

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Vorgelegt von
Diplom-Physiker Maik Bittner
aus Limburg an der Lahn

Tag der mündlichen Prüfung:
. .2007

QUANTENDYNAMISCHE STUDIEN
ZUR MIGRATORISCHEN INSERTION
UND β -WASSERSTOFFELIMINIERUNG

Gutachter:

Prof. Dr. Horst Köppel
Prof. Dr. Jochen Schirmer

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die migratorische Insertion und die β -Wasserstoffeliminierung für die Übergangsmetallkomplexe $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ quantendynamisch untersucht (M = Rh bzw. Co). Die Rechnung simuliert ein Experiment, bei dem ein geeigneter Laserpuls den Komplex in einen Übergangszustand anregt, von dem aus eine Nicht-Gleichgewichtsbewegung beginnt. Die Kerndynamik dieses Prozesses wird durch die Zeitentwicklung eines Wellenpakets mit bis zu drei Kernfreiheitsgraden beschrieben. Die zugrundeliegenden Potentialflächen für Rhodium und Cobalt haben drei Minima (Ethylenstruktur, β -agostische Zwischenstufe, Ethylstruktur) und zwei verbindende Übergangspunkte. Übereinstimmend mit dem Experiment ist beim Rhodiumkomplex die Ethylenstruktur das globale Energieminimum (0 kcal/mol). Beim Cobaltkomplex hingegen ist es die agostische Struktur, die bei -3.5 kcal/mol liegt. Die Komplexe verhalten sich bei der β -Wasserstoffeliminierung aus dem ersten Übergangszustand heraus qualitativ gleich: Das Wellenpaket oszilliert ellipsoid im agostischen Minimum und überwindet periodisch die Barriere des ersten Übergangszustands zur Ethylenstruktur hin. Die Lebensdauer einer Breitbandanregung in den ersten Übergangszustand beträgt beim Rhodiumkomplex 100 fs und beim Cobaltkomplex 130 fs. Es werden Photoelektronenspektren und Schwingungseigenfunktionen berechnet. Dabei konnten drei dominante Schwingungsmoden identifiziert werden: eine parallel und zwei senkrecht zum Reaktionspfad. Die Schwingung parallel zum Pfad kann mit nur wenigen kcal/mol aktiviert werden. Die höher angeregten Eigenzustände haben Lebensdauern zwischen zwanzig und einigen hundert Femtosekunden. Interessanterweise lässt sich die dreidimensionale Rechnung mit einem bestimmten zweidimensionalen Potential nähern, das in der vollen Potentialfläche enthalten ist. Auf der Grundlage dieses zweidimensionalen Potentials wurde ein analytisches Modell entwickelt, das Schlüsseldaten gut reproduziert. Es kann als *Prototyp* für bestimmte Komplexe mit Metallatomen der neunten Gruppe des Periodensystems angesehen werden. Der verwendete Ansatz für die kinetische Energie kann generell für die meisten chemischen Reaktionen mit vier reaktiven Zentren dienen.

Abstract

In this work the dynamics of the migratory insertion and β -elimination is studied quantum mechanically for the transition metal complexes $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ with M = Rh, Co. The calculation simulates an experiment in which a suitable laser pulse excites the complex to a transition state from which a non-equilibrium motion starts. The nuclear dynamics of this process is described for up to three nuclear degrees of freedom by the time evolution of a wave packet. The underlying potentials have three minima (ethylene structure, β -agostic intermediate, ethyl structure) and two interconnecting transition states. In agreement with an experiment the ethylene structure is the global minimum for the rhodium complex (0 kcal/mol) but the agostic structure is found to be the global minimum for the cobalt complex (-3.5 kcal/mol). The β -hydrogen elimination from the first transition state behaves similar in both complexes: The wave packet oscillates on an ellipsoidal trajectory in the agostic minimum and overcomes the barrier of the first transition state periodically, moving to the ethylene structure. The lifetime of a broadband excitation to the first transition state is 100 fs for the rhodium complex and 130 fs for the cobalt complex. Also, photoelectron spectra and vibrational eigenfunctions are calculated. In this way

three dominant vibrational modes are identified, one parallel and two perpendicular to the reaction path. The vibration parallel to the path can be activated by only a few kcal/mol. The higher excited eigenstates have lifetimes between twenty and a few hundred femtoseconds. It is interesting that the three-dimensional calculations can be approximated by a specific two-dimensional potential which is extracted from the full three-dimensional energy surface. On the basis of this two-dimensional potential, an analytical model which reproduces key data well has been developed. It can be understood as a *prototype* for certain complexes with metal atoms from the ninth group of the periodic table of the elements. The approach adopted for the kinetic energy operator can generally be used for many chemical reactions with four reactive centers.

Meiner lieben Gaby gewidmet

*There is a great future in plastics.
Think about it. Will you think about it?*

— THE GRADUATE [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung der Katalyse für Wirtschaft und Gesellschaft	1
1.2	Entwicklung und Zukunft der Katalyse	2
1.3	Migratorische Insertion und β -Wasserstoffeliminierung	4
1.4	Stand der Forschung	6
1.5	Organisatorischer Aufbau der Arbeit	8
2	Quantendynamische Methoden	9
2.1	Der Operator der kinetischen Energie	9
2.1.1	Diatom-Diatom-Operator	9
2.1.2	Vektorparametrisierung	11
2.2	Wellenpaketpropagation	15
2.2.1	Polynomentwicklung des Zeitentwicklungsoperators	16
2.2.2	Idee des Lanczos-Algorithmus	16
2.2.3	Die Basis der Krylov-Vektoren	18
2.2.4	Rechenschritte des Lanczos-Algorithmus	18
2.2.5	Komplex absorbierendes Potential	20
2.2.6	Propagation mit nicht-hermiteschem Hamilton-Operator	23
2.2.7	Fehler und typische Werte	23
2.3	Die Berechnung von $\mathcal{H}\varphi$	24
2.3.1	Lokale und semilokale Darstellung der 2. Ableitung	24
2.3.2	Ableitung bei kontinuierlicher und diskreter Ortsvariable	24
2.3.3	Die schnelle Fourier-Transformation	26
2.4	Die Berechnung des Spektrums	28
2.4.1	Spektrum bei hermiteschem Hamilton-Operator:	28
2.4.2	Spektrum und Eigenfunktionen	30
2.4.3	Linienbreite und Lebensdauer	31
2.5	Die Methode der spektralen Quantisierung	31
2.5.1	Endliche Propagationszeit	32
2.5.2	Grenzfall unendlich langer Propagationszeit	33
2.6	Filterdiagonalisierung	33
2.6.1	Konstruktion eines verkleinerten Basissatzes	33
2.6.2	Konstruktion eines lokalen Hamilton-Operators	35

2.6.3	Lösung der verallgemeinerten Eigenwertgleichung	36
2.6.4	Intensitäten	37
3	Elektronenstrukturrechnungen	39
3.1	<i>Ab initio</i> -Methoden und Basissätze	40
3.1.1	Dichtefunktionaltheorie	40
3.1.2	Störungstheoretische Methoden	41
3.1.3	<i>Coupled Cluster</i> -Methoden	43
3.1.4	Basissätze	44
3.2	Der Komplex $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$	45
3.2.1	Strukturparameter der stationären Punkte	45
3.2.2	Energien der stationären Punkte	50
3.2.3	Reaktionspfadpotentiale	55
3.2.4	Dreidimensionale Flächen der potentiellen Energie	57
3.3	Der Komplex $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$	63
3.3.1	Strukturparameter der stationären Punkte	65
3.3.2	Energien der stationären Punkte und Reaktionspfadpotentiale	66
4	Simulation der Kerndynamik	69
4.1	Eindimensionale Reaktionspfadrechnungen	69
4.1.1	Zeitabhängige Wellenfunktion	69
4.1.2	Zeitabhängige Ortsvariable	74
4.1.3	Zeitabhängige Norm des Wellenpakets	74
4.1.4	Spektrum und Eigenenergien	76
4.1.5	Eigenfunktionen und Lebensdauern	79
4.2	Zweidimensionale Rechnungen	81
4.2.1	Zeitabhängige Wellenfunktion	81
4.2.2	Trajektorie des Ortserwartungswerts	82
4.2.3	Zeitabhängige Norm des Wellenpakets	85
4.2.4	Spektrum und Eigenenergien	87
4.2.5	Eigenfunktionen und Lebensdauern	89
4.3	Dreidimensionale Rechnungen	95
4.3.1	Zeitabhängige Wellenfunktion	95
4.3.2	Trajektorie des Ortserwartungswerts	98
4.3.3	Zeitabhängige Norm des Wellenpakets	99
4.3.4	Spektrum und Eigenenergien	100
4.3.5	Eigenfunktionen und Lebensdauern	103
4.4	Ein zweidimensionales Modellpotential	106
5	Zusammenfassung und offene Fragen	115
A	Konvergenzstudien	121
A.1	Stabilität der berechneten Lebensdauern	121
A.2	Anzahl der Gitterpunkte	124

A.3 Dämpfung des Spektrums	124
A.4 Stabilität der Eigenfunktionen	128
Dank	133
Literaturverzeichnis	135
Abbildungsverzeichnis	145
Tabellenverzeichnis	147
Begriffs- und Abkürzungsverzeichnis	149
Erklärung	155

Kapitel 1

Einleitung

*Alles Interesse meiner Vernunft vereinigt sich in drei Fragen:
Was kann ich wissen? Was soll ich tun? Was darf ich hoffen?*

— I. KANT [2]

1.1 Bedeutung der Katalyse für Wirtschaft und Gesellschaft

Die Wurzeln der Katalyse reichen bis in die Frühgeschichte der Menschheit zurück. So benutzten schon die Sumerer vor über 3 000 Jahren Fermente zum Brauen [3] und in der Antike synthetisierte man durch alkoholische Gärung Ethanol aus Zucker [4]. Der Begriff *Katalysator* geht auf den Schweden BERZELIUS (Abb. 1.1a) zurück, der 1835 erkannte, dass viele Reaktionen nur dann erfolgen, wenn ein bestimmter Stoff zugegen ist, der jedoch bei der Reaktion nicht verbraucht wird [5]. Daraus folgerte er, dass diese Stoffe nicht umgesetzt werden, sondern allein durch ihre Anwesenheit Energie liefern. In Deutschland gelang DÖBEREINER (Abb. 1.1b) die Entzündung eines Knallgasgemisches unter dem Einfluss von porösem Platin als Katalysator [6]. Das nach diesem Prinzip entwickelte *Döbereiner-Feuerzeug* wurde zu einem begehrten Handelsartikel der damaligen Zeit. Zu einem tieferen thermodynamischen Verständnis der Katalyse kam OSTWALD (Abb. 1.1c), der 1909 den Nobelpreis „als Anerkennung für seine Arbeiten über die Katalyse sowie für seine grundlegenden Untersuchungen über chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten“ bekam [7].

Mit geeigneten Katalysatoren lassen sich chemische Reaktionen so steuern, dass bei gleichem Energieeinsatz die Ausbeute erhöht und unerwünschte Nebenprodukte vermieden werden. Daher arbeiten Unternehmen wirtschaftlicher und umweltschonender, wenn sie Katalysatoren gezielt einsetzen. Deutschland ist ein Land mit hohen Löhnen und wenig natürlichen Ressourcen. Folglich kann ein Betrieb im internationalen Wettbewerb nur bestehen, wenn er die gegebenen Faktoren effizienter als seine Konkurrenz im Ausland einsetzt. Die Arbeitsweise der Unternehmen wirkt sich dadurch unmittelbar auf die Beschäftigtenzahl aus. Diese direkte Wirkung der Katalysetechnik auf die Wirtschaft wird in einer Studie des Verbands der chemischen Industrie (VCI) unterstrichen: Im Jahr 2004 beruhten in der Bundesrepublik 80 % der Wertschöpfung des Chemiesektors



(a) J. J. BERZELIUS (1779–1848)



(b) J. W. DÖBEREINER (1780–1848) mit seinem Platinfeuerzeug (unten links)



(c) W. OSTWALD (1853–1932)

Abbildung 1.1: Pioniere der Katalysforschung.

auf katalytischen Prozessen [8].

1.2 Entwicklung und Zukunft der Katalyse

Die Katalyse- und somit auch die Kunststoffforschung ist und bleibt ein sich weiterentwickelnder Forschungszweig, eine Querschnittstechnologie, bei der es zahlreiche Überschneidungen z. B. mit der Molekularbiologie, der Nanotechnologie oder der Pharmakologie gibt. Was sind ihre zukünftigen Herausforderungen?

Die Ölvorräte auf der Erde sind bald ausgeschöpft. Dies wird durch eine Untersuchung der Internationalen Energieagentur (IEA) belegt, die schätzt, dass zwischen 2010 und 2020 das Maximum der Ölförderung pro Jahr erreicht sein wird [9]. Demgegenüber wird Wasserstoff als Energieträger der Zukunft angesehen. Dieser kann in Brennstoffzellen umgesetzt werden, die heute jedoch noch teurer als der benzinverbrennende Ottomotor sind, da die Elektroden dieser Zellen mit einem Katalysator aus Edelmetall beschichtet sind (z. B. Platin oder Palladium). Man könnte die Produktionskosten senken, indem man billigere Werkstoffe einsetzt, die Wasserstoff ebenso gut oxidieren wie diese Edelmetalle. Findet man neue Katalysatorklassen, die dies leisten, hätte diese Entdeckung weitreichende Folgen. Wenn Brennstoffzellen und Wasserstoff billiger als Ottomotoren und Benzin sind, kann dies zu einer ähnlichen industriellen Umwälzung führen wie Mitte des 20. Jahrhunderts die Umstellung von Kohle auf Öl als dem neuen wirtschaftlichen Basisrohstoff. Länder, die als erste z. B. mit Hilfe geeigneter Katalysetechnik die Wasserstofftechnologie konkurrenzfähig machen, werden einen Vorteil im globalen Wettbewerb haben.

Die weltweiten Ölvorkommen sind jedoch nicht nur für die Energiewirtschaft von großer Wichtigkeit, sondern auch für andere Sektoren wie z. B. die Kunststoffindustrie. So gewinnt man in der Erdölraffinerie aus Erdölfraktionen Olefine, die eine wichtige Grundlage für die organische Synthesechemie darstellen [10]. Ethylen (C_2H_4) ist z. B.

das einfachste Olefin, aus dem durch *Polymerisation* Kunststoffe entstehen. Aufgrund der Erdölverknappung sollte die Herstellung von Kunststoffen aus Öl ebenfalls effizienter werden. – Genau dabei hilft die Katalyse!

Im folgenden Abschnitt wird die Entwicklung der Katalysechemie am Beispiel von Katalysatoren zur Polymerisation dargelegt. Die Suche nach neuen Kunststoffen aus der Klasse der *Polyolefine* glich lange Zeit einem Spiel mit Versuch und Irrtum. Polyolefine sind Polymere, d. h. Molekülketten aus gleichen oder gleichartigen Einheiten (*Monomere*), wie z. B. *Ethylen* (C_2H_4) oder *Propylen* (C_3H_6). Je nach Länge und Verzweigung dieser Ketten gibt es Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. Härte, Elastizität, Bruchfestigkeit oder Temperaturbeständigkeit. Diese Merkmale können stark variieren.

Im Labor änderten die Kunststoffpioniere PECHMANN (PE) und KLATTE (PVC) geduldig die Bedingungen ihrer Experimente bis ihre Erfahrung und nicht zuletzt der Zufall sie zu ihren Entdeckungen führten. 1933 stellten die Engländer GIBSON und FAWCETT Polyethylen (PE) zum ersten Mal industriell und in Massen her. Dabei verwendeten sie einen Druck von etwa 1 400 bar und eine Temperatur von 170 °C. Solche Bedingungen sind schwer zu handhaben und verursachten eine teure Produktion. Der Durchbruch gelang 1953 ZIEGLER, der eine neuartige Titanverbindung fand, und NATTA, der mit dieser stereoreguläre Polymere herstellte. Diese sog. *Ziegler-Natta-Katalysatoren* senken die Aktivierungsenergie so weit ab, dass Ethylen bei Normaldruck polymerisierbar ist [11], eine Entdeckung, für die die Wissenschaftler 1963 mit dem Nobelpreis geehrt wurden.

Wie die Grundbausteine der Polymere zu einem Makromolekül verschmelzen, ist vom Katalysator abhängig. Sein Aufbau entscheidet, an welcher Stelle und in welcher Orientierung sich z. B. Ethylen anlagern kann. Die Koordinationsstelle wirkt sich auf die Anordnung der Elemente in der entstehenden Molekülkette (*Taktizität*) aus. Ziegler-Natta-Katalysatoren haben jedoch einen Nachteil: Sie können mehrere aktive Zentren haben, an denen die Polymerisation gleichzeitig stattfindet. Dadurch erhält man ein unerwünschtes Gemisch aus Polymeren mit unterschiedlichen Längen und Verzweigungen.

Anfang der 1980er Jahre wurde dieser Nachteil behoben, indem man erstmals Katalysatoren mit nur *einem* aktiven Zentrum einsetzte (*Single Site*). Diese *Metallocene* sind doppelschichtige Verbindungen (*Sandwiches*) mit zwei sich gegenüberliegenden *Cyclopentadienylringen* (C_5H_5 bzw. Cp), zwischen denen sich ein Metallatom M befindet (Abb. 1.2) [12–14]. Ein Olefin koordiniert an das Metallatom und wird durch die Ringe in eine bestimmte Lage gezwungen. Dadurch lässt sich vor allem Ethylen gut zu linearen Polyethylenketten ähnlicher Länge verbinden. Durch die derart gesteigerte Qualität des Polyethylens werden Folien und Plastiktaschen reißfester. Um das aktive Zentrum für Olefine besser zugänglich zu machen und auch größere Olefine daran koordinieren zu lassen, kann man die Cp-Ringe auf einer Seite verbrücken. Auf diese Art lassen sich streng isotaktische Polyolefine herstellen, die aus langen und gleichförmigen Kohlenstoffketten bestehen [15–17]. Die Seitenarme an jedem zweiten Kohlenstoffatom weisen in dieselbe Richtung. Dadurch erhält man ein

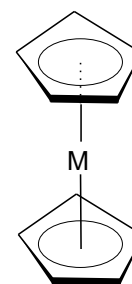


Abbildung 1.2: Metallocen mit Metallatom M.

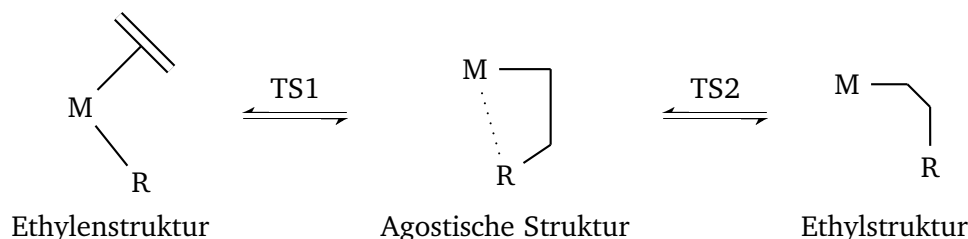


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der migratorischen Insertion (von links nach rechts) und β -Eliminierung (von rechts nach links). Ethylen (C_2H_4) ist links nur durch die Doppelbindung angedeutet. Ein Übergangsmetallatom wird mit M bezeichnet. Der Rest R ist üblicherweise CH_3 , in den Simulationen dieser Arbeit jedoch H. TS1 bzw. TS2 sind Übergangszustände.

hochschmelzendes Polymer, aus dem man Wasserrohre, Campinggeschirr oder Handgehäuse herstellen kann, die härter und steifer sind als zuvor.

Trotz der enormen Fortschritte bei der Entwicklung neuer Katalysatorklassen sind die oben vorgestellten nur für die Bildung *eines* bestimmten Polymers geeignet. Sogenannte *Post-Metallocen-Katalysatoren* kamen Ende der 1990er Jahre auf. Wie Metallocene haben auch sie nur ein aktives Koordinationszentrum, besitzen aber kein typisches Metallocengerüst mehr. Ihre katalytischen Eigenschaften lassen sich über ihre Struktur steuern [18–20].

Eine andere Möglichkeit, die reaktiven Eigenschaften von Metallocenen zu beeinflussen, ist das Einfügen von Lewis-Basen und -Säuren. Diese moderne Klasse von Katalysatoren werden *Donor-Akzeptor-Katalysatoren* (D/A) genannt [21, 22]. Die Basen und Säuren verteilen negative und positive Ladungen in unterschiedliche Bereiche des Moleküls um. Über die Ladungsdifferenz zwischen Donor und Akzeptor lässt sich dann der Zugang zum aktiven Metallatom regulieren. Es ist denkbar, diesen Zugang mit einem geeigneten elektromagnetischen Feld zu öffnen oder zu schließen und den Katalysator auf diese Art multifunktional einzusetzen [23–25].

Die Beispiele zeigen, dass Katalysatoren gesucht werden, die genau vordefinierte Eigenschaften haben, d. h. maßangefertigt sind. Im Idealfall werden Wissenschaftler Katalysatoren anhand bestimmter Materialanforderungen an das Produkt gestalten. Dies kann jedoch nur mit Hilfe von theoretisch fundierten Modellen geschehen, die auch quantitative Vorhersagen ermöglichen. Dazu soll diese Arbeit einen Beitrag leisten.

1.3 Migratorische Insertion und β -Wasserstoffeliminierung als Teile eines Katalysezyklus

Katalysezyklen können komplizierte Abläufe sein, die sich jedoch in überschaubare Teilschritte zerlegen lassen. Das Verständnis der einzelnen Schritte ermöglicht schließlich das Erfassen und Beherrschen des gesamten Zyklus.

Abbildung 1.3 zeigt in einem vereinfachten Modell von links nach rechts die *migrato-*

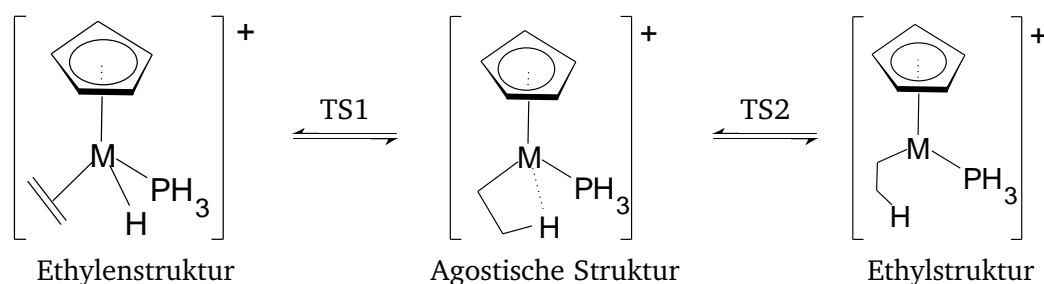


Abbildung 1.4: Isomere des Komplexes $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ mit $\text{M} = \text{Rh}$ bzw. Co .

rische Insertion eines Olefins (hier Ethylen) in eine Metall-Ligand-Bindung M-R [26–28]. Das Schema beschränkt sich auf die reaktiven Atome und deren Bindungen. Ein entscheidender Schritt z. B. bei der Polymerisation von C_2H_4 (links nur durch die Doppelbindung symbolisiert) ist die Wanderung des Rests R an das endständige Kohlenstoffatom C_β des Ethylens. Dadurch bildet sich das erste Glied eines Polymers. Lagern sich nun schrittweise weitere Ethylenmoleküle an und schalten sich in die Kette ein, wird sie länger und länger. Üblicherweise ist der Rest eine Methylgruppe (CH_3), die jedoch für quantendynamische Untersuchungen zu kompliziert ist. In den Simulationen dieser Arbeit wird der Rest daher durch Wasserstoff dargestellt.

Die Wasserstoffwanderung an sich ist als konstruktiver Schritt in katalytischen Prozessen wie z. B. der Hydroformylierung, Hydrierung und Kettenverzweigung von höchster Bedeutung [28]; beim Kettenabruch spielt sie hingegen eine destruktive Rolle [28]. Die Insertion ist Teil eines Katalysekreises, der in zwei Richtungen durchlaufen werden kann. Der umgekehrte Prozess zur migratorischen Insertion ist die β -Wasserstoffeliminierung (von rechts nach links), die in dieser Arbeit simuliert wird. Die agostische Struktur (Mitte) [29, 30] bildet sich als Zwischenstufe der Umlagerung [31–34]. Die gepunktete Linie deutet an, dass das Wasserstoffatom nur durch eine sog. *agostische Wechselwirkung* an das Metallatom gebunden ist. Im letzten Schritt der Insertion (rechts) bricht diese Bindung auf und die Kette $\text{M}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ öffnet sich scherenförmig.

Dieses schlichte Modell beschreibt die Insertion qualitativ richtig, lässt aber viele quantitative Fragen offen: Wie lang sind die Bindungen und wie groß sind die Winkel dazwischen? Wie hoch sind die relativen Energien zwischen den einzelnen Strukturen? Wie lässt sich die agostische Wechselwirkung gegenüber anderen Bindungstypen abgrenzen? Wie schnell und auf welchen Bahnen vollzieht sich die β -Wasserstoffeliminierung? Diese Fragen können nur aus einer tiefer gehenden, mikroskopischen Betrachtungsweise, die der Quantenphysik, geklärt werden. Hier versucht man, z. B. von der Elektronenstruktur, auf die Gestalt und das Verhalten des Moleküls als Ganzes zu schließen.

Der Komplex, der in dieser Arbeit untersucht wird, ist die kationische Verbindung $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ mit $\text{M} = \text{Rh}$ bzw. Co (Abb. 1.4). Der Komplex hat eine geringe Symmetrie und besitzt daher, abgesehen von den Strukturen in Abb. 1.4, keine für die β -Wasserstoffeliminierung maßgeblichen Isomere. Man erwartet folglich eine relativ einfache Potentialfläche, die für Modellrechnungen geeignet ist. Desweiteren gibt es einige experimentelle Studien [31, 33], die zur Überprüfung der Ergebnisse herangezogen

gen werden können. Die Reaktion findet im Femtosekunden-Bereich auf einem Raum von wenigen Ångström statt, so dass sich ein quantenmechanischer Ansatz anbietet. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Eliminierung als Funktion der Zeit auf der Grundlage der fundamentalen Prinzipien der Quantenmechanik zu simulieren und quantitative Aussagen über dynamische Observablen, wie z. B. Lebensdauern oder Schwingungsperioden, zu machen. Daneben soll die Elektronenstruktur und mögliche Reaktionskanäle des neutralen Komplexes $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ aufgeklärt werden.

1.4 Stand der Forschung

Theoretische Untersuchungen beschränken sich bislang weitgehend auf die statisch strukturelle und energetische Beschreibung von metastabilen Strukturen und den sie verbindenden Übergangszuständen [35–44]. Dynamische Untersuchungen gibt es z. B. auf einer molekularmechanischen Ebene [45], bei der eine Metallocen-katalysierte Ethylenpolymerisation zeitabhängig untersucht wird. Eine andere Studie benutzt Car-Parinello-Molekulardynamik, um eine katalytische Hydroaminierung zu simulieren [46]. Beide Methoden lösen das Elektronenstrukturproblem dichtefunktionaltheoretisch (Abschnitt 3.1.1). Die Kerndynamik wird jedoch nur klassisch mit Newtons Bewegungsgleichungen berechnet. Die Molekularmechanik und Car-Parinello-Methode haben den Nachteil, dass sie Erscheinungen der Quantenphysik vernachlässigen. Nicht berücksichtigt werden z. B. Tunneleffekt, Interferenz und Kohärenz. Die Methoden sind außerdem ungeeignet, um Schwingungsspektren zu berechnen, die experimentell zugänglich sind und damit eine notwendige Überprüfung der Theorie ermöglichen würden.

Mit Hilfe der *Femtosekunden-Spektroskopie* lässt sich in Echtzeit experimentell sichtbar machen, wie Bindungen z. B. bei der migratorischen Insertion gebrochen und geknüpft werden [23–25, 47–49]. Dazu werden hochintensive ultrakurze Laserpulse wie ein Stroboskop eingesetzt, um die Kerndynamik von chemischen Reaktionen zu verfolgen. Da die Minima der Potentialfläche durch Übergangszustände (TS1 bzw. TS2) verbunden sind, kann ein passend geformter Laserpuls den Komplex z. B. nach TS1 anregen (Abb. 1.5). In der Praxis ist das Molekül zunächst neutral und in einem Gleichgewichtszustand GG. Die eigentliche Anregung erfolgt dann durch gezielte Ablösung eines Elektrons e^- , dessen kinetische Energie E_{kin} in Abhängigkeit von den Pulsparametern mit einem Detektor gemessen wird. Der angeregte Zustand entspricht einer Übergangsgeometrie TS1. Um den Puls geeignet zu formen, werden Lernalgorithmen benutzt, die mit dem Experiment rückkoppeln und damit eine bestimmte Observable oder ein gewünschtes Produkt in Abhängigkeit von den Pulsparametern optimieren [50, 51]. Solch eine Verfahrensweise macht man sich auch in der *Spektroskopie des Übergangszustands* zunutze [52–55]. Der angeregte Komplex beginnt vom Übergangszustand aus mit einer Nicht-Gleichgewichtsbewegung. Dieser Prozess lässt sich durch die Veränderung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $|\psi|^2$ im Koordinatenraum des Moleküls beschreiben [56–59]. Diese ist durch eine Wellenfunktion ψ bestimmt, die wiederum dem Einfluss des zugrundeliegenden Potentials \mathcal{V} unterliegt. Simulationen dieser Art sind Gegenstand dieser Dissertation.

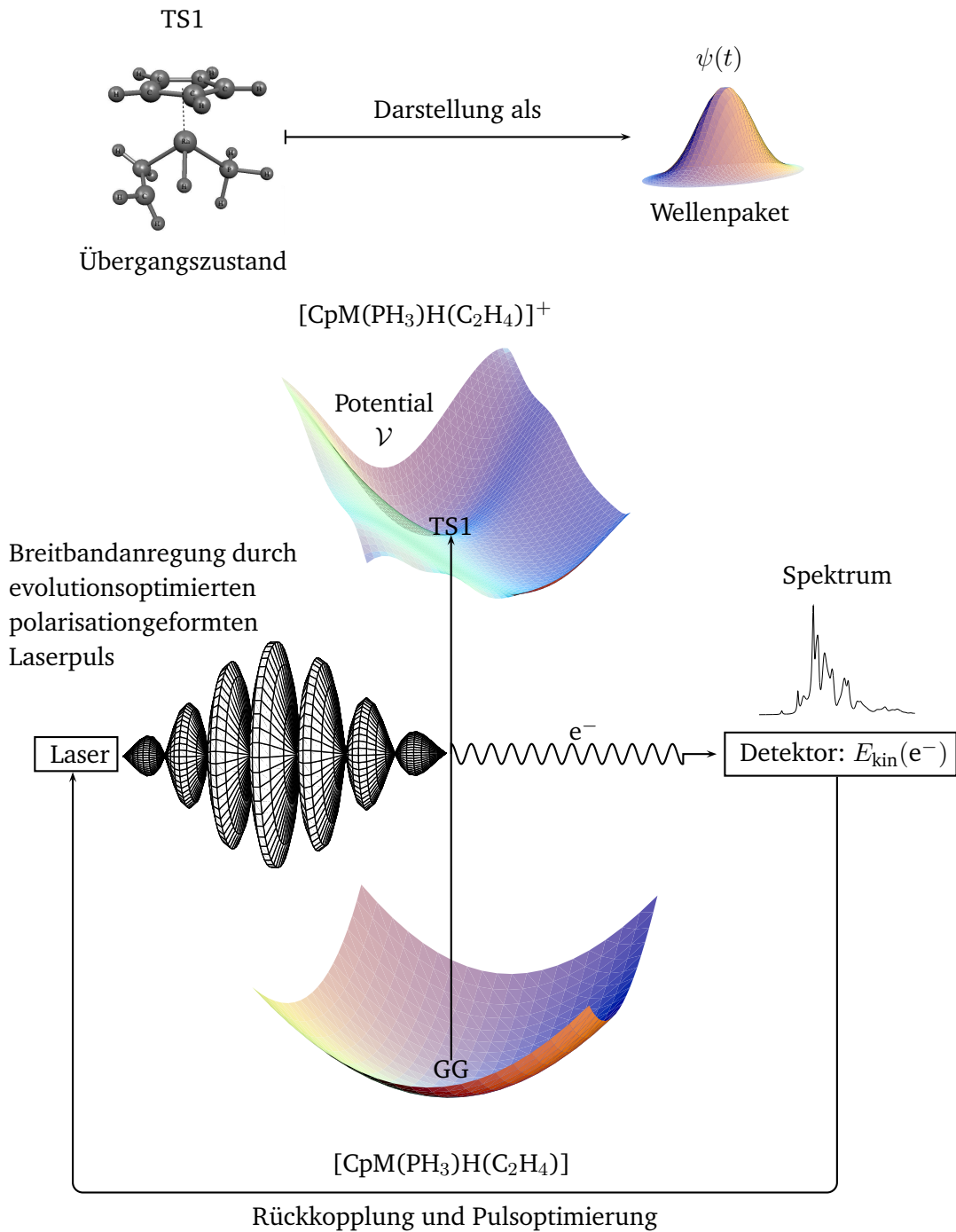


Abbildung 1.5: Prinzip der Spektroskopie des Übergangszustands: Ein polarisationsgeformter Laserpuls regt den Komplex $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ aus einem Gleichgewichtszustand GG der neutralen Potentialfläche in einen Übergangszustand TS1 der kationischen Fläche \mathcal{V} an. Dabei wird ein Elektron e^- abgelöst, dessen kinetische Energie E_{kin} in Abhängigkeit von den Pulsparametern gemessen wird. Diese Parameter können nun solange variiert werden, bis gewisse Observablen optimal sind. Aus TS1 heraus beginnt der Komplex mit einer Nicht-Gleichgewichtsbewegung, die in dieser Arbeit durch die Propagation eines Wellenpakets ψ simuliert wird.

1.5 Organisatorischer Aufbau der Arbeit

Im nun folgenden Kapitel werden die formalen Methoden eingeführt, mit denen die Dynamik der β -Wasserstoffeliminierung simuliert wird. Priorität bei den Methoden hat Abschnitt 2.2, in dem der Lanczos-Algorithmus vorgestellt wird. Dieser Algorithmus wird hier zur Zeitentwicklung eines Wellenpakets benutzt. In Kap. 2 werden außerdem die numerischen Werkzeuge zur Auswertung der Ergebnisse bereitgestellt. Kapitel 3 zeigt, wie die potentielle Energie berechnet wird, die in die Schrödinger-Gleichung eingeht. In diesem Kapitel werden außerdem die Minima der Potentialfläche sowie die verbindenden Übergangszustände strukturell und energetisch beschrieben. Der Schwerpunkt der gesamten Arbeit liegt auf Kap. 4, in dem die Quantendynamik der β -Wasserstoffeliminierung für verschiedene Fälle simuliert wird. Unterschiedliche Startwellenpakete und Potentiale mit bis zu drei Dimensionen der Kernbewegung werden dabei verglichen. Als Vergleichsmittel werden berechnete Spektren, Lebensdauern, Schwingungsperioden etc. herangezogen. Darüber hinaus wird ein zweidimensionales Modellpotential für die Reaktion getestet. Die Arbeit endet mit Kap. 5, in dem die Ergebnisse zusammengefasst werden und ein Ausblick gegeben wird. Der Anhang A enthält Konvergenzstudien, die die numerische Wirkung der benutzten Algorithmen dokumentieren.

Kapitel 2

Quantendynamische Methoden

Ein Mann, der recht zu wirken denkt, muss auf das beste Werkzeug halten.

— J. W. GOETHE [60]

2.1 Der Operator der kinetischen Energie

Um die Kerndynamik der migratorischen Insertion zu beschreiben, stellen sich besonders zwei Fragen: Welche Freiheitsgrade sind für die Reaktion wichtig und welches Koordinatensystem soll man wählen, um die Kernbewegung darzustellen?

2.1.1 Diatom-Diatom-Operator

Schon im letzten Kapitel wurde in Abb. 1.3 angedeutet, dass vier Atome zur Beschreibung der Insertion im Komplex $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ unentbehrlich sind: das Übergangsmetallatom M, die Kohlenstoffatome C_α und C_β des angelagerten Ethylens und das wandernde Wasserstoffatom H. Diese vier reaktiven Zentren sind in das Koordinatensystem in Abb. 2.1 übertragen. Rechts oben befindet sich das Übergangsmetallatom, Rhodium oder Cobalt. Im Ethylenkomplex ist das wandernde Wasserstoffatom an das Übergangsmetallatom gebunden (rechts unten). Außerdem ist ein Ethylenmolekül über eine schwache Bindung an den Komplex koordiniert (links), dessen Kohlenstoffatome mit den Indizes α und β unterschieden werden und dessen Wasserstoffatome hier nicht abgebildet sind. Die Abstände und Bindungswinkel zwischen den Atomen werden als *innere Koordinaten* bezeichnet. Abstände zwischen den Schwerpunkten der Untersysteme MH und Ethylen definieren die *Jacobi-Koordinaten* (bzw. Winkel zwischen diesen Abständen). Der Schwerpunkt von Ethylen ist mit X bezeichnet; er liegt in der Mitte der C-C-Bindung. Da das Metallatom sechzig- bis hundertmal schwerer ist als Wasserstoff, liegt der Schwerpunkt des MH-Systems näherungsweise im Zentrum von M. In Kap. 3 wird gezeigt, dass α , β und R_{H} die dominanten reaktiven Koordinaten der Umlagerung sind. Der Winkel α ist die beherrschende Koordinate des ersten Teils der Insertion: Wenn er sich schließt, lagern sich die Atome von der Ethylenstruktur zur agostischen Struktur um. Der Winkel β beschreibt hauptsächlich den zweiten Teil der Insertion: Wenn er sich

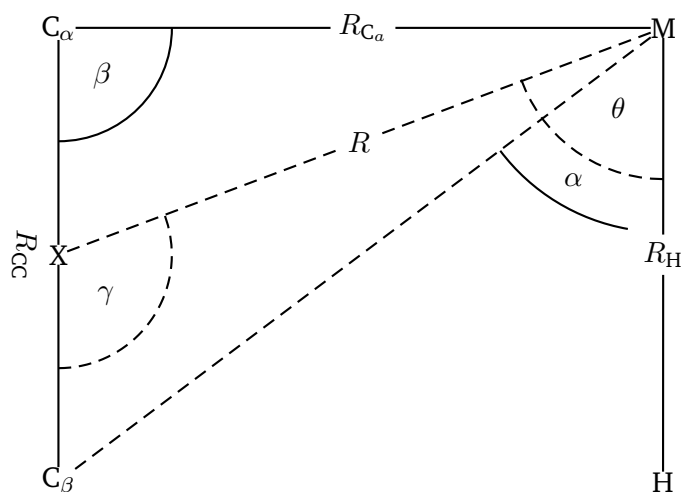


Abbildung 2.1: Koordinatensystem zur Beschreibung der Kerndynamik. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die inneren Koordinaten, die gestrichelten dagegen Jacobi-Koordinaten. Der Punkt X definiert den Schwerpunkt von Ethylen; M = Rh bzw. Co.

öffnet, lagern sich die Atome von der agostischen Struktur zur Ethylstruktur um. Der Abstand R_H zwischen dem Metallatom und dem wandernden Wasserstoffatom ändert sich über die gesamte Isomerisierung hinweg. In Kap. 3 wird auch nachgewiesen, dass der Prozess näherungsweise eben ist. Das Koordinatensystem in Abb. 2.1 ist nicht nur zur Beschreibung dieses speziellen Komplexes geeignet, sondern auch möglicherweise für *jede* planare Reaktion mit vier aktiven Zentren.

Die potentielle Energie wird *ab initio* aus technischen Gründen in inneren Koordinaten α , β und R_H berechnet. Die kinetische Energie lässt sich jedoch kompakter in Jacobi-Koordinaten θ , γ und R_H schreiben, in die die potentielle Energie demgemäß umgerechnet wird. Alle Teile des Hamilton-Operators sind zeitunabhängig:

$$\mathcal{H}(\theta, \gamma, R_H; p_\theta, p_\gamma, p_{R_H}) = \mathcal{V}(\theta, \gamma, R_H) + \mathcal{V}_{\text{CAP}}(\theta) + \mathcal{T}(p_\theta, p_\gamma, p_{R_H}). \quad (2.1)$$

Die darin enthaltene potentielle Energie \mathcal{V} wird erst in Kap. 3 beschrieben. Der komplexe Anteil des Potentials \mathcal{V}_{CAP} wird in Abschnitt 2.2.5 eingeführt; er wird kurz als CAP bezeichnet.

Dieser Abschnitt konzentriert sich folglich auf die kinetische Energie. Sie ist durch einen sog. *Diatom-Diatom-Operator* gegeben [61–64]:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(R_H; p_\theta, p_\gamma, p_{R_H}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_H R_H^2} + \frac{1}{\mu_R R^2} \right) p_\theta^2 + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{\mu_{\text{CC}} R_{\text{CC}}^2} + \frac{1}{\mu_R R^2} \right)}_{(a)} p_\gamma^2 \\ &+ \frac{p_\theta p_\gamma}{\mu_R R^2} + \underbrace{\frac{p_H^2}{2\mu_H}}_{(b)}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

M	R [Å]	R_{CC} [Å]	R_H [Å]
Rh	2.072	1.442	1.620
Co	1.941	1.424	1.472

Tabelle 2.1: Konstanten im Operator der kinetischen Energie.

Im Ortsraum enthält der Operator die Ableitungen nach den Koordinaten $p_i = -i\hbar \partial/\partial x_i$. Die zweidimensionalen Rechnungen berücksichtigen davon nur die Koordinaten θ und γ , während R_H konstant ist. Der letzte Summand (b) kommt somit nur in den dreidimensionalen Rechnungen vor. Die reduzierten Massen μ_i ergeben sich aus den Gleichungen:

$$\mu_H = \frac{m_M \cdot m_H}{m_M + m_H} \approx m_H \quad (2.3a)$$

$$\mu_R = \frac{m_{MH} \cdot m_{C_2H_4}}{m_{MH} + m_{C_2H_4}} \quad (2.3b)$$

$$\mu_{CC} = \frac{m_{CH_2}}{2}. \quad (2.3c)$$

Diese Gleichungen enthüllen zusammen mit Abb. 2.1 intuitiv das Konstruktionsprinzip des Operators in Glg. (2.2). Die Koeffizienten vor den Ableitungen erhält man z. B. auf folgende Art: Der Winkel θ wird eingeschlossen von R_H und R , die mit den reduzierten Massen μ_H und μ_R assoziiert sind; diese tauchen daher in der ersten Klammer der Glg. (2.2) auf. Die Konstanten des Operators sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Die Werte entsprechen den Abständen am ersten Übergangspunkt, dessen genaue Struktur in Kap. 3 aufgeklärt wird.¹

2.1.2 Vektorparametrisierung

Aus Kap. 3 folgt, dass α , β und R_H die beherrschenden Reaktionskoordinaten der Insertion sind und dass andere Freiheitsgrade daher vernachlässigt werden können. Infolgedessen wurde im letzten Abschnitt der Komplex unmittelbar auf das reaktive Zentrum MHC_2 reduziert. Die Methode der *Vektorparametrisierung* erlaubt es, einen Operator der kinetischen Energie für ein *beliebig* großes Molekül herzuleiten [64–67]. Durch drei Näherungen, die auf S. 14 zusammengefasst sind, lässt sich dieser Operator dann wieder auf weniger Freiheitsgrade reduzieren, sodass man am Ende wieder den Diatom-Diatom-Operator erhält. Die Vektorparametrisierung bestätigt damit exakt die Gültigkeit des intuitiven Diatom-Diatom-Ansatzes.

¹In dieser Arbeit wird R_{CC} mit $\mu_{CC} = m_{CH_2}/2$ kombiniert (Möglichkeit 1). Abschnitt 2.1.2 zeigt, dass diese Kombination eigentlich inkonsistent ist. Da Kohlenstoff aber zwölfmal schwerer als Wasserstoff ist, unterscheidet sich R_{CC} von dem Abstand der CH_2 -Schwerpunkte im Ethylen nur wenig. Für den Rhodiumkomplex gilt z. B. $d(CH_2-CH_2) = 1.522$ Å. Untersucht wird der Fehler, der sich daraus im Term (a) der Glg. (2.2) im Vergleich zu Möglichkeit 1 ergibt. Verwendet man die konsistente Kombination R_{CC} und $\mu'_{CC} = m_C/2$ (Möglichkeit 2) ergibt sich ein Fehler von +17%. Verwendet man hingegen die andere konsistente Kombination $d(CH_2-CH_2)$ und $\mu_{CC} = m_{CH_2}/2$ (Möglichkeit 3) ergibt sich ein Fehler von -10%. Die in dieser Arbeit gewählte Variante liegt somit zwischen den beiden konsistenten Möglichkeiten 2 und 3.

Durch sukzessive Teilung des Komplexes in funktionale Gruppen erhält man die kinetische Energie. Nicht reaktive Teile werden nur mit einem Vektor beschrieben, reaktive werden dagegen in weitere Vektoren zerlegt. Abbildung 2.2 zeigt die erste Zerlegung: $\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bildet das Untersystem 1 (US_1), in dem die eigentliche Insertion stattfindet. $\text{Cp}(\text{PH}_3)$ ist das Untersystem 2 (US_2), der nicht-reaktive Rest des Moleküls. Der Vektor R_{12} verbindet die Schwerpunkte der Untersysteme und definiert außerdem das körperfixierte Bezugssystem E_2 , aus dem andere Vektoren durch *Euler-Rotation* hervorgehen. Aus den Ref. [65, 68] ergeben sich die Notwendigkeit und die Eigenschaften des körperfixierten Bezugssystems. Das System E_2 steht ebenfalls selbst zum raumfixierten Bezugssystem E_1 über drei *Euler-Winkel* in Beziehung. – Dies ist die Parametrisierung des Vektors R_{12} .

Die kinetische Energie bezüglich des körperfixierten Bezugssystems E_2 lautet dann [65, 68]:

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \frac{p_{12}^2}{2\mu_{12}} + \frac{[|J_1 + J_2|^2 - 2J(J_1 + J_2) + J^2]_{E_2}}{2\mu_{12}R_{12}^2}. \quad (2.4)$$

Da hier nur die innere Bewegung des Moleküls maßgeblich ist, vereinfacht sich Glg. (2.4) drastisch, wenn man den Gesamtdrehimpuls J gleich Null setzt. Damit ergibt sich:

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 + \frac{p_{12}^2}{2\mu_{12}} + \frac{|J_1 + J_2|_{E_2}^2}{2\mu_{12}R_{12}^2}. \quad (2.5)$$

Die Drehimpulse J_1 und J_2 der Untersysteme werden bezüglich des Bezugssystems E_2 gemessen. Verkettet man die Untersysteme, erhält man die reduzierte Masse:

$$\mu_{12} = \frac{m_{\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)} \cdot m_{\text{Cp}(\text{PH}_3)}}{m_{\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)} + m_{\text{Cp}(\text{PH}_3)}}. \quad (2.6)$$

Kapitel 3 zeigt, dass sich die innere Struktur von US_2 bei der Insertion kaum verändert. Das Untersystem $\text{Cp}(\text{PH}_3)$ wird daher vereinfacht mit nur einem Vektor beschrieben und nicht weiter zerlegt; es wird zuerst untersucht. Abbildung 2.3 zeigt, wie es analog zum Gesamtmolekül in US_{21} (Cyclopentadienyl bzw. Cp) und US_{22} (Phosphingruppe bzw. PH_3) aufgeteilt wird. Die kinetische Energie von US_2 ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\mathcal{T}_2 = \frac{p_{21,22}^2}{2\mu_{21,22}} + \frac{(J_2^2)_{E_2}}{2\mu_{21,22}R_{21,22}^2}, \quad (2.7)$$

wobei $R_{21,22}$ der Vektor ist, der die Schwerpunkte der Untersysteme 21 (Cp) und 22 (PH_3) verbindet. Analog zu Glg. (2.6) lautet die reduzierte Masse:

$$\mu_{21,22} = \frac{m_{\text{Cp}} \cdot m_{\text{PH}_3}}{m_{\text{Cp}} + m_{\text{PH}_3}}. \quad (2.8)$$

In dieser Gleichung ist die Indizierung analog zum Vektor $R_{21,22}$.

$\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ist das reaktive Zentrum der Insertion und wird daher sukzessiv unter Berücksichtigung der inneren Struktur weiter zerlegt (Abb. 2.3). Man teilt US_1 in US_{11} (MH) und US_{12} (Ethylen) auf, deren Schwerpunkte durch den Vektor R verbunden sind (Abb. 2.1 und 2.2). Weil das Metallatom viel schwerer ist als Wasserstoff, liegt der

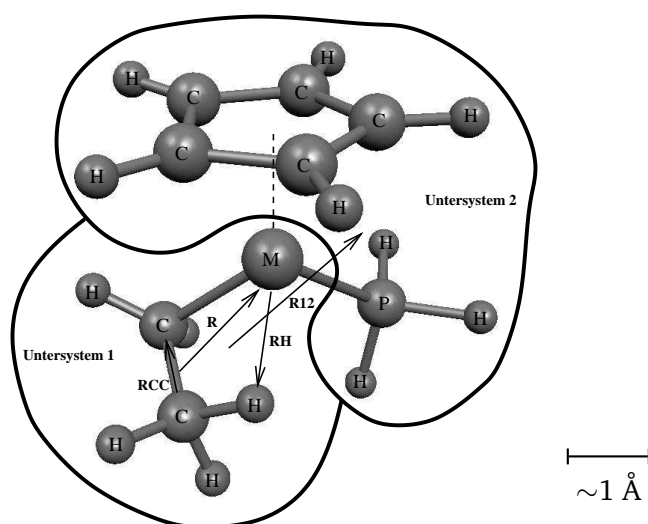


Abbildung 2.2: Erste Aufteilung des Moleküls in zwei Untersysteme; M = Rh bzw. Co.

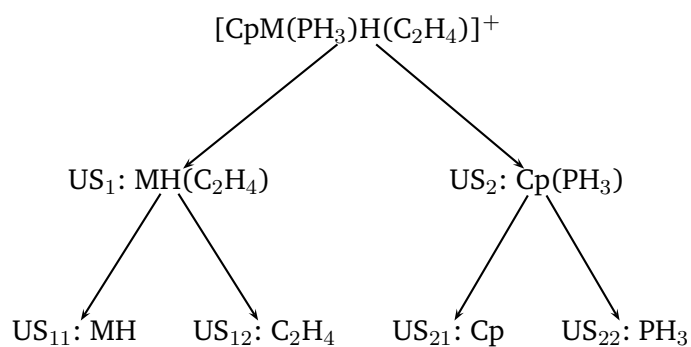


Abbildung 2.3: Weitere Aufteilung des Moleküls in Untersysteme (US); M = Rh bzw. Co. Die positive Gesamtladung spielt bei der Herleitung des Operators der kinetischen Energie keine Rolle.

Schwerpunkt von US_{11} näherungsweise im Metallatom. Der Vektor R definiert ein neues körperfixiertes Bezugssystem E_3 , auf den sich die Drehimpulse nun beziehen [65, 68]. Die kinetische Energie von US_1 lautet analog zu Glg. (2.4):

$$\mathcal{T}_1 = \mathcal{T}_{11} + \mathcal{T}_{12} + \frac{p_R^2}{2\mu_R} + \frac{[|J_{11} + J_{12}|^2 - 2J_1(J_{11} + J_{12}) + J_1^2]_{E_3}}{2\mu_R R^2}. \quad (2.9)$$

Das Koordinatensystem hat das Volumenelement $dV = \sin \theta d\theta \sin \gamma d\gamma dR_H$ [64]. In die kinetische Energie geht folgende reduzierte Masse ein:

$$\mu_R = \frac{m_{MH} \cdot m_{C_2H_4}}{m_{MH} + m_{C_2H_4}}. \quad (2.10)$$

US_{11} wird durch einen Vektor R_H beschrieben, der das Metall- und Wasserstoffatom verbindet. Die kinetische Energie dieses Untersystems ist:

$$\mathcal{T}_{11} = \frac{p_H^2}{2\mu_H} + \frac{(J_H^2)_{E_3}}{2\mu_H R_H^2}. \quad (2.11)$$

Die reduzierte Masse lässt sich mit $m_M + m_H \approx m_M$ vereinfachen:

$$\mu_H = \frac{m_M \cdot m_H}{m_M + m_H} \approx m_H. \quad (2.12)$$

Da die Kerndynamik von Ethylen hauptsächlich durch dessen Kohlenstoffatome bestimmt wird, bleibt die innere Struktur analog zu $Cp(PH_3)$ unberücksichtigt. Der Verbindungsvektor zwischen den Schwerpunkten der beiden CH_2 -Untersystemen im Ethylen ist folglich ungefähr gleich R_{CC} . Die kinetische Energie für dieses Untersystem lautet dann:

$$\mathcal{T}_{12} = \frac{p_{CC}^2}{2\mu_{CC}} + \frac{(J_{CC}^2)_{E_3}}{2\mu_{CC} R_{CC}^2}. \quad (2.13)$$

Aus Symmetriegründen lautet die reduzierte Masse:

$$\mu'_{CC} = \frac{m_C}{2}. \quad (2.14)$$

Setzt man die Teiloperatoren aus den Glgn. (2.7)–(2.13) in die Hauptgleichung (2.5) ein, erhält man den Operator des gesamten Moleküls. Bei der Herleitung werden folgende *Näherungen* gemacht: Erstens werden das $Cp(PH_3)$ - und das Ethylen-Untersystem jeweils nur durch einen Vektor beschrieben, der nicht weiter unterteilt wird [69, 70]. Zweitens wird der Schwerpunkt des MH -Untersystems in das Metallatom gelegt. Drittens wird die reduzierte Masse in Glg. (2.3a) entsprechend der zweiten Näherung vereinfacht.

Die Untersuchung der stationären Punkte in Kap. 3 zeigt, dass die Insertion näherungsweise in der MHC_2 -Ebene abläuft und die Längen der Vektoren R und R_{CC} etwa konstant sind. R definiert den Referenzvektor im Bezugssystem E_3 . Daher lassen sich R_{CC} und R_H bezüglich R mit den Winkeln θ und γ parametrisieren. Kapitel 3 zeigt außerdem, dass sich die gegenseitige Lage von US_1 und US_2 kaum ändert und dass die innere Struktur von $Cp(PH_3)$ näherungsweise starr ist. Die zugehörigen Abstände R_{12} und

$R_{21,22}$ sind folglich konstant. Die Gruppe $\text{Cp}(\text{PH}_3)$ ist nur ein Zuschauer (*spectator*) der Insertion und wirkt elektronisch stabilisierend auf das Gesamtmolekül. Für den Operator der kinetischen Energie verbleiben somit die Freiheitsgrade θ , γ und R_{H} . Vereinfacht man Glg. (2.5) entsprechend und ordnet die Terme nach den Ableitungen, ergibt sich der Diatom-Diatom-Operator aus Glg. (2.2). Ein effektives Potential und Korrekturen, die sich aus den Näherung (s. o.) ergeben, werden in der Gleichung nicht berücksichtigt [69, 70]. Das Volumenelement $dV = d\theta d\gamma dR_{\text{H}}$ des Koordinatensystems macht den Operator manifest hermitesch, sodass er für die schnelle Fourier-Transformation nutzbar ist (Abschnitt 2.3).

2.2 Wellenpaketpropagation

Zur genauen quantitativen Untersuchung von Phänomenen auf molekularer Ebene haben sich die Formalismen der Quantenmechanik bewährt. Sind die Probleme, so wie hier, zeitabhängig eignet sich zu ihrer Lösung die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung. Insbesondere die theoretische Chemie sucht nach effizienten Wegen, diese Gleichung numerisch zu lösen. Welche Möglichkeiten stehen dafür zur Verfügung?

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \mathcal{H} \psi(x, t) \quad (2.15)$$

hat als formale Lösung das propagierte Wellenpaket am Ort x zur Zeit t :

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} \psi(x, 0) = U(t) \psi(x, 0). \quad (2.16)$$

In dieser Gleichung ist $U(t)$ der *Zeitentwicklungsoperator* bis zum Zeitpunkt t . Die Funktion $\psi(x, 0)$ ist das Startwellenpaket. Der Hamilton-Operator \mathcal{H} ist durch Glg. (2.1) gegeben.²

Um die Schrödinger-Gleichung zu lösen, muss der Hamilton-Operator diagonalisiert werden. Dazu sind mehrere Möglichkeiten (*Integratoren*) bekannt [71]. Bei *Split Operator*³ (SPO) wird z. B. der Hamilton-Operator in eine Summe von Operatoren aufgespalten, die einzeln einfacher diagonalisierbar sind als \mathcal{H} insgesamt [72–74]. Der Orts- und der Impulsoperator sind bei dieser Methode jedoch niemals gleichzeitig diagonal, sodass SPO bei Hamilton-Operatoren, die gemischte Terme des Typs xp enthalten, nicht anwendbar ist.

Beim *Finite Differenzen-Verfahren* (SOD) diskretisiert man den infinitesimalen Propagator [75]. Dazu kann man zunächst folgende Differenz bilden:

$$\psi(x, t) - \psi(x, -t) = -2i \sin\left(\frac{\mathcal{H} t}{\hbar}\right) \psi(x, 0). \quad (2.17)$$

²Der Formalismus wird für nur eine Dimension beschrieben. Er lässt sich analog auf mehrere Dimensionen erweitern.

³*Split Operator* hat nichts mit den in Abschnitt 3.1.4 eingeführten *split*-Basissätzen zu tun.

Die Näherung ergibt sich dann aus der Taylor-Entwicklung der Sinusfunktion bis zur ersten Ordnung:

$$-2i \sin\left(\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \psi(x, 0) \approx -2i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar} \psi(x, 0). \quad (2.18)$$

Norm der Wellenfunktion und Energie bleiben bei diesem Verfahren nicht erhalten.

Bei *Polynom-Integratoren* nähert man den Zeitentwicklungsoperator durch eine endliche Reihe und behandelt den Hamilton-Operator exakt [76–78]. Beim *Lanczos-Algorithmus* nähert man hingegen den Hamilton-Operator durch einen einfacheren Operator und setzt diesen dann in die exakte Exponentialfunktion ein [79–81]. Der genäherete Operator hat ungefähr dieselben Eigenwerte wie \mathcal{H} . Der Reihen- und der Lanczos-Ansatz werden im folgenden besprochen; die Ergebnisse dieser Arbeit wurden jedoch ausschließlich mit dem Lanczos-Algorithmus berechnet.

2.2.1 Polynomentwicklung des Zeitentwicklungsoperators

Die formale Lösung der Schrödinger-Gleichung lässt sich im einfachsten Fall in eine Taylorreihe entwickeln, die bei einer gewissen Ordnung N abgebrochen werden kann, bei der das Ergebnis hinreichend konvergiert ist [76–78]:

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}t} \psi(x, 0) \quad (2.19a)$$

$$\approx \sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t\right)^n \mathcal{H}^n \psi(x, 0). \quad (2.19b)$$

Der effektive Hamilton-Operator, den man so erhält, ist jedoch nicht hermitesch. Das führt dazu, dass die Gesamtnorm der Wellenfunktion und die Energie bei einer Propagation nicht erhalten bleiben (Abschnitt 2.2.5). Da der Fehler, den man mit dieser Methode begeht, mit dem Zeitschritt exponentiell wächst, lässt sich das Wellenpaket nur in sehr kleinen Schritten propagieren.

2.2.2 Idee des Lanczos-Algorithmus

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist grundsätzlich auch die Lösung eines Eigenwertproblems. Die Eigenvektoren des Hamilton-Operators seien ψ_n . Durch Einschieben der Identität $\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$, lässt sich das Startwellenpaket in der Basis der Eigenvektoren ψ_n darstellen:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi(0)\rangle, \quad (2.20)$$

wobei die Ortsabhängigkeit der Wellenfunktionen in der Gleichung weggelassen wurde. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators seien E_n . Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\mathcal{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (2.21)$$

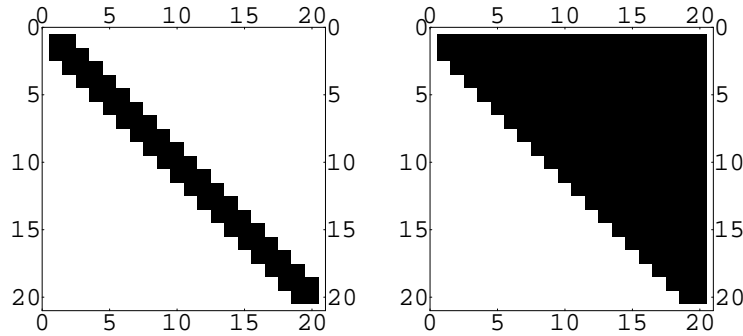


Abbildung 2.4: Tridiagonalmatrix (links) und obere Hessenberg-Matrix (rechts). Die schwarzen Bereiche sind mit Zahlen ungleich Null besetzt, die weißen Bereiche entsprechen Nullen. Die Lanczos-Ordnung N ist hier gleich 20.

