

Zum Reaktionswegcharakter von Newtontrajektorien

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie

der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplommathematiker Michael Hirsch

geboren am 23 August 1968 in Weimar

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. Joachim Reinhold
Prof. Dr. Dietmar Heidrich
Prof. Dr. Hans-Joachim Werner

Tag der Verleihung: 19. Juli 2004

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2001 bis Dezember 2003 in der Arbeitsgruppe Potentialflächenanalyse am Naturwissenschaftlich-theoretischen Zentrum Leipzig angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Dietmar Heidrich und Dr. Wolfgang Quapp für die Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe Potentialflächenanalyse am Naturwissenschaftlich-theoretischen Zentrum Leipzig.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Wolfgang Quapp. Ihm verdanke ich die Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter, viele fruchtbare und manchmal kontroverse Diskussionen und viele Kontakte und Kooperationen mit anderen Wissenschaftlern. Er hat mir große Geduld entgegengebracht und mir mit oft freundschaftlichem Ratschlag beiseite gestanden. Seiner Frau Dr. Cornelia Quapp möchte ich für das Verständnis danken, daß sie mir entgegengebracht hat.

Prof. Dr. Dietmar Heidrich möchte ich für zahlreiche Diskussionen danken, die für mein Verständnis der Probleme der Chemie sehr förderlich waren. Seine anregende Kritik hat zur selbstkritischen Sicht auf meine Thesen und in der Folge zu ihrer Weiterentwicklung beigetragen.

Dipl. chem. Olaf Imig möchte ich für die Vorarbeiten bei der Programmerstellung danken. Das von ihm entwickelte Programm zur Verfolgung von *gradient extremal* Kurven und dessen Einbindung in Gamess UK war der Ausgangspunkt für das RGF Programm. Leider hat seine Arbeit nicht zur Promotion geführt.

Dr. Dörte Kurz und Dr. Konrad Schiele danke ich für ihre Zusammenarbeit, die mir im Frühstadium meiner Arbeit die praktische Erprobung des RGF-Verfahrens ermöglichte. Vlad Melnikov danke ich für die Zusammenarbeit während seines Aufenthaltes an der Universität Leipzig bei der Untersuchung der PES von Formaldehyd.

Ich danke den Professoren Dr. Manfred Winnewisser (Gießen), Dr. Hans-Joachim Werner (Stuttgart) und Dr. Hans Lischka (Wien) für die Möglichkeit zur Zusammenarbeit die zu meinem Verständnis der Spektroskopie, Potentialflächenanalyse und Reaktionstheorie beigetragen hat.

Ich danke den Professoren Dr. Klaus Beyer, Dr. Luckhaus und Dr. Reinhold für ihre Beratung, die zu dem Entschluß geführt hat, diese Arbeit an der Fakultät für Chemie und Mineralogie einzureichen.

Rüdiger Bock danke ich für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert. Dafür meinen Dank.

Bibliographische Beschreibung

Michael Hirsch

”Zum Reaktionswegcharakter von Newtontrajektorien”

Universität Leipzig, Dissertation, November 2003

126 Seiten

58 Literaturangaben

49 Abbildungen

5 Tabellen

Kurzdarstellung

Das desingularisierte kontinuierliche Newtonverfahren wird in zwei Formen zur Untersuchung von hochdimensionalen Potentialenergieflächen herangezogen. Die Eigenschaften von *valley-ridge-inflection* Punkten, in denen sich Newtontrajektorien verzweigen werden untersucht. Dabei zeigt sich u.a., daß diese Punkte auf n -dimensionalen Potentialenergieflächen $n - 2$ dimensionale Untermannigfaltigkeiten bilden können. Es wird der Pseudokonvexitätsindex eingeführt, der mit den Newtontrajektorien verknüpft ist und mit dessen Hilfe sich im Reaktionsbereich zwischen Tal und Rücken unterscheiden läßt. Es wird gezeigt, daß Newtontrajektorien, die streng monoton wachsen, im Tal verlaufen und keine Turningpunkte besitzen. Bei dem Konzept der Newtonkanäle wird die Potentialenergiefläche in reguläre Kanäle zerlegt, die stationäre Punkte mit ungerader Indexdifferenz miteinander verbinden und die durch Wände aus singulären Newtontrajektorien voneinander getrennt werden. Es werden die Eigenschaften von *gradient extremal* Kurven und IRC im Zusammenhang mit dem Konzept des Minimumenergieweges diskutiert. Es werden die Möglichkeiten des Verfahrens an *ab initio* PES von Molekülen illustriert und Varianten der numerischen Umsetzung vorgestellt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen	8
2.1. Elemente von Potential-Energie-Flächen	8
2.2. Reaktionswege	14
3. Newtontrajektorien	22
3.1. Charakterisierung von Newtontrajektorien	22
3.2. Außerordentliche Singularitäten	36
4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien	48
4.1. Newtontrajektorien und Pseudokonvexität	48
4.2. Newtonkanäle	61
5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien RGF	74
5.1. Rechnen auf Mannigfaltigkeiten [33]	74
5.2. Die Verfolgung von Newtontrajektorien	77
6. Zusammenfassung und Diskussion	85
A. Anhänge	94
A.1. Die adjunkte Matrix	94
A.2. Verzeichnis einiger Symbole	97
A.3. Verzeichnis der verwendeten Modellpotentiale	98

Inhaltsverzeichnis

A.4. Mathematica-Paket zur Untersuchung von 2D-Modell PES	100
A.5. Abkürzungen	102
Abbildungsverzeichnis	102
Tabellenverzeichnis	104
Literatur	106
Index	112

1. Einleitung

Ein grundlegendes Konzept, das zum Verständnis des Ablaufes von chemischen Reaktionen verwendet wird, ist das des Reaktionsweges. Es erreicht seine Bedeutung im Zusammenhang mit der *Transition State Theory*, eine Theorie der chemischen Reaktionen [32]. Mathematisch gesehen ist der Reaktionsweg eine Kurve im Konfigurationsraum der Potential-Energie-Fläche (PES), die Reaktant und Produkt über eine Übergangsstruktur (*transition structure*) miteinander verbindet. Reaktant und Produkt sind dabei Minima auf der PES und die Übergangsstrukturen Sattelpunkte.

Mit dem Konzept des Reaktionsweges sind zwei Forderungen verbunden. Zum einen sollte entlang eines solchen Weges die potentielle Energie bis zur Übergangsstruktur – einem Sattelpunkt vom Index 1 – streng monoton wachsen und zum anderen sollte er durch ein Tal verlaufen. Als Tal soll in einem allgemeinen Sinn ein Bereich auf der PES verstanden werden, auf dem die Equipotentialflächen, das sind die Hyperflächen, auf denen die potentielle Energie konstant ist, konvex sind.

Der steilste Abstieg von der Übergangsstruktur zum Minimum wird nach Fukui [17] als *intrinsic reaction coordinate* (IRC) bezeichnet und oft der "Minimum-Energie-Weg" (MEP) genannt. Die IRC erfüllt zwar die Monotonieforderung, ist aber gegenüber der Tal-Rückenstruktur der PES unempfindlich. Sie kann also genausogut durch ein Tal- wie durch ein Rückengebiet verlaufen. Ihr Vorteil ist die Einfachheit. Sie benötigt zu ihrer Verfolgung lediglich die erste Ableitung der PES, den Gradient. Um Eigenschaften der PES in Betracht zu ziehen, die auf der Krümmung der PES beruhen, ist die zweite Ableitung der PES, die Hessematrix (*Hessian*) oder ihre Näherung vonnöten.

Ausgangspunkt der Forschungen, die zu dieser Arbeit führten, war die Entdeckung eines

1. Einleitung

Verfahrens zur Lokalisation stationärer Punkte auf der PES, insbesondere Sattelpunkte vom Index 1. In Ref. [45] wurde die erste Version des *reduced gradient following* Verfahrens (RGF) vorgestellt, das eine semisystematische Suche von stationären Punkten erlaubt und sehr hohe Erfolgsaussichten hat. Es zeigte sich, daß RGF eine weitere Realisierung des kontinuierlichen Newtonverfahrens ist. Newtontrajektorien¹ sind die Lösungen der desingularisierten Form dieses Verfahrens nach Branin [9]. Sie erfüllen in vielen Fällen die Bedingungen an einen Reaktionsweg. Es wurden bereits Versuche unternommen, etwa mit dem *distinguished coordinate* Verfahren, Newtontrajektorien als Reaktionswege zu benutzen [57, 36]. Es zeigt sich, daß manche Verfahren auf dem kontinuierlichen Newtonverfahren beruhen, ohne daß sich die Anwender dessen bewußt sind. Ein Teil dieser Arbeit besteht darin, wichtige Eigenschaften des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens zusammenzutragen und für die Untersuchung von PES aufzubereiten. Die PES erweist sich dabei als vielfältiger, als man annehmen mag. So ist der Gedanke, es gäbe zwischen Minimum und Sattelpunkt vom Index Eins immer einen *Talgrund*, (leider) falsch. Tatsächlich liegen die Schwierigkeiten, die in der Anwendung des *gradient extremal* Verfahrens [26, 54, 22] liegen, auch hierin begründet. Entlang von *gradient extremal* Kurven ist der Gradient Eigenvektor der Hessematrix. Da aber das *gradient extremal* seine Bedeutung als Index für den Talgrund nicht verliert und auch gewisse Berührungspunkte mit dem desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahren hat, wird es hier mit in die Betrachtungen einbezogen.

