküls dabei zu isomerisieren, weil sich die Flanken des Peaks in einem Bereich befinden, der dem voll deuterierten *Acetylen* entspricht. Zu dieser Zeit bilden sich auch oszillatorische Strukturen an den Rändern, die sich bei 48 fs (Abb. (d)) verstärkt haben.

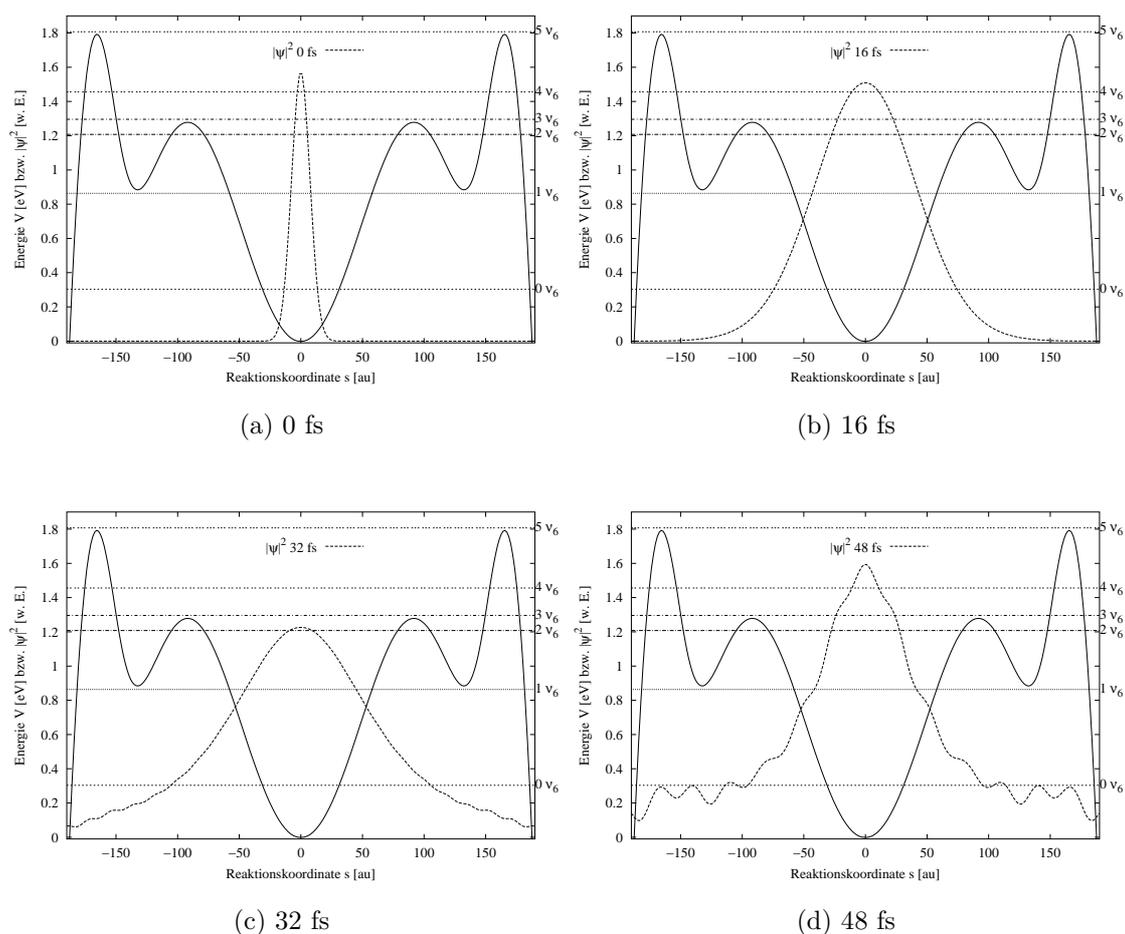


Abbildung 4.10: Wahrscheinlichkeitsdichte von D_2C_2 im 5D-nullpunktskorrigierten Potential in Momentaufnahmen. Die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte verbreitert sich mit der Propagationsdauer. Bereits nach 32 fs ist ein gewisser Teil des Moleküls isomerisiert, da die Flanken des Peaks in einem Bereich sind, der dem voll deuterierten Acetylen entspricht. An den Seiten finden Oszillationen statt, die bei 48 fs eine Art Plateau bilden.

Dann hat auch der mittlere Teil der Wellenfunktion nichts mehr mit einer Gaußfunktion zu tun. Unterhalb der Sekundärminima bildet sich eine Art Plateau. Dies weist darauf hin, daß bestimmte halb isomerisierte Geometrien gleich wahrscheinlich sind. Ein bevorzugter Aufenthalt in den Sekundärminima ist nicht zu beobachten. Es gibt sogar im Gegenteil einen schwachen Einbruch an dieser Stelle bei $s \approx \pm 125$ au.

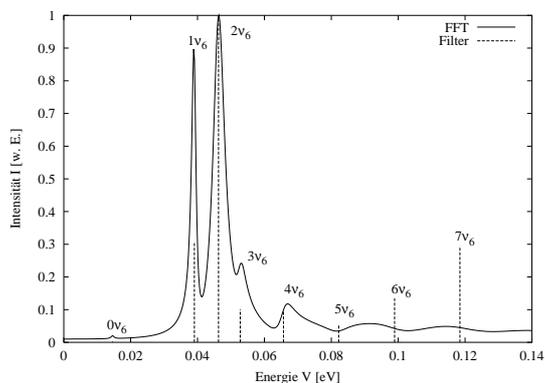
4.4 Einfach deuteriertes Vinyliden

4.4.1 Nullpunktskorrekturen zum Potential

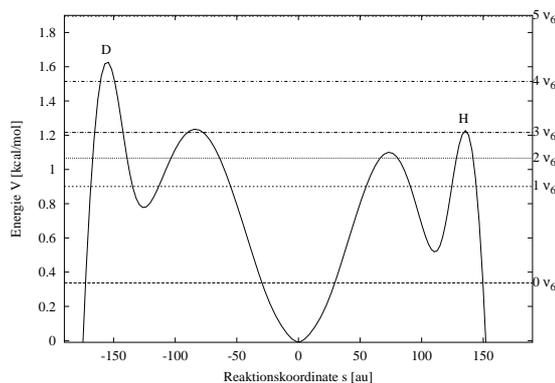
Ebenso wie beim nicht und voll deuterierten Vinyliden kann man am Potential der halb deuterierten Spezies Nullpunktskorrekturen anbringen, die in Abb. 4.3(b) dargestellt sind. Wie bereits in Absch. 4.1 besprochen, ist das Potential auf beiden Seiten unterschiedlich breit, je nachdem, ob das Wasserstoff- oder das Deuteriumatom umklappt. Das Potential ist auf der Seite der Deuteriumwanderung breiter, da Deuterium eine doppelt so große Masse hat wie Wasserstoff. Größere Masse bedeutet einen breiteren Potentialwall und damit geringere Tunnelwahrscheinlichkeit, wie aus Gl. (1.3) ersichtlich ist. Die Nullpunktskorrekturen fallen je nach Seite unterschiedlich aus, da sie von den Schwingungsfrequenzen der hierbei berücksichtigten Freiheitsgrade abhängen. Diese sind im Fall von Deuterium kleiner als im Fall des Wasserstoffs, wie Tab. 3.2 gezeigt hat. Auf der „Deuteriumsseite“ liegen die 4D- und die 6D-Kurven eng beisammen, auf der anderen Seite sind 4D- und 5D-nullpunktskorrigierten Potentiale enger benachbart. Wie bei H_2C_2 ändert die Korrektur die Höhe des Potentials, besonders auf der Wasserstoffseite dramatisch; ein Effekt der auch den energetischen Abstand der Maxima betrifft, die mit steigender Korrektur immer näher aneinander rücken, bis man eine Art „Schale“ als Gesamtübergangszustand hat. Bei der 6D-Korrektur liegt $\ddot{\text{U}}\text{Z II}$ sogar höher als $\ddot{\text{U}}\text{Z}$, und stellt somit den globalen Übergangszustand dar. In diesem Sinne kann man ein Molekül, das $\ddot{\text{U}}\text{Z II}$ überschritten hat, schon als isomerisiert, also als Acetylen betrachten.

4.4.2 Spektren

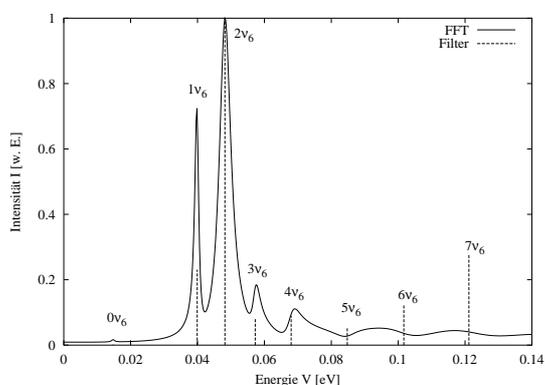
Abb. 4.11 links zeigt die Spektren des einfach deuterierten Vinylidens. Zur Erzeugung dieser Spektren wurde mit der Propagation wieder mit einer Verschiebung des Startwellenpakets bei 100 au begonnen, nachdem eingehend studiert wurde, wie sich die Maxima



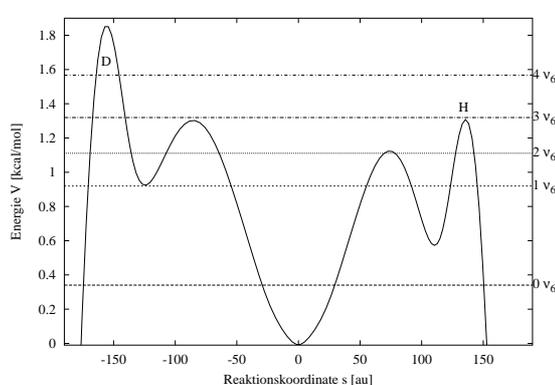
(a) 4D-Spektrum



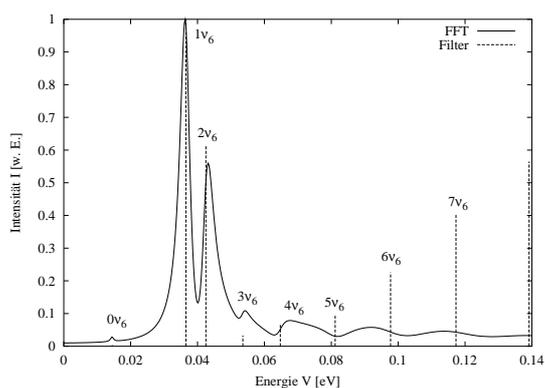
(b) 4D-Niveauschema



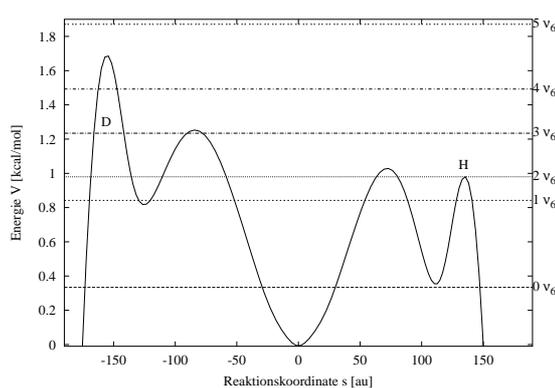
(c) 5D-Spektrum



(d) 5D-Niveauschema



(e) 6D-Spektrum



(f) 6D-Niveauschema. Man beachte das dies das einzige eindimensionale Potential ist, bei dem ÜZ II energetisch höher liegt als ÜZ.

Abbildung 4.11: Spektren und Termschemata von HDC₂. Bei der 5D-Korrektur ist der 3 ν₆-Zustand auf der Wasserstoffseite nicht mehr begrenzt, dennoch hat er eine größere Lebensdauer als der 2 ν₆-Zustand, was nur bedeuten kann, daß der Zustand im Zwischenminimum des Deuteriums quasi-gebunden ist.

bei Verschiebung des Pakets um 20 au, 40 au und 100 au verhalten. Dabei konnte gezeigt werden, daß jede Linie der Filterdiagonalisierung einem Peak bei der Fouriertransformation entspricht, da die einzelnen Linien bei einer Verschiebung des Startwellenpakets mehr oder weniger stark ausgeprägt sind. Die Korrespondenz zwischen dem fouriertransformierten und dem gefilterten Spektrum nimmt allerdings mit steigender Anregung ab. Die gefilterten Linien scheinen bei steigender Anregung zu kleineren Energien hin verschoben. Diesem „Makel“ konnte auch nicht durch vielfältige Variation der Filterparameter beigegeben werden, vielmehr scheinen sich hier die in Absch. 2.5 besprochenen Probleme aufzutun, da die Fouriertransformierte des hier verwendeten Kastenfilters eine sinc-Funktion darstellt, die im Komplexen divergent ist (vgl. Absch. 2.5).

Man beobachtet den Grundzustand als erste schwache Erhebung bei ca. 0.015 eV, dann zwei stark ausgeprägte Linien bei etwa 0.04 eV und 0.045 eV, die dem ersten und zweiten angeregten Zustand entsprechen. Darauf folgen in jedem Spektrum fünf niedriger werdende Peaks, die den höher angeregten Zuständen zugeordnet werden. Qualitativ sind die Spektren sehr ähnlich, was auch zu erwarten war. Die Linien sind natürlich je nach Nullpunktskorrektur sehr leicht verschoben (s. Tab. 4.2) und etwas unterschiedlich ausgeprägt. Die unterschiedliche Höhe der Peaks kommt dadurch zustande, daß das Startwellenpaket einen unterschiedlichen Überlapp mit der Wellenfunktion des jeweiligen angeregten Zustands hat.

4.4.3 Niveauschemata

Die Niveauschemata, die sich aus den Spektren und den Reaktionspfadpotentialen ergeben, sind in Abb. 4.11 rechts wiedergegeben. Wie bereits ausführlich diskutiert, hat man es hier mit einem asymmetrischen Potential zu tun, und zwar sowohl in der Breite als auch in der Höhe. Wie man sieht, liegen das 1 ν_6 - und das 2 ν_6 -Niveau, sowie natürlich der Grundzustand, immer als gebundene Zustände im innersten Teil des Potentials vor. Das 3 ν_6 -Niveau ist bei der 5D-Korrektur links durch einen Potentialwall begrenzt und bei der 4D- und 6D-Korrektur interessanterweise ein im linken Nebenmaximum gerade noch gebundener Zustand. 4 ν_6 ist immer nur linksseitig begrenzt, und alle höher angeregten Zustände sind völlig frei. Wie bereits erwähnt, liegt bei der 6D-Korrektur ÜZ II auf der Wasserstoffseite höher als ÜZ und stellt somit das eigentliche Hindernis bei der Isomerisierung des 2 ν_6 -Zustands dar. Dieses Potential weist insofern die höchste Asymmetrie auf,

und Ähnlichkeiten mit dem harmonischen Oszillator kann es nur in einer engen Umgebung um das Vinylidenminimum geben.

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß das Molekül bevorzugt über das Wasserstoffatom isomerisieren wird, da auf der rechten Seite die Potentialschwelle viel niedriger ist. Eine Art Oszillationsbewegung der zeitabhängigen Wellenfunktion zwischen dem Nebenminimum links und dem Vinylidenminimum wäre denkbar. Die Zustände $1 \nu_6$ und $2 \nu_6$ können gemäß ihrer Energie sowohl im Vinylidenminimum als auch im Nebenminimum konzentriert sein.