Mit Hilfe der Darstellung des Startwellenpakets in der Basis der Eigenvektoren erhält man die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{aligned}
 |\psi, t\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi(0)\rangle \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi(0)\rangle \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} c_n |\psi_n\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Der zeitbestimmende Schritt in diesem Ansatz ist die Berechnung des Eigensystems des Hamilton-Operators, d. h. der Eigenwerte und Eigenvektoren. Die Eigenwerte werden durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators, die $\mathcal{O}(k^3)$ Schritte benötigt, berechnet.

Das Eigensystem lässt sich effizient mit dem Lanczos-Algorithmus berechnen [79–81]. Dieser baut eine dünn besetzte und symmetrische Matrix auf, die mit entsprechenden Formalismen schneller diagonalisierbar ist, z. B. eine allgemein besetzte Matrix. Abbildung 2.4 zeigt links die Ergebnismatrix des Lanczos-Algorithmus. Diese *Lanczos-Matrix* ist eine *Tridiagonalmatrix*, die neben besetzten Haupt- bzw. Nebendiagonalen sonst nur Nullen hat (Abb. 2.4 links).

2.2.3 Die Basis der Krylov-Vektoren

Gleichung (2.19b) ist bereits eine Darstellung des zeitentwickelten Wellenpakets in der Basis der *Krylov-Vektoren*:

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &\approx \sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}t\right)^n \mathcal{H}^n \psi(x, 0) \\ &= \sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}t\right)^n \phi_n(x).\end{aligned}\quad (2.23)$$

Die Krylov-Vektoren ϕ_n sind folglich definiert als:

$$\phi_n(x) = \mathcal{H}^n \psi(x, 0). \quad (2.24)$$

Die Variable N ist die *Lanczos-Ordnung*; sie bestimmt wie groß die genäherte Matrix wird. In Abb. 2.4 ist die Lanczos-Ordnung gleich 20. Der Lanczos-Algorithmus ist eine effiziente *Gram-Schmidt-Orthonormalisierung* der Krylov-Vektoren, die auf nur zwei zuvor orthonormalisierte Vektoren zurückgreift [82–84]. Wenn das Startwellenpaket *kein* Eigenvektor des Hamilton-Operators ist⁴, lässt sich durch vollständige Induktion beweisen, dass die orthonormalisierten Vektoren linear unabhängig sind [85].

2.2.4 Rechenschritte des Lanczos-Algorithmus

Bei der gewöhnlichen Gram-Schmidt-Orthonormalisierung müssen immer alle vorher orthonormalisierten Vektoren gespeichert werden. Da der Lanczos-Algorithmus in jedem Schritt nur auf die beiden vorher berechneten Krylov-Vektoren zurückgreift, orthonormalisiert er im Vergleich zur Gram-Schmidt-Orthonormalisierung effizienter.

Mit dem Lanczos-Algorithmus werden die *Lanczos-Vektoren* φ berechnet. Für den Lanczos-Algorithmus müssen einige Voraussetzungen gegeben sein: Der Hamilton-Operator sei *hermitesch* ($\mathcal{H} = \mathcal{H}^\dagger$) und der Startvektor φ_0 normiert. Der Vektor φ_0 ist gleich dem nullten Krylov-Vektor ϕ_0 bzw. dem Startwellenpaket $\psi(x, 0)$:

$$\varphi_0(x) = \phi_0(x) = \psi(x, 0). \quad (2.25)$$

Weiterhin sei $\beta_0 = 0$, $\varphi_{-1} = 0$ und $n \in \mathbb{N}_0$. Die Lanczos-Matrix wird durch folgende Rekursion berechnet:

$$|\tilde{\varphi}_{n+1}\rangle = \mathcal{H}|\varphi_n\rangle - \alpha_n|\varphi_n\rangle - \beta_n|\varphi_{n-1}\rangle \quad (2.26a)$$

$$\alpha_n = \langle \varphi_n | \mathcal{H} | \varphi_n \rangle \quad (2.26b)$$

$$\beta_{n+1}^2 = \langle \tilde{\varphi}_{n+1} | \tilde{\varphi}_{n+1} \rangle \quad (2.26c)$$

$$|\varphi_{n+1}\rangle = \frac{|\tilde{\varphi}_{n+1}\rangle}{\beta_{n+1}}. \quad (2.26d)$$

⁴Dies ist numerisch immer der Fall ist.

Bei einer gewissen Lanczos-Ordnung kann die Rekursion abgebrochen werden. Am Ende dieses Abschnitts wird für diesen Abbruch ein sinnvolles Konvergenzkriterium angegeben. Die Variablen α und β sind die Haupt- und Nebendiagonalelemente einer hermiteschen Matrix, der Lanczos-Matrix:⁵

$$T_N = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & 0 & & & \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & & & \\ 0 & \beta_2 & \alpha_2 & & & \\ & & & \ddots & \beta_N & \\ & & & \beta_N & \alpha_N & \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

In den Glgn. (2.26c) und (2.26d) werden die Lanczos-Vektoren normiert. Ein Lanczos-Vektor ist per Konstruktion orthogonal zu seinen beiden Vorgängern. Durch vollständige Induktion zeigt man, dass er orthogonal zu allen seinen Vorgängern ist [85]:

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}. \quad (2.28)$$

Stellt man Glg. (2.26a) nach $\mathcal{H}|\varphi_n\rangle$ um und multipliziert mit $\langle \varphi_{n-1}|$ von links, erhält man die Nebendiagonalelemente. Mit Hilfe der vollständigen Induktion zeigt man wiederum, dass die Lanczos-Matrix tridiagonal ist [85].

Mit den Lanczos-Vektoren lässt sich eine neue Matrix $Q_N = (\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_N)$ konstruieren, die *unitär* ist ($Q_N^\dagger = Q_N^{-1}$) [85]. Weil die Lanczos-Vektoren im Idealfall ein vollständiges und orthonormiertes System bilden, lässt sich der Hamilton-Operator auf den durch Q_N aufgespannten Raum projizieren. Für jede Lanczos-Ordnung ist die Lanczos-Matrix eine *unitäre Projektion* des Hamilton-Operators auf den Unterraum, der durch den entsprechenden Satz von Lanczos-Vektoren aufgespannt wird:

$$T_N \approx Q_N^\dagger \mathcal{H} Q_N. \quad (2.29)$$

Die Lanczos-Matrix beschränkt den Hamilton-Operator auf den *Krylovraum* $K_N = \text{span}(\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_N)$, der durch die Lanczos-Vektoren aufgespannt wird. Die Eigenwerte der Lanczos-Matrix sind daher gleich den Eigenwerten des Hamilton-Operators, beschränkt auf den Krylovraum. Die Lanczos-Matrix wird im nächsten Schritt diagonalisiert:

$$T_N = P_N D_N P_N^{-1}, \quad (2.30)$$

wobei $D_N = \text{diag}(E_0, E_1, \dots, E_N)$ die Diagonalmatrix mit den Eigenwerten der Lanczos-Matrix und $P_N = (\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_N)$ deren Eigenvektormatrix ist.

Für eine unendliche Lanczos-Ordnung konvergieren die Eigenwerte von T_N gegen die exakten Eigenwerte des Hamilton-Operators. Jene, die am Rand des Spektrums liegen, konvergieren zuerst. Wurde das Eigensystem der Lanczos-Matrix berechnet, lässt sich die Schrödinger-Gleichung folgendermaßen direkt lösen: Der Hamilton-Operator in

⁵Die Elemente α_n und β_n der Lanczos-Matrix sind von den beherrschenden Reaktionskoordinaten der Insertion streng zu unterscheiden. Die Matrixelemente haben einen Index und tauchen nur in diesem Abschnitt auf.

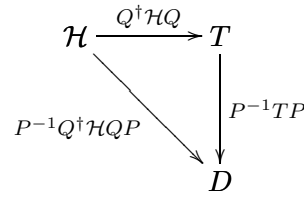


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Lanczos-Algorithmus.

Glg. (2.16) wird zuerst in der Basis der Lanczos-Vektoren, Glg. (2.29), dargestellt. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} \psi(x, 0) \\ &\approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Q_N T_N Q_N^\dagger t\right) \psi(x, 0).\end{aligned}\quad (2.31)$$

Im nächsten Schritt stellt man die Lanczos-Matrix in der Basis der Eigenvektoren dar, Glg. (2.30), und entwickelt die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe:

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &\approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Q_N P_N D_N P_N^{-1} Q_N^\dagger t\right) \psi(x, 0) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t\right)^n (Q_N P_N D_N P_N^{-1} Q_N^{-1})^n \psi(x, 0).\end{aligned}\quad (2.32)$$

Allgemein gilt für die Diagonalisierung einer beliebigen Matrix [86]:

$$(Q_N P_N D_N P_N^{-1} Q_N^{-1})^n = Q_N P_N D_N^n P_N^{-1} Q_N^{-1}, \quad (2.33)$$

sodass man für die zeitentwickelte Wellenfunktion folgende Lösung erhält:

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &\approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} t\right)^n Q_N P_N D_N^n P_N^{-1} Q_N^{-1} \psi(x, 0) \\ &= Q_N P_N \left(e^{-\frac{i}{\hbar} D_N t}\right) P_N^{-1} Q_N^{-1} \psi(x, 0).\end{aligned}\quad (2.34)$$

Für eine unendliche Lanczos-Ordnung gilt statt des Ungefähr-Gleich-Zeichens ein Gleichheitszeichen.

Die in Glg. (2.34) vorkommenden Größen werden teils rekursiv, teils durch Diagonalisierung berechnet. Die zugehörigen Transformationen sind in Abb. 2.5 schematisch dargestellt: Aus den Lanczos-Vektoren berechnet man zuerst die Matrix Q , mit der der Hamilton-Operator \mathcal{H} auf die Lanczos-Matrix T abgebildet wird (horizontaler Pfeil nach rechts). Diese wird dann mit der Eigenvektormatrix P diagonalisiert (vertikaler Pfeil nach unten).

2.2.5 Komplex absorbierendes Potential

Bei der Propagation eines Wellenpakets kann es vorkommen, dass ein Teil des Pakets schon am Gitterrand ist, während sich der andere noch in der Reaktionszone befindet [87]. Es kann dann am Rand reflektiert werden und mit sich selbst interferieren.

Diese Reflexion gibt die Kerndynamik des realen Systems nicht richtig wieder und ist daher unphysikalisch. Die Reflexionen lassen sich unterdrücken, indem man das Gitter vergrößert. Die Vergrößerung ist jedoch mit längeren Rechenzeiten verbunden und löst das Problem nicht grundsätzlich.

Das Propagationsgitter muss noch aus einem anderen Grund relativ dicht sein: Kapitel 3 zeigt, dass die agostische Struktur des Komplexes eine kleinere Energie als der zweite Übergangspunkt hat. Isomerisiert das Molekül von diesem Übergangspunkt in die agostische Struktur, erhöht sich der Impuls des Wellenpakets. Ein höherer Impuls bedeutet aber gem. der Unschärferelation $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ eine geringere Wellenlänge. Da man pro Wellenzug mindestens zwei Stützstellen benötigt, um eine Welle adäquat darzustellen, muss die Gitterdichte zusätzlich erhöht werden.

Mit der Wellenpaketpropagation soll ein weiteres Phänomen simuliert werden: Ist z. B. der Komplex in der Ethylenstruktur, ist Ethylen nur schwach an das Übergangsmetall gebunden. Ethylen kann sich dann vom Rest des Moleküls wegbewegen und steht für eine Insertion nicht mehr zur Verfügung.

Mit einem komplexen Anteil im Potentials (CAP), lässt sich dieser Zerfall simulieren und unphysikalische Reflexionen am Gitterrand vermeiden, ohne den Rechenaufwand weiter zu erhöhen: Der Imaginärteil \mathcal{V}_{CAP} absorbiert auftreffende Wellen [88, 89]. In dieser Arbeit genügt er der Gleichung:

$$\mathcal{V}_{\text{CAP}}(x) = \begin{cases} -\eta(x - x_0)^2 & \text{wenn } x \geq x_0 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.35)$$

Die Stärke des Imaginärteils wird durch den positiven Parameter η bestimmt, x_0 ist der Punkt, ab dem das komplexe Potential einsetzt. Die quadratische Form, sorgt für eine monoton wachsende Erhöhung der Absorption ab dem Punkt x_0 . Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet mit diesem Zusatzterm:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathcal{V}(x) + \mathcal{V}_{\text{CAP}}(x) \right] \psi(x, t). \quad (2.36)$$

Die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens am Ort x zur Zeit t ist gegeben durch:

$$\varrho(x, t) = \psi^*(x, t)\psi(x, t). \quad (2.37)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte zum Zeitpunkt Null sei normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varrho(x, 0) dx = 1. \quad (2.38)$$

Die Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte nach der Zeit ist:

$$\frac{\partial \varrho(x, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \psi + \psi^* \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right). \quad (2.39)$$

Wie absorbiert das CAP eine Welle? Dazu wird daran erinnert, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte im reellen Bereich des Potentials ($x < x_0$) erhalten bleibt. Durch Einset-

zen der Schrödinger-Gleichung und $\mathcal{V}_{\text{CAP}} = 0$ in Glg. (2.39) erhält man bekanntlich [90]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varrho(x, t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} (\mathcal{H}\psi^*)\psi - \frac{i}{\hbar} \psi^* (\mathcal{H}\psi) \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \left[\left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) \psi - \psi^* \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \frac{\hbar}{2m} \left[\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \psi - \psi^* \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \\ &= -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Da der Hamilton-Operator für $x < x_0$ reell ist, fällt das Potential \mathcal{V} aus der Gleichung heraus. Gleichung (2.40) enthält die Definition der Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2m} \left[\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \psi - \psi^* \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right]. \quad (2.41)$$

Stellt man nun Glg. (2.40) um, ergibt sich die *Kontinuitätsgleichung* [90]:

$$\frac{\partial \varrho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (2.42)$$

Da Wellenfunktionen quadratintegabel sind, geht der Wahrscheinlichkeitsstrom für $x \rightarrow \infty$ gegen Null. Integriert man nach x , bleibt demgemäß:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(x, t) dx = 0. \quad (2.43)$$

Daraus lässt sich folgern, dass für ein reelles Potential die Wahrscheinlichkeitsdichte erhalten bleibt [90].

Die Wahrscheinlichkeitsdichte verringert sich im Laufe der Zeit, wenn das Potential einen negativen Imaginärteil hat. Die Kontinuitätsgleichung lautet für $x \geq x_0$:

$$\frac{\partial \varrho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = \frac{2}{\hbar} \varrho(x, t) \Im[\mathcal{V}_{\text{CAP}}(x)] \quad (2.44)$$

Die zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte ist hier negativ, weil der Imaginärteil $\Im[\mathcal{V}_{\text{CAP}}(x)]$ negativ ist:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(x, t) dx = \frac{2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(x, t) \Im[\mathcal{V}_{\text{CAP}}(x)] dx < 0. \quad (2.45)$$

Über das Absinken der Norm kann man Zuständen Lebensdauern zuordnen. Diese sind wichtige Kennzahlen für den Vergleich der Rechnungen und der Komplexe. Das CAP muss speziell über den Parameter η an die jeweilige Potentialfläche angepasst werden. Ist das CAP nämlich zu schwach, wird ein Teil der Welle durchgelassen und schließlich am Gitterrand hart reflektiert. Das Potential kann andererseits aber auch selbst reflektieren. Der Parameter η wird daher so eingestellt, dass die Lösung der Schrödinger-Gleichung von kleinen Variationen von η unabhängig ist.

Die ersten numerischen Untersuchungen zur Optimierung von komplexen Potentialen führten NEUHAUSER und BAER durch [88, 91–93]. Analytisch kann man für monomiale komplexe Potentiale der Form $\mathcal{V}_{\text{CAP}}(x) = -i\eta x^n$ mit der *Wenzel-Kramers-Brillouin-Näherung* (WKB) optimale Koeffizienten herleiten [94]. In Kap. 3 wird der Stärkeparameter in Anlehnung an die Literatur [95, 96] numerisch optimiert.

2.2.6 Propagation mit nicht-hermiteschem Hamilton-Operator

Mit einem Imaginärteil ist der Hamilton-Operator nicht mehr hermitesch. Mit dem *komplex-symmetrischen inneren Produkt* $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle$ lässt sich der Lanczos-Algorithmus in der oben vorgestellten Form beibehalten [97–99].

In dieser Arbeit wird jedoch der *Lanczos-Arnoldi-Algorithmus* als Verallgemeinerung des Lanczos-Algorithmus benutzt [100, 101]. Der Startvektor φ_0 sei normiert. Wie oben gilt $\varphi_{-1} = 0$ und $m, n \in \mathbb{N}_0$. Die mit dem Hamilton-Operator korrespondierende Lanczos-Matrix wird durch folgende Rekursion berechnet:

$$\beta_{mn} = \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_n \rangle \quad (2.46a)$$

$$|\tilde{\varphi}_{n+1}\rangle = \mathcal{H} |\varphi_n\rangle - \sum_{m=1}^n \beta_{mn} |\varphi_m\rangle \quad (2.46b)$$

$$\beta_{n+1,n}^2 = \langle \tilde{\varphi}_{n+1} | \tilde{\varphi}_{n+1} \rangle \quad (2.46c)$$

$$|\varphi_{n+1}\rangle = \frac{|\tilde{\varphi}_{n+1}\rangle}{\beta_{n+1,n}}. \quad (2.46d)$$

Die Lanczos-Matrix ist nun eine *obere Hessenberg-Matrix*:

$$T = \begin{pmatrix} \beta_{00} & \beta_{01} & \beta_{02} & \beta_{03} & & \\ \beta_{10} & \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & & \\ 0 & \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & & \\ 0 & 0 & \beta_{32} & \beta_{33} & & \\ & & & & \ddots & \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Abbildung 2.4 zeigt rechts eine solche obere Dreiecksmatrix mit besetzter erster unterer Nebendiagonale.

Im $n + 1$ -ten Schritt braucht man zur Orthonormalisierung alle bisher berechneten Lanczos-Vektoren, die daher gespeichert sein müssen. Der Lanczos-Arnoldi-Algorithmus benötigt somit mehr Speicherplatz und Rechenzeit als der reelle Spezialfall. Die obere Hessenberg-Matrix enthält mehr Einträge ungleich Null als die Tridiagonalmatrix. Im Vergleich zum vollen Hamilton-Operator ist sie aber immer noch kleiner und strukturierter, sodass sie sich schneller diagonalisieren lässt. Der Hamilton-Operator wird analog zum Lanczos-Algorithmus unitär in T transformiert, sodass das propagierte Wellenpaket analog zu Glg. (2.34) berechnet werden kann.

2.2.7 Fehler und typische Werte

In der Praxis kann man die Rekursion bei einer Lanczos-Ordnung N abbrechen, wenn $\beta_{n+1,n}$ hinreichend klein ist. Die Ordnung hängt davon ab, in wie großen Zeitschritten t das Wellenpaket propagiert wird. Je größer die Ordnung ist, umso genauer werden die Eigenwerte des Hamilton-Operators durch die unitäre Transformation genähert: Ein größerer Zeitschritt ist möglich. Für die Abweichung zwischen exakt zeitentwickelter Wellenfunktion $\psi(t)$ und Lanczos-propagierter Wellenfunktion $\psi_N(t)$ gibt es eine obere

Schranke [102, 103]:

$$|\psi(t) - \psi_N(t)| \leq \frac{\prod_{n=1}^N \beta_n}{(N+1)!} t^{N+1}. \quad (2.48)$$

In den numerischen Rechnungen dieser Arbeit beträgt der Zeitschritt $t = 0.05$ fs und die Lanczos-Ordnung N ist gleich zwanzig; der Fehler bei dieser Ordnung ist nur gering.

2.3 Die Berechnung von $\mathcal{H}\varphi$

Im vorherigen Abschnitt wurde beschrieben, wie man mit dem Lanczos-Algorithmus die zeitentwickelte Wellenfunktion aus der formalen Lösung der Schrödinger-Gleichung berechnet. Dabei muss in jedem Iterationschritt in Glg. (2.26a) das Matrix-Vektor-Produkt $\mathcal{H}\varphi_n$ aus dem Hamilton-Operator \mathcal{H} und dem aktuellen Lanczos-Vektor φ_n neu berechnet werden. Nach dem Zeitschritt ergibt sich ein weiterentwickeltes Wellenpaket, das als Startwellenpaket für den nächsten Zeitschritt benutzt wird. Wenn t der Zeitschritt ist, wird auf diese Weise immer wieder die Abbildung $\psi(x, t) \mapsto \psi(x, 0)$ ausgeführt. Da der Hamilton-Operator die kinetische Energie enthält, muss in jedem Schritt die zweite Ableitung der Wellenfunktion nach den Koordinaten gebildet werden. Die Berechnung dieser Ableitung ist Gegenstand dieses Abschnitts.

2.3.1 Lokale und semilokale Darstellung der zweiten Ableitung

Numerisch muss die Wellenfunktion mit der Vorschrift $\varphi(x) \mapsto \varphi(x_l) = \varphi_l$ auf ein Gitter mit endlich vielen Gitterpunkten x_l abgebildet werden, die sich über den betrachteten Raum erstrecken.⁶ Die einfachste Näherung der *lokalen* zweiten Ableitung ist der Differenzenquotient:

$$\frac{d^2\varphi(x_l)}{dx^2} = \frac{\varphi(x_{l+1}) - 2\varphi(x_l) + \varphi(x_{l-1}))}{(\Delta x)^2}. \quad (2.49)$$

Da diese Ableitung sehr ungenau ist, sollte man besser zu präziseren Ableitungsschemata übergehen, die mehr als nur drei Stützstellen verwenden und als *semilokal* bezeichnet werden.

Quantenmechanisch lässt sich die Kernwellenfunktion eines Moleküls als Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Funktion über dem gesamten betrachteten Raum ansehen. Eine Beschränkung der Ableitung auf nur wenige Stützstellen lässt sich daher von vornherein ausschließen. Für akkurate quantenmechanische Untersuchungen ist ein beschränktes Ableitungsschema, wie es in Glg. (2.49) vorkommt, ist ungeeignet.

2.3.2 Ableitung bei kontinuierlicher und diskreter Ortsvariable

Um die Nachteile der beschränkten Ableitungsschemata zu mildern, kann man entweder alle L verfügbaren Interpolationen x_l mit $l \in \{0, 1, \dots, L-1\}$ in das semilokale Schema miteinbeziehen oder man transformiert die Wellenfunktion nach FOURIER und bildet

⁶Der Index l bezieht sich auf den l -ten Gitterpunkt. Er ist nicht mit dem Index n des n -ten Lanczos-Vektors φ_n zu verwechseln.

dann die Ableitung. Zur Illustration dieser Idee sei zunächst x reell. Die *direkte* Fourier-Transformation der Wellenfunktion $\hat{\varphi}(k)$ aus dem Impuls- in den Ortsraum lautet dann:

$$\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varphi}(k) e^{2\pi i k x} dk = \mathcal{F}[\hat{\varphi}(k)], \quad (2.50)$$

wobei $p = \hbar k$ ist. Die *inverse* Fourier-Transformation ist dementsprechend $\mathcal{F}^{-1}[\varphi(x)]$.⁷ Die zweite Ableitung ergibt sich aus der zweiten Ableitung der Exponentialfunktion:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = (2\pi i k)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varphi}(k) e^{2\pi i k x} dk = (2\pi i k)^2 \mathcal{F}[\hat{\varphi}(k)]. \quad (2.52)$$

Mit der Fourier-Transformation erhält man mit der korrekten Normierung der Transformierten den richtigen Erwartungswert der kinetischen Energie:

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2 (2\pi k)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.53)$$

Der semilokale Ansatz liefert dagegen nur [105]:

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2 (2\pi k)^2}{2m} \frac{\sin(k\Delta x/2)}{k\Delta x/2} = \frac{\hbar^2 (2\pi k)^2}{2m} \operatorname{sinc}\left(\frac{k\Delta x}{2}\right). \quad (2.54)$$

Die in dieser Gleichung vorkommende sinc-Funktion (*sinus cardinalis*) ist in Abb. 2.6 aufgetragen. Sie wird eins, wenn ihr Argument gleich Null ist. Um diesen Punkt herum fällt sie ab und geht für größer werdende Argumente gegen Null. Für ein sehr dichtes Integrationsgitter ($\Delta x \rightarrow 0$) konvergiert der genäherte semilokale Erwartungswert der kinetischen Energie daher gegen den exakten Wert.

Für numerische Zwecke ist die Wellenfunktion auf einem diskreten Ortsgitter gegeben, für welches gilt: $\varphi(x) \mapsto \varphi(x_l) = \varphi_l$ mit $x_l = l\Delta x$ und $l \in \{0, 1, \dots, L-1\}$. Das Ortsgitter hat L Gitterpunkte, die äquidistant Δx voneinander entfernt sind. Die *diskrete* Fourier-Transformation auf diesem Gitter lautet:

$$\varphi_l = \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{L-1} \hat{\varphi}_m e^{2\pi i l m / L} = \mathcal{F}[\{\hat{\varphi}_m\}_{m=0}^{L-1}]. \quad (2.55)$$

Es wird analog zum kontinuierlichen Fall abgeleitet. Das Problem der zweiten Ableitung reduziert sich somit darauf, die Fourier-Transformation zu berechnen.

⁷Die Fourier-Transformation ist hier *symmetrisch* definiert. Setzt man hingegen $\omega = 2\pi\nu$ geht diese Symmetrie verloren [104]:

$$\mathcal{F}[\hat{\varphi}(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varphi}(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.51a)$$

$$\mathcal{F}^{-1}[\varphi(\omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.51b)$$

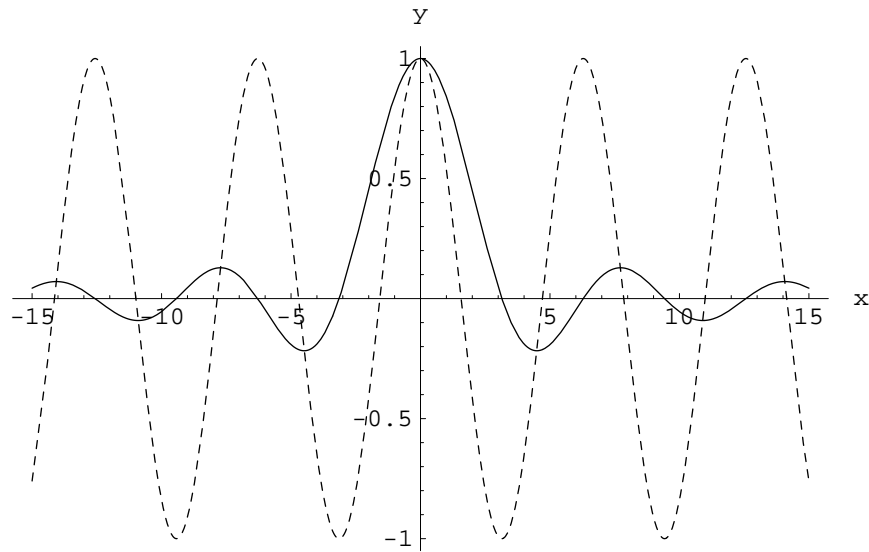


Abbildung 2.6: sinc-Funktion (durchgezogene Linie) und cos-Funktion (gestrichelt). Dort, wo der Kosinus die sinc-Funktion schneidet, hat die sinc-Funktion ihre lokalen Extrema.

2.3.3 Die schnelle Fourier-Transformation

Eine effiziente Art die diskrete Fourier-Transformation auszuwerten, ist die *schnelle* Fourier-Transformation (FFT). Für ein L -Gitter reduziert dieser Algorithmus die Anzahl der Rechenschritte von $\mathcal{O}(2L^2)$ auf $\mathcal{O}(2L \log_2 L)$. GAUSS benutzte den kritischen Faktorisierungsschritt schon 1805, um die Flugbahnen der Asteroiden Pallas und Juno zu interpolieren [106]. Das nach seinem Tod veröffentlichte Werk geriet in Vergessenheit, bevor es von dem Informatikern COOLEY und TUKEY 1965 wiederentdeckt wurde [107]. Ist die Anzahl der Gitterpunkte eine Potenz von zwei kann $\hat{\varphi}_m$ mit der Hilfe des *Danielson-Lanczos-Lemmas* Fourier-transformiert werden. Dabei wird die Summe in Glg. (2.55) in gerade g und ungerade u indizierte Gitterpunkte aufgespalten:

$$\begin{aligned}
 \varphi_l &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{L-1} \hat{\varphi}_m e^{2\pi i l m / L} \\
 &= \frac{1}{L} \left(\sum_{m=0}^{L/2-1} \hat{\varphi}_{2m} e^{2\pi i l (2m) / L} + \sum_{m=0}^{L/2-1} \hat{\varphi}_{2m+1} e^{2\pi i l (2m+1) / L} \right) \\
 &= \frac{1}{L} \left(\sum_{m=0}^{L/2-1} \hat{\varphi}_m^g e^{2\pi i l m / (L/2)} + e^{2\pi i l / L} \sum_{m=0}^{L/2-1} \hat{\varphi}_m^u e^{2\pi i l m / (L/2)} \right) \\
 &= \varphi_l^g + W^l \varphi_l^u.
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

In dieser Gleichung bedeutet $\hat{\varphi}_m^g$, dass der Index m von $\hat{\varphi}_m$ gerade ist, bei $\hat{\varphi}_m^u$ ist dieser Index ungerade. Der aktuelle Lanczos-Vektor wird mit φ bezeichnet und soll Fourier-transformiert werden. Er hat L Einträge, die jeweils mit φ_l bezeichnet werden. In die-

sem Abschnitt wird gezeigt, dass dies gleichbedeutend mit bestimmten Matrix-Vektor-Multiplikationen ist.

Die Exponentialkoeffizienten in Glg. (2.56) definieren eine *Fourier-Matrix*, für deren Einträge $F_{lm} = e^{2\pi i lm/L} = \omega^{lm}$ gilt [108]. Die Indizes l und m laufen dabei über das ganze Gitter: $l, m \in \{0, 1, \dots, L-1\}$. Hat das Gitter nur zwei Stützstellen ($L = 2$), ist $F_{lm} = (e^{i\pi})^{lm} = (i^2)^{lm}$. Die zugehörige Fourier-Matrix lautet in diesem Fall:

$$F_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & i^2 \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

Der Vorfaktor $1/\sqrt{2}$ macht die Fourier-Matrix unitär, sodass $F^\dagger = F^{-1}$ gilt. Verdoppelt man die Anzahl der Stützstellen von zwei auf vier, erhält man: $F_{lm} = (e^{i\frac{\pi}{2}})^{lm} = i^{lm}$. Die zugehörige Matrix lautet dann:

$$\begin{aligned} F_4 &= \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & i & i^2 & i^3 \\ 1 & i^2 & i^4 & i^6 \\ 1 & i^3 & i^6 & i^9 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{4}} \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \\ \hline 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 1 & & \\ 1 & i^2 & & \\ \hline & & 1 & 1 \\ & & 1 & i^2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right). \end{aligned} \quad (2.58)$$

Durch vollständige Induktion beweist man eine Rekursionsformel für beliebig große Matrizen [108]:

$$F_{2n} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_n & D_n \\ \mathbf{1}_n & -D_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_n & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & F_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{gerade} \\ \text{ungerade} \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Dabei ist $\mathbf{1}_n$ die $n \times n$ -Einheitsmatrix und $D_n = \text{diag}(1, \omega, \dots, \omega^{L-1})$ eine Diagonalmatrix. Wie operiert die rechte Matrix auf dem Vektor $\hat{\varphi}$? Sie trennt zunächst die geraden Einträge ($\hat{\varphi}_0, \hat{\varphi}_2, \dots$) von den ungeraden ($\hat{\varphi}_1, \hat{\varphi}_3, \dots$), was den zwei Summationen in Glg. (2.56) entspricht. Die eigentliche Fourier-Transformation kommt erst dann durch die Multiplikation mit der mittleren und der linken Matrix zustande. Man multipliziert zunächst die oberen Hälften [gerade Indizes bzw. linke Summe in Glg. (2.56)] und dann die unteren Hälften [ungerade Indizes bzw. rechte Summe in Glg. (2.56)]. Dadurch erhält man einen eleganten Ausdruck für die diskrete Fourier-Transformation:

$$\varphi = F_{2n} \hat{\varphi}, \quad (2.60)$$

wobei $2n = L$ gilt.

Ist die Anzahl der Gitterpunkte eine Potenz von zwei, lässt sich die Fourier-Transformation einer Wellenfunktion schrittweise mit der Rekursionsformel (2.59) auf die Multiplikation mit der F_2 -Matrix zurückführen. Die Bedingung $L = 2^m$ ist notwendig und lässt sich durch einen kurzen Widerspruchsbeweis zeigen: Versucht man z. B. F_6 rekursiv zu berechnen, stößt man auf das Problem, die Matrix $F_{3/2}$ bilden zu müssen, die nicht

definiert ist. Faktorisiert man F_{2n} vollständig, kommt F_2 auf der Diagonalen der mittleren Matrix n -mal vor. Das war GAUSS' Grundgedanke und macht die schnelle Fourier-Transformation sehr effizient. Wertet man die Summe in Glg. (2.55) direkt aus, erfordert dies $\mathcal{O}(2L^2)$ arithmetische Operationen, mit der schnellen Fourier-Transformation erfordert dies hingegen nur $\mathcal{O}(2L \log_2 L)$ Operationen.

Die zweite Ableitung der Wellenfunktion nach dem Ort sieht in Matrixform sehr kompakt aus:

$$\frac{d\varphi}{dx} = (2\pi ik)^2 F_{2n} \hat{\varphi}. \quad (2.61)$$

Obwohl es inzwischen auch schnelle Fourier-Transformation für Gitter gibt, deren Stützstellenanzahl eine Potenz von anderen Zahlen ist (z. B. 3, 4, 5, 7) [109], wird in dieser Arbeit nur die hier vorgestellte Variante benutzt.

2.4 Die Berechnung des Spektrums

Die vorherigen Abschnitte handelten von der numerischen Zeitentwicklung eines Wellenpakets, d. h. der Simulation an sich. Die folgenden Abschnitte befassen sich nun mit der Analyse der Simulationsdaten.

Bei der Spektroskopie des Übergangspunkts regt ein geeigneter Laserpuls ein Molekül in einen Übergangszustand an (Abb. 1.5). Man verfolgt die daraus entstehende Nicht-Gleichgewichtsbewegung [52–55]. Um einen Vergleich der Theorie mit einem solchen Experiment zu ermöglichen, ist es wünschenswert, auch Spektren zu berechnen. Mit den Eigenenergien lassen sich dann einerseits Eigenfunktionen bestimmen (Abschnitt 2.5) und andererseits ergeben sich aus den Breiten der Maxima im Spektrum die Lebensdauern der Eigenzustände. Diese können mit den Lebensdauern aus dem Zerfall der Norm (Abschnitt 2.2.5) oder der Filterdiagonalisierung (Abschnitt 2.6) verglichen werden.

2.4.1 Spektrum bei hermiteschem Hamilton-Operator:

Zunächst sei die Propagationszeit eine reelle und unendlich große Variable. Die *Autokorrelationsfunktion* S ist die Überlappung der Startwellenfunktion mit der zeitentwickelten Wellenfunktion:

$$S(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle. \quad (2.62)$$

Wie sich später zeigen wird ist das Spektrum $P(\nu)$ die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion:

$$\begin{aligned} P(\nu) &= \mathcal{F}[S(t)] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{2\pi i \nu t} dt. \end{aligned} \quad (2.63)$$

In numerischen Rechnungen wird jedoch eine begrenzte Zeit auf einem diskreten Zeit- und Ortsgitter propagiert. Ist die Propagationszeit T eine Potenz von zwei (damit gilt

auch $T = 2n$ mit $n \in \mathbb{N}$), lässt sich die Fourier-Transformation mit der Matrix F_{2n} darstellen (Abschnitt 2.3.2):

$$P = F_{2n} S. \quad (2.64)$$

Dabei ist S ein Autokorrelationsvektor mit allen Zeitpunkten t_m . Das Spektrum P ist ein Vektor mit gewissen Intensitäten an den Frequenzen ν_m . Es wird solange propagiert, bis die Autokorrelationsfunktion auf einen hinreichend kleinen Wert abgefallen ist.

Die Autokorrelationsfunktion wird nun genauer untersucht. Für einen hermiteschen Hamilton-Operator gilt $\langle \phi | \mathcal{H}\psi \rangle = \langle \mathcal{H}\phi | \psi \rangle$. Es folgt daher für die Autokorrelationsfunktion einer reellen Startwellenfunktion $\psi(0)$:

$$\begin{aligned} S(t) &= \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \\ &= \left\langle \psi(0) \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}t} \psi(t) \right. \right\rangle \\ &= \left\langle e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^\dagger \frac{t}{2}} \psi^*(0) \left| e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} \frac{t}{2}} \psi(0) \right. \right\rangle \\ &= \langle \psi^*(t/2) | \psi(t/2) \rangle. \end{aligned} \quad (2.65)$$

In der obigen Gleichung wird die zeitentwickelte Wellenfunktion $\psi(t)$ mit dem Zeitentwicklungsoperator dargestellt, der in zwei gleiche Teile aufgespalten wird. Diese Teile werden jeweils dem Bra und dem Ket zugeordnet. Das Wellenpaket muss unter den gegebenen Voraussetzungen nur bis $t/2$ propagiert werden, um die Autokorrelationsfunktion $S(t)$ zu berechnen [110, 111]. Eine gegebene Genauigkeit kann somit in der Hälfte der Zeit erreicht werden.

Durch Adjungieren zeigt man, dass die Autokorrelationsfunktion die Symmetriebedingung $S^\dagger(t) = S(-t)$ erfüllt. Das Integral in Glg. (2.63) lässt sich in Integrationen in negative und positive Zeitrichtung aufspalten und mit der Symmetriebedingung wieder zusammenfassen:

$$\begin{aligned} P(\nu) &= \int_{-\infty}^0 S(t) e^{2\pi\nu t} dt + \int_0^\infty S(t) e^{2\pi\nu t} dt \\ &= - \int_{\infty}^0 S(-t) e^{2\pi\nu(-t)} dt + \int_0^\infty S(t) e^{2\pi\nu t} dt \\ &= \int_0^\infty [S(t) e^{2\pi\nu t}]^\dagger dt + \int_0^\infty S(t) e^{2\pi\nu t} dt \\ &= 2 \Re \left[\int_0^\infty S(t) e^{2\pi\nu t} dt \right] \\ &= 2 \Re \{ \mathcal{F}[S(t)] \}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

wobei $\Re(z)$ der Realteil von z ist.

Gleichung (2.66) gilt auch bei einem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator. Der Ausdruck $S(-t)$ bedeutet, dass das Wellenpaket rückwärts in der Zeit propagiert wird. Soll das Potential aber weiterhin absorbieren (was von den Rechnungen zu fordern ist) muss das Vorzeichen des Imaginärteils in Glg. (2.35) umgekehrt werden. Dadurch gilt die Symmetriebedingung weiterhin.

2.4.2 Spektrum und Eigenfunktionen

Wie hängt das Spektrum mit den Eigenfunktionen zusammen? Da die Autokorrelationsfunktion bei der Wellenpaketpropagation automatisch mitgeliefert wird, wird der Zusammenhang ausgehend von S hergeleitet.⁸ In der Autokorrelationsfunktion wird hinter dem Zeitentwicklungsoperator ein vollständiger Satz Eigenfunktionen ψ_n eingeschoben und S dadurch in der Basis der ψ_n dargestellt:

$$\begin{aligned} S(t) &= \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}t} | \psi(0) \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi(0) | e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}t} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi(0) \rangle. \end{aligned} \quad (2.67)$$

In dieser Gleichung wirkt der Hamilton-Operator auf die Eigenfunktionen und liefert die Eigenenergien $h\nu_n$. Die Koeffizienten $\langle \psi_n | \psi(0) \rangle$ werden mit c_n abgekürzt. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} S(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-2\pi i \nu_n t} |\langle \psi_n | \psi(0) \rangle|^2 \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 e^{-2\pi i \nu_n t}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Setzt man den letzten Ausdruck in Glg. (2.63) ein, erhält man den gesuchten Zusammenhang des Spektrums mit den Eigenenergien (*Fermis Goldene Regel*) [112]:

$$P(\nu) = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i (\nu_n - \nu) t} dt \quad (2.69a)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \delta(\nu_n - \nu), \quad (2.69b)$$

wobei $\delta(\nu_n - \nu)$ die δ -Funktion ist, die Spektrallinien an den Positionen der Eigenfrequenzen ν_n erzeugt.

Für eine endliche Propagationszeit T muss das Integral in Glg. (2.69a) in eine Summe umformuliert werden:

$$\begin{aligned} P(\nu) &= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \frac{1}{2T} \int_{-T}^T e^{-2\pi i (\nu_n - \nu) t} dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \frac{\sin[2\pi(\nu_n - \nu)T]}{2\pi(\nu_n - \nu)T} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \operatorname{sinc}[2\pi(\nu_n - \nu)T]. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Abbildung 2.6 zeigt die sinc-Funktion für eine Spektrallinie am Ursprung. Allgemein ergibt sich folglich ein Spektrum mit verbreiterten Maxima. Sie werden schmäler, je länger propagiert wird und gehen schließlich in ein Strichspektrum über [Glg. (2.69b)].

⁸Historisch ging man umgekehrt vor.

2.4.3 Linienbreite und Lebensdauer

Werden metastabile Zustände selbst (z. B. Eigenfunktionen ψ_n) propagiert, zerfallen sie unter dem Einfluss eines komplexen Potentials, ohne dabei ihre Form zu verändern. Es gilt daher $U(t)\psi_n(0) = c\psi_n(0)$, wobei U der Zeitentwicklungsoperator und $c \in (0, 1]$ ist. Wie lassen sich aus dem Spektrum ihre Lebensdauern ablesen? Der nicht-hermitesche Hamilton-Operator, liefert komplexe Eigenwerte:

$$E_n = h\nu_n - \frac{i}{\tau_n}. \quad (2.71)$$

Untersucht wird die Autokorrelationsfunktion der Eigenfunktionen. Die folgende Rechnung zeigt, dass der Betrag der Autokorrelationsfunktion während der Propagation exponentiell abfällt:

$$\begin{aligned} S(t) &= \langle \psi_n(0) | \psi_n(t) \rangle \\ &= \langle \psi_n(0) | e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} | \psi_n(0) \rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= e^{-2\pi i \nu_n t} e^{-\frac{t}{\tau_n}}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Die Lebensdauer ist die Zeit, in der der Zustand auf $1/e \approx 0.37$ seiner anfänglichen Intensität abgefallen ist. Die Eigenfunktionen haben demzufolge die Lebensdauern τ_n .

Der Realteil des Spektrums wird berechnet, indem Glg. (2.72) in Glg. (2.66) eingesetzt wird. Daraus ergibt sich die wohlbekannt Relation [90]:

$$\begin{aligned} P(\nu) &= 2 \Re \left[\int_0^\infty S(t) e^{2\pi i \nu t} dt \right] \\ &= 2 \Re \left[\int_0^\infty e^{-2\pi i (\nu_n - \nu) t} e^{-\frac{t}{\tau_n}} dt \right] \\ &= 2 \Re \left[\frac{e^{-2\pi i (\nu_n - \nu) t} e^{-\frac{2\pi t}{\tau_n}}}{-2\pi i (\nu_n - \nu) - \frac{1}{\tau_n}} \right]_0^\infty \\ &= \frac{2\tau_n}{1 + 4\pi^2 (\nu - \nu_n)^2 \tau_n^2} \end{aligned} \quad (2.73)$$

Abbildung 2.7 zeigt den Graphen dieser Funktion (*Lorentz-Kurve*) mit einer Spektrallinie am Ursprung. Die Funktion erreicht bei $\nu_n = 0$ ihren maximalen Wert $2\tau_n$; bei halber Höhe hat sie die Breite $1/(\pi\tau_n)$ (HMFV). Der dimensionslose Parameter τ_n ist hier gleich eins. – Die Lebensdauer eines Zustands lässt sich somit direkt aus der Breite des zugehörigen Maximums im Spektrum ablesen.

2.5 Die Methode der spektralen Quantisierung

In Abschnitt 2.4 wurde beschrieben wie das Spektrum eines gegebenen zeitabhängigen Systems berechnet werden kann: Die Autokorrelationsfunktion muss Fourier-transformiert werden. Welche physikalische Bedeutung haben die zu den Spektrallinien gehörenden Eigenfunktionen? – Die Gestalt dieser Funktionen erlaubt es, etwas über die Art

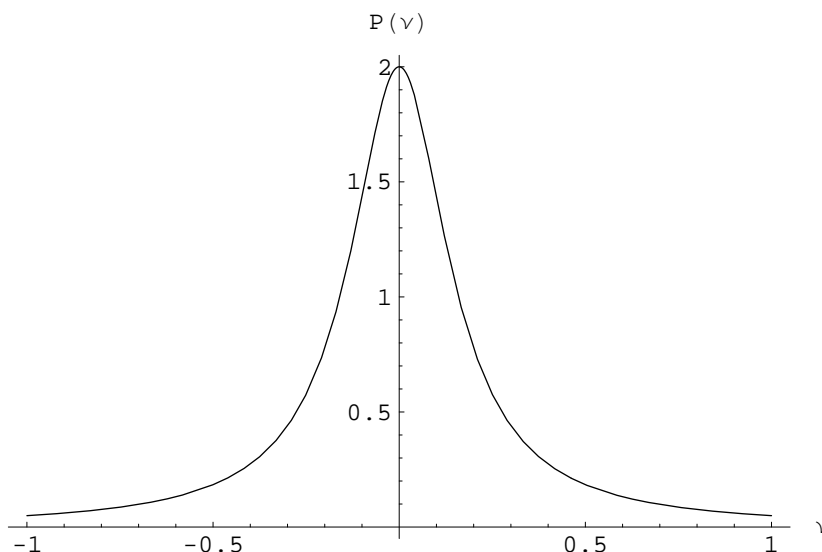


Abbildung 2.7: Lorentz-Kurve gem. Glg. (2.73) für $\nu_n = 0$ und $\tau_n = 1$.

der Molekülschwingung zu sagen. Sie gibt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung im Raum der möglichen Freiheitsgrade an, aus der man ablesen kann, welche von ihnen bei einer gegebenen Energie aktiviert sind.

Eine berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilung muss wiederum auf die Potentialfläche bezogen werden. So bildet der Reaktionspfad z. B. einen engen Kanal, dessen Form sich auf die Eigenfunktionen überträgt. (Besonders eindrucksvoll wird dies in Abschnitt 4.3.5 in Abb. 4.20 gezeigt.) Das agostische Minimum hingegen wird im Grundzustand durch eine breitgefächerte Wahrscheinlichkeitswolke repräsentiert.

Wie lassen sich bei gegebenem Spektrum die Eigenfunktionen berechnen? Mit der Methode der *spektralen Quantisierung* projiziert man die Eigenfunktionen aus der zeitentwickelten Wellenfunktion heraus [72, 73, 113]. Man unterscheidet dabei wiederum zwei Fälle.

2.5.1 Endliche Propagationszeit

In numerischen Rechnungen ist die Propagationszeit begrenzt. Daher wird analog zu Abschnitt 2.4.2 integriert:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2T} \int_{-T}^T |\psi(t)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\psi_n\rangle \frac{1}{2T} \int_{-T}^T e^{-2\pi i (\nu_n - \nu_m) t} dt \\
 &= c_m |\psi_m\rangle + \sum_{n \neq m} c_n |\psi_n\rangle \text{sinc}[2\pi (\nu_n - \nu_m) T] \\
 &= c_m |\psi_m\rangle \quad \text{für } T \rightarrow \infty.
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

Bei einer begrenzten Propagationszeit ergibt sich somit die Eigenfunktion plus eine Summe von sinc-Funktionen, die bei länger werdender Propagation in die δ -Funktion übergehen.

2.5.2 Grenzfall unendlich langer Propagationszeit

Die Eigenfrequenz ν_m der m -ten Eigenfunktion ψ_m sei z. B. durch Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion (Abschnitt 2.4) oder durch Filterdiagonalisierung (Abschnitt 2.6) bekannt. Ist die Propagationszeit unendlich lang, lassen sich Eigenfunktionen mit einer Fourier-Transformation aus der propagierten Wellenfunktion herausprojizieren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} |\psi(0)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt. \quad (2.75)$$

Hinter dem Zeitentwicklungsoperator wird dazu ein vollständiger Satz von Eigenfunktionen ψ_n eingeschoben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi(0)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt. \quad (2.76)$$

Der Hamilton-Operator wirkt dann auf die Eigenfunktionen und liefert die Eigenenergien:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\psi_n\rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i (\nu_n - \nu_m) t} dt. \quad (2.77)$$

Die Koeffizienten $\langle \psi_m | \psi(0)\rangle$ werden mit c_m abgekürzt und das Integral als δ -Funktion geschrieben. Daraus ergibt sich die gewichtete Eigenfunktion ψ_m :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)\rangle e^{2\pi i \nu_m t} dt &= c_m |\psi_m\rangle \delta(\nu_m - \nu_m) + \sum_{n \neq m} c_n |\psi_n\rangle \delta(\nu_n - \nu_m) \\ &= c_m |\psi_m\rangle \delta(\nu_m - \nu_m). \end{aligned} \quad (2.78)$$

2.6 Filterdiagonalisierung

In Abschnitt 2.4 wurde gezeigt, dass sich das Spektrum durch Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion berechnen lässt. Aus diesem Spektrum lassen sich dann die Eigenenergien ablesen, die benötigt werden, um mit der spektralen Quantisierung Eigenfunktionen zu berechnen (Abschnitt 2.5). Werden diese Eigenfunktionen wiederum selbst propagiert, kann man aus deren Zerfall Lebensdauern berechnen. Diese Methoden haben gemeinsam, dass Wellenpakete propagiert werden müssen und das System folglich *dynamisch* untersucht werden muss. Je länger dabei propagiert wird, umso genauer sind die Ergebnisse.

In diesem Abschnitt wird ein weiterer direkterer Weg vorgestellt, Eigenenergien und Lebensdauern zu berechnen: die *Filterdiagonalisierung*.

2.6.1 Konstruktion eines verkleinerten Basissatzes

Es ist möglich, aus dem vollen Hamilton-Operator einen *lokalen* Operator zu konstruieren, dessen Eigenwertspektrum nur ein gewisses Intervall des vollen Operators überdeckt [114–117]. Aus diesem lokalen Operator filtert man die Eigenwerte heraus, die in

dem entsprechenden Intervall liegen. Ein solcher Operator ist einfacher aufgebaut und daher leichter diagonalisierbar.

Da die Filterdiagonalisierung für verschobene Energieintervalle beliebig oft wiederholt werden kann, ist das Intervall, aus dem die Eigenwerte gefiltert werden, schmaler als das gesamte Spektrum. Das Gesamtspektrum wird daher schrittweise abgesucht. Die Methode ist nicht strikt zeitunabhängig. Sie beruht nämlich auf einer kurzen Propagation, mit der man einen verkleinerten Basissatz berechnet. In diesem verkleinerten Basissatz werden die genäherten Eigenfunktionen dargestellt. Der neue Basissatz spannt den Raum auf, der auch von den Eigenzuständen des vollen Hamilton-Operators im Energieintervall aufgespannt wird. Dabei werden Beiträge von weit entfernt liegenden Eigenzuständen durch eine Dämpfungsfunktion entfernt.

Ein Beispiel für eine solche Dämpfungsfunktion ist die *Rechteckfunktion*, die innerhalb eines Einheitsintervalls gleich eins und außerhalb gleich Null ist:

$$\Pi(t) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } t \in [-0.5, 0.5] \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.79)$$

Wird die Rechteckfunktion Fourier-transformiert, erhält man die sinc-Funktion (Abb. 2.6). Diese Eigenschaft macht man sich in folgender Rechnung zunutze: Man konstruiert eine neue, kleinere Basis $\psi(\nu_n)$, indem man das Produkt aus Dämpfungsfunktion und zeitentwickeltem Wellenpaket Fourier-transformiert:

$$\begin{aligned} |\psi(\nu_n)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t) |\psi(t)\rangle e^{2\pi i \nu_n t} dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} |\psi(0)\rangle e^{2\pi i \nu_n t} dt. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Anschließend wird ein vollständiger Satz von Eigenfunktionen ψ_l hinter dem Zeitentwicklungsoperator eingeschoben, sodass der Hamilton-Operator auf die Eigenfunktionen wirken kann:

$$|\psi(\nu_n)\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} |\psi_l\rangle \langle \psi_l | \psi(0)\rangle e^{2\pi i \nu_n t} dt. \quad (2.81)$$

Die Koeffizienten $\langle \psi_l | \psi(0)\rangle$ werden nun mit c_l abgekürzt. Ähnlich zu Glg. (2.74) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} |\psi(\nu_n)\rangle &= \sum_{l=0}^{\infty} c_l |\psi_l\rangle \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t) e^{-2\pi i (\nu_l - \nu_n) t} dt \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} c_l \text{sinc}[\pi(\nu_l - \nu_n)] |\psi_l\rangle. \end{aligned} \quad (2.82)$$

In dieser Gleichung werden die neuen Basisvektoren $\psi(\nu_n)$ in der Basis der Eigenfunktionen ψ_l des Hamilton-Operators ausgedrückt, deren Eigenwerte nahe ν_n liegen. Durch den Abfall der sinc-Funktion an den Rändern (Abbildung 2.6), werden weiter weg liegende Eigenfunktionen unterdrückt. Die neuen Basisfunktionen $\psi(\nu_n)$ sind nicht orthonormal [117].

Es sollen nur gebundene Zustände untersucht werden, deren Spektrum diskret ist. Multipliziert man Glg. (2.82) von links mit $\langle \psi(\nu_m) | \mathcal{H}^s$, erhält man folgende Matrixelemente:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{mn}^{(s)} &= \langle \psi(\nu_m) | \mathcal{H}^s | \psi(\nu_n) \rangle \\
 &= \sum_{k,l=0}^{\infty} c_k^* c_l \operatorname{sinc}[\pi(\nu_k - \nu_m)] \operatorname{sinc}[\pi(\nu_l - \nu_n)] \langle \psi_k | \mathcal{H}^s | \psi_l \rangle \\
 &= \sum_{k,l=0}^{\infty} c_k^* c_l \operatorname{sinc}[\pi(\nu_k - \nu_m)] \operatorname{sinc}[\pi(\nu_l - \nu_n)] E_l^s \delta_{kl} \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} |c_l|^2 \operatorname{sinc}[\pi(\nu_l - \nu_m)] \operatorname{sinc}[\pi(\nu_l - \nu_n)] E_l^s.
 \end{aligned} \tag{2.83}$$

Die Matrix $\mathcal{H}^{(s)}$ ist reell und symmetrisch [117].

2.6.2 Konstruktion eines lokalen Hamilton-Operators

Im nächsten Schritt legt man eine Anzahl äquidistanter Energien (E_0, E_1, \dots, E_N) fest, die das betrachtete Intervall überdecken [117]. Ist N groß genug, spannen die neuen Basisfunktionen $\psi(\nu_n)$ denselben Raum auf wie die lokalen Eigenfunktionen ψ_l des Hamilton-Operators. Die Eigenfunktionen ψ_l können dann durch Funktionen $\tilde{\psi}_l$ genähert werden, die sich in der neuen Basis darstellen lassen:

$$\left| \tilde{\psi}_l \right\rangle = \sum_{n=0}^N B_{nl} \left| \psi(\nu_n) \right\rangle. \tag{2.84}$$

Die Koeffizienten B_{nl} werden durch Variation so optimiert, dass der sog. *Rayleigh-Quotient* stationär wird. Mit Glg. (2.84) lässt sich der Rayleigh-Quotient umformulieren [117]:

$$\begin{aligned}
 \tilde{E}_l &= \frac{\langle \tilde{\psi}_l | \mathcal{H} | \tilde{\psi}_l \rangle}{\langle \tilde{\psi}_l | \tilde{\psi}_l \rangle} \\
 &= \frac{\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \langle \psi(\nu_m) | \mathcal{H}^1 | \psi(\nu_n) \rangle B_{nl}}{\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \langle \psi(\nu_m) | \mathcal{H}^0 | \psi(\nu_n) \rangle B_{nl}} \\
 &= \frac{\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(1)} B_{nl}}{\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl}}.
 \end{aligned} \tag{2.85}$$

Die Ableitung des Quotienten nach B_{ml}^* ist für alle $l \in \{0, 1, \dots, N\}$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \tilde{E}_l}{\partial B_{ml}^*} &= \frac{\left(\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right) \left(\sum_{m,n=0}^N \mathcal{H}_{mn}^{(1)} B_{nl} \right)}{\left(\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right)^2} \\
 &\quad - \frac{\left(\sum_{m,n=0}^N \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right) \left(\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(1)} B_{nl} \right)}{\left(\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right)^2}.
 \end{aligned} \tag{2.86}$$

Aus der Extremalbedingung $\partial \tilde{E}_l / \partial B_{ml}^* = 0$ folgt:

$$\underbrace{\left(\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right)}_{(a)} \left(\sum_{m,n=0}^N \mathcal{H}_{mn}^{(1)} B_{nl} \right) = \left(\sum_{m,n=0}^N \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right) \left(\sum_{m,n=0}^N B_{ml}^* \mathcal{H}_{mn}^{(1)} B_{nl} \right). \quad (2.87)$$

Teilt man die Gleichung durch den Term (a) und benutzt Glg. (2.85) für den sich ergebenden Quotienten, erhält man:

$$\sum_{m,n=0}^N \mathcal{H}_{mn}^{(1)} B_{nl} = \left(\sum_{m,n=0}^N \mathcal{H}_{mn}^{(0)} B_{nl} \right) \tilde{E}_l. \quad (2.88)$$

In Matrix-Schreibweise ergibt sich die Verallgemeinerte Eigenwertgleichung [117]:

$$\mathcal{H}^{(1)} B = \mathcal{H}^{(0)} B \tilde{E}, \quad (2.89)$$

wobei $\tilde{E} = \text{diag}(\tilde{E}_0, \tilde{E}_1, \dots, \tilde{E}_N)$ eine Diagonalmatrix ist, die die gesuchten, genäherten Eigenwerte \tilde{E}_l enthält. – Aus der Ableitung nach B_{nl} folgt das gleiche Ergebnis. Die Matrixelemente $\mathcal{H}^{(s)}$ sind aus Glg. (2.83) bekannt.

2.6.3 Lösung der verallgemeinerten Eigenwertgleichung

Gesucht sind die Eigenwerte \tilde{E}_l und die Eigenvektormatrix B der verallgemeinerten Eigenwertgleichung (2.89) [117]. Um lineare Abhängigkeiten zwischen den neuen, nicht-orthonormalen Basisfunktionen $\psi(\nu_n)$ zu erkennen und zu eliminieren, wird $\mathcal{H}^{(0)}$ zunächst diagonalisiert:

$$\mathcal{H}^{(0)} = P D P^T. \quad (2.90)$$

Dabei ist P die Eigenvektormatrix und D die diagonale Eigenwertmatrix von $\mathcal{H}^{(0)}$.

Die linear abhängigen Basisvektoren $\psi(\nu_n)$ sollen aus dem Hamilton-Operator entfernt werden. Dazu ordnet man die Eigenwerte in der Diagonalmatrix D in aufsteigender Reihenfolge. Eigenwerte, die kleiner als eine gewisse untere Schranke sind, werden aus D herausgenommen und die zugehörigen Eigenvektoren aus P gestrichen. Es ergeben sich die reduzierten Matrizen \check{P} und \check{D} , mit denen man $\mathcal{H}^{(s)}$ in die reduzierte Matrix $\check{\mathcal{H}}^{(s)}$ transformieren kann:

$$\check{\mathcal{H}}^{(s)} = \check{D}^{-\frac{1}{2}} \check{P}^T \mathcal{H}^{(s)} \check{P} \check{D}^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.91)$$

Mit der verallgemeinerten Eigenwertgleichung (2.89) und der Beziehung $B = \check{P} \check{D}^{-\frac{1}{2}} \check{B}$ erhält man eine gewöhnliche Eigenwertgleichung

$$\check{\mathcal{H}}^{(1)} \check{B} = \check{B} \tilde{E}, \quad (2.92)$$

deren Eigenwerte die gesuchten Energien \tilde{E}_l sind.