Ein weiterer Grund für die Interpretation von Newtontrajektorien als Reaktionsweg liegt in der Untersuchung von Reaktionswegverzweigungen. Daß sich ein Reaktionsweg verzweigt bedeutet, daß aus einem Reaktant verschiedene Produkte entstehen können oder verschiedene Reaktanten zu ein und demselben Produkt führen. Reaktionswegverzweigungen werden oft mit Punkten der PES assoziiert, die durch den Charakter der PES bestimmt sind und nicht von einer speziellen Wegdefinition abhängen. Solche Punkte sind die *valley-ridge-inflection* Punkte (VRI-Punkte). Andererseits gibt es Kurven, die sich genau in derartigen Punkten verzweigen. Die VRI-Punkte sind gerade die Verzweigungs-

¹„Trajektorien“ sind im mathematischen Sinn Lösungen von Differentialgleichungen und zunächst keine Reaktionswege. Inwieweit Newtontrajektorien Reaktionswegcharakter tragen, ist u.a. Gegenstand dieser Arbeit.

punkte von Newtontrajektorien. Wie grundlegend die Bedeutung von Reaktionswegverzweigungen in der Fachliteratur beurteilt wird, zeigt exemplarisch diese Einschätzung von V. Bakken, D. Danovich, S. Shaik und H.B. Schlegel:

The mechanistic significance of the surface bifurcation is that the common assumption of microscopic reversibility of the mechanism, made in studies and teachings of reaction mechanism, is not generally valid. Since this is a fundamental issue in reaction mechanisms, it certainly merits both experimental and theoretical characterization. A serious stumbling block is the lack of experimental probes for such surface bifurcations, and one hopes that the new femtosecond experimental techniques will eventually provide such probes. On the side of theory, more extensive reaction dynamic studies, including medium effect, can hopefully reveal additional features of the bifurcation issue and suggest meaningful experimental ways for probing these effects. This is an example where the interplay of theory and experiment is essential to lead to a better mechanistic understanding. [6]

Eine weitere Eigenschaft der Newtontrajektorien besteht darin, daß, wenn es eine Newtontrajektorie gibt, die Reaktionswegeigenschaften besitzt, es immer gleich eine ganze Schar solcher Newtontrajektorien gibt. Dies legt die Idee nahe, anstatt eines einzelnen Reaktionsweges einen Reaktionskanal zwischen Reaktant, Übergangsstruktur und Produkt zu betrachten. Betrachtet man sämtliche von einem Minimum ausgehenden Newtontrajektorien, so ergeben sie Reaktionskanäle, die zu verschiedenen Sattelpunkten vom Index Eins (Übergangsstrukturen) führen. Die möglichen Suchrichtungen sind dabei für eine n -dimensionale PES Elemente aus der $n - 1$ dimensionalen Einheitssphäre $S^{n-1} = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \mid \|\mathbf{x}\| = 1\}$. Diese Reaktionskanäle werden von Newtontrajektorien getrennt, die sich verzweigen, also VRI-Punkte enthalten. Die zu diesen *singulären* Newtontrajektorien gehörigen Richtungen unterteilen die Einheitssphäre S^{n-1} in offene Mengen der zu den regulären Newtontrajektorien, die die Reaktionskanäle bilden, gehörigen Suchrichtungen.

Dies ist ein weiterer Grund, über das Verhältnis von Reaktionsweg zu Reaktionska-

1. Einleitung

nal nachzudenken. Denn die VRI-Punkte, also die Tal-Rücken-Verzweigungen, bilden $(n-2)$ -dimensionale Untermannigfaltigkeiten der n -dimensionalen PES. Hier sind 2-dimensionale Modellpotentiale irreführend, da die Mannigfaltigkeit der VRI-Punkte 0-dimensional ist, also aus einzelnen, getrennten Punkten besteht. 2D-PES bestärken somit die Vorstellung, Reaktionswege seien ausgezeichnete Kurven, die sich in ausgezeichneten, einzelnen Punkten verzweigen. Symmetrische Mannigfaltigkeiten von VRI-Punkten wurden bereits auf *ab-initio* PES für Wasser [25], Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Formaldehyd [48], und für das Ethyl-Kation [41] gefunden.

Die VRI-Punkte sind als außerordentliche Singularitäten von Newtontrajektorien mathematisch gut untersucht. Diese Untersuchungen werden hier für die Analyse von PES aufbereitet.

Der Kern dieser Arbeit besteht in der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Newtontrajektorien und der Talstruktur der PES. Es zeigt sich hierbei, daß für Zweige von Newtontrajektorien, die Minimum und Sattelpunkt vom Index 1 miteinander verbinden, die Eigenschaft der strengen Monotonie mit der Eigenschaft des Talverlaufs zusammenfällt. Weiterhin wird mit dem Pseudokonvexitätsindex ein Kriterium angegeben, wann eine Kurve in einem Tal verläuft und wann nicht. Der skalare Pseudokonvexitätsindex ermöglicht es lokal zu entscheiden, ob sich ein Punkt der PES in einem Talbereich oder in einem Rückenbereich befindet.

Das Hauptaugenmerk gilt den geometrischen Eigenschaften der PES. Dies betrifft nicht nur die Untersuchungen zum Talcharakter, sondern wird durch topologische und graphentheoretische Betrachtungen von Newtontrajektorien ergänzt. Ein Ziel besteht dabei darin, mathematische Einsichten der Optimierung im \mathbb{R}^n so auf die Untersuchung der PES anzuwenden, daß sie zu einem besseren praktischen Verständnis der geometrischen Zusammenhänge der PES im allgemeinen beitragen.

Abschließend wird auf einige Probleme der programmtechnischen Umsetzung des RGF-Verfahrens eingegangen. Im Zuge der Entwicklung des RGF-Verfahrens wurden von der Arbeitsgruppe Potentialflächenanalyse am Naturwissenschaftlich-Theoretischen Zentrum der Universität Leipzig Artikel publiziert, die sich mit der Umsetzung des Verfahrens und der Berechnung zahlreicher Beispiele beschäftigen [45, 42, 25, 43, 48, 24, 44, 41]. Auch

andere wissenschaftliche Gruppen beschäftigen sich mit der Anwendung, Umsetzung und Weiterentwicklung des Verfahrens [8, 3, 18, 11, 49, 12, 55].

Die hier vorgestellten Untersuchungen von PES lassen sich nicht nur auf die Grundzustandsflächen in der Theoretischen Chemie anwenden, die in dieser Arbeit im Zentrum der Betrachtungen stehen. Vielmehr sind sie für ähnliche Probleme auf jeglichen Potentialflächen anwendbar. Als Beispiele seien hier die Untersuchungen von elektronisch angeregten Flächen durch die Arbeitsgruppe Lischka et al. [12, 55] und die Suche nach stabilen Zuständen für angetriebene Mehrfachpendel durch Schiele und Hemmecke [49] genannt. Alle Beispiele sind auf die geometrische Betrachtung der PES ausgerichtet. Das gilt auch für die angeführten *ab initio* Berechnungen, bei denen kleinen Molekülen und einfachen Basissätzen der Vorzug gegeben wurde. Die Beispiele dienen nicht in erster Linie der Illustration von Eigenschaften der verwendeten Moleküle, sondern der Illustration der Methode, mit der diese Eigenschaften bestimmt werden können. Die vorhandene Unzulänglichkeit einfacher quantenchemischer Modelle von PES für die Beschreibung der wirklichen Verhältnisse eines chemischen Systems hat für die Darlegung der Anwendung des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens auf die Untersuchung von PES keine Bedeutung.

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

2.1. Elemente von Potential-Energie-Flächen

Die Potential-Energie-Fläche ist von grundlegender Bedeutung für Untersuchungen auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie [23]. Sie ist die potentielle Energie eines chemischen Systems im Grundzustand in Abhängigkeit von der Lage der Atome innerhalb dieses Systems. Basierend auf der Born-Oppenheimer-Näherung, die die Bewegung von Elektronen und Kernen entkoppelt, ist die Energie die Summe aus der elektronischen Energie, die durch eine Näherungslösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ ermittelt wird und der Coulomb-Abstoßung der Atomkerne. Die Berechnung der Energie und deren Ableitungen ist hier nicht von Interesse¹. Sie sollen vielmehr als für jede Konfiguration gegeben vorausgesetzt werden. Allgemeiner kann deshalb unter einer Potentialfläche eine skalare Funktion E über einen Konfigurationsraum endlicher Dimension verstanden werden.

Definition 2.1 \mathcal{K} sei eine offene Teilmenge des \mathbb{R}^n . Dann heißt eine Funktion $E \in C^l(\mathcal{K}, \mathbb{R})$, $l \geq 2$ eine n -dimensionale **Potential-Energie-Fläche** (PES). \mathcal{K} heißt der **Konfigurationsraum** der PES E und n die Dimension der PES. Die Abbildung $G :$

¹Die quantenchemischen Grundlagen und Methoden zur Berechnung der Energie sind z.B. von W. Kutzelnigg in [31] und bei Hehre et al. [21] dargelegt. Die hier angeführten chemischen Beispiele wurden mit Gamess UK berechnet [20], die 2D/3D-Modellpotentiale mit Mathematica [58], deren Formeln in Anhang A.3 angeführt sind.