4.4.4 Lebensdauern

Tab. 4.2 listet die Lebensdauern der Zustände des halb deuterierten Vinylidens auf. Wie erwartet, steigen die Lebensdauern bei Deuterierung tatsächlich an, und zwar um etwa eine Größenordnung im Vergleich zu H_2C_2 . Außerdem nimmt die Lebensdauer mit steigender Anregung bis auf eine Ausnahme ab; vom Grundzustand bis zum $6 \nu_6$ -Niveau um fünf Größenordnungen. Der größte Sprung tritt zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand. Die Lebensdauer des Grundzustands ist auch mit der größten Unsicherheit behaftet, da er der Kehrwert der kleinsten Zahl ist. Setzt man die Filterparameter anders, erhöht man z. B. die Anzahl der Eigenwerte oder variiert man das Energiefenster, in dem sie berechnet werden, so kann diese Zahl stark schwanken (vgl. Unterabsch. 4.2.5), während die anderen Werte stabil bleiben. Interessant ist, daß die Lebensdauer für den $3 \nu_6$ -Zustand nach oben geht, eine Eigenschaft, die man man ebenso beim $4 \nu_6$ -Niveau des doppelt deuterierten Vinylidens wiederfindet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß gerade dieser Zustand metastabil in einem der Nebenminima gebunden ist. Wie der vorhergehende Unterabsch. 4.4.3 gezeigt hat, kann dies eigentlich nur auf der Deuteriumsseite der Fall sein, weil auf der anderen Seite keine Begrenzung mehr existiert. Im Vergleich zu dem undeuterierten Molekül nehmen die Lebensdauern zu, da das Potential insgesamt breiter und links sogar höher geworden ist. Die Lebensdauern sind jedoch in der Größenordnung durchaus vergleichbar.

Die genäherten Lebensdauern im unteren Teil der Tabelle sind etwas größer als die exakteren weiter oben. Man schätzt das Potential also ein bißchen höher ein als es eigentlich ist. Die Approximation trifft besonders die höher angeregten Zustände jedoch recht gut, was darauf zurückzuführen ist, daß der Fehler nur in die linke Seite des Potentials eingeht,

wo das Deuteriumatom wandert.

4.4.5 Eigenfunktionen

Abb. 4.12 zeigt die Eigenfunktionen des halb deuterierten Vinylidens, wie sie mit der Methode der spektralen Quantisierung berechnet wurden. Genau wie im undeuterierten Fall ist die Wellenfunktion des Grundzustands durch einen Peak repräsentiert, der sich an der Stelle des Vinylidenminimums befindet. Der $1 \nu_6$ -Zustand hat zwar noch wie erwartet im Zentrum des Potentials einen Knoten, die Anharmonizität des zugrunde liegenden Potentials kommt aber auf der rechten Seite, wo das Wasserstoffatom wandert, bereits zum Tragen. Dies liegt daran, daß hier das Potential niedriger ist und der Zustand schon voll die Anwesenheit des rechten Sekundärminimums zu „spüren“ bekommt. Besonders kraß wird dies auch beim $2 \nu_6$ -Zustand sichtbar. Dessen Energieeigenwert liegt nämlich als einziger in *beiden* Sekundärminima, während $1 \nu_6$ noch knapp unter dem linken und $3 \nu_6$ schon über dem rechten Übergangszustand liegt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Zustands ist stark auf der rechten Seite konzentriert, auf der auch bereits isomerisierte Anteile zu beobachten sind.

Für $3 \nu_6$ erhält man eine Wellenfunktion, die nichts mehr mit der des harmonischen Oszillators gemein hat, obwohl man in Abb. 4.12(d) eine bessere Symmetrie als in (c) hat. (Die Knotenzahl entspricht immer den Erwartungen.) Die Vermutung, daß die gegenüber $2 \nu_6$ erhöhte Lebensdauer von $3 \nu_6$ darauf zurückzuführen ist, daß der Zustand im linken Sekundärminimum lokalisiert ist, wird hier bestätigt. $2 \nu_6$ isomerisiert schneller, weil der Zustand nach rechts eine viel dünnere und niedrigere Barriere zu durchdringen hat, als $3 \nu_6$ nach links. Eine Umlagerung des Wasserstoffatoms von $3 \nu_6$ ist dennoch möglich, es existieren auch schon signifikant isomerisierte Anteile rechts, aber die Wahrscheinlichkeit des Deuteriumatoms eine bereits stark abgewinkelte Position einzunehmen, ist etwas höher als für das Wasserstoffatom. Die übrigen Eigenfunktionen $4 \nu_6$ bis $6 \nu_6$ haben wieder größere Ähnlichkeit mit denen des harmonischen Oszillators, was räumliche Symmetrie um den Potentialmittelpunkt und die Knotenzahl anbelangt. Die Symmetrie wird umso besser, je weiter die Energie der Zustände vom Potential abrückt. Wie erwartet, erhält man schon einen bedeutenden Teil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem Bereich, der die Acetylen-Geometrie beschreibt.

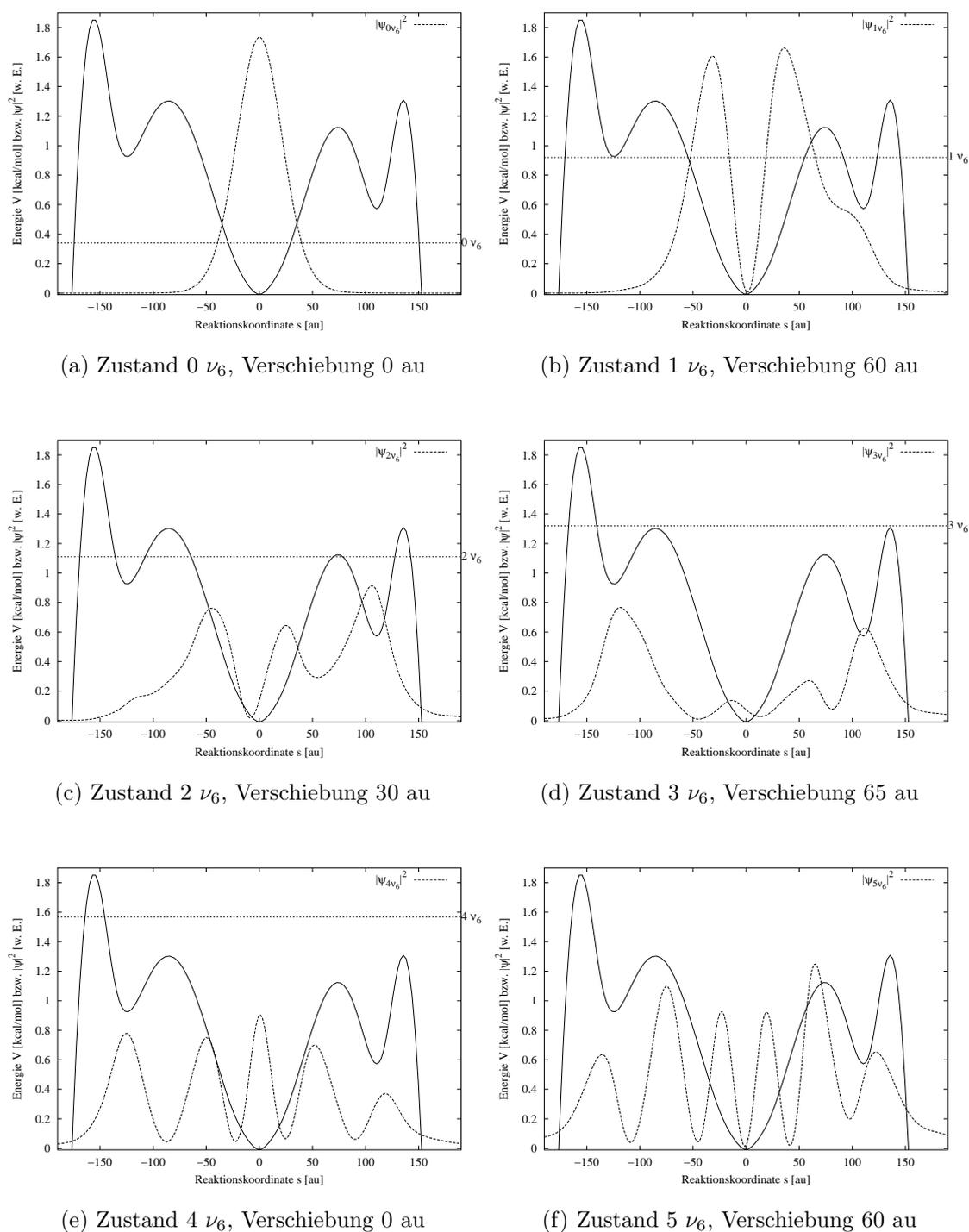


Abbildung 4.12: Betragsquadrat der Eigenfunktionen von HDC_2 im 5D-korrigierten Potential.

4.4.6 Zeitabhängige Wellenfunktion

In Abb. 4.13 ist die zeitabhängige Wellenfunktion von HDC_2 im 5D-nullpunktskorrigierten Potential zu verschiedenen Zeitpunkten geplottet. Ein gaußförmiges, 10.54 au breites Wellenpaket wurde dabei bei $s = 0$ gestartet. Während der ersten 16 fs behält das Startwellenpaket seine Form. Bei 32 fs bildet sich auf der rechten Seite, also auf der Seite auf der das Wasserstoffatom wandert, ein Peak aus. Dieser liegt in etwa auf der selben Höhe wie das entsprechende Sekundärminimum. Wiederum 16 fs später bildet sich eine ähnliche Struktur auf der anderen Seite, der Seite, die der Wanderung des Deuteriumatoms zuzuschreiben ist. Nach 48 fs ist schon ein großer Teil der Wellenfunktion in dem Bereich, der dem Acetylen entspricht.

Die zeitliche Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht den Erwartungen, nämlich, daß beim partiell deuterierten Vinyliden die Isomerisierung wahrscheinlicher über eine Wanderung des Wasserstoffatoms stattfindet als über eine Wanderung des Deuteriums. Beim Zerfließen der Wahrscheinlichkeitsdichte vom Vinylidenminimum zum Acetylen werden zunächst Schwerpunkte bei den Nebenminima gebildet. Das Molekül kann also eine Geometrie annehmen, in der das wandernde Molekül (entweder Wasserstoff oder Deuterium) zwischen den Kohlenstoffatomen befindet.

4.5 Die verschiedenen Moleküle im Vergleich

Die Potentiale der drei verschiedenen Isotopomere von Vinyliden unterscheiden sich in Breite und Symmetrie. Die Potentiale des nicht und voll deuterierten Vinylidens sind symmetrisch bezüglich des Vinylidenminimums, da die Moleküle an sich symmetrisch sind. Das D_2C_2 -Potential ist breiter und zwar aus den in den Abschn. 4.4 und 4.3 erläuterten Gründen. Entsprechend seinen atomaren Bestandteilen ist das HDC_2 -Potential asymmetrisch in seiner seitlichen Ausdehnung sowie in seiner Höhe. Die Begründung dafür liegt in der unterschiedlichen Massegewichtung und in den unterschiedlichen Nullpunktskorrekturen, die sich aus der Frequenzrechnung ergeben. Dabei sind die Frequenzen der Schwingungsmoden von D_2C_2 kleiner als die von H_2C_2 . Entsprechend fielen die Korrekturen bei D_2C_2 geringer als bei H_2C_2 aus. Interessant ist das 6D-Potential von HDC_2 , da hier $\ddot{U}Z$ II energetisch höher liegt als $\ddot{U}Z$ und $\ddot{U}Z$ II somit das Haupthindernis bei der Isomerisierung darstellt. Ein interessanter Aspekt der *ab initio*-Frequenzrechnung war, daß man durch

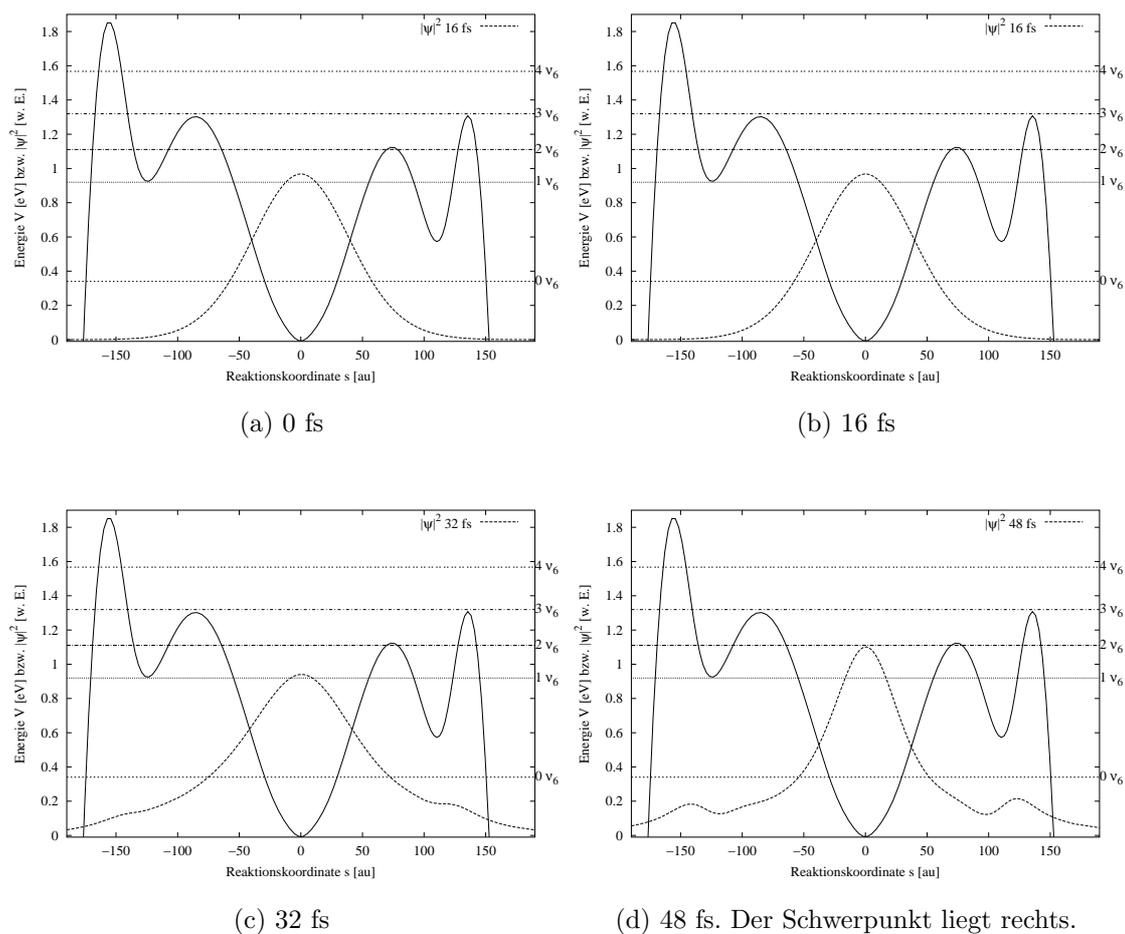


Abbildung 4.13: Wahrscheinlichkeitsdichte von HDC_2 im 5D-nullpunktskorrigierten Potential in Momentaufnahmen. Die zeitabhängige Wellenfunktion verbreitert sich kontinuierlich. Auf Höhe der Sekundärminima bilden sich Peaks aus, und zwar auf der Seite, auf der das Wasserstoffatom umklappt (d. h. $s > 0$), schneller als auf der anderen Seite.

Vertauschung von Wasserstoff mit Deuterium in der Z-Matrix der Gaussian-Eingabedatei die beiden möglichen Prozesse (Wasserstoff wandert bzw. Deuterium wandert) durch ihren Schwingungen charakterisieren konnte.