Im Anhang A.1 wird demonstriert, wie empfindlich die Lebensdauern auf eine Veränderung des Filterintervalls und der Anzahl der Filterfunktionen reagieren. In den dort

betrachteten Beispielen ist die gefilterte Lebensdauer gegenüber einer Verschiebung des Filterintervalls robust; die ideale Breite beträgt ungefähr 2.3 kcal/mol. Ideal sind etwa 100 Filterfunktionen. Die gefilterte Lebensdauer steigt mit länger werdender Propagationszeit an, ist ab etwa 256 fs konstant und liegt dann ca. 30 fs unter der durch Propagation berechneten Lebensdauer.

2.6.4 Intensitäten

Mit der Matrix $B = \check{P}\check{D}^{-\frac{1}{2}}\check{B}$ stehen alle Koeffizienten B_{nl} zur Verfügung, um die genäherten Eigenfunktionen $\tilde{\psi}_l$ in der Basis der $\psi(\nu_n)$ gem. Glg. (2.84) darstellen zu können [117].

Projiziert man diese Darstellung auf das Startwellenpaket, ergibt sich:

$$\langle \psi(0) | \tilde{\psi}_l \rangle = \sum_{n=0}^N B_{nl} \langle \psi(0) | \psi(\nu_n) \rangle. \quad (2.93)$$

Aus Glg. (2.82) folgt weiter:

$$\langle \psi(0) | \tilde{\psi}_l \rangle = \sum_{n=0}^N \sum_{k=0}^{\infty} B_{nl} c_k \text{sinc}[\pi(\nu_k - \nu_n)] \langle \psi(0) | \psi_k \rangle. \quad (2.94)$$

Die Intensität der l -ten Eigenfunktion ergibt sich aus dem Betragsquadrat dieser Projektion:

$$\tilde{P}_l = \left| \langle \psi(0) | \tilde{\psi}_l \rangle \right|^2. \quad (2.95)$$

Bei unendlich vielen Filterfunktionen und unendlich langer Propagationszeit sind Filterdiagonalisierung und Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion äquivalent. – Man erhält die gleichen Spektren. Bei endlicher Propagationszeit ist die Filterdiagonalisierung i. d. R. genauer, jedoch aufwendiger.

Kapitel 3

Elektronenstrukturrechnungen

Ich habe auf kein gewisses System schwören müssen.

— G. E. LESSING [118]

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Potentialflächen der Komplexe $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ berechnet werden und wie sie gestaltet sind ($\text{M} = \text{Rh}$ bzw. Co). Die Abschnitte 3.1.1–3.1.3 geben zunächst einen Überblick über die verwendeten *ab initio*-Methoden. Dazu werden dichtefunktionaltheoretische, störungstheoretische und *Coupled Cluster*-Methoden skizziert. Sie sind Bestandteile des Programms *Gaussian 03* [119], das für die Elektronenstrukturrechnungen benutzt wurde. In Abschnitt 3.2 werden dann die stationären Punkte (Minima und Übergangszustände) der Potentiale strukturell und energetisch beschrieben. Der Abschnitt soll auch den Einfluss der Basissätze auf Geometrien und Energien klären. Aufgrund der auf diese Weise gewonnenen Daten, wird speziell für die hier untersuchten Komplexe ein neuer Basissatz zusammengestellt, indem Standardbasissätze rekombiniert werden. Die Notation in dieser Arbeit ist: Energieberechnungsmethode/Basissatz//Optimierungsmethode/Basissatz, wobei zuerst optimiert und dann für die optimierte Struktur (*Single Point*) die Energie berechnet wird. In Abschnitt 3.2.3 werden eindimensionale Reaktionspfadpotentiale in intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) vorgestellt, die als erste Näherung zu den dreidimensionalen Potentialflächen dienen. In allen Potentialtypen wird ein Imaginärteil (CAP) zum Realteil addiert, dessen Parameter so eingestellt werden, dass die Schrödinger-Gleichung stationäre Lösungen liefert.

Das Kapitel schließt mit Abschnitt 3.3, in dem die Elektronenstruktur des Komplexes $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ untersucht wird. Dieser hat eine Vielzahl von Strukturisomeren und mehrere mögliche Reaktionskanäle. Er ist daher für dynamische Rechnungen schlechter geeignet.

3.1 *Ab initio*-Methoden und Basissätze

3.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Elektronenwellenfunktion eines Systems mit mehr als einigen Dutzend Elektronen zu berechnen, ist eine anspruchsvolle Aufgabe [120]. Um auch größere Moleküle, wie die hier vorliegenden Komplexe, behandeln zu können, verwendet man daher häufig einen Ansatz, der als *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) bekannt ist. Dazu werden die Observablen als Funktion der Elektronendichte n aufgefasst, die nur von den drei Raumkoordinaten des Vektors x abhängt.

Dieser Grundgedanke lag 1927 zuerst der *Thomas-Fermi-Theorie* zugrunde [121–123]. Eine modernere Version ist die Dichtefunktionaltheorie [124], bei der die *Kohn-Sham-Gleichungen* benutzt werden, in denen die Elektronen unabhängig voneinander in einem *effektiven Potential* v_{eff} beschrieben werden. Bei dieser theoretisch strikten Beschreibung wird ein reales System von wechselwirkenden Elektronen auf ein fiktives mit nicht-wechselwirkenden *Kohn-Sham-Elektronen* abgebildet. Der elektronische Grundzustand von größeren Systemen lässt sich auf diese Art wirkungsvoll berechnen.

Haben zwei nicht-wechselwirkende Untersysteme die Energien E_1 und E_2 , dann sollte das Gesamtsystem die Energie $E_1 + E_2$ haben. Die Energie ist dann proportional zur Größe des Systems, d. h. sie ist *extensiv*. Da diese Bedingung bei der Dichtefunktionaltheorie erfüllt ist, man bezeichnet sie auch als *größenkonsistent*.

Durch Aufzeigen eines Widerspruchs lässt sich das *Hohenberg-Kohn-Theorem* beweisen. Es besagt, dass es eine bijektive Abbildung zwischen der Elektronendichte und einem externen Potential v_{ext} gibt [124]:

$$n \xleftrightarrow{\text{bij}} v_{\text{ext}} \quad (3.1)$$

Genauer besagt es:

- Für einen nicht-entarten Grundzustand eines Systems ist das externe Potential v_{ext} als Funktional der Elektronendichte n bis auf eine additive Konstante *eindeutig* bestimmt.
- Es gibt *genau eine* Elektronendichte, die die Grundzustandsenergie minimiert.

Aus der zweiten Aussage folgt, dass eine mit DFT berechnete Energie die obere Schranke für die Grundzustandsenergie ist und dass die Theorie somit *variationell* ist.

Die Grundzustandsenergie wird in der Dichtefunktionaltheorie in mehrere Summanden aufgespalten:

$$E[n(x)] = T_s[n(x)] + E_{\text{ext}}[n(x)] + E_{\text{Coul}}[n(x)] + E_{\text{xc}}[n(x)]. \quad (3.2)$$

Dabei ist T_s die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Elektronengases und E_{ext} die klassische Coulomb-Energie der Elektronen, die sich in einem externen Potential v_{ext} bewegen. Die klassische Coulomb-Wechselwirkungsenergie wird mit E_{Coul} bezeichnet, die quantenmechanische Austausch- und Korrelationsenergie mit E_{xc} .

Man definiert das Austausch-Korrelationspotential als Variationsableitung der Elektronendichte. Für alle N Kohn-Sham-Elektronen i können dann folgende drei Kohn-Sham-Gleichungen hergeleitet werden [125–128]:

$$\mathcal{H}_{\text{KS}}\varphi_i(x) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}[n(x)] \right\} \varphi_i(x) = \varepsilon_i\varphi_i(x). \quad (3.3)$$

Das in der letzten Gleichung enthaltene effektive Potential lautet:

$$v_{\text{eff}}[n(x)] = v_{\text{ext}}(x) + e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(x')}{|x-x'|} d^3x' + v_{\text{xc}}[n(x)]. \quad (3.4)$$

Weiterhin ist die Elektronendichte durch folgende Gleichung gegeben:

$$n(x) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2. \quad (3.5)$$

Abbildung 3.1 zeigt wie dieser Gleichungssatz selbstkonsistent gelöst wird: Man setzt eine beliebige Startdichte n_0 in Glg. (3.4) ein und erhält somit ein effektives Startpotential v_{eff} . Dieses wird in Differentialgleichung (3.3) eingesetzt, die sodann numerisch gelöst wird. Aus dieser Lösung ergibt sich mit Glg. (3.5) eine neue Elektronendichte n_1 , mit der die Rekursion weiter fortgesetzt wird, bis sich die Elektronendichte nicht mehr ändert. – Selbstkonsistenz ist erreicht.

Die Kohn-Sham-Gleichungen beschreiben ein System mit wechselwirkenden Elektronen formal exakt. Die Näherungen gehen erst in die unbekannte Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} ein, die im einfachsten Fall mit der *lokalen Dichtenäherung* beschrieben werden kann. Dazu wird die Elektronendichte des inhomogenen Systems lokal durch ein homogenes Elektronengas beschrieben [125]. Die Austausch-Korrelationsenergie geht dann als Funktional in Abhängigkeit von der Elektronendichte pro Teilchen in die Kohn-Sham-Gleichungen ein.

Die sog. verallgemeinerten *Gradientennäherungen* sind Weiterentwicklungen der lokalen Dichtenäherung, bei denen die Austausch-Korrelationsenergie als Funktional in Abhängigkeit von der Elektronendichte sowie von Gradienten beschrieben wird. In diese Klasse fallen auch die in dieser Arbeit verwendeten Dichtefunktionale BP86 [129, 130] und B3LYP [129, 131–133].

Heute kann man mit den besten Dichtefunktionalen Bindungsabstände bis auf einen Fehler von 0.1 Å genau berechnen. Die totale Energie kann bis auf 2 kcal/mol genau berechnet werden. Konfigurationswechselwirkungsmethoden (CI) sind demgegenüber etwa doppelt so genau.

3.1.2 Störungstheoretische Methoden

Auch bei störungstheoretischen Methoden soll die Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (3.6)$$

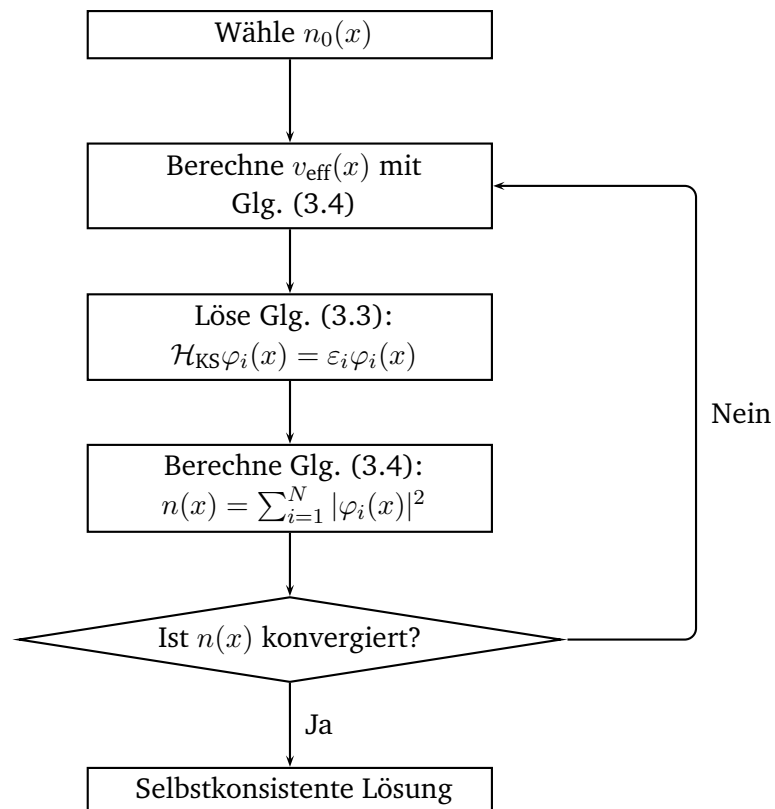


Abbildung 3.1: Ablauf einer Kohn-Sham-Rechnung. Die Raute markiert eine Entscheidung.

für einen ebenso beliebigen Hamilton-Operator \mathcal{H} gelöst werden. Dabei ist ψ_n der n -te Eigenzustand mit der Eigenenergie E_n . Der Hamilton-Operator wird in eine Summe aus zwei Operatoren aufgespalten

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}_1, \quad (3.7)$$

wobei \mathcal{H}_0 der ungestörte Hamilton-Operator ist [90, 134]. Der Operator \mathcal{H}_1 stellt dagegen die Störung dar, die über den Parameter λ reguliert wird. Das Eigensystem von \mathcal{H}_0 sei exakt bekannt:

$$\mathcal{H}_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0. \quad (3.8)$$

Man nimmt nun an, dass sich Eigenenergien E_n und Eigenfunktionen ψ_n des vollen Hamilton-Operators \mathcal{H} in eine Potenzreihe von Korrekturen E_n^k und ψ_n^k zu den bekannten Eigenwerten E_n^0 und Eigenfunktionen ψ_n^0 entwickeln lassen. Setzt man diese Entwicklungen in Glg. (3.6) ein und vergleicht die Terme, die bei gleichen Potenzen von λ stehen, ergeben sich neue Relationen. Diese führen, wenn $\psi_n^{0\dagger}$ von links multipliziert wird, zu den Korrekturen der Energie. Für die erste und zweite Ordnung von λ erhält man z. B. die Lehrbuchrelationen [90, 134]:

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \mathcal{H}_1 | \psi_n^0 \rangle \quad (3.9)$$

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | \mathcal{H}_1 | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (3.10)$$

Dieser Rechenweg wird als *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie* bezeichnet. In dieser Arbeit wird ein Spezialfall dieser Theorie verwendet, der als *Møller-Plesset-Störungstheorie* (MP n) bekannt ist [135]. Dabei wird als ungestörter Hamilton-Operator der *Hartree-Fock-Hamilton-Operator* verwendet [134, 136–138]. Der Störterm dagegen beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Berücksichtigt man alle Korrekturterme bis zur zweiten Ordnung, spricht man von MP2, bis zur dritten von MP3 usw.

Møller-Plesset-Störungstheorie hat den Nachteil, dass die Energie mit zunehmender Störungsordnung nicht notwendigerweise konvergiert [139]. In Abschnitt 3.2.2 wird dies in einem Beispiel numerisch gezeigt. Die Theorie ist daher nicht variationell, jedoch weiterhin größenkonsistent.

3.1.3 Coupled Cluster-Methoden

Eine genauere Methode als die Møller-Plesset-Störungstheorie ist die *Coupled Cluster-Methode* (CC) [140, 141], bei der man Anregungen aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion ψ_0 betrachtet [142–145]. Eine einfach angeregte Wellenfunktion $\psi_r^{r'}$ lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\psi_r^{r'} = a_r^\dagger a_r \psi_0. \quad (3.11)$$

Von links wird dabei der Vernichtungsoperator a_r und Erzeugungsoperator a_r^\dagger auf die Wellenfunktion ψ_0 angewendet. Dadurch wird ein Elektron aus einem besetzten Spinorbital r in ein unbesetztes r' angeregt. Summiert man diesen Term über alle Indizes und gewichtet die Summanden mit den Koeffizienten $t_r^{r'}$, erhält man eine einfach angeregte

Wellenfunktion. Schließt man endlich alle Einfachanregungen mit ein, ergibt sich die *Coupled Cluster-Wellenfunktion*. Dies lässt sich durch eine Exponentialfunktion elegant in *Cluster-Form* ausdrücken:

$$\psi_{\text{CCS}} = e^{T_1} \psi_0. \quad (3.12)$$

In dieser Gleichung ist T_1 der Cluster-Operator der Einfachanregungen [Singles (S)], für den gilt:

$$T_1 = \sum_{ar} t_r^{r'} a_{r'}^\dagger a_r. \quad (3.13)$$

Man erhält die Zweifachanregungen, indem man den Cluster-Operator der Zweifachanregungen analog definiert:

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{rr'ss'} t_{rs}^{r's'} a_{r'}^\dagger a_{s'}^\dagger a_r a_s. \quad (3.14)$$

Daraus ergibt sich die Cluster-Form der Wellenfunktion mit Ein- und Zweifachanregungen [Singles-Doubles (SD)]:

$$\psi_{\text{CCSD}} = e^{T_1+T_2} \psi_0. \quad (3.15)$$

Multipliziert man diese von links mit verschieden angeregten Zuständen, erhält man nicht-lineare Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten t , die wiederum rekursiv gelöst werden (ähnlich zu Abb. 3.1).

Die *Coupled Cluster*-Methode ist größenkonsistent, aber nicht-variationell. Sie ist die genaueste der in dieser Arbeit benutzten Methoden und wurde daher zur Gütebestimmung der mit DFT und MP gewonnenen Ergebnisse benutzt. In den CCSD-Rechnungen werden alle Ein- und Zweifachanregungen eingeschlossen. Dreifachanregungen werden in einigen Rechnungen störungstheoretisch berücksichtigt [CCSD(T)].

3.1.4 Basissätze

Für die Genauigkeit von Geometrien und Energien ist neben der Korrelationsmethode der Basissatz maßgeblich, in dem die Wellenfunktion dargestellt wird. Je größer der Basissatz ist, umso präziser wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und damit die Molekülorbitale beschrieben.

Für die Elektronenstrukturechnungen werden in dieser Arbeit die Standardbasissätze SDD [146] mit 6-31G*, 6-31G** [147–152] und 6-311G** [152–159, 159] kombiniert. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Kombinationen. Der Basissatz *split4* beschreibt das Rhodium- bzw. das Cobaltatom mit SDD, die anderen Atome hingegen mit 6-31G**. Demzufolge ist *split4* der genaueste Basissatz in dieser Arbeit. Denn er hat im Vergleich zu SDD weitere d-Funktionen auf den Phosphor- und den Kohlenstoffatomen und weitere p-Funktionen auf den Wasserstoffatomen. Er ist mit 217 Basisfunktionen jedoch zu groß, um einen Methodenvergleich von DFT und MP mit CCSD durchzuführen. Es werden daher kleinere Basissätze verknüpft, indem die p-Funktionen von allen Wasserstoffatomen entfernt (*split1*) oder nur auf den aktiven Wasserstoffatomen¹

¹Aktive Wasserstoffatome H_{akt} sind das wandernde Wasserstoffatom H_{migr} und die Wasserstoffatome des Ethylens am endständigen Kohlenstoffatom C_β .

Name	Größe ^a	Rh, Co	P, C, H _{akt} ^b	H ^b
split1	178	SDD	6-31G*	[2s] ^c
split2	193	SDD	6-31G**	[2s] ^c
split3	232	SDD	6-311G**	[2s] ^d
split4	217	SDD	6-31G**	[2s, 1p] ^c

^a Anzahl der kontrahierten Gauss-Funktionen

^b H_{akt} sind die *aktiven* Wasserstoffatome (Fußnote 1).

^c Exponenten und Kontraktionskoeffizienten aus dem 6-31G** Basissatz

^d Exponenten und Kontraktionskoeffizienten aus dem D95 Basissatz

Tabelle 3.1: Bezeichnungen und Zusammensetzung der Basissatzkombinationen *split* in dieser Arbeit.

belassen werden (*split2*). Da im Basissatz *split3* die Phosphoratome sechs s-Funktionen (anstatt einer) und fünf p-Funktionen (anstatt drei sp-Funktionen) haben, behandelt er diese Elemente genauer als in *split4*. Kohlenstoffatome haben eine sp-Funktion mehr als in *split4*. In Abschnitt 3.2 wird gezeigt, dass der Basissatz *split2* der beste Kompromiss zwischen Genauigkeit und Größe ist. Der Basissatz *split2* wird daher für die zeitaufwendigen Berechnungen der Potentialflächen benutzt. Für die stationären Punkte werden gleichwohl auch mehrere andere Basissätze getestet (Tab. 3.6).

3.2 Der Komplex [CpM(PH₃)H(C₂H₄)]⁺

In diesem Abschnitt werden zunächst die stationären Punkte des kationischen Komplexes [CpM(PH₃)H(C₂H₄)]⁺ charakterisiert (M = Rh bzw. Co). Dadurch wird ein statischer Überblick über die migratorische Insertion gewonnen. Um die Übergangsmetallkomplexe der neunten Gruppe des Periodensystems vergleichen zu können, werden theoretische Ergebnisse über den Iridiumkomplex aus der Literatur herangezogen [44]. Die Komplexe mit M = Co, Rh und Ir haben jeweils fünf stationäre Punkte: die Ethylenstruktur, die agostische Struktur, die Ethylstruktur und die verbindenden Übergangszustände TS1 und TS2 (Abb. 1.4). Abschnitt 3.2.2 zeigt, dass beim Rhodiumkomplex die Ethylenstruktur das globale Energieminimum ist, während es beim Cobaltkomplex die agostische Struktur ist.

3.2.1 Strukturparameter der stationären Punkte

Abbildung 3.2 zeigt die stationären Punkte des Rhodiumkomplexes. (Die stationären Punkte des Cobalt- und Iridiumkomplexes sind ihnen sehr ähnlich.) Genaue strukturelle Parameter findet man in Tab. 3.2 [160]; sie stimmen gut mit den Berechnungen aus Ref. [43] überein.

Die Abbildung zeigt, dass die migratorische Insertion in zwei Schritten abläuft, die jeweils mit einem Winkel näherungsweise beschrieben werden können:

1. Im Ethylenkomplex ist ein einzelnes Wasserstoffatom H_{migr} an das Übergangsmetallatom M gebunden. Es wandert zum Ethylen und die agostische Struktur bildet sich. Diese Wanderung wird durch den Winkel $\alpha(\text{C}_\beta\text{-M-H})$ beschrieben, der sich dabei verkleinert.²
2. Im zweiten Schritt öffnet sich die Kette $\text{M-C}_\beta\text{-C}_\alpha$. Dabei wird $\beta(\text{M-C}_\alpha\text{-C}_\beta)$ größer und das Molekül formt sich von der agostischen in die Ethylstruktur um.

In den letzten beiden Hauptzeilen der Tab. 3.2 sind die Winkel α und β aufgeführt. Von der Ethylen- zur agostischen Struktur nimmt α von etwa 70° auf 30° , was sich gut mit kristallographischen Daten deckt [161]. Der Winkel β wächst in dieser Phase nur wenig von 70° auf etwa 80° . Dies stimmt ebenfalls gut mit kristallographischen Daten überein [161]. Von der agostischen bis zur Ethylstruktur nimmt β hingegen stärker zu: Der Winkel wächst von etwa 80° auf 125° . In dieser Phase verringert sich α von etwa 30° auf 20° nur schwach. Der beherrschende Winkel der ersten Insertionsstufe ist somit α , der der zweiten β . Verändert sich einer dieser Winkel, bleibt der andere etwa konstant. Mit den verschiedenen Methoden berechnet man für Cobalt, Rhodium und Iridium ähnliche Winkel.

Wie verändern sich Bindungslängen und Winkel beim Rhodiumkomplex? Die Insertion vergrößert den Abstand R_{H} von 1.6 \AA (starke Bindung zwischen Rhodium und Wasserstoff) auf 3.4 \AA (keine Bindung). 1.8 \AA entspricht der agostischen Struktur; beim Cobaltkomplex ist dieser Abstand 0.1 \AA kleiner. Ethylen ist nur über eine schwache Wechselwirkung an Rhodium koordiniert; der Abstand $d(\text{Rh-C}_\alpha)$ beträgt etwa 2.3 \AA . Das wandernde Wasserstoffatom wird eingefügt, das Kohlenstoffatom C_α an das Rhodiumatom gebunden und C_β entfernt sich vom Rhodiumatom. In Abschnitt 3.2.3 wird gezeigt, dass die agostische Struktur schneller als die Ethylstruktur gebildet wird. Ist die Insertion abgeschlossen, beträgt der Abstand $d(\text{Rh-C}_\alpha)$ des inneren Kohlenstoffatoms C_α von Rhodium etwa 2.1 \AA . Dieser Parameter stimmt exzellent mit den kristallographischen Daten von $2.2\text{--}2.1 \text{ \AA}$ ähnlicher Komplexe überein [161]. Der Abstand $d(\text{C}_\beta\text{-H})$ ändert sich im Vergleich zu R_{H} entgegengesetzt: Er sinkt von einem weiten Abstand von ungefähr 2.3 \AA auf eine typische C-H-Bindungslänge von 1.1 \AA . Der Abstand $d(\text{C}_\beta\text{-H})$ beträgt in der agostischen Struktur $1.2\text{--}1.3 \text{ \AA}$, was etwa 8 % länger ist als die anderen C-H-Bindungen im Ethylen. R_{CC} ändert sich von einem für eine C-C-Bindung typischen Wert von 1.4 \AA für die Ethylenstruktur auf einen für C-C-Einfachbindungen für die Ethylstruktur normalen Wert von 1.5 \AA . In Röntgenstrukturexperimenten erhält man ähnliche Werte [161].

Bindungslängen, berechnet mit den verschiedenen Dichtefunktionalmethoden, werden verglichen: Abgesehen von der agostischen Struktur weichen sie um weniger als 0.03 \AA voneinander ab. Die MP2-Ergebnisse weichen dagegen stärker von den DFT-Ergebnissen ab. Die mit MP2 berechneten kovalenten Bindungen R_{CC} sind $0.03\text{--}0.05 \text{ \AA}$

²Das Atom C_β ist das endständige Kohlenstoffatom des Ethylens, an das sich das Wasserstoffatom H_{migr} bindet (Abb. 2.1).

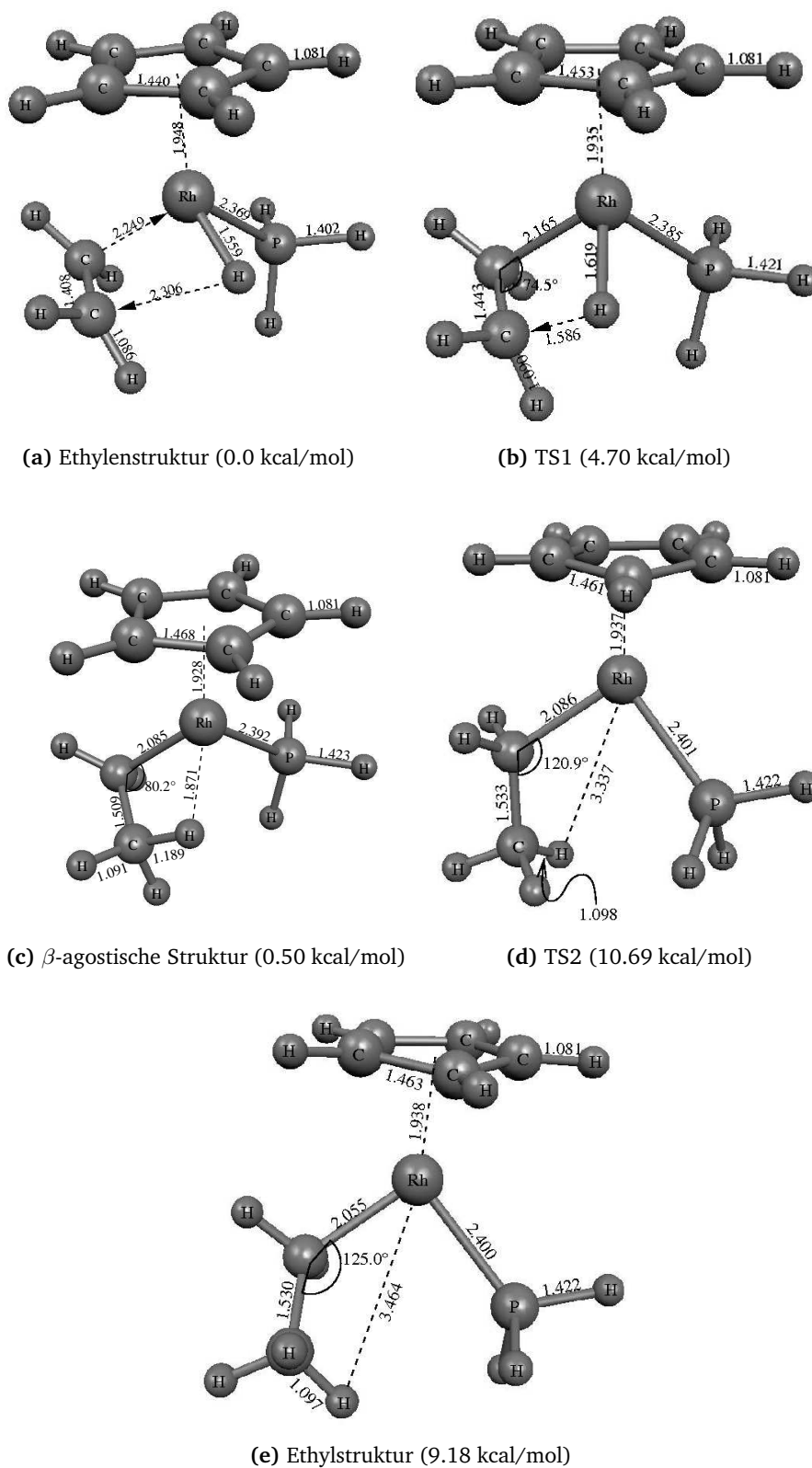


Abbildung 3.2: Stationäre Punkte der migratorischen Insertion: Geometrien und Energien von $[\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ berechnet mit B3LYP/SDD.

3.2. Der Komplex $[\text{CpM}(\text{PH}_3)_3\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$

Koordinate	Methode	Basis	Ethylen			TS1			Agost.			TS2		Ethyl			
			Co	Rh	Ir	Co	Rh	Ir	Co	Rh	Ir	Co	Rh	Co	Rh	Ir	
$d(\text{M-H}) = R_{\text{H}}$	[Å]	B3LYP	SDD	1.461	1.559		1.475	1.619		1.727	1.871		3.337	3.329	3.461		
		B3LYP	split1		1.566						1.848				3.450		
		B3LYP	split4		1.554			1.607			1.819		3.320		3.444		
		BP86	split2	1.461	1.565		1.472	1.620		1.646	1.782		3.195	3.312	~3.283	3.423	
		B3LYP	mod. d.- ζ^a			1.585			1.707			1.865					3.244
		MP2	SDD		1.589						1.773					3.432	
$d(\text{M-C}_\alpha)$	[Å]	B3LYP	SDD	2.132	2.249		2.077	2.165		1.951	2.086		2.086	1.884	2.055		
		B3LYP	split1		2.253						2.090				2.046		
		B3LYP	split4		2.252			2.165			2.093		2.092		2.041		
		BP86	split2	2.088	2.220		2.055	2.157		1.974	2.106		1.968	2.093	2.020		
		B3LYP	mod. d.- ζ^a			2.221			2.140			2.100				2.070	
		MP2	SDD		2.176						2.132				2.038		
$d(\text{C}_\beta\text{-H})$	[Å]	B3LYP	SDD	2.079	2.306		1.780	1.586		1.182	1.189		1.098	1.096	1.098		
		B3LYP	split1		2.322						1.195				1.100		
		B3LYP	split4		2.314			1.575			1.202		1.096		1.094		
		BP86	split2	2.034	2.291		1.740	1.555		1.226	1.240		1.104	1.103	1.102		
		B3LYP	mod. d.- ζ^a			2.263			1.413			1.220				1.100	
		MP2	SDD		2.328						1.246				1.103		
$d(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = R_{\text{CC}}$	[Å]	B3LYP	SDD	1.401	1.408		1.418	1.443		1.509	1.509		1.533	1.523	1.530		
		B3LYP	split1		1.392						1.491				1.517		
		B3LYP	split4		1.392			1.427			1.487		1.522		1.516		
		BP86	split2	1.410	1.411		1.424	1.442		1.484	1.486		1.526	1.525	1.513		
		B3LYP	mod. d.- ζ^a			1.428			1.477			1.514				1.558	
		MP2	SDD		1.464						1.516				1.540		
$\alpha(\text{C}_\beta\text{-M-H})$	[°]	B3LYP	SDD	67	72		56	45		33	30		19	19	18		
		B3LYP	split1		73						30				19		
		B3LYP	split4		73			45			31		19		19		
		BP86	split2	67	73		56	44		35	32		20	19	~20	19	
		MP2	SDD		75						33				19		
$\beta(\text{M-C}_\alpha\text{-C}_\beta)$	[°]	B3LYP	SDD	70	72		72	75		77	80		121	130	125		
		B3LYP	split1		72						80				127		
		B3LYP	split4		73			74			79		121		128		
		BP86	split2	70	71		71	74		75	77		119	120	~132	130	
		B3LYP	mod. d.- ζ^a			71			76			80				110	
		MP2	SDD		71						76				129		

^a Daten aus Ref. [44].**Tabelle 3.2:** Geometrien der stationären Punkte von $[\text{CpM}(\text{PH}_3)_3\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$.

M	Methode	Basis	ν [i cm $^{-1}$]	
			TS1	TS2
Rh	B3LYP	SDD	669.6	82.6
	BP86	split2	586.0	85.1
Co	B3LYP	SDD	690.5	^a
	BP86	split2	437.1	103.1

^a TS2 nur näherungsweise gefunden.

Tabelle 3.3: Imaginäre Frequenzen ν an den Übergangszuständen von [CpRh(PH₃)H(C₂H₄)]⁺.

Methode	Basis	t [min]	v^a
B3LYP	SDD	154	1.0
	split2	299	0.5
BP86	SDD	107	1.4
	split2	259	0.6

^a Rechengeschwindigkeit:

$$v = t_{\text{B3LYP/SDD}}/t$$

Tabelle 3.4: Prozessorzeiten t (Gaussian 98 [165], Pentium IV, 2.6 GHz) für Frequenzrechnungen an TS1 von [CpRh(PH₃)H(C₂H₄)]⁺.

größer als die mit DFT gewonnenen. Im Basissatz sind *Polarisationsfunktionen* an den aktiven Wasserstoffatomen notwendig, um die Strukturen korrekt zu beschreiben. Die agostische Struktur und die Übergangszustände konvergieren mit dem Basissatz LANL2DZ nicht.

Die Abstände des Cobaltkomplexes sind typischerweise 0.1 Å kürzer als die des Rhodiumkomplexes. (Eine Ausnahme ist der Abstand R_{CC} für die Ethylen- und Ethylstruktur, der für alle drei Komplexe etwa gleich ist.) Da der Einfluss des Übergangsmetalls auf C_{β} bei der Insertion stetig abnimmt, sind die Abstände $d(C_{\beta}\text{-H})$ für alle drei Komplexe etwa gleich. Beim TS1 des Cobaltkomplexes ist dies ausnahmsweise nicht der Fall, da hier $d(C_{\beta}\text{-H})$ etwa 0.2 Å größer als beim Rhodiumkomplex ist. Wie verhalten sich demgegenüber die Winkel? Die Kette M- C_{β} - C_{α} des Cobaltkomplexes ist stärker gefaltet als die des Rhodiumkomplexes, für TS1 ist die Situation genau umgekehrt und für die weiteren stationären Punkte ist die Faltung etwa gleich. Cobalt beeinflusst die Strukturen i. A. stärker als Iridium. Beim Cobaltkomplex ist die statistische Basis in kristallographischen Datenbanken wesentlich kleiner als bei Rhodium [161], sodass ein sinnvoller Strukturvergleich von Theorie und Experiment nicht möglich ist.

Die Übergangspunkte werden mit der Variante QST3 der *Synchronous Transit Guided Quasi Newton-Methode* (STQN) lokalisiert, bei der Edukt, Produkt und eine gute Startgeometrie für die Suche angegeben werden müssen [162, 163]. Dieser Algorithmus folgt im letzten Schritt der Richtung der Eigenvektoren und stellt dann sicher, dass ein erkannter Übergangspunkt erster Ordnung genau eine imaginäre Frequenz als Eigenwert der *Hesse-Matrix* hat [164]. In Tab. 3.3 sind diese imaginären Frequenzen für einige Methoden und Basissätze aufgelistet. Die Reaktionspfadprofile in Abschnitt 3.2.3 zeigen, dass die Krümmung der Potentialfläche in der Umgebung von TS1 stärker ist als in der von TS2. Daher sind die Beträge der Frequenzen bei TS1 größer als bei TS2. Beim Rhodiumkomplex unterscheiden sich die Frequenzen bei TS2 weniger als bei TS1. Die Frequenzen des Cobaltkomplexes unterscheiden sich stärker als die des Rhodiumkomplexes. B3LYP/SDD liefert tendenziell höhere Frequenzen als BP86/split2.

Bei der Berechnung einer mehrdimensionalen Potentialfläche ist außer der Genauig-

keit auch die Geschwindigkeit entscheidend für die Wahl einer Methode. In Tab. 3.4 werden Prozessorzeiten für Frequenzrechnungen an TS1 für die Dichtefunktionale B3LYP und BP86 verglichen. Die Geschwindigkeiten sind in Bezug auf die B3LYP/SDD-Rechnung angegeben, deren Geschwindigkeit gleich eins gesetzt ist. Es zeigt sich, dass BP86 bei allen betrachteten Basissätzen schneller als B3LYP ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe gilt somit: BP86/split2 ist die beste Methode für die Berechnung der Potentialflächen.

Welche Koordinaten verändern sich während der Insertion im Rhodiumkomplex stärker und welche bleiben etwa konstant? Abbildung 3.3 zeigt dazu den Verlauf einiger Abstände und Winkel: R_1 und R_2 beschreiben die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen bei C_α und C_β . Die Variable R ist der Abstand des Rhodiumatoms vom Schwerpunkt X des Ethylens. Die Winkel θ_3 bzw. θ_4 werden zwischen den Atomen C_α und C_β und dem Schwerpunkt der Wasserstoffatome an dem jeweiligen Ende von Ethylen gemessen. Der Winkel ϕ wird zwischen R_{H} und der Ebene $\text{C}_\beta\text{-X-Rh}$ gemessen.

Abbildung 3.3 belegt, dass die migratorische Insertion mit den vier aktiven Atomen Rh, C_α , C_β und H in den Koordinaten θ , γ und R_{H} dargestellt werden kann (durchgezogene Linien). Die anderen Koordinaten hingegen bleiben ungefähr konstant. Da der Winkel ϕ etwa gleich 0 ist, vollzieht sich die Umlagerung näherungsweise in der Ebene $\text{C}_\beta\text{-X-Rh}$. In Tab. 3.5 sind die beiden Sätze von Reaktionskoordinaten für den Rhodium- und Cobaltkomplex zusammengefasst. In ihr sind auch die Energien der stationären Punkte aufgeführt, die in Abschnitt 3.2.2 noch ausführlich diskutiert werden. Die Tabelle zeigt, dass die Jacobi-Winkel θ und γ stets größer als die inneren Winkel α und β sind. In Abschnitt 3.2.4 wird aus dieser Tabelle ein Gitter für die Berechnung der Potentialflächen abgeleitet.

3.2.2 Energien der stationären Punkte

Tabelle 3.6 und Abb. 3.4 zeigen die Energien der stationären Punkte des Cobalt-, Rhodium- und Iridiumkomplexes für verschiedene Methoden und Basissätze [160]. Die Energie der Ethylenstruktur ist dabei jeweils auf Null gesetzt, die anderen Energien sind mit Ausnahme des Triplett-Zustands (Tabellenfußnote ⁸) relativ zur Ethylenstruktur angegeben. Die Abbildung zeigt als Minima die Ethylen-, die agostische und die Ethylstruktur, die jeweils durch die Übergangszustände TS1 und TS2 verbunden sind.

Die Energierechnungen lassen sich in drei Gruppen aufteilen: dichtefunktionaltheoretische (B3LYP und BP86), störungstheoretische (MP2–MP4) und *Coupled Cluster*-Rechnungen (CCSD). Rechnungen mit CCSD sind jedoch für volle Optimierungen zu aufwendig. Daher werden zunächst die stationären Punkte in zweiter Ordnung Störungstheorie optimiert (MP2/SDD). An diesen Geometrien werden dann CCSD-*Single Point*-Rechnungen mit der relativ einfachen Basis *split1* durchgeführt (CCSD(T)/split1//MP2/SDD). Analog werden an den mit B3LYP/split4 optimierten Geometrien ebenfalls CCSD-*Single Point*-Rechnungen mit der etwas besseren Basis *split3* durchgeführt (CCSD(T)/split3//B3LYP/split4). Dies ist in dieser Arbeit die beste Kombination aus einer Korrelationsmethode und einem Basissatz. Die Güte der übrigen Ergebnisse wird dementsprechend mit diesem Maßstab gemessen.

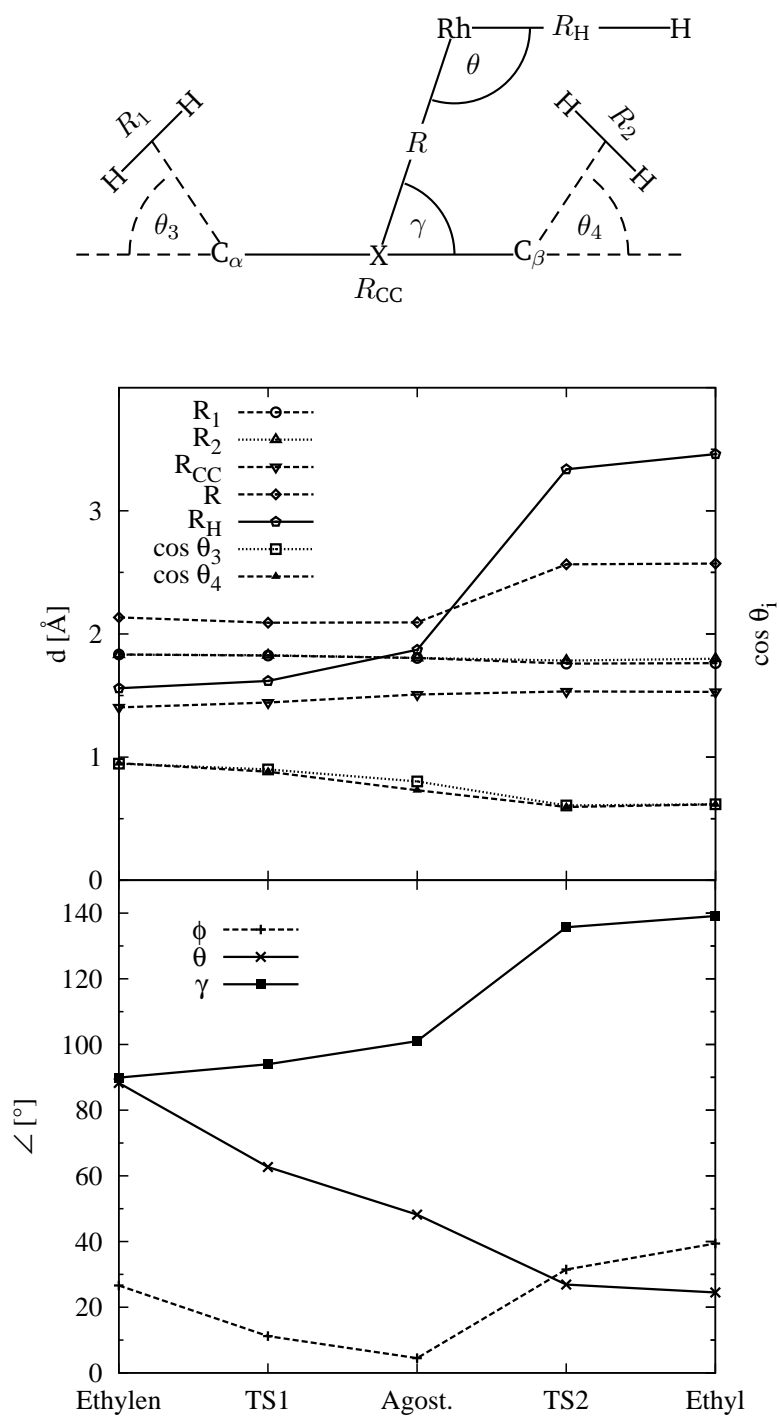


Abbildung 3.3: Variation der Koordinaten an den stationären Punkten von $[\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ für B3LYP/SDD.

M	Struktur	R_H [Å]	α [°]	θ [°]	β [°]	γ [°]	E^a [kcal/mol]	E_{fit}^b
Rh	Ethylen	1.565	73	89	71	90	0	0.07
	TS1	1.620	44	62	74	93	4.23	4.06
	Agost.	1.782	32	51	77	98	2.44	3.40
	TS2	3.312	19	27	120	135	16.79	24.06
	Ethyl	3.423	19	26	130	143	13.92	16.72
Co	Ethylen	1.461	67	86	70	90	0	-0.13
	TS1	1.472	56	75	71	91	0.36	0.01
	Agost.	1.646	35	65	75	97	-3.50	-3.04
	TS2	3.195	20	24	119	135	14.58	26.09
	Ethyl ^c	~3.283	~20	~28	~132	~145	~8.76	18.57

^a Energien aus voller Optimierung mit BP86/split2.

^b Energien aus gefitteter Fläche in Jacobi-Koordinaten (Abschnitt 3.2.4).

^c Geometriedaten geschätzt aus dem Minimum der Abtastung in Abb. 3.5.

Tabelle 3.5: Vergleich von inneren Koordinaten und Jacobikoordinaten. Energien von $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ relativ zur Ethylenstruktur in kcal/mol.

M	Energieberechnung ^a		Optimierung		Ethylen ^b		TS1 ^c	Agost. ^c	TS2 ^c	Ethyl ^c
	Methode	Basis	Methode	Basis	[Hartree]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
Co	B3LYP	SDD			-761.42599	0.37	-7.46	~5.89 ^d	3.27	
	BP86	split2			-761.64217	0.36	-3.50	14.58	~8.76 ^d	
	BP86	mod. d.- ζ^e			0	0.3	-3.4		9.9	
Rh	BLYP	SDD			-725.96762		2.08		9.46	
	B3LYP	SDD			-726.19314	4.70	0.50	10.69	9.18	
	B3LYP	split1			-726.27434		1.42		10.34	
	B3LYP	split4			-726.29515	4.64	1.40	12.95	10.95	
	BP86	split2			-726.38790	4.23	2.44	16.79	13.92	
	BP86	split2 ^g			74.26	73.06	61.17	48.56	50.67	
	B3LYP	LANL2DZ			-390.26744				5.53	
	CCSD(T)	split3	B3LYP	split4	-724.35826	5.04	3.70	20.67	18.48	
	CCSD	split3	B3LYP	split4	-724.28682	5.09	2.97	19.06	17.11	
	CCSD	split1	B3LYP	split4	-724.13877		1.82		13.43	
	CCSD(T)	split1	MP2	SDD	-724.19457		0.94		12.80	
	MP2	SDD	B3LYP	SDD	-723.63734	6.15	5.37	22.89	21.09	
	MP3	SDD	B3LYP	SDD	-723.61038	5.05	-1.23	11.71	10.53	
	MP4	SDD	B3LYP	SDD	-723.75040	6.71	6.82	23.65	21.71	
	MP2	SDD			-723.64632		7.52		23.69	
BP86	mod. d.- ζ^e			0	2.7	-1.0		7.3		
Ir	B3LYP	mod. d.- ζ^f			0	12.91	12.19		17.19	
	CCSD	mod. d.- ζ	B3LYP	mod. d.- ζ^f	0	16.09	15.71		23.41	
	BP86	mod. d.- ζ^e			0	6.1	3.7		8.1	

^a Wenn nur eine Methode/Basis gegeben ist, wurde sowohl die Energieberechnung als auch die Optimierung mit derselben Methode/Basis durchgeführt.

^b Absolutwert der Energie.

^c Energie relativ zur Ethylenstruktur (0 kcal/mol).

^d Die Energie des TS2 des Cobaltkomplexes ist das Minimum/Maximum der Energieabtastung entlang des Winkels β in Abb. 3.5.

^e Daten aus Ref. [43]. Dort sind keine absoluten Energien gegeben.

^f Daten aus Ref. [44]. Dort sind keine absoluten Energien gegeben.

^g Energien des Triplett-Zustands ($S = 1$) an den Geometrien des voll-optimierten Singulett-Zustands ($S = 0$). Die Energien des Triplett-Zustands sind relativ zum Singulett-Zustand gegeben.

Tabelle 3.6: Energien der stationären Punkte von $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$.

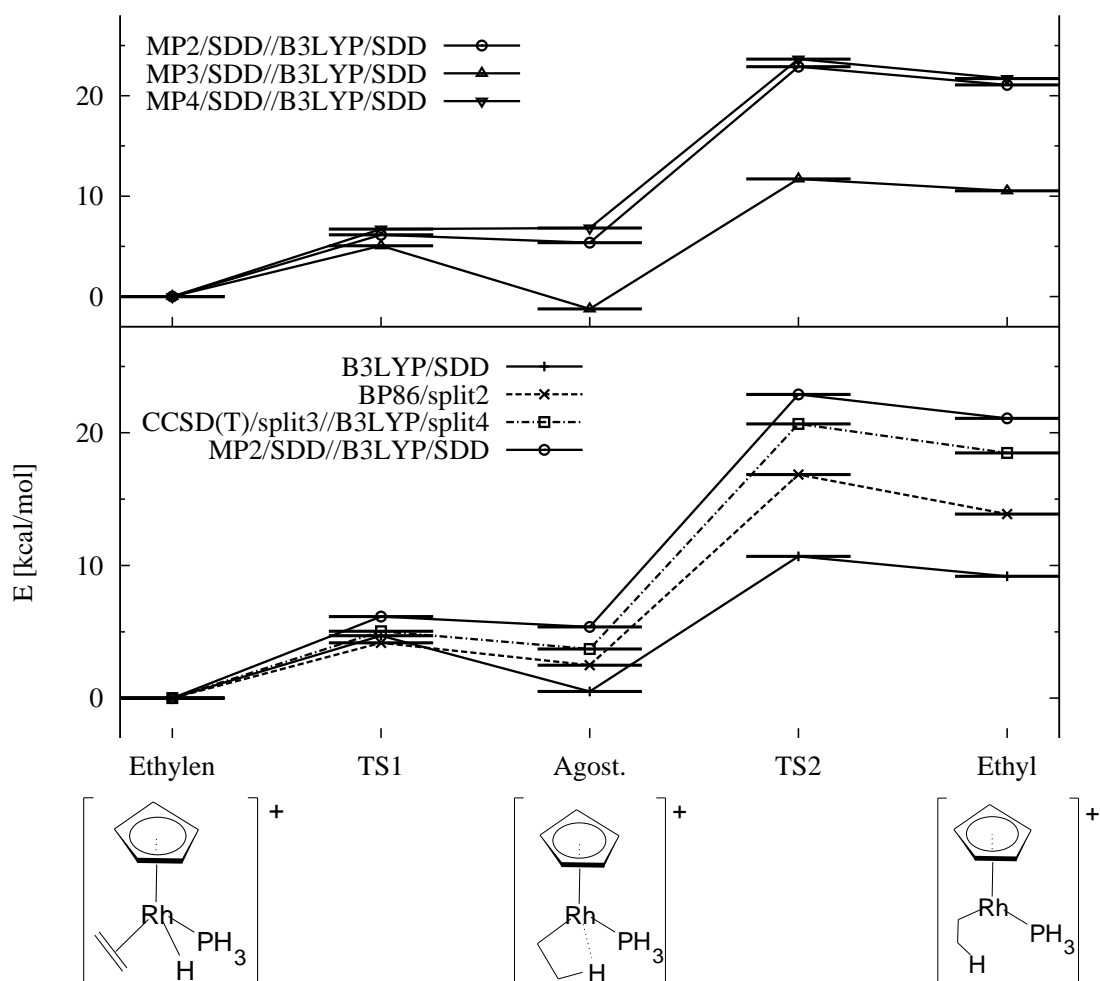


Abbildung 3.4: Energieniveauschema der stationären Punkte von $[\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$. Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf die B3LYP/SDD-Optimierungen.

Mit Tab. 3.6 soll die Wirkung von Korrelationsmethode und Basissatz getrennt abgeschätzt werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt zunächst beim Rhodiumkomplex. Ändert man bei festem Dichtefunktional B3LYP nur den Basissatz, sind die Unterschiede in den relativen Energien klein. Daher sind Polarisationsfunktionen für Phosphor, Kohlenstoff oder Wasserstoff vergleichsweise unbedeutend. Bei der CCSD-Methode jedoch beeinflussen Polarisationsfunktionen für Wasserstoff die relativen Energien stärker. Der Einfluss von störungstheoretischen Dreifachanregungen (T) auf die CCSD-Ergebnisse ist gering, sodass auf den zeitaufwendigen Zusatz T verzichtet werden kann. Der Schritt von Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) zu vierter Ordnung (MP4), verändert die relativen Energien um weniger als 1 kcal/mol. In Abschnitt 3.1.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass Störungstheorie nicht variationell ist [139]. Dies hat hier z. B. zur Folge, dass MP3 beim Rhodiumkomplex die agostische Struktur als das globale Minimum erkennt, was im Gegensatz zu den anderen Rechnungen (außer Ref. [43]) und den experimentellen Daten steht [31].

Wie verhalten sich die DFT- bzw. MP2/MP4-Energien im Vergleich zu *Coupled Cluster*? Für TS1 stimmen sie gut überein, für spätere Insertionsschritte wird die Übereinstimmung jedoch schlechter. Die Energien der BLYP- und B3LYP-Rechnungen liegen immer relativ eng zusammen. Die BP86-Energien liegen näher an denen von CCSD(T)/split3//B3LYP/split4 als die von B3LYP. Die Energien der DFT-Rechnungen liegen insgesamt näher an denen von CCSD(T)/split1//MP2/SDD als die von MP2 und MP4. Die Energien von MP2 und MP4 stimmen jedoch besser mit CCSD(T)/split3//B3LYP/split4 überein als die der DFT-Methoden. Dies deckt sich mit der Literatur [166] über Übergangsmetallkomplexe der fünften Periode.

Beim Cobaltkomplex ist die agostische Struktur das globale Minimum, was experimentell bestätigt ist [31], jedoch im Widerspruch zu den theoretischen Daten aus Ref. [43] steht (Tab. 3.6). Die Ethylenstruktur des Cobaltkomplexes wird von der agostischen Struktur nur durch eine niedrige Energiebarriere getrennt, die kleiner als 0.4 kcal/mol ist. Für den ersten Insertionsschritt ist beim Cobaltkomplex folglich nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie notwendig.

Lässt man beim Rhodiumkomplex die Gruppe PH_3 um die Bindung Rh-P rotieren und hält alle anderen Atome fest, ergibt sich mit BP86/split2 eine Energiebarriere von etwa 0.1 kcal/mol. Dass diese Energie viel kleiner ist als die der Übergangszustände, ist ein Beleg dafür, dass nur Übergangszustände gefunden wurden, die für die Insertion maßgeblich sind. Dies wird zusätzlich durch Abschnitt 3.2.3 gestützt, wo die Übergangspunkte nahtlos mit den Minima durch einen Reaktionspfad verbunden werden.

In Tab. 3.7 ist ein Vergleich zwischen den theoretischen Ergebnissen dieser Arbeit und den experimentellen Resultaten aus Ref. [33] gegeben. Experimentell wurden etwas andere Liganden verwendet als in den vorliegenden Rechnungen. So haben z. B. die Komplexe im Experiment eine $\text{P}(\text{OMe})_3$ - oder eine PMe_3 -, anstatt eine PH_3 -Gruppe. Der verwendete Komplex ist daher als ein reduziertes Modell anzusehen. Beim Cobaltkomplex beträgt die direkt gemessene Aktivierungsenergie 11.1 kcal/mol [33]. Sie ist die Energiedifferenz zwischen TS2 (globales Maximum) und der agostischen Struktur (globales Minimum). Die Differenz zwischen TS2 und dem Ethylenminimum wird indessen

indirekt auf 6–8 kcal/mol geschätzt [33]. Die mit B3LYP/SDD berechnete Energie von TS2 stammt *nicht* aus einer vollen Sattelpunktoptimierung, sondern ist das Maximum einer Abtastung entlang der Reaktionskoordinate β (Abschnitt 3.2.3). Für den Cobaltkomplex sind die B3LYP/SDD-Energien näher an den experimentellen Daten als für den Rhodiumkomplex. Insgesamt stimmen die experimentellen und die theoretischen Daten gut überein.

An den BP86/split2-optimierten Geometrien der Singulett-Energiefläche ($S = 0$) werden die Energien der zugehörigen Triplett-Energiefläche ($S = 1$) berechnet (Tab. 3.6, Fußnote ⁸). Da sich die beiden Flächen an TS2 maximal 32 kcal/mol nähern, ist eine Durchschneidung auszuschließen. Solche Wechselwirkungen zwischen Potentialflächen spielen hier bei der migratorischen Insertion folglich keine Rolle. Um die Güte der berechneten Triplett-Energien zu beurteilen, werden literaturbekannte Rechnungen nachvollzogen [167]. Dazu wird in Tab. 3.8 das verwandte System CpRh(PH₃) untersucht. Die Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und Ref. [167] ist mit 7% relativ gering und hat ihre Ursache in den verschiedenen Basissätzen.

3.2.3 Reaktionspfadpotentiale

Die stationären Punkte der Komplexe geben nur einen statischen Überblick über die migratorische Insertion, jedoch keine Informationen über Form und Lage der Energiebarrieren. In diesem Abschnitt wird daher ein eindimensionales Reaktionspfadpotential für den Rhodium- und den Cobaltkomplex vorgestellt. Dieses ist geeignet, in einer Simulation der Kerndynamik in die Schrödinger-Gleichung einzugehen.

Um zu einem vorläufigen Reaktionspfadpotential zu gelangen, wird in Abb. 3.5 die Energie in Abhängigkeit von den Reaktionskoordinaten α und β erfasst. Dazu wird von den Minima der Potentialfläche ausgegangen, deren Positionen an der oberen Abszisse aufgetragen sind. Der mittlere Kasten der Abbildung beschreibt die Bildung der agostischen Struktur aus der Ethylenstruktur, wobei sich der Winkel α von links nach rechts verkleinert. Der rechte Kasten beschreibt hingegen in der selben Richtung die Bildung der Ethylstruktur aus der agostischen Struktur. Dabei öffnet sich die Kette M-C _{α} -C _{β} und der Winkel β vergrößert sich. Der linke Kasten beschreibt ergänzend die Ablösung von Ethylen vom Rest des Komplexes. Die Endpunkte der Kurven definieren jeweils denselben stationären Punkt. So liegt die agostische Struktur zum Beispiel zwischen Kasten zwei und drei. Da jedoch die einzelnen Reaktionspfade leicht unterschiedliche Intervalle überdecken, lassen sich die Kurven nicht direkt verbinden.

Während der einzelnen Insertionsschritte hängen die Potentiale näherungsweise entweder von α oder von β ab. Da in Dynamikrechnungen ein stetiges Potential in Abhängigkeit von nur *einer* Koordinate pro Dimension benötigt wird, sind diese Potentiale für eine Wellenpaketpropagation ungeeignet. Um ein zusammenhängendes Potential zu berechnen, werden *intrinsische Reaktionskoordinaten* (IRC) benutzt. Ausgehend von einem Übergangspunkt folgt die IRC-Methode dem Gradienten der Energie bis zu einem Minimum [168, 169]. Dabei wird der Reaktionspfad in viele lineare Schritte unterteilt, deren Endpunkte durch Kreisbögen verbunden werden. Die Tangenten an den Endpunkten der Bögen sind gleichzeitig Gradienten an den Reaktionspfad. Von Schritt zu Schritt

Komplex	Methode	Basis	TS2-Ethylen	TS2-Agost.
$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	Experiment ^a		6–8 ^b	11.1
$\text{CpCo}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	B3LYP	SDD	~5.89 ^c	~13.35 ^c
$\text{CpCo}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	BP86	split2	14.58	18.08
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	Experiment ^a		12.2	
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$			12.1	
$\text{CpRh}(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$			15.0	
$\text{CpRh}(\text{PMe}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$			15.0	
$\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	B3LYP	SDD	10.69	8.68
$\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	BP86	split2	16.79	11.48

^a Aus Ref. [33] entnommen.

^b Schätzung aus Ref. [33].

^c Die Energie des TS2 des Cobaltkomplexes ist das Maximum der Energieab-tastung entlang des Winkels β (Abb. 3.5).