$\mathcal{K} \longrightarrow \mathbb{R}^n$ mit

$$G = dE = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_n} \right)^T$$

heißt **Gradient** und die Matrix $H(\mathbf{x}) \in \mathbb{R}^{n \times n}$ mit

$$H(\mathbf{x}) = d^2 E(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{x}) \right)_{i,j=1}^n$$

heißt **Hessematrix** (Hessian), wobei $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n) \in \mathcal{K}$. Die Menge $\mathcal{E}_\alpha = \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid E(\mathbf{x}) = \alpha\}$ heißt **Equipotentialfläche**.

Für chemische PES ist der Konfigurationsraum beschränkt. Dabei ist berücksichtigt, daß die Translation des Gesamtsystems eine Konfiguration unverändert läßt. Auch die zugehörigen Eigenwerte der Hessematrix sind Null. Die Beschränktheit des Konfigurationsraumes ergibt sich durch die minimalen und maximalen Abstände der Atome in einem chemischen System, zwischen denen die PES sinnvolles Modell für dieses Systems ist. Auch die Rotation des Gesamtsystems soll hier keine Berücksichtigung finden, da auch sie die Konfiguration nicht verändert, obwohl die zugehörigen Eigenwerte der Hessematrix nicht verschwinden. Wenn ein chemisches System N Atome hat, so hat der kartesische Konfigurationsraum $3N$ Koordinaten und ein Konfigurationsraum ohne Berücksichtigung von Gesamttranslation und -rotation $3N-6$ Koordinaten. Es soll also allgemein angenommen werden, daß \mathcal{K} offen und beschränkt ist.

Daß die PES zweimal stetig differenzierbar sein soll, muß vorausgesetzt werden, um das Newtonverfahren anwenden zu können. Für einige Aussagen ist es erforderlich eine mehrfache Differenzierbarkeit zu verlangen. Es soll mit *differenzierbar* und *glatt* eine hinreichend vielfache Differenzierbarkeit bis einschließlich C^∞ gemeint sein. Die Hessematrix ist symmetrisch und gestattet folglich ihre Eigenwertzerlegung²,

$$H = U\Lambda U^T, \tag{2.1}$$

mit $U = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_n)$ und $\Lambda = \text{Diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$, wobei $H\mathbf{u}_i = \lambda_i\mathbf{u}_i, i = 1 \dots n$ gilt.

In Abbildung 2.1 ist ein Beispiel für eine 2-dimensionale PES dargestellt. Dabei handelt es sich um ein Höhenlinienbild. Die eingezeichneten Linien verbinden Punkte gleicher Energie

²Für die Grundlagen der linearen Algebra und der Analysis sind z.B. G. Eisenreich [16] und V.I. Smirnov [52] zu empfehlen.

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

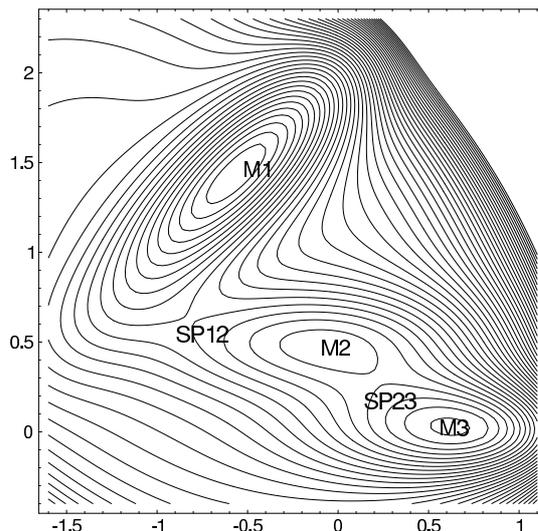


Abbildung 2.1.: Beispiel für eine 2-dimensionale Potential-Energie-Fläche: das Müller-Brown-Potential. (Die Bezeichnung der stationären Punkte wird im weiteren Verlauf für diese PES beibehalten).

und sind somit 1-dimensionale Equipotentialflächen (equipotential lines - Höhenlinien). Die Energiedifferenz zwischen den Linien ist konstant. Je dichter die Linien, desto größer ist der Betrag des Gradient. Höhenlinienbilder bilden eine wichtige Illustrationsmethode. In dieser Arbeit wird unterstellt, dass die PES punktweise gegeben ist. Die Energie, der Gradient und die Hessematrix sollen sich für jedes $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ berechnen lassen, die Energie muß aber nicht durch eine Gleichung gegeben sein. Das heißt insbesondere, daß für Verfahren, mit denen eine PES untersucht werden soll, nur lokale Eigenschaften und Kriterien verwendet werden können. Andererseits steigt der Rechenaufwand mit dem Grad der verwendeten Ableitung und der Anzahl der berechneten Punkte. Insbesondere macht in der numerischen Quantenchemie die Berechnung der Energie und deren Ableitungen den Hauptanteil an der Rechenzeit aus, gegen den der Aufwand der Berechnung des nächsten Punktes bei einer Wegeverfolgung zu vernachlässigen ist. Deshalb sollen höhere Ableitungen der Energiefunktion E vermieden werden. Der Aufwand zur Berechnung der Hessematrix kann unter Verwendung von Update-Verfahren deutlich verringert werden.

Definition 2.2 Ein Punkt $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ heißt **nicht entartet**, wenn $\det H(\mathbf{x}) \neq 0$, sonst heißt er entartet. Als **Index** eines nicht entarteten Punktes $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ wird die Anzahl der negativen

Eigenwerte von $H(\mathbf{x})$ bezeichnet. Schreibweise $\text{ind}(\mathbf{x})$, sowie

$\text{ind}_2(\mathbf{x}) := \text{ind}(\mathbf{x}) \bmod 2$.³

Der Wert $\text{ind}_2(\mathbf{x})$ ist äquivalent zum Vorzeichen der Determinante der Hessematrix:

$$\det H(\mathbf{x}) > 0 \Leftrightarrow \text{ind}_2(\mathbf{x}) = 0 \text{ und } \det H(\mathbf{x}) < 0 \Leftrightarrow \text{ind}_2(\mathbf{x}) = 1.$$

Daß die Determinante der Hessematrix in einem Punkt nicht verschwindet, bedeutet, daß die Krümmung der Fläche in diesem Punkt in keiner Hauptrichtung Null ist.

Definition 2.3 Ein Punkt $\mathbf{x}_0 \in \mathcal{K}$ mit $G(\mathbf{x}_0) = \mathbf{0}$ heißt **stationärer Punkt (StP)**.

$\text{Ess}(\mathcal{K})$ bezeichnet die Menge aller stationären Punkte aus \mathcal{K} .

Ein nicht entarteter stationärer Punkt, \mathbf{x}_0 , heißt:

- **Minimum**, falls $\text{ind}(\mathbf{x}_0) = 0$,
- **Maximum**, falls $\text{ind}(\mathbf{x}_0) = n$,
- **Sattelpunkt vom Index i** , falls $\text{ind}(\mathbf{x}_0) = i$, $0 < i < n$.

Grundsätzlich soll in dieser Arbeit unterstellt werden, daß kein stationärer Punkt entartet ist, d.h. für alle $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ soll folgende Regularitätsbedingung gelten:

$$\|G(\mathbf{x})\| + |\det H(\mathbf{x})| > 0. \tag{2.2}$$

Die Teilmenge \mathcal{F} der Funktionen aus $C^2(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$, die diese Bedingung erfüllen, ist offen und dicht bezüglich der starken C^k Topologie [28]. Dicht heißt, daß es für jede Funktion $f \in C^2(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ eine Folge von Funktionen f_n aus \mathcal{F} gibt, so das $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n = f$. Die Abbildung 2.2 illustriert dies für $C^2(\mathbb{R}, \mathbb{R})$. Nicht entartete stationäre Punkte sind isoliert [35].

Anmerkung An dieser Stelle soll noch auf die Begriffe *kritischer Punkt* und *kritischer Wert* hingewiesen werden [35]. Für eine Funktion $f : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}^q$ heißt $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^p$ **kritischer Punkt**, wenn der Rang von $df(\mathbf{x})$ nicht maximal ist, d.h. wenn $\text{rang } df(\mathbf{x}) < \min\{p, q\}$,

³In der Optimierungsliteratur wird "Index" leicht verschieden definiert und die hier angegebene Definition auch als quadratischer Index bezeichnet. Darüberhinaus wird er oft nur für stationäre Punkte definiert [28, 19].

