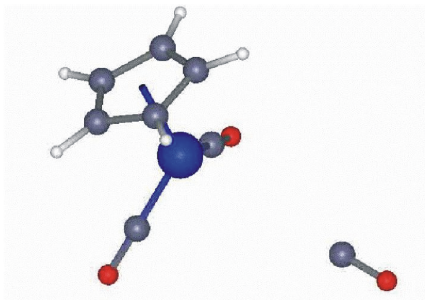


**Ultrafast Photodissociation dynamics of
 η^5 -CpMn(CO)₃ (Cymantrene):
Theory for Analysis and Control**



INAUGURAL - DISSERTATION

**zur Erlangung des Doktorgrades
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie**



**vorgelegt von
Jürgen Full
aus Schweinfurt**

2002

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörn Manz
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste

Tag der Disputation: 22. Oktober 2002

Publications

”A CASSCF/CASPT2 and TD-DFT Study of the Low-Lying Excited States of $\eta^5\text{-CpMn(CO)}_3$.”

J. Full, L. González and C. Daniel. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 184 (2001)

”Analysis and Control of laser induced fragmentation processes in CpMn(CO)_3 .”

C. Daniel, J. Full, L. González, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, J. Manz, S. Minemoto, M. Oppel, P. Rosendo-Francisco, Š. Vajda and L. Wöste. *Chem. Phys.*, **267**, 247 (2001)

”Ultrafast nonadiabatic laser driven photodissociation dynamics of CpMn(CO)_3 . An *ab initio* quantum chemical and dynamical study.”

J. Full, L. González and C. Daniel. *J. Am. Chem. Soc.*, submitted (2002)

”Opening Secrets of Optimal Control by Pump-Probe Spectroscopy Combined with Quantum Simulations.”

C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, Š. Vajda and L. Wöste, in preparation (2002)

Abstract

This work deals with the quantum chemical and quantum dynamical description of the photodissociation of the transition metal complex cymantrene, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$), by means of ultrashort laser pulses (Femtochemistry). The goal is to understand recent pump-probe and control experiments performed by Wöste and coworkers (FB Physik, Freie Universität Berlin).

The Mn-CO bond that dissociates first and ultrafast in experiment has been chosen as the reaction coordinate. Within the applied model, this coordinate lies in the plane of symmetry of the molecule, assuming C_S symmetry and a staggered conformation of the $\text{Mn}(\text{CO})_3$ group with respect to the Cp ring.

Quantum chemical *ab initio* potential energy curves for the lowest-lying neutral singlet and ionic doublet states are calculated along the reaction coordinate. The Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) method, followed by a Multireference Contracted Configuration Interaction (MR-CCI) treatment, is employed. CASSCF and MR-CCI transition dipole moments between neutral states are computed. The transition dipole moments coupling the neutral excited with the ionic states are approximated using the CI coefficients.

In each symmetry, A' and A'' , the two lowest excited singlet states, *i.e.* $b^1 A'$ and $c^1 A'$, and $a^1 A''$ and $b^1 A''$, avoid crossings in the Franck-Condon region. The kinetic couplings have been calculated numerically using the coefficients of the MR-CCI wave function and their influence on the photodissociation dynamics has been studied in both the adiabatic (kinetic coupling) and the diabatic (potential coupling) pictures, which are equivalent. Simulations of the pump-probe and control experiments are performed in the adiabatic representation.

It is found that the nonadiabatic coupling between the $a^1 A''$ and the $b^1 A''$ states plays a crucial role in the interpretation of the pump-probe experiments, whereas the $b^1 A' - c^1 A'$ coupling is negligible. A mechanism explaining the pump-probe experiments for the loss of the first CO ligand and another which decodes the optimal laser pulse optimizing the parent, $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$, ion yield are proposed. The given analysis can also be extended to predictions about future optimization experiments yielding predominantly the first daughter ion, $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$.

In conclusion, this thesis presents the first analysis of the quantum mechanical details of an optimal control experiment yielding preferably the target ion, $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$, while suppressing competing channels.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der quantenchemischen und quantendynamischen Beschreibung der Photodissoziation des Übergangsmetallkomplexes Cymantrene, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$), mittels ultrakurzer Laserpulse (Femtochemie). Ziel dieser Arbeit ist es, neue Pump-Probe- und Control-Experimente von Wöste und Mitarbeitern (FB Physik, Freie Universität Berlin) zu verstehen.