Tabelle 3.7: Vergleich von Experiment und Theorie. Die relativen Energien sind in kcal/mol gegeben.

Methode	Basis	Spin S	
		0 ^a [Hartree]	1 ^b [kcal/mol]
BP86 ^c	split2	-647.33142	-5.76
B3LYP ^d	Basis ^e	0	-6.2

^a Absolutwert der Energie.

^b Energie relativ zu $S = 0$.

^c Eigene Ergebnisse.

^d Daten aus Ref. [167].

^e Rh: LANL2DZ + [1f]; C bzw. P: 6-31G*; H: 6-31G* + [1p]

Tabelle 3.8: Vergleich der Singulett-Triplett-Energien für $\text{CpRh}(\text{PH}_3)$.

wird die Reaktionskoordinate außerdem mit den Massen m der sich bewegenden Atome gewichtet ($\tilde{x} = mx$). Die kinetische Energie lautet daher:

$$\mathcal{T}(\tilde{p}) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{d\tilde{x}^2}. \quad (3.16)$$

Mit B3LYP/SDD und BP86/split2 ergeben sich auf diese Weise die Reaktionspfadpotentiale in Abb. 3.6. Mit IRC überprüft man zusätzlich, ob die Übergangspunkte tatsächlich die Minima der Potentialfläche verbinden. Da für den Cobaltkomplex mit B3LYP/SDD kein TS2 gefunden wurde, gibt es für Cobalt nur ein Reaktionspfadpotential. Die Abbildung zeigt, dass beide Komplexe einen *späten* Übergangszustand TS2 zwischen der agostischen und der Ethylstruktur haben. Die zugehörige Barriere ist relativ breit und hoch. Die Barriere des TS1 zwischen der Ethylen- und der agostischen Struktur hingegen ist schmaler und niedriger. Beim Cobaltkomplex ist sie mit weniger als 0.4 kcal/mol sogar kaum sichtbar.

Der IRC-Algorithmus folgt dem Reaktionspfad nur bis in die Minima. Damit sich das Wellenpaket auch jenseits der Ethylen- und Ethylstruktur realistisch verhält, muss der Pfad auch in dieser Zone sinnvoll abgeschlossen werden. Jenseits des Ethylminimums wird dieser durch eine reelle Funktion harmonisch fortgesetzt:

$$\mathcal{V}(x) = \mu(x - x_1)^2, \quad (3.17)$$

wobei $\mu = 10^{-7}$ (kcal/mol) $(m_e^{1/2} a_0)^{-2}$ eine Kraftkonstante ist. Die Position des Ethylminimums wird mit x_1 bezeichnet. Diese Fortsetzung reflektiert das Wellenpaket von der Ethylstruktur wieder weich in Richtung agostisches Minimum (β -Wasserstoffeliminierung).

Erreicht das Paket hingegen den linken Gitterrand, simuliert ein komplexes Potential (CAP) die Ablösung von Ethylen vom Rest des Moleküls. Der Imaginärteil genügt Glg. (2.35). Ebenso wie die harmonische Fortsetzung verhindert das CAP unphysikalische Reflexionen. Abbildung 3.7 zeigt wie sich Energie und Lebensdauer eines Zustands in Abhängigkeit von der CAP-Stärke verhalten. Ein Wellenpaket wurde dazu auf dem Reaktionspfadpotential B3LYP/SDD des Rhodiumkomplexes propagiert. Die Schrödinger-Gleichung liefert stationäre Lösungen für $\eta = 5 \cdot 10^{-8}$ (kcal/mol) $(m_e^{1/2} a_0)^{-2}$. Dieser Wert ist in Abb. 3.7 mit einer vertikalen Linie eingezeichnet. Für alle anderen Rechnungen in dieser Arbeit sind die Potentialstärken und die Startwerte der CAPs in Tab. 3.2.3 zusammengefasst.

3.2.4 Dreidimensionale Flächen der potentiellen Energie

Abschnitt 3.2 hat gezeigt, dass sich die migratorischen Insertion in guter Näherung durch nur drei Koordinaten darstellen lässt: α , β und R_H . Aus Tab. 3.5 kann man ablesen, welche Intervalle sie überdecken. Daraus ergibt sich ein *ab initio*-Gitter für die Berechnung einer dreidimensionalen Potentialfläche, das alle relevanten Bereiche miteinschließt. Tabelle 3.10 spezifiziert diese Gitter für den Rhodium- und den Cobaltkomplex.

Laut dieser Tabelle sollten sie $7 \times 9 \times 21 = 1\,323$ Punkte umfassen. Da viele Punkte im Bereich von TS2 angesichts verzerrter Geometrien nicht konvergieren, wird in der

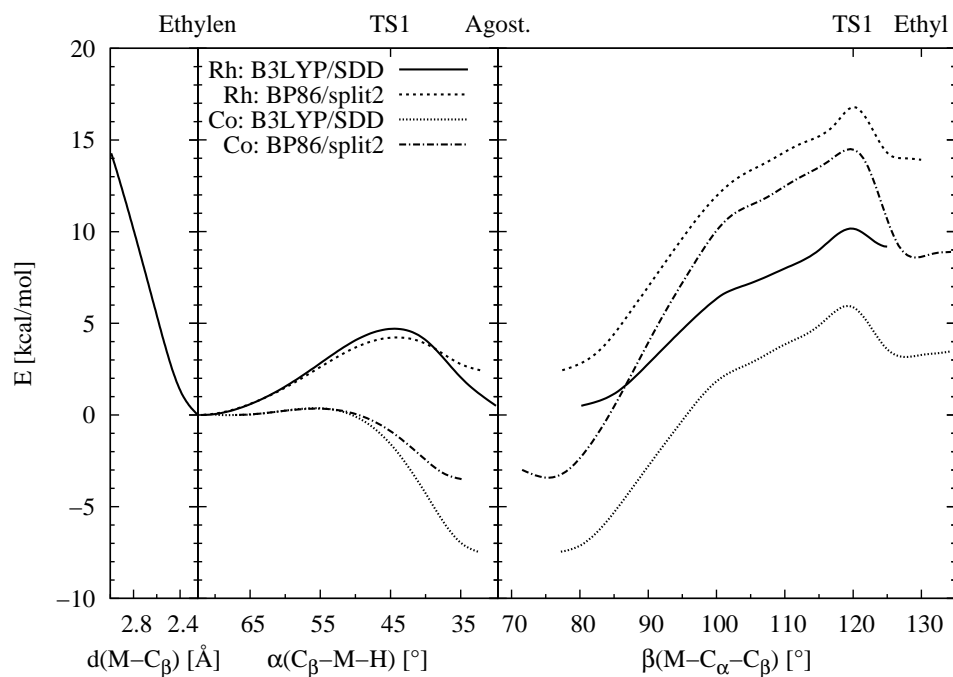


Abbildung 3.5: Energieabstufung von $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ entlang der Reaktionskoordinaten α und β .

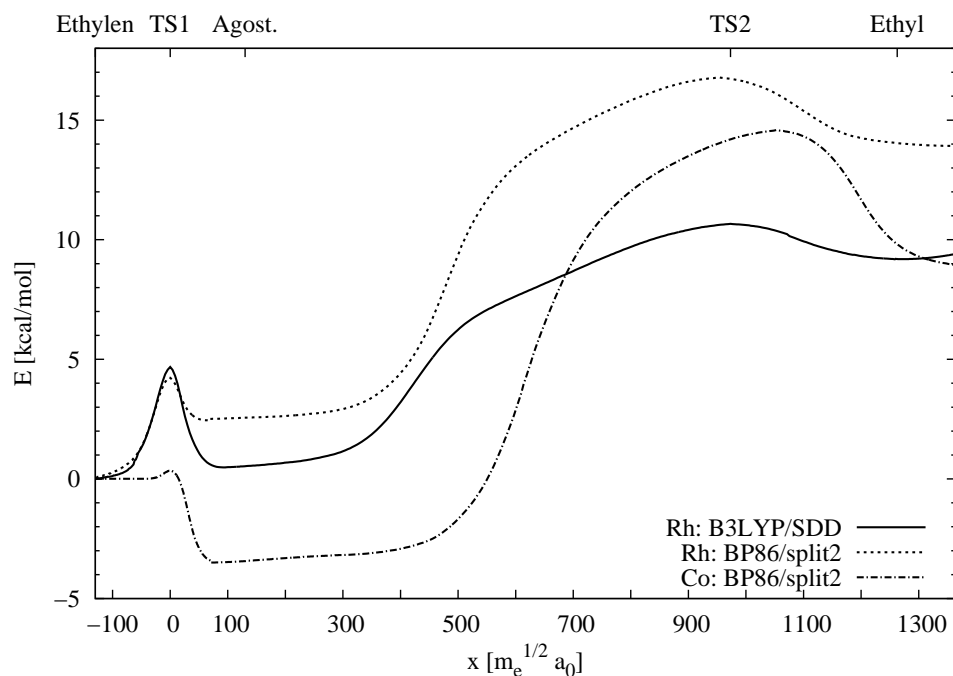


Abbildung 3.6: Eindimensionale Reaktionspfadpotentiale von $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$. Energie E in Abhängigkeit von der massegewichteten intrinsischen Reaktionskoordinate x .

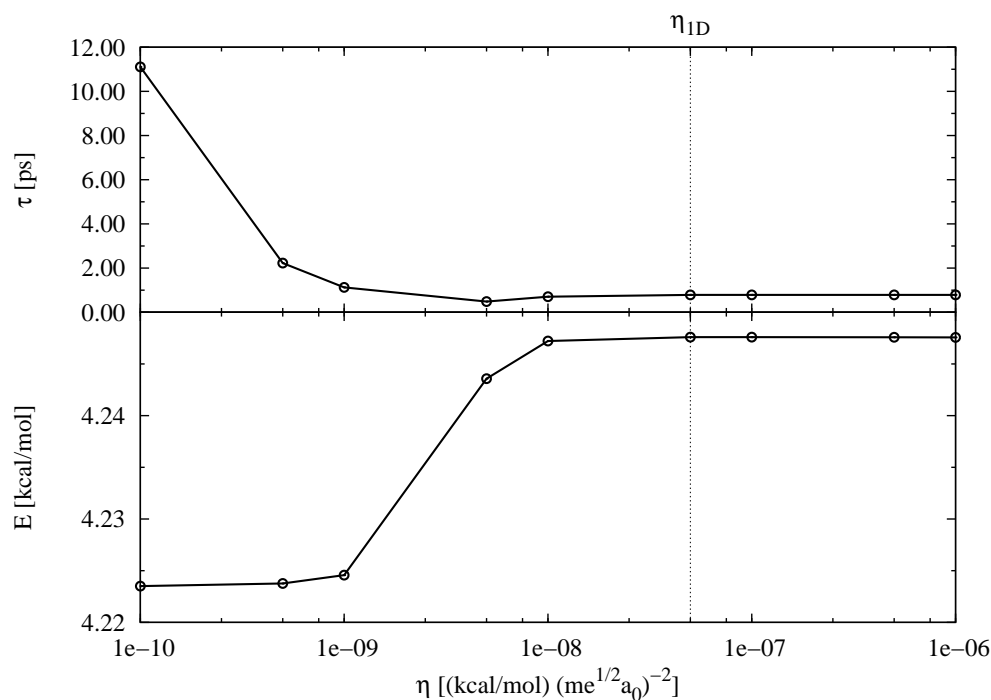


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Energie E und der Lebensdauer τ eines Zustands von der CAP-Stärke η . B3LYP/SDD-Reaktionspfadpotential von $[\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$. Die CAP-Stärke η ist logarithmisch aufgetragen.

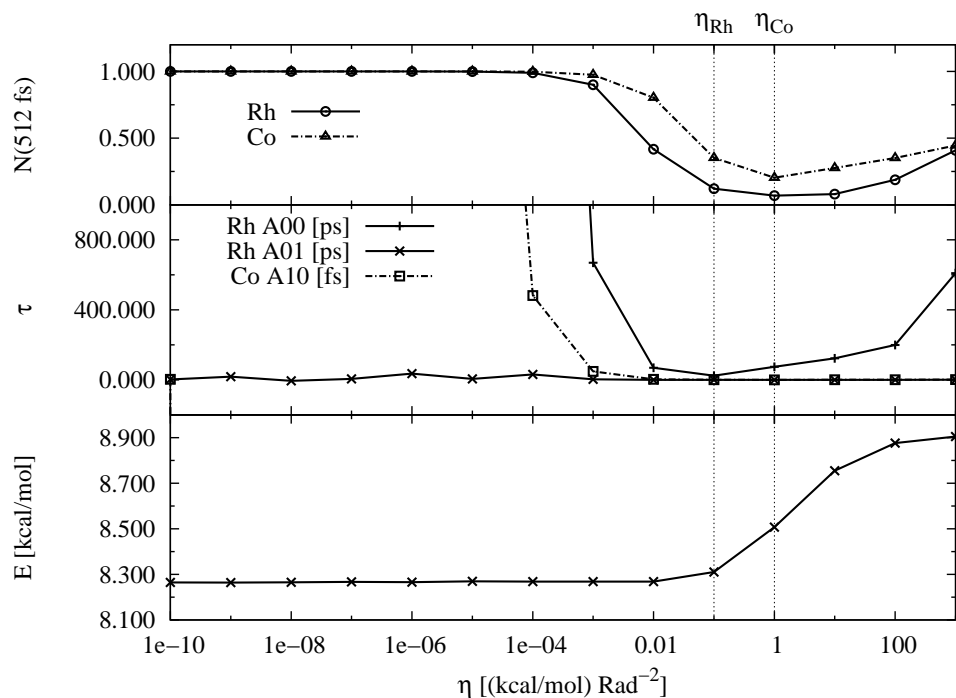


Abbildung 3.8: Zeitabhängige Normen N (nach 512 fs), Lebensdauern τ und Eigenenergien E einiger Zustände in Abhängigkeit von der CAP-Stärke η . 2D-Rechnung mit dem BP86/split2-Potential für $[\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$. Die CAP-Stärke η ist logarithmisch aufgetragen.

		Methode	Basis	Rh	Co	Einheit
η	1D	B3LYP	SDD	5.0		$[\cdot 10^{-8} \text{ (kcal/mol) (m}_e^{1/2} \text{a}_0)^{-2}]$
		BP86	split2	5.0	5.0	
	2D/3D 2D-Modell	BP86	split2	0.1 1.0	1.0 1.0	$[\cdot 10^{-5} \text{ (kcal/mol) Rad}^{-2}]$
x_0	1D	B3LYP	SDD	-131.9		$[\text{m}_e^{1/2} \text{a}_0]$
		BP86	split2	-128.4	-36.8	
θ_0	2D/3D	BP86	split2	91.67°	91.67°	
	2D-Modell			93°	110°	

Tabelle 3.9: Parameter der komplex absorbierenden Potentiale. Die Potentialstärke ist mit η bezeichnet, die Startwerte der Potentiale mit x_0 bzw. θ_0 .

		Min.	Max.	Δ	r	N
α	[°]	15.0	75.0	10.0	10	7
β	[°]	50.0	130.0	10.0	10	9
R_H	[Å]	1.5	3.5	0.05	0.2	21

Tabelle 3.10: Geplantes *ab initio*-Gitter für die Potentialflächen. Schrittweite: Δ , Reichweite der Fitfunktion: r , Anzahl Gitterpunkte: N , Gesamtzahl: 1 323 Punkte.

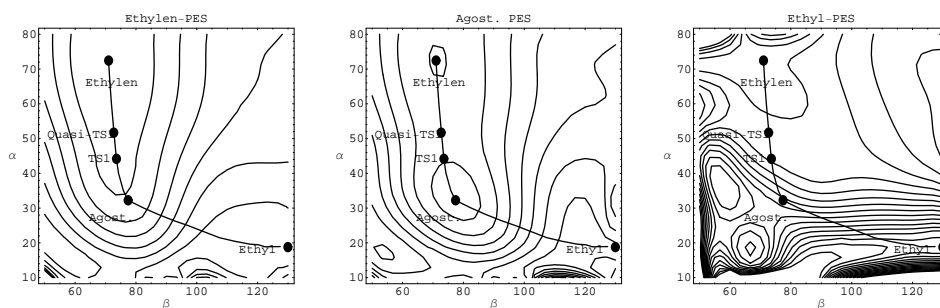
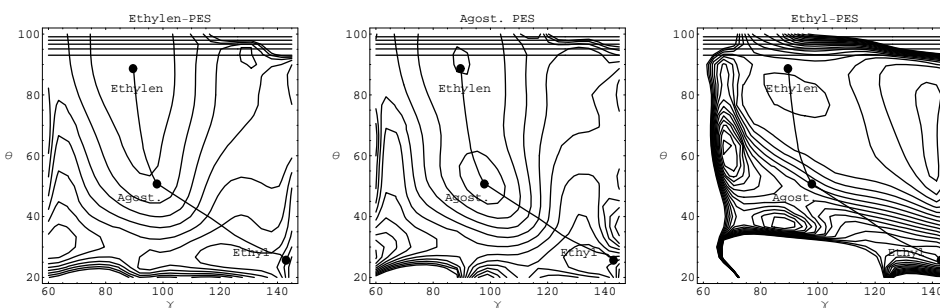
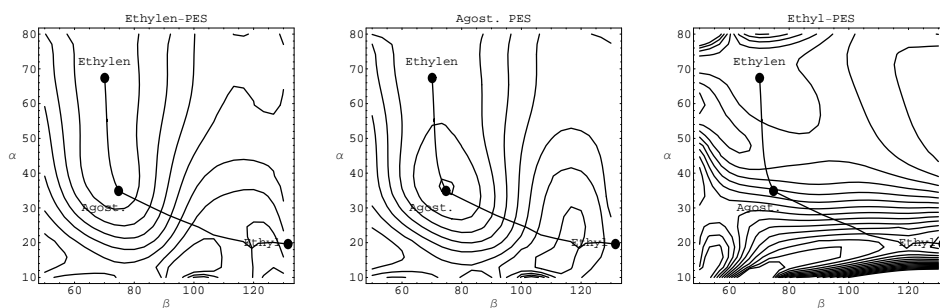
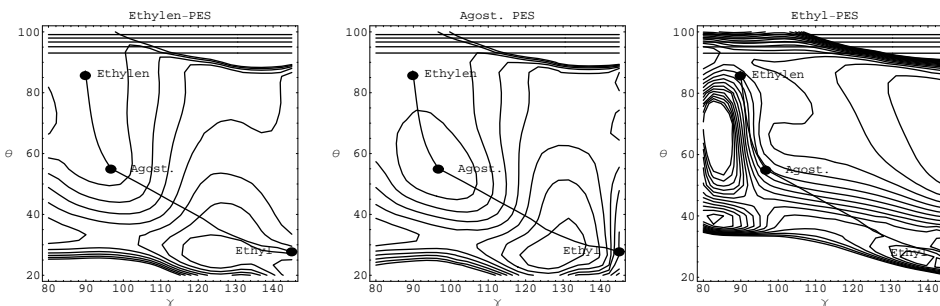
M	Rh	Co
N	2669	1721

Tabelle 3.11: Tatsächlich berechnete *ab initio*-Punktzahl N .

Umgebung von TS1 zum Ausgleich das Gitter dichter gewählt. Die Gesamtzahlen der so berechneten *ab initio*-Punkte sind in Tab. 3.11 aufgeführt. Die Potentialflächen wurden anschließend noch inter- und extrapoliert. Der benutzte Algorithmus erzeugt eine flexible Fitfunktion, die an *jeder* beliebigen Koordinate ausgewertet werden kann [170]. Dazu muss jedoch die Reichweite einer lokalen Polynomfunktion und deren Ordnung für jede Dimension getrennt angegeben werden. Ist die Reichweite klein, interpoliert die Funktion, ist sie groß, verhält sie sich wie ein *Kleinste Quadrate-Polynomfit*. Die benutzten Reichweiten r sind in Tab. 3.10 angegeben. Die Polynomordnung wurde für alle Dimensionen gleich fünf gesetzt. Die Parameter sind so optimiert, dass die resultierenden Potentialflächen möglichst glatt und Energieabweichungen von den abgetasteten Reaktionspfaden möglichst klein sind. Für R_H ist das *ab initio*-Gitter mit $\Delta R_H = 0.05 \text{ \AA}$ bereits sehr dicht, sodass eine Interpolation ausreicht. Die Reichweite beträgt für R_H daher nur 0.2 \AA . Die Winkel θ und γ hingegen werden im Abstand von 10° verändert und es muss mit einer Reichweite von 10° stärker an ein Polynom gefittet werden.

Abbildung 3.9 zeigt die geglättete Potentialfläche des Rhodium-, Abb. 3.10 die des Cobaltkomplexes. Die Abbildungen bestehen aus jeweils zwei Teilen: Die oberen Hälften (a) zeigen die Potentialflächen in inneren Koordinaten, die unteren (b) zeigen sie hingegen in Jacobi-Koordinaten. Die Flächen in Jacobi-Koordinaten stehen für die Dynamikrechnungen zur Verfügung (Abschnitt 2.1). In beiden Koordinatensystemen sind von links nach rechts drei verschiedene 2D-Schnitte durch die 3D-Fläche gezeigt. Gemäß Tab. 3.5 ist R_H jeweils auf den Wert der voll-optimierten Ethylen-, agostischen und der Ethylstruktur gesetzt. Die schwarzen Kreise entsprechen den stationären Punkten, die durch den Reaktionspfad verbunden sind. Dieser ist als gebogene Kurve von links oben nach rechts unten zu erkennen. Bei dem Schnitt durch die Potentialfläche, dessen R_H der Ethylenstruktur entspricht (im Folgenden *Ethylen-PES* genannt), liegt das Minimum an den Koordinaten der Ethylenstruktur, bei der agostischen PES an den Koordinaten der agostischen Struktur und bei der Ethyl-PES an den Koordinaten der Ethylstruktur. Erhöht man R_H von 1.5 auf 3.5 \AA , wandert das Minimum den Reaktionspfad von einem stationären Punkt zum nächsten entlang. Dabei wird der volle Winkelbereich des Gitters überstrichen. Der Reaktionspfad bildet folglich eine Rinne mit Minima an den stationären Punkten. Der *lokale* Übergangszustand TS1 der agostischen PES wird im Folgenden *Quasi-TS1* genannt. Seine Koordinaten stimmen nicht genau mit denen des voll-optimierten TS1 überein. Der lokale Übergangszustand der TS1-PES ist dagegen mit dem voll-optimierten TS1 identisch. Im Vergleich zu den *ab initio*-Gittern sind die Flächen bezüglich α an den Rändern um 5° extrapoliert, um zu harte Reflexionen des Wellenpakets zu verhindern.

Die Potentialflächen in inneren (a) und Jacobi-Koordinaten (b) sind ähnlich. Da in der Umgebung der agostischen und der Ethylenstruktur die meisten konvergierten *ab initio*-Punkte liegen, die die Grundlage des Fits bilden, ist die Ähnlichkeit hier am größten. In Tab. 3.5 sind die Energien der voll-optimierten stationären Punkte den gefitteten Energien gegenübergestellt. Man erkennt, dass die Qualität der Potentialfläche für kleine R_H gut ist. Da demgegenüber die Dichte der konvergierten *ab initio*-Punkte für große R_H abnimmt, sinkt die Güte, wenn R_H steigt. Die mehrdimensionalen Dynamik-

3.2. Der Komplex $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (a) Innere Koordinaten α und β in Grad.(b) Jacobi-Koordinaten θ und γ in Grad. Horizontalen Linien: CAP.**Abbildung 3.9:** 3D-Potentialfläche des Rhodiumkomplexes in Schnitten für bestimmte R_{H} -Werte aus Tab. 3.5.(a) Innere Koordinaten α und β in Grad.(b) Jacobi-Koordinaten θ und γ in Grad. Horizontalen Linien: CAP.**Abbildung 3.10:** 3D-Potentialfläche des Cobaltkomplexes in Schnitten für bestimmte R_{H} -Werte aus Tab. 3.5.

rechnungen beschränken sich daher auf Startwellenpakete in der Nähe von TS1. Der Fit führt außerdem zu einer kleinen Koordinatenverschiebung der stationären Punkte. Diese ist jedoch nicht maßgeblich: Erstens können nämlich die lokalen stationären Punkte in zweidimensionalen Schnitten leicht mit dem Auge erkannt werden und zweitens sind die Startwellenpakete breit genug, um die Barriere von TS1 zu überdecken.

Wie bei den eindimensionalen Reaktionspfadpotentialen wird auch bei den mehrdimensionalen Flächen ein Imaginärteil (CAP) addiert, der Glg. (2.35) genügt. In Abb. 3.8 sind Eigenenergien, Lebensdauern und zeitabhängige Normen in Abhängigkeit von der Potentialstärke aufgetragen. Dazu wurde ein Wellenpaket 512 fs propagiert. Um stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu erhalten, müssen für den Rhodium- und für den Cobaltkomplex unterschiedliche CAP-Stärken gewählt werden. So liegt der stationäre Bereich beim Rhodiumkomplex bei $0.1 \text{ (kcal/mol) Rad}^{-2}$, beim Cobaltkomplex hingegen zehnmal so hoch. Die Stärken und Startwerte der komplexen Anteile sind in Tab. 3.2.3 aufgeführt. In den Abb. 3.9b und 3.10b wird das CAP jenseits der Ethylenstruktur durch horizontale Linien repräsentiert, deren Dichte gem. der quadratischen Form für große θ zunimmt.

3.3 Der Komplex [(PMe₃)₃Co(H)(C₂H₄)]

Im letzten Abschnitt wurde Struktur und Energetik des kationischen Komplexes [CpM(PH₃)H(C₂H₄)]⁺ untersucht. Die Ethylenstruktur ist in den Komplexen mit M = Co, Rh und Ir eindeutig und man findet keine weiteren Ethylenkonformere. Ebenso ist die Existenz einer agostischen Zwischenstufe für alle drei Komplexe nachgewiesen. Gilt dies auch in ähnlichen Übergangsmetallkomplexen?

Abbildung 3.11 zeigt schematisch den neutralen und elektronenreichen Komplex [(PMe₃)₃Co(H)(C₂H₄)]. Idealisiert bildet er eine trigonale Bipyramide, dessen C₃-Symmetrieachse senkrecht durch das Cobaltatom verläuft. In der linken Abbildung liegt das Wasserstoffatom am oberen Ende dieser Achse (H axial bzw. apikal). Ethylen liegt hingegen basal in der Äquatorebene. Diese Anordnung der Liganden wurde in experimentellen Arbeiten vorgeschlagen, kann jedoch nicht eindeutig aus NMR-Spektren geschlossen werden [171, 172].

Im Tetraeder [CpM(PH₃)H(C₂H₄)]⁺ sind alle vier Ligandenpositionen gleichwertig. Die trigonale Bipyramide [(PMe₃)₃Co(H)(C₂H₄)] hingegen erlaubt zwei verschiedenen Positionen: axial und äquatorial. Abbildung 3.11 zeigt z. B. rechts eine andere Anordnung der Liganden. Das Wasserstoffatom liegt nun wie Ethylen in der Äquatorebene (H äquatorial bzw. basal). Experimentell kann die Aktivierungsenergie zwischen den Isomeren in der Abbildung auf etwa 11 kcal/mol geschätzt werden [173]. Weitere Isomere sind denkbar, bei denen das Wasserstoffatom beispielsweise basal und Ethylen apikal liegt. In einer anderen Variante liegen beide apikal und stehen trans zueinander. Diese beiden Strukturen konnten jedoch mit B3LYP/SDD nicht optimiert werden.

Neben der Umlagerung der Liganden kann Ethylen auch rotieren, was in Abb. 3.11 links angedeutet wird. Die Aktivierungsenergie der Rotation liegt bei mindestens 1 kcal/mol [174]. Der dritte mögliche Prozess ist die migratorische Insertion, die Gegenstand

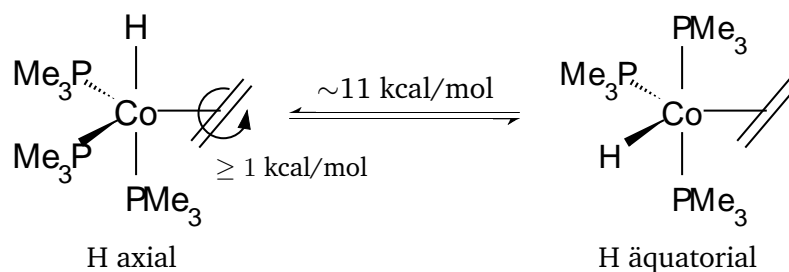


Abbildung 3.11: Mögliche Strukturisomere von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Links steht H axial zur C_3 -Achse der trigonalen Bipyramide, rechts steht es äquatorial zu dieser Achse.

H	Koordinate		Ethylen	TS1	Agost.	TS2	Ethyl
axial	R_{H}	[Å]	1.49	1.52	1.92	2.23	2.97
	$d(\text{Co}-\text{C}_\alpha)$	[Å]	2.01	2.01	1.97	1.98	1.99
	$d(\text{C}_\beta-\text{H})$	[Å]	2.40	1.53	1.14	1.12	1.10
	R_{CC}	[Å]	1.45	1.47	1.54	1.55	1.56
	$\alpha(\text{C}_\beta-\text{Co}-\text{H})$	[°]	85	47	29	26	22
	$\beta(\text{Co}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$	[°]	69	72	84	91	107
äquatorial	R_{H}	[Å]	1.55	1.51	—	—	3.23
	$d(\text{Co}-\text{C}_\alpha)$	[Å]	2.05	2.08			1.98
	$d(\text{C}_\beta-\text{H})$	[Å]	3.15	1.65			1.10
	R_{CC}	[Å]	1.45	1.43			1.55
	$\alpha(\text{C}_\beta-\text{Co}-\text{H})$	[°]	123	51			20
	$\beta(\text{Co}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$	[°]	69	72			117

Tabelle 3.12: Geometrien der stationären Punkte von $(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ aus einer B3LYP/SDD-Rechnung.

H	Ethylen	TS1	Agost.	TS2	Ethyl
axial	0	19.74	9.68	10.08	8.74
äquatorial	3.60	21.62	—	—	15.11

Tabelle 3.13: Energien (in kcal/mol) der stationären Punkte von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ aus einer B3LYP/SDD-Rechnung.

dieser Arbeit ist. Die drei Prozesse laufen nicht streng getrennt voneinander ab, sondern auch gleichzeitig. Deuterierungsexperimente weisen darauf hin, dass die migratorische Insertion mit einer Ethylenrotation verknüpft sein kann [175]. Dieser experimentelle Befund wird durch die theoretisch gewonnenen Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts gestützt: Da sich das Kohlenstoffrückgrat von Ethylen bei der Insertion dreht, liegen die vier aktiven Zentren der migratorischen Insertion M , C_α , C_β und H_{migr} nur näherungsweise in einer Ebene.

3.3.1 Strukturparameter der stationären Punkte

Unter den möglichen Ethylenkonformeren konnten nur die in Abb. 3.11 skizzierten Komplexe mit B3LYP/SDD optimiert werden. Deren geometrische Schlüsselparameter sind in Tab. 3.12 aufgeführt [174]. Durch die Anlagerung von Ethylen und die weite räumliche Ausdehnung der Liganden, kommt es zu drei merklichen Abweichungen von der idealisierten bipyramidalen Struktur:

- Die gedachte Achse senkrecht zur Pyramidenbasis ist beim Cobaltatom leicht geknickt.
- Die Pyramidenbasis ist nur näherungsweise eine Ebene.
- Der Bindungswinkel zwischen dem Cobaltatom und je zwei Liganden in der Ebene beträgt nur etwa 120° .

Die Energiebetrachtung der stationären Punkte im nächsten Abschnitt zeigt folgendes: Die Ethylenstruktur des Komplexes mit axialem Wasserstoffatom ist das globale Minimum der Potentialfläche. Die Ethylenstruktur des Komplexes mit äquatorialem Wasserstoffatom liegt demgegenüber 3.6 kcal/mol höher. Die migratorische Insertion des Wasserstoffatoms endet bei beiden Ausgangspunkten in strukturell sehr ähnlichen Ethylkomplexen. Analog zu $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ gibt es auch bei $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ die zwei beherrschende Reaktionskoordinaten α und β . Bei $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ gibt es jedoch *zwei* grundlegend verschiedene Reaktionskanäle, die von der Ethylen- zur Ethylstruktur führen. Beginnt die Insertion nämlich mit einem äquatorialen Wasserstoffatom führt sie von der Ethylenstruktur *direkt* zur Ethylstruktur. Beginnt sie hingegen mit einem axialen Wasserstoffatom führt sie über eine agostische Zwischenstufe dorthin.

Bei beiden Konformeren nimmt der Winkel α bei der Insertion von 85° auf 22° bzw. von 123° auf 20° ab (Tab. 3.12). Der Winkel β steigt indessen von 69° auf 107° bzw. von 69° auf 117° . Gleichzeitig steigt der Abstand R_{H} des Wasserstoffatoms von Cobalt. In der Ethylenstruktur ist das Wasserstoffatom stark an das Cobaltatom gebunden (1.49 \AA bzw. 1.55 \AA). Am Ende der Insertion, in der Ethylstruktur, ist R_{H} im Vergleich zum Beginn groß (2.97 \AA bzw. 3.23 \AA). Eine andere wichtige Bindungslänge ist der Abstand $d(\text{C}_\beta\text{-H})$. Dieser ist in der Ethylenstruktur relativ groß (2.40 \AA bzw. 3.15 \AA). Er sinkt jedoch dann auf eine typische Länge von 1.10 \AA in der Ethylstruktur. Die berechneten Cobalt-Kohlenstoffabstände $d(\text{Co-C}_\alpha)$ betragen $2.01\text{--}1.99 \text{ \AA}$ bzw. $2.05\text{--}1.98 \text{ \AA}$. Ein Vergleich mit 20 Ethylen- und Ethylstrukturen aus einer kristallographischen Datenbank zeigt, dass

diese Werte gut mit Experimenten übereinstimmen [161]. Die Bindungslänge $d(\text{Co}-\text{C}_\alpha)$ ändert sich offenbar kaum, wenn sich die π -Bindung in eine σ -Bindung umwandelt.

Auch der C-C-Abstand R_{CC} in den beiden Ethylenstrukturen stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 1.43 Å in dem vergleichbaren Komplex $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{Ph})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ überein [175]. Da es eine starke π -Rückbindung des elektronenreichen Cobaltatoms gibt, weicht R_{CC} jedoch vom Mittelwert 1.39 Å einiger anderer kristallographisch erfasster Cobaltkomplexe ab [161]. Vom kationischen Cobaltkomplex $[\text{CpCo}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ weicht er um 0.05 Å nach oben ab. Die π -Rückbindung verursacht außerdem eine merkliche Drehung der C-C-Bindung von 21° aus der Ebene H-Co-C $_\alpha$. Im Komplex $[\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ beträgt dieser Winkel dagegen nur 13°. Die C-C-Wechselwirkung steigt während der Insertion und die Bindungslänge R_{CC} sinkt dadurch auf einen typischen Wert für eine Einfachbindung von 1.56 Å bzw. 1.55 Å in der Ethylstruktur.

Beginnt die Insertion vom Komplex mit axialem Wasserstoffatom, findet man zwischen der Ethylen- und der Ethylstruktur eine Zwischenstufe mit den typischen Merkmalen einer agostischen Wechselwirkung [31, 176]. Diese agostische Struktur hat einen spitzen Winkel $\beta = 84^\circ$, einen großen Abstand $R_{\text{CC}} = 1.54 \text{ \AA}$ und einen kleinen Torsionswinkel $\phi'(\text{Co}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}) = 35^\circ$.

3.3.2 Energien der stationären Punkte und Reaktionspfadpotentiale

Tabelle 3.13 und Abb. 3.12 zeigen die Energien der stationären Punkte. Der Unterschied von 1.9 kcal/mol zwischen den beiden Übergangszuständen TS1 ist verglichen mit dem Unterschied von 6.4 kcal/mol zwischen den Ethylstrukturen eher klein. Die jeweiligen Energiebarrieren zwischen der Ethylenstruktur und TS1 sind in beiden Fällen ähnlich (19.7 kcal/mol bzw. 18.0 kcal/mol). Ein agostisches Energieminimum findet man nur dann, wenn die Insertion mit einem axialem Wasserstoffatom beginnt. Das agostische Minimum liegt nur etwa 1 kcal/mol über der zugehörigen Ethylstruktur. Dies steht im Gegensatz zu $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ und den Ref. [43, 44], wo das agostische Minimum stets deutlich *unter* der Ethylstruktur liegt. Die Energiebarriere zwischen dem agostischen Minimum und dem Ethylminimum ist mit 0.4 kcal/mol nur sehr gering.

Analog zum kationischen Komplex $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ wird in Abb. 3.13 die Potentialfläche von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ entlang der dominanten Reaktionskoordinaten α und β abgetastet. In beiden Fällen findet man ein deutliches spätes Maximum an TS1. Für das axiale Wasserstoffatom führt die Abtastung von der Ethylen- zur agostischen Struktur, während sie für das äquatoriale Wasserstoffatom direkt zur Ethylstruktur führt. Der TS2 ist hingegen sehr flach und hat keine markante Form. Die Isomerisierung von der agostischen Struktur zur Ethylstruktur ist daher sehr einfach und kostet wenig Energie, jene von der Ethylen- zur agostischen Struktur ist dagegen relativ aufwendig.

Wie genau sind die berechneten Energiebarrieren im Vergleich zum Experiment? Die Barrierenhöhen für die Insertion betragen 19.7 kcal/mol und 18.0 kcal/mol. In einem Magnetisierungstransfer-Experiment misst man einen gemittelten Wert von 16.4 kcal/mol [174]. Theorie und Experiment stimmen somit gut überein. Betrachtet man den umgekehrten Prozess, die β -Wasserstoffeliminierung, berechnet man bezüglich der Ethylstruktur Energiebarrieren von 11.0 kcal/mol und 6.5 kcal/mol. Diese Werte sind für $[(\text{P}$

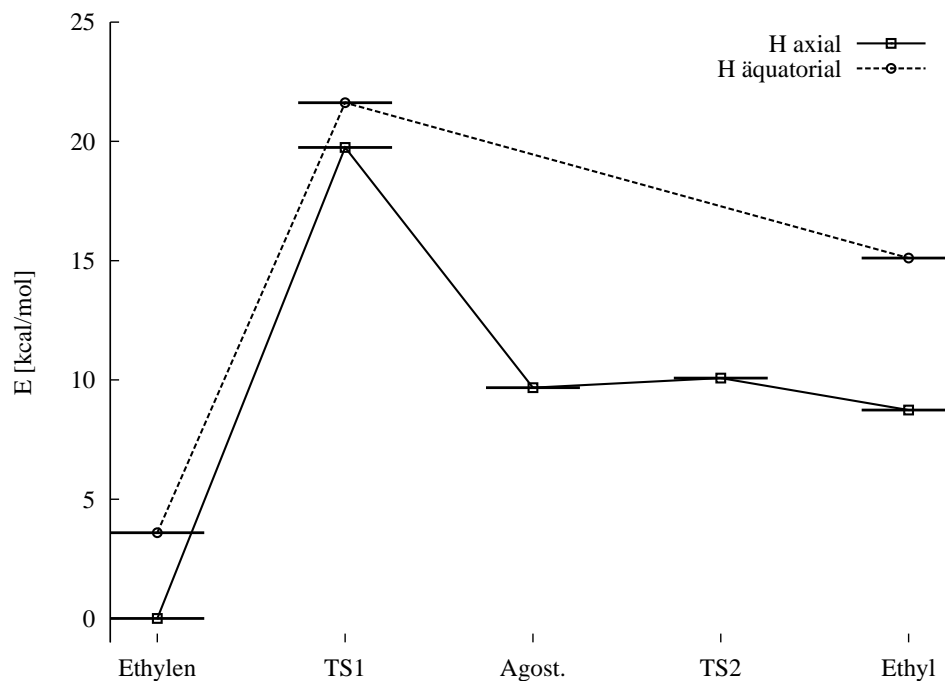


Abbildung 3.12: Energieniveauschema der stationären Punkte von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

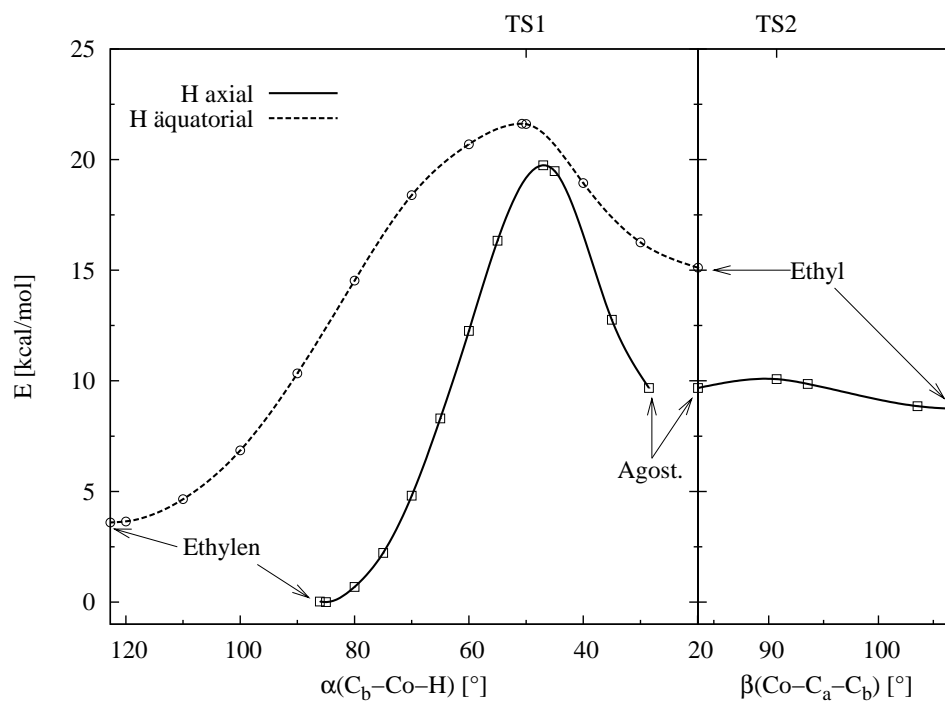


Abbildung 3.13: Energieabtastung von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ entlang der Reaktionskoordinaten α und β .

$(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ experimentell nicht zugänglich [174], passen aber gut zu ähnlichen späten Übergangsmetallkomplexen [177–179].

Vereinfachte Rechnungen, in denen PMe_3 durch PH_3 ersetzt wurde, konvergierten mit B3LYP/SDD nicht. Die Phosphinliganden spielen daher eine differenzierte und wichtige Rolle bei der Stabilisierung des Molekülskeletts. Die Potentialfläche von $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ besitzt mindestens fünf Minima und drei Übergangszustände. Sie hat damit im Vergleich zu $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ eine kompliziertere Gestalt. Das Molekül $[(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ hat außerdem verglichen mit $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ 47 statt 22 Atome, was *ab initio*-Rechnungen wesentlich aufwendiger gestaltet. Die nachfolgenden quantendynamischen Rechnungen beschränken sich daher auf Wellenpaketpropagationen mit der Potentialfläche des kationischen Komplexes $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ mit $\text{M} = \text{Rh}$ bzw. Co .

Kapitel 4

Simulation der Kerndynamik

Die größte Deutlichkeit war für mich immer die größte Schönheit.

— G. E. LESSING [118]

4.1 Eindimensionale Reaktionspfadrechnungen

In diesem Kapitel wird die β -Wasserstoffeliminierung quantendynamisch untersucht. Dazu wird ein Wellenpaket gem. der Schrödinger-Gleichung zeitentwickelt. Erscheinungen der Quantenphysik, wie Tunneleffekt, Interferenz und Kohärenz, werden auf diese Weise berücksichtigt. Zunächst wird die Isomerisierung der Komplexe $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ mit eindimensionalen Reaktionspfadpotentialen simuliert [160]. Für den Rhodiumkomplex ($M = \text{Rh}$) werden die in Kap. 3 vorgestellten Potentialvarianten B3LYP/SDD und BP86/split2 zugrunde gelegt, während für den Cobaltkomplex ($M = \text{Co}$) nur das BP86/split2-Potential zur Verfügung steht. Auf diese Weise wird ein Experiment aus der *Femtosekunden-Spektroskopie* simuliert: Ein geeigneter Laserpuls regt den Komplex an und befördert ihn dadurch in einen Übergangszustand (TS1 bzw. TS1) [23–25, 47–49]. Von dort aus beginnt eine Nicht-Gleichgewichtsbewegung des Moleküls, die durch die Propagation eines Wellenpakets dargestellt wird. Eine andere Interpretation der Simulation lehnt sich an die *Spektroskopie des Übergangszustands* an, bei der der Komplex ionisiert und so von einem Minimum der neutralen Potentialfläche auf einen Übergangspunkt der kationischen Fläche gehoben wird (Abb. 1.5) [52–55]. Von dort aus setzt wiederum ein Nicht-Gleichgewichtsprozess ein.

4.1.1 Zeitabhängige Wellenfunktion

Die Abb. 4.1 und 4.2 zeigen, wie sich Startwellenpakete von TS1 und TS2 aus in verschiedenen Potentialen entwickeln (Abschnitt 2.2). So betrachtet man bei Rhodium B3LYP/SDD (a) und BP86/split2 (b), bei Cobalt indessen nur BP86/split2 (c). Die linke Spalte zeigt als fette Linie das Potential im relevanten Bereich. Darin ist ein gaussförmiges Startwellenpaket an einem Übergangspunkt lokalisiert (dünne Linie). Das in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte komplex absorbierende Potential (CAP) ist, wenn im gezeigten

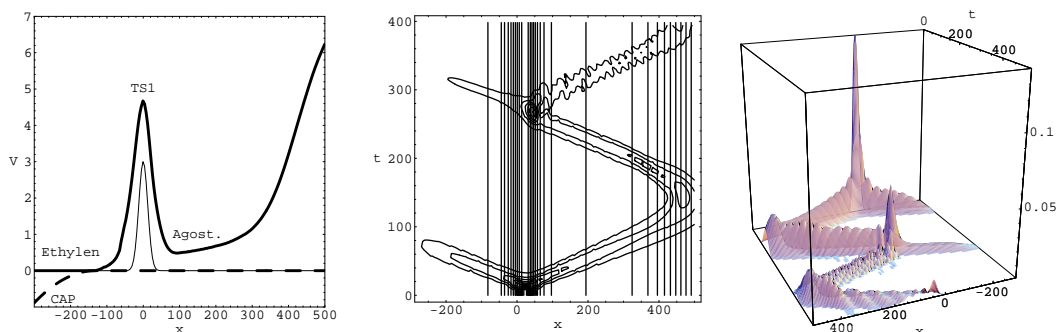
Ausschnitt vorhanden, als gestrichelte Linie aufgetragen. Die mittlere Spalte zeigt das Potential und die Entwicklung des Wellenpakets. Dieses bewegt sich auf der Zeitachse von unten nach oben. Das Potential ist dabei im selben Bereich wie links aufgetragen: je dichter die Konturlinien sind, umso steiler ist das Potential. Die rechte Spalte zeigt die Entwicklung des Wellenpakets in einer dreidimensionalen Darstellung. Im Gegensatz zur mittleren Spalte geht die Zeitachse nun von hinten nach vorne. Horizontal ist die Reaktionskoordinate x , vertikal das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$ aufgetragen. Bestimmte Höhenstufen des Pakets rechts entsprechen gewissen Konturlinien in der Mitte.

Wird das Potential in der Umgebung eines Übergangspunkts invertiert, erhält man näherungsweise ein harmonisches Potential. Die Startwellenpakete entsprechen etwa dessen Grundzustandseigenfunktionen. In Tab. 4.1 sind die resultierenden Breiten Δ der Startwellenpakete *aller* dynamischen Rechnungen angegeben. Die Propagationsgitter sind in Tab. 4.2 spezifiziert. Die Anzahl der Gitterpunkte N wurde optimiert, sodass die Lösung der Schrödinger-Gleichung von N unabhängig ist (Anhang A.2).

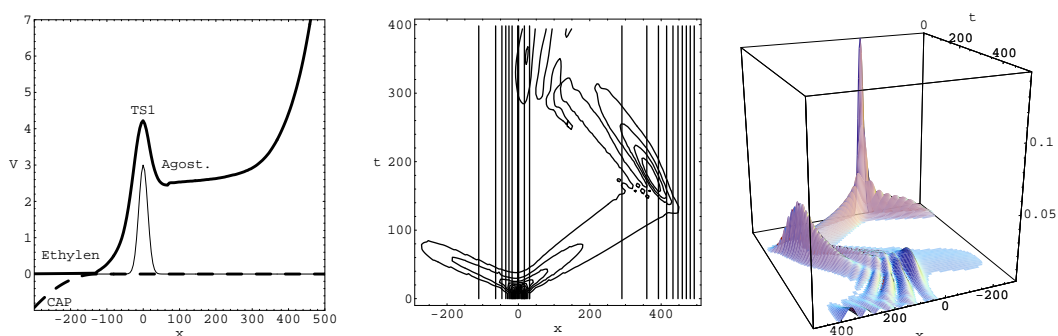
Wie entwickeln sich Wellenpakete vom ersten Übergangspunkt aus? Um diese Frage zu beantworten, wird zunächst die mittlere Spalte in Abb. 4.1 betrachtet. Das Paket verhält sich in allen Potentialen ähnlich: Es spaltet sich am Übergangspunkt in zwei Teile, wobei sich ein Teil nach links zum Ethylenminimum bewegt und dort nach spätestens 100 fs durch das CAP absorbiert ist. Der andere Teil bewegt sich nach rechts zum agostischen Minimum, wandert durch dieses hindurch und wird schließlich an der Barriere des TS2 reflektiert. Das Wellenpaket oszilliert dann im agostischen Minimum und überquert periodisch die Barriere von TS1 zur Ethylenstruktur, wo es wiederum absorbiert wird. In der rechten Spalte der Abbildung nimmt dadurch das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$ stetig ab.

Die Oszillationsperiode T hängt von der Form des Minimums ab. Tabelle 4.3 führt die Perioden für Bewegungen im agostischen und im Ethylminimum auf. Sie ergeben sich aus der Zeitdifferenz zwischen zwei Maxima des Wellenpakets an derselben Stelle und lassen sich z. B. aus der mittleren Spalte der Abb. 4.1 ablesen. Das agostische Minimum des Rhodiumkomplexes im B3LYP/SDD-Potential ist relativ eng, daher oszilliert das Wellenpaket in diesem Minimum mit einer Periode von 260 fs am schnellsten. Die agostischen Minima der BP86/split2-Potentiale sind demgegenüber breiter und ermöglichen größere Perioden von 350 fs beim Rhodium- und 330 fs beim Cobaltkomplex. Da das Paket hauptsächlich zwischen dem agostischen Minimum und dem TS2 konzentriert ist, entspricht die Oszillation einer scherenförmigen Schwingung der Atomkette M-C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$, bei der sich der Winkel β periodisch öffnet und wieder schließt. Das Wellenpaket definiert folglich einen Mischzustand zwischen agostischer und Ethylstruktur.

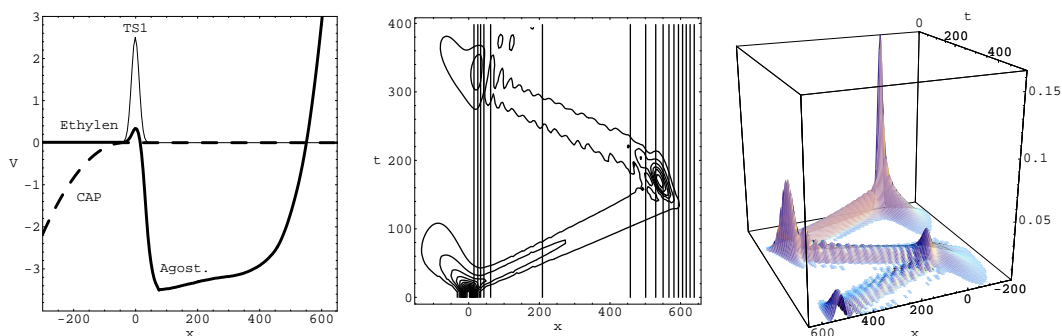
Wie entwickeln sich hingegen Wellenpakete von TS2 aus? Die Antwort auf diese Frage erschließt sich aus der mittleren Spalte von Abb. 4.2. Ähnlich wie beim ersten Übergangspunkt spaltet sich das Paket auf: Ein Teil bewegt sich nach rechts zum Ethylminimum, wird dann vom Potential am Gitterrand reflektiert und oszilliert anschließend um die Ethylgeometrie. Bei jeder Periode überquert das Paket teilweise die Barriere von TS2 nach links zum agostischen Minimum. Der andere Teil bewegt sich direkt dort-



(a) B3LYP/SDD-Potential des Rhodiumkomplexes.

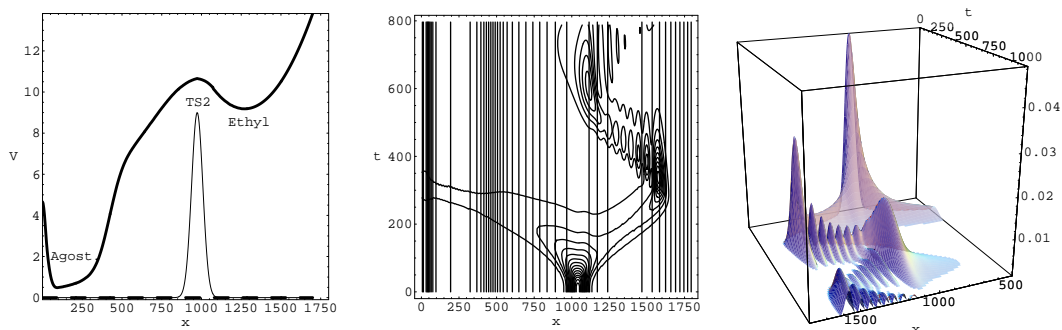


(b) BP86/split2-Potential des Rhodiumkomplexes.

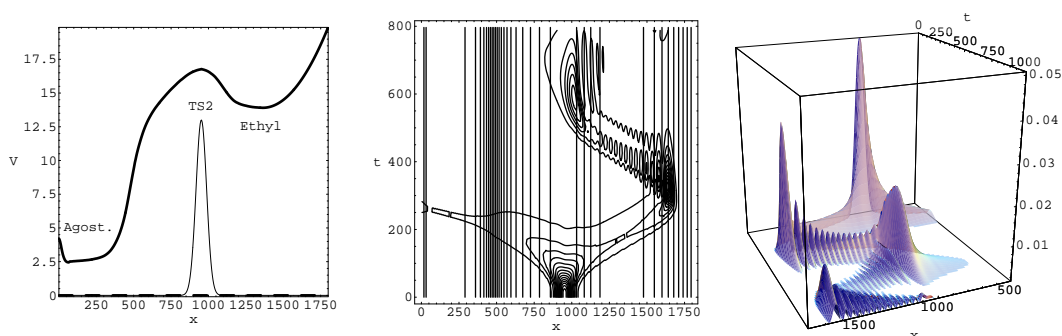


(c) BP86/split2-Potential des Cobaltkomplexes.

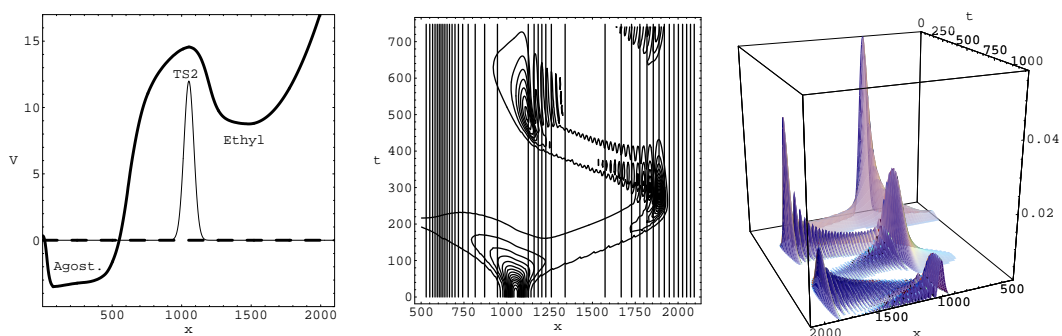
Abbildung 4.1: Zeitentwicklung des 1D-Wellenpakets bei Start an TS1. Links: Startwellenpaket an TS1 im Reaktionspfadpotential, Mitte: zeitabhängige Wellenfunktion im Potential, rechts: Betragsquadrat der zeitabhängigen Wellenfunktion $|\psi|^2$. Die massegewichtete Reaktionskoordinate x ist in $m_e^{1/2} a_0$ gegeben, die Energie V in kcal/mol und die Propagationszeit t in fs.



(a) B3LYP/SDD-Potential des Rhodiumkomplexes.



(b) BP86/split2-Potential des Rhodiumkomplexes.



(c) BP86/split2-Potential des Cobaltkomplexes.

Abbildung 4.2: Zeitentwicklung des 1D-Wellenpakets bei Start an TS2. Links: Startwellenpaket an TS2 im Reaktionspfadpotential, Mitte: zeitabhängige Wellenfunktion im Potential, rechts: Betragsquadrat der zeitabhängigen Wellenfunktion $|\psi|^2$. Die massegewichtete Reaktionskoordinate x ist in $m_e^{1/2} a_0$ gegeben, die Energie V in kcal/mol und die Propagationszeit t in fs.

	1D	2D, 2D-Modell, 3D		
Start	Δx [$m_e^{1/2} a_0$]	$\Delta\theta$	$\Delta\gamma$	ΔR [\AA]
TS1	17.4	4.0°	4.0°	1.15
TS2	50.0		—	

Tabelle 4.1: Breiten Δ der Startwellenpakete für alle Rechnungen.

Potential	M	Methode	Basis	Min.	Max.	Einheit	N		
1D	x	Rh	B3LYP	SDD	−500.0	1699.6	$m_e^{1/2} a_0$	512	
			BP86	split2	−500.0	1799.6			
		Co	BP86	split2	−500.0	2100.0			
2D/3D	θ	Rh	BP86	split2	20.0°	100.0°		64	
					γ	60.0°	145.0°		64
					R_H	1.2	3.5	\AA	128
	θ	Co	BP86	split2	20.0°	100.0°		64	
					γ	80.0°	145.0°		64
					R_H	1.2	3.5	\AA	128
2D-Modell	θ	Rh	BP86	split2	30.0°	110.0°		64	
					γ	70.0°	110.0°		
	θ	Co	BP86	split2	40.0°	130.0°		64	
					γ	70.0°	110.0°		

Tabelle 4.2: Anzahl der Gitterpunkte N und räumliche Ausdehnung der verschiedenen Propagationsgitter.

M	Methode	Basis	T [fs]		τ [fs]	
			Agost.	Ethyl	TS1	TS2
Rh	B3LYP	SDD	260	620	320	950
	BP86	split2	350	590	370	930
Co	BP86	split2	330	500	370	850

Tabelle 4.3: 1D-Oszillationsperioden T im agostischen und Ethylminimum für die verschiedenen Komplexe. Lebensdauern τ von Breitbandanregungen nach TS1 bzw. TS2.

hin, überquert den TS1 und gelangt zum Ethylenminimum, wo die Ablösung von C_2H_4 vom Komplex stattfindet. Die β -Wasserstoffeliminierung ist durch den längeren Reaktionsweg bis zur Ablösung nun vergleichsweise komplizierter; das Wellenpaket definiert einen breiten Mischzustand aus Ethyl-, agostischer und Ethylenstruktur.

Die Ethylminima sind breiter als die agostischen Minima. Daher zeigt Tab. 4.3, dass die Oszillationsperioden im Ethylminimum mehr als 170 fs höher als im agostischen Minimum sind. Da beim Rhodiumkomplex das Ethylminimum zusätzlich weiter geöffnet ist als beim Cobaltkomplex, sind die Perioden bei Rhodium etwa 100 fs höher.

4.1.2 Zeitabhängige Ortsvariable

Oszillationsperioden T lassen sich auch mit dem Ortserwartungswert $\langle x \rangle$ der Wellenfunktion bestimmen (Abb. 4.3). Die horizontalen Geraden repräsentieren die Koordinaten der mit B3LYP/SDD optimierten stationären Punkte. Die untere Kurvengruppe stellt die Schwingung im agostischen Minimum dar, wobei das Wellenpaket vom ersten Übergangspunkt gestartet wurde. Die obere Kurvengruppe repräsentiert demgegenüber die Schwingung im Ethylminimum, wobei das Wellenpaket von TS2 aus gestartet wurde. Die Perioden ergeben sich dann z. B. aus dem Abstand zweier Maxima.