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

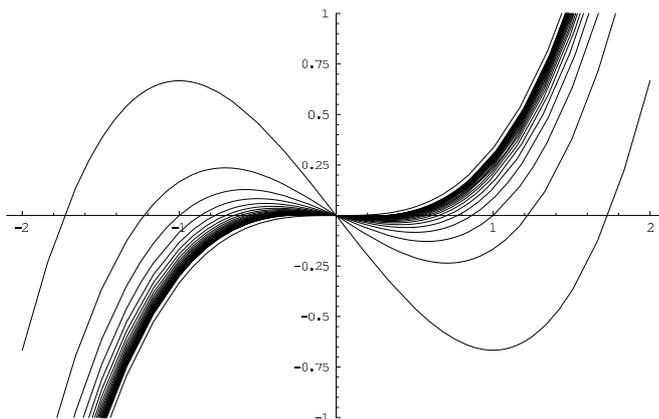


Abbildung 2.2.: Für die Funktion $f(x) = 1/3x^3$ ist der Punkt $x = 0$ sowohl ein stationärer Punkt $f'|_{x=0} = 0$ als auch entartet $f''|_{x=0} = 0$. Für die Funktionen $f_n(x) = 1/3x^3 - 1/nx$ sind die stationären Punkte $x = \pm\sqrt{1/n}$ nicht entartet $f''_n|_{x=\pm\sqrt{1/n}} = \pm 2\sqrt{1/n}$. Es gilt $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n = f$.

und $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^q$ heißt **kritischer Wert**, falls die Menge $f^{-1}(\mathbf{y}) := \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^p \mid f(\mathbf{x}) = \mathbf{y}\}$ wenigstens einen kritischen Punkt enthält. Die kritischen Punkte von E sind die stationären Punkte, die kritischen Punkte von $G = df$ sind die entarteten Punkte. Nicht entartete Punkte werden oft reguläre Punkte genannt. Für diese Arbeit ist es jedoch günstiger, die Begriffe *singulärer Punkt* und *regulärer Punkt* auf das kontinuierliche Newtonverfahren zu beziehen. Nach Branin [9] und Jongen et al. [28] sind die stationären Punkte die *wesentlichen Singularitäten* (essential singularities, $\text{Ess}(\mathcal{K})$) dieses Verfahrens. Neben diesen gibt es noch die *außerordentlichen Singularitäten* (extraneous singularities) des kontinuierlichen Newtonverfahrens, die mit $\text{Ext}(\mathcal{K})$ bezeichnet werden. Diese Menge ist eine - im allgemeinen Fall echte - Teilmenge der Menge der entarteten Punkte und wird im folgenden Abschnitt eingeführt. Alle anderen Punkte bilden die Menge der regulären Punkte ($\text{Reg}(\mathcal{K})$). Diese Bezeichnungen werden hier übernommen.

Valley-Ridge-Inflection Punkte Eine Klasse von Punkten, die als Reaktionswegverzweigungen gedeutet werden können, sind die **valley-ridge-inflection Punkte** (Tal-Rücken Umschlagpunkte – VRI Punkte). Ein Beispiel für einen VRI Punkt auf einer 2-dimensionalen PES ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die Fläche ist symmetrisch bezüglich der y-Achse.

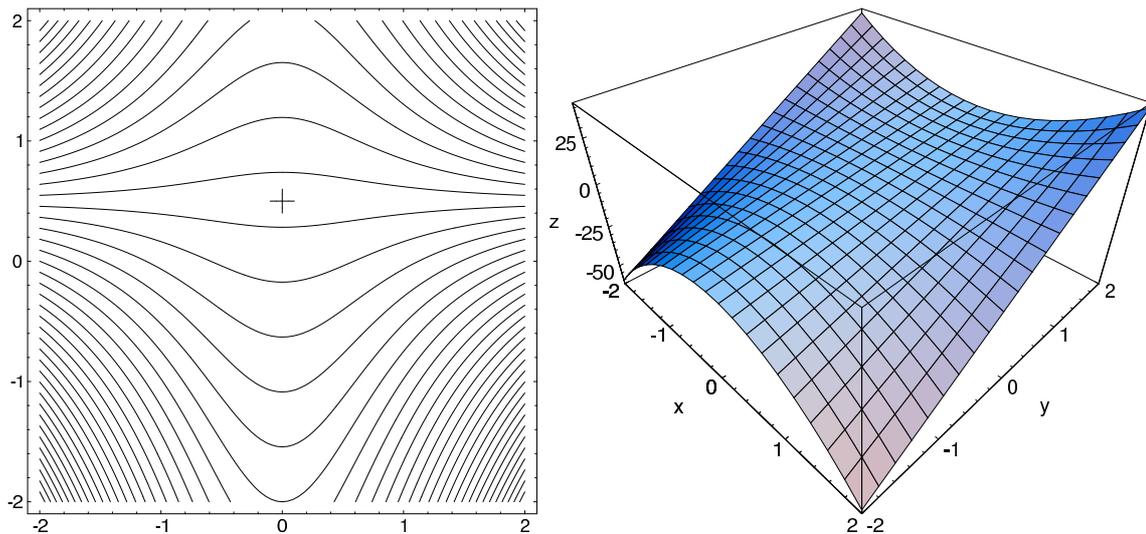


Abbildung 2.3.: Beispiel eines symmetrischen Valley-Ridge-Inflection Punktes (VRI)

Das bergab verlaufende Tal geht in einen Rücken über oder, was gleichbedeutend ist, das Tal spaltet sich in zwei Täler auf. Der Punkt an dem dies geschieht ist eben ein VRI-Punkt. Er ist im Höhenlinienbild markiert. Entlang des Verlaufes der y -Achse ist der Eigenwert zum Eigenvektor der Hessematrix senkrecht zur y -Achse zunächst positiv, das bedeutet, daß auf der PES an dieser Stelle ein Tal verläuft. Im weiteren Verlauf wird der Eigenwert kleiner, dann gleich Null und schließlich negativ, was bedeutet, daß entlang der y -Achse nun ein Rücken verläuft. Der VRI Punkt ist genau jener Punkt, in dem der Eigenwert zum Eigenvektor der Hessematrix senkrecht zum Gradient Null ist [5]. Die Menge aller Punkte, in denen der Gradient senkrecht auf einem Eigenvektor zum Eigenwert Null steht, bezeichnen wir mit $\text{Ext}(\mathcal{K})$. Das heißt, daß der Gradient nicht im Kern der Hessematrix liegt und eine Erweiterung der Hessematrix um den Gradient den Rangabfall nicht behebt: $\text{Ext}(\mathcal{K}) = \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid \text{rang}[H(\mathbf{x}), G(\mathbf{x})] < n\}$ ⁴. Die Menge $\text{Ext}(\mathcal{K})$ ist die Menge der *außerordentlichen Singularitäten (extraneous singularities)* des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens. Die von dieser Definition gefaßten Punkte des Konfigurationsraumes sind geometrisch vielfältiger, als die hier gegebene Charakterisierung der VRI-Punkte es beschreibt. VRI-Punkte müssen keinesfalls symmetrisch sein, wie das Beispiel in Abbildung 2.3 zeigt. Die Abbildung 2.4 zeigt eine modifizierte PES

⁴Die eckige Klammer bezeichnet die Matrixerweiterung, $[H(\mathbf{x}), G(\mathbf{x})] \in \mathbb{R}^{n \times (n+1)}$

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

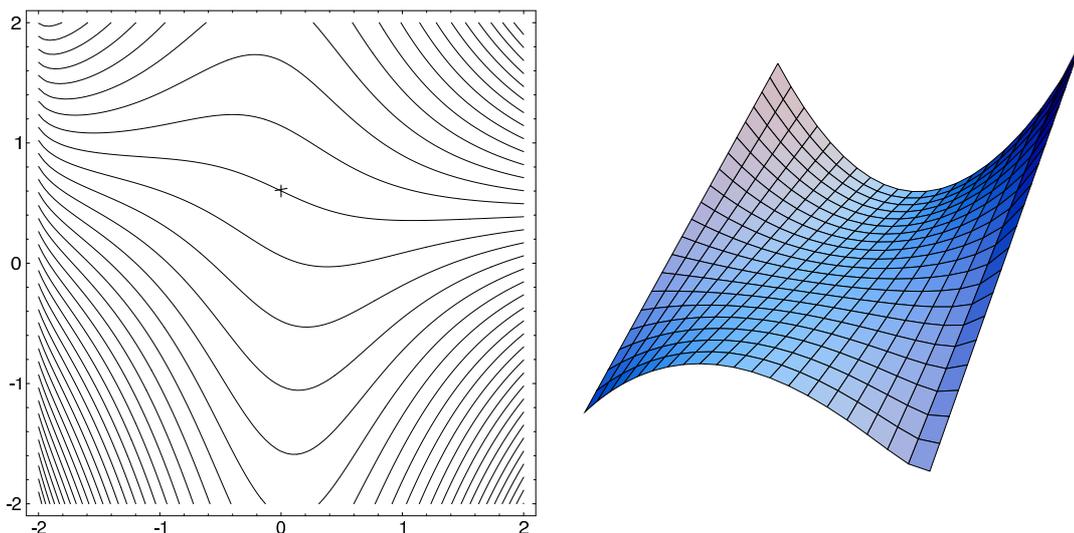


Abbildung 2.4.: Beispiel eines unsymmetrischen Valley-Ridge-Inflection Punktes (VRI)

mit einem unsymmetrischen VRI Punkt.

Punkte, in denen $\det H(\mathbf{x}) = 0$ und $\text{rang}[H(\mathbf{x}), G(\mathbf{x})] = n$ gilt, sind **Wendepunkte**. VRI Punkte und Wendepunkte sind entartete Punkte der PES. Sie sind unabhängig von einer Kurvendefinition auf der PES bestimmt.