Betrachtet man die Spektren aller drei Moleküle in der Gesamtschau, so stellt man auf den ersten Blick eine recht große Ähnlichkeit fest. Der Grundzustand ist immer bei ungefähr 0.015 eV. Das ist nicht verwunderlich, weil sich die Potentiale in der Umgebung des Vinylidenminimums am stärksten ähneln. Auch der erste angeregte Zustand $1 \nu_6$ liegt immer in der Nähe von 0.04 eV, während die $2 \nu_6$ - und $3 \nu_6$ -Linien immer zwischen 0.04 eV und 0.06 eV liegen. Die höher angeregten Zustände nehmen in ihrer Intensität im fouriertransformierten Spektrum mit steigender Deuterierung zu. Auch nimmt die Übereinstimmung der filterdiagonalisierten Linien mit den Peaks des fouriertransformierten Spektrums mit steigender Deuterierung zu. Beim nicht bzw. partiell deuterierten Vinyliden unterschätzt die Filterdiagonalisierung die Energie der höher angeregten Peaks um einige Hundertstel Elektronenvolt, so daß deren Lebensdauern kritischer betrachtet werden sollten. Der Überlapp der bei 100 au zentrierten Startwellenfunktion mit $2 \nu_6$ ist außer bei der 6D-Korrektur bei allen Molekülen am größten. Bei 6D-nullpunktskorrigierten Rechnung übernimmt diese Rolle $1 \nu_6$ (nicht bei D_2C_2). Die $2 \nu_6$ - und $3 \nu_6$ -Linien rücken beim voll deuterierten Vinyliden eng zusammen, während dieser Abstand beim partiell deuterierten am größten ist.

Die Untersuchung der Niveauschemata ergibt folgendes Bild: Die energetische Lage des Grundzustands für die verschiedenen Potentiale ist immer im Vinylidenminimum. $1 \nu_6$ liegt energetisch immer in einem Energieintervall zwischen Sekundärminimum (oder knapp darunter) und Übergangszustand II. Dies ist bei D_2C_2 (5D) oder beim halb deuterierten Vinyliden bezüglich des linken Sekundärminimums der Fall. Der Zustand kann also ganz innen oder im Nebenminimum lokalisiert sein. Ähnlich verhält es sich mit $2 \nu_6$, während $3 \nu_6$ meist schon knapp über ÜZ II liegt, so daß keine „inneren“ Tunnelprozesse mehr stattfinden können. Beim halb deuterierten Vinyliden ist dieses Niveau sogar rechtsseitig frei, was umsomehr erstaunlich ist, als daß dessen Lebensdauer *höher* ist als die von $2 \nu_6$. Das $4 \nu_6$ -Niveau von HDC_2 kreuzt das Reaktionspfadpotential nur auf der Seite, auf der das Deuteriumatom wandert, bei H_2C_2 ist es immer frei.

Die Lebensdauern verhalten sich im Überblick erwartungsgemäß: Sie nehmen mit zunehmender Deuterierung zu und mit zunehmender Anregung ab. Die Niveaus der einzelnen Rechnungen sind einander eindeutig zuordenbar. Zu klären blieb die Frage, warum das 3

ν_6 -Niveau des halb und das 4 ν_6 -Niveau des doppelt deuterierten Vinylidens eine längere Lebensdauer haben als ihre Vorgängerniveaus. Durch die bloße Betrachtung der Niveauschemata kann lediglich gemutmaßt werden, daß bei HDC_2 die entsprechende Eigenfunktion metastabil im linken Sekundärminimum und bei D_2C_2 hauptsächlich in der Mitte lokalisiert ist. Diese Hypothese konnte für HDC_2 durch Untersuchung der Eigenfunktionen bestätigt werden, weil die Wahrscheinlichkeitsdichte von 2 ν_6 stärker links lokalisiert ist und somit eine dünnere Wand zu durchdringen ist. Bei D_2C_2 bestand die Erklärung darin, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte von 3 ν_6 schon größere isomerisierte Anteile (d. h. solche, die schon im Bereich von Acetylen liegen) hatte als 4 ν_6 .

Die Eigenfunktionen der Grundzustände entsprechen denen des harmonischen Oszillators. Da die Potentiale mit steigender Energie zusehends anharmonisch werden, bleibt nur die Anzahl der Knoten als Ähnlichkeit zum harmonischen Oszillator erhalten. Diese Grenze zur Anharmonizität ist bei 1 ν_6 , spätestens aber ab 2 ν_6 überschritten (dann nämlich wenn der betreffende Zustand nicht mehr unterhalb des Sekundärminimums liegt). Liegt ein Niveau energetisch über dem Zwischenminimum und ÜZ II, erwartet man so etwas wie „inneres“ Tunneln und signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Sekundärminima. Zustände, deren Energie über ÜZ II oder höher liegt, sollten wieder größere Ähnlichkeit mit dem harmonischen Oszillator aufweisen. Beide Effekte treten ein. Weil das Potential symmetrisch ist, müssen die Eigenfunktionen dieser Moleküle ebenfalls symmetrisch sein. Bei HDC_2 erwartet man diese Eigenschaft nicht, sondern eher eine Konzentration rechts, wo Wasserstoff isomerisiert. Diese Symmetrie wird bei den höher angeregten Zuständen von H_2C_2 nicht so gut demonstriert wie bei D_2C_2 , weil bei H_2C_2 die starke *Mischung* benachbarter Zustände durch eine relativ große Breite der spektralen Umhüllenden zum Tragen kommt.

Die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte eines zum Zeitpunkt Null im Vinylidenminimum zentrierten gaußförmigen Startwellenpakets verbreitert sich mit zunehmender Propagationsdauer. Nach ca. 32 fs ist ein gewisser Teil der Moleküle bereits isomerisiert und an den Flanken des zu Beginn gaußförmigen Wellenpakets bilden sich besondere Strukturen. Beim voll deuterierten Vinyliden sind diese Strukturen oszillatorisch und nehmen bei 48 fs die Form eines Plateaus an. Auffällige Strukturen der zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte des partiell deuterierten Vinylidens sind zwei Nebenmaxima unter den Sekundärminima des Potentials, wobei sich das Nebenmaximum auf der Seite, auf der das Wasserstoffatom wandert, schneller ausbildet als auf der Seite, auf der das Deuteriumatom

wandert. Aus diesem Sachverhalt wird gefolgert, daß das Wasserstoffatom schneller wandert als das Deuteriumatom, daß also eher eine Isomerisierung *via* Wasserstoffmigration stattfindet.

Kapitel 5

Eine lokal harmonische dreidimensionale Rechnung

Nachdem in Kap. 4 das Potential der Vinyliden-Acetylen Umlagerungsreaktion durch ein eindimensionales Reaktionspfadpotential genähert und der Einfluss der verschiedenen Freiheitsgrade des Moleküls durch Nullpunktskorrekturen simuliert wurde, soll in diesem Kapitel ein realistischerer und komplexerer Ansatz verfolgt werden. Ausgehend vom *vollen* 3D-Potential, das in den Koordinaten θ_r , θ_s und R gegeben ist, soll eine lokal harmonische Näherung dieses Potentials erstellt werden, indem eine Taylorentwicklung um den Reaktionspfad in mehreren Dimensionen durchgeführt wird. Mit Hilfe der beiden Potentiale sollen anschließend, analog zu Kap. 4, quantendynamische Rechnungen durchgeführt werden, die über die Qualität der lokal harmonischen Näherung Aufschluss geben sollen.

5.1 Potential

Das hier verwendete dreidimensionale Potential stellt eine lokal harmonische Näherung des vollen dreidimensionalen Potentials $V(\theta_r, \theta_s, R)$ um den Reaktionspfad $V(s)$ dar, d. h. es wird eine Taylorentwicklung des vollen Potentials in zwei Koordinaten θ_s und R bis zur zweiten Ordnung durchgeführt, wie sie in Absch. 2.7 beschrieben wurde. Dabei liegt der Entwicklungspunkt immer auf dem Reaktionspfad, und die dritte Koordinate θ_r ist ein Parameter der Potentialfunktion, die das *unveränderte* 3D-Potential beschreibt. Der Reaktionspfad ist in Abb. 4.1 gezeigt.

Wie in jenem Kapitel schon beschrieben, wurde der Reaktionspfad in den Koordinaten

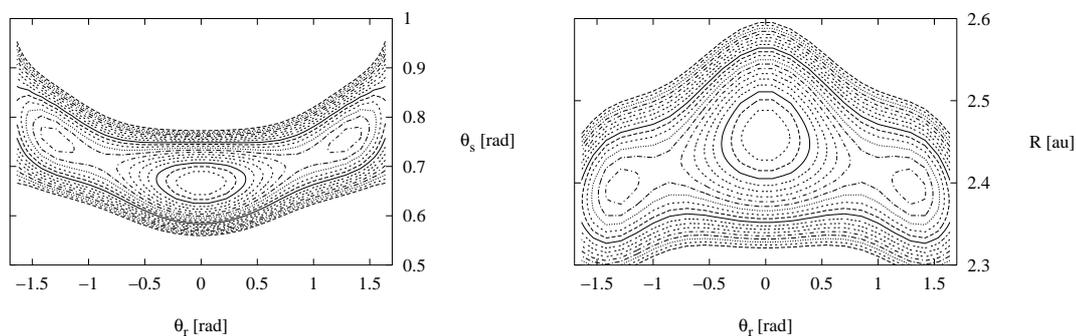
(θ_1, θ_2, R) *ab initio* berechnet. Diese sind mit den Koordinaten (θ_r, θ_s, R) über Gl. (2.23) verknüpft. Bei der Rechnung wurde der Winkel θ_1 festgehalten und die anderen Koordinaten solange variiert, bis die Energie des Systems minimal war. θ_1 überspannte dabei einen Bereich von 35° bis 180° und wurde in Schritten von 5° verändert. Anschließend wurde wieder auf den anderen Koordinatensatz übergegangen. Da man so einen Pfad erhält, der aus nur 29 Punkten besteht, ist es notwendig, vor der Berechnung des lokal harmonischen Potentials den Reaktionspfad hinreichend gut zu interpolieren.

Die Interpolation geschieht in zwei Schritten: Man betrachtet θ_s und R *auf dem Pfad* als Funktionen von θ_r , die an einigen diskreten Stellen gegeben sind. Da man den Pfad vorher auf die symmetrischen Koordinaten umgerechnet hat, sind diese Stellen nicht mehr wie θ_1 äquidistant. Zuerst berechnet man die ersten Ableitungen der Funktionen an den gegebenen Stellen von θ_r . Mit diesen Ableitungen berechnet man die Funktionen selbst an einem beliebigen Punkt $\tilde{\theta}_r$ mit Hilfe von Spline-Interpolation [72].

Gibt also das Programm ein beliebiges Koordinatentripel $(\tilde{\theta}_r, \tilde{\theta}_s, \tilde{R})$ vor, so wird durch Interpolation das zugehörige Tripel auf dem Reaktionspfad $(\theta_r^0, \theta_s^0, R^0)$ berechnet, wobei $\theta_r^0 = \tilde{\theta}_r$ ist. Dieses neue Tripel stellt den Entwicklungspunkt für die Taylorentwicklung dar, die an den Koordinaten $(\tilde{\theta}_r, \tilde{\theta}_s, \tilde{R})$ ausgewertet wird. Eine Unteroutine bestimmt zunächst die Entwicklungskoeffizienten. Dabei müssen die Ableitungen in Gl. (2.79) durch Differenzenquotienten ausgewertet werden. Eine weitere Unteroutine berechnet nun mit diesen Ableitungen das Potential für den gegebenen Punkt $(\tilde{\theta}_r, \tilde{\theta}_s, \tilde{R})$, indem die Werte konkret in die Taylorentwicklung eingesetzt werden. Daraus ergibt sich ein in den Koordinaten θ_s und R lokal harmonisches Potential, das in Abb. 5.1 gezeigt ist.

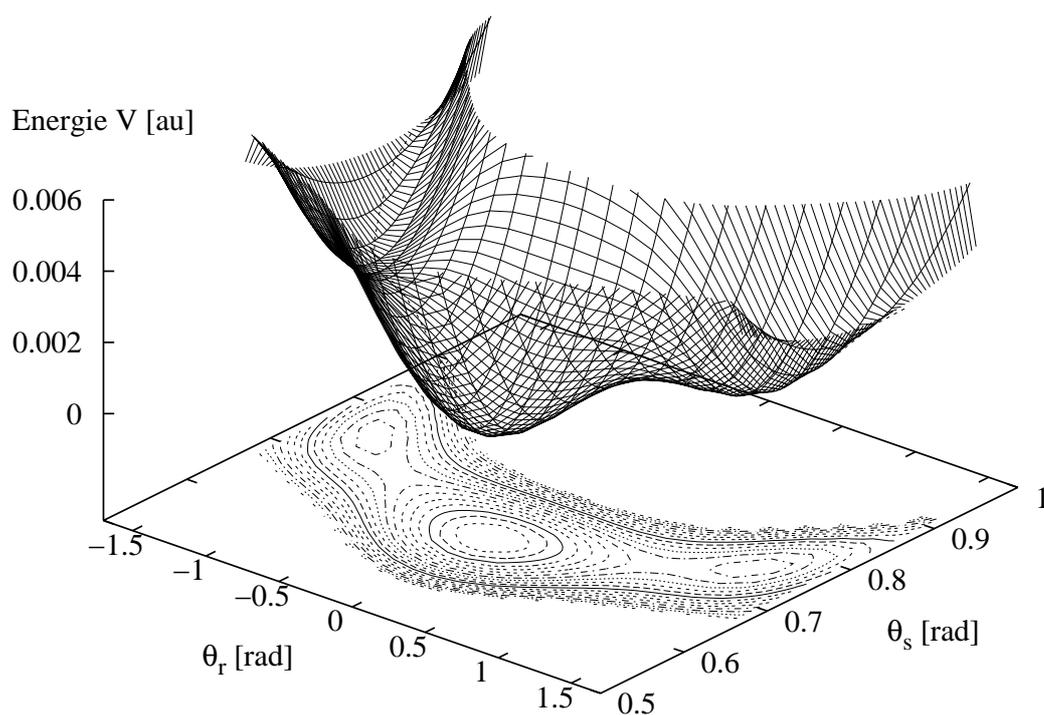
In dieser Abbildung wurden zwei Schnitte gemacht: Ein Schnitt in θ_r - θ_s -Richtung (a) und ein anderer in θ_r - R -Richtung (b). In der Abb. (c) wurde das letztere Potential auch räumlich geplottet. Man kann sich gut vorstellen, Parabeln in das Potential einzupassen, deren Äste immer in θ_s - bzw. R -Richtung zeigen. Dadurch entsteht in Abb. (c) eine Art parabolische „Rinne“, in der der Reaktionspfad liegt. Die Abbildungen sind so gemacht, daß die jeweils nicht abgebildete Koordinate optimal ist, d. h. auf dem Reaktionspfad liegt.

Die gewählte Vorgehensweise zur Berechnung des Reaktionspfades *via* Optimierung aller Freiheitsgrade außer θ_1 bezüglich der Energie hat ihre Tücken. Betrachtet man nämlich Schnitte durch das Potential für einen festen Kohlenstoffatomabstand ($R = \text{const}$), so stellt man fest, daß das Potential gekrümmt ist. Der Reaktionspfad zeigt in diesem Potential *per definitionem* entlang des negativen Gradienten, also in Richtung des steilsten Abstiegs.



(a) θ_r - θ_s -Schnitt durch das Potential in der Höhenliniendarstellung. R liegt an jedem Punkt auf dem Reaktionspfad, der *via* Konstruktion des Pfades das energetische Minimum für ein gegebenes θ_r darstellt.

(b) θ_r - R -Schnitt. θ_s liegt an jedem Punkt auf dem Reaktionspfad.



(c) Wie (b), aber in der perspektivischen Darstellung. Das Potential bildet eine parabolische „Rinne“, in der der Reaktionspfad liegt.

Abbildung 5.1: Lokal harmonische Näherung des 3D-Potentials um den Reaktionspfad. In der Mitte der Abbildungen bei $\theta_r = 0$ liegt das Vinylidenminimum, flankiert von den beiden Sekundärminima, jenseits denen der Übergangszustand für die Isomerisierung liegt. Zu den anderen Seiten hin steigt das Potential steil an.

Wäre das Potential nicht gekrümmt, sondern gerade, d. h. wären die Äquipotentiallinien außer an den seitlichen Rändern parallel zur θ_r -Achse, so würde das Optimierungsverfahren exakt den gleichen Reaktionspfad finden wie das Gradientenverfahren. Durch die Krümmung geschieht nun folgendes: Vor dem Übergangspunkt (ÜZ) ermittelt das Optimierungsverfahren einen kleineren θ_s -Wert für den Reaktionspfad als das Gradientenverfahren. Dies ist so, weil man, wenn man vom „wahren“ Reaktionspfad aus in Richtung kleinerer θ_s -Werte hin geht, Äquipotentiallinien kreuzt, die zu geringeren Energien gehören, als wenn man in Richtung größerer θ_s -Werte geht.