Die untere Kurvengruppe wird zuerst untersucht. Da die Potentiale in der Umgebung des agostischen Minimums nicht harmonisch sind, schwingen die Wellenpakete nur näherungsweise sinusförmig. Beim BP86/split2-Potential des Rhodiumkomplexes beobachtet man eine parabelförmige umhüllende Funktion, die ein Extremum bei etwa 2 500 fs hat. Die Ortsvariablen der unteren Kurvengruppe sind zu größeren x hin verschoben, weil das agostische Minimum links direkt an den TS1 angrenzt und sich rechts ein ebener Bereich öffnet, auf den sich die Wellenfunktion verteilt. Da bei jedem Zuklappen des Winkels β ein Teil des Wellenpakets absorbiert wird, nimmt die Amplitude des Ortserwartungswerts ab.

Startet das Wellenpaket von TS2 aus, fällt der Komplex über eine relativ große Energiedifferenz zu niederenergetischen Strukturen ab. Das Paket ist dabei über einen größeren Bereich verteilt und hat eine kompliziertere Gestalt, als wenn es von TS1 aus startet. Zu Beginn der Propagation ist die Form des Ortserwartungswerts der oberen Kurvengruppe daher stark aperiodisch. Später indessen ist ein Großteil des Wellenpakets absorbiert und die Schwingung stabilisiert sich im Ethylminimum. Durch die harmonische Fortsetzung des Potentials jenseits der Ethylstruktur nimmt der Ortserwartungswert nun ebenfalls die Form einer Sinusfunktion an.

4.1.3 Zeitabhängige Norm des Wellenpakets

Abbildung 4.1 zeigt in der rechten Spalte wie die Norm der Wellenfunktion ψ abnimmt. Integriert man das Betragsquadrat des Wellenpakets $|\psi|^2$ über die Reaktionskoordinate, ergibt sich die zeitabhängige Norm N der Wellenfunktion, die zu Beginn der Rechnungen gleich eins gesetzt ist. Abbildung 4.4 zeigt wie sie stufenförmig abnimmt. Die untere Kurvengruppe zeigt die Entwicklung der Norm mit einem Startwellenpaket an TS1, die obere mit einem Startwellenpaket an TS2. Die Abstände der Stufen sind konstant und

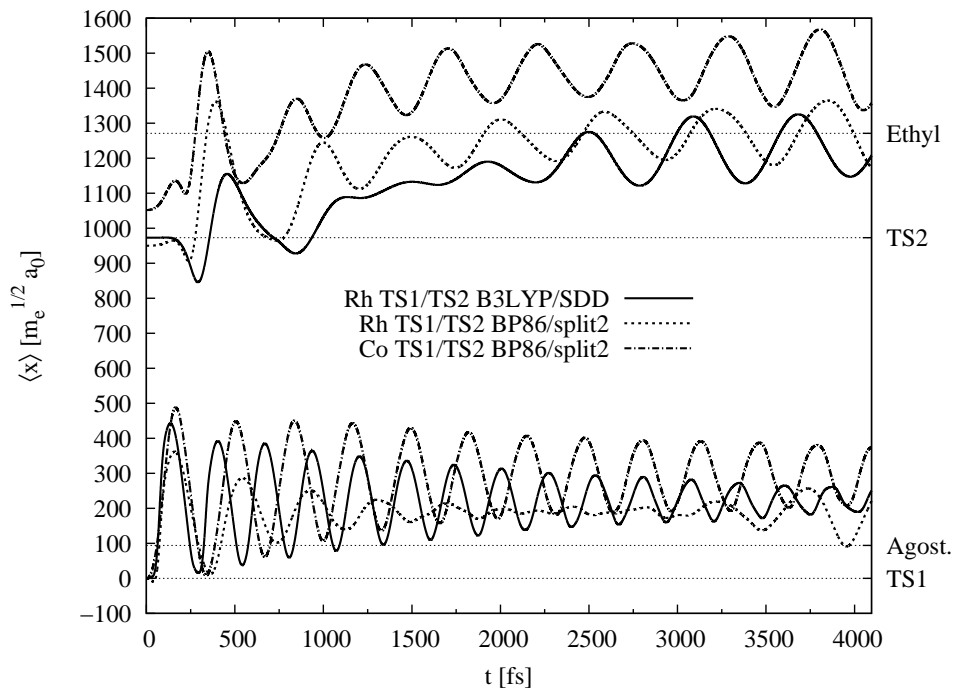


Abbildung 4.3: Zeitabhängige 1D-Ortsvariable $\langle x \rangle$. Die untere Kurvengruppe zeigt Wellenpakete, die an TS1 gestartet wurden. Die obere Kurvengruppe demonstriert Pakete, die an TS2 gestartet wurden. Die horizontalen Geraden liegen an den mit B3LYP/SDD optimierten Koordinaten der stationären Punkte.

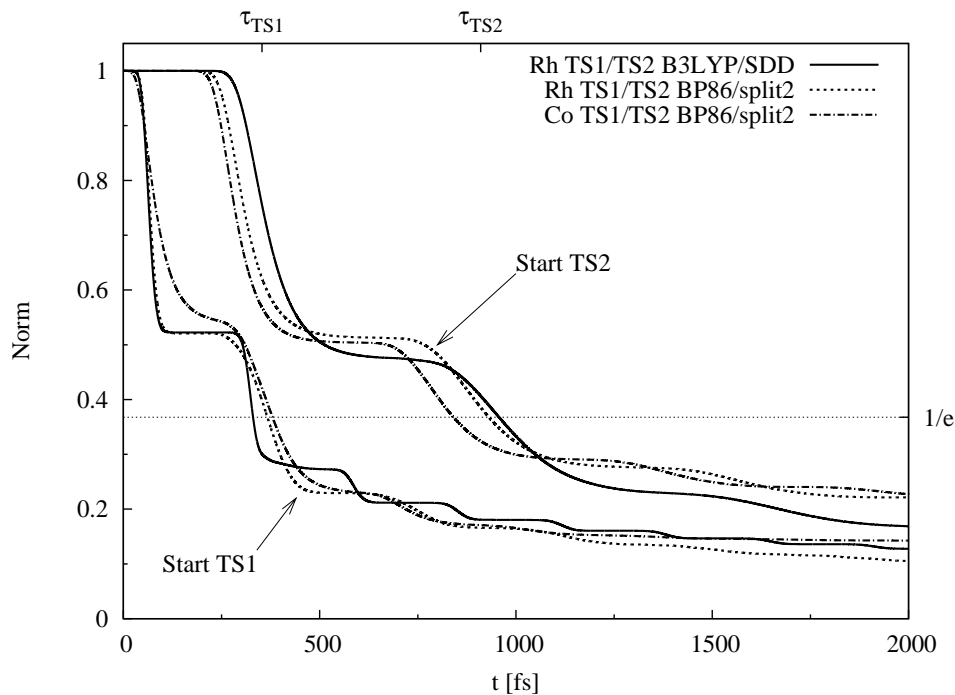


Abbildung 4.4: Zeitabhängige 1D-Norm des Wellenpakets und Lebensdauern τ . Die untere Kurvengruppe zeigt Wellenpakete, die an TS1 gestartet wurden, die obere Kurvengruppe Pakete, die an TS2 gestartet wurden.

entsprechen den Perioden T , die auch mit der zeitabhängigen Wellenfunktion oder dem Ortserwartungswert berechnet werden. Die horizontale Gerade entspricht einem Zerfall der Norm auf $1/e \approx 0.37$. Der Schnittpunkt der Norm mit dieser Gerade definiert näherungsweise die Lebensdauer eines Zustands – der Zeitpunkt nach dem etwa 63 % des Startensembles zur Ethylenstruktur zerfallen sind.

Die Norm für Startwellenpakete an TS1 wird zuerst untersucht. Tabelle 4.3 zeigt, dass die schnellste Oszillation mit einer Periode von 260 fs im B3LYP/SDD-Potential stattfindet. Das CAP wird daher vom Wellenpaket in einem gegebenen Zeitraum öfter erreicht als bei BP86/split2. Die Oszillationsperioden im BP86/split2-Potential des Rhodium- und Cobaltkomplexes sind mit 350 und 330 fs fast gleich. Daher zerfallen Breitbandanregungen nach TS1 in beiden Komplexen mit Lebensdauern von 370 fs etwa gleich schnell. Da die Stufen der Norm beim Rhodiumkomplex eckiger als beim Cobaltkomplex sind, ist die Ablösung von Ethylen bei Rhodium abrupter und stoßweise.

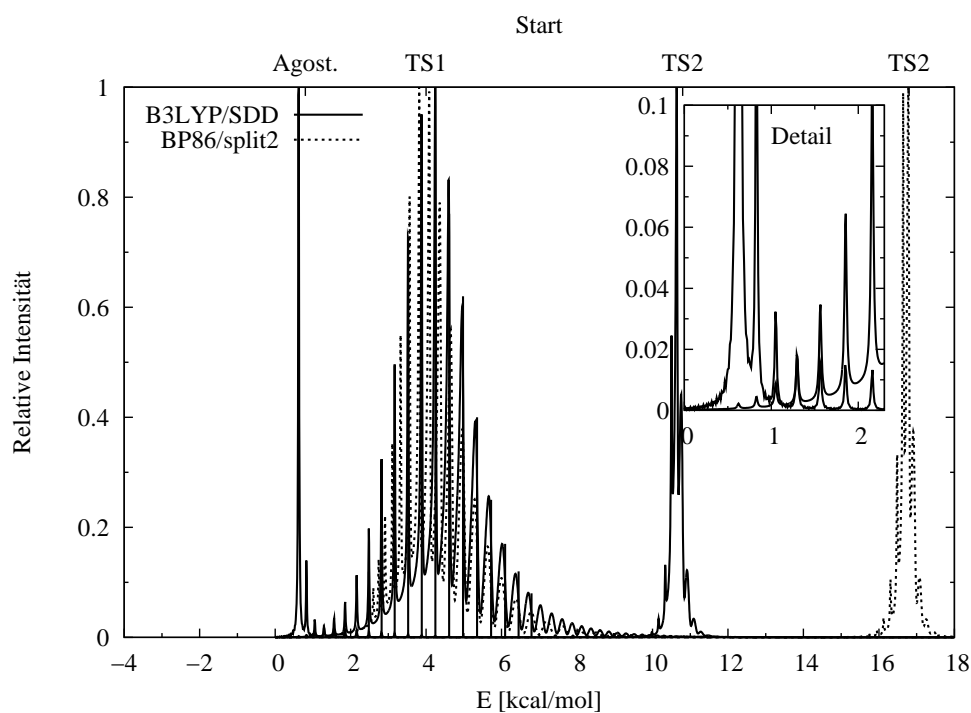
Wie verhält sich demgegenüber die Norm bei Startwellenpaketen an TS2? Da die β -Wasserstoffeliminierung hier über einen längeren Reaktionsweg läuft, zerfällt die Norm langsamer und die Oszillationsperioden T sind größer. Die Lebensdauer τ einer Breitbandanregung nach TS2 beträgt beim Rhodiumkomplex im Durchschnitt 940 fs, beim Cobaltkomplex hingegen 850 fs. Beim Rhodiumkomplex variieren die Oszillationsperioden im Ethylminimum weniger als im agostischen. Daher ist die Differenz der Lebensdauern einer Anregung nach TS2 mit B3LYP/SDD und BP86/split2 kleiner als bei einer Anregung nach TS1.

4.1.4 Spektrum und Eigenenergien

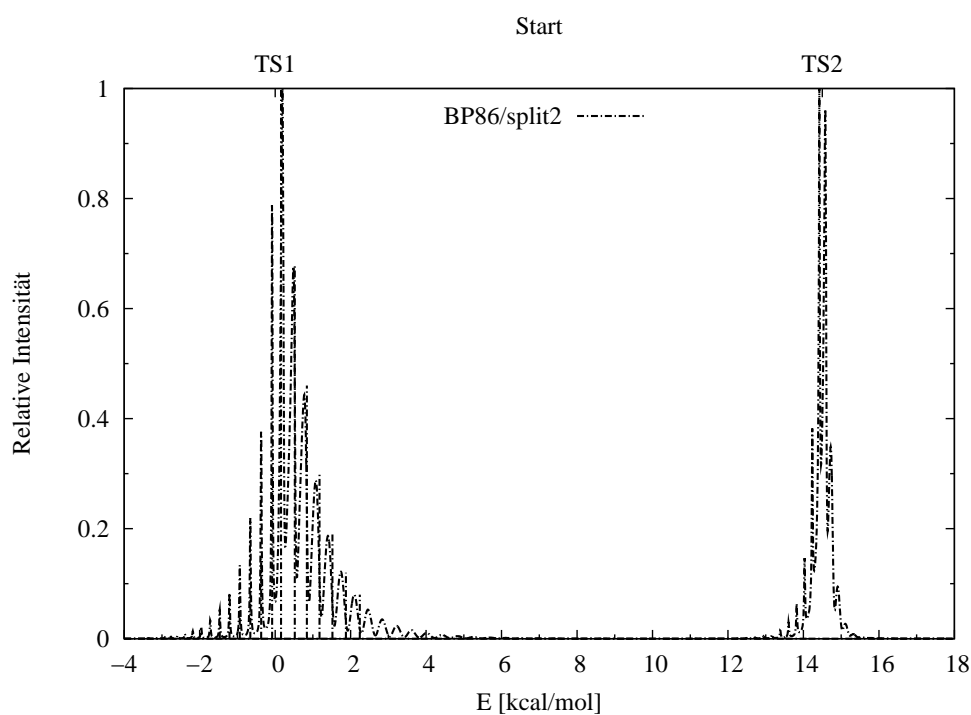
Abbildung 4.5 zeigt die Schwingungsstrukturen des Photoelektronenspektrums beim Rhodiumkomplex (a) und Cobaltkomplex (b). Die Spektralkurven sind durch Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion (Abschnitt 2.4) berechnet, die senkrechten Spektrallinien mit der Methode der Filterdiagonalisierung; die Eigenwerte stimmen für kleine Energien weitgehend überein. Mit unterschiedlichen Startwellenpaketen, die an den oberen Abszissen markiert sind, treten unterschiedliche Spektralgruppen hervor.

Das Spektrum des Rhodiumkomplexes wird zuerst untersucht (Abb. 4.5a). Mit einem Startwellenpaket im agostischen Minimum des B3LYP/SDD-Potentials wird zunächst das niederenergetische Spektrum (links) berechnet. Das Paket verändert sich im Laufe der Zeit fast nicht und liefert nur wenige Spektrallinien im Bereich des Grundzustands. Tabelle 4.4 führt die Eigenenergien und Lebensdauern der Eigenzustände auf. Die Lebensdauern werden zusammen mit den Eigenfunktionen erst im nächsten Abschnitt besprochen. Bei B3LYP/SDD liegt das agostische Minimum etwa 1.9 kcal/mol niedriger als bei BP86/split2, folglich unterscheiden sich die Grundzustände um diese Differenz. Der Grundzustand hat bei B3LYP/SDD eine Energie von rund 0.6 kcal/mol, bei BP86/split2 indessen von etwa 2.6 kcal/mol. Tabelle 4.5 führt die Energiedifferenzen zwischen den Grundzuständen und den agostischen Minima für BP86/split2 auf (Nullpunktsenergien). Für die eindimensionale Rechnung mit dem Rhodiumkomplex beträgt diese Differenz ca. 0.16 kcal/mol.

In Abb. 4.5a zeigt das Detail oben rechts, dass sich das niederenergetische B3LYP/



(a) Spektrum für den Rhodiumkomplex. Das Detail zeigt die Deckung der B3LYP/SDD-Spektren für kleine Energien.



(b) Spektrum für den Cobaltkomplex

Abbildung 4.5: Vergleich verschiedener 1D-Spektren für den Rhodium- (Abb. 4.5a) und den Cobaltkomplex (Abb. 4.5b). Kurven: Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion; senkrechte Linien: Filterdiagonalisierung; obere Abszissen: Startpunkte der jeweiligen Wellenpakete.

n	Rhodium				Cobalt
	B3LYP/SDD		BP86/split2		BP86/split2
	E [kcal/mol]	τ	E [kcal/mol]	τ	E [kcal/mol]
0	0.622	—	2.604	441 ps	-3.342
1	0.830	~500 ns	2.742	176 ps	-3.180
2	1.060	~300 ns	2.904	68 ps	-3.065
3	1.290	~100 ns	3.111	25 ps	-2.927
4	1.567	~31 ns	3.319	8.8 ps	-2.765
5	1.867	6.5 ns	3.572	3.2 ps	-2.581
6	2.166	1.4 ns	3.826	1.2 ps	-2.397
7	2.489	308 ps	4.102	523 fs	-2.189
8	2.812	75 ps	4.379	263 fs	-1.959
9	3.180	20 ps	4.678	155 fs	-1.705
10	3.526	6.0 ps	5.001	103 fs	
11	3.895	2.0 ps	5.347	74.0 fs	
12	4.240	788 fs	5.692	54.7 fs	
13	4.609	346 fs	6.061	42.1 fs	
$\overline{\Delta E}$	0.307		0.266		0.182
$\sigma_{\Delta E}$	0.056		0.072		0.042
T [fs]	311		358		524

Tabelle 4.4: 1D-Eigenenergien E (in kcal/mol) verschiedener Zustände n und deren Lebensdauern τ (Filterdiagonalisierung). Mittelwert der Energiedifferenzen: $\overline{\Delta E}$, Standardabweichung: $\sigma_{\Delta E}$, Oszillationsperioden: T .

1D ^a		2D ^b		3D ^c		2D-Modell ^d	
Rh	Co	Rh	Co	Rh	Co	Rh	Co
0.164	0.158	2.651	3.844	1.299	4.787	2.099	^e

^a Voll-optimiertes agostisches Minimum aus Tab. 3.5.

^b Energie des *lokalen* agostischen Minimums der agostischen Potentialfläche (Tab. 4.9).

^c Geschätztes agostisches Minimum der *gefitteten* Potentialfläche aus Tab. 3.5 (letzte Spalte).

^d Aus dem Minimum der Funktion $\mathcal{V}(\theta, 0)$ gem. Glg. (4.2) berechnet.

^e Kein Grundzustand gefunden.

Tabelle 4.5: Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem agostischen Minimum (Nullpunktsenergie).

SDD-Spektrum mit dem mittlereenergetischen gut deckt. Das mittlereenergetische stammt von einem Startwellenpaket an TS1. Im Deckungsbereich liefern die Spektren die gleichen Energien. Das B3LYP/SDD-Spektrum ist mit BP86/split2 bei mittleren Energien fast identisch. In einer engen Umgebung um das agostische Minimum sind die Potentiale des Rhodiumkomplexes näherungsweise harmonisch. Daher findet man im Spektrum nahezu äquidistante Eigenenergien. Die mittlere Energiedifferenz beträgt bei B3LYP/SDD etwa 0.31 kcal/mol, bei BP86/split2 dagegen 0.27 kcal/mol. Die Standardabweichungen von diesen Differenzen sind gering: für B3LYP/SDD rund 0.06 kcal/mol und für BP86/split2 ca. 0.07 kcal/mol. Aus den Energiedifferenzen berechnet man Oszillationsperioden: für B3LYP/SDD etwa 311 fs und für BP86/split2 ungefähr 358 fs. Diese stimmen weitgehend mit den Perioden in Tab. 4.3 überein.

Die hochenergetischen Spektren (rechts), die die Eigenenergien im Ethylminimum zeigen, werden durch Startwellenpakete an TS2 erzeugt. Der Abstand zwischen den Maxima der Umhüllenden des mittel- und hochenergetischen Spektrums entspricht etwa der Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten Übergangspunkt. Daher ist das hochenergetische B3LYP/SDD-Spektrum um etwa 6 kcal/mol gegenüber dem mittlereenergetischen Spektrum verschoben. Bei BP86/split2 beträgt diese Verschiebung rund 12 kcal/mol. Die Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten Übergangspunkt beträgt beim Cobaltkomplex etwa 14 kcal/mol. Das hochenergetische Spektrum ist daher um diese Differenz vom niedereenergetischen entfernt.

Welche Gestalt hat das Spektrum des Cobaltkomplexes (Abb. 4.5b)? Beim diesem ist das agostische Minimum bei -3.5 kcal/mol das globale Energieminimum. Folglich ist das Spektrum im Vergleich zum Rhodiumkomplex zu niedrigeren Energien hin verschoben. So liegt der Grundzustand bei etwa -3.3 kcal/mol. Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem agostischen Minimum (Nullpunktsenergie) beträgt wie beim Rhodiumkomplex rund 0.16 kcal/mol. Ebenso wie beim Rhodiumkomplex sind beim Cobaltkomplex die Eigenenergien im niedereenergetischen Bereich nahezu äquidistant. Die mittlere Energiedifferenz beträgt beim Cobaltkomplex jedoch 0.18 kcal/mol mit einer Standardabweichung von 0.04 kcal/mol. Aus der Differenz ergibt sich eine Oszillationsperiode von 524 fs, die stärker von Tab. 4.3 abweicht als beim Rhodiumkomplex. Das hat zwei Gründe: Die Eigenenergien sind zunächst nicht exakt äquidistant; ihre Mittelung ist folglich nur eine Abschätzung. Die Oszillationsperioden in Tab. 4.3 sind außerdem nur mit dem bloßen Auge aus den ersten Perioden der Wellenpakete abgelesen.

4.1.5 Eigenfunktionen und Lebensdauern

In Abschnitt 2.5 wurde die spektrale Quantisierung als ein Verfahren zur Berechnung der Eigenfunktionen vorgestellt. Abbildung 4.6 zeigt die damit berechneten eindimensionalen Eigenfunktionen. Die Reaktionspfadpotentiale sind im relevanten Bereich als durchgezogene Kurven aufgetragen und die Betragsquadrate der Eigenfunktionen als gestrichelte Kurven kenntlich gemacht worden. Die Eigenenergien aus Tab. 4.4 sind in die Potentiale als gepunktete horizontale Geraden eingezeichnet. Für den Rhodiumkomplex gilt die linke Energieskala E_{Rh} und für den Cobaltkomplex die rechte Skala E_{Co} .

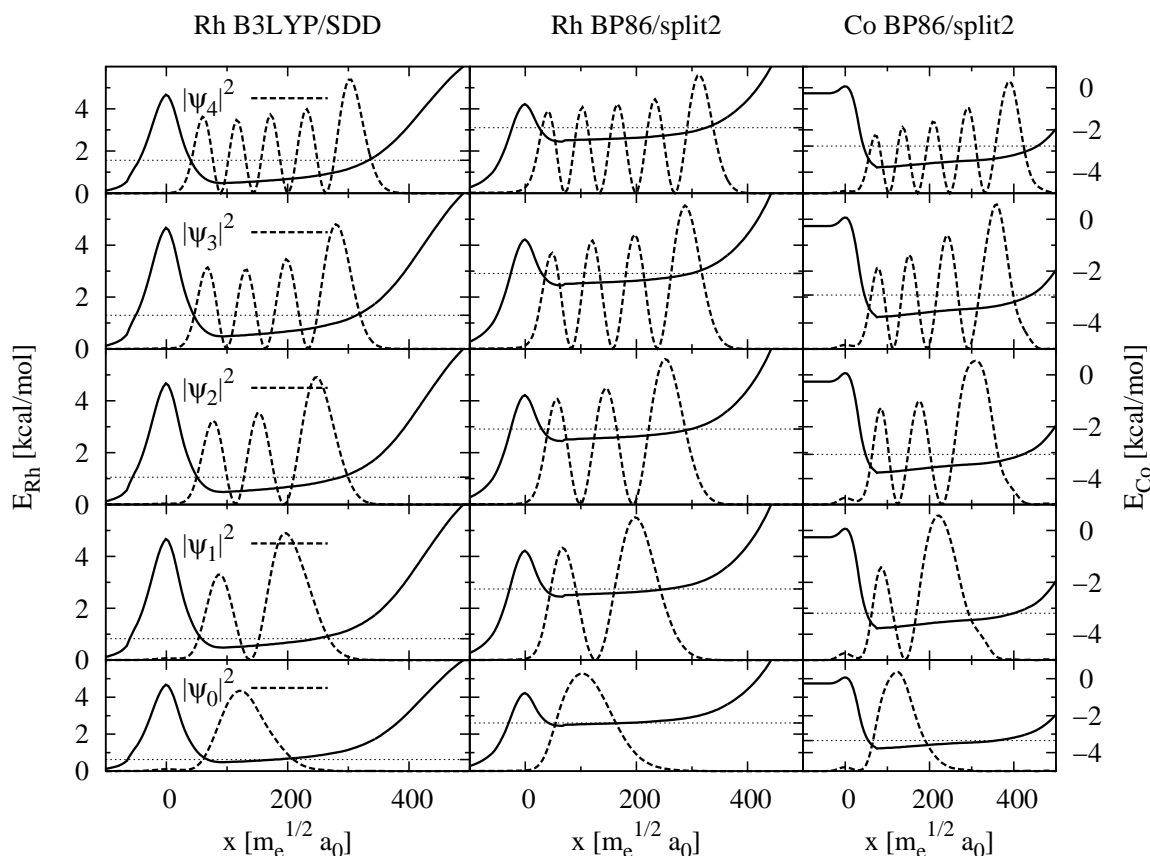


Abbildung 4.6: 1D-Eigenfunktionen. Die durchgezogenen Kurven stellen das Potential dar, die gestrichelten das Betragsquadrat der Eigenfunktionen $|\psi_n|^2$, wobei n die Quantenzahl ist. Die gepunkteten horizontalen Geraden liegen auf Höhe der Eigenenergien. Für den Rhodiumkomplex (linke und mittlere Spalte) gilt die linke Energieskala E_{Rh} und für den Cobaltkomplex (rechte Spalte) die rechte Skala E_{Co} .

Alle Eigenfunktionen sind im agostischen Minimum lokalisiert. Von Anregung zu Anregung nimmt ihre Knotenzahl um eins zu. Die Gestalt der Funktionen ist asymmetrisch, da ihre Maxima zum TS2 hin höher und breiter werden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist somit bei Geometrien, die bei größeren x liegen, größer als bei kleineren. – Dies bestätigt die vorhergehenden Untersuchungen des Ortserwartungswerts. Die Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes sind asymmetrischer als die des Rhodiumkomplexes. So haben sie z. B. links von TS1 noch ein kleines Sekundärmaximum der Wahrscheinlichkeitsdichte.

Wie verhalten sich die Lebensdauern der Eigenzustände des Rhodiumkomplexes? Das agostische Minimum ist bei B3LYP/SDD etwa 4.2 kcal/mol tief, bei BP86/split2 jedoch nur 1.8 kcal/mol. Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Zustands zum Ethylenminimum ist bei B3LYP/SDD folglich kleiner. Daher überleben die mit B3LYP/SDD berechneten Eigenzustände etwa tausendmal länger. Die Lebensdauer des Grundzustands im B3LYP/SDD-Potential ist größer als sie mit Filterdiagonalisierung berechnet werden kann. Der erste angeregte Zustand bei B3LYP/SDD hat eine Lebensdauer von ca. 500 ns, während derselbe Zustand bei BP86/split2 nur 176 fs überlebt. Die Lebensdauern nehmen bei allen

M	θ [°]	γ [°]	R_H [Å]	Name
Rh	62	93	1.620	TS1
	72	93	1.782	Quasi-TS1
Co	75	91	1.472	TS1
	80	92	1.646	Quasi-TS1

Tabelle 4.6: Startkoordinaten der Wellenpakete für die 2D-Rechnungen bzw. Lage der lokalen Übergangspunkte.

Potentialen mit steigender Anregung ab.

Beim Cobaltkomplex kann keiner der berechneten Eigenzustände zur Ethylenstruktur zerfallen. Die Zustände sind stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung, die tiefer als das Ethylenminimum im Potential liegen. Ihre Lebensdauer ist folglich unendlich groß.

4.2 Zweidimensionale Rechnungen

Für die mehrdimensionalen Rechnungen stehen nur die mit BP86/split2 berechneten Potentialflächen zur Verfügung. In Abschnitt 3.2.4 wurde dargelegt, dass viele Energien im Bereich von TS2 nicht konvergiert sind. Daher muss in dieser Zone die Fläche stärker als an einer anderen Stelle geglättet werden, um künstliche Verwerfungen (*Artefakte*) abzuschwächen. Die mehrdimensionalen Rechnungen werden mithin auf Startwellenpakete an TS1 und dessen unmittelbare Umgebung (Quasi-TS1 s. u.) beschränkt.

Durch zweidimensionale Schnitte für feste R_H werden die 2D-Potentialflächen aus den 3D-Flächen extrahiert (Kap. 3). Bei diesen Schnitten wird R_H entweder auf den Abstand des voll-optimierten TS1 gesetzt (sog. *TS1-PES*) oder auf den Abstand des agostischen Minimums (sog. *agostische PES*). Die Koordinaten des *lokalen* Übergangspunkts der TS1-PES stimmen mit denen des voll-optimierten Übergangspunkts überein. Der lokale Übergangspunkt der agostischen PES ist jedoch gegenüber dem voll-optimierten räumlich etwas verschoben. Um ihn vom voll-optimierten TS1 unterscheiden zu können, wird er daher *Quasi-TS1* genannt. Tabelle 4.6 zeigt die Startkoordinaten der Wellenpakete in den einzelnen Rechnungen. Die Pakete werden an TS1 und Quasi-TS1 auf der agostischen Potentialfläche gestartet.

4.2.1 Zeitabhängige Wellenfunktion

In den Abb. 4.7 und 4.8 ist die Zeitentwicklung von Wellenpaketen auf den agostischen Potentialflächen des Rhodium- und Cobaltkomplexes dargestellt (Abschnitt 2.2) [64]. Die Propagationszeiten der einzelnen Entwicklungsstadien sind im Titel der Felder vermerkt. Die Pakete, deren Breiten Δ in Tab. 4.1 aufgeführt sind, werden jeweils an Quasi-TS1 gestartet. In den Abbildungen ist der Reaktionspfad durch eine diagonale Kurve gegeben, die die stationären Punkte verbindet. Die horizontalen Geraden an den

oberen Enden der Abbildungen stellen das komplex absorbierende Potential (CAP) dar (Tab. 3.2.3).

Zuerst wird der Rhodiumkomplex untersucht. Wie bei den eindimensionalen Rechnungen teilt sich das Wellenpaket zunächst am Übergangspunkt: Der Teil, der sich nach oben zur Ethylenstruktur bewegt, ist nach 32 fs vom CAP absorbiert. Der andere Teil oszilliert ellipsoid im agostischen Minimum, das in zwei Dimensionen einer Schale gleicht. Nach 32 und 64 fs streift das Wellenpaket wiederholt die Barriere des Übergangspunkts, sodass einige Moleküle durch sie hindurch tunneln können. Die entsprechenden Teile des Wellenpakets werden dabei absorbiert und immer Moleküle isomerisieren zur Ethylenstruktur.

Das Wellenpaket im agostischen Potential des Cobaltkomplexes verhält sich ähnlich. Das agostische Minimum ist hier jedoch breiter, sodass sich das Paket über einen größeren Raum verteilen und mehr Maxima bilden kann. Während sich das Startwellenpaket im Rhodiumpotential bereits nach 32 fs in zwei separate Teile aufgespalten hat, ist das Paket im Cobaltpotential nach dieser Zeit noch zusammenhängend. Wie beim Rhodiumkomplex beobachtet man auch beim Cobaltkomplex, dass nach 64 fs große Teile des Pakets den TS1 überwinden und die entsprechenden Moleküle zur Ethylenstruktur isomerisieren. Moleküle tunneln wiederholt nach 256 und 512 fs. Der Quasi-TS1 des Rhodiumkomplexes gleicht einem Flaschenhals, der Quasi-TS1 des Cobaltkomplexes eher einem langgestreckten Damm. Daher übersteigt das Wellenpaket beim Rhodiumkomplex den TS1 eher tiefgestaffelt, während es ihn beim Cobaltkomplex auf breiter Front überwinden kann.

Zurück zur agostischen Potentialfläche des Rhodiumkomplexes. Abbildung 3.9 zeigt, dass der voll-optimierte TS1 näher am agostischen Minimum liegt als Quasi-TS1. Beginnend am echten TS1 teilt sich das Wellenpaket daher zunächst *nicht* an der Barriere, sondern bewegt sich als Ganzes in das agostische Minimum und oszilliert dort ebenfalls auf einer ellipsoiden Bahn. Erst wenn das Paket die Barriere streift, tunneln Moleküle zur Ethylenstruktur. Die β -Wasserstoffeliminierung verzögert sich somit um einen Umlauf des Pakets im agostischen Minimum.

Wie verhält sich ein Wellenpaket, das von TS1 der TS1-PES gestartet wird? Die TS1-PES unterscheidet sich kaum von der Ethylen-PES (Abb. 3.9). Das agostische Minimum ist bei dieser Fläche sehr flach, dafür ist das Ethylenminimum aber umso breiter. Es gleicht einem Trichter, dessen Mündung auf TS1 zeigt. In diesem Schnitt ist der voll-optimierte TS1 mit dem lokalen TS1 identisch. Das Wellenpaket bewegt sich daher in einem Zug vom Übergangspunkt aus zum Ethylenminimum, wo es restlos absorbiert wird, ohne zu oszillieren. Mit der TS1-PES ist die β -Wasserstoffeliminierung schneller als mit der agostischen PES.

4.2.2 Trajektorie des Ortserwartungswerts

Die Oszillationsbewegung des Wellenpaketes lässt sich auch durch die Zeitentwicklung des Ortserwartungswerts $\langle(\theta, \gamma)\rangle$ abbilden. Abbildung 4.9 zeigt in der oberen Reihe die Trajektorien für den Rhodiumkomplex und in der unteren Reihe die Trajektorien für den Cobaltkomplex. In der linken Spalte wird das Wellenpaket von Quasi-TS1 aus gestartet,

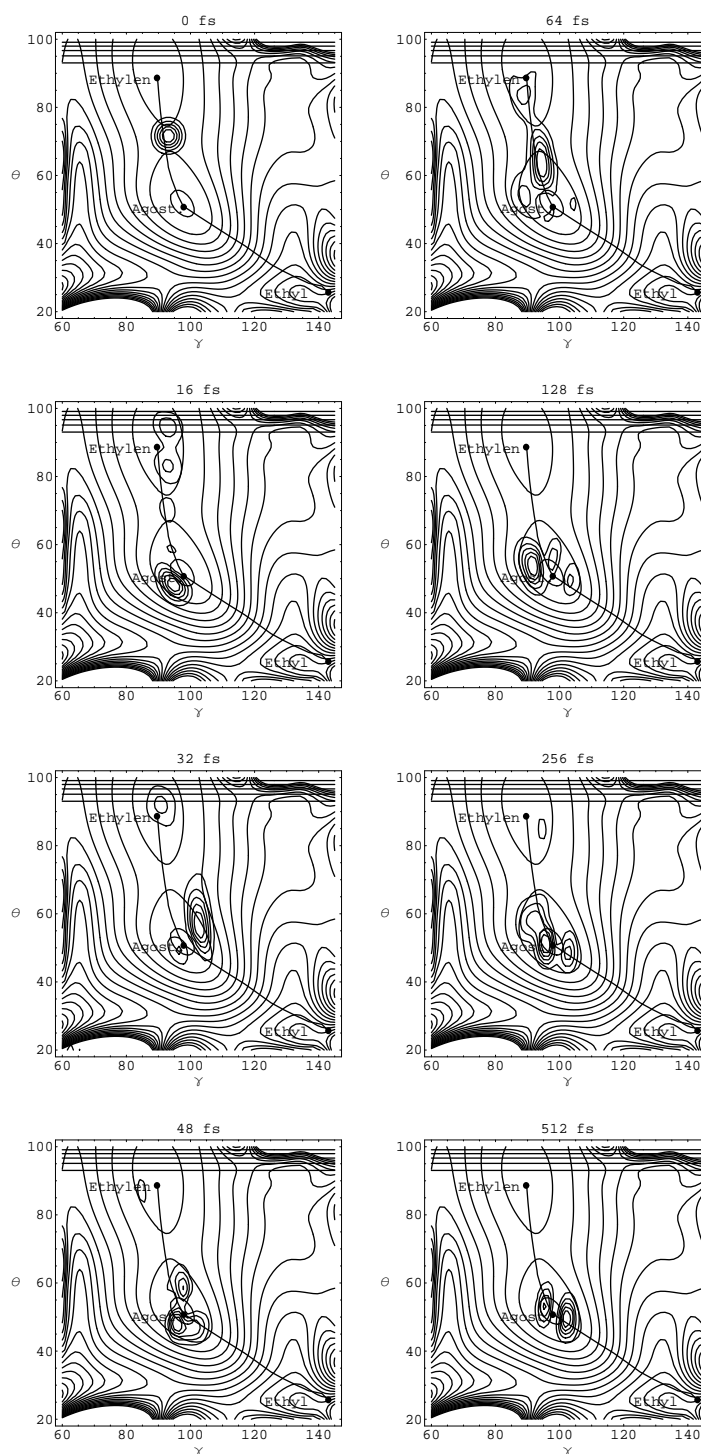


Abbildung 4.7: Zeitentwicklung eines 2D-Wellenpakets auf der agostischen PES des Rhodiumkomplexes. Das Paket startet an Quasi-TS1. Im Titel der einzelnen Abbildungen ist die Propagationszeit vermerkt. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

4.2. Zweidimensionale Rechnungen

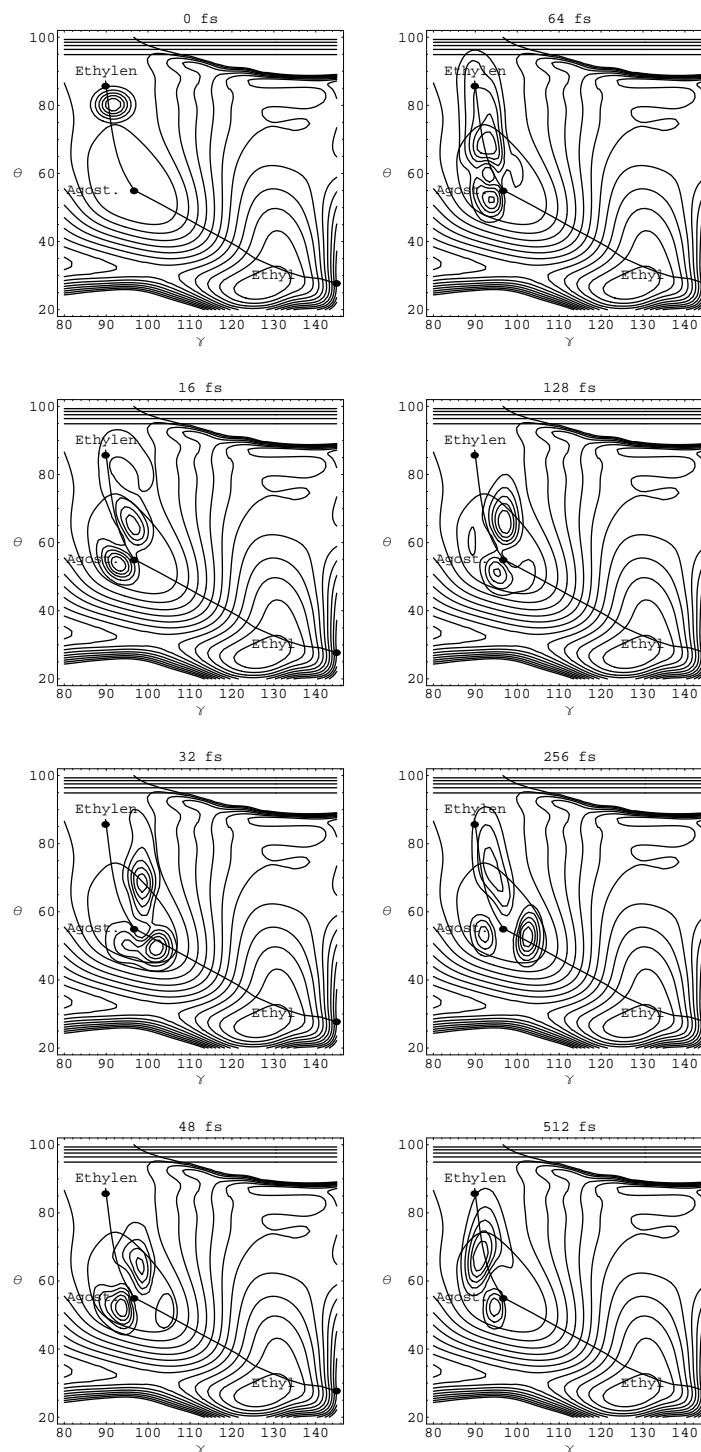


Abbildung 4.8: Zeitentwicklung eines 2D-Wellenpakets auf der agostischen PES des Cobaltkomplexes. Das Paket startet an Quasi-TS1. Im Titel der einzelnen Abbildungen ist die Propagationszeit vermerkt. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

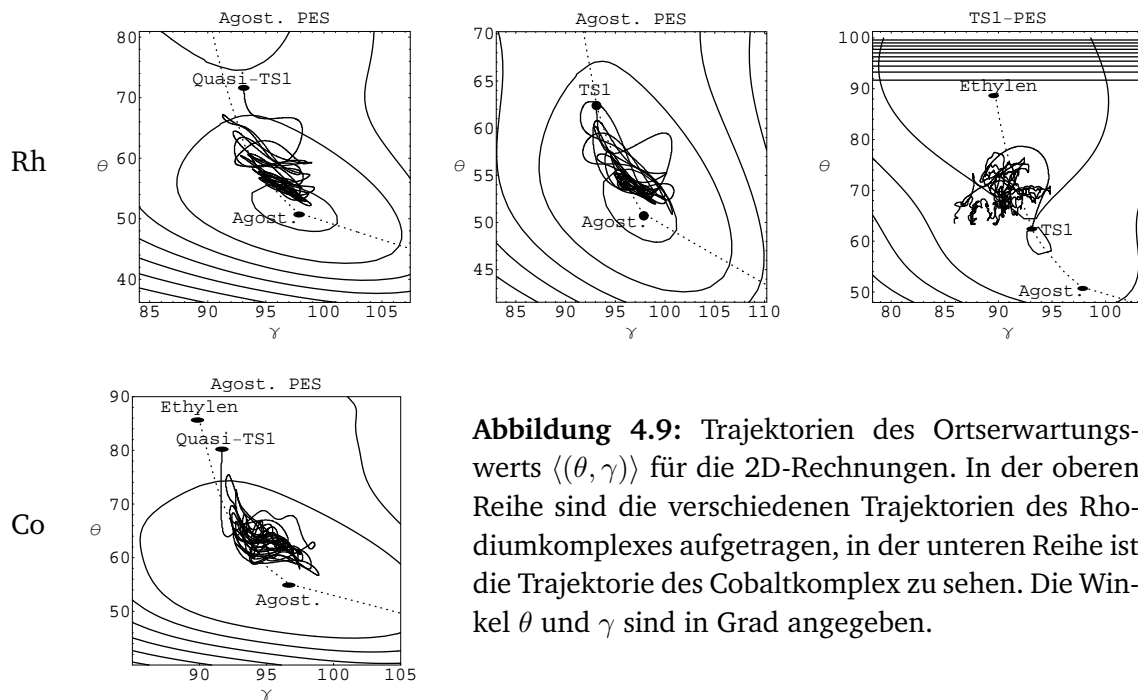


Abbildung 4.9: Trajektorien des Ortserwartungswerts $\langle(\theta, \gamma)\rangle$ für die 2D-Rechnungen. In der oberen Reihe sind die verschiedenen Trajektorien des Rhodiumkomplexes aufgetragen, in der unteren Reihe ist die Trajektorie des Cobaltkomplex zu sehen. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

sonst vom voll-optimierten TS1. Die gepunktete diagonale Kurve stellt den Reaktionspfad dar, der die stationären Punkte miteinander verbindet. Die horizontalen Geraden verdeutlichen das komplex absorbierende Potential (CAP), wenn es bis in den jeweiligen Ausschnitt reicht.

Zunächst werden die Trajektorien in den agostischen Potentialflächen untersucht. Das Wellenpaket oszilliert zwischen TS1 und dem agostischen Minimum in langgezogenen Bahnen. Da immer ein Teil des Pakets in Richtung Ethylenminimum unterwegs ist oder dort bereits absorbiert wird, liegt sein Schwerpunkt nicht im agostischen Minimum, sondern zwischen diesem und TS1. Das Paket bewegt sich näherungsweise wie in einem anisotropen zweidimensionalen harmonischen Oszillator.

Wie verhält sich demgegenüber die Trajektorie in der TS1-PES? Das Wellenpaket fließt dort gleichmäßig zum komplexen absorbierenden Potential ab. Daher ist der Ortserwartungswert in einem engeren Raum jenseits von TS1 versammelt. Die Trajektorie beschreibt keine gestreckten Bahnen mehr, sondern zittert zwischen Übergangspunkt und Ethylenstruktur, ähnlich zu einer thermischen Bewegung.

4.2.3 Zeitabhängige Norm des Wellenpakets

Abbildung 4.10 zeigt das Verhalten der Norm in den zweidimensionalen Rechnungen. Der Schnittpunkt der Norm mit der horizontalen Geraden bei $1/e \approx 0.37$ definiert näherungsweise die Lebensdauer der einzelnen Zustände (Tab. 4.7).

Wie verhält sich die Norm beim Rhodiumkomplex? Die unterschiedlichen Zerfalls-

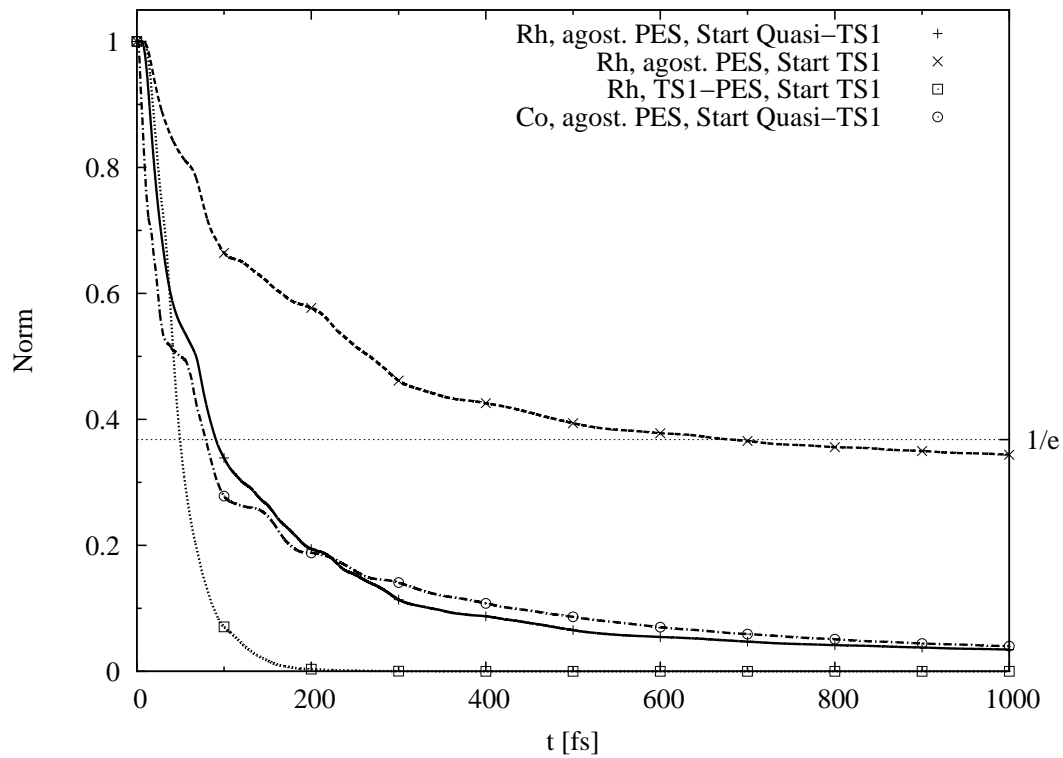


Abbildung 4.10: Zeitabhängige Norm für die 2D-Rechnungen.

PES:	Agost.		
	TS1	TS1	Quasi-TS1
Rh	50	680	90
Co			80

Tabelle 4.7: 2D-Lebensdauern τ (in fs) von Breitbandanregungen nach TS1 bzw. Quasi-TS1. Die erste Zeile gibt an, auf welcher Potentialfläche propagiert wurde. Aus der zweiten Zeile geht hervor, wo das Wellenpaket gestartet wurde.

geschwindigkeiten sind deutlich zu erkennen. In der TS1-PES gibt es kein agostisches Minimum, daher bewegt sich das Wellenpaket von TS1 sofort in das stark ausgeprägte Ethylenminimum und wird dort absorbiert (\square); es hat mit 50 fs die geringste Lebensdauer. Die Wellenpakete auf der agostischen Potentialfläche zerfallen langsamer: Startet das Paket vom voll-optimierten TS1 (\times), kann es zunächst nicht zum Ethylenminimum gelangen, sondern oszilliert zuerst im agostischen Minimum. Der Zustand hat mit 680 fs die längste Lebensdauer. Startet das Paket von Quasi-TS1 der agostischen Fläche (+), beobachtet man die Zweiteilung des Pakets an der Barriere und eine mittlere Lebensdauer von 90 fs.

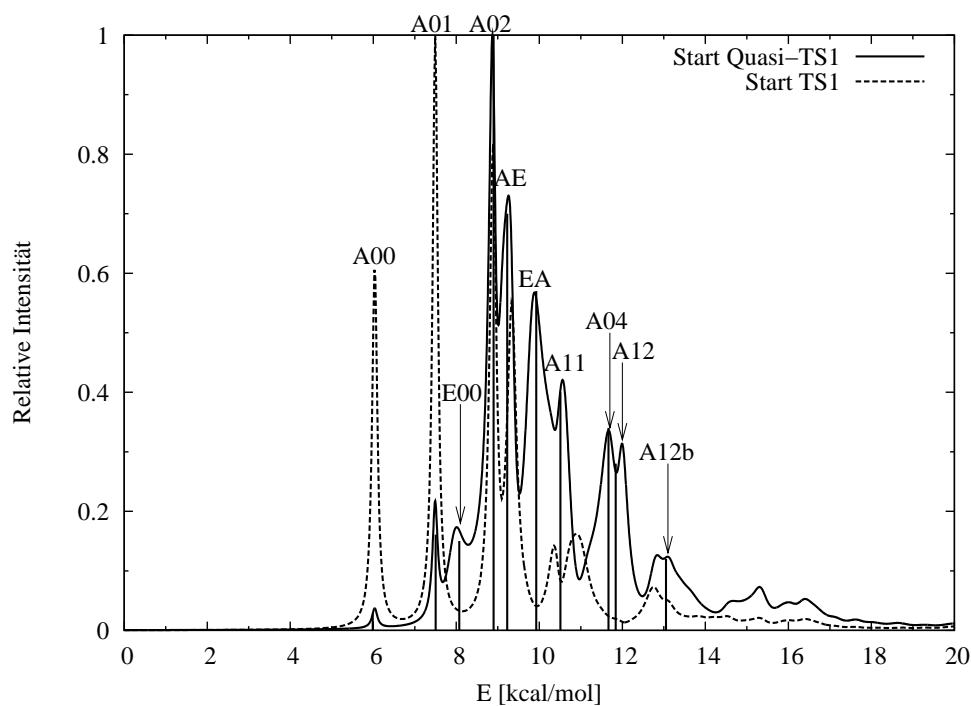
Startet das Wellenpaket vom Quasi-TS1 des Cobaltkomplexes (\circ), dauert der Zerfall mit einer Lebensdauer von 80 fs etwa genauso lange wie bei Rhodiumkomplex. Dies ist ein Phänomen, das man auch in der eindimensionalen Simulation beobachten kann. In den 1D-Rechnungen dauert die β -Wasserstoffeliminierung bei einer Breitbandanregung nach TS1 mit einer Lebensdauer von 370 fs jedoch etwa viermal länger als hier. Da das Wellenpaket in den 2D-Rechnungen außerdem in zwei Richtungen oszilliert, zerfällt die Norm hier gleichförmiger als in den 1D-Rechnungen, in denen sie deutlich stufenförmig abnimmt.

4.2.4 Spektrum und Eigenenergien

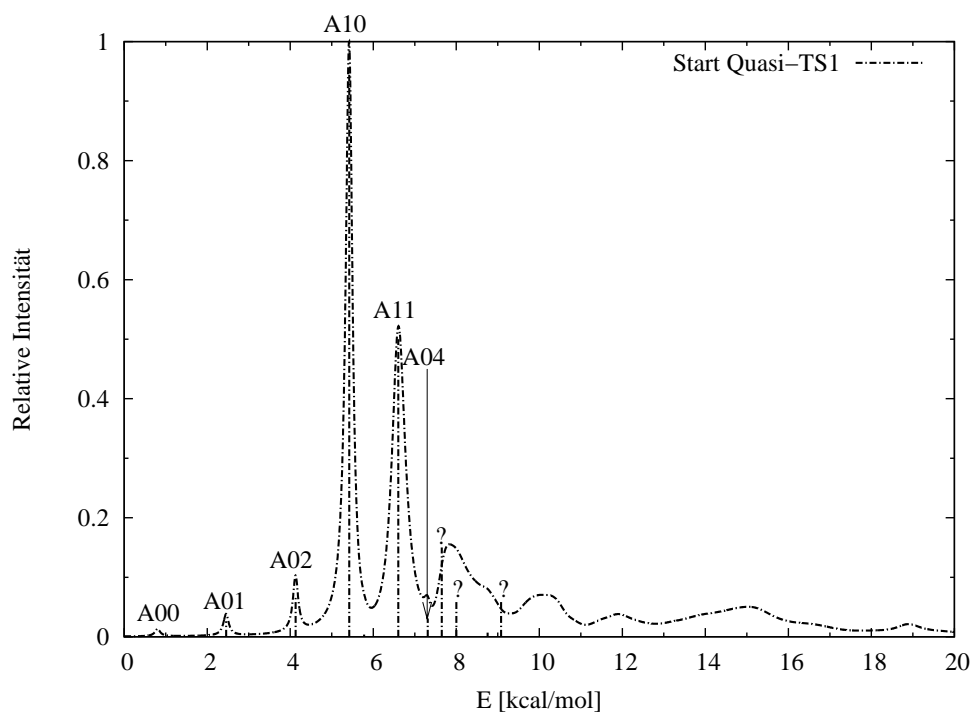
Abbildung 4.11 zeigt die Spektren der zweidimensionalen Rechnungen mit der agostischen Potentialfläche (Abschnitt 2.4). In Abb. 4.11a erscheint das Spektrum des Rhodiumkomplexes, in 4.11b dagegen das des Cobaltkomplexes. Die jeweiligen Startwellenpakete sind in den Legenden (oben rechts) vermerkt. Die Spektrallinien beziehen sich auf Startwellenpakete an Quasi-TS1. Eigenwerte und Intensitäten der Fourier-Transformation der Autokorrelation stimmen mit der Filterdiagonalisierung, wie in den 1D-Rechnungen, gut überein.

Die Bezeichnungen der Zustände A/E_{mn} gelten für die Spektrallinien und ergeben sich aus der Gestalt der Eigenfunktionen, die erst im nächsten Abschnitt beschrieben werden. So steht A für eine Eigenfunktion im agostischen Minimum, E hingegen für eine im Ethylenminimum. Die erste Quantenzahl m bezeichnet die Schwingungsmode senkrecht zum Reaktionspfad, die zweite Zahl n jene parallel zum Pfad. Da die agostische Potentialfläche des Cobaltkomplexes nur ein flaches Ethylenminimum hat, haben die Eigenfunktionen ihren Schwerpunkt ausschließlich im agostischen Minimum.

Je nach Startwellenpaket treten in den Spektren des Rhodiumkomplexes andere Eigenenergien hervor. Für Startwellenpakete an TS1 und Quasi-TS1 stimmen die Spektren für die Zustände A00, A01, A02 und AE überein. Tabelle 4.8 listet die Eigenenergien und Lebensdauern auf. So liegt der Grundzustand A00 des Rhodiumkomplexes bei etwa 6 kcal/mol. Diese Energie ist auf jene des *lokalen* agostischen Minimums der agostischen Potentialfläche bezogen (Tab. 4.9). Die zweite Spalte dieser Tabelle bezeichnet den jeweiligen Schnitt durch die dreidimensionale Potentialfläche. Die folgenden Spalten geben indessen die Energien an den lokalen stationären Punkten an; dies wurde durch die Beifügung *Quasi* gekennzeichnet. Die Energiedifferenz zwischen A00 und dem agostischen Minimum beträgt laut Tab. 4.5 ca. 2.7 kcal/mol (Nullpunktenergie). Sie ist



(a) Rhodiumkomplex



(b) Cobaltkomplex

Abbildung 4.11: 2D-Spektren des Rhodiumkomplexes (oben) und des Cobaltkomplexes (unten). Die Wellenpakete werden auf den agostischen Potentialflächen propagiert. Kurven: Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion, senkrechte Linien: Filterdiagonalisierung.

damit etwa 2.5 kcal/mol größer als in der entsprechenden eindimensionalen Rechnung. Bei der agostischen Potentialfläche ist das agostische Minimum ungefähr 5.0 kcal/mol tief. Darin existieren die Zustände mit der Bezeichnung A. Ab etwa 6.2 kcal/mol kann es auch im Ethylenminimum Eigenzustände geben (Bezeichnung E).

Wie sind die Eigenenergien des Cobaltkomplexes verteilt? Beim Cobaltkomplex hat der Grundzustand A 00 eine Energie von ca. 0.8 kcal/mol. Die Energiedifferenz zwischen diesem Zustand und dem agostischen Minimum beträgt laut Tab. 4.5 rund 3.8 kcal/mol (Nullpunktsenergie). Sie ist damit etwa 3.7 kcal/mol größer als in der entsprechenden eindimensionalen Rechnung. Tabelle 4.9 zeigt, dass es im agostischen Minimum zwischen -3.0 und 4.4 kcal/mol gebundene Zustände geben kann. Ab etwa 4.4 kcal/mol existieren auch im flachen Ethylenminimum metastabile Zustände.

Das agostische Minimum gleicht in einer engen Umgebung näherungsweise einem zweidimensionalen anisotropen harmonischem Oszillator. Daher sind die Eigenenergien innerhalb *einer* Mode äquidistant. Die Molekülschwingung $A 0n$ parallel zum Reaktionspfad wird dazu näher untersucht: Beim Rhodiumkomplex beträgt das Energiequantum etwa 1.5 kcal/mol, beim Cobaltkomplex hingegen 1.7 kcal/mol. Dies entspricht Oszillationsperioden T von etwa 64 und 56 fs. Da die zweidimensionale Simulation insgesamt schneller als die eindimensionale ist, sind die Schwingungsperioden nur etwa $1/5$ -mal so groß.

4.2.5 Eigenfunktionen und Lebensdauern

Die Abb. 4.12 und 4.13 zeigen die Eigenfunktionen des Rhodium- und des Cobaltkomplexes in der agostischen Potentialfläche (Abschnitt 2.5). Wellenpakete werden dazu 1 024 fs lang propagiert.¹ Der Aufbau der Abbildungen ist ähnlich wie bei den zeitabhängigen Wellenfunktionen, die Titel der einzelnen Felder tragen jedoch nun die Bezeichnung des jeweiligen Zustands und dessen Energie.

Die linken Spalten der Abbildungen zeigen den Grundzustand A 00 im agostischen Minimum (oben) und die parallel zum Reaktionspfad liegenden Zustände $A 0n$. Mit steigender Anregung nimmt die Anzahl der Knoten und ihre räumliche Ausdehnung zu. So hat A 04 bereits deutliche Ausläufer in das Ethylenminimum. Beim Rhodiumkomplex liegen diese Ausläufer schon am Gitterrand und berühren das CAP. Die Knotenlinien von A 04 sind beim Cobaltkomplex deutlicher als beim Rhodiumkomplex. Da das agostische Minimum beim Cobaltkomplex breiter ist, sind die Eigenfunktionen dieses Komplexes weitläufiger.

Die rechten Spalten der Abb. 4.12 und 4.13 zeigen Mischzustände. So hat z. B. A 11 eine Knotenlinie parallel und eine senkrecht zum Reaktionspfad. Dieser Zustand konnte jedoch nicht genau erfasst werden, denn das obere Maximum ragt beim Rhodiumkomplex zu tief in das Ethylenminimum hinein. Beim Cobaltkomplex findet man ein weiteres kleines Maximum am rechten unteren Rand des agostischen Minimums.