2.2. Reaktionswege

In der *activated complex theory* bilden die Minima die stabilen Konfigurationen (Gleichgewichtszustand – equilibrium) eines chemischen Systems, die Sattelpunkte 1. Ordnung sind die Übergangsstrukturen (*transition structures*). Das chemische System wird dabei als Punkt angesehen, der sich auf der PES bewegt. Ein zentraler Begriff in der *activation complex theory* [32] ist der der Reaktionskoordinate (reaction coordinate - RC). Die Reaktionskoordinate ist nach Atkins [4] die x-Achse im Energieprofil der Reaktion. Bezogen auf die PES ist die Reaktionskoordinate das Intervall (a, b) des Kurvenparameters eines Reaktionsweges $\mathcal{C} : (a, b) \rightarrow \mathcal{K}$ auf der PES, der den Reaktant über eine Übergangsstruktur mit dem Produkt verbindet. Falls eine Reaktion zu mehreren Produkten führt, so verzweigt sich der Reaktionsweg. Durch diese Betrachtung der Reaktionskoordinate als Kurvenparameter läßt sich ihr Charakter als "Koordinate", nunmehr in einem durch

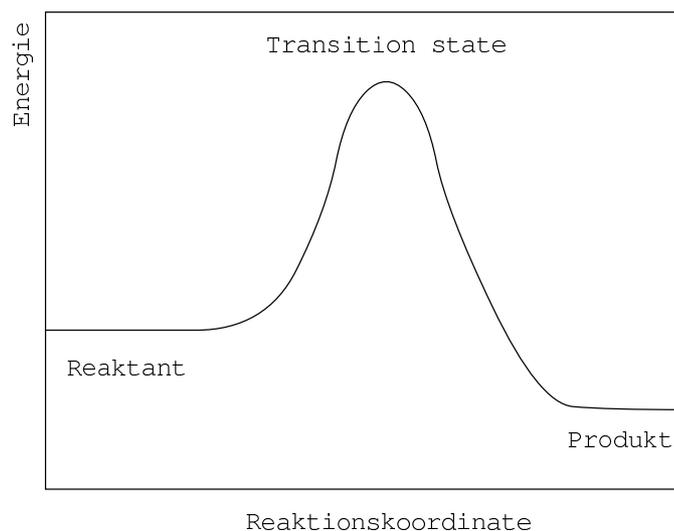


Abbildung 2.5.: Die Reaktionskoordinate

den Reaktionsweg bestimmten krummlinigen Koordinatensystem, erhalten. Es ist klar, daß die Form des Energieprofils von dem gewählten Weg abhängt, über dem die Energie aufgetragen wird. Die Höhe der Barriere hängt hingegen nicht vom Weg ab. Sie ist die potentielle Energie des Sattelpunktes, des *activated state*. Im *activated state* hat das Reaktionsprofil sein globales Maximum. Sobald ein chemisches System eine mindestens ebenso hohe Energie wie der *activated state* hat, geht das System auch in das Produkt über. Ausgehend von einer klassischen Betrachtungsweise läßt sich über die Bestimmungen der Reaktionskoordinate hinaus nicht sagen, welchen konkreten Weg ein System durch den Konfigurationsraum zum Sattelpunkt nimmt. Vielmehr gibt es mehrere mögliche Wege, die als Reaktionswege in Frage kommen. Die Gestalt des Bereiches der PES um das Reaktantenequilibrium herum, deren Energie nicht höher ist als der der Übergangsstruktur, hat dabei Einfluß auf die Vielfalt und Gewichtung der möglichen Wege. Es ist deshalb von Interesse, mehr von diesem Bereich der PES zu erfahren, als sich entlang eines einzelnen Weges ermitteln läßt. Allerdings stößt dieses Interesse schnell an die Grenzen der praktischen Möglichkeiten, wenn die PES durch *ab initio* Methoden ermittelt wird. Wenn Wege gewisse vernünftige Grundannahmen erfüllen, kann im allgemeinen nicht gesagt werden, welchem Weg der Vorzug als Reaktionsweg zu geben ist. Solche Wege können als gleichwertig betrachtet werden.

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

Es bietet sich die Möglichkeit, gleichwertige Wege als Repräsentanten eines Reaktionskanals aufzufassen. Falls sich eine Reaktion verzweigt, so sollten die Wege des Reaktionskanals diese Verzweigung widerspiegeln. Der Reaktionskanal selbst muß sich verzweigen.

Ein Ziel der Verfolgung von Kurven auf der PES ist unter anderem die Suche nach stationären Punkten. Wenn die Suche im Minimum \mathbf{x}_0 startet und zu einem Sattelpunkt vom Index 1 \mathbf{x}_1 führt, so **verbindet** die verfolgte Kurve \mathcal{C} beide Punkte \mathbf{x}_0 und \mathbf{x}_1 . Wir wollen dabei grundsätzlich festlegen, daß \mathcal{C} über einem *offenen* Intervall (a, b) definiert ist, $\mathcal{C} : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}^n$, $\mathcal{C}(t) = \mathbf{x}(t)$, wobei sowohl $a = -\infty$ als auch $b = \infty$ möglich ist. Ferner soll \mathcal{C} glatt und injektiv sein und keine stationären Punkte enthalten. Das Minimum soll der Grenzwert an der unteren Intervallgrenze sein $\mathcal{C}(a) := \mathbf{x}_0 = \lim_{t \rightarrow a} \mathcal{C}(t)$, der Sattelpunkt der Grenzwert an der oberen Intervallgrenze $\mathcal{C}(b) := \mathbf{x}_1 = \lim_{t \rightarrow b} \mathcal{C}(t)$ ⁵. Folglich ist die Tangente $\dot{\mathbf{x}}(t)$ einer solchen Kurve \mathcal{C} auf (a, b) eindeutig gegeben und verschieden von Null $\dot{\mathbf{x}}(t) \neq \mathbf{0}$. Allerdings kann der Grenzwert $\lim_{t \rightarrow a} \dot{\mathbf{x}}(t)$ (ebenso für $t \rightarrow b$) gegen Null gehen.

Steepest descent (SD) und Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) Von vorrangigem Interesse sind die stationären Punkte einer PES, insbesondere die Minima und die Sattelpunkte vom Index 1. Auf einer PES ein Minimum zu finden ist relativ leicht. Dazu läßt sich der *Gradientenabstieg* (*steepest descent* - SD) verwenden.

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = -G(\mathbf{x}(t)), \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0. \quad (2.3)$$

Beginnend in einem beliebigen Punkt \mathbf{x}_0 , $G(\mathbf{x}_0) \neq \mathbf{0}$ führt die zugehörige Kurve streng monoton fallend zu einem Minimum. Die stationären Punkte bilden die Fixpunkte des Verfahrens, da in ihnen die Tangente verschwindet. Die Tangente ist in jedem Punkt auf \mathcal{K} eindeutig gegeben. Es treten folglich keinerlei Singularitäten oder Verzweigungen der Lösungskurve für das Anfangswertproblem (2.3) auf.

Steepest descent Kurven können auch über Rücken verlaufen (siehe Abb.2.6) und widerspiegeln im allgemeinen nicht die Talstruktur der PES. Die erste Ableitung der PES ist nicht ausreichend, um geometrische Eigenschaften, die für die Charakterisierung der

⁵Die Symbole $\mathcal{C}(a)$ und $\mathcal{C}(b)$ sind *formale* Bezeichner für die Grenzwerte und *nicht* die Bilder der Intervallgrenzen.

Eine Fortsetzung von \mathcal{C} auf das abgeschlossene Intervall $[a, b]$ ist für endliche a, b natürlich möglich.

Talstruktur notwendig sind, hinreichend beschreiben zu können. Im Falle des unsymmetrischen VRI-Punktes in Abbildung 2.6 würde selbst bei einer Variation des Startpunktes der SD-Kurve im oberen Tal ($x \approx 0, y \approx -1.5$) das linke Seitental nicht gefunden werden.

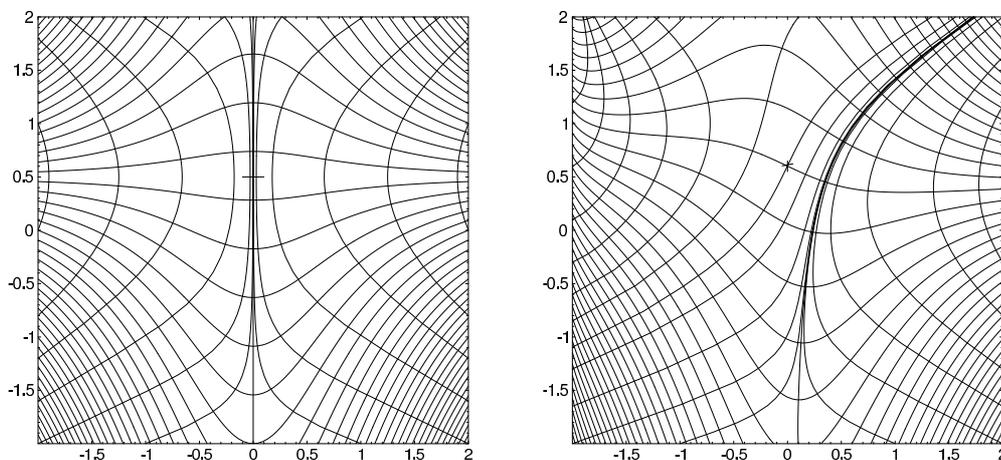


Abbildung 2.6.: *Steepest descent* Kurven in der Umgebung eines symmetrischen (links) und eines unsymmetrischen (rechts) VRI-Punktes

Um bei einem gegebenen Sattelpunkt vom Index 1 mittels der Gleichung (2.3) einen Reaktionsweg zu berechnen, muß der Anfangspunkt vom Sattelpunkt weg in Richtung des Eigenvektors zum negativen Eigenwert⁶ verlegt werden. Eine solche Kurve heißt nach Fukui *intrinsic reaction coordinate* (IRC) [17]. Es läßt sich lokal nicht feststellen, ob ein Punkt zu einer IRC gehört, ohne die Kurve zu durchlaufen. Das Verfahren benötigt nur die 1.Ableitung (den Gradient) der PES und hat daher einen relativ geringen Rechenaufwand. Die IRC läßt sich abstrakt als Bewegung von mechanischen Systemen interpretieren, die nur schwere, aber keine träge Masse haben, deren kinetische Energie also immer Null ist. Die IRC ist im allgemeinen die einfachste Repräsentantin eines Reaktionsweges. Jede IRC verbindet Minimum und Übergangsstruktur im Sinn der im Abschnitt 2.2 gegebenen Charakterisierung. Sie wird jedoch vom Sattelpunkt zum Minimum verfolgt.