Dennoch existiert ein Minimum der Energie in der Nähe des Pfades, jedoch bei einem Wert von θ_s , der geringer ist als erwartet. Am Übergangspunkt ist die Energie in θ_s -Richtung nahezu konstant, da man sich in dieser Richtung *auf* einer Äquipotentiallinie bewegt. Kurz hinter dem Übergangspunkt ist die Energie bei größeren θ_s -Werten viel geringer als bei kleineren Werten, da man bei größeren θ_s -Werten hin Äquipotentiallinien kreuzt, die zu kleineren Energien gehören als umgekehrt. Der Unterschied der Energien bei einem θ_s zum nächsten ist relativ groß, da die Höhenlinien hinter dem Übergangspunkt sehr dicht liegen. Diese Effekte werden besonders deutlich, wenn man Umgebungen ausgewählter Punkte in θ_s -Richtung auf dem Reaktionspfad betrachtet (Abb. 5.2).

Links des Übergangspunktes in Abb. (b) liegt das Minimum der Parabel auch links des Pfades, am Übergangspunkt hat man fast eine waagrechte Tangente, also konstante Energie, und rechts davon so etwas wie eine Tangente an den Pfad. Diese Phänomene verschwinden, läßt man in der lokal harmonischen Näherung (Gl. 2.79) die ersten und die gemischten Ableitungen weg. Dann erhält man links von ÜZ nach oben und rechts davon nach unten geöffnete Parabeln. Der Vergleich der Potentiale in der Umgebung weiterer ausgewählter Punkte zeigt außerdem, daß es zwischen dem vollen 3D-Potential und der lokal harmonischen Näherung meist eine gute Übereinstimmung gibt. Diese ist so gut, daß man bis auf die Umgebungen kurz vor dem Übergangszustand und am Übergangszustand keine Unterschiede erkennt.

Man sieht die Notwendigkeit, die ersten Ableitungen sowie die gemischte Ableitung in die Entwicklung des Potentials mitzunehmen. Dies wäre nicht notwendig, bestünde die Gewißheit, daß man sich stets im Minimum bewegt, wo die entsprechenden Terme Null wären. Betrachtet man Umgebungen gewisser Punkte auf dem Pfad in R -Richtung, so kommt man zum Schluß, daß bereits das volle 3D-Potential nahezu harmonisch ist und zwar sowohl vor als auch hinter dem Übergangspunkt. Dies verleitet zur Annahme, daß die

Spektrallinien, die zu diesem Freiheitsgrad gehören, ihre Position bei Benutzung des lokal harmonischen Potentials kaum ändern sollten.

Die besagten Probleme bei Vernachlässigung der ersten und der gemischten Ableitungen treten nur jenseits des Übergangspunkts, also nur am Rand des Potentials, auf. Kurz hinter dieser Grenze wird die zweite Ableitung wieder positiv. Dies bewirkt bei kleinen θ_s eine Senke, die bei ungünstiger Startposition des Anfangswellenpakets am Rand des Gitters zu unphysikalischen Effekten führen könnte. Die zeitabhängige Wellenfunktion könnte in diesen Seitentälern hin und her reflektiert werden oder sie könnte sich sogar in eine unerwünschte Richtung bewegen, die keiner vorkommenden Isomerisierung entspricht. Bei der Verwendung einer geschickten Startposition sollte dieser Bereich aber keine Rolle spielen, da er wesentlich höher liegt als der Bereich des Übergangszustands.

Dennoch wurde eine Vorsorge gegen mögliche Artefakte getroffen, d. h. das Potential wurde in dem Bereich $|\theta_r| \geq 1.25$ so geglättet, daß die erwähnte Senke verschwindet. Manipuliert wurden die ersten und zweiten Ableitungen in diesem Gebiet. Und zwar wurden dort für die ersten und zweiten Ableitungen der Parabeln lineare Funktionen benutzt. An dem kleinsten Wert von θ_r , wo die „Welle“ einsetzt und am äußersten wurden $\partial V/\partial\theta_s$ und $\partial^2 V/\partial\theta_s^2$ ermittelt. Durch diese zwei Werte konnte jeweils eine lineare Funktion ausgerechnet werden, die das Potential glatter macht.

Das Potential, das man durch die lokal harmonische Näherung erhält, ist dem vollen 3D-Potential recht ähnlich (Fig. 5.3). Es steigt jedoch an den Rändern in θ_s -Richtung stärker an. Ebenso wie das volle Potential besitzt es Sekundärminima links und rechts des Vinylidenminimums. Auffällig ist, daß das Potential kurz hinter den Sekundärminima steiler wird. Außerdem beachte man, daß es beim Übergang zum Acetylen für große R nicht ansteigt. Dies ist auch gut verständlich, da ja das Parabelminimum, um das das Potential symmetrisch ist, sehr nahe am Reaktionspfad liegt, der schließlich zu Acetylen führt. Bezüglich der Neigung der gesamten Fläche beobachtet man, daß sie zu größeren R abnimmt. (Mit Neigung ist der Unterschied zwischen dem kleinsten Potentialwert am linken und am rechten Rand von θ_s gemeint.) Das Gesamtbild des Potentials mit der zentralen Erhebung mit flankierenden Wällen bleibt bei verschiedenen Schnitten entlang R erhalten. (Abnahme der Neigung bedeutet wiederum, daß große R insgesamt energetisch günstiger liegen als kleine.)

Das CAP ist bei beiden Energieflächen gleich. Es ist Null bis etwa $\theta_s = 0.9$ rad und besitzt danach, d. h. an den beiden Ecken des betrachteten Bereichs, einen abfallenden

Mode	N	Intervall
θ_r	64	$[-2.25, 2.25]$ rad
θ_s	64	$[0.38, 1.20]$ rad
R	16	$[2.06, 2.77]$ au

Tabelle 5.1: Räumliche Ausdehnung des Propagationsgitters für die 3D-Rechnungen (N Anzahl der Gitterpunkte).

negativen Imaginärteil. An den äußersten Ecken des Potentials, also bei $(\theta_r|\theta_s) = (\pm 2.5|1.2)$ rad erreicht das CAP schließlich seine maximale Absorptionskraft mit einem Imaginärteil von -0.05 au.

5.2 Spektrum

Da man mit der 3D-Potentialfläche das experimentelle Photoelektronenspektrum möglichst gut simulieren will, wird bei der dreidimensionalen Rechnung nicht wie in der eindimensionalen ein gaußförmiges Startwellenpaket benutzt sondern eines, das auf der Potentialhyperfläche des Vinylidenanions 256 fs relaxiert [55] wurde. Die Vorarbeit, d. h. die Erstellung der Anionenenergiefläche wurde von Schork und Köppel geleistet [29]. Das interpolierte Gitter hat die in Tab. 5.1 aufgeführte Dichte und Ausdehnung. Insgesamt wurde jeweils 512 fs propagiert. Die zeitabhängige Wellenfunktion wurde alle 128 fs, die Autokorrelation alle 2 fs gespeichert. Die Lanczos-Ordnung beträgt 20.

Vergleicht man in Abb. 5.4 das simulierte Photoelektronenspektrum der lokal harmonischen Näherung mit dem der vollen 3D-Rechnung, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Alle Niveaus der 3D-Rechnung sind auch in der lokal harmonischen Näherung wieder zu finden. Auch die Intensitäten der einzelnen Maxima stimmen gut überein. Unterschiede existieren lediglich im Detail. So beobachtet man eine leichte Verschiebung der Niveaus des lokal harmonischen gegenüber denen des vollen Spektrums um weniger als 0.01 eV, was besonders bei den 6_0^2 -, 6_0^4 - und 2_0^2 -Niveaus auffällt. Die 6_0^6 -Niveau ist im harmonischen Spektrum kaum sichtbar. Die 2_0^1 -Niveau wird dort von zwei Niveaus flankiert, die auch durch die Filterdiagonalisierung berechnet werden. (Dabei könnte es sich um Mischzustände handeln.) Zwischen der 2_0^1 - und der 2_0^2 -Niveau existieren zwei bzw. drei weitere Niveaus, die sehr schwach ausfallen und gegeneinander leicht verschoben sind.

Niv.	harmonische Näherung		volle 3D-Rechnung	
	ω [cm ⁻¹]	τ [ps]	ω [cm ⁻¹]	τ [ps]
GZ	0	18719.2	0	11661.1
6 ₀ ²	382	0.943	361	0.769
6 ₀ ⁴	577	0.132	559	0.183
6 ₀ ⁶	853	0.027	882	0.035
3 ₀ ¹	1297	1864.71	1292	98.341
2 ₀ ¹	1705	158.191	1684	7.222
3 ₀ ²	2590	12.79	2577	0.409
2 ₀ ²	3005	54.127	2980	7.017

Tabelle 5.2: Die Lebensdauern Vinylidens aus der 3D-Rechnung. Der GZ ist am langlebigsten, gefolgt vom 3₀¹-Zustand. Das Niveau mit der geringsten Lebensdauer liegt bei 853 cm⁻¹. Die harmonische Näherung weist insgesamt höhere Lebensdauern auf als die volle 3D-Rechnung.

5.3 Lebensdauern

In Tab. 5.2 sind die Lebensdauern aufgelistet, die mit der lokal harmonischen Näherung und dem vollen 3D-Potential berechnet wurden. Man sieht, daß die harmonische Näherung für fast jede Energie höhere Lebensdauern liefert als die volle 3D-Rechnung. Dies ist einleuchtend, da die Wahrscheinlichkeitsdichte im harmonisch genäherten Potential, wie man bereits anhand des Vergleichs der Energieflächen gesehen hat, nicht so schnell in den absorbierenden Bereich kommt (vgl. Absch. 5.1). Dieser Bereich sorgt für eine Abnahme der Norm der zeitabhängigen Wellenfunktion und simuliert die Isomerisierung zu Acetylen.

Während die Lebensdauern der Niveaus 6₀², 6₀⁴ und 6₀⁶ noch in der Größenordnung vergleichbar sind, „leben“ die anderen Moden in der lokal harmonischen Näherung um ein bis zwei Größenordnungen länger als in der vollen 3D-Rechnung. Am auffälligsten ist der 3₀¹-Zustand, der fast so langlebig ist wie der Grundzustand. Die zugehörige Eigenfunktion muß ganz anders in der Nähe des Vinylidenminimums eingeschlossen sein als die der vollen 3D-Rechnung. Auch die Eigenfunktionen der 2₀¹-, 3₀²- und 2₀²-Zustände müssen sich zwischen den beiden Rechnungen stark unterscheiden. Die Lebensdauer des 6₀⁶-Zustands war am schwierigsten herauszupräparieren, weil die Intensität dieses Zustandes im Vergleich zu den anderen im Fourierspektrum sehr gering ist. Daher mußte das Fenster, in dem gefiltert wird, auf einen sehr engen Bereich um den schwachen Peak eingeschränkt werden. Die Lebensdauer ist somit auch, wie erwartet, am kleinsten.

Mit über 11000 ps wird die höchste Lebensdauer dem Grundzustand (GZ) zugeordnet,

die größten Lebensdauern angeregter Schwingungsniveaus werden für 3_0^1 und 2_0^1 erhalten. Interessant ist, daß bei der vollen 3D-Rechnung 2_0^1 und 2_0^2 etwa vergleichbar langlebig sind, während bei der lokal harmonischen Näherung der erstere viel langlebiger ist. Insgesamt zeigt sich in beiden Rechnungen der gleiche Trend in den Lebensdauern.

5.4 Eigenfunktionen

Abb. 5.5 zeigt die Eigenfunktionen der vollen 3D-Rechnung sowie die der lokal harmonischen Näherung. Die abgebildeten Eigenfunktionen entsprechen den am Ende von Tab. 4.2 aufgeführten Energieeigenwerten. In allen Abbildungen ist R konstant auf 2.438 au gehalten, was etwa dem Gleichgewichtsabstand der Kohlenstoffatome in Vinyliden ($R = 2.458$ au) entspricht.

Die Eigenfunktionen der beiden Rechnungen sind qualitativ sehr ähnlich. Man erhält in beiden Fällen die gleichen Grundstrukturen mit der gleichen Anzahl von Maxima und Knoten. Die Unterschiede liegen lediglich im Detail. Parallel zu den Eigenfunktionen muß immer auch das Potential betrachtet werden, auf das sie sich beziehen. Für den Grundzustand ergibt sich ein Peak, der genau im Vinylidenminimum lokalisiert ist. 6_0^2 besitzt drei Maxima und greift links und rechts in die Sekundärminima, während das zentrale Maximum immer noch im Vinylidenminimum liegt. Die Eigenfunktion der lokal harmonischen Näherung ist entsprechend der seitlich steileren Form des Potentials mehr gebogen als die der vollen 3D-Rechnung. Das seitlich Ausladen der Funktion zum Acetylen hin erklärt auch die großen Unterschiede der Lebensdauern um sechs Größenordnungen im Vergleich zum Grundzustand. Die Lebensdauern von 6_0^4 sind noch kleiner. Dieser Trend erklärt sich sofort bei der Untersuchung der Eigenfunktionen. Diese reichen seitlich schon fast an den globalen Übergangspunkt heran und sind damit schon fast isomerisiert. Im Inneren befinden sich entlang des Reaktionspfades aufgereiht noch drei weitere Maxima, die, wie es die Symmetrie des Potentials vorgibt, symmetrisch um $\theta_r = 0$ verteilt sind. Wie bei 6_0^2 ist die Eigenfunktion der lokal harmonischen Näherung am Rand etwas gestreckter.

Die kleinste Lebensdauer hat der 6_0^6 -Zustand, der auch am schwierigsten herauszufiltern ist. Betrachtet man die Eigenfunktionen dazu, sind deren seitliche Ausläufer schon weit zum Acetylen hin ausgebildet. Es gibt wie bei 6_0^4 fünf Maxima, die allerdings nicht voneinander getrennt sind sondern stark zusammenhängen. Um dies zu visualisieren muß die Anzahl der Isolinien auf 25 erhöht werden. Bemerkenswert ist die ausgefrante Struktur unter

dem mittleren Bauch, die in der vollen 3D-Rechnung stärker ausgeprägt ist als in der lokal harmonischen Näherung. Die Maxima der 3_0^1 -Eigenfunktionen sind nun bezüglich der θ_s -Achse nicht mehr nebeneinander entlang des Reaktionspfades angeordnet sondern *übereinander* rechts und links dem Reaktionspfad. Dieser Zustand zeichnet sich auch durch eine sehr hohe Lebensdauer aus, die in der lokal harmonischen Näherung fast so groß ist wie die des Grundzustands. Der Unterschied um zwei Größenordnungen in der Lebensdauer wird erklärbar, wenn man sich einen anderen Schnitt durch das Gitter anschaut. Untersucht man nämlich die Eigenfunktion der vollen 3D-Rechnung bei $R = 2.104$ au so stellt sich heraus, daß sie bei weitem nicht so kompakt ist wie die der lokal harmonischen Näherung, sondern schon in den isomerisierten Bereich hinein ragt: daher die kleinere Lebensdauer von 98 ps.

Der Trend zu größeren Lebensdauern in der lokal harmonischen Näherung setzt sich für die energetisch höher liegenden Zustände fort. Wiederum werden die Unterschiede zwischen den Eigenfunktionen nur klar, wenn man die Anzahl der Isolinien erhöht und sich alle möglichen Schnitte entlang der R -Achse in der Gesamtschau betrachtet. Für kleinere R als 2.438 au sind die Eigenfunktionen der lokal harmonischen Näherung immer stärker konzentriert, während die der vollen 3D-Rechnung seitliche Ausläufer haben. 3_0^2 hat dieselbe vertikale Struktur wie 3_0^1 , nur hat man diesmal drei statt zwei Maxima. Wie eben sind die drei Maxima zur $\theta_r = 0$ -Achse spiegelsymmetrisch. Das neue dritte Maximum liegt bei größeren θ_s , was bedeutet, daß die beiden Wasserstoffatome eine sehr weit auseinanderklaffende Scherenstellung annehmen.