Welche Gestalt haben die anderen Zustände? Beim Rhodiumkomplex hat A 12 z. B.

¹In Anhang A.4 wird gezeigt, dass ein Wellenpaket mindestens 256 fs propagiert werden muss, um konvergierte Eigenfunktionen zu erhalten.

M	Min.	mn	E [kcal/mol]	I_{filter}	τ_{filter}	τ_{prop}	
Rh	A	00	6.035	0.03	—	—	
		01	7.492	0.12	25 ps	27 ps	
		02	8.886	1.00	328 fs	361 fs	
		04	11.717	0.37	47 fs	74 fs	
		11	10.629	0.58	44 fs	70 fs	
		12	12.003	0.21	99 fs	120 fs	
		12b	12.773	0.05	51 fs	58 fs	
		E	00	7.940	0.56	45 fs	50 fs
		AE		9.090	0.91	74 fs	132 fs
		EA		9.815	0.72	40 fs	54 fs
Co	A	00	0.804	0.01	—	—	
		01	2.455	0.03	—	—	
		02	4.131	0.07	—	—	
		04	7.312	0.03	316 fs	—	
		10	5.423	0.94	320 fs	—	
		11	6.602	1.0	62 fs	—	
		mn	7.652	0.37	36 fs	—	
		mn'	8.001	0.06	47 fs	—	
		mn''	8.755	0.01	131 fs	—	
		mn'''	9.079	0.06	40 fs	—	

Tabelle 4.8: Eigenenergien E und Lebensdauern für die 2D-Rechnungen. Die Lebensdauern, die mit Filterdiagonalisierung berechnet wurden, tragen die Bezeichnung τ_{filter} (Intensität: I_{filter}). Lebensdauern, die durch Propagation der Eigenfunktionen berechnet wurden, tragen die Bezeichnung τ_{prop} . Die Quantenzahlen mn werden im Text erklärt.

M	PES	Ethylen	TS1	Agost.	TS2	Ethyl
Rh	TS1	0.508	4.017	4.018	39.174	49.820
	Agost.	6.207	8.424	3.384	45.589	58.867
	Modell	7.842	9.525	4.137	—	—
Co	Agost.	4.421	4.604	-3.040	28.123	71.524
	Modell	0.460	6.782	-2.252	—	—

Tabelle 4.9: Energien (in kcal/mol) der *lokalen* stationären Punkte bei 2D-Schnitten durch die dreidimensionale Potentialfläche. Im Text tragen diese Punkte die Beifügung *Quasi*.

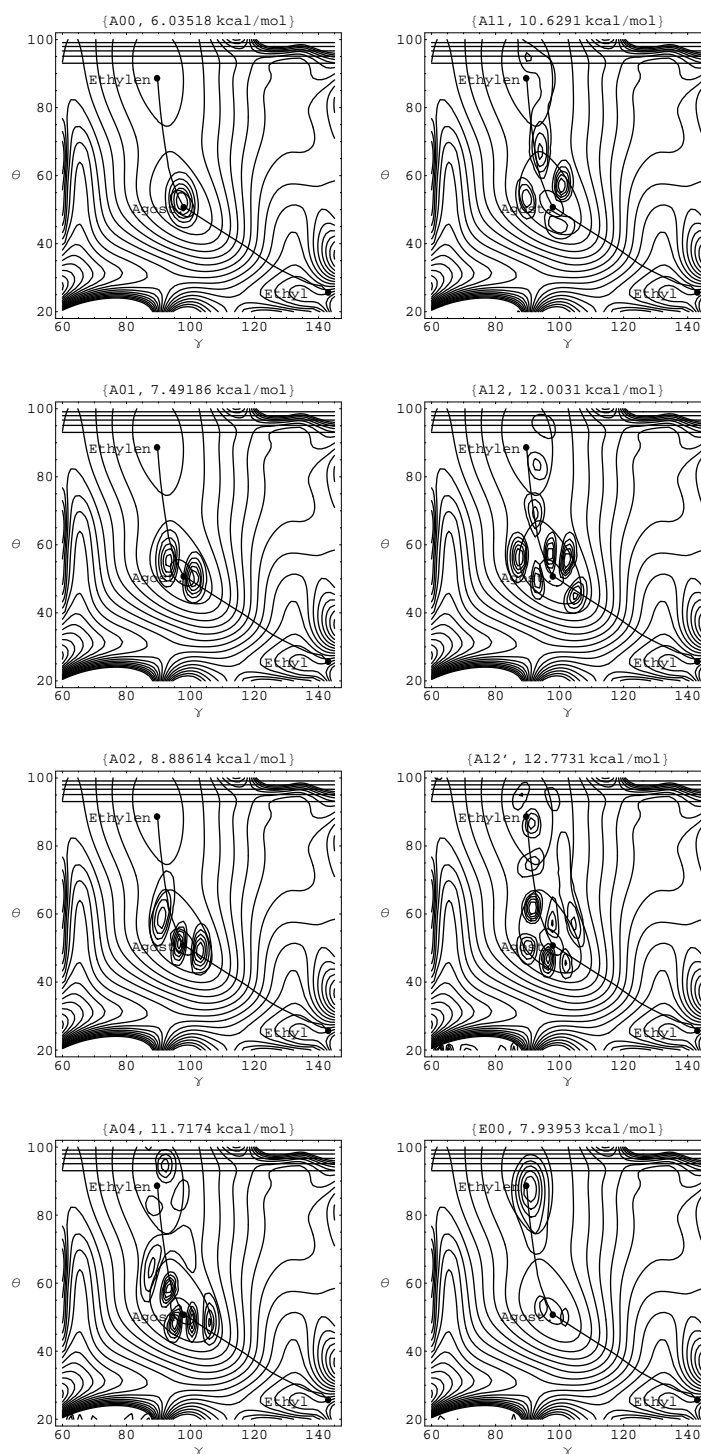


Abbildung 4.12: 2D-Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes in agostischer Potentialfläche. Im Titel der einzelnen Felder ist die Bezeichnung des Zustands A/Emn und seine Eigenenergie vermerkt. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

4.2. Zweidimensionale Rechnungen

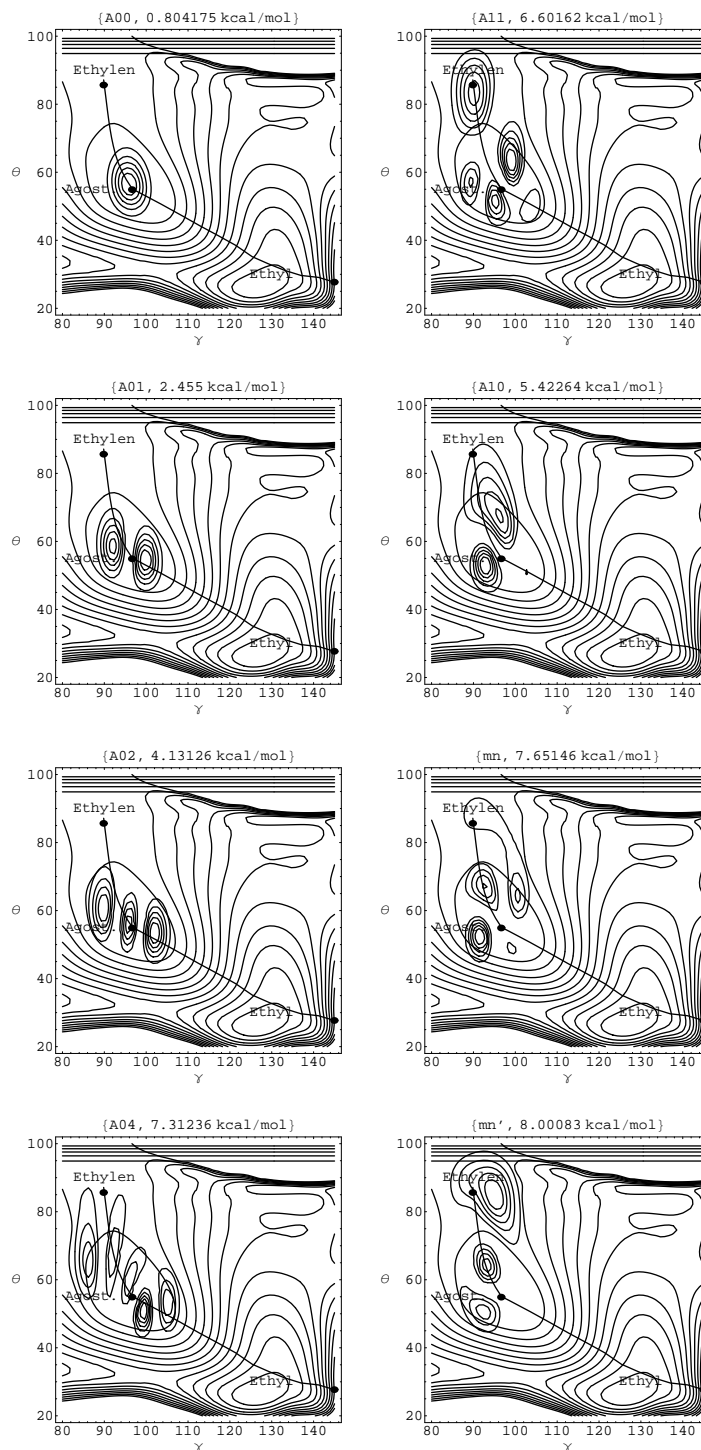


Abbildung 4.13: 2D-Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes in agostischer Potentialfläche. Im Titel der einzelnen Felder ist die Bezeichnung des Zustands A/Emn und seine Eigenenergie vermerkt. Die Eigenfunktionen wurden möglichst wie in Abb. 4.12, d. h. nach zusammengehörenden Moden und nicht strikt nach aufsteigender Energie, angeordnet. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

parallel zum Reaktionspfad eine Knotenlinie und zwei Knotenlinien senkrecht dazu. Der Zustand A12b lässt sich ähnlich interpretieren, ist aber räumlich etwas anders verteilt. Für den Cobaltkomplex konnten diese Zustände nicht gefunden werden. Es konnte für den Cobaltkomplex jedoch A10 lokalisiert werden, der eine Knotenlinie senkrecht zum Reaktionspfad hat. Der Zustand E00 ist der Grundzustand im Ethylenminimum. Da dieses beim Cobaltkomplex relativ flach ist, existiert E00 bei diesem Komplex nicht.

Wie verhalten sich die Lebensdauern? Die mit Filterdiagonalisierung (Abschnitt 2.6) berechneten Lebensdauern der Mode $A0n$ werden zuerst untersucht. Die Grundzustände haben eine nicht berechenbare (unendlich) lange Lebensdauer. Steigt die räumliche Ausdehnung der Eigenfunktionen, nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichte im Bereich des CAPs zu. Daher sinkt die Lebensdauer der Zustände mit steigender Anregung tendenziell, sodass die höher angeregten Zustände nur Femtosekunden überleben. Beim Cobaltkomplex ist das agostische Minimum etwa 7.5 kcal/mol tief, beim Rhodiumkomplex dagegen nur 2.8 kcal/mol (Tab.4.9). Folglich ist die Tunnelwahrscheinlichkeit beim Rhodiumkomplex größer und die Lebensdauern sind neigungsmäßig kleiner (Tab. 4.8). Die Lebensdauer sinkt mit der Wahrscheinlichkeitsdichte der Funktionen im Bereich des CAPs. Daher können hoch angeregte Zustände, die in lokalen Minima fernab des CAPs konzentriert sind, eine höhere Lebensdauer haben als niedrig angeregte.

Eigenfunktionen sind quasi-stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Werden diese metastabilen Zustände selbst propagiert, fällt ihre Norm exponentiell ab, ohne dass sie ihre Form verlieren. Dieser Zerfall lässt sich mit der Funktion

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau_{\text{prop}}} + C \quad (4.1)$$

beschreiben, deren Parameter berechnet werden. Abbildung 4.14 zeigt den Zerfall der Norm für einige Zustände. Die Eigenfunktionen, die hier als Startwellenpakete verwendet werden, stammen aus 4096 fs langen Rechnungen.² Die gestrichelten Kurven beschreiben den Zerfall der Norm, die durchgezogenen die jeweils mit Glg. (4.1) angepasste Funktion. Die Titel geben den betreffenden Zustand, dessen Eigenenergie und Lebensdauer τ_{prop} an. Die Lebensdauern sind auch in der letzten Spalte der Tab. 4.8 aufgeführt.

Der Grundzustand A00 des Rhodiumkomplexes liegt tief im agostischen Minimum und hat daher eine gleichsam unendlich lange Lebensdauer. Die Norm der Eigenfunktion zerfällt stufenförmig, ist aber im Hinblick auf die lange Propagationszeit nahezu konstant. Die angepasste Exponentialfunktion hat demgemäß nur eine schwache Krümmung. Bei den höher angeregten Zuständen stimmen Norm und angepasste Funktion gut überein. Da die Eigenfunktionen numerisch nicht perfekt sind, sind sie keine vollkommenen quasi-stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Bei A02 oszilliert infolgedessen z. B. die Norm leicht um die Exponentialfunktion herum. Die propagierten Lebensdauern τ_{prop} liegen ungefähr 30 fs über den gefilterten Lebensdauern τ_{filter} , was im Anhang A.1 für einen repräsentativen Zustand gezeigt wird.

²Benutzt man Eigenfunktionen aus 1024 fs langen Rechnungen, erhält man dieselben Verläufe der Kurven.

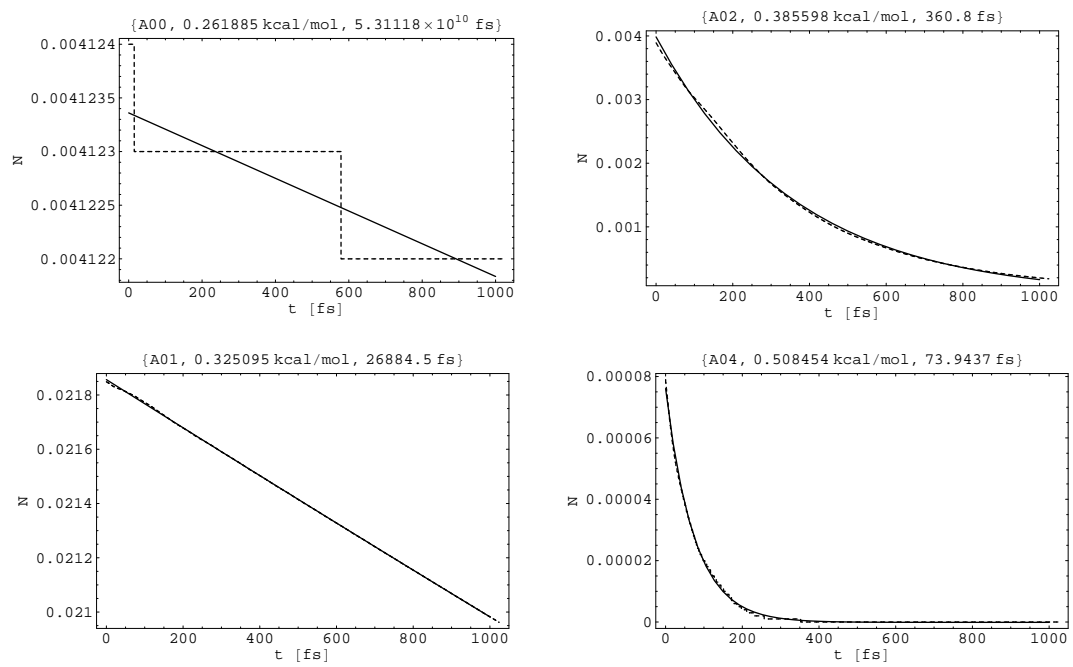


Abbildung 4.14: Zeitentwicklung der Norm N bei Propagation von 2D-Eigenfunktionen für den Rhodiumkomplex. Die Variable t bezeichnet die Propagationszeit. Die gestrichelten Kurven zeichnen die berechnete Norm und die durchgezogenen Kurven die Fitfunktion gem. Glg. (4.1) aus. Im Titel der einzelnen Felder ist der Zustand $A0n$, die Eigenenergie und die Lebensdauer τ_{prop} vermerkt.

In den 2D-Rechnungen zerfallen die Eigenfunktionen im Vergleich zu den 1D-Rechnungen schneller. Im eindimensionalen Fall sind nämlich die Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes fest im agostischen Minimum gebunden, woraus sich eine unendlich lange Lebensdauer ergibt. In den zweidimensionalen Rechnungen liegen sie z. T. oberhalb des Ethylenminimums und erstrecken sich teilweise in das CAP hinein. Folglich haben sie eine begrenzte Lebensdauer. Wie ist demgegenüber die Situation beim Rhodiumkomplex? Beim Rhodiumkomplex ragen die Eigenfunktionen weiter in das CAP als in einer Dimension. Daher zerfallen sie überwiegend im Femto- anstatt im Picosekundenbereich.

4.3 Dreidimensionale Rechnungen

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich Wellenpakete auf den dreidimensionalen BP86/split2-Potentialflächen bewegen [64]. Dazu werden die Pakete jeweils von den voll-optimierten ersten Übergangspunkten (TS1) des Rhodium- und Cobaltkomplexes gestartet.

4.3.1 Zeitabhängige Wellenfunktion

Das Wellenpaket ist zu einem Zeitpunkt t in den Koordinaten θ , γ und R_H gegeben. Wie lässt sich eine Funktion, die von vier Variablen abhängt, möglichst gut sichtbar machen? Wie im vorherigen Abschnitt kann man dazu ausgewählte Schnitte durch die Potentialfläche mit festem R_H untersuchen. Um ein Gesamtbild des Wellenpakets zu erhalten, müssen in diesem Fall jedoch sehr viele Schnitte betrachtet werden. Potential und Wellenpaket können andererseits über R_H integriert werden. Dadurch ergeben sich verdichtete Abbildungen in den Koordinaten θ und γ . Bei dieser Vorgehensweise gehen jedoch die Ausprägungen des Pakets in Richtung von R_H verloren. Ein Überblick bleibt gewahrt und dreidimensionale Informationen bleiben erhalten, wenn man den geometrischen Ort aller Punkte mit einem bestimmten Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ abbildet. Diese Vorgehensweise ist z. B. aus Abbildungen von Molekülorbitalen bekannt.

Die Abb. 4.15 und 4.16 zeigen die Entwicklung der Wellenpakete des Rhodium- und Cobaltkomplexes für ein Betragsquadrat $|\psi|^2 = 10^{-4}$. Die Boxen sind so orientiert, dass man von der Seite auf die θ - R_H -Ebene blickt. Neben den einzelnen Kästen ist links bzw. rechts die Propagationszeit angegeben. Das Startwellenpaket markiert den TS1. Dieses erscheint als oblates Ellipsoid, dessen Breite Δ in Tab. 4.1 spezifiziert ist. Verkleinert man den Parameter $|\psi|^2$, werden Teile des Wellenpakets sichtbar, die weiter am Rand des Gitters liegen; das Ellipsoid dehnt sich dabei prolat aus. Die Einstellung von $|\psi|^2$ ist so gewählt, dass die Eigenschaften des Pakets zu den verschiedenen Zeiten gut zu erkennen sind. Die Abmessungen der Propagationsgitter sind in Tab. 4.2 angegeben. Da die Wellenpakete im Laufe der Zeit nur bestimmte Bereiche des Gitters erreichen, sind die Abb. 4.15 und 4.16 auf die maßgeblichen Regionen eingeschränkt.

Wie ist der Verlauf der Dynamik? In drei Dimensionen verhalten sich der Rhodium- und der Cobaltkomplex wiederum prinzipiell ähnlich. Im Vergleich zur zweidimensiona-

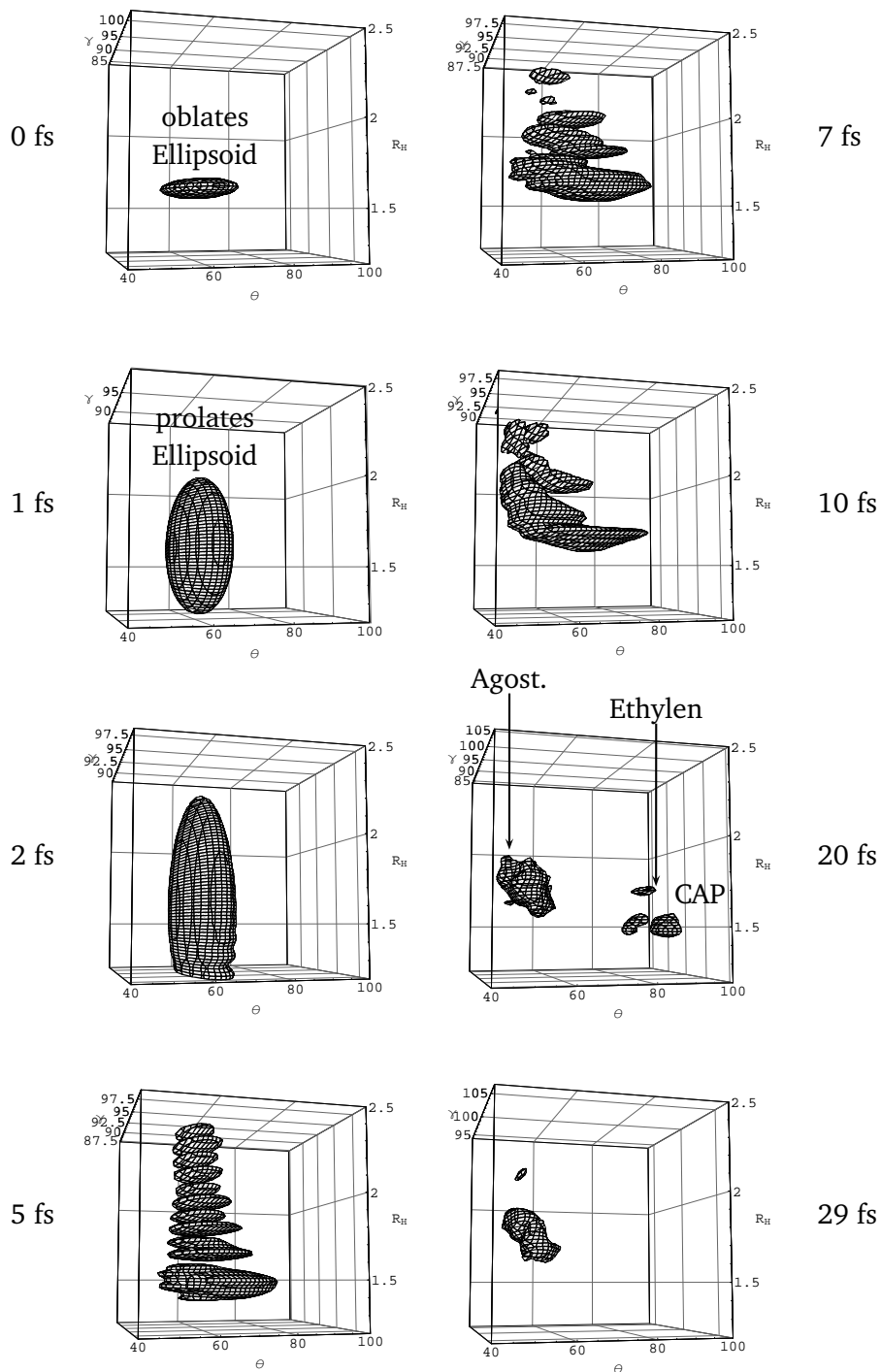


Abbildung 4.15: Zeitentwicklung des 3D-Wellenpakets für den Rhodiumkomplex. Links bzw. rechts neben der Abbildung ist die Propagationszeit aufgeführt. Das Wellenpaket wird an TS1 gestartet. Die Winkel θ und γ sind in Grad, R_H ist in Å angegeben; $|\psi|^2 = 10^{-4}$.

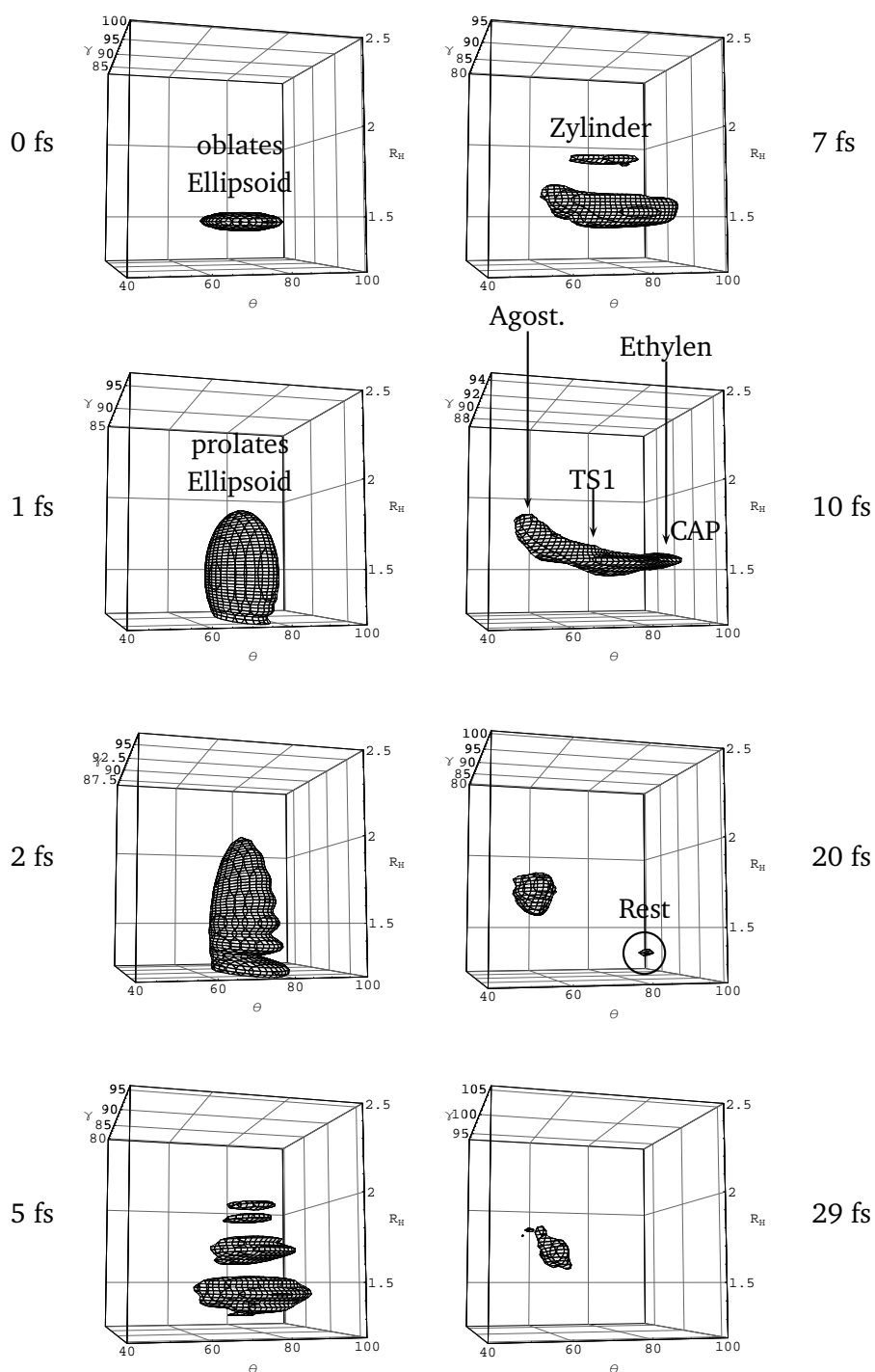


Abbildung 4.16: Zeitentwicklung des 3D-Wellenpakets für den Cobaltkomplex. Links bzw. rechts neben der Abbildung ist die Propagationszeit aufgeführt. Das Wellenpaket wird an TS1 gestartet. Die Winkel θ und γ sind in Grad, R_H ist in Å angegeben; $|\psi|^2 = 10^{-4}$.

len Rechnung gibt es jedoch gewisse Unterschiede im Detail. So breitet sich in den 3D-Rechnungen das Wellenpaket in den ersten 2 fs hauptsächlich in Richtung R_H aus. Dieses Verhalten wird anhand eines *klassischen* dreidimensionalen Systems verständlich. Dieses soll eine anisotrope reduzierte Masse haben, die in den ersten beiden Raumrichtungen gleich und in der dritten viel kleiner ist. Falls dann in alle Richtungen die gleichen Kräfte wirken, beschleunigt das System in die Richtung mit der kleinsten Masse am stärksten.

In dem System dieser Arbeit ist im Operator der kinetischen Energie, Glg. (2.2), die reduzierte Masse μ_H ungefähr gleich m_H (Abschnitt 2.1). Diese reduzierte Masse ist viel kleiner als μ_R bzw. μ_{CC} . Daher breitet sich das Paket zuerst in Richtung R_H aus. Nach etwa 2 fs wird es am unteren Gitterrand bei $R_H = 1.2 \text{ \AA}$ reflektiert. Da die Reflexion vergleichsweise hart ist, simuliert der Gitterrand nur grob das abstoßende M-H-Kernpotential. Nach 5 fs sind durch diese Reflexion längs R_H mehrere Maxima entstanden, die in Richtung R_H kleiner werden. Nach 7 fs hat sich das Paket wieder in Richtung R_H zusammengezogen und breitet sich stattdessen wie bei der 2D-Rechnung in Richtung θ aus. Beim Cobaltkomplex ist das Paket kompakter als beim Rhodiumkomplex, bei dem es in Richtung R_H diffus und ausgefranst ist. Nach 7–10 fs entwickelt sich das Wellenpaket zunehmend zu einem langgestreckten Zylinder, der links bei kleinen θ in das agostische Minimum und rechts bei großen θ in das Ethylenminimum mündet; dazwischen liegt TS1. In den zweidimensionalen Rechnungen ist dieser Moment kurz bevor der Teilung erst nach etwa 16 fs erreicht.

In den dreidimensionalen Rechnungen sind nach 20 fs die beiden Teile des Wellenpakets als kugelförmige Sphären deutlich getrennt. In der zweidimensionalen Rechnung ist die vollständige Trennung erst nach 48 fs erreicht. Die linke Sphäre befindet sich bei kleinen θ im agostischen Minimum, die rechte bei großen θ im Ethylenminimum. Die Sphäre im agostischen Minimum hat ihren Schwerpunkt bei größeren R_H als die Sphäre im Ethylenminimum. Das komplex absorbierende Potential (CAP) genügt Glg. (2.35) und ist nur von θ abhängig. Es erstreckt sich somit über die gesamte γ - R_H -Ebene, die sich in den Abbildungen an der rechten Kastenwand bei großen θ befindet. Nach 20 fs tauchen die Sphären im Bereich des Ethylenminimums in das CAP ein und lösen sich dabei auf. Beim Cobaltkomplex ist zu diesem Zeitpunkt die Sphäre im Ethylenminimum schon fast absorbiert und daher kaum noch sichtbar (Rest). Beim Rhodiumkomplex hingegen sind drei kleine Sphären unterschiedlicher Größe noch gut zu erkennen. Nach 29 fs existiert beim Rhodium- und Cobaltkomplex nur noch der Teil des Wellenpakets im agostischen Minimum. Dieser Teil oszilliert ellipsoid und überwindet periodisch die Barriere zur Ethylenstruktur.

4.3.2 Trajektorie des Ortserwartungswerts

Abbildung 4.17 zeigt die Trajektorie des Ortserwartungswerts $\langle(\theta, \gamma, R_H)\rangle$. Der Aufbau und die Orientierung der Abbildung ist wie bei der zeitabhängigen Wellenfunktion. Zusätzlich ist jedoch die Trajektorie nach oben auf die θ - γ -Ebene projiziert. Die Skalen der Abbildungen sind unterschiedlich und auf den maßgeblichen Raum beschränkt. Der schwarze Punkt markiert den voll-optimierten TS1, der die Startkoordinaten des Wellenpakets festlegt.

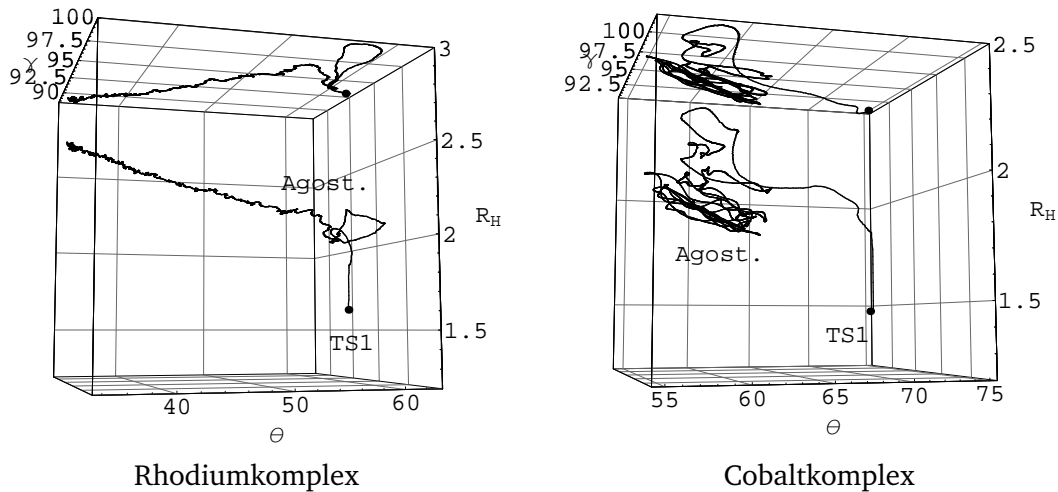


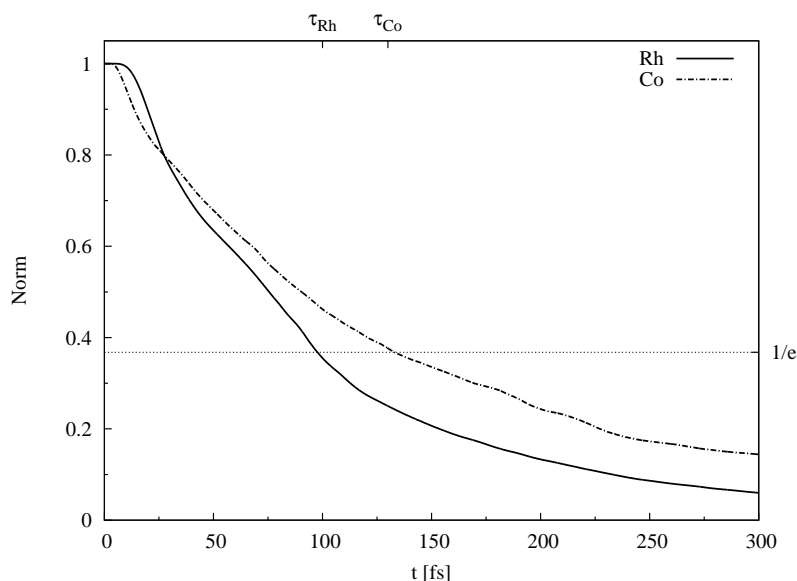
Abbildung 4.17: Trajektorie des 3D-Ortserwartungswerts $\langle(\theta, \gamma, R_H)\rangle$. Links: Rhodiumkomplex, rechts: Cobaltkomplex. Die Trajektorie ist zusätzlich auf die θ - γ -Ebene (obere Kastenwand) projiziert. Das Wellenpaket wird jeweils an TS1 gestartet. Die Winkel θ und γ sind in Grad, R_H ist in Å angegeben. Die Skalen der Abbildungen sind unterschiedlich.

Die Schwerpunkte beider Wellenpakete bewegen sich von TS1 zunächst nach oben zu größeren R_H und damit in Richtung des agostischen Minimums. Beim Rhodiumkomplex (links) oszilliert der Erwartungswert in diesem Minimum auf einer ellipsoiden Bahn ähnlich wie bei der 2D-Rechnung. Diese Bahn ist in der Projektion auf die θ - γ -Ebene als Schleife zu sehen. Anschließend verlagert sich der Schwerpunkt langsam zu größeren R_H und kleineren θ bzw. γ . Auf diesem Weg zittert $\langle(\theta, \gamma, R_H)\rangle$ gewissermaßen thermisch, zeigt aber stabil auf die Koordinate $(\theta, \gamma, R_H) \approx (35^\circ, 88^\circ, 2.5 \text{ \AA})$. Artefakte des Fits, wie z. B. Sekundärminima, spielen dabei evtl. eine Rolle. Eine Andeutung dieser Minima erhält man aus Abb. 3.9b (rechts). Keine Optimierung führte indessen zu solchen Strukturen.

Beim Cobaltkomplex (Abb. 4.17 – rechts) biegt die Trajektorie nach kurzem Aufstieg zu größeren R_H direkt zum agostischen Minimum ab und stabilisiert sich dann dort in langgezogenen Kurven bei $\theta \in [55^\circ, 60^\circ]$, $\gamma \in [92^\circ, 105^\circ]$ und $R_H \approx 2 \text{ \AA}$.

4.3.3 Zeitabhängige Norm des Wellenpakets

Abbildung 4.18 zeigt den Zerfall der Norm in den dreidimensionalen Rechnungen. Der Aufbau der Abbildung ist wie in den Abschnitten zuvor. Die Lebensdauern des Systems bei einer Breitbandanregung nach TS1 im Rhodium- und Cobaltkomplex ergeben sich näherungsweise aus den Schnittpunkten der Zerfallskurven mit der horizontalen Geraden bei $1/e \approx 0.37$ (Tab. 4.10). Beim Cobaltkomplex zerfällt die Anregung in den ersten 30 fs schneller als beim Rhodiumkomplex. Dann kehrt sich die Situation um und die Anregung ist beim Cobaltkomplex mit 130 fs um 30 fs langlebiger als beim Rhodiumkomplex.



M	Rh	Co
τ [fs]	100	130

Tabelle 4.10: Lebensdauern von Anregungen nach TS1 für die 3D-Rechnungen.

Abbildung 4.18: Zeitabhängige Norm für die 3D-Rechnungen. Zerfall des Systems nach einer Breitbandanregung nach TS1.

plex. Diese Lebensdauern werden mit den 2D-Rechnungen, bei denen das Wellenpaket an Quasi-TS1 der agostischen PES gestartet wird, verglichen. In der zweidimensionalen Rechnung ist beim Rhodiumkomplex die Anregung mit einer Lebensdauer von 90 fs um 10 fs langlebiger als beim Cobaltkomplex. Obwohl sich die Größenverhältnisse der Lebensdauern von zwei auf drei Dimensionen umkehren, ist die Übereinstimmung insgesamt immer noch gut.

In den 1D-Rechnungen ist die Stufenform des Zerfalls prägnant, in den 2D-Rechnungen wird sie schwächer und in den 3D-Rechnungen ist sie nicht mehr zu sehen. Die Stufenform gibt die Oszillationsperioden im agostischen Minimum wieder. In einer Dimension verliert das Wellenpaket seine Norm erst ab einem gewissen *Punkt*, in zwei Dimensionen ab einer bestimmten *Ablauflinie* und in drei Dimensionen ab einer speziellen *Grenzfläche*. Je höher folglich die Dimensionalität ist, umso kontinuierlicher kann das Wellenpaket absorbiert werden. Da in drei Dimensionen Teile des Pakets immer in der Nähe der Absorptionsfläche sind, zerfällt die Norm monotoner.

4.3.4 Spektrum und Eigenenergien

Abbildung 4.19 zeigt die Spektren der dreidimensionalen Rechnungen (Abschnitt 2.4). Das Spektrum des Rhodiumkomplexes ist in Abb. 4.19a zu sehen, das des Cobaltkomplexes in Abb. 4.19b. Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion und Filterdiagonalisierung liefern wiederum gleiche Eigenenergien. Diese sind mit den Lebensdauern der zugehörigen Zustände in Tab. 4.11 aufgelistet. Die Bezeichnungen der Zustände *mnl* ergeben sich wie zuvor aus der Gestalt der Eigenfunktionen, welche erst im nächsten Abschnitt vorgestellt werden. Im Vergleich zu den zweidimensionalen Rechnungen wird nun nicht mehr zwischen Eigenfunktionen im agostischen und Ethylenminimum unter-

Rhodium			Cobalt		
<i>mnt</i>	<i>E</i> [kcal/mol]	τ_{filter}	<i>mnt</i>	<i>E</i> [kcal/mol]	τ_{filter}
000	4.699	44 fs	000	1.747	—
010	5.993	42 fs	010	2.982	—
020	6.699	26 fs	020	3.986	346 fs
020b	7.529	122 fs	020b	4.429	139 fs
030	8.424	43 fs	100	4.716	116 fs
040	9.013	39 fs	120	5.477	64 fs
050	9.798	58 fs	040	6.292	76 fs
mnt	10.234	40 fs	031	6.656	183 fs
140	10.672	48 fs	140	7.171	63 fs
1n0	11.347	63 fs	300	7.675	65 fs
mnt'	12.357	88 fs	141	9.150	444 fs
mnt''	13.409	46 fs	mnt	15.317	24 fs
mn2	18.757	49 fs			

Tabelle 4.11: Eigenenergien E und Lebensdauern τ_{filter} für die 3D-Rechnungen.

schieden. Analog zu den zweidimensionalen Rechnungen gilt jedoch: Die erste Zahl m bezeichnet die Schwingungsmode senkrecht zum Reaktionspfad in der θ - γ -Ebene, die zweite Zahl n die Mode parallel zum Reaktionspfad in derselben Ebene. Neu ist die dritte Zahl l , die die Mode in Richtung R_{H} bezeichnet.

Der Grundzustand des Rhodiumkomplexes liegt bei etwa 4.7 kcal/mol und damit laut Tab. 4.5 rund 1.3 kcal/mol über dem agostischen Minimum (Nullpunktsenergie). Da die genauen Koordinaten der stationären Punkte auf der gefitteten 3D-Potentialfläche unbekannt sind, ist dieser Wert jedoch nur eine grobe Abschätzung. Bei den 2D-Rechnungen ist diese Differenz mit 2.7 kcal/mol größer als bei den 3D-Rechnungen. Beim Cobaltkomplex hat demgegenüber der Grundzustand eine Energie von etwa 1.8 kcal/mol und liegt somit ca. 4.8 kcal/mol über dem agostischen Minimum. Bei den 2D-Rechnungen ist diese Differenz mit 3.8 kcal/mol kleiner als bei den 3D-Rechnungen. Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Zuständen sind in diesem Abschnitt im Vergleich mit den ein- und zweidimensionalen Rechnungen ungleichmäßig.

Tabelle 3.5 (letzte Spalte) zeigt, dass der Grundzustand und die meisten anderen angeregten Zustände des Rhodiumkomplexes Eigenenergien zwischen TS1 (4.1 kcal/mol) und dem Ethylminimum (16.7 kcal/mol) haben. Ab 16.7–24.1 kcal/mol sind die höher angeregten Zustände im Ethylminimum metastabil gebunden. Der Zustand mn2 liegt z. B. in diesem Bereich. Beim Cobaltkomplex hingegen liegen die berechneten Eigenzustände alle jenseits von TS1 (0.0 kcal/mol) und unter dem Ethylminimum (18.6 kcal/mol) (Tab. 3.5).

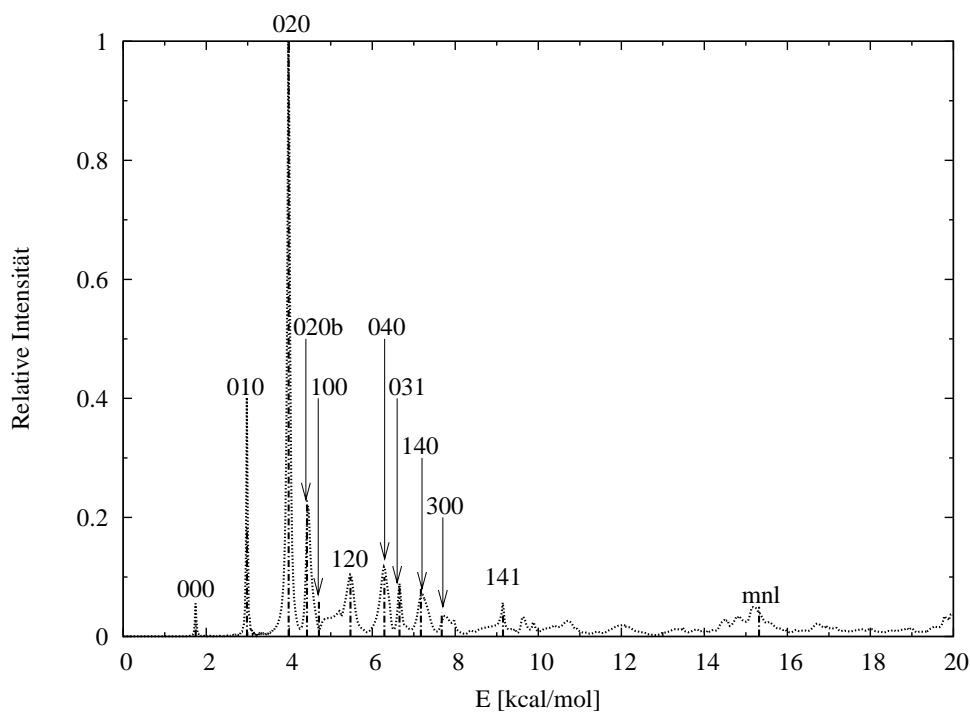
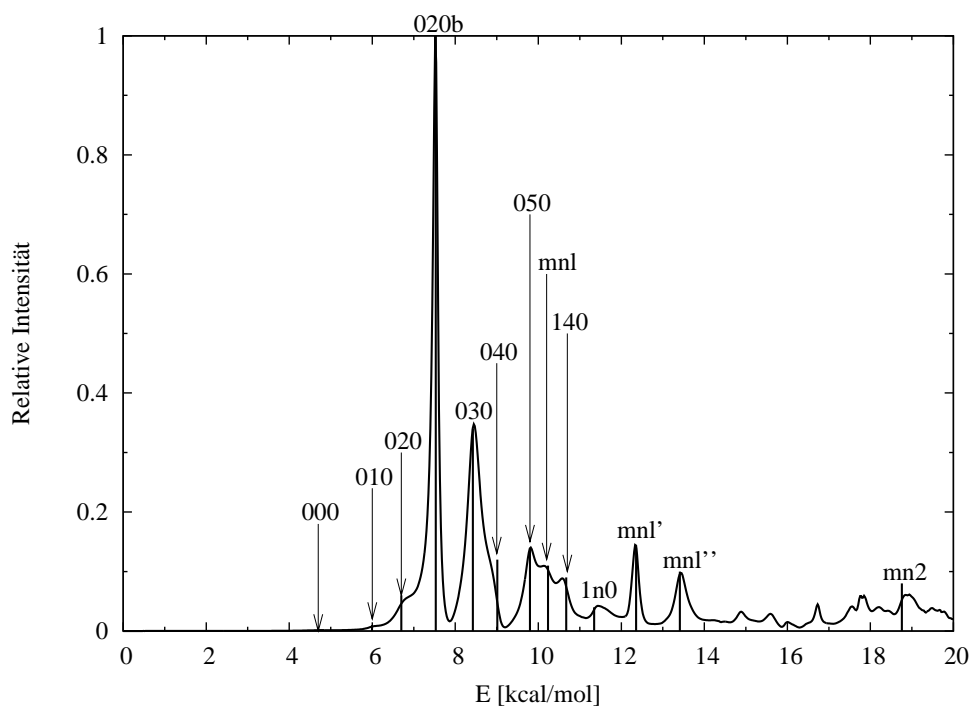


Abbildung 4.19: 3D-Spektren des Rhodiumkomplexes (oben) und des Cobaltkomplexes (unten). Die Kurven werden durch Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion berechnet, die senkrechten Linien durch Filterdiagonalisierung.

4.3.5 Eigenfunktionen und Lebensdauern

Die Abb. 4.20 und 4.21 zeigen die dreidimensionalen Eigenfunktionen des Rhodium- und des Cobaltkomplexes (Abschnitt 2.5). Der Aufbau der Abbildungen ist analog zu den zeitabhängigen Wellenfunktionen. Der Blickwinkel ist jedoch nun meist von oben auf die θ - γ -Ebene (Standardorientierung). Bei den Zuständen mn2 des Rhodium- und 141 des Cobaltkomplexes schaut man ausnahmsweise von der Seite auf die θ - R_H -Ebene. Neben den einzelnen Kästen ist links bzw. rechts die Bezeichnung mnl des jeweiligen Zustands angegeben. Der Reaktionspfad verläuft ähnlich wie in zwei Dimensionen durch den Raum: In der θ - γ -Ebene wechselt er von links oben nach rechts unten, wobei er von kleinen zu großen R_H läuft (Abb. 4.20, Zustand 040). Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ an den Punkten auf den Oberflächen ist unterschiedlich. Sie ist jedoch so eingestellt, dass Schwingungsflächen und -bäuche möglichst gut zu sehen sind.

Der Grundzustand wird mit 000 bezeichnet. Er ist im agostischen Minimum lokalisiert und bildet beim Rhodiumkomplex eine kugelförmige Sphäre.³ Da seine Energie in Bezug auf Tab. 3.5 relativ groß ist, hat er eine kürzere Lebensdauer als z. B. in den zweidimensionalen Rechnungen, bei denen der Zustand zwischen TS1 und TS2 metastabil gebunden ist. Statt unendlich in zwei Dimensionen, beträgt seine Lebensdauer in drei Dimensionen nur 44 fs. Das agostische Minimum des Cobaltkomplexes ist trichterförmiger und breiter als beim Rhodiumkomplex. Daher läuft 000 bei Cobalt spitz zu und ist dicker.⁴ Die Lebensdauer dieses Zustands ist wie in der zweidimensionalen Rechnung unendlich groß. Nicht nur den Grundzustand, sondern auch die angeregten Zustände insgesamt bindet das Cobaltpotential in drei Dimensionen etwas besser als das Rhodiumpotential. Daher haben die Zustände des Cobaltkomplexes tendenziell höhere Lebensdauern.

Der Zustand 010 hat eine Knotenfläche senkrecht zum Reaktionspfad. Beim Rhodiumkomplex ist diese Zusammenschnürung jedoch nur schwach. Die Energie, die zur spektralen Quantisierung benutzt wurde, trifft die Eigenenergie des Zustands daher nicht exakt. Ein anderer Zustand mischt in 010 hinein und ist in Form eines kleinen Bauches oben links zu sehen. Die Lebensdauer sinkt beim Rhodiumkomplex nur in geringem Maße von 64 fs auf 42 fs ab. Beim Cobaltkomplex trennt die Knotenfläche die Bäuche demgegenüber deutlich an der Knickstelle des Reaktionspfads.

Der Zustand 020, ist beim Rhodiumkomplex zusammenhängender als beim Cobaltkomplex, bei dem zwei Knotenflächen drei Bäuche vollständig trennen. Beim Cobaltkomplex ist der oberste Bauch gem. der breiteren Form des agostischen Minimums ausladender als die beiden unteren. Beim Cobaltkomplex ist dieser Zustand mit 236 fs langlebiger als beim Rhodiumkomplex, bei dem die Lebensdauer nur 26 fs beträgt. Die dreidimensionalen Potentialflächen haben mehrere lokale Minima, die weit vom Imagi-

³Das Zentrum dieser Sphäre liegt grob geschätzt bei $(\theta, \gamma, R_H) \approx (63^\circ, 94^\circ, 1.68 \text{ \AA})$. Da der Fit der Potentialfläche das agostische Minimum etwas verschiebt, weichen diese Koordinaten (am meisten in θ) vom voll-optimierten agostischen Minimum ab (Tab. 3.5). Die Energie an diesem Punkt beträgt 4.497 kcal/mol.

⁴Das Zentrum von 000 liegt beim Cobaltkomplex grob geschätzt bei $(\theta, \gamma, R_H) \approx (58^\circ, 96^\circ, 1.68 \text{ \AA})$. Dieses weicht aufgrund des Fits ebenfalls etwas (am meisten in θ) von den Koordinaten des voll-optimierten agostischen Minimums ab (Tab. 3.5). Die Energie an diesem Punkt beträgt -2.182 kcal/mol.

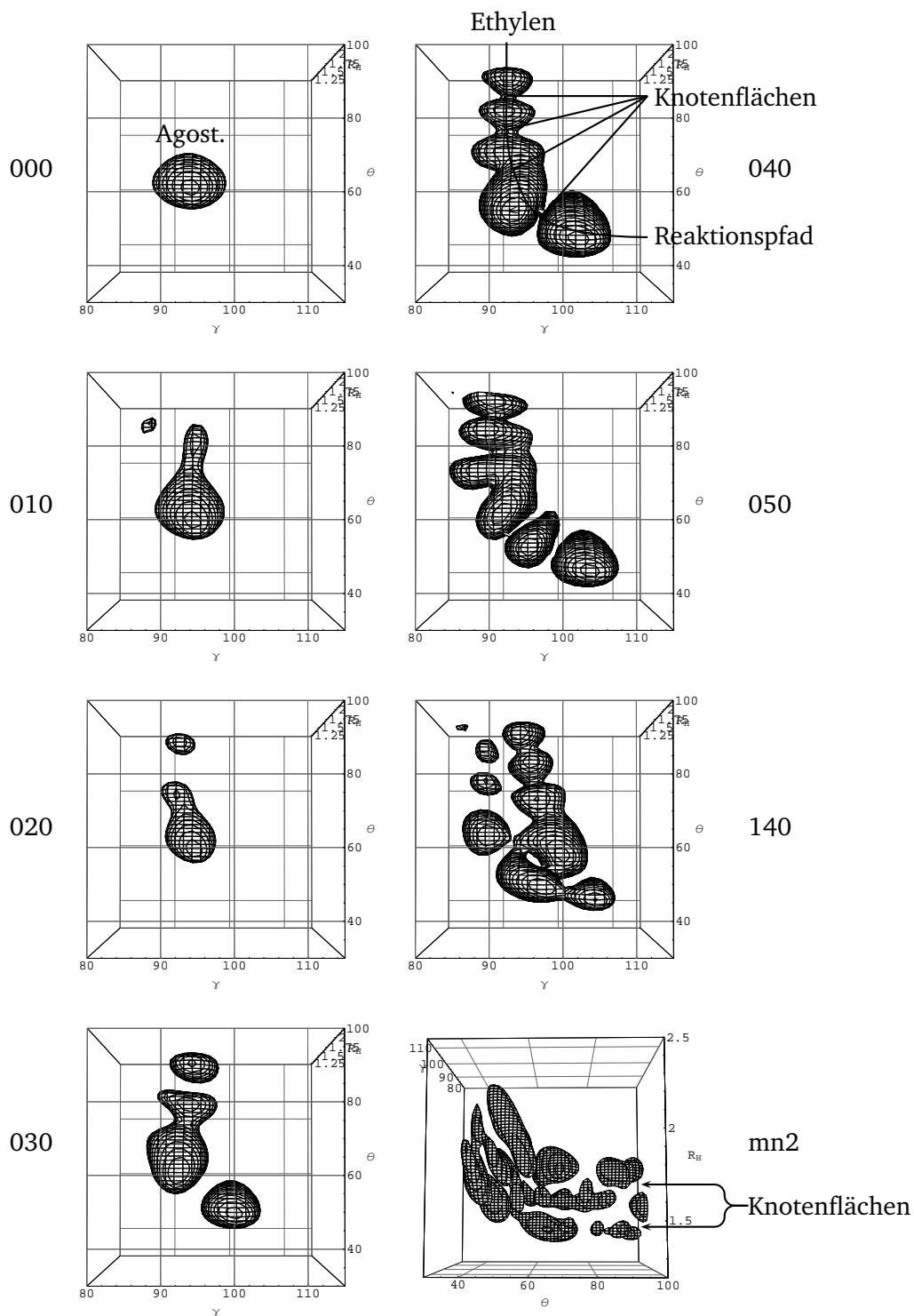


Abbildung 4.20: Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes für die 3D-Rechnung. Der jeweilige Zustand ist links bzw. rechts neben der Abbildung mit seiner Quantenzahl mn_l bezeichnet. Bei der Eigenfunktion von 040 sind der Reaktionspfad, die ungefähre Lage der stationären Punkte und die Orientierung der Knotenfläche eingezeichnet. Die Winkel θ und γ sind in Grad, R_H ist in Å angegeben; $|\psi|^2 = 10^{-9}$ – 10^{-7} .

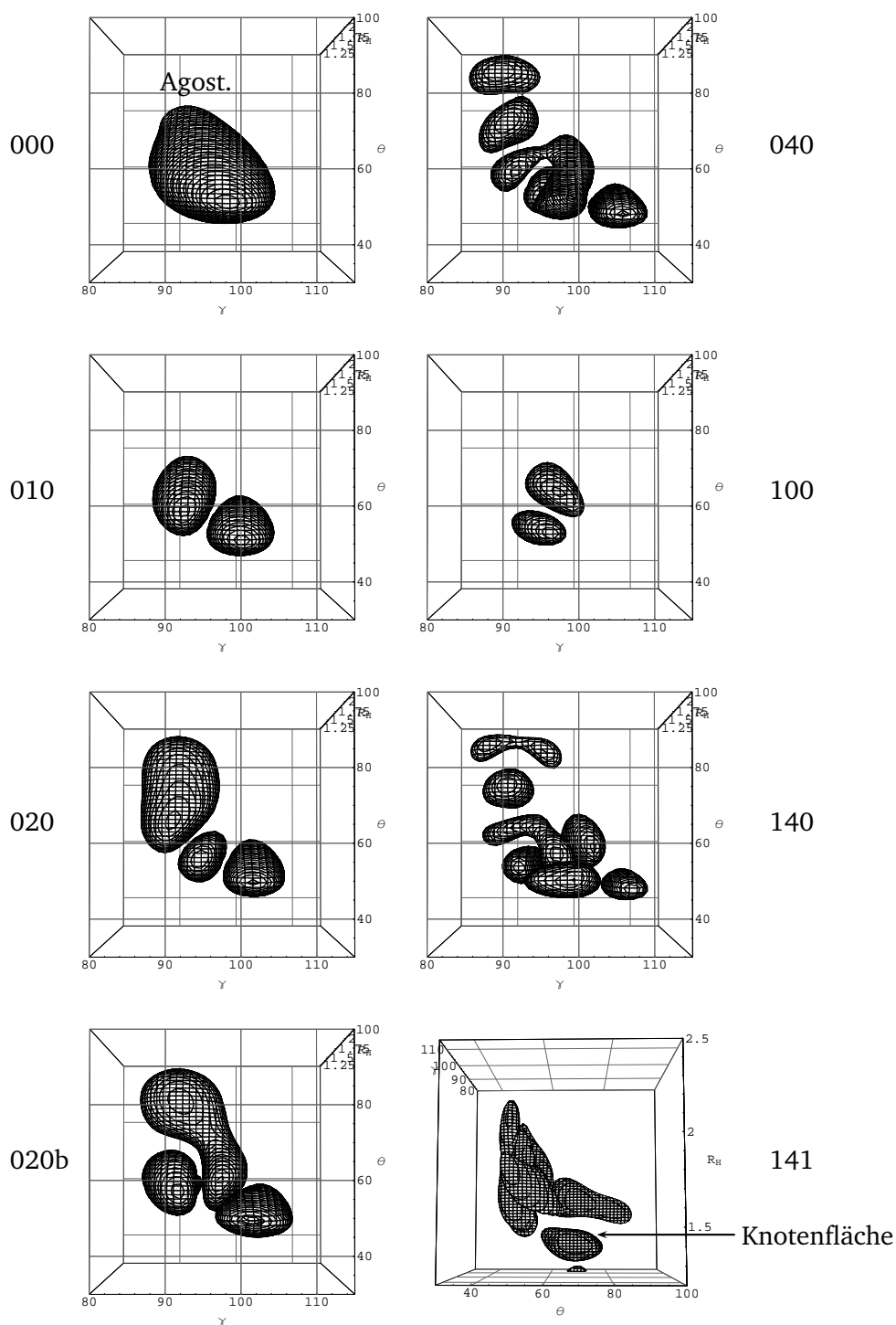


Abbildung 4.21: Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes für die 3D-Rechnung. Der jeweilige Zustand ist links bzw. rechts neben der Abbildung mit seiner Quantenzahl ml bezeichnet. Die Winkel θ und γ sind in Grad, R_H ist in Å angegeben; $|\psi|^2 = 10^{-8}-10^{-6}$.

närteil des Potentials entfernt sind. Der Zustand 020b des Rhodiumkomplexes ist z. B. so lokalisiert, dass er nur langsam zerfällt. Daher hat er mit 122 fs eine fünfmal höhere Lebensdauer als sein Vorgänger. Ähnliche Beobachtungen macht man für die Zustände 031 und 141 des Cobaltkomplexes.