Die IRC ist das bedeutendste Konzept für einen Reaktionsweg. Sie gilt als der Minimumenergieweg (MEP). Folgen wir der Überlegung von Fukui, die zur Bezeichnung "Minimumenergieweg" für die IRC führt: Weil die IRC senkrecht auf der Tangentialebene an die

⁶Falls nicht anders erwähnt, ist immer das Eigensystem der Hessematrix gemeint

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

Equipotentialfläche steht, hat der Wert der Potentialenergie auf dieser Tangentialebene immer ein Extremum in dem Punkt, in dem die IRC die Tangentialebene kreuzt. Damit dieser Weg eine physikalische Bedeutung hat, sollte es sich um ein Minimum handeln[17].

Der Gradient steht in jedem Punkt $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ senkrecht auf der Equipotentialfläche $\mathcal{E}_{E(\mathbf{x})}$. Es gibt in jedem Punkt \mathbf{x} eine Tangentialebene $T_{\mathbf{x}}\mathcal{E}$ an die Equipotentialfläche $\mathcal{E}_{E(\mathbf{x})}$. In der Nähe eines Minimum, also in dem Gebiet, in dem alle Eigenwerte der Hessematrix positiv sind, hat die Potentialenergie auf *jeder* Tangentialebene $T_{\mathbf{x}}\mathcal{E}$ an eine Equipotentialfläche $\mathcal{E}_{E(\mathbf{x})}$ in dem Punkt, an dem $T_{\mathbf{x}}\mathcal{E}$ $\mathcal{E}_{E(\mathbf{x})}$ berührt – also in \mathbf{x} – ein Minimum. Durch jeden Punkt der PES führt eine Gradientenabstiegskurve. So gesehen ist *jede* Gradientenabstiegskurve in der Umgebung eines Minimums eine Minimumenergiekurve.

Die Annahme, daß der Wert der Potentialenergie auf der Tangentialebene $T_{\mathbf{x}}\mathcal{E}$ ihr Minimum in \mathbf{x} erreicht, stimmt nur in der Umgebung des Minimums, also wenn $\text{ind}(\mathbf{x}) = 0$, vergleiche Gegenbeispiel in Abbildung 2.7 links. Die Abbildungen stellen schematisch eine Equipotentialfläche einer 3D PES dar. Nur den Fall $\text{ind}(\mathbf{x}) = 0$ ist sicher gewährleistet, daß die Tangentialebene positiver Teilraum bezüglich der Hessematrix ist, oder, daß die Equipotentialfläche konvex ist.

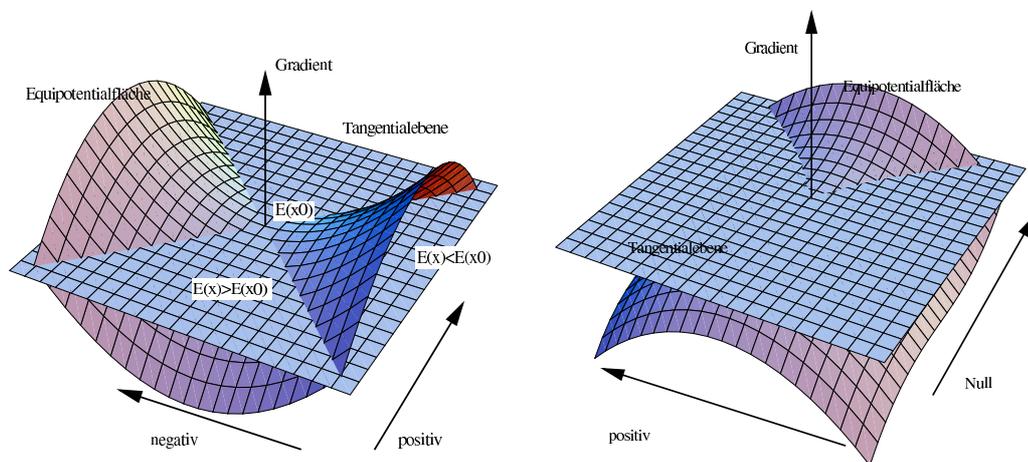


Abbildung 2.7.: Links: Falls nicht alle Eigenwerte der Hessematrix positiv sind, muß die Potentialenergie auf der Tangentialebene kein Extremum im Kreuzungspunkt mit der IRC haben. Rechts: In Punkten, in denen die Equipotentialfläche in einer Richtung von konvex zu konkav wechselt, verläßt die IRC das Talgebiet. Ein Eigenwert der Hessematrix ist Null.

Die Anzahl der Eigenwerte, die positiv, negativ und Null sind, stimmt mit der Anzahl der Koeffizienten, die positiv, negativ und Null sind, der zugehörigen quadratischen Form $\mathbf{v}H\mathbf{v}$ überein. In Punkten, in denen die IRC das Talgebiet verläßt, wechselt die Equipotentialfläche in einer Richtung von konvex zu konkav, siehe Abbildung 2.7 rechts. In diesen Punkten ist ein Koeffizient (möglicherweise auch mehrere) der quadratischen Form gleich Null, während die anderen Koeffizienten positiv bleiben. In der Abbildungen 2.7 sind die zu den jeweiligen Koeffizienten gehörigen Teilräume durch Vektorpfeile markiert. Eine Kurve, die die von Fukui geforderten Eigenschaften hat, *kann* es geben. Doch genau-
sogut ist es möglich, daß der Gradientenabstieg vom Übergangszustand zum Equilibrium diese Eigenschaften nicht aufweist. Zur Bestimmung der IRC ist die Kenntnis des Übergangszustand notwendig, da ausgehend vom Minimum jeder Gradientenauf- bzw. abstieg die "Minimumenergie"-Eigenschaft besitzt. Die IRC besitzt in der Umgebung des Minimum gegenüber den anderen Gradientenabstiegskurven keine andere Besonderheit als die, den Startpunkt im Übergangszustand zu haben.

P. G. Mezey [34] zerlegt mit Hilfe von *steepest descent* Kurven die PES in sogenannte *catchment regions*. Dabei wird die Eigenschaft ausgenutzt, daß der Gradientenabstieg von einem beliebigen Punkt der PES eindeutig zu einem stationären Punkt führt. Da jede *steepest descent* Kurve in einem stationären Punkt endet, läßt sich jeder Punkt des Konfigurationsraumes einem stationären Punkt zuordnen und zwei *steepest descent* Wege gelten als äquivalent, wenn sie zu ein und denselben stationärem Punkt führen. Jedem stationäre Punkt wird somit ein Einzugsgebiet zugeordnet. Für eine n -dimensionale PES ist das Einzugsgebiet eines Minimum zu einer offenen Teilmenge des \mathbb{R}^n homeomorph und das Einzugsgebiet eines stationären Punktes vom Index i zu einer offenen Teilmenge des \mathbb{R}^{n-i} . Das Einzugsgebiet eines Maximum ist das Maximum selbst. Jedes Einzugsgebiet eines Minimum repräsentiert eine chemische Spezies. Änderungen der Atom-Konfiguration innerhalb des Einzugsgebietes ändern die chemische Spezies nicht.

Kurven mit induzierter Tangente Die Tangente an eine Kurve kann für bestimmte Kurven durch eine $(n-1) \times n$ -Matrix gegeben werden. Eine derart gegebene Kurve zeichnet sich dadurch aus, daß im Gegensatz etwa zu den *steepest descent* Kurven es lokal entscheidbar

2. Potentialflächen und Wege auf Potentialflächen

ist, ob ein Punkt zu einer bestimmten Kurve gehört oder nicht. Wenn $M = M(\mathbf{x})$ eine $(n-1) \times n$ Matrix vom Rang $n-1$ ist, dann ist der durch die folgenden drei Bedingungen eindeutig gegebene Vektor $\mathbf{t}(\mathbf{x}) \in \mathbb{R}^n$ die **durch M induzierte Tangente** [2].

$$\begin{aligned} M\mathbf{t} &= \mathbf{0} && \text{Unterraum} \\ \|\mathbf{t}\| &= 1 && \text{Länge} \\ \det \begin{pmatrix} M \\ \mathbf{t}^T \end{pmatrix} &> 0 && \text{Orientierung.} \end{aligned}$$

In den Punkten $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$, in denen der Rang von $M(\mathbf{x})$ kleiner ist als $n-1$, treten Singularitäten der durch $M(\mathbf{x})$ gegebenen Kurve auf und die Kurve verzweigt sich. Die Abbildung $M \mapsto \mathbf{t}$ ist glatt für die Menge aller $(n-1) \times n$ -Matrizen mit maximalem Rang [2].