Als Reaktionskoordinate wird die im Experiment zuerst und ultraschnell dissozierende Mn-CO-Bindung gewählt. In dem verwendeten Model befindet sich diese Koordinate in der Spiegelebene des Moleküls mit angenommener C_S Symmetrie und gestaffelter Konformation der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe bezüglich des Cp-Rings.

Es werden quantenmechanische ab-initio Potentialkurven für die niedrigsten Singulettzustände und ionischen Dublettzustände entlang der Reaktionskoordinate berechnet. Die Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) Methode mit anschließenden Multireference Contracted Configuration Interaction (MR-CCI) Berechnungen wird zu diesem Zweck eingesetzt. CASSCF- und MR-CCI-Übergangsdipolmomente zwischen den neutralen Zuständen werden berechnet. Die Übergangsdipolmomente, welche die neutralen angeregten mit den ionischen Zuständen koppeln, werden durch die CI-Koeffizienten angenähert.

In beiden Symmetrien, A' und A'' , vermeiden die jeweils niedrigsten angeregten Singulettzustände, also b^1A' mit c^1A' und a^1A'' mit b^1A'' , Kreuzungen im Franck-Condon Bereich. Ihre kinetischen Kopplungen werden aus den Koeffizienten der MR-CCI Wellenfunktion berechnet und ihr Einfluß auf die Photodissoziationsdynamik wird im adiabatischen (kinetische Kopplung) und diabatischen (Potentialkopplung) Bild untersucht. Beide Bilder sind gleichwertig. Für Simulationen der Pump-Probe- und Control-Experimente wurde das adiabatische Bild herangezogen.

Es stellt sich heraus, daß die nichtadiabatische Kopplung zwischen dem a^1A'' und dem b^1A'' Zustand eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der Pump-Probe Experimente spielt, während die $b^1A' - c^1A'$ Kopplung vernachlässigbar ist. Es werden je ein Mechanismus sowohl zur Erklärung der Pump-Probe Experimente zum Verlust des ersten CO-Liganden als auch zur Erklärung des optimalen Laser-Pulses, welcher vorzugsweise das Mutterion $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ bildet, vorgeschlagen. Die angegebene Analyse kann auch auf Vorhersagen über den Ausgang von zukünftigen Optimierungsexperimenten, welche dominant das erste Tochterion $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ ergeben, ausgeweitet werden.

Schließlich stellt diese Doktorarbeit die quantenmechanischen Details der er-

sten Analyse eines "Optimal Control" Experiments dar, welches vorzugsweise das Ziel-Ion, $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$, hervorbringt bei gleichzeitiger Unterdrückung von konkurrierenden Kanälen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1999 bis Juli 2002 im Institut für Chemie, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin. An dieser Stelle möchte ich denjenigen danken, ohne die das Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern, Herrn Prof. Dr. J. Manz und Dr. L. González, für die Überlassung des interessanten Themas, ihre vielen Anregungen und Diskussionen sowie ihr stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Großen Dank schulde ich Frau Dr. C. Daniel für die Betreuung bei den quantenchemischen Berechnungen.

Herrn Dr. Markus Oppel nenne ich hier dankend wegen der guten Administration der Rechner in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Manz.

Nadia Elgobashi und David Ambrosek danke ich für Korrekturlesen.

Ich danke auch allen übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Manz, für ihre überaus große Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit, und für das hieraus erwachsende sehr angenehme Arbeitsklima in dieser Gruppe.

Von den Mitgliedern unserer experimentellen Kooperationspartner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. Wöste möchte ich besonders Cosmin Lupulescu und Štefan Vajda für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Verlobten Ulrike und auch bei meiner Familie für ihre stete Unterstützung bedanken.