Der Zustand 020b des Cobaltkomplexes ist nicht eindeutig klassifizierbar: So hat er rechts des Reaktionspfads drei Bäuche, links jedoch nur einen. Man kann ihn daher alternativ, aber unter Vorbehalt, mit 130 betiteln. Seine Lebensdauer ist mit 139 fs kleiner als die seines Vorgängers.

Die höher angeregten Zustände mit Schwingungen parallel zum Reaktionspfad sind beim Rhodiumkomplex klar erkennbar: Der Zustand 030 z. B. drei Knotenflächen senkrecht zum Pfad, 040 vier und 050 fünf. Da die Bäuche zum Teil fernab des CAPs liegen, nehmen die Lebensdauern mit der Anregung nicht streng monoton ab. Der Pfad windet sich für kleine θ in Richtung R_H , sodass sich auch die Bäuche mit kleiner werdendem θ in Richtung R_H verteilen. Der Zustand 040 ist beim Cobaltkomplex nicht so eindeutig wie beim Rhodiumkomplex, weil er an der Knickstelle des Pfads eine aufragende Struktur in Richtung R_H hat. Dieser Zustand ist beim Cobaltkomplex mit 76 fs etwas langlebiger als beim Rhodiumkomplex, bei dem seine Lebensdauer nur 39 fs beträgt. Die Zustände 030 und 050 konnten beim Cobaltkomplex nicht gefunden werden.

Der Zustand 140 ist für beide Komplexe abgebildet. Er hat eine Knotenfläche parallel zum Reaktionspfad, die senkrecht zur θ - γ -Ebene steht. Beim Rhodiumkomplex ist deutlich erkennbar wie diese Fläche zwei Reihen von Bäuchen trennt. Beim Cobaltkomplex hingegen schließt man indirekt aus der Verjüngung der hantelförmigen Struktur bei großen θ auf die Trennfläche der beiden Reihen. Weiterhin besitzt der Zustand 140 vier Knotenflächen senkrecht zum Pfad. Die Lebensdauer dieses Zustands ist beim Cobaltkomplex mit 63 fs wieder etwas größer als beim Rhodiumkomplex, bei dem sie nur 48 fs beträgt. Die noch höher angeregten Zustände sind beim Cobaltkomplex strukturell verwickelt: Sie krümmen sich stark bei kleinen θ entlang des Reaktionspfads nach oben zu größeren R_H (z. B. 040 und 140). Da beim Cobaltkomplex die Bäuche von 040 bzw. 140 nicht sauber getrennt sind, lassen sich diese Zustände nicht eindeutig klassifizieren.

Zwei eindeutige Knotenflächen in Richtung R_H hat jedoch der Zustand mn2 beim Rhodiumkomplex. Hier ist die Krümmung der Knotenfläche entlang des Reaktionspfads, der sich bei kleinen θ zu großen R_H hochwindet, gut erkennbar. Die Knotenstruktur in der θ - γ -Ebene ist hingegen unklar. Der Zustand 141 des Cobaltkomplexes hat demgegenüber nur eine Knotenfläche senkrecht zu R_H . Ähnlich zu 031 konzentriert sich hier die Wahrscheinlichkeitsdichte im Raum fernab des CAPs. Daher ist seine Lebensdauer mit 444 fs rund siebenmal größer als die seines Vorgängers.

4.4 Ein zweidimensionales Modellpotential

In den letzten Abschnitten wurde die β -Wasserstoffeliminierung durch die Propagation von Wellenpaketen quantendynamisch simuliert. In die Schrödinger-Gleichung geht dabei eine mehrdimensionale Potentialfläche ein, deren Berechnung zwar automatisierbar aber dennoch zeitaufwendig ist.

Wie lässt sich daher bei gegebener Genauigkeit Zeit sparen? Die eindimensionalen Rechnungen beschreiben die Eliminierung im Vergleich zu jenen mit mehreren Dimensionen zu langsam. Mit der agostischen Potentialfläche (2D) lassen sich die dreidimensionalen Rechnungen am besten nähern. Schlüsselobservablen, wie z. B. Norm und Lebensdauern, werden dabei gut reproduziert. Ein ausreichend gutes zweidimensionales Modell der agostischen Potentialfläche reicht mithin aus.

Abbildung 4.22 zeigt oben links die agostische Potentialfläche des Rhodiumkomplexes (Abschnitt 3.2.4). Sie besitzt zwei relevante Minima: das Ethylenminimum und – breiter und tiefer – das agostische Minimum. Die agostische Potentialfläche des Cobaltkomplexes hat eine ähnliche Gestalt. Ein solches Potential mit zwei unterschiedlich tiefen, aber linear hintereinander liegenden Minima wird in diesem Abschnitt modelliert. Dazu werden zwei orthogonale, eindimensionale Schnitte durch das agostische Potential gemacht.

Das Wellenpaket streift bei der Propagation häufig an TS1 vorbei. Dieser Punkt kann somit als das Zentrum der Dynamik angesehen werden und ist repräsentativ, um dort einen Schnitt durch das Potential vorzunehmen. Das Ethylenminimum ist senkrecht zum Reaktionspfad annähernd harmonisch und wird daher für einen weiteren Schnitt ausgewählt. Die Schnitte sind in der Abbildung oben links durch die Geraden dargestellt, die parallel zur θ - und γ -Achse verlaufen und sich rechts neben dem Ethylenminimum schneiden. Die Profile, die sich daraus ergeben, sind in der rechten oberen Teilfigur abgebildet. Sie zeigen, dass das zweidimensionale Potential senkrecht zum Reaktionspfad näherungsweise parabelförmig ist, während es parallel zum Pfad durch ein Polynom vierten Grades genähert werden kann. Das zweidimensionale Modellpotential lautet somit:

$$\mathcal{V}(\theta, \gamma) = \sum_{n=0}^4 a_n \theta^n + \sum_{n=0}^2 b_n \gamma^n. \quad (4.2)$$

Die Näherungsfunktion wird über die Parameter a_n und b_n an die *ab initio*-Schnitte angepasst. Aus dem Fit ergeben sich für den Rhodium- und Cobaltkomplex ähnliche Modelle, deren Parameter in Tab. 4.12 aufgeführt werden. Abbildung 4.22 zeigt oben rechts, dass sich die Näherung für γ perfekt mit dem betrachteten Schnitt deckt. Jene für θ ist in der Abbildung gestrichelt aufgetragen; sie weicht um einige Grad vom *ab initio*-Schnitt ab. Das Modell des Rhodiumkomplexes wird in Abb. 4.22 unten gezeigt. Es ist im Vergleich zum Original symmetrisch zum vertikal verlaufenden Reaktionspfad.

Abbildung 4.23 zeigt die Entwicklung eines Wellenpakets im Rhodiummodell; es wird wie sonst auch vom ersten Übergangspunkt TS1 aus gestartet. Sein Verhalten ist ähnlich wie bei der agostischen Potentialfläche in Abschnitt 4.2: Das Paket teilt sich, wobei sich ein Teil direkt in das Ethylenminimum bewegt und dort durch das CAP absorbiert wird. Der andere Teil bewegt sich in das agostische Minimum, in dem er oszilliert und periodisch die Barriere von TS1 zur Ethylenstruktur überwindet. Das Wellenpaket wird auf dem Reaktionspfad (senkrecht eingezeichnet) gestartet. Da der Pfad die Symmetrieachse des Potentials ist, ist die Oszillation mehr linear als ellipsoid. Die Bahn des Ortserwartungswerts ist für beide Modelle in Abb. 4.24 aufgetragen. Wie bei den *ab initio*-Potentialen konzentriert sie sich zwischen dem agostischen Minimum und dem

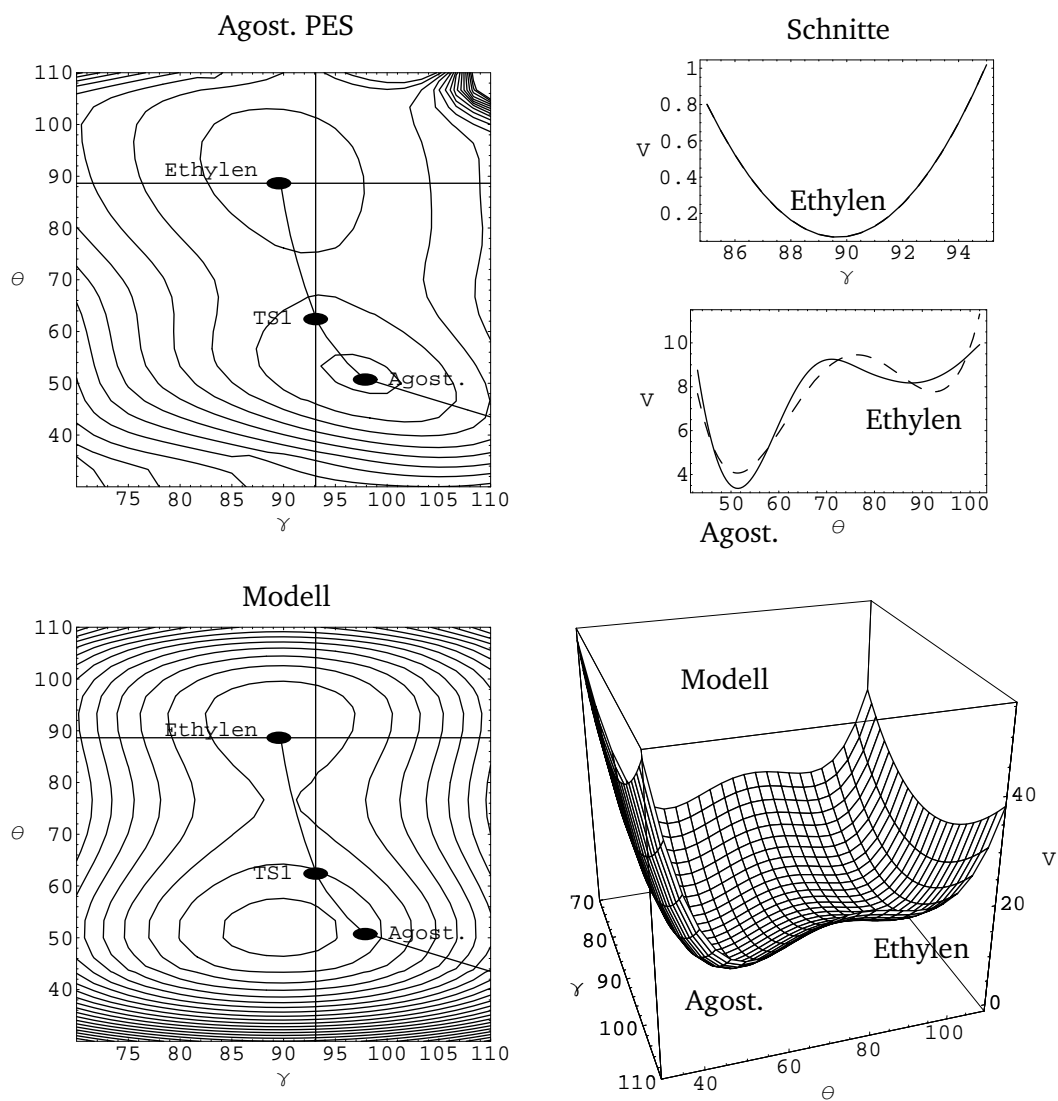


Abbildung 4.22: Extraktion eines 2D-Modells für den Rhodiumkomplex. Oben links ist die agostische PES abgebildet, oben rechts sind eindimensionale Schnitte durch diese PES entlang der eingezeichneten Geraden zu sehen. Die Fitfunktion ist oben rechts gestrichelt aufgetragen. Das sich aus dem Fit ergebende Modellpotential gem. Glg. (4.2) ist unten gezeigt. Die Winkel θ und γ sind in Grad, die Energie V ist in kcal/mol angegeben.

M	a_0	a_1	a_2	a_3	$a_4 [\cdot 10^{-5}]$	b_0	b_1	b_2
Rh	444.9	-26.3	0.571	-0.005	1.8	269.4	-6.0	0.034
Co	535.7	-28.9	0.559	-0.005	1.4	272.7	-6.1	0.034

Tabelle 4.12: Parameter a_n und b_n für das 2D-Modell [in (kcal/mol) Grad $^{-n}$].

M	Rh	Co
τ [fs]	100	100

Tabelle 4.13: Lebensdauern τ von Breitbandanregungen nach TS1 im 2D-Modell.

ersten Übergangspunkt. Mit Hilfe des Zerfalls der Norm des Wellenpakets bei einer Anregung nach TS1 erhält man die Lebensdauern (Tab. 4.13). Im Rhodiummodell ist die Lebensdauer der Anregung mit 100 fs genauso groß wie in der 3D-Rechnung. Im Cobaltmodell ist sie 30 fs niedriger. Folglich ist die Übereinstimmung mit den 3D-Rechnungen im Modell besser als in den Rechnungen mit den agostischen 2D-Potentialen. Die Eigenenergien der Zustände und ihre Lebensdauern sind in Tab. 4.14 gegeben; sie sind analog zu Abschnitt 4.2 bezeichnet. Aus Tab. 4.5 folgt, dass der Grundzustand A 00 des Rhodiumkomplexes etwa 2.1 kcal/mol über dem agostischen Minimum liegt und dort gebunden ist (Nullpunktsenergie). Dieser Wert ist wiederum näher an der 3D-Rechnung als jener, den man mit der agostischen Potentialfläche erhält (Abschnitt 4.2). Aus den Lebensdauern in Tab. 4.9 folgt, dass die höher angeregten Zustände metastabil sind. Für den Cobaltkomplex konnte der Grundzustand A 00 nicht lokalisiert werden. Die Zustände bis einschließlich A 03 liegen laut Tab. 4.9 zwar über dem Ethylenminimum aber noch unter dem TS1. Sie sind folglich im Vergleich zu den höher angeregten Zuständen noch relativ gut gebunden. Die Differenzen der Eigenenergien betragen wenige kcal/mol und sind damit der dreidimensionalen Rechnung ähnlich .

Abbildung 4.25 zeigt einige Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes. Da der Reaktionspfad als Symmetrieachse vertikal durch das Potential verläuft, ist die Aneinanderreihung und Staffelung der Knoten und Bäuche klarer als in der agostischen Potentialfläche: Der Zustand A 12 hat z. B. eine Knotenlinie parallel und zwei senkrecht zum Reaktionspfad. Die Filterdiagonalisierung trifft die Eigenenergien nicht exakt und das Propagationsgitter ist nicht vollkommen symmetrisch zur Mittelachse des Potentials. Daher sind die zeitabhängigen Wellenfunktionen und die Eigenfunktionen ebenso nicht absolut symmetrisch. Der Grundzustand A 00 des Rhodiumkomplexes liegt im agostischen Minimum und gem. Tab. 4.9 noch unter der Energie des Ethylenminimums, sodass seine Lebensdauer unendlich groß ist. Beim Cobaltkomplex hingegen liegen z. B. die Zustände AE 07, AE 09 und AE 011 bei großen θ schon im Bereich des CAPs. Wie bei den Rechnungen mit den *ab initio*-Potentialen haben daher die höher angeregten Zustände Lebensdauern von nur einigen zehn Femtosekunden. Der Cobaltkomplex hat tendenziell höhere Lebensdauern als der Rhodiumkomplex.

Insgesamt reproduziert das Modell das 3D-Verhalten des Wellenpakets gut. Insbeson-

4.4. Ein zweidimensionales Modellpotential

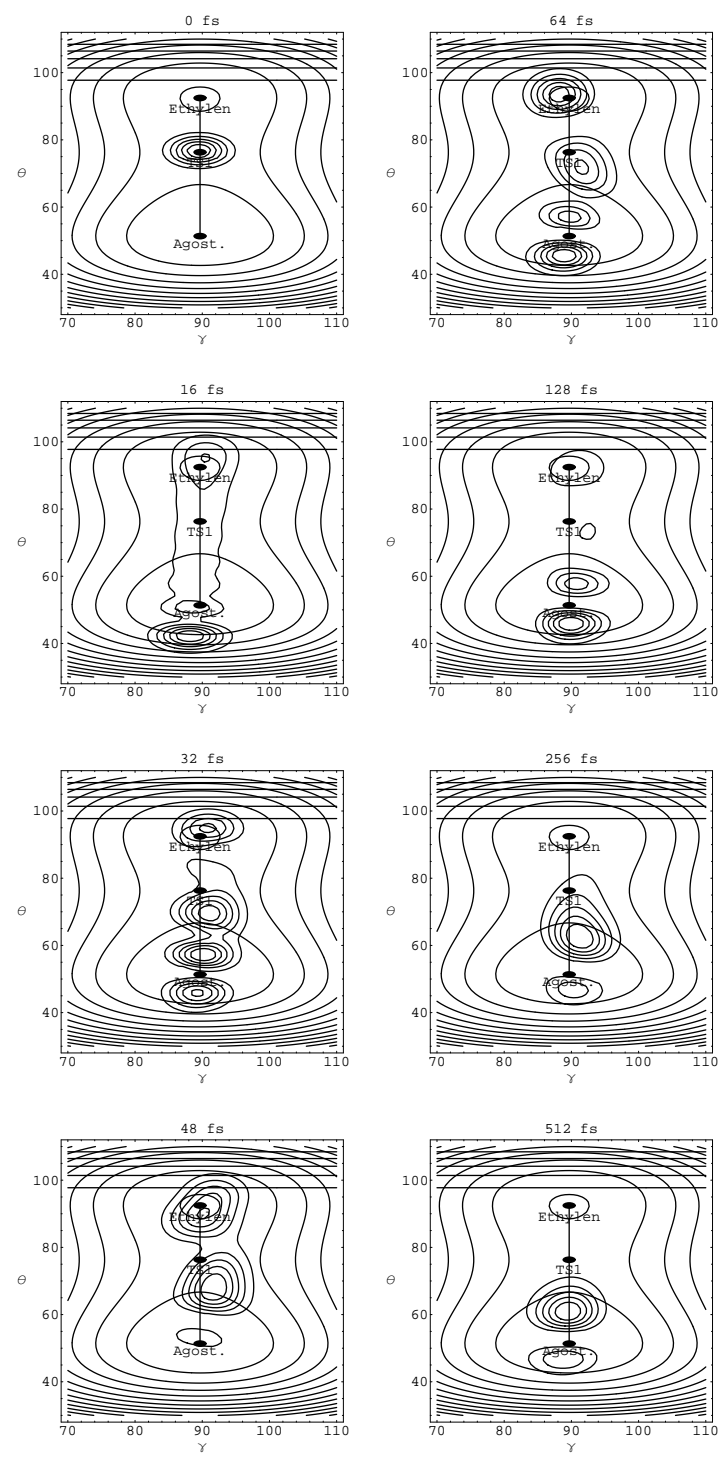


Abbildung 4.23: Zeitentwicklung des Wellenpakets im 2D-Modell des Rhodiumkomplexes. Im Titel der einzelnen Abbildungen ist die Propagationszeit verzeichnet. Die horizontalen Linien stellen das CAP dar. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

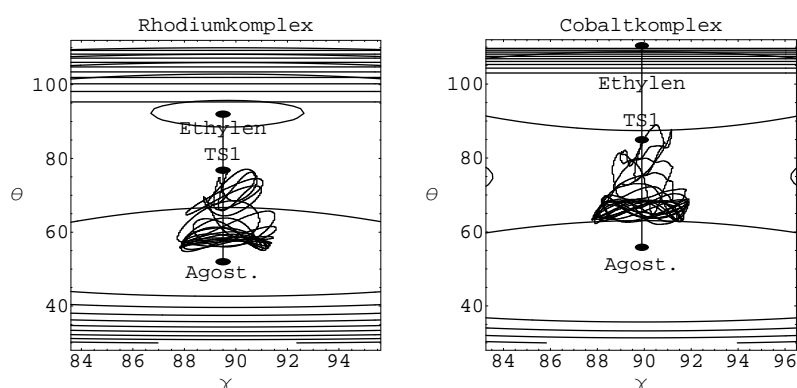


Abbildung 4.24: Trajektorie des Ortserwartungswerts $\langle(\theta, \gamma)\rangle$ im 2D-Modell des Rhodiumkomplexes (links) und des Cobaltkomplexes (rechts). Die horizontalen Linien stellen das CAP dar. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

M	Min.	mn	E [kcal/mol]	τ_{filter}
Rh	A	00	6.236	—
	A	01	8.841	33 ps
	E	00	9.644	80 fs
	AE	03	10.744	134 fs
	AE	03b	10.951	86 fs
	AE	04	11.850	57 fs
	AE	04b	13.042	91 fs
	AE	05	13.333	60 fs
	AE	07	18.590	16 fs
Co	A	01	3.479	9.6 ps
	AE	mn	5.807	43 fs
	A	03	6.287	1.5 ps
	A	12	7.612	1.5 ps
	AE	05	8.073	85 fs
	AE	06	8.686	77 fs
	AE	07	10.802	73 fs
	AE	09	14.845	70 fs
	AE	011	19.703	72 fs

Tabelle 4.14: Eigenenergien E und Lebensdauern τ_{filter} im 2D-Modell des Rhodium- und Cobaltkomplexes. Die Nomenklatur der Quantenzahlen mn ist wie in Abschnitt 4.2.

4.4. Ein zweidimensionales Modellpotential

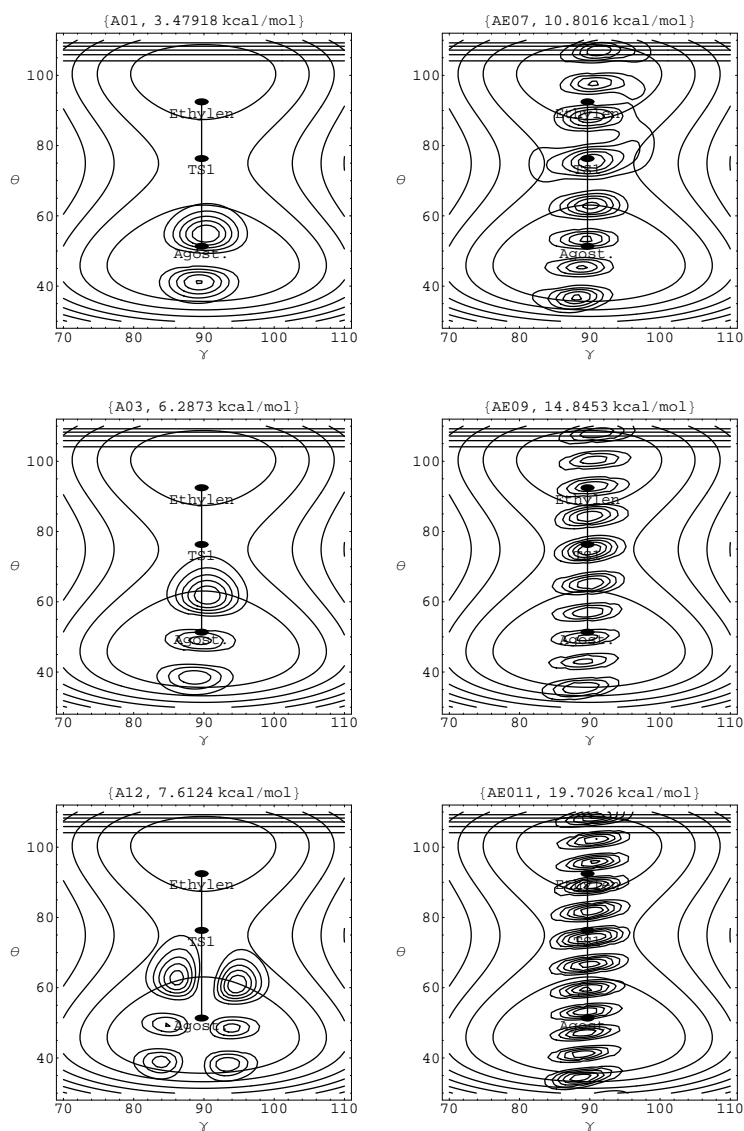


Abbildung 4.25: Eigenfunktionen im 2D-Modell des Cobaltkomplexes. Im Titel der einzelnen Abbildungen ist der jeweilige Zustand und seine Eigenenergie bezeichnet. Die horizontalen Linien stellen das CAP dar. Die Winkel θ und γ sind in Grad angegeben.

dere die Lebensdauer einer Anregung nach TS1 stimmt für den Rhodiumkomplex genau mit den dreidimensionalen Rechnungen überein. Die Gestalt der Eigenfunktionen und die damit verbundene Molekülschwingung parallel und senkrecht zum Reaktionspfad wird prototypisch berechnet.

Das Modell wurde entwickelt, um die aufwendige Berechnung einer dreidimensionalen Potentialfläche zu vermeiden. Die hier vorgestellten Modelle basieren auf eindimensionalen Schnitten, die wiederum durch eine zweidimensionale Fläche gemacht werden. Der Prozess lässt sich noch weiter vereinfachen, um auch die Berechnung einer zweidimensionalen Fläche zu umgehen. Dazu werden nur das Ethylenminimum, der erste Übergangspunkt, das agostische Minimum und zwei weitere Punkte auf dem Reaktionspfad zwischen ihnen *ab initio* optimiert. Zwei weitere Punkte senkrecht zum Reaktionspfad in der Umgebung des Ethylenminimums werden für die harmonische Näherung benötigt. Die Funktion in Glg. (4.2) kann dann direkt an diese Punkte angepasst werden.

Aus dem Modell resultieren Fragen, die zukünftige Untersuchungen klären können. Tabelle 4.12 zeigt, dass der Betrag des maßgeblichen Koeffizienten $|a_1|$ von Rhodium zu Cobalt zunimmt, während die anderen Koeffizienten etwa konstant bleiben. Wie ist daher $|a_1|$ beim Iridiumkomplex? Gibt es für die Übergangsmetalle der neunten Gruppe des Periodensystems eine allgemeine Tendenz? Kann man ähnliche analytische Modelle auch für andere verwandte Komplexe herleiten, bei denen die β -Wasserstoffeliminierung stattfindet?

Wenn das der Fall ist, hätte man ein griffiges und abstraktes Modell auf theoretischer Grundlage, wie es in der Einleitung gefordert wurde. Ein solches Modell hätte Lehrbuchcharakter und könnte als Ausgangspunkt für eine aktive Katalysatorgestaltung dienen oder Erklärungen für die Form von Laserpulsen bei der Breitbandanregung liefern (Abb. 1.5).

Kapitel 5

Zusammenfassung und offene Fragen

Künftige Ereignisse werfen ihre Schatten voraus.

— T. CAMPBELL [180]

In der vorliegenden Arbeit wurde die β -Wasserstoffeliminierung für die Übergangsmetallkomplexe $[\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ erstmals von einem strikt fundamentalen Standpunkt aus quantendynamisch untersucht ($\text{M} = \text{Rh}$ bzw. Co). Die verwendeten Koordinaten und der Operator der kinetischen Energie sind für jedes System mit vier reaktiven Zentren einsetzbar, sodass sie für viele chemische Reaktionen nutzbar sind. Dazu wurde die Schrödinger-Gleichung direkt gelöst, indem eine Wellenfunktion zeitlich entwickelt wurde. Es ergab sich ein globales Bild der Umlagerung für die ersten 1 024 fs. Die Kernwellenfunktion berücksichtigt fundamentale Quantenphänomene, wie Tunneleffekt, Interferenz und Kohärenz.

Die Propagation des Wellenpakets simuliert ein Experiment aus der Femtosekunden-Spektroskopie. Bei diesem Experiment wird der Komplex durch einen geeigneten, kurzen Laserpuls in einen Übergangszustand angeregt, aus dem eine Nicht-Gleichgewichtsbewegung hervorgeht (Abb. 1.5). Der Zerfall zur Ethylenstruktur und die darauf folgende Bewegung von Ethylen aus der Reaktionszone werden durch ein komplex absorbierendes Potential (CAP) dargestellt. Abbildung 5.1 zeigt im Überblick, wie in dieser Dissertation methodisch vorgegangen und welcher Analyseapparat eingesetzt wurde.

Neben den dynamischen Rechnungen, die den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, wurden im Vorfeld Elektronenstrukturrechnungen durchgeführt, um die stationären Punkte und Energieflächen für die Wellenpaketpropagation zu berechnen. Dabei wurden drei Energieminima für jeden Komplex lokalisiert: das Ethylenminimum, das agostische Minimum und das Ethylminimum (Abb. 3.2). In Übereinstimmung mit dem Experiment ist beim Rhodiumkomplex das Ethylenminimum das globale Minimum, während es beim Cobaltkomplex das agostische Minimum ist, das 3.5 kcal/mol tiefer liegt als das Ethylenminimum beim Rhodiumkomplex (Tab. 3.6) [31]. Die relativen Energien stimmen ebenfalls gut mit dem Experiment überein (Tab. 3.7) [33]: So beträgt z. B. die Aktivierungsenergie beim Rhodiumkomplex etwa 16.8 kcal/mol und beim Cobaltkomplex ca.

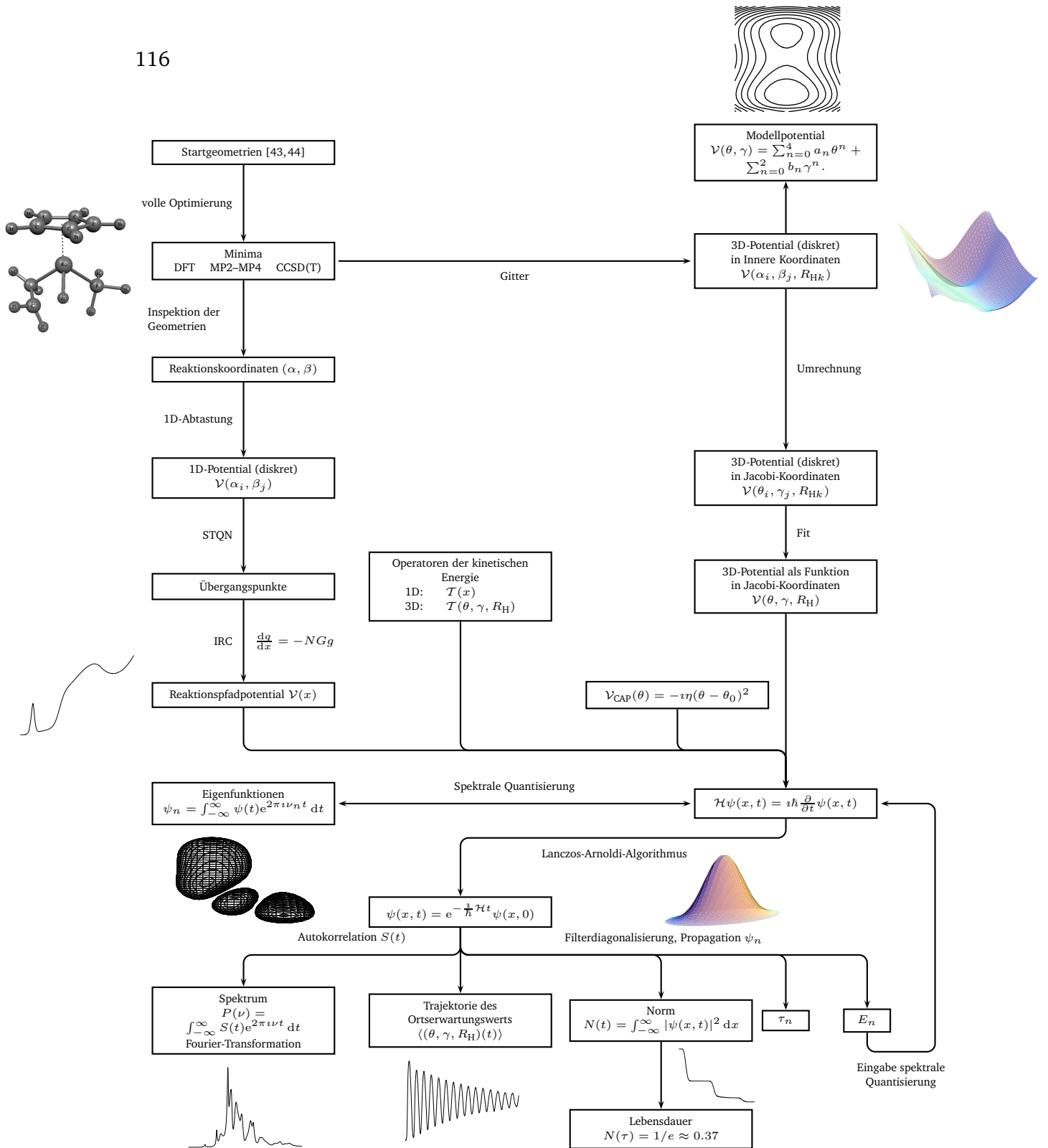


Abbildung 5.1: Vorgehensweise bei der Simulation und Analyse der β -Wasserstoffelimination. Neben den einzelnen Arbeitsschritten werden auch einige Ergebnisse aus den vorhergehenden Kapiteln angedeutet. Der zeitbestimmende Schritt ist die Berechnung der Potentialflächen.

18.1 kcal/mol (BP86/split2).

Welche Methode und welcher Basissatz sind für Elektronenstrukturrechnungen mit diesem Komplex am besten geeignet? Es zeigt sich, dass die Dichtefunktionalmethoden B3LYP und BP86 ähnliche Geometrien liefern (Tab. 3.6); die Abweichungen sind kleiner als 0.03 Å. Mit Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) hingegen berechnet man 0.03–0.05 Å längere C-C-Bindungen als mit DFT, alle anderen Bindungen sind kürzer. Störungstheorie dritter Ordnung (MP3) vertauscht die energetische Reihenfolge der Minima und ist daher für die Komplexe ungeeignet. *Coupled Cluster*-Methoden (CCSD) liefern andererseits ähnliche Energien wie BP86. Bei CCSD ist der Einfluss von störungstheoretischen Dreifachanregungen (T) vernachlässigbar gering, daher kann auf den zeitaufwendigen Zusatz verzichtet werden. BP86 ist schneller und genauer als B3LYP und ist demzufolge eine gute Methode zur Berechnung der Potentialflächen. Es erweist sich als notwendig, p-Funktionen in den Basissatz an den aktiven Wasserstoffatomen aufzunehmen; die übrigen H-Atome können grober behandelt werden. Dies wurde in einem neuen Basissatz *split2*, der eine Kombination aus Standardbasissätzen SDD und 6-31G** darstellt, umgesetzt.

Mit Hilfe der Strukturparameter der stationären Punkte identifiziert man drei approximative Reaktionskoordinaten (in inneren Koordinaten) für die vier reaktiven Zentren M, C_α, C_β und H_{migr} (Abb. 3.3). Mit BP86/split2 wurden für den Rhodium- und Cobaltkomplex eindimensionale IRC-Reaktionspfadpotentiale (Abb. 3.6) und dreidimensionale Potentialflächen (Abb. 3.9 und 3.10) berechnet. Dabei stellt man fest, dass TS2 ein später Übergangspunkt ist, der näher an der Ethyl- als an der agostischen Struktur liegt. Um die Schrödinger-Gleichung zu lösen, wurde für den Komplex ein Operator der kinetischen Energie, Glg. (2.2), hergeleitet. Dieser beschreibt die Bewegung der vier reaktiven Zentren einfacher in Jacobi-Koordinaten, in die das Potential demgemäß umgerechnet wurde (Abb. 2.1).

Die Elektronenstrukturrechnungen werden durch die Untersuchung des neutralen, elektronenreichen Komplexes [(PMe₃)₃Co(H)(C₂H₄)] ergänzt. Dieser besitzt zwei geometrisch und energetisch unterschiedliche Ethylenstrukturen, die über verschiedene Reaktionskanäle zu ebenso unterschiedlichen Ethylstrukturen führen (Abb. 3.12). Überraschenderweise führt einer dieser Reaktionspfade nicht über eine agostische Zwischenstufe. Wegen der somit erwarteten komplizierteren Gestalt der Potentialfläche, wurde dieser Komplex nicht für dynamische Rechnungen herangezogen. Die Barrierenhöhen für die Insertion betragen 19.7 kcal/mol und 18.0 kcal/mol (Tab. 3.13). Sie stimmen gut mit gemittelten Ergebnissen aus einem Magnetisierungstransfer-Experiment überein [174].

Startet ein Wellenpaket vom ersten Übergangspunkt, der das agostische und das Ethylenminimum im Komplex [CpM(PH₃)H(C₂H₄)]⁺ verbindet, beobachtet man, unabhängig von M und den Kernfreiheitsgraden, qualitativ dasselbe Verhalten (z. B. Abb. 4.1). Dabei teilt sich das Paket an der Barriere, wobei sich ein Teil sofort zum Ethylenminimum bewegt und dort absorbiert wird. Der andere Teil bewegt sich in das agostische Minimum und oszilliert dort auf einer ellipsoiden Bahn. Diese Oszillation entspricht einem periodischen Auf- und Zuklappen der Kette M-C_α-C_β. In ein und zwei Dimensionen

ist die Oszillation näherungsweise harmonisch (z. B. Abb. 4.3). Für die Schwingung parallel zum Reaktionspfad ergeben sich für den Rhodiumkomplex in zwei Dimensionen Perioden von 64 fs und für den Cobaltkomplex von 56 fs (S. 89). Dabei zerfallen immer mehr Moleküle zur Ethylenstruktur.

Interessanterweise beschreibt ein zweidimensionaler Schnitt durch die Potentialfläche die Dynamik des Wellenpakets sehr ähnlich zum vollen 3D-Potential, wenn der Metall-Wasserstoff-Abstand der agostischen Struktur gewählt wird. Für eine Breitbandanregung in den TS1 erhält man in den 2D-Rechnungen Lebensdauern von 90 fs (Rhodium) und 80 fs (Cobalt) (Tab. 4.7). In drei Dimensionen liegen die Lebensdauern nur wenig höher: 100 fs (Rhodium) und 130 fs (Cobalt) (Tab. 4.10). Die eindimensionalen Rechnungen beschreiben die β -Wasserstoffeliminierung für Rhodium und Cobalt dagegen mit 370 fs zu langsam (Tab. 4.3).

Aus der Gestalt der Eigenfunktionen lassen sich drei Schwingungsmoden erkennen: Eine liegt parallel und zwei liegen senkrecht zum Reaktionspfad (z. B. Abb. 4.12). Knoten und Bäuche sind perlenförmig um den Reaktionspfad aufgereiht. Die Schwingung parallel zum Reaktionspfad lässt sich mit nur wenigen kcal/mol anregen. Für die Schwingung in der θ - γ -Ebene muss indessen mehr Energie aufgebracht werden. Am meisten Energie benötigt man für die Mode in Richtung R_H . Die zwei- und dreidimensionalen Rechnungen zeigen übereinstimmend, dass die höher angeregten Zustände Lebensdauern im Bereich von zwanzig bis einige hundert Femtosekunden haben (Tab. 4.8 und 4.11). Durch das tiefe agostische Minimum beim Cobaltkomplex erhält man dort langlebigeren Eigenzustände als beim Rhodiumkomplex.

Darüber hinaus wird ein zweidimensionales analytisches Modell für die β -Wasserstoffeliminierung vorgeschlagen (Abb. 4.22). Das Potential wird durch ein Polynom vierten Grades genähert, Glg. (4.2), das die Dynamik der Umlagerung qualitativ und quantitativ gut beschreibt. Es kann zu schnellen und skizzenhaften Überlegungen beitragen und bei Analogieschlüssen zur aktiven Katalysatorgestaltung helfen.

Was sind mögliche nächste Schritte? Zusätzliche Freiheitsgrade können z. B. in lokalharmonischer Näherung berücksichtigt werden, sodass ihre dynamische Wirkung studiert werden kann. Da die Hauptreaktionskoordinaten klar erkannt und behandelt wurden, werden hierbei jedoch nur kleine Abweichungen von den bisher vorgestellten Ergebnissen erwartet. Um den Rechenaufwand zu verringern wurden real mögliche Liganden, wie PMe_3 oder P(OMe)_3 , durch PH_3 substituiert. Daher sollte geklärt werden, wie groß ihr tatsächlicher Einfluss auf Elektronenstruktur und Kerndynamik ist. Diese Untersuchungen können mittelfristig mit den vorhandenen Methoden durchgeführt werden. Welche Herausforderungen stellen sich langfristig? Neben dem verwandten Iridiumkomplex könnten auch ganz andere, wenn möglich leicht synthetisierbare Komplexe, untersucht werden, die ein ähnliches Reaktionsmuster haben. Im Labor findet die β -Wasserstoffeliminierung nicht, wie hier angenommen, im Vakuum, sondern in einer Lösung statt. Lösungsmittelleffekte wirken dabei massiv auf die Reaktion ein. Um dieses wesentlich kompliziertere System theoretisch zu beschreiben, sollte ein kombinierter quantenmechanisch-molekularmechanischer Ansatz (QMMM) verfolgt werden. Das reaktive Zentrum sollte weiterhin quantenmechanisch (QM), der Rest des Systems

hingegen nur molekularmechanisch (MM) behandelt werden. Eine solche Untersuchung würde das Wissen um die β -Wasserstoffeliminierung substanziell und nachhaltig vertiefen.

Anhang A

Konvergenzstudien

Gedanken ohne Inhalt sind leer, Anschauungen ohne Begriffe sind blind.

— I. KANT [2]

A.1 Stabilität der berechneten Lebensdauern

Die in Kap. 4 aufgeführten Lebensdauern sind zumeist mit der Methode der Filterdiagonalisierung berechnet, die in Abschnitt 2.6 vorgestellt wurde. Dort wird auch gezeigt: Je größer die Basis der Filterfunktionen ist, umso besser reproduziert der lokale Operator die Eigenwerte des vollen Hamilton-Operators. In diesem Abschnitt wird nun untersucht, wie sich die Breite des Filterintervalls, die Propagationsdauer und die Anzahl der Filterfunktionen auf berechnete Eigenenergien und Lebensdauern der Eigenzustände auswirken.

Tabelle A.1 zeigt den Effekt einer Verschiebung des Filterintervalls auf die Lebensdauern der Eigenzustände. Das Wellenpaket wird auf dem eindimensionalen Reaktionspfadpotential B3LYP/SDD des Rhodiumkomplexes propagiert. Für alle Intervalle werden 100 Filterfunktionen verwendet. Die Intervalle sind 2.31 kcal/mol breit und überlappen sich an den Rändern. Ein Vergleich der Lebensdauern in diesem Deckungsbereich ergibt eine gute Übereinstimmung. Da man sie aus dem Kehrwert des Imaginärteils in Glg. (2.71) berechnet, stimmen sie umso besser überein, je höher die Energie ist. Tief liegende Zustände sind im Potential in der Regel besser gebunden als hoch liegende, folglich ist ihre Lebensdauer größer.¹ Für das Reaktionspfadpotential BP86/split2 sind die Lebensdauern unabhängig von der Lage des Filterintervalls.

Legt man einen komplex-symmetrischen Hamilton-Operator zugrunde, sind die Eigenfunktionen metastabile Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Sie zerfallen bei der Propagation, behalten dabei jedoch ihre Gestalt. Durch den Zerfall sinkt die Norm der Wellenfunktion ab, aus der wiederum Lebensdauern berechnet werden können. Ein nu-

¹Es gibt Ausnahmen von dieser Tendenz in den mehrdimensionalen Rechnungen: Dort gibt es energetisch hochliegende Eigenzustände, die in lokalen Minima gebunden sind, die weit vom Imaginärteil des Potentials entfernt sind. Daher haben diese eine höhere Lebensdauer als Zustände mit niedrigerer Energie (CAP).

m	E [kcal/mol]	[0.00, 2.31]	[1.15, 3.46]	[2.31, 4.61]	[3.46, 5.76]
3	1.290	$175\,062 \cdot 10^3$	$175\,188 \cdot 10^3$		
4	1.567	$32\,491 \cdot 10^3$	$34\,103 \cdot 10^3$		
5	1.867	$6\,523 \cdot 10^3$	$6\,523 \cdot 10^3$		
6	2.166	$1\,372 \cdot 10^3$	$1\,371 \cdot 10^3$		
7	2.489		307 941	307 954	
8	2.812		74 677	74 677	
9	3.180		20 045	20 045	
10	3.526			6 040	6 040
11	3.895			2 063	2 063
12	4.240			787.8	787.8

Tabelle A.1: Stabilität einiger 1D-Lebensdauern τ (in fs) für verschiedene Filterintervalle. Niedrigere und höhere Eigenenergien können nicht von zwei Intervallen gleichzeitig erfasst werden und erscheinen daher nicht in der Tabelle. Ein Wellenpaket wird hier auf dem B3LYP/SDD-Potential des Rhodiumkomplexes propagiert. Die hohen Lebensdauern sind nicht vollständig konvergiert und schwanken stark mit der Anzahl der Filterfunktionen N . Für diese Tabelle gilt: $N = 100$.

merisches Experiment demonstriert die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Propagationszeit. Dazu wird ein *beliebiges* Startwellenpaket 64–4 096 fs lang auf der agostischen Potentialfläche des Rhodiumkomplexes propagiert. Mit spektraler Quantisierung berechnet man auf diese Weise die Eigenfunktion des Zustands A 02 in unterschiedlicher Güte. Diese Eigenfunktionen werden selbst wiederum 1 024 fs propagiert. Abbildung A.1 zeigt, wie deren Normen zerfallen. Sie lassen sich an die Exponentialfunktion in Glg. (4.1) anpassen, deren Parameter τ_{prop} bestimmt wird. Auf diesem Weg erhält man eine von der Filterdiagonalisierung unabhängige Vergleichsmethode. An den einzelnen Graphen ist oben links die Propagationsdauer zur spektralen Quantisierung vermerkt, rechts daneben die Lebensdauer τ_{prop} . Da A 02 aus unterschiedlich langen Rechnungen hervorgeht, sind die Anfangswerte der Normen verschieden. Die Übereinstimmung der Zerfälle mit den Exponentialfunktionen ist bis auf kleine Oszillationen gut. Sie entstehen, weil die Funktionen numerisch keine perfekten Eigenfunktionen und die Lösungen mithin nicht streng stationär sind.

In Tab. A.2 werden die gefilterten Lebensdauern τ_{filter} mit den propagierten Lebensdauern τ_{prop} aus Abb. A.1 verglichen. Um den Zustand gut zu erfassen, werden 100 Filterfunktionen und ein Filterintervall zwischen 2.31 und 4.61 kcal/mol benutzt. Die Lebensdauern sind in Abb. A.2 logarithmisch zur Basis zwei aufgetragen. Sie zeigt, dass die Lebensdauern mit steigender Propagationszeit größer werden und sie ab etwa 256 fs konvergieren; solange sollte mindestens propagiert werden. Die Lebensdauern aus der Filterdiagonalisierung konvergieren gegen 328 fs, die aus der Propagation gegen 361 fs. Die Propagation liefert somit etwa 30 fs längere Lebensdauern als die Filterdiagonalisierung. Dieser Unterschied ist jedoch im Vergleich zu den Lebensdauern, die zum Teil im Picosekundenbereich liegen, gering. Die Eigenenergien variieren mit der Propagations-

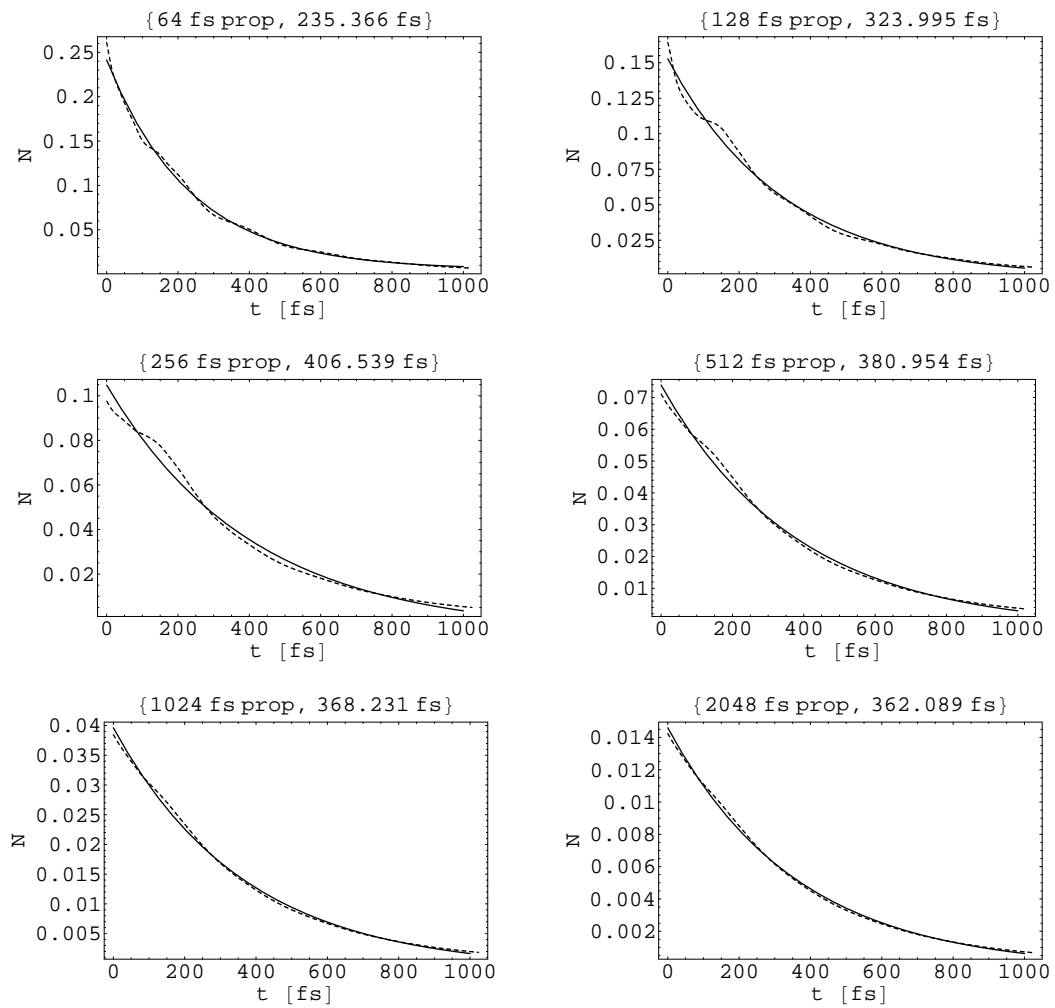


Abbildung A.1: Zeitabhängige 2D-Norm des Zustands A_{02} des Rhodiumkomplexes. Durchgezogene Kurven: Norm N , gestrichelte Kurven: angepasste Exponentialfunktion gem. Glg. (4.1). Die Eigenfunktionen stammen aus unterschiedlich langen Rechnungen zur spektralen Quantisierung (Zeit oben links); Zeit oben rechts: τ_{prop} .

zeit um maximal 0.02 kcal/mol. Die Filterdiagonalisierung ist folglich eine verlässliche Methode zur Berechnung von Eigenenergien und Lebensdauern.

A.2 Anzahl der Gitterpunkte

In den mehrdimensionalen Rechnungen stellt sich die Frage, wieviele Gitterpunkte für welche Koordinaten benutzt werden sollten. Erhöht man die Anzahl der Punkte, ändern sich ab einer gewissen Schranke der Verlauf der Norm und die Gestalt des Spektrums nicht mehr. Die Rechnung ist dann bezüglich des Gitters konvergiert. Wenn das Wellenpaket überall und immer gut dargestellt wird, sind keine zusätzlichen Gitterpunkte mehr notwendig.

Der Reaktionspfad verläuft diagonal über die θ - γ -Ebene und überstreicht dabei ähnliche Intervalle in den Winkeln θ und γ . Das Gitter erhält daher in diesen Koordinaten gleich viele Punkte. Abbildung A.3 zeigt, wie sich Norm und Spektrum ändern, wenn die Anzahl der Gitterpunkte durch sukzessive Verdopplung von 16 auf 64 erhöht wird. Das Wellenpaket wird für diese Rechnung vom TS1 der TS1-PES des Rhodiumkomplexes gestartet und 1 024 fs lang propagiert. Aus der oberen Teilabbildung ergibt sich, dass mindestens 64 Gitterpunkte benötigt werden, bis die Norm konvergiert. Ab 64 Punkten werden auch alle Energieniveaus und Eigenschaften des Spektrums in der unteren Teilabbildung richtig wiedergegeben. Die mehrdimensionalen Rechnungen werden daher mit 64 Gitterpunkten in den Winkelkoordinaten durchgeführt.

Wieviele Gitterpunkte sind für die Koordinate R_H notwendig? Ein Wellenpaket wird dazu vom *lokalen* TS1 der TS1-PES des Rhodiumkomplexes gestartet und 1 024 fs propagiert. Im Gegensatz zu den bisher benutzten zweidimensionalen Potentialen, ist diese Fläche nun ein Schnitt in Richtung θ - R_H . Die Koordinate γ ist dabei konstant 93° . Die Gitterpunktzahl N_θ wird auf dem optimalen Wert von 64 Punkten festgehalten. Die Anzahl N_{R_H} variiert indes zwischen 16 und 128. Abbildung A.4 zeigt die Wirkungen dieser Veränderung: Während die Norm schon ab 64 Punkten konvergiert, konvergiert das Spektrum hier erst ab $N_{R_H} = 128$. In den dreidimensionalen Rechnungen werden daher 128 Punkte für das R_H -Gitter verwendet. Verdoppelt man N_{R_H} weiter, verdoppelt sich etwa die Rechenzeit. Die Norm zeigt sich im allgemeinen stabiler gegenüber einer Änderung der Gitterpunktzahl als das Spektrum.

Da die *ab initio*-Potentiale des Rhodium- und des Cobaltkomplexes relativ ähnlich sind, werden gleiche Propagationsgitter benutzt. Die Gitterpunktzahl beträgt insgesamt:

$$N_\theta \times N_\gamma \times N_{R_H} = 64 \times 64 \times 128 = 2^{19} \approx 5 \cdot 10^5. \quad (\text{A.1})$$

A.3 Dämpfung des Spektrums

Im Abschnitt 2.4.1 wurde gezeigt, dass das Spektrum eines Hamilton-Operators die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion $S(t)$ ist:

$$P(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{2\pi i \nu t} dt. \quad (\text{A.2})$$

t [fs]	E [kcal/mol]	τ_{filter} [fs]	τ_{prop} [fs]	I [kcal/mol]
64	8.988	43	235	[4.61, 11.52]
128	8.872	248	324	[4.61, 9.22]
256	8.895	328	407	[6.91, 9.22]
512	8.895	328	381	[6.91, 9.22]
1 024	8.895	328	368	[6.91, 9.22]
2 048	8.895	328	362	[6.91, 9.22]
4 096	8.895	328	361	[6.91, 9.22]

Tabelle A.2: Vergleich der 2D-Lebensdauern aus der Filterdiagonalisierung (τ_{filter}) mit denen aus einer Propagation (τ_{prop}) des Zustands $A02$. Untersuchung der Stabilität der Eigenenergien E . Propagiert wurde auf der agostischen Potentialfläche des Rhodiumkomplexes. Propagationszeit: t , Filterintervall: I .

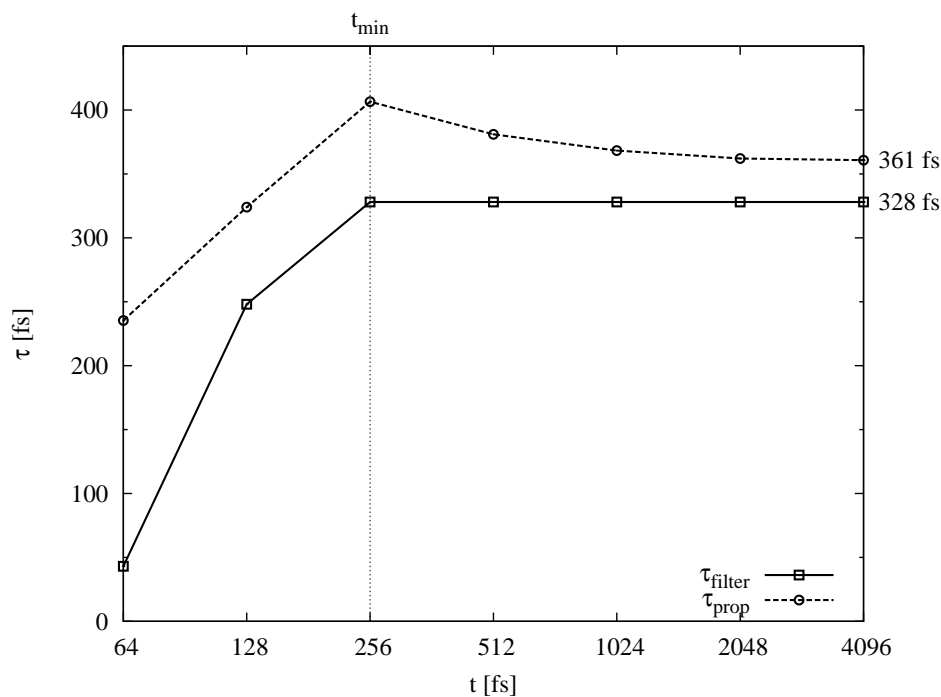
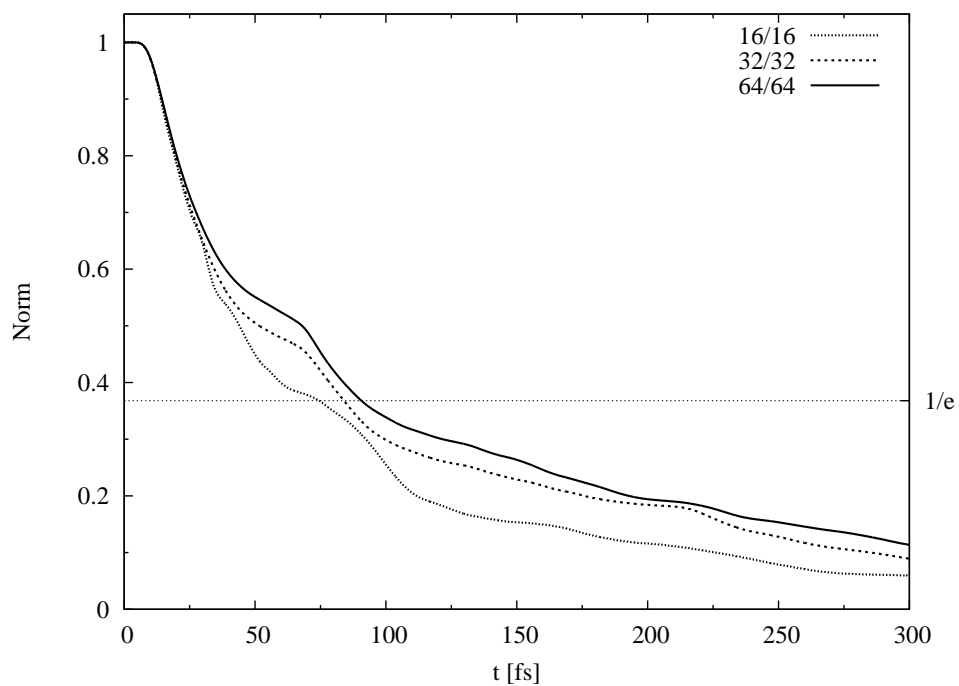
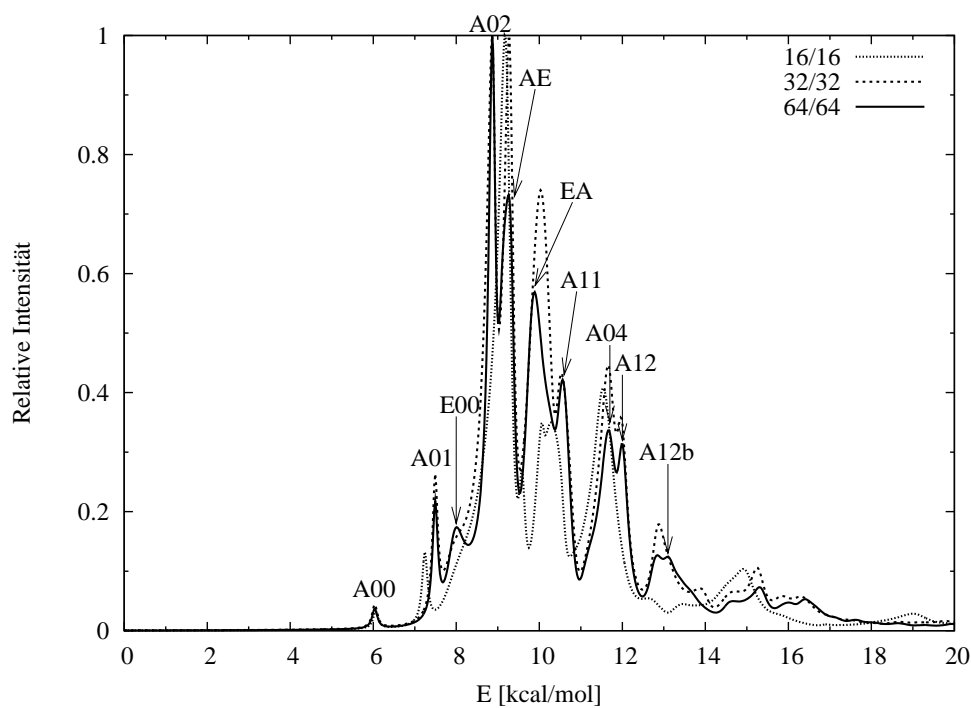
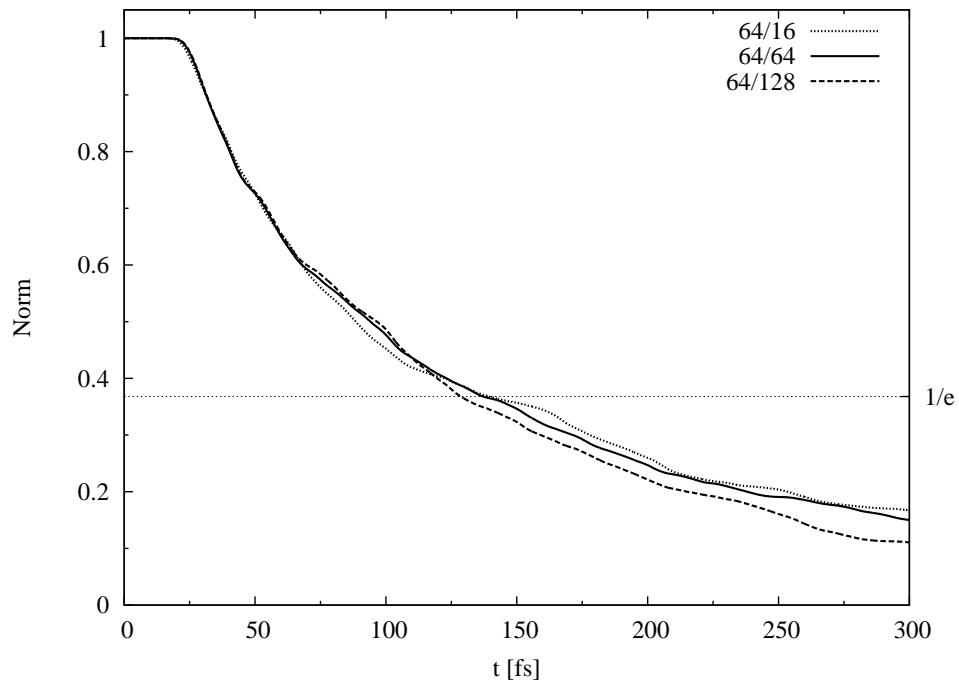
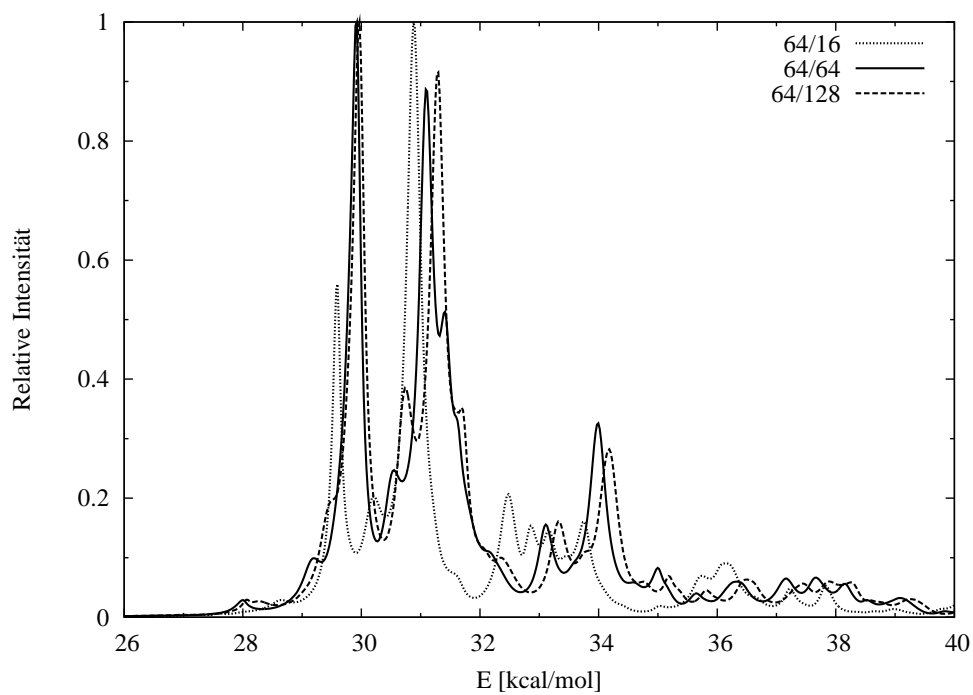


Abbildung A.2: Vergleich der 2D-Lebensdauern aus Filterdiagonalisierung (τ_{filter}) mit Propagation (τ_{prop}). Die Werte stammen aus Tab. A.2. Die Propagationszeit ist logarithmisch zur Basis zwei aufgetragen, wobei t_{min} die Mindestpropagationszeit ist.