Insgesamt wird bei der Betrachtung der Eigenfunktionen im Zusammenhang mit den zugehörigen Lebensdauern klar, daß die lokal harmonische Näherung aufgrund ihrer seitlich wesentlich steileren Begrenzungen in θ_s -Richtung die Eigenfunktionen stärker einschließt und sie kompaktifiziert. Das gilt besonders für Kohlenstoffabstände, die kleiner sind als 2.44 au. Um die Unterschiede in den Lebensdauern zu begründen, müssen immer alle möglichen R -Schnitte durch das Gitter in Betracht gezogen werden. Eigenfunktionen und Lebensdauern sind für den Grundzustand und die drei energetisch darüber liegenden Zustände qualitativ sehr ähnlich. Unterschiede machen sich erst bei höheren Anregungen bemerkbar, aber auch da nur für kleine R .

5.5 Zeitabhängige Wellenfunktion

Die zeitabhängigen Wellenfunktionen der vollen 3D-Rechnung und der lokal harmonischen Näherung sind in Abb. 5.6 abgebildet. Zum Vergleich sind am Ende jeweils die zugehörigen Potentiale angefügt. Bei den Bildern handelt es sich um Momentaufnahmen, die im Abstand von 16 fs gemacht wurden. Die Startwellenpakete sind zum Zeitpunkt Null in beiden Rechnungen gleich, da es sich jeweils um das relaxierte Wellenpaket aus der Anionenrechnung handelt.

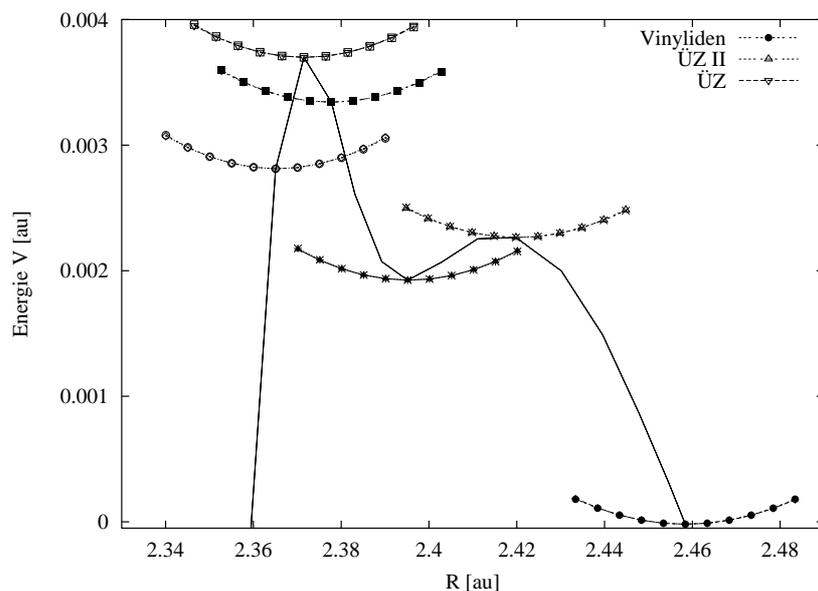
Während nach 16 fs die Wahrscheinlichkeitsdichte in beiden Rechnungen noch gleich ist und das System sich noch sehr nah am Vinylidenminimum aufhält, so dominiert nach 32 fs bereits eine starke Dynamik in Richtung der asymmetrischen CH-Biegeschwingung. Das Wellenpaket zerfließt entlang des Reaktionspfads, entsprechend der Form der Potentiale, bei der lokal harmonischen Näherung geknickter als beim vollen 3D-Potential. Nach 48 fs hat die Wahrscheinlichkeitsdichte der vollen 3D-Rechnung z. T. schon deutlich den Übergangspunkt zum Acetylen überschritten, während die Wahrscheinlichkeitsdichte der lokal harmonischen Näherung noch in dessen unmittelbarer Nähe konzentriert ist. Außerdem ist die Höhe der Flanken der Wahrscheinlichkeitsdichte bei der vollen 3D-Rechnung größer als bei der anderen Rechnung. Dies ist ein weiteres Indiz, das für insgesamt geringere Lebensdauern der vollen 3D-Rechnung spricht.

5.6 Zeitabhängige Norm

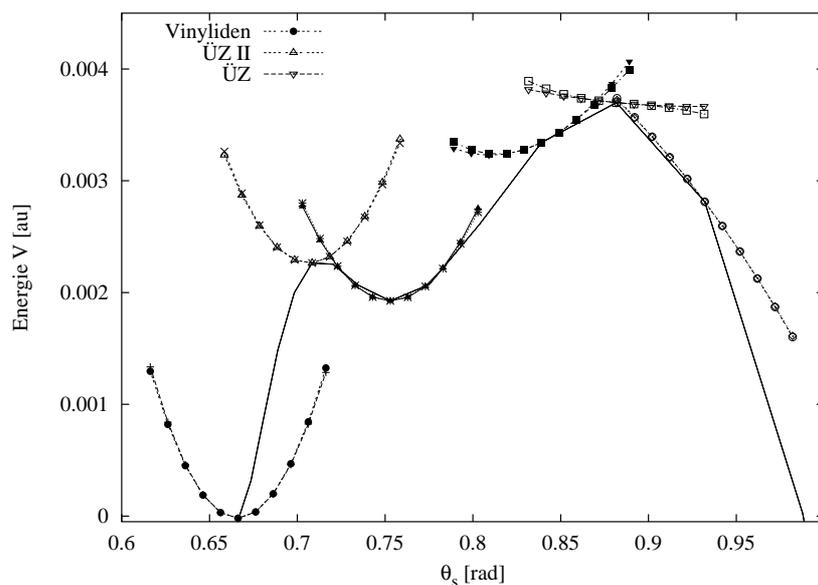
Abb. 5.7 zeigt den Abfall der Norm der vollen 3D-Rechnung verglichen mit der lokal harmonischen Näherung. Wie man sieht, fällt die Norm bei der harmonischen Näherung während der ersten 30 fs schneller ab, um dann von der vollen 3D-Rechnung „überholt“ zu werden. Diese Beobachtung korreliert auch mit den Ergebnissen der zeitabhängigen Wellenfunktion. Bei 32 fs ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der lokal harmonischen Näherung bei gleicher Anzahl von Isolinien näher am Übergangspunkt als die Wahrscheinlichkeitsdichte der vollen 3D-Rechnung. Bei 48 fs kehrt sich dieses Verhältnis dann um. Bis ca. 60 fs ist die weitere Abnahme der Norm fast gleich schnell. Nach einer Propagationsdauer von ungefähr 100 fs findet ein Übergang zu einem Bereich statt, wo die Steigung geringer wird. Der relative Unterschied von ca. 25 % zwischen der jeweiligen Norm bleibt bis zum Ende der Propagation etwa konstant. Nach 500 fs sind ca. 20 % der Vinylidenmoleküle zu Acetylen isomerisiert,

bei der lokal harmonischen Näherung etwa 2.5 % weniger.

Diese Entwicklung ist einzusehen, betrachtet man die Potentialflächen in Abb. 5.3. Die Fläche der vollen 3D-Rechnung ist stärker geneigt als die der lokal harmonischen Näherung. So kommt die zeitabhängige Wellenfunktion schneller in den Bereich, in dem das CAP wirkt und die Norm „absaugt“. Beim harmonisch genäherten Potential ist die Wellenfunktion stärker im Bereich des Vinylidenminimums konzentriert. Eine Isomerisierung ist nur durch ein seitliches Abfließen durch den engeren „Schlauch“ möglich, der auf einer kleineren Skala in Abb. 5.1(c) visualisiert wurde.

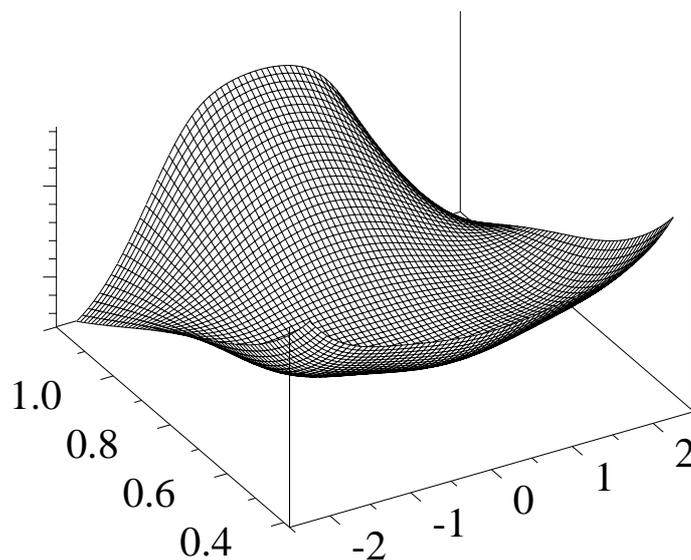


(a) In R -Richtung ist das volle 3D-Potential an sich schon fast harmonisch.

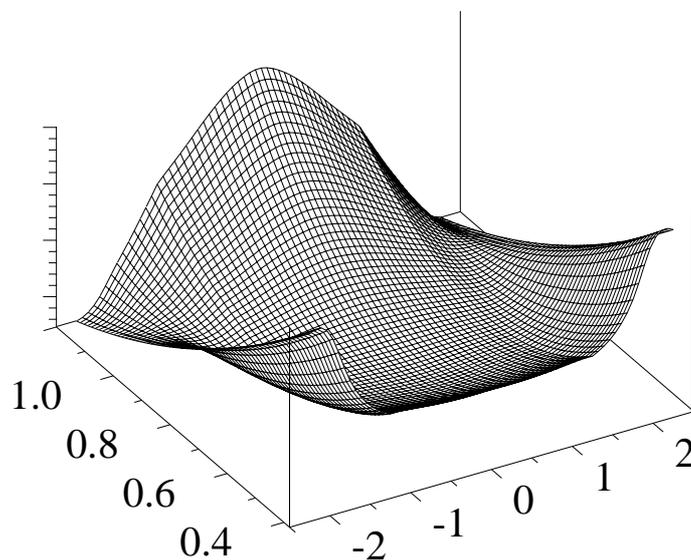


(b) In θ_s -Richtung liegt, der Reaktionspfad kurz vor und hinter ÜZ nicht mehr im Minimum der Parabeln.

Abbildung 5.2: Potentialumgebungen entlang des Reaktionspfades. Abgebildet ist der Reaktionspfad, betrachtet in eine bestimmte Koordinatenrichtung, das volle 3D-Potential und die lokal harmonische Näherung dazu in der Umgebung gewisser Punkte. Das volle 3D-Potential wird durch die harmonische Näherung gut beschrieben nur kurz vor dem ÜZ und am ÜZ gibt es in (b) kleinere Abweichungen. Man beachte, daß man in (b) den Reaktionspfad aus Abb. 4.1 von der Seite betrachtet. Für jede Parabel in (a) bzw. (b) hat man ein anderes θ_s bzw. R , weil zu jedem Punkt auf dem Reaktionspfad ein anderes optimales θ_s bzw. R gehört.



(a) Volles 3D-Potential ($-0.03 \text{ au} \leq V \leq 0.08 \text{ au}$).



(b) Lokal harmonische Näherung ($-0.03 \text{ au} \leq V \leq 0.15 \text{ au}$).

Abbildung 5.3: Das volle 3D-Potential und die lokal harmonische Näherung im Vergleich. Auf der x -Achse ist θ_r , auf der y -Achse θ_s und auf der z -Achse die Energie aufgetragen. Die lokal harmonische Näherung liefert eine deutlich höhere Energie als das volle 3D-Potential und ist schwächer geneigt. In beiden Abbildungen ist $R = 2.44 \text{ au}$.

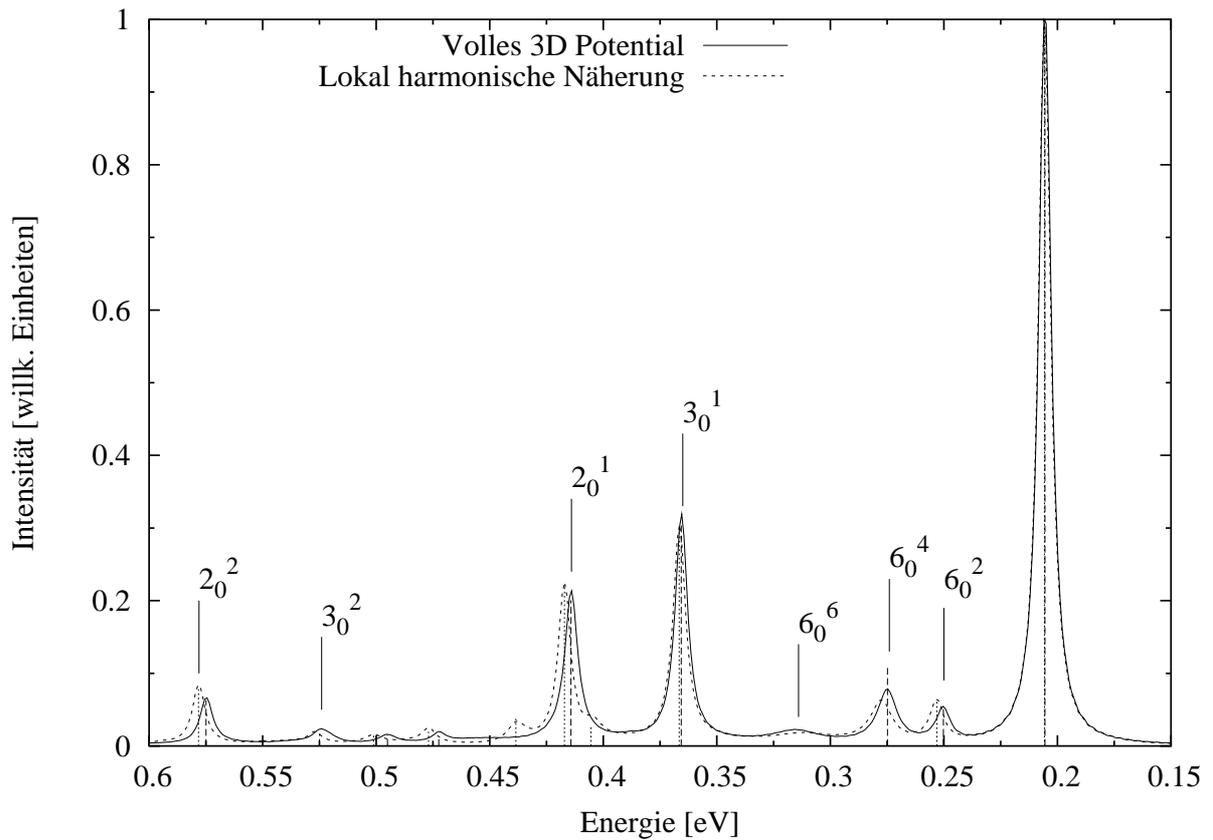
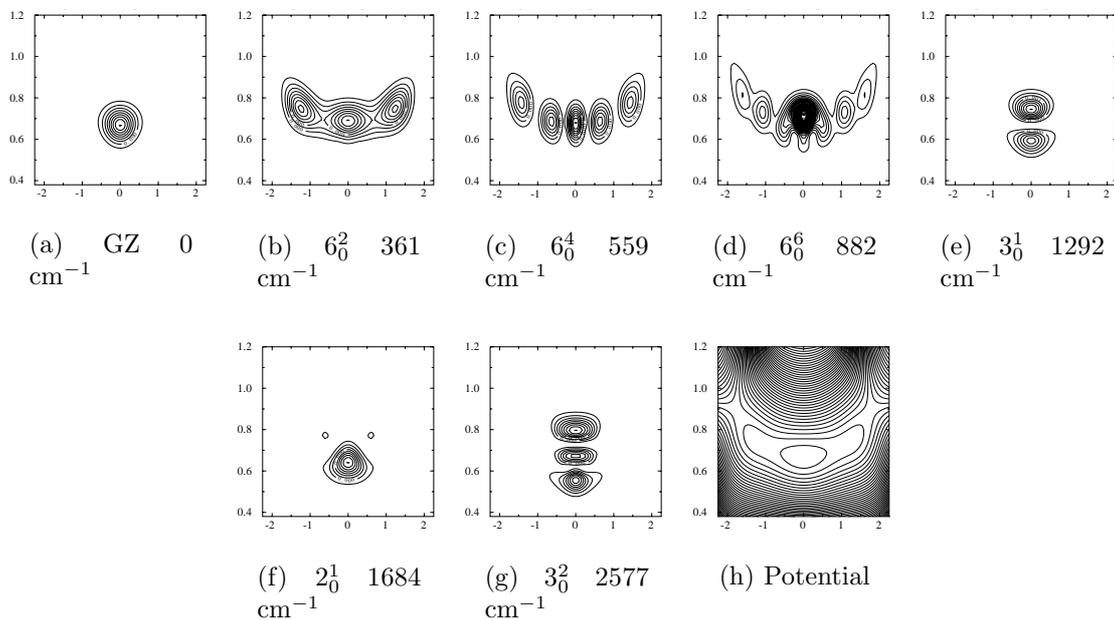


Abbildung 5.4: Simulierte Photoelektronenspektren der vollen 3D-Rechnung und der lokal harmonischen Näherung. Die Übereinstimmung der Spektren ist exzellent bis auf Details. Die Niveaus der harmonischen Näherung sind leicht zu höheren Energien hin verschoben, was besonders bei den 6_0^2 -, 6_0^4 - und 2_0^2 -Niveaus auffällt.