Contents

1	Introduction	6
1.1	Basic concepts	8
1.1.1	Electronic transitions	8
1.1.2	Types of photodissociation	9
1.2	Experimental background and one-dimensional model	12
1.2.1	Photochemistry of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$	12
1.2.2	Experimental structure of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ and UV-spectrum .	14
1.2.3	Pump-probe experiments	15
2	Theory	17
2.1	Schrödinger equation, molecular Hamiltonian and coupling with the laser field	17
2.2	Adiabatic and diabatic representation of the time-dependent Schrödinger equation	19
2.2.1	Derivation of the adiabatic representation	19
2.2.2	Adiabatic description of the Mn-CO_{ax} photodissociation .	22
2.2.3	An alternative description: The diabatic picture	23
2.2.4	Comparison between the adiabatic and the diabatic representation	26
2.2.5	Born-Oppenheimer dynamics	27
2.2.6	Population and probability of dissociation	27
2.3	Rotational averaging	30
2.4	Time dependent calculation of absorption spectra	32
2.5	Pump-probe ionization spectroscopy	33
2.6	Calculation of the initial wave function: The Fourier Grid Hamiltonian (FGH) method	34
2.7	Propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation	36
2.7.1	Second Order Differencing (SOD)	37
2.7.2	Split Operator	39

2.8	Solution of the electronic Schrödinger equation using <i>ab initio</i> and DFT methods	39
2.8.1	Standard quantum chemical (<i>ab initio</i>) methods	40
2.8.2	DFT methods	44
2.9	Calculation of the kinetic coupling terms $T^{(1)}$ and $T^{(2)}$	46
2.9.1	General Properties of $T^{(1)}$ and $T^{(2)}$	46
2.9.2	Calculation of the kinetic coupling term $T^{(1)}$ using a multiconfigurational wave function	47
2.9.3	Calculation of the kinetic coupling term $T^{(2)}$ using $T^{(1)}$	48
3	Quantum chemistry calculations	50
3.1	Computational details	50
3.1.1	Basis sets	50
3.1.2	Applied <i>ab initio</i> methods	51
3.2	CASSCF and DFT geometry optimizations	52
3.2.1	Structure of the parent molecule $\eta^5\text{-CpMn(CO)}_3$	53
3.2.2	Structure of the fragment $\eta^5\text{-CpMn(CO)}_2$	54
3.3	CASSCF/CASPT2 and TD-DFT vertical excitation spectrum	55
3.4	Comparison with MRCI excitation energies	58
3.5	CASSCF/MR-CCI potential curves and transition dipole moments	60
3.6	The kinetic couplings	64
3.6.1	The kinetic coupling term $T^{(1)}$	64
3.6.2	The kinetic coupling term $T^{(2)}$	71
3.6.3	Source of errors	73
3.7	Ionic potentials and approximated transition dipole moments between ionic and neutral states	75
3.7.1	Ionic state potentials	75
3.7.2	Transition dipole moments between the neutral A' states and the ionic states	75
3.7.3	Transition dipole moments coupling the A'' states with the ionic states	79
4	Dynamical simulations of pump-probe ionization spectroscopy: Analysis and control	81
4.1	Influence of the diabatic $b^1A' - c^1A'$ and $a^1A'' - b^1A''$ coupling on the dynamics	82
4.2	Theoretical absorption spectrum	88
4.3	Probability of dissociation on the b^1A' and c^1A' states using rotational averaging	90

4.4	Dynamics on the low-lying excited states potentials induced by femtosecond laser pulses	94
4.5	Simulation of pump-probe and control experiments	101
4.5.1	Pump probe spectra with pump transitions to the b^1A' and c^1A' states	103
4.5.2	<i>Analysis</i> : Theoretical and experimental pump-probe spectra of the parent and the daughter ion	107
4.5.3	<i>Control</i> : Wave packet dynamics induced by the optimal control pulse for $(\text{CpMn}(\text{CO})_3)^+$	115
5	Conclusions and outlook	121
A	Calculation of absorption spectra by time-dependent methods	124
A.1	Derivation of a microscopic expression for the absorption cross section using time dependent perturbation theory	124
A.2	Time-dependent calculation of the absorption cross section: The autocorrelation function	130
B	Kinetic couplings	134
B.1	Kinetic coupling terms $T^{(1)}$ of the A' and A'' states	134
B.1.1	Splined curves of the CI coefficients in the case of symmetry A'	134
B.1.2	Splined curves of the orbital coefficients in the case of symmetry A'	137
B.1.3	Kinetic coupling term $T^{(1)}$ of the A' states	138
B.1.4	Splined curves of the CI coefficients in the case of symmetry A''	144
B.2	Kinetic coupling terms $T^{(2)}$ of the A' and A'' states	146