(a) Zeitabhängige Norm N 

(b) Spektrum

Abbildung A.3: Wirkung einer Änderung der 2D-Gitterpunktzahl N_θ/N_γ auf Norm und Spektrum. Propagiert wurde auf der TS1-PES des Rhodiumkomplexes.

(a) Zeitabhängige Norm N 

(b) Spektrum

Abbildung A.4: Wirkung einer Änderung der 2D-Gitterpunktzahl N_θ/N_{RH} auf Norm und Spektrum. Rhodiumkomplex, TS1-PES. Die Strichelung der Kurven ist analog zu Abb. A.3, bezieht sich nun aber auf N_{RH} .

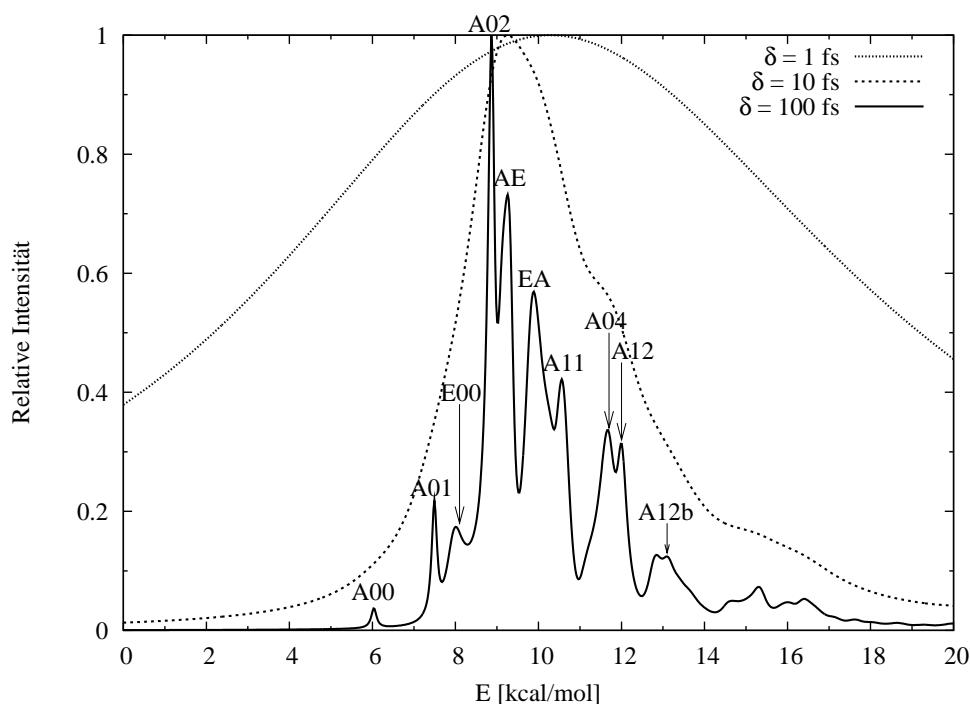


Abbildung A.5: Wirkung einer Dämpfungsfunktion ω auf das Spektrum. Rechnung mit agostischer Potentialfläche des Rhodiumkomplexes. Das Wellenpaket wurde von Quasi-TS1 gestartet; Dämpfungskonstante: δ .

Multipliziert man in dieser Gleichung die Autokorrelationsfunktion mit der *Dämpfungsfunktion*

$$\omega(t) = e^{-t/\delta}, \quad (\text{A.3})$$

lässt sich, je nach dem wie groß die *Dämpfungskonstante* δ ist, das Spektrum insgesamt dämpfen oder die Maxima schärfen. Abbildung A.5 zeigt, wie sich ein Spektrum verändert, wenn δ sukzessiv um zwei Größenordnungen erhöht wird. Um die Spektren zu erzeugen, wird ein Wellenpaket auf der agostischen Potentialfläche des Rhodiumkomplexes 1 024 fs lang propagiert. Bei einer starken Dämpfung von $\delta = 1$ fs ist das Spektrum eine Lorentz-Kurve wie in Abb. 2.7, in der alle darunterliegenden Strukturen verschwinden. Gemäß der Lorentz-Kurve aus Glg. (2.73) entspricht dies auf halber Höhe einer Breite Δ_1 von 30.3 kcal/mol (HMFV). Erhöht man δ auf 10 fs ($\Delta_{10} = 3.0$ kcal/mol), werden nach und nach die einzelnen Maxima sichtbar. Zunächst bildet das Spektrum somit eine umhüllende Kurve, die schließlich ihren Unterbau freigibt. Ab $\delta = 100$ fs ($\Delta_{100} = 0.3$ kcal/mol) sind alle Eigenenergien erkennbar; dieser Parameter wird für die Spektren dieser Arbeit benutzt.

A.4 Stabilität der Eigenfunktionen

In Anhang A.1 wird gezeigt, dass Eigenfunktionen mindestens 256 fs propagiert werden müssen, um aus dem Zerfall der Norm konvergente Lebensdauern zu berechnen. Wie

lange muss aber propagiert werden, damit die spektrale Quantisierung konvergierte Eigenfunktionen liefert? Konvergiert heißt in diesem Zusammenhang: *forminvariant* unter weiterer Erhöhung der Propagationszeit.

Die Gestalt der Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes nach 1 024 fs ist bereits bekannt. In Abschnitt 4.2 wird dazu ein Wellenpaket auf der agostischen Potentialfläche gestartet. Die resultierenden Funktionen sind in Abb. 4.12 aufgetragen. Die Abb. A.6 und A.7 zeigen zum Vergleich die Schwingungseigenfunktionen nach nur 64 und 128 fs. Die Zustände A 00 und A 01 werden dort von 64 auf 128 fs kompakter und konzentrieren sich auf das agostische Minimum; danach behalten sie ihre Form. Der Zustand A 02, wie auch andere Eigenfunktionen, nehmen erst nach 256 fs ihre endgültige, klar erkennbare Knotenstruktur an. Diese Zeit ist wie schon in Anhang A.1 die Mindestpropagationszeit. Da aber auch andere Observablen, wie z. B. Spektren, konvergiert sein müssen, werden in Kap. 4 alle Wellenpakete 1 024 fs propagiert.

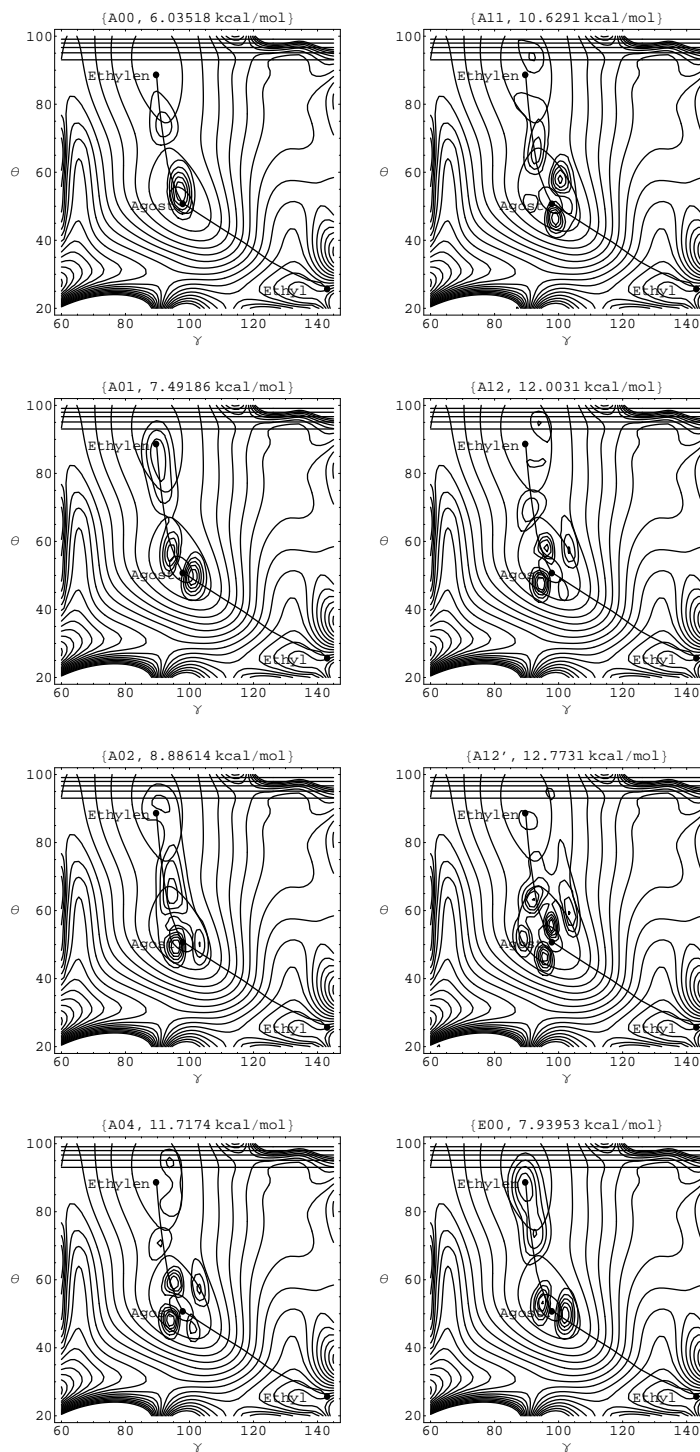


Abbildung A.6: 2D-Eigenfunktionen nach 64 fs Propagationszeit. Propagiert wurde auf der agostischen PES des Rhodiumkomplexes. Im Titel der einzelnen Abbildungen ist der jeweilige Zustand und dessen Eigenenergie bezeichnet. Die Winkel θ und γ sind in Grad gegeben. Die horizontalen Linien stellen das CAP dar.

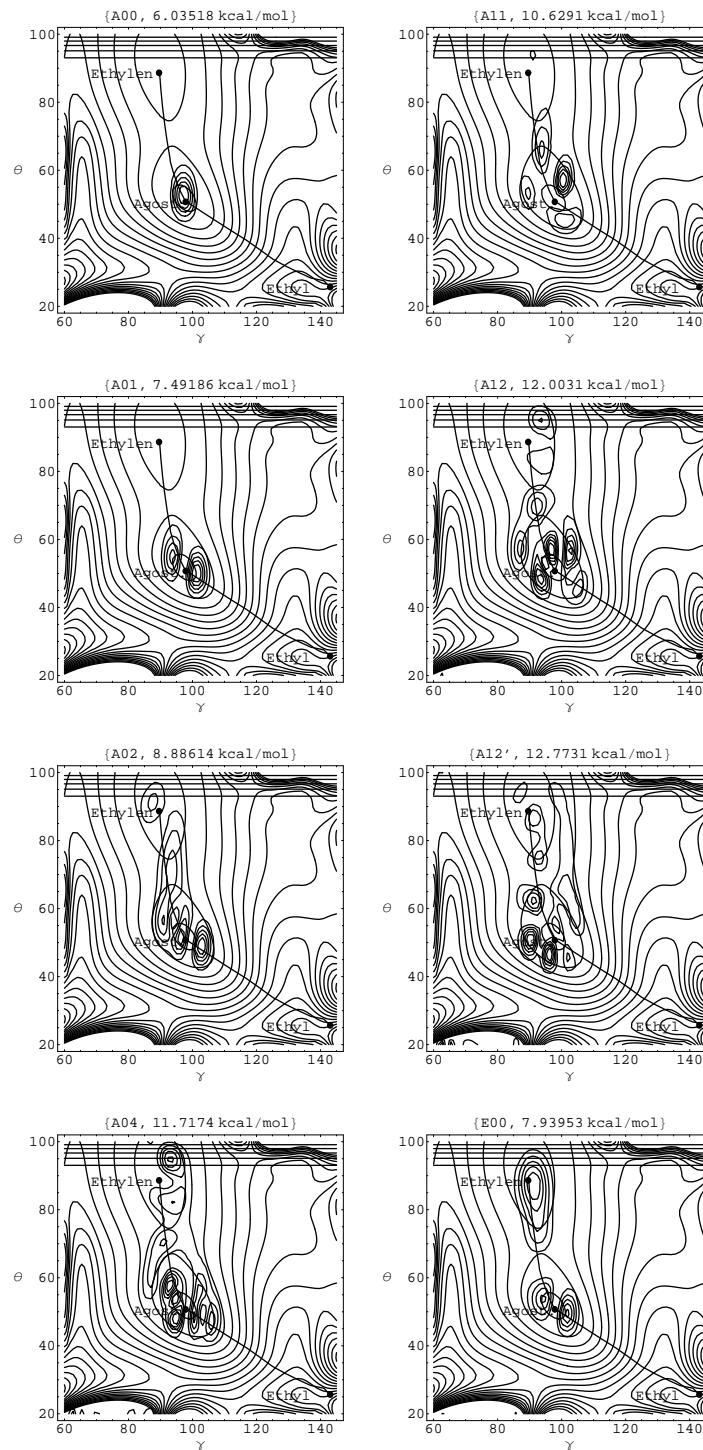


Abbildung A.7: 2D-Eigenfunktionen nach 128 fs Propagationszeit. Propagiert wurde auf der agostischen PES des Rhodiumkomplexes. Im Titel der einzelnen Abbildungen ist der jeweilige Zustand und dessen Eigenenergie bezeichnet. Die Winkel θ und γ sind in Grad gegeben. Die horizontalen Linien stellen das CAP dar.

Dank

Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.

— J. V. LIEBIG [181]

Die Quantenmechanik ist eine abstrakte Theorie. – Mein Lehrer und Mentor HORST KÖPPEL zeigte mir, was sie bedeutet und wie ich sie verwenden kann, um physikalische Probleme zu lösen. Dadurch verdanke ich ihm eine klarere Sicht auf die Dynamik der Moleküle. Wissenschaftliches Arbeiten habe ich von ihm gelernt. Dazu brachte er mir in den letzten vier Jahren manches Fachliche bei – aber auch eines: Menschlichkeit im Berufsleben. Dafür danke ich ihm!

Die β -Wasserstoffeliminierung führte mich als Physiker in Gebiete der Chemie, die mir fremd waren: Katalyse, metallorganische Verbindungen und Polymere. HUBERT WADEPOHL half mir, diese Gesichtspunkte meiner Arbeit besser zu verstehen und meinen Blick zu weiten. Es ist sein Verdienst, dass ich meine detailreichen Rechnungen auf handliche Entwürfe vereinfachen konnte.

Mit meinen Kollegen in der Theoretischen Chemie unter der Leitung von LORENZ CEDERBAUM zu arbeiten, war eine Freude. Jede Tür war immer für mich offen und keine Frage blieb jemals im Raum stehen. Dazu haben alle Mitarbeiter beigetragen, ihnen gilt meine Hochachtung. Ich hoffe, dass meine Theoretische Chemie noch viele Studenten ausbildet, die so zufrieden sein werden wie ich es bin.

Ein gutes Programm ist bei uns der Schlüssel zum Erfolg. Ich danke daher RAINER SCHORK, der mit seinem Programm zur Simulation der Kerndynamik den Grundstein für diese Arbeit gelegt hat. Wie programmiere ich eine Struktur? Wie belade ich den Computercluster mit Rechenaufträgen? Bei solchen Fragen stand mir BERND SCHUBERT geduldig mit Rat und Tat zur Seite. Ohne die kinetische Energie bewegt sich nichts! – Vor allem keine Wellenpakete. FABIEN GATTI half mir, dafür einen geeigneten Operator zu finden und ihn auf eine einfache Gleichung zu bringen.

Es ist Glück, wenn man studieren und sogar eine Doktorarbeit schreiben kann. Dazu gehört auch, die finanzielle Seite: Ich danke PETER HOFMANN für meine freundliche Aufnahme in den Sonderforschungsbereich 623 über molekulare Katalysatoren und seine hilfreichen Kommentare in meinen Vorträgen.

Für sorgfältiges Korrekturlesen und konstruktive Kritik danke ich: THOMAS AUER, AN-NEMARIE HALLIER, HANS-DIETER MEYER, HENNING MORITZ, MARKUS PERNPOINTNER, WOLF REINBACH und JOCHEN SCHIRMER, der diese Arbeit mitbegutachtet hat.

Meinen Eltern, BIRGIT und WERNER BITTNER, danke ich für ihr langes Bangen um

ihren Ältesten; es hat sich gelohnt. Besonders danke ich meiner Verlobten, GABRIELE SOKOLOWSKI, der ich diese Arbeit widme. Wenn ich auf der Stelle trat, ermutigte sie mich voranzugehen; ohne ihre liebevolle Unterstützung wäre diese Arbeit nicht das, was sie nun ist.

Literaturverzeichnis

- [1] C. WILLINGHAM und B. HENRY: *The Graduate*. US-amerikanischer Spielfilm, 1967. Gesellschaftssatire, die in Deutschland unter dem Titel *Die Reifeprüfung* gezeigt und mit der DUSTIN HOFMANN bekannt wurde.
- [2] I. KANT: *Kritik der reinen Vernunft*. Reclam, 1986.
- [3] D. O. EDZARD: *Geschichte Mesopotamiens*. Beck, 2004.
- [4] W. STRUBE: *Der historische Weg der Chemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984.
- [5] J. J. BERZELIUS: *Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame aber noch nicht bemerkte Kraft*. Anlässlich der 94. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden, Privatdruck, 1836.
- [6] J. W. DÖBEREINER: *Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung*. Balz, Stuttgart, 1836.
- [7] W. OSTWALD: *On catalysis*. In: *Nobel lectures in Chemistry 1901-1921*. Elsevier, 1999.
- [8] *Chemiewirtschaft in Zahlen*. Verband der chemischen Industrie, 2005.
- [9] *World Energy Outlook 2005*. International Energy Agency, 2005.
- [10] SHELL INTERNATIONAL PETROLEUM COMPANY: *The Petroleum Handbook*. Elsevier, 1983.
- [11] G. FINK und H. H. BRINTZINGER (Herausgeber): *Ziegler Catalysts*. Springer, 1995.
- [12] A. TOGNI und R.L. HALTERMANN (Herausgeber): *Metallocenes*. Wiley, 1998.
- [13] R. F. JORDAN. *J. Chem. Educ.*, 65:285, 1988.
- [14] G. G. HLATKY, H. W TURNER und R. R. ECKMANN. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:2728, 1989.
- [15] J. A. EWEN. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:6355, 1984.

- [16] W. KAMINSKY, K. KULPER, H. H. BRINTZINGER und F. R. WILD. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24:507, 1985.
- [17] H. H. BRINTZINGER, D. FISCHER, R. MÜLHAUPT, B. RIEGER und R. M. WAYMOUTH. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34:1143, 1995.
- [18] L. K. JOHNSON, C. K. KILLIAN und M. BROOKHART. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:6414, 1995.
- [19] C. WANG, S. FRIEDRICH, T. R. YOUNKIN, R. T. LI, R. H. GRUBBS, D. A. BANSLEBEN und M. W. DAY. *Organometallics*, 17:3149, 1998.
- [20] S. MATSUI, Y. TOHI, M. MITANI, J. SAITO, H. MAKIO, H. TANAKA, M. NITABARU, T. NAKANO und T. FUJITA. *Chem. Lett.*, 17:1065, 1999.
- [21] K. A. OSTOJA STARZEWSKI, W. M. KELLY, A. STUMPF und D. FREITAG. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:2439, 1999.
- [22] K. A. OSTOJA STARZEWSKI, B. S. XIN, N. STEINHAUSER, J. SCHWEER und J. BENET-BUCHHOLZ. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:1799, 2006.
- [23] S. A. RICE und M. ZHAO: *Optical control of molecular dynamics*. Wiley, 2000.
- [24] S. NOLTE, C. MOMMA, B. N. CHICHKOV und H. WELLING. *Phys. Blätter*, 55:1, 1999.
- [25] M. SHAPIRO und P. BRUMMER: *Principles of the quantum control of molecular processes*. Wiley, 2003.
- [26] J. P. COLLMAN, L. S. HEGEDUS, J. R. NORTON und R. G. FINKE: *Principles and applications of organotransition metal chemistry*. University Science Books, Mill Valley, 1987.
- [27] R. H. CRABTREE: *The organometallic chemistry of the transition metals*. Wiley, 1988.
- [28] C. ELSCHENBROICH: *Organometallchemie*. Teubner, 2003.
- [29] A. E. DEROME, M. L. GREEN und L. L. WONG. *New J. Chem.*, 13:747, 1989.
- [30] M. L. GREEN, A. SELLA und L. L. WONG. *Organometallics*, 11:2650, 1992.
- [31] M. BROOKHART, M. L. GREEN und L. L. WONG. *Prog. Inorg. Chem.*, 36:1, 1988.
- [32] M. BROOKHART, D. M. LINCOLN, A. F. VOLPE und G. F. SCHMIDT. *Organometallics*, 8:1212, 1989.
- [33] M. BROOKHART, E. HAUPTMAN und D. M. LINCOLN. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10394, 1992.
- [34] S. D. ITTEL, L. K. JOHNSON und M. BROOKHART. *Chem. Rev.*, 100:1169, 2000.

- [35] K. KOGA und K. MOROKUMA. *Chem. Rev.*, 91:823, 1991.
- [36] D. G. MUSAEV und K. MOROKUMA. *Adv. Chem. Phys.*, 95:61, 1996.
- [37] T. ZIEGLER. *Chem. Rev.*, 91:651, 1991.
- [38] D. R. SALAHUB *et al.*: *Theoretical and computational approaches to interface phenomena*. Plenum, 1995.
- [39] P. E. SIEGBAHN. *Adv. Chem. Phys.*, 93:333, 1996.
- [40] A. DEDIEU (Herausgeber): *Transition metal hydrides*. Wiley, 1992.
- [41] P. W. V. LEEUWEN, J. H. V. LENTHE und K. MOROKUMA (Herausgeber): *Theoretical aspects of homogeneous catalysts. Applications of ab initio molecular orbital theory*. The Netherlands, 1994.
- [42] S. YOSHIDA, S. SAKAKI und H. KOBAYASHI: *Electronic processes in catalysis*. Wiley, 1992.
- [43] Y. HAN, L. DENG und T. ZIEGLER. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:5939, 1997.
- [44] S. NIU, S. ZARIĆ, C. A. BAYSE, D. L. STROUT und M. B. HALL. *Organometallics*, 17:5139, 1998.
- [45] R. J. MEIER, G. H. V. DOREMAELE, S. IALORI und F. BUDA. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:7274, 1994.
- [46] H. M. SENN, P. E. BLÖCHEL und A. TOGNI. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:4098, 2000.
- [47] A. H. ZEWEIL: *Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers*. In: *Nobel lectures in Chemistry 1996-2000*. Elsevier, 2005.
- [48] A. H. ZEWEIL: *Femtochemistry*. World Scientific, 1994.
- [49] J. MANZ und L. WÖSTE: *Femtosecond Chemistry*. Verlag Chemie, 1995.
- [50] T. BAUMERT, T. BRIXNER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER. *Appl. Phys. B*, 65:779, 1997.
- [51] A. ASSION, T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER. *Science*, 282:919, 1998.
- [52] D. NEUMARK. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 43:153, 1992.
- [53] D. M. NEUMARK. *Acc. Chem. Res.*, 26:33, 1993.
- [54] D. M. NEUMARK. *Science*, 272:1446, 1996.
- [55] D. NEUMARK. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:433, 2005.

- [56] K. C. KULANDER: *Time-dependent methods for quantum dynamics*. North-Holland, 1991.
- [57] J. Z. ZHANG: *Theory and application of quantum molecular dynamics*. World Scientific, 1999.
- [58] R. SCHORK und H. KÖPPEL. *J. Chem. Phys.*, 115:7907, 2001.
- [59] S. MAHAPATRA, H. KÖPPEL und L. S. CEDERBAUM. *J. Phys. Chem.*, 105:2321, 2001.
- [60] J. W. GOETHE: *Faust. Der Tragödie erster Teil*. Reclam, 1986.
- [61] F. GATTI, C. IUNG, M. MENOÜ und X. CHAPUISAT. *J. Chem. Phys.*, 108:8821, 1998.
- [62] M. MLADENović. *J. Chem. Phys.*, 112:1070, 2000.
- [63] M. J. BRAMLEY, J. W. TROMP und T. CARRINGTON. *J. Chem. Phys.*, 100:6175, 1994.
- [64] M. BITTNER, H. KÖPPEL und F. GATTI. *J. Phys. Chem.*, 2006.
- [65] F. GATTI. *J. Chem. Phys.*, 111:7225, 1999.
- [66] F. GATTI und A. NAUTS. *Chem. Phys.*, 295:167, 2003.
- [67] F. GATTI und C. IUNG. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2:507, 2003.
- [68] G. BROCKS, A. VAN DER AVOIRD, B. T. SUTCLIFFE und J. TENNYSON. *Mol. Phys.*, 50:1025, 1983.
- [69] A. NAUTS und X. CHAPUISAT. *Chem. Phys. Lett.*, 136:164, 1987.
- [70] F. GATTI, Y. JUSTUM, M. MENOÜ und A. NAUTS. *Mol. Spec.*, 373:403, 1997.
- [71] R. KOSLOFF. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 45:145, 1994.
- [72] M. D. FEIT, J. A. FLECK und A. STEIGER. *J. Comput. Phys.*, 47:412, 1982.
- [73] M. D. FEIT und J. A. FLECK. *J. Chem. Phys.*, 78:301, 1983.
- [74] J. ALVARELLOS und H. METIU. *J. Chem. Phys.*, 88:4957, 1988.
- [75] R.H. BISSELING, R. KOSLOFF und J. MANZ. *J. Chem. Phys.*, 83:993, 1985.
- [76] U. PESKIN, R. KOSLOFF und N. MOISEYEV. *J. Chem. Phys.*, 100:8849, 1994.
- [77] M. HOCHBRUCK, C. LUBICH und H. SELHOFER. *J. Sci. Comput.*, 19:1552, 1998.
- [78] M. HOCHBRUCK und C. LUBICH. *BIT Num. Math.*, 39:620, 1999.
- [79] C. LANZOS. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 45(B):255, 1950.

- [80] C. LANZOS. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 49(B):33, 1952.
- [81] T. J. PARK und J. C. LIGHT. *J. Chem. Phys.*, 85:5870, 1986.
- [82] R. W. FREUND, G. H. GOLUB und N. M. NACHTIGAL: *Iterative solution of linear systems*. In: A. ISERLES (Herausgeber): *Act. Num. 1992*, Seite 57. Cambridge University Press, 1992.
- [83] R. W. FREUND, G. H. GOLUB und N. M. NACHTIGAL: *Recent advances in Lanczos-based iterative methods for nonsymmetric linear systems*. In: M. Y. HUSSAINI, A. KUMAR und M. D. SALAS (Herausgeber): *Algorithmic trends in computational fluid dynamics*, Seite 137. Springer, 1993.
- [84] Y. SAAD und H. A. VAN DER VORST. *J. Comput. App. Math.*, 123:1, 2000.
- [85] J. K. CULLUM und R. A. WILLOUGHBY: *Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations*, Band Theory. SIAM, 2002.
- [86] G. FISCHER: *Lineare Algebra*. Vieweg, 1995.
- [87] A. JÄCKLE und H. D. MEYER. *J. Chem. Phys.*, 102:5605, 1995.
- [88] D. NEUHAUSER und M. BAER. *J. Chem. Phys.*, 90:4351, 1989.
- [89] Á. VIBÓK und G. G. BALINT-KURTI. *J. Chem. Phys.*, 96:7615, 1992.
- [90] F. SCHWABL: *Quantenmechanik*. Springer, 1998.
- [91] D. NEUHAUSER und M. BAER. *J. Chem. Phys.*, 93:2872, 1989.
- [92] D. NEUHAUSER und M. BAER. *J. Chem. Phys.*, 91:4651, 1989.
- [93] D. NEUHAUSER, M. BAER, R. S. JUDSON und D. J. KOURI. *Comput. Phys. Commun.*, 63:460, 1991.
- [94] M. S. CHILD: *Molecular Collision Theory*. Academic Press, 1974.
- [95] Á. VIBÓK und G. G. BALINT-KURTI. *J. Phys. Chem.*, 96:8712, 1992.
- [96] U. V. RISS und H. D. MEYER. *J. Chem. Phys.*, 105:1409, 1996.
- [97] V. I. KUKULIN, V. M. KRASNOPOĽSKY und J. HORÁČEK: *Theory of resonances*. Kluwer, 1989.
- [98] N. MOISEYEV, P. R. CERTAIN und F. WEINHOLD. *Mol. Phys.*, 36:1613, 1978.
- [99] A. HERZBERG und F. MANDL. *Proc. Roy. Soc.*, 274:253, 1963.
- [100] W. E. ARNOLDI. *Q. Appl. Math.*, 9:17, 1951.
- [101] Y. SAAD. *Lin. Alg. Appl.*, 24:269, 1980.

- [102] C. C. PAIGE. *J. Inst. Math. Appl.*, 18:341, 1976.
- [103] A. COOPER, M. SZULARZ und J. WESTON: *Analysis of the Lanczos error bounds and its application to the explicitly restarted Lanczos algorithm*. In: *Parallel processing and applied mathematics: 4th international conference*, Band 2328, Seite 410. Springer, 2002.
- [104] M. L. BOAS: *Mathematical Methods in the physical sciences*. Wiley, 1983.
- [105] N. BALAKRISHNAN, C. KALYANARAMAN und N. SATHYAMURTHY. *Phys. Rep.*, 280:79, 1997.
- [106] C. F. GAUSS: *Theoria interpolationis methodo nova tractata*. Königliche Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Nachlass, 1866.
- [107] J. W. COOLEY und O. W. TUKEY. *Math. Comput.*, 19:297, 1965.
- [108] G. STRANG. *Bull. Amer. Math. Soc.*, 28:288, 1993.
- [109] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY: *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [110] U. MANTHE, H. D. MEYER und L. S. CEDERBAUM. *J. Chem. Phys.*, 97:9062, 1992.
- [111] V. ENGEL. *Chem. Phys. Lett.*, 189:76, 1992.
- [112] E. FERMI (Herausgeber): *Nuclear Physics*. University of Chicago Press, 1950.
- [113] R. SADEGHI und R. T. SKODJE. *J. Chem. Phys.*, 99:5126, 1993.
- [114] D. NEUHAUSER. *J. Chem. Phys.*, 93:2611, 1990.
- [115] D. NEUHAUSER. *J. Chem. Phys.*, 100:5076, 1993.
- [116] M. R. WALL und D. NEUHAUSER. *J. Chem. Phys.*, 102:8011, 1995.
- [117] M. H. BECK und H. D. MEYER. *J. Chem. Phys.*, 109(10):3730, 1998. Im Anh. B wird die verallgemeinerte Eigenwertgleichung $\mathcal{H}^{(1)}B = \mathcal{H}^{(0)}B\tilde{E}$ aus dem Variationsprinzip hergeleitet.
- [118] G. E. LESSING: *Theologische Streitschriften*.
- [119] M. J. FRISCH *et al.*: *Gaussian 03*. Wallingford, 2003.
- [120] W. KOHN. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253, 1999.
- [121] E. FERMI. *Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 6:602, 1927.
- [122] L. H. THOMAS. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542, 1927.
- [123] B. H. BRANSDEN und C. J. JOACHAIN: *Physics of atoms and molecules*. Longman, 1983.

- [124] P. HOHENBERG und W. KOHN. *Phys. Rev.*, 136(B):864, 1964.
- [125] W. KOHN und L. J. SHAM. *Phys. Rev.*, 140, 1965.
- [126] S. LUNDQVIST und N. H. MARCH (Herausgeber): *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Plenum, 1983.
- [127] R. G. PARR und W. YANG: *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [128] R. M. DREIZLER und E. K. GROSS: *Density functional theory*. Springer, 1990.
- [129] A. D. BECKE. *Phys. Rev.*, 38(A):3098, 1988.
- [130] J. P. PERDEW. *Phys. Rev.*, 33(B):8822, 1986.
- [131] C. LEE, W. YANG und R. G. PARR. *Phys. Rev.*, 37(B):785, 1988.
- [132] B. MIEHLICH, A. SAVIN, H. STOLL und H. PREUSS. *Chem. Phys. Lett.*, 157:200, 1989.
- [133] A. D. BECKE. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [134] A. SZABO und N. S. OSTLUND: *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, 1989.
- [135] C. MØLLER und M. S. PLESSET. *Phys. Rev.*, 46:618, 1934.
- [136] M. HEAD-GORDON, J. A. POPLE M. J. und FRISCH. *Chem. Phys. Lett.*, 153:503, 1988.
- [137] M. J. FRISCH, M. HEAD-GORDON und J. A. POPLE. *Chem. Phys. Lett.*, 166:275, 1990.
- [138] M. J. FRISCH, M. HEAD-GORDON und J. A. POPLE. *Chem. Phys. Lett.*, 166:281, 1990.
- [139] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN und J. OLSEN: *Molecular electronic-structure theory*. Wiley, 2000.
- [140] J. A. POPLE, R. KRISHNAN, H. B. SCHLEGEL und J. S. BINKLEY. *Int. J. Quantum Chem.*, 14:545, 1978.
- [141] R. J. BARTLETT und G. D. PURVIS. *Int. J. Quantum Chem.*, 14:516, 1978.
- [142] J. CIZEK. *Adv. Chem. Phys.*, 14:35, 1969.
- [143] G. D. PURVIS und R. J. BARTLETT. *J. Chem. Phys.*, 76:1910, 1982.
- [144] G. E. SCUSERIA, C. L. JANSSEN und H. F. SCHAEFER. *J. Chem. Phys.*, 89:7382, 1988.
- [145] G. E. SCUSERIA und H. F. SCHAEFER. *J. Chem. Phys.*, 90:3700, 1989.

- [146] T. H. DUNNING und P. J. HAY. In: H. F. SCHAEFER (Herausgeber): *Modern theoretical chemistry*, Band 3. Plenum, 1976.
- [147] R. DITCHFIELD, W. J. HEHRE und J. A. POPLE. *J. Chem. Phys.*, 54:724, 1971.
- [148] W. J. HEHRE, R. DITCHFIELD und J. A. POPLE. *J. Chem. Phys.*, 56:2257, 1972.
- [149] P. C. HARIHARAN und J. A. POPLE. *Theor. Chem. Acc.*, 28:213, 1973.
- [150] P. C. HARIHARAN und J. A. POPLE. *Mol. Phys.*, 27:209, 1974.
- [151] M. S. GORDON. *Chem. Phys. Lett.*, 76:163, 1980.
- [152] R. C. BINNING und L. A. CURTISS. *J. Comput. Chem.*, 11:1206, 1990.
- [153] A. D. MCLEAN und G. S. CHANDLER. *J. Chem. Phys.*, 72:5639, 1980.
- [154] R. KRISHNAN, J. S. BINKLEY, R. SEEGER und J. A. POPLE. *J. Chem. Phys.*, 72:650, 1980.
- [155] A. J. WACHETERS. *J. Chem. Phys.*, 52:1033, 1970.
- [156] P. J. HAY. *J. Chem. Phys.*, 66:4377, 1977.
- [157] K. RAGHAVACHARI und G. W. TRUCKS. *J. Chem. Phys.*, 91:1062, 1989.
- [158] L. A. CURTISS, M. P. MCGRATH, J. P. BLAUDEAU, N. E. DAVIS, R. C. BINNING und L. RADOM. *J. Chem. Phys.*, 103:6104, 1995.
- [159] M. P. MCGRATH und L. RADOM. *J. Chem. Phys.*, 94:511, 1991.
- [160] M. BITTNER und H. KÖPPEL. *J. Phys. Chem.*, 108:11116, 2004.
- [161] *Cambridge Crystallographic Database*, 2004. Cambridge, UK, Version 5.25.
- [162] C. PENG und H. B. SCHLEGEL. *Israel J. Chem.*, 33:449, 1993.
- [163] C. PENG, P. Y. AYALA, H. B. SCHLEGEL und M. J. FRISCH. *J. Comput. Chem.*, 17:49, 1996.
- [164] E. B. WILSON, J. C. DECIUS und P. C. CROSS: *Molecular vibrations*. Courier Dover Publications, 1980.
- [165] M. J. FRISCH *et al.*: *Gaussian 98*. Pittsburgh PA, 1998.
- [166] S. NIU und M. B. HALL. *Chem. Rev.*, 100:353, 2000.
- [167] A. PETIT, P. RICHARD, I. CACELLI und R. POLI. *Chem. Eur. J.*, 12:813, 2006.
- [168] C. GONZALEZ und H. B. SCHLEGEL. *J. Chem. Phys.*, 90:2154, 1989.
- [169] C. GONZALEZ und H. B. SCHLEGEL. *J. Phys. Chem.*, 94:5523, 1990.

- [170] J. VERSPECHT: *JanVerspechtMultiDim*. www.janverspecht.com, 2004. Mathematica Zusatzpaket.
- [171] H. F. KLEIN und H. H. KARSCH. *Chem. Ber.*, 108:944, 1975.
- [172] A. R. ROSSI und R. HOFFMANN. *Inorg. Chem.*, 14:365, 1975.
- [173] G. BINSCH und H. KESSLER. *Angew. Chem.*, 92:445, 1980.
- [174] H. WADEPOHL, U. KOHL, M. BITTNER und H. KÖPPEL. *Organometallics*, 24:2097, 2005.
- [175] H. F. KLEIN, R. HAMMER, J. GROSS und U. SCHUBERT. *Angew. Chem.*, 92:835, 1980.
- [176] M. BROOKHART und M. L. GREEN. *Organometallics*, 250:395, 1983.
- [177] L. H. SHULTZ und M. BROOKHART. *Organometallics*, 20:3975, 2001.
- [178] J. LEDFORD, C. S. SHULTZ, D. P. GATES, P. S. WHITE, J. M. DESIMONE und M. BROOKHART. *Organometallics*, 20:5266, 2001.
- [179] M. D. LEATHERMAN, S. A. SVEJDA, L. K. JOHNSON und M. BROOKHART. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:3068, 2003.
- [180] T. CAMPBELL: *The complete poetical works of Thomas Campbell*, Kapitel Lochiel's Warning. University Press of the Pacific, 2005. Das Zitat lautet im Original: *Tis the sunset of life gives me mystical lore, and coming events cast their shadows before.*
- [181] J. V. LIEBIG: *Chemische Briefe*. Olms Verlag, 2003.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Pioniere der Katalysforschung.	2
1.2	Metallocen-Komplex.	3
1.3	Migratorische Insertion und β -Wasserstoffeliminierung.	4
1.4	Isomere des Komplexes $\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	5
1.5	Prinzip der Spektroskopie des Übergangszustands.	7
2.1	Koordinatensystem zur Beschreibung der Kerndynamik.	10
2.2	Erste Aufteilung Moleküls in zwei Untersysteme.	13
2.3	Weitere Aufteilung des Moleküls in Untersysteme.	13
2.4	Tridiagonal- und obere Hessenberg-Matrix.	17
2.5	Schematische Darstellung des Lanczos-Algorithmus.	20
2.6	sinc- und cos-Funktion.	26
2.7	Lorentz-Kurve.	32
3.1	Ablauf einer Kohn-Sham-Rechnung.	42
3.2	Stationäre Punkte der migratorischen Insertion von $\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	47
3.3	Variation Koordinaten an den stationären Punkten von $\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	51
3.4	Energieniveauschema der stationären Punkte von $\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	53
3.5	Energieabstastung von $\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ entlang der Reaktionskoordinaten.	58
3.6	Eindimensionale Reaktionspfadpotentiale von $\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	58
3.7	Abhängigkeit einer 1D-Eigenenergie und Lebensdauer von der CAP-Stärke.	59
3.8	Abhängigkeit verschiedener Parameter von der CAP-Stärke für die 2D-Rechnung.	59
3.9	3D-Potentialfläche des Rhodiumkomplexes.	62
3.10	3D-Potentialfläche des Cobaltkomplexes.	62
3.11	Mögliche Strukturisomere von $(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$	64
3.12	Energieniveauschema der stationären Punkte von $(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$	67
3.13	Energieabstastung von $(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ entlang der Reaktionskoordinaten.	67
4.1	Zeitentwicklung des 1D-Wellenpakets bei Start an TS1.	71
4.2	Zeitentwicklung des 1D-Wellenpakets bei Start an TS2.	72

4.3	Zeitabhängige 1D-Ortsvariable.	75
4.4	Zeitabhängige 1D-Norm und Lebensdauern.	75
4.5	Spektren der 1D-Rechnungen.	77
4.6	Eigenfunktionen der 1D-Rechnungen.	80
4.7	Zeitentwicklung eines 2D-Wellenpakets auf der agostischen PES des Rhodiumkomplexes.	83
4.8	Zeitentwicklung eines 2D-Wellenpakets auf der agostischen PES des Cobaltkomplexes.	84
4.9	Trajektorien des Ortserwartungswerts für die 2D-Rechnungen.	85
4.10	Zeitabhängige Norm für die 2D-Rechnungen.	86
4.11	Spektren für die 2D-Rechnungen.	88
4.12	Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes für die 2D-Rechnungen.	91
4.13	Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes für die 2D-Rechnungen.	92
4.14	2D-Norm bei Propagation der Eigenfunktionen für den Rhodiumkomplex.	94
4.15	Zeitentwicklung des 3D-Wellenpakets für den Rhodiumkomplex.	96
4.16	Zeitentwicklung des 3D-Wellenpakets für den Cobaltkomplex.	97
4.17	Trajektorie des Ortserwartungswerts für die 3D-Rechnungen.	99
4.18	Zeitabhängige Norm für die 3D-Rechnungen.	100
4.19	Spektren der 3D-Rechnungen.	102
4.20	Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes für die 3D-Rechnung.	104
4.21	Eigenfunktionen des Cobaltkomplexes für die 3D-Rechnung.	105
4.22	Extraktion eines 2D-Modells für den Rhodiumkomplex.	108
4.23	Zeitentwicklung des Wellenpakets im 2D-Modell des Rhodiumkomplexes.	110
4.24	Trajektorie des Ortserwartungswerts im 2D-Modell.	111
4.25	Eigenfunktionen im 2D-Modell des Cobaltkomplexes.	112
5.1	Vorgehensweise bei Simulation und Analyse der β -Wasserstoffeliminierung.	116
A.1	Zeitabhängige 2D-Norm N des Zustands A_{02} des Rhodiumkomplexes.	123
A.2	Vergleich der 2D-Lebensdauern Filterdiagonalisierung–Propagation.	125
A.3	Wirkung Änderung der 2D-Gitterpunktzahl N_{θ}/N_{γ}	126
A.4	Wirkung Änderung der 2D-Gitterpunktzahl N_{θ}/N_{Rh}	127
A.5	Dämpfung des Spektrums.	128
A.6	2D-Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes nach 64 fs.	130
A.7	2D-Eigenfunktionen des Rhodiumkomplexes nach 128 fs.	131

Tabellenverzeichnis

2.1	Konstanten im Operator der kinetischen Energie.	11
3.1	Basissätze.	45
3.2	Geometrien der stationären Punkte von $\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	48
3.3	Imaginäre Frequenzen von $\text{CpRh}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	49
3.4	Prozessorzeiten für Frequenzrechnungen an TS1.	49
3.5	Vergleich von inneren Koordinaten und Jacobikoordinaten.	52
3.6	Energien der stationären Punkte von $\text{CpM}(\text{PH}_3)\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	52
3.7	Vergleich von Experiment und Theorie: relative Energien.	56
3.8	Vergleich der Singulett-Triplett-Energien für $\text{CpRh}(\text{PH}_3)$	56
3.9	CAP-Parameter.	60
3.10	Geplantes <i>ab initio</i> -Gitter für die Potentialflächen.	60
3.11	Tatsächlich berechnete <i>ab initio</i> -Punktezahl.	60
3.12	Geometrien der stationären Punkte von $(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$	64
3.13	Energien der stationären Punkte von $(\text{PMe}_3)_3\text{Co}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$	64
4.1	Breiten der Startwellenpakete.	73
4.2	Propagationsgitter.	73
4.3	1D-Oszillationsperioden im agostischen und Ethylminimum; Lebensdauern von Anregungen nach TS1 bzw. TS2.	73
4.4	1D-Eigenenergien und Lebensdauern.	78
4.5	Nullpunktsenergien.	78
4.6	Startkoordinaten der Wellenpakete für die 2D-Rechnungen bzw. Lage der lokalen Übergangspunkte.	81
4.7	2D-Lebensdauern von Anregungen nach TS1 bzw. Quasi-TS1.	86
4.8	Eigenenergien und Lebensdauern für die 2D-Rechnungen.	90
4.9	Energien der <i>lokalen</i> stationären Punkte bei 2D-Schnitten durch die 3D-PES.	90
4.10	Lebensdauern von Anregungen nach TS1 für die 3D-Rechnungen.	100
4.11	Eigenenergien und Lebensdauern für die 3D-Rechnungen.	101
4.12	Parameter für das 2D-Modell.	109
4.13	Lebensdauern von Anregungen nach TS1 im 2D-Modell.	109
4.14	Eigenenergien und Lebensdauern im 2D-Modell.	111

A.1	Stabilität der Lebensdauern in den 1D-Rechnungen.	122
A.2	Vergleich 2D-Lebensdauern $\tau_{\text{filter}}-\tau_{\text{prop}}$; Stabilität der Eigenenergien.	125

Begriffs- und Abkürzungsverzeichnis

6-31G Basissatz zur Beschreibung von Molekülorbitalen. 44

Artefakte 81, 98

Autokorrelationsfunktion Überlappung $S(t)$ einer Startwellenfunktion mit ihrer Zeitentwicklung. 28

B3LYP Gebräuchliche DFT-Methode. 41, 117

BP86 Gebräuchliche DFT-Methode. 41, 117

CAP Komplex absorbierendes Potential (*Complex Absorbing Potential*). 21, 39, 57, 63, 69, 70, 81, 82, 98, 107, 121

CCSD CC-Rechnung, in der alle Ein- und Zweifachanregungen berechnet werden. Dreifachanregungen können zusätzlich störungstheoretisch berücksichtigt werden (T). 44, 117

CI Konfigurationswechselwirkungsmethode (*Configuration Interaction*). 41

Cluster-Form 43

CC *Coupled Cluster*-Methode. 43

Coupled Cluster-Wellenfunktion 43

Cp Cyclopentadienyl (C_5H_5). 3, 12

[CpM(PH₃)H(C₂H₄)]⁺ 5, 9, 115, 117

Danielson-Lanczos-Lemma Lemma zur Aufspaltung einer diskreten Fourier-Transformation in gerade und ungerade indizierte Gitterpunkte. 25

DFT Dichtefunktionaltheorie. Methode, bei der Observablen als Funktion der Elektronendichte n aufgefasst werden. 39

- Diatom-Diatom-Operator** Operator \mathcal{T} der kinetischen Energie für bestimmte vieratomige Systeme. 10
- Dichte** der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens am Ort x zur Zeit t . Diese ist gegeben durch $\rho(x, t) = \psi^*(x, t)\psi(x, t)$. 21
- Dämpfungsfunktion** Dämpft Spektrum; Definition: $\omega(t) = \exp(-t/\delta)$. 124
- effektives Potential** DFT-Potential, in dem sich Elektronen unabhängig voneinander bewegen. 40
- Ethylen** C_2H_4 (Olefin). 2, 3
- Euler-Rotation** Rotation über Euler-Winkel. 11
- Euler-Winkel** Winkel, mit denen sich die Rotation eines Bezugssystems gegenüber eines anderen beschreiben läßt. 11
- extensiv** Gegeben sind zwei nicht-wechselwirkende Untersysteme mit den Energien E_1 und E_2 . Das Gesamtsystem hat dann die Energie $E_1 + E_2$. 40
- Femtosekunden-Spektroskopie** 6, 69
- FFT** Schnelle Fourier-Transformation (*Fast Fourier Transform*). 25
- Filterdiagonalisierung** Methode zur Berechnung von Eigenenergien und Lebensdauern. 33
- Fourier-Matrix** Matrix zur eleganten Darstellung der FFT. 27
- Fourier-Transformation** Unterscheide: direkte, inverse und diskrete. 24, 25
- Gradientennäherungen** Verbesserte Methode zur Beschreibung der Austausch-Korrelationsenergie in der DFT, z. B. in BP86 und B3LYP. 41
- Gram-Schmidt-Orthonormalisierung** Rechenvorschrift zur Orthonormalisierung von Vektoren. Ist im Vergleich zum Lanczos-Algorithmus teurer, da alle zuvor orthonormalisierten Vektoren gespeichert sein müssen. 18
- Größenkonsistent** ist eine Methode, wenn die mit ihr berechnete Energie extensiv ist. 40
- Hermitesch** ist Operator \mathcal{H} , wenn $\mathcal{H} = \mathcal{H}^\dagger$ gilt. 18
- Hesse-Matrix** Faßt die partiellen zweiten Ableitungen einer mehrdimensionalen Funktion zusammen. 49
- HMFV** Breite z. B. einer Lorentz-Kurve beim halben Maximalwert (*half maximum full width*). 31, 128

- Hohenberg-Kohn-Theorem** Es gibt eine umkehrbar eindeutige Abbildung zwischen der Elektronendichte und einem externen Potential. 40
- IEA** Internationalen Energieagentur (*International Energy Agency*). 2
- innere Koordinaten** Abstände und Bindungswinkel zwischen Atomen. 9
- IRC** intrinsische Reaktionskoordinate (*Intrinsic Reaction Coordinate*). 39, 55
- Jacobi-Koordinaten** Abstände und Winkel zwischen Schwerpunkten. 9
- Kleinste Quadrate-Polynomfit** 57
- Kohn-Sham-Elektronen** Nicht-wechselwirkende, fiktive Elektronen der DFT. 40
- Kohn-Sham-Gleichungen** Grundgleichungen der DFT. 40
- Kontinuitätsgleichung** Sie lautet: $0 = \partial \rho(x, t) / \partial t + \partial j(x, t) / \partial x$. 22
- Krylov-Vektoren** Vektoren $\phi_n(x) = \mathcal{H}^n \psi(x, 0)$, die mit dem Lanczos-Algorithmus orthonormalisiert werden. In ihrer Basis läßt sich ein zeitentwickeltes Wellenpaket darstellen. 17
- Krylovraum** Raum K , der durch Lanczos-Vektoren φ_n aufgespannt wird. 19
- Lanczos-Algorithmus** Rechenvorschrift zur effizienten Orthonormalisierung von Vektoren. 16
- Lanczos-Arnoldi-Algorithmus** Verallgemeinerung des Lanczos-Algorithmus für nicht-hermitesche Operatoren. 23
- Lanczos-Matrix** Ergebnismatrix T des Lanczos-Algorithmus. 17
- Lanczos-Ordnung** Zahl N der Iterationen bei Durchführung des Lanczos-Algorithmus. 18
- Lanczos-Vektoren** Orthonormalisierte Ergebnisvektoren φ des Lanczos-Algorithmus. 18
- LANL2DZ** Basissatz zur Beschreibung von Molekülorbitalen. 46
- Lokale Dichtenäherung** Methode zur Beschreibung der Austausch-Korrelationsenergie in der DFT. 41
- Lokaler Operator** Operator mit eingeschränktem Eigenwertspektrum. 33
- Lorentz-Kurve** Bei endlicher Lebensdauer nehmen die Spektrallinien die Form einer solchen Kurve an. 31

- MP_n** Møller-Plesset-Störungstheorie *n*-ter Ordnung. Variante der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, bei der als ungestörter Hamilton-Operator der Hartree-Fock-Hamilton-Operator verwendet wird. Der Störterm beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen. 43
- Notation** Energieberechnungsmethode/Basissatz//Optimierungsmethode/Basissatz. 39
- Nullpunktsenergie** Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Energieminimum. 76, 79, 87, 89, 101, 107
- obere Hessenberg-Matrix** Obere Dreiecksmatrix mit zusätzlich besetzter erster unterer Nebendiagonale. 23
- PE** Polyethylen (Kunststoff). 3
- PES** Potentialfläche (*Potential Energy Surface*). 61
- [(PMe₃)₃Co(H)(C₂H₄)]** 63
- Polarisationsfunktionen** Basisfunktionen zur Beschreibung von Molekülorbitalen. 46
- Propylen** C₃H₆ (Olefin). 3
- PVC** Polyvinylchlorid (Kunststoff). 3
- QMMM** Kombinierte quantenmechanische (QM) und molekularmechanische (MM) Methode. 118
- Quasi-TS_n** Lokaler *n*-ter Übergangspunkt auf bestimmter 2D-Potentialfläche. 61
- Rayleigh-Quotient** Wird benutzt, um durch Variation die Grundzustandsenergie zu finden. 35
- Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie** 43
- Rechteckfunktion** Funktion, die innerhalb eines Einheitsintervalls gleich eins und außerhalb Null ist. 34
- SDD** Basissatz zur Beschreibung von Molekülorbitalen. 44
- sinc-Funktion** *Sinus cardinalis*; Definition: $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$. 25
- SOD** Finite Differenzen-Verfahren (*Second Order Differencing*). Integrator zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. 15
- Spektrale Quantisierung** Methode zur Berechnung von Eigenfunktionen. 32
- Spektroskopie des Übergangszustands** 69

- split n** Basissatzkombination zur Beschreibung von Molekülorbitalen. 44
- SPO** *Split Operator*. Integrator zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. SPO ist von den *split*-Basissätzen streng zu unterscheiden. 15
- STQN** *Synchronous Transit Guided Quasi Newton*-Methode zur Lokalisierung von Übergangspunkten. 49
- Taktizität** 3
- Thomas-Fermi-Theorie** Historisch gesehen der erste Ansatz in Richtung DFT. 40
- Tridiagonalmatrix** Matrix mit besetzter Haupt- und Nebendiagonalen und sonst nur Nullen; z. B. Lanczos-Matrix. 17
- TS n** n -ter Übergangszustand. TS1 verbindet das Ethylen- mit dem agostischen Minimum auf der Potentialfläche; TS2 verbindet hingegen das agostische Minimum mit dem Ethylminimum. 45
- Unitär** ist ein Operator Q , der die Relation $Q^\dagger = Q^{-1}$ erfüllt. 19
- Unitäre Projektion** Sei Q ein unitärer Operator. Dann ist die unitäre Projektion der Matrix \mathcal{H} auf T gegeben durch $T = Q^\dagger \mathcal{H} Q$. 19
- VCI** Verband der chemischen Industrie. 1
- Vektorparametrisierung** Methode zur Herleitung eines Operators der kinetischen Energie, anwendbar für beliebige Moleküle. 11
- Verallgemeinerte Eigenwertgleichung** Zwischenergebnis der Filterdiagonalisierung. Gleichung, aus der sich die Eigenwerte eines Operators ergeben, der nur ein Teil des gesamten Spektrums abdeckt. 36
- WKB** Wenzel-Kramers-Brillouin-Näherung. 22
- Zeitentwicklungsoperator** Ergibt sich aus der formalen Lösung der Schrödinger-Gleichung; Definition: $U(t) = \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar)$. 15

Erklärung

Ich erkläre, dass ich diese Dissertation selbst verfasst habe. Dabei habe ich mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient. Experimentelle Daten oder Materialien, die nicht von mir selbst erhoben oder hergestellt wurden, habe ich besonders kenntlich gemacht.

Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt. Diese Dissertation habe ich in dieser oder anderer Form nirgendwo anders als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät vorgelegt.

Heidelberg, den 3. Dezember 2006

Maik Bittner