Volle 3D-Rechnung:



Lokal harmonische Näherung:

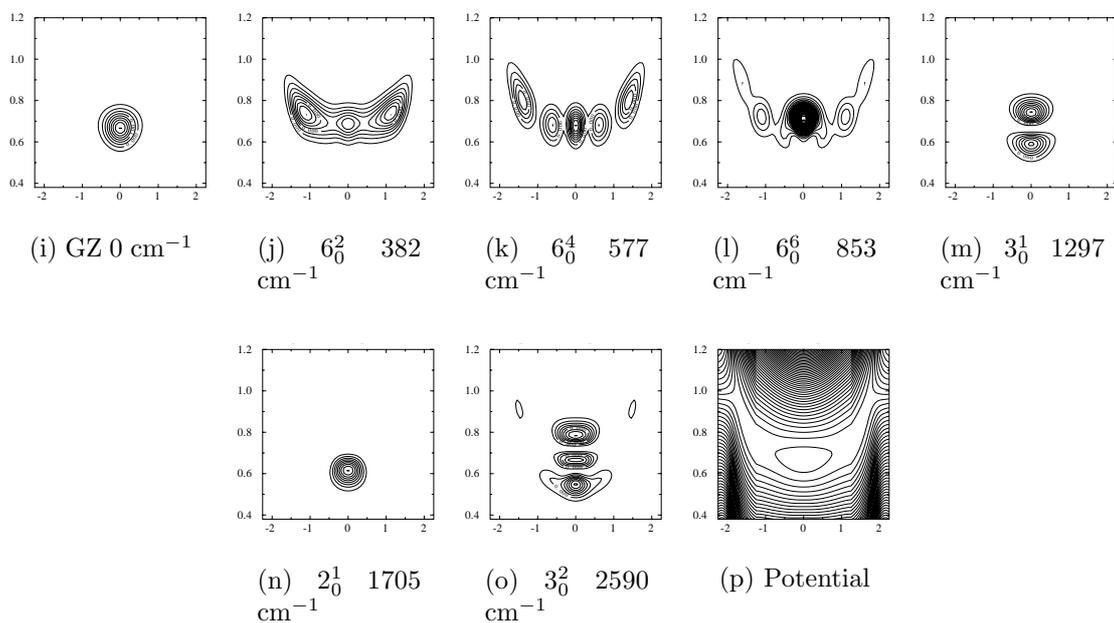


Abbildung 5.5: Wahrscheinlichkeitsdichte der Eigenfunktionen der vollen 3D-Rechnung (Abb. (a)-(h)) und der lokal harmonischen Näherung (Abb. (j)-(q)). Die Abb. (i) und (r) zeigen die zugehörigen Potentiale. (x -Achse: θ_r , y -Achse: θ_s , Höhenlinien: Wahrscheinlichkeitsdichte bzw. Energie)

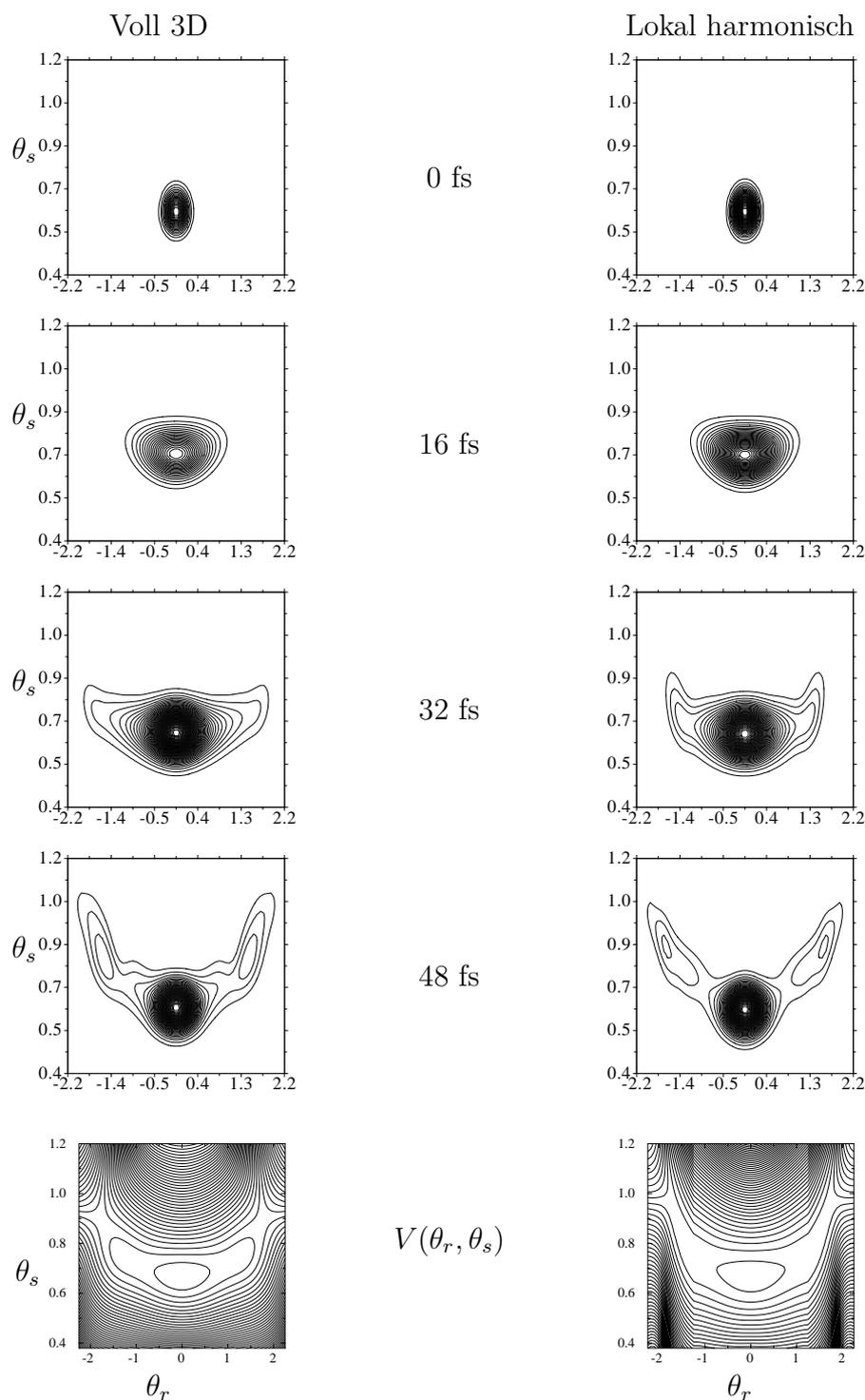


Abbildung 5.6: Zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte der vollen 3D-Rechnung und der lokal harmonischen Näherung. Auf den Äquipotentiallinien sind $|\psi(t)|^2$ bzw. das Potential V aufgetragen. Auf allen Abbildungen gilt $R = 2.295$ au. Man sieht, wie sich die Wahrscheinlichkeitsdichte mit der Zeit entlang des Reaktionspfads über die Sekundärminima symmetrisch zur Acetylenkonfiguration hin bewegt.

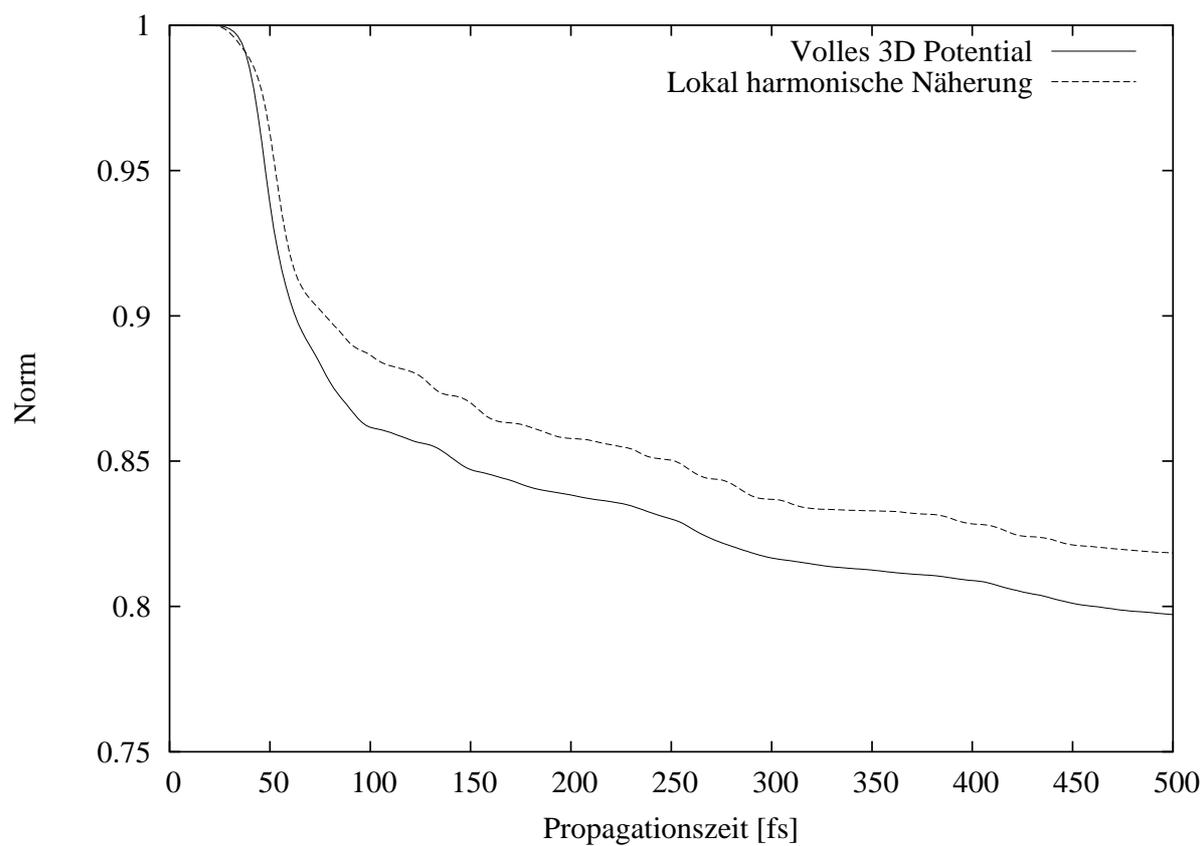


Abbildung 5.7: Die Norm nimmt bei der vollen 3D-Rechnung schneller ab als bei der lokal harmonischen Näherung. Nach 500 fs sind ca. 2.5 % der Moleküle der vollen 3D-Rechnung mehr isomerisiert als bei der harmonischen Näherung.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Diplomarbeit wurde die Dynamik der Umlagerungsreaktion von Vinyliden zu Acetylen auf der Basis einer neuen *ab initio*-Potentialhyperfläche untersucht. Dabei wurde von einem eindimensionalen Reaktionspfadkonzept und einer lokal harmonischen Näherung um den Reaktionspfad Gebrauch gemacht.

Im theoretischen Teil der Arbeit (Kap. 2) wurden, die formalen Methoden, die hier benötigt werden, hergeleitet. Dazu gehörte die explizite Berechnung eines Hamilton-Operators für ein vieratomiges Molekül (Absch. 2.1). Dieser wird benötigt, um eine quantendynamische Rechnung durchzuführen, die mit Hilfe eines Wellenpaketpropagationsverfahrens (Absch. 2.2) bewerkstelligt wird. Dieses Verfahren bedient sich konkret des Lanczos-Algorithmus (Unterabsch. 2.2.1), der aufgrund der nicht-hermiteschen Natur des Potentials modifiziert werden muß (Unterabsch. 2.2.2). Diese Nicht-Hermitizität ist notwendig, um Absorptionseigenschaften des Potentials herbeizuführen, die die Isomerisierung von Vinyliden zu Acetylen beschreiben sollen.

Die theoretische Untersuchung eines speziellen Moleküls wie Vinyliden macht nur Sinn, wenn man Ergebnisse produzieren kann, die man mit experimentellen Daten vergleichen kann. Dazu zählen insbesondere Spektren und Lebensdauern bestimmter Eigenzustände. Dazu wurden im Methodenteil Werkzeuge dargelegt: die Berechnung des Spektrums *via* Autokorrelation (Absch. 2.3) und Filterdiagonalisierung (Absch. 2.4). Die Methoden sollen sich ergänzen und gegenseitig absichern. Alle in den Spektren gefundenen Maxima konnten so überprüft und verifiziert werden.

Lebensdauern bestimmter Zustände sind plausibel erklärbar, wenn man ihre Eigenfunktionen im Zusammenhang mit dem Potential betrachtet. Eine Herleitung der Eigen-

funktionen leistet die Methode der spektralen Quantisierung (Absch. 2.5), die aber, wie gezeigt wurde, im Fall von komplexen Eigenwerten auf Konvergenzschwierigkeiten stößt. Die Begründung dafür ist, daß die sinc-Funktion bei komplexen Argumenten divergiert. Dieses Problem betrifft auch die Filterdiagonalisierung, weil die Fouriertransformierte des verwendeten Kastenfilters wiederum eine sinc-Funktion darstellt.

Schließlich wurde eine Taylor-Entwicklung einer Funktion mit zwei Variablen bis zur zweiten Ordnung vorgestellt (Absch. 2.7), die benötigt wird, um die harmonische Näherung des vollen Potentials entlang des Reaktionspfades durchzuführen. Dort wird auch eine Parametrisierung des Potentials entlang des Pfades beschrieben, die die Erstellung eines eindimensionalen Modellpotentials erlaubt.

In Kap. 3 wurden die Schwingungsfrequenzen von Vinyliden an den stationären Punkten, d. h. dem Vinylidenminimum, dem Übergangszustand II und dem Übergangszustand, berechnet (Tab. 3.2). Dies wurde für die nicht, halb, und voll deuterierte Spezies durchgeführt. Man stellte fest, daß alle Frequenzen, bei denen ein Wasserstoffatom mitschwingt, mit der Deuterierung abnehmen und zwar ungefähr um den Faktor $1/\sqrt{2}$. Die CC-Streckschwingung ist demnach nicht von diesem Phänomen betroffen, sie bleibt konstant. Weiterhin konnte beim partiell deuterierten Vinyliden eine Unterscheidung gemacht werden, ob das Wasserstoffatom oder das Deuteriumatom wandert. Es ergeben sich also zwei Sätze von Frequenzen für HDC₂ und man konnte jeder Frequenz genau zuordnen, ob es sich um eine Wasserstoff- oder Deuteriumschwingung handelt. Unter Benutzung dieser Frequenzen konnten Nullpunktskorrekturen berechnet werden (Tab. 3.3), die bei der Verbesserung des eindimensionalen Modellpotentials einfließen. Sie entsprechen jeweils einer 4D-, 5D- oder 6D-Nullpunktskorrektur. Durch die Frequenzrechnung wird außerdem bestätigt, daß die Annahme, daß das Molekül hauptsächlich in der Ebene schwingt, gerechtfertigt ist und daß die absoluten Energien unabhängig von der Deuterierung sind.

Kap. 4 enthält die Ergebnisse der eindimensionalen Rechnung. Es wurde ausführlich die Erstellung des Reaktionspfadpotentials diskutiert und daß Deuterierung eine Verbreiterung des Potentials zur Folge hat. Hier wird deutlich, daß das Potential zwei Nebenminima besitzt und daß das Potential klar von dem in der Literatur gegebenen polynomialen Potential von Carrington *et al.* [25] abweicht und zwar sowohl in der Höhe als auch in der Breite (Abb. 4.3). Aus den Potentialen ergeben sich Barrierenhöhen (Abb. 4.1), die mit den Literaturwerten aus der Einleitung (Kap. 1) vergleichbar sind. Die Spektren der verschiedenen Isotopomere mit den unterschiedlichen Nullpunktskorrekturen sind alle sehr ähnlich.

Bei der Erstellung der Spektren wurde als Startpunkt des Wellenpakets auf dem Gitter, das von -250 au bis +250 au reichte, immer 100 au gewählt, um alle Niveaus hervortreten zu lassen. Um sich der Existenz aller Niveaus im Spektrum gewiss sein zu können, wurden jedoch andere Zentrierungen ausprobiert und die Maxima der spektralen Einhüllenden so verifiziert (neben der Verifikation durch die Filterdiagonalisierung).

Gelangt man energetisch in die Nähe der Nebenminima, so tritt die starke Anharmonizität des Potentials zu Tage. Dies geschieht um so mehr beim halb deuterierten Vinyliden, weil hier außerdem die Spiegelsymmetrie bezüglich des Reaktionspfadparameters s verloren geht. Die Lebensdauern (Tab. 4.2) nehmen mit zunehmender Deuterierung zu und mit zunehmender Anregung ab. Aus diesem Schema fallen nur das 3 ν_6 -Niveau des halb und das 4 ν_6 -Niveau des doppelt deuterierten Vinylidens, die eine längere Lebensdauer haben als ihre Vorgängerniveaus. Anhand der Niveauschemata läßt sich nur die These aufstellen, daß diese Zustände hauptsächlich in den Nebenminima lokalisiert sind. Diese These konnte für HDC₂ durch Untersuchung der Eigenfunktionen bestätigt werden, da die Wahrscheinlichkeitsdichte von 2 ν_6 stärker links konzentriert ist und somit eine dünnere Wand zu durchdringen hat. Bei D₂C₂ bestand die Erklärung darin, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte von 3 ν_6 schon größere isomerisierte Anteile hatte als 4 ν_6 (d. h. solche, die schon im Bereich des Acetylens liegen).

Liegt ein Energieeigenwert im Vinylidenminimum aber noch unter den Sekundärminima, so kann man seine Eigenfunktion mit der des harmonischen Oszillators vergleichen. Kreuzt die Niveaulinie das Potential mehrmals im Inneren, so kommt auch in der Gestalt der Eigenfunktionen die starke Anharmonizität des Potentials zum Ausdruck. Liegt das Niveau über ÜZ II, so ist das Potential wieder in etwa harmonisch, wenn ÜZ II nicht zu nah am Übergangszustand liegt.

Obwohl das Reaktionspfadpotential des undeuterierten Vinylidens symmetrisch ist, weisen die Eigenzustände der energetisch höher liegenden Niveaus keine vollkommene Symmetrie auf. Dies wird damit erklärt, daß gewisse Zustände, deren spektrale Breite groß im Vergleich zu ihrem Abstand ist, mischen. Diese Phänomen tritt beim voll deuterierten Vinyliden nicht auf, weil dessen Lebensdauern größer und die Peaks im Spektrum somit schärfer lokalisiert sind.

Betrachtet man die zeitabhängige Wellenfunktion, so beobachtet man eine zeitlich zunehmende Verbreiterung des gaußförmigen Startwellenpakets. Ab ca. 32 fs tritt bei der doppelt deuterierten Spezies eine oszillatorische Struktur an den Flanken des zentralen

Maximums auf, die sich bei 48 fs zu einem Plateau gleicher Wahrscheinlichkeit für alle intermediären Geometrien ausgeformt hat. Beim partiell deuterierten Vinyliden treten, zuerst auf der Seite auf der das Wasserstoffatom wandert und dann auch auf der anderen, Nebenpeaks auf, die direkt unter den Sekundärminima liegen. Dies wird als wahrscheinlicheres Isomerisieren über eine Wasserstoffwanderung interpretiert.

Das Filterdiagonalisierungsverfahren wurde intensiv mit verschiedenen Parametern (Intervall und Anzahl der Eigenwerte) für das undeuterierte Vinyliden getestet (Unterabsch. 4.2.5). Dabei wurde ein Bereich gefunden, in dem das Verfahren besonders stabil ist. Das bereits im Methodenteil besprochene Problem der Divergenz der sinc-Funktion manifestiert sich hier in Form stark schwankender Lebensdauern des Grundzustands (Abb. 4.5 und 4.6).

Kap. 5 studiert die Ergebnisse der dreidimensionalen Rechnung und zwar die lokal harmonische Näherung im Vergleich mit der *vollen* 3D-Rechnung. Dabei wird zunächst auf die Erstellung des Potentials und die spezifischen Probleme, die bei der gewählten Vorgehensweise auftauchen, eingegangen (Absch. 5.1). Diese entstehen durch die Krümmung des ursprünglichen Potentials bezüglich der θ_s -Richtung an den Rändern. Dort wurde das Potential manuell geglättet. Beide Potentiale werden verglichen und es stellt sich heraus, daß die harmonische Näherung senkrecht zum Reaktionspfad viel höhere Energien annimmt als das volle 3D-Potential. Daraus schließt man auf bessere Einschließungseigenschaften der Wellenfunktion und demzufolge auf höhere Lebensdauern der Eigenzustände.

Trotz der genannten Unterschiede der Energieflächen ist die Übereinstimmung der Spektren *exzellent* (Absch. 5.2). Alle Linien der vollen 3D-Rechnung finden sich auch in der harmonischen Näherung. Sie haben fast dieselben Energien, und auch ihre Intensitäten sind nahezu gleich. Im Detail ergibt sich eine leichte Verschiebung der Linien des harmonischen gegenüber dem vollen Spektrum um weniger als 0.01 eV. Außerdem enthält das Spektrum der harmonischen Näherung zwei zusätzliche Linien links und rechts von 2_0^1 .

Die Lebensdauern der Zustände der harmonischen Näherung sind insgesamt etwas *größer* als die der vollen 3D-Rechnung (Absch. 5.3). Einige Niveaus sind in ihrer Lebensdauer zwar gut vergleichbar, die energetisch höher liegenden der harmonischen Näherung sind aber durchwegs langlebiger. Dieser Umstand ist nur durch Betrachtung der entsprechenden Eigenfunktionen erklärbar (Absch. 5.4). Diese sind auf den ersten Blick ebenfalls sehr ähnlich, betrachtet man aber Schnitte durch das Gitter mit kleinem Kohlenstoffabstand und vielen Isolinien, so sind die Eigenfunktionen der vollen 3D-Rechnung diffuser und mehr zum Acetylen hin ausgebreitet. Die Eigenfunktionen der harmonischen Näherung sind

über alle R ungefähr gleich, aber viel *kompakter*. Dies erklärt die höheren Lebensdauern. Alle Eigenfunktionen sind symmetrisch zur $\theta_r = 0$ -Achse. Bei den Eigenfunktionen unterscheidet man zwei Typen: solche, deren Maxima hintereinander auf dem Reaktionspfad aufgereiht sind, und solche deren Maxima sich links und rechts des Pfades befinden. Die ersten sind die 6_0^i -Moden, die der asymmetrischen CH_2 -Biegeschwingung entsprechen, und die letzteren sind die 3_0^i -Moden, die der symmetrischen CH_2 -Biegeschwingung zugeordnet werden. Die Anzahl der Knoten entspricht den Grad der Anregung. Die Eigenfunktionen sind entsprechend der Form des zugrunde liegenden Potentials angepaßt.

Das Betragsquadrat der zeitabhängigen Wellenfunktion $|\psi(t)|^2$ (Absch. 5.5) ist zum Zeitpunkt Null im Vinylidenminimum konzentriert. (Dies ist die relaxierte und propagierte Anionwellenfunktion.) Später zerfließt sie entlang des Reaktionspfades hin zu den Übergangszuständen, bei der vollen 3D-Rechnung schneller als bei der harmonischen Näherung. Dies kommt auch durch die schnellere zeitliche Abnahme der Norm zum Ausdruck (Absch. 5.6), die ja die Überlebenswahrscheinlichkeit von Vinyliden darstellt. Bei der harmonischen Näherung sind nach 500 fs ca. 2.5 % weniger Moleküle isomerisiert als bei der vollen 3D-Rechnung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich das Reaktionspfadkonzept zusammen mit der harmonischen Näherung insgesamt als eine brauchbare Methode zur Beschreibung der Isomerisierungsdynamik erwies. Das Spektrum, die Eigenfunktionen sowie die zeitliche Entwicklung des Startwellenpakets konnten hervorragend reproduziert werden. Lediglich bei der Berechnung der Lebensdauern gab es gewisse Abweichungen. Für zukünftige Projekte, die Moleküle mit einer etwa gleichen oder größeren Anzahl von Freiheitsgraden behandeln, zeichnet sich daher folgender Weg ab: Berechnung des Reaktionspfades durch Festhalten einer Koordinate und Optimierung der anderen bezüglich der Energie, Berechnung einiger Energieeigenwerte in der Umgebung des Pfades *ab initio*, mit Hilfe dieser Werte eine harmonische Interpolation und somit Beschaffung der Energiehyperfläche. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß das Potential, das nicht in der Umgebung des Reaktionspfades liegt, bei der späteren Wellenpaketpropagation keine Rolle spielt und daß das Potential bei der Betrachtung einer bestimmten Schnittebene nicht zu sehr gekrümmt ist. Außerdem müssen für komplexe Potentiale mit Absorptionseigenschaften Methoden entwickelt werden, die die gleichen Aufgaben wie die spektrale Quantisierung und die Filterdiagonalisierung erfüllen, aber im Komplexen genau so gut konvergieren wie im Reellen. Damit sollte es möglich sein, die Umlagerungsdynamik auch größerer Systeme *ab initio*

quantendynamisch zu simulieren.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Satellitenkoordinaten für ein planares vieratomiges Molekül.	14
2.2	Der Real- und der Imaginärteil der Funktion $f(z) = \text{sinc}(z)$	32
3.1	Die Geometrien der Vinyliden-Acetylen Umlagerungsreaktion.	40
3.2	Die Schwingungsmoden Vinylidens.	41
4.1	Das <i>ab initio</i> -Potential entlang des Reaktionspfads für HDC_2	48
4.2	Die Reaktionspfadpotentiale aller Isotopomere Vinylidens.	49
4.3	Die Reaktionspfadpotentiale im Vergleich.	52
4.4	Spektren und Termschemata von H_2C_2	54
4.5	Dichteplot des Einflusses der Filterparameter auf die Lebensdauer.	57
4.6	3D-Plot des Einflusses der Filterparameter auf die Lebensdauer.	58
4.7	Betragsquadrat der Eigenfunktionen von H_2C_2	59
4.8	Spektren und Termschemata von D_2C_2	65
4.9	Betragsquadrat der Eigenfunktionen von D_2C_2	67
4.10	Wahrscheinlichkeitsdichte von D_2C_2 in Momentaufnahmen.	69
4.11	Spektren und Termschemata von HDC_2	71
4.12	Betragsquadrat der Eigenfunktionen von HDC_2	75
4.13	Wahrscheinlichkeitsdichte von HDC_2 in Momentaufnahmen.	77
5.1	Lokal harmonisches Potential.	83
5.2	Potentialumgebungen entlang des Reaktionspfades.	92
5.3	Die Potentiale im Vergleich.	93
5.4	Simulierte Photoelektronenspektren (3D-Rechnung).	94
5.5	Wahrscheinlichkeitsdichte der Eigenfunktionen (3D-Rechnung).	95
5.6	Wahrscheinlichkeitsdichte in Momentaufnahmen (3D-Rechnung).	96

5.7 Abnahme der Normen. 97

Tabellenverzeichnis

3.1	Die Geometrien der stationären Punkte.	40
3.2	Eigenfrequenzen von Vinyliden an den stationären Punkten.	43
3.3	Nullpunktskorrekturen.	44
4.1	Maximale Barrierenhöhen der verschiedenen Isotopomere.	53
4.2	Die Lebensdauern von Vinyliden (1D-Rechnung).	62
5.1	Räumliche Ausdehnung des 3D-Propagationsgitters.	86
5.2	Die Lebensdauern von Vinyliden (3D-Rechnung).	87

Literaturverzeichnis

- [1] M. Jones and R. A. Moss. *Carbenes*, volume I. and II. John Wiley & Sons, New York, 1973, 1975.
- [2] C. Reiser, F. M. Lussier, C. C. Jensen, and J. I. Steinfeld. Infrared photochemistry of halogenated ethylenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:350, 1979.
- [3] C. Reiser and J. I. Steinfeld. Formation of vinylidenecarbene intermediates in multiple infrared photon elimination reactions. *J. Phys. Chem.*, 84:680, 1979.
- [4] P. S. Skell, J. J. Havel, and M. J. McGlinchey. Chemistry and the carbon arc. *Acc. Chem. Res.*, 6:97, 1973.
- [5] P. S. Skell and J. H. Plonka. Chemistry of the singlet and triplet C₂ molecules. Mechanism of acetylene formation from reaction with acetone and acetaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.*, 92:5620, 1970.
- [6] P. S. Skell, F. A. Fagone, and K. J. Klabunde. Reaction of diatomic carbon with alkanes and ethers. Trapping of alkylcarbenes by vinylidene. *J. Am. Chem. Soc.*, 94:7862, 1972.
- [7] R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, and P. R. von Schleyer. The vinylidene-acetylene isomerization barrier. *Chem. Phys. Lett.*, 79:408, 1981.
- [8] C. E. Dykstra and H.F. Schaefer III. The vinylidene-acetylene rearrangement. A self-consistent electron pair study of a model unimolecular reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:1378, 1978.
- [9] Y. Osamura, H. F. Schaefer III, S. K. Gray, and W. H. Miller. Vinylidene: A very shallow minimum on the C₂H₂ potential energy surface. Static and dynamical considerations. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:1904, 1981.

- [10] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, and H. F. Schaefer III. Vinylidene: The final chapter? *J. Am. Chem. Soc.*, 112:8714, 1990.
- [11] B. J. Smith, R. Smernik, and L. Radom. The vinylidene-acetylene rearrangement. A phantom minimum on the MP2 potential energy surface. *Chem. Phys. Lett.*, 188:589, 1992.
- [12] N. Chang, M. Shen, and C. Yu. Extended *ab initio* studies of the vinylidene-acetylene rearrangement. *J. Chem. Phys.*, 106:3237, 1997.
- [13] S. M. Burnett, A. E. Stevens, C. S. Feigerle, and W. C. Lineberger. Observation of X 1A_1 vinylidene by photoelectron spectroscopy of the $C_2H_2^-$ ion. *Chem. Phys. Lett.*, 100:124, 1983.
- [14] D. M. Neumark. Transition-state spectroscopy *via* negative ion photodetachment. *Acc. Chem. Res.*, 26:33, 1993.
- [15] P. G. Wenthold and W. C. Lineberger. Negative ion photoelectron spectroscopy studies of organic reactive intermediates. *Acc. Chem. Res.*, 32:597, 1999.
- [16] K. D. Jordan and P. D. Burrow. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 11:341, 1978.
- [17] R. Dressler and M. Allan. A dissociative electron attachment, electron transmission, and electron energy-loss study of the temporary negative ion of acetylene. *J. Chem. Phys.*, 87:4510, 1987.
- [18] K. M. Ervin, Joe Ho, and W. C. Lineberger. A study of the singlet and triplet states of vinylidene by photoelectron spectroscopy of $H_2C=C^-$, $D_2C=C^-$, and $HDC=C^-$. Vinylidene-acetylene isomerization. *J. Chem. Phys.*, 91:5974, 1989.
- [19] J. Levin, D. Kella, and Z. Vager. Interpretation of data in multidimensional spaces and its application to Coulomb-explosion imaging. *Phys. Rev. A*, 53:1469, 1996.
- [20] D. Zajfman, T. Graber, E. P. Kanter, and Z. Vager. Influence of multiple scattering on the Coulomb-explosion imaging of fast molecules. *Phys. Rev. A*, 46:194, 1992.
- [21] D. Kella et al. *Nucl. Instrum. Methods*, 329:440, 1993.

- [22] J. Levin, H. Feldman, A. Baer, D. Ben-Hamu, O. Heber, D. Zajfman, and Z. Vager. Study of unimolecular reactions by Coulomb explosion imaging: The nondecaying Vinylidene. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3347, 1998.
- [23] Y. Chen, D. M. Jonas, J. L. Kinsley, and R. W. Field. *J. Chem. Phys.*, 91:3976, 1989.
- [24] C. Kittrell, E. Abramson, J. L. Kinsey, S. A. McDonald, D. E. Reisner, R. W. Field, and D. H. Katayama. Selective vibrational excitation by stimulated emission pumping. *J. Chem. Phys.*, 75:2056, 1981.
- [25] T. Carrington Jr., L. M. Hubbard, H. F. Schaefer III, and W. H. Miller. Vinylidene: Potential energy surface and unimolecular reaction dynamics. *J. Chem. Phys.*, 80:4347, 1984.
- [26] T. C. Germann and W. H. Miller. Quantum mechanical calculation of resonance tunneling in acetylene isomerization *via* the vinylidene intermediate. *J. Chem. Phys.*, 109:94, 1998.
- [27] R. Schork and H. Köppel. Barrier recrossing in the vinylidene-acetylene isomerisation reaction: A five-dimensional *ab initio* quantum dynamical investigation. *J. Chem. Phys.*, 115:7907, 2001.
- [28] R. L. Hayes, E. Fattal, N. Govind, and E. A. Carter. Long live vinylidene! A new view of the $\text{H}_2\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$ rearrangement from *ab initio* molecular dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:641, 2001.
- [29] R. Schork and H. Köppel. *Ab initio* quantum dynamical study of the vinylidene-acetylene isomerization. *Theor. Chem. Acc.*, 100:204, 1998.
- [30] R. Prosmiti and S. C. Farantos. Periodic orbits, bifurcation diagrams and the spectroscopy of C_2H_2 . *J. Chem. Phys.*, 103:3299, 1995.
- [31] M. Mladenović. Rovibrational hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. I. Orthogonal representations. *J. Chem. Phys.*, 112:1070, 2000.
- [32] B. Podolsky. Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems. *Phys. Rev.*, 32:812, 1928.

- [33] C. Lanczos. An iterative method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 45(Sec. B):255, 1950.
- [34] C. Lanczos. Solutions of systems of linear equations by minimized iterations. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 49(Sec. B):33, 1952.
- [35] T. J. Park and J. C. Light. Unitary quantum time evolution by iterative lanczos reduction. *J. Chem. Phys.*, 85:5870, 1986.
- [36] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Reactive scattering using the multiconfiguration time-dependent Hartree approximation: General aspects and application to the collinear $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 102:5605, 1995.
- [37] D. Neuhauser and M. Baer. The time-dependent Schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, 90:4351, 1989.
- [38] Á. Vibók and G. G. Balint-Kurti. Reflection and transmission of waves by a complex potential - a semiclassical Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin treatment. *J. Chem. Phys.*, 96:7615, 1992.
- [39] U. V. Riss. *Zur Theorie absorbierender Potentiale*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 1996.
- [40] V. I. Kukulin, V. M. Krasnopol'sky, and J. Horáček. *Theory of resonances*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1989.
- [41] N. Moiseyev, P.R. Certain, and F. Weinhold. Resonance properties of complex-rotated hamiltonians. *Mol. Phys.*, 36:1613, 1978.
- [42] A. Herzberg and F. Mandl. *Proc. Roy. Soc.*, 274:253, 1963.
- [43] W. E. Arnoldi. The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem. *Quart. Appl. Math.*, 9:17, 1951.
- [44] Y. Saad. Variation on Arnoldi's method for computing eigenelements of large unsymmetric matrices. *Lin. Alg. Appl.*, 24:269, 1980.
- [45] M. S. Child. *Molecular Collision Theory*. Academic Press, New York, 1974.

- [46] D. Neuhauser and M. Baer. Wave-packet approach to treat low-energy reactive systems: Accurate probabilities for H+H₂. *J. Chem. Phys.*, 93:2872, 1989.
- [47] D. Neuhauser and M. Baer. The application of wave packets to reactive atom-diatom systems: A new approach. *J. Chem. Phys.*, 91:4651, 1989.
- [48] D. Neuhauser, M. Baer, R. S. Judson, and D. J. Kouri. The application of time-dependent wavepacket methods to reactive scattering. *Comp. Phys. Commun.*, 63:460, 1991.
- [49] Á. Vibók and G. G. Balint-Kurti. Parametrization of complex absorbing potentials for time-depending quantum dynamics. *J. Phys. Chem.*, 96:8712, 1992.
- [50] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *J. Chem. Phys.*, 105:1409, 1996.
- [51] R. Schinke. *Photodissociation dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [52] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Multiconfigurational time dependent hartree study of complex dynamics: Photodissociation of nitrogen dioxide. *J. Chem. Phys.*, 97:9062, 1992.
- [53] V. Engel. The calculation of autocorrelation functions for spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 189:76, 1992.
- [54] M. L. Boas. *Mathematical Methods in the physical sciences*. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [55] R. Kosloff and H. Tal-Ezer. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schroedinger equation on a grid. *Chem. Phys. Lett.*, 127:223, 1986.
- [56] D. Neuhauser. Bound state eigenfunctions from wave packets: Time \rightarrow energy resolution. *J. Chem. Phys.*, 93:2611, 1990.
- [57] D. Neuhauser. Circumventing the Heisenberg principle: A rigorous demonstration of filter-diagonalization on a LiCN model. *J. Chem. Phys.*, 100:5076, 1993.

- [58] M. R. Wall and D. Neuhauser. Extraction, through filter-diagonalization, of general quantum eigenvalues or classical normal mode frequencies from a small number of residues or a short-time segment of a signal I: Theory and application to a quantum-dynamics model. *J. Chem. Phys.*, 102:8011, 1995.
- [59] Edvardas Narevicius, Daniel Neuhauser, H. Jürgen Korsch, and Nimrod Moiseyev. Resonances from short time complex-scaled cross-correlation probability amplitudes by the filter-diagonalisation method. *Chem. Phys. Lett.*, 276:250, 1997.
- [60] M. H. Beck and H.-D. Meyer. Extracting accurate bound-state spectra from approximate wave packet propagation using the filter-diagonalisation method. *J. Chem. Phys.*, 109(10):3730, 1998. Im Anh. B wird die verallgemeinerte Eigenwertgleichung $H^{(1)}B = H^{(0)}B\tilde{\epsilon}$ aus dem Variationsprinzip hergeleitet.
- [61] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr., and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.*, 47:412, 1982.
- [62] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr., and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 78:301, 1983.
- [63] R. Sadeghi and R. T. Skodje. Spectral quantization of high energy transition state resonances in the $H + H_2$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 99:5126, 1993.
- [64] C. de Boor. *A practical guide to splines*. Springer Verlag, New York, Berlin, 1978.
- [65] R. de Vivie-Riedle. Theoretisch-chemische Untersuchungen zur Spektroskopie und Dynamik kleiner Moleküle und Cluster. Habilitationsschrift, März 1997. Freie Universität Berlin.
- [66] Rainer Schork. *Zur Dynamik intramolekularer Umlagerungsreaktionen: Die 1,2-Wasserstoffverschiebung im System Vinyliden-Acetylen*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2000.
- [67] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.*, 76:1910, 1982.

- [68] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, and R. J. Bartlett. Towards a full CCSDT model for electron correlation. *J. Chem. Phys.*, 83:4041, 1985.
- [69] R. Krishnan, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon. *Chem. Phys. Lett.*, 157:479, 1989.
- [70] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Orti, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian 94*. Pittsburgh PA, 1995.
- [72] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes in C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.

Index

- ab initio-Molecular-Dynamics, 9
- Acetaldehyd, 6
- Acetylen, 5
- AIMD, *siehe* ab initio-Molecular-Dynamics
- Alkenen, 6
- Arnoldi-Verfahren, 23
- Autokorrelationsfunktion, 24

- Barrierrhöhe, 8, 9, **53**, **100**
 - effektive, 7
 - klassische, 7
 - Mindesthöhe, 8
- Bindung
 - heteropolar, 5
 - homöopolar, 5
 - van der Waals', 5
- Born-Oppenheimer-Näherung, 24

- c-Produkt, **22**, 28
- CAP, *siehe* Complex-Absorbing-Potential, *siehe* Complex-Absorbing-Potential
- Carben, 6
- CASSF, *siehe* Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field
- cc-pVTZ-Basissatz, *siehe* correlation consistent polarised valence triple zeta

- ta
- CCSD(T, Full)-Methode, 39
- CEI, *siehe* Coulomb-Explosion-Imaging
- Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field, 9
- Complex-Absorbing-Potential, 21
- correlation consistent polarised valence triple zeta, 39
- Coulomb-Explosion-Imaging, 8

- Eigenfunktionen
 - 1D-Rechnung, 101
 - D₂C₂, 66, 67
 - H₂C₂, 57, 59
 - HDC₂, 74
 - 1D-nullpunktskorrigiert, 79
 - 3D-Rechnung, 88, 95, 102
- Eigenwertproblem
 - gewöhnliches, 30
 - verallgemeinertes, 28–30
- Energien, der stationären Punkte, 45
- Ethern, 6

- Fast-Fourier-Transformation, 53
- Feld
 - Dipol, 24
 - Multipol, 24
- Fermis Goldene Regel, 23

- FFT, *siehe* Fast-Fourier-Transformation
 Filterdiagonalisierung, 26–30, 53
 Test, 56, 58, 102
 Filterfunktion, 27
 Fluoreszenz, 9
 Franck-Condon-Näherung, 24
 Frank-Condon-Effekt, 7
 Freiheitsgrade, Anzahl, 5
 Frequenzen, 42, **43**

 Gaussian94, 39
 Geometrien, 40
 Gram-Schmidt-Orthogonalisierung, 20

 Hamilton-Operator, vieratomiger, 19
 Heaviside-Funktion, 21, 25
 hermitesch, 22
 Hessenberg-Matrix, obere, 23

 Interpolation, 33–34
 Reaktionspfad, 82
 Isomerisation, 5
 Isomerisierungsenergien, 7

 Kontinuitätsgleichung, 22
 Koordinaten
 Jacobi-, 13
 Satelliten-, 13
 symmetrische, 19
 Krylov-Vektoren, 20

 Lanczos-Verfahren, 20
 Laser
 -dump, 9
 -pump, 9

 Lebensdauer, 8
 Lebensdauern
 1D-Rechnung, **62**, 101
 D₂C₂, 64
 H₂C₂, 55
 HDC₂, 73
 1D-nullpunktskorrigiert, 78
 3D-Rechnung, **87**, 102
 Lorentz-Kurve, 25

 Massen, reduzierte, 16, 50
 Moden, 39, **41**, 44, 100

 Näherung, harmonische, 5, **36**, 34–37
 Niveauschemata
 1D-Rechnung, 54
 D₂C₂, 64
 H₂C₂, 55, 72
 Norm, **90**, 97
 Notation, 14
 Nullpunktenergie, 7, *siehe* Reaktions-
 pfadpotential

 Photoeffekt, 7
 Photoelektronenspektroskopie, 7
 Planarität, 44
 Podolsky, Formel von, 14, **15**
 Potential
 3D-Rechnung, 81–86, 102
 CAP, 85
 Glättung, 85
 lokal harm. Näherung, 83
 Probleme, 102
 Umgebung, 92

- Vergleich, 85, **93**, 102
- Propagationsdauer, 51
- Quantisierung, spektrale, 30–33
- Randbedingung, 33
- Reaktionswahrscheinlichkeitsmethode, 9
- Reaktionskoordinate, *siehe* Reaktionspfadpotential
- Reaktionspfad
 - Berechnung, 47, 82
 - Probleme, 82
- Reaktionspfadpotential
 - Übergangszustand, 50
 - Anharmonizität, 101
 - eindimensionales, 9, **49**, 47–51, 76
 - Gitter, 51
 - Nebenminima, 50
 - Nullpunktskorrektur, 36, 42, **44**, **52**, 76, 100
 - D_2C_2 , 63
 - H_2C_2 , 51
 - HDC_2 , 70
 - Parameter, 34
 - Verbreiterung, 50, 100
- reell, 24
- Resümee, 103
- Sattelpunkte, 5
- Schrödinger-Gleichung
 - zeitabhängig, 7, 19, 21
- Schrödingerbild, 7
- Schwingung
 - asymm. CH_2 -Biege, *siehe* Moden
 - asymm. CH -Streck, *siehe* Moden
 - CC-Streck, *siehe* Moden
 - nicht-plan. Deformationen, *siehe* Moden
 - symm. CH_2 -Biege, *siehe* Moden
 - symm. CH -Streck, *siehe* Moden
- SEP, *siehe* Stimulated-Emission-Pumping
- Short-Iterative-Lanczos-Verfahren, 20
- SIL, *siehe* Short-Iterative-Lanczos-Verfahren
- sinc-Funktion, 31
- Spektren
 - 1D-Rechnung, 94
 - D_2C_2 , 64, 65
 - H_2C_2 , 53, 54
 - HDC_2 , 70, 71
 - 1D-nullpunktskorrigiert, 78
 - 3D-Rechnung, 86, 102
- Splines, 33
- Störungsrechnung, 24
- Startwellenpaket
 - Breite, 51
 - Verschiebung, 101
- Stimulated-Emission-Pumping, 9
- Stufenfunktion, *siehe* Heaviside-Funktion
- symmetrisch, 24
- Transformation
 - affine, 16
 - zur Abseparierung der Schwerpunktsbewegung, 14
- Tridiagonalisierung, 20
- Tunneleffekt, 9

- Übergangsrate, 24
- Überlapp, 53, 54, 64
- Umlagerungsreaktion, 5

- Vinylyden, 5
 - Anion, 8

- Wahrscheinlichkeit
 - Dichte, 21
 - Normierung der Dichte, 22
 - Stromdichte, 22
- 1,2-Wasserstoffverschiebung, *siehe* Umlagerungsreaktion
- Wellenpaketpropagationsverfahrens, 9
- Wellenfunktion, zeitabhängige
 - 1D-Rechnung, 101
 - D_2C_2 , 68, 69
 - HDC_2 , 76, 77
 - 3D-Rechnung, 90, 96, 103
- Wellenfunktionen, zeitabhängige
 - 1D-nullpunktskorrigiert, 79
- WKB-Näherung, 7

- Zeitentwicklungsoperator, 7, **19**, 28