Gradient extremal Ein Beispiel für eine Kurve mit induzierter Tangente sind die *gradient extremal* Kurven [26, 54, 22, 47]. Diese Kurven verlaufen durch die Punkte, in denen der Gradient ein Eigenvektor der Hessematrix ist.

$$H(\mathbf{x})G(\mathbf{x}) = \lambda G(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

Anders formuliert sind *gradient extremal* Kurven Wege, auf denen die Norm des Gradienten ein lokales Extremum⁷ auf \mathcal{E}_α hat. Anstelle der Norm des Gradienten wird das Funktional $\sigma : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ mit $\sigma(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}G(\mathbf{x})^T G(\mathbf{x})$ verwendet. Dann ist das *gradient extremal* gegeben durch

$$(\mathcal{P}_G d\sigma)(\mathbf{x}) = \mathcal{P}_{G(\mathbf{x})} H(\mathbf{x})G(\mathbf{x}) = \mathbf{0}, \quad (2.5)$$

wobei $\mathcal{P}_G d\sigma : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^{n-1}$ und \mathcal{P}_G der Projektor in Richtung G ist. Dabei ist $\text{lin}\{G(\mathbf{x})\}$ gerade der Kern von \mathcal{P}_G im Punkt \mathbf{x} . Um die Tangente zu erhalten muß die Gleichung nach dem Kurvenparameter t differenziert werden. Dann ergibt sich $d(\mathcal{P}_G d\sigma)|_{\mathbf{x}} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$. Diese Gleichung hat die Form der induzierten Tangente mit $M(\mathbf{x}) = d(\mathcal{P}_G d\sigma)|_{\mathbf{x}} \in \mathbb{R}^{(n-1) \times n}$. Ob ein Punkt $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ auf einer *gradient extremal* Kurve liegt, läßt sich mittels des Kriteriums (2.5) entscheiden.

Die Bedeutung des *gradient extremal* liegt in seiner geometrischen Interpretation als Index für den Talgrund. Dort, wo sich auf der PES ein Talgrund befindet, verläuft auch

⁷bzw. einen Stufenpunkt

ein *gradient extremal*. Liegt ein Punkt $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ auf einer *gradient extremal* Kurve, so hat der Betrag des Gradienten auf der zugehörigen Equipotentialfläche $\mathcal{E}_{E(\mathbf{x})}$ ein lokales Extremum oder einen Stufenpunkt. Das heißt, für die Einschränkung von $\|G\|$ auf $\mathcal{E}_{E(\mathbf{x})}$ ist \mathbf{x} ein kritischer Punkt. Leider führt ein Talgrundweg im allgemeinen nicht immer vom Minimum zum Sattelpunkt. Vielmehr ist es häufig der Fall, daß das Tal irgendwo auf der PES einfach endet. Die Abbildung 2.8 (links) zeigt *gradient extremal* Kurven auf einer

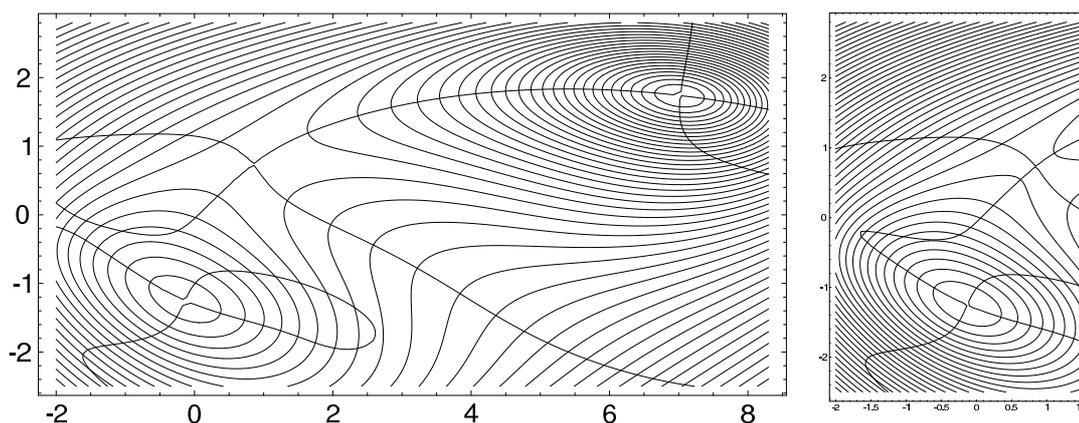


Abbildung 2.8.: *Gradient Extremal* Kurven auf einer 2D-Modellfläche

Modellfläche. Vom Minimum im Nordosten des Bildes führt ein Talweg zum Sattelpunkt. Dieses Tal wird ebenso wie der Rücken vom Sattelpunkt in Richtung Südost vom *gradient extremal* sehr gut angezeigt. Das Tal im Südwesten liegt hingegen quer und es tritt der schlechteste Fall ein, in dem es keine Verbindung von Sattelpunkt und Minimum durch das *gradient extremal* gibt. Zwischen diesen beiden Punkten gibt es keinen Talgrund. In weniger ungünstigen Situationen würden die beiden nach Nordwesten verlaufenden Stränge durch einen Umkehrpunkt miteinander verbunden sein (Abb. 2.8 rechts).

Durch das *gradient extremal* ist für 2-dimensionale PES eine Klassifikation gegeben [46]. Dabei werden *gradient extremal* Kurven in *valley-* und *cirquelines*, in *ridge-* und *cliffli-*nes, und schließlich in *flanklines* unterschieden. Für eine Umgebung um ein Minimum ist ein *valley* dabei das Tal entlang des kleinsten positiven Eigenwertes, ein *cirque* ein Tal zu einem nicht minimalen positiven Eigenwert. Allgemein läßt sich sagen, daß mit dem *gradient extremal* eine bestimmte Vorstellung von Tal- bzw. Rückenstrukturen verbunden ist.

3. Newtontrajektorien

3.1. Charakterisierung von Newtontrajektorien

Sei $S^{n-1} = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \mid \|\mathbf{x}\| = 1\}$ die Einheitssphäre im \mathbb{R}^n , $r \in S^{n-1}$ und $\mathcal{P}_r \in \mathbb{R}^{(n-1) \times n}$ derart, daß die Zeilen von \mathcal{P}_r mit r eine Orthonormalbasis des \mathbb{R}^n bilden, d.h. $\text{Ker}(\mathcal{P}_r) = \text{lin}\{r\}$ und $\text{Im}(\mathcal{P}_r) = \text{lin}\{r\}^\perp$. \mathcal{P}_r projiziert einen Vektor \mathbf{v} in Richtung $\text{lin}\{r\}$ und auf $\text{lin}\{r\}^\perp$.

Definition 3.1 Die Abbildung $\mathcal{R} : \mathbb{R}^n \times S^{n-1} \longrightarrow \mathbb{R}^{n-1}$, $\mathcal{R}(\mathbf{x}, r) = \mathcal{P}_r G(\mathbf{x})$ heißt **reduzierter Gradient** (reduced gradient), $r \in S^{n-1}$ **Suchrichtung**. Die Gleichung

$$\mathcal{R}(\mathbf{x}, \bar{r}) = \mathbf{0} \tag{3.1}$$

nennen wir für ein beliebiges aber festes $\bar{r} \in S^{n-1}$ **reduced gradient equation** zur Suchrichtung \bar{r} .

Die zur Gleichung (3.1) gehörige Prediktor-Korrektor-Methode [2] wurde von Quapp, Hirsch, Imig und Heidrich [45] als **reduced gradient following** (RGF) vorgestellt.

Die Elemente aus S^1 - dem Einheitskreis - werden für die 2-dimensionalen Beispielpotentiale als Winkel angegeben, wobei $(1, 0) \in S^1$ als 0° gesetzt wird.

Definition 3.2 Sei $r \in S^{n-1}$. Als **Newtontrajektorie (NT)** in \mathcal{K} in Richtung r bezeichnen wir die Menge:

$$\mathcal{T}_r(\mathcal{K}) := \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid G(\mathbf{x}) = r\|G(\mathbf{x})\|\}. \tag{3.2}$$

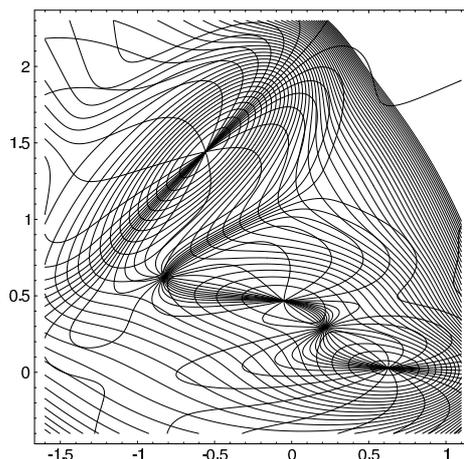


Abbildung 3.1.: Eine Schar von Newtontrajektorien auf dem Müller-Brown-Potential

Offensichtlich ist \mathcal{T}_r die Lösungsmenge von (3.1). Anders ausgedrückt, *entlang der Lösung der Gleichung (3.1) zeigt der Gradient in dieselbe Richtung r* . Da der Gradient eindeutig ist, können sich Newtontrajektorien zu verschiedenen Suchrichtungen nur in Punkten treffen, in denen der Gradient verschwindet, d.h. in stationären Punkten. Dort zeigt der Gradient in alle bzw. in eine unbestimmte Richtung. Andererseits erfüllt deshalb jeder stationäre Punkt die Gleichung (3.2) für jedes r . Enthält der Konfigurationsraum einen stationären Punkt, so ist garantiert, daß die Newtontrajektorien zu *allen* Richtungen in diesem Konfigurationsraum nicht leer sind. Wegen der Regularitätsbedingung $\|G(\mathbf{x})\| + |\det H(\mathbf{x})| > 0$ und dem Satz über implizite Funktionen lassen sich auch in einer Umgebung stationärer Punkte zu jeder Suchrichtung r Punkte finden, die auf \mathcal{T}_r liegen. Der Durchschnitt aller oder auch nur zweier verschiedener Newtontrajektorien ist gerade die Menge aller stationären Punkte im Konfigurationsraum. Für jeden nichtstationären Punkt $\mathbf{x} \in \mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K})$ ist durch die Richtung des Gradienten eindeutig die Newtontrajektorie gegeben, auf der \mathbf{x} liegt. In mathematischen Ausdrücken bedeutet das:

Lemma 3.3 1. $\mathbf{x} \in \text{Ess}(\mathcal{K}) \Leftrightarrow$ für alle $r \in S^{n-1} : \mathbf{x} \in \mathcal{T}_r(\mathcal{K})$

\Leftrightarrow für $r, s \in S^{n-1}, r \neq s : \mathbf{x} \in \mathcal{T}_r$ und $\mathbf{x} \in \mathcal{T}_s$

2. $\mathbf{x} \in \mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K}) \implies \mathbf{x} \in \mathcal{T}_{G(\mathbf{x})/\|G(\mathbf{x})\|}$

3. $\text{Ess}(\mathcal{K}) \neq \emptyset \implies \mathcal{T}_r(\mathcal{K}) \neq \emptyset$, für alle $r \in S^{n-1}$

3. Newtontrajektorien

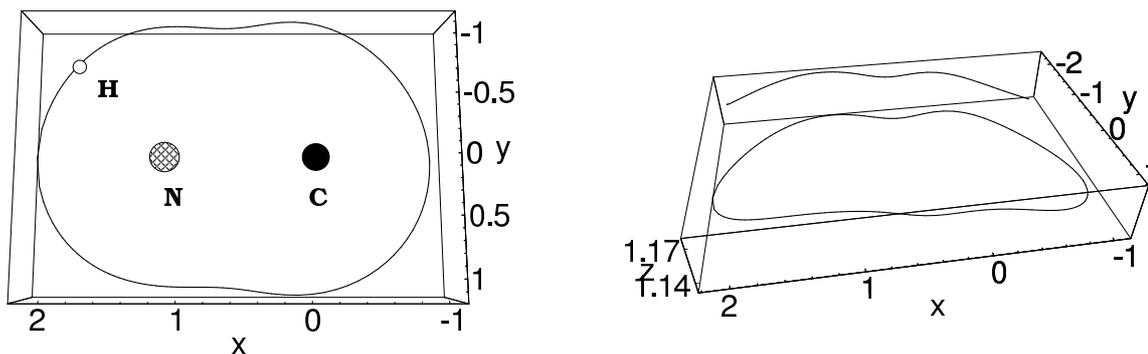


Abbildung 3.2.: Eine Newtontrajektorie auf der PES von Blausäure, HF 6-31G*. Die Kurve in der (x, y) -Ebene gibt die Lage des Wasserstoffatoms an und die z -Achse gibt den CN-Abstand zur jeweiligen Konfiguration an. Das Minimum HCN liegt bei $(x, y) \approx (-1, 0)$, das Minimum HNC bei $(x, y) \approx (2, 0)$. Angaben in Ångström.

Wir wollen zwei Newtontrajektorien benachbart nennen, wenn die Norm der Differenz der zugehörigen Suchrichtungen klein ist. Auf $\mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K})$ gibt es eine differenzierbare Abbildung $\mathbf{r} : \mathbb{R}^n \rightarrow S^{n-1}$, $\mathbf{r}(\mathbf{x}) := G(\mathbf{x})/\|G(\mathbf{x})\|$, mit $\mathcal{R}(\mathbf{x}, \mathbf{r}(\mathbf{x})) = \mathbf{0}$. Diese Abbildung heißt auch **Trajektorienabbildung** [28].

Satz 3.4 [28] Sei $\bar{\mathbf{x}} \in \mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K})$. Dann ist $\bar{\mathbf{x}} \in \text{Ext}(\mathcal{K}) \Leftrightarrow \text{rang } d\mathbf{r}(\bar{\mathbf{x}}) < n - 1 \Leftrightarrow \dim \text{Ker } d\mathbf{r} > 1$. Der Kern von $d\mathbf{r}(\bar{\mathbf{x}})$ wird von der Tangente an die Newtontrajektorie $\mathcal{T}_{\mathbf{r}(\bar{\mathbf{x}})}$ durch $\bar{\mathbf{x}}$ aufgespannt.

Zweige und Komponenten von Newtontrajektorien Newtontrajektorien sind nach dem Satz über implizite Funktionen in nichtstationären Punkten, in denen der Rang der Matrix $\partial_{\mathbf{x}}\mathcal{R}(\mathbf{x}, r) = \mathcal{P}_r H(\mathbf{x})$ gleich $n - 1$ (d.h. maximal) ist, glatte parametrisierbare Kurven [2]. Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn der Rang der um den Gradienten erweiterten Hessematrix $[H, G]$ maximal ist.

Definition 3.5 Die Menge

$$\text{Ext}(\mathcal{K}) := \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid \text{rang}[H, G] < n\} \quad (3.3)$$

heißt die Menge der **außerordentlichen Singularitäten** des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens.

Die Tangente an ein parametrisiertes Kurvenstück einer Newtontrajektorie $\mathbf{x}(t)$ in einem nichtsingulären Punkt \mathbf{x} ist durch die Ableitung von $\mathcal{R}(\mathbf{x}, r) = 0$ nach t gegeben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_r G(\mathbf{x}(t))|_{\mathbf{x}} &= \mathbf{0}, \\ \implies \mathcal{P}_r H(\mathbf{x}) \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei handelt es sich bei $\mathcal{P}_r H(\bar{\mathbf{x}})$ um eine lineare Abbildung von \mathbb{R}^n nach \mathbb{R}^{n-1} , die nach Voraussetzung einen Rang von $n - 1$ hat. Der Rang von $\mathcal{P}_r H(\bar{\mathbf{x}})$ fällt nur dann ab, wenn ein Eigenwert Null ist, der zu einem Eigenvektor gehört, der senkrecht auf r steht. Das heißt, falls $\bar{\mathbf{x}} \in \text{Ext}(\mathcal{K})$, also eine außerordentliche Singularität ist. Andererseits verläuft durch jeden Punkt aus $\mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K})$ genau eine Newtontrajektorie, deren Suchrichtung durch $\mathbf{r}(\mathbf{x}) = G(\mathbf{x})/\|G(\mathbf{x})\|$ gegeben ist. Die Singularitäten der *RGF-Tangentengleichung*

$$\boxed{\mathcal{P}_{\mathbf{r}(\mathbf{x})} H(\mathbf{x}) \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}} \quad (3.5)$$

sind die stationären Punkte mit $G(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$ und die außerordentlichen Singularitäten mit $\text{rang}[H(\mathbf{x}), G(\mathbf{x})] < n$, also die Mengen $\text{Ess}(\mathcal{K})$ und $\text{Ext}(\mathcal{K})$. Die Menge der stationären Punkte $\text{Ess}(\mathcal{K})$ heißt auch die Menge der **wesentlichen Singularitäten** (*essential singularities*). Alle Punkte aus \mathcal{K} , die weder in $\text{Ess}(\mathcal{K})$ noch in $\text{Ext}(\mathcal{K})$ enthalten sind, heißen **regulär**, symbolisch $\text{Reg}(\mathcal{K})$. Die Charakterisierung eines nicht entarteten Punktes bezieht sich auf Eigenschaften der PES, die eines regulären Punktes auf die Eigenschaften der Newtontrajektorien. Ein Wendepunkt ist zwar entartet, aber im Allgemeinen ein regulärer Punkt der zugehörigen Newtontrajektorie. Für alle regulären Punkte $\bar{\mathbf{x}}$ aus \mathcal{K} ist die durch die $(n - 1) \times n$ Matrix $\mathcal{P}_{\mathbf{r}(\bar{\mathbf{x}})} H(\bar{\mathbf{x}})$ induzierte Tangente eine Tangente an die durch $\bar{\mathbf{x}}$ verlaufende Newtontrajektorie. Diese ist eindeutig und unabhängig von der Parametrisierung gegeben. Entfernt man aus einer Newtontrajektorie sämtliche singulären Punkte, so erhält man eine Menge differenzierbarer und parametrisierbarer Kurvenstücke, siehe auch Abbildung 3.3. Ein solches Kurvenstück wird als **Zweig** (branch) bezeichnet. Im Abschluß (am Ende) von offenen Zweigen liegen Punkte aus dem Rand von \mathcal{K} oder singuläre Punkte.

Newtontrajektorien sind nicht immer zusammenhängend. Sie können in mehrere Komponenten zerfallen. Zwei Punkte einer Menge liegen in einer (zusammenhängenden) **Komponente** genau dann, wenn es einen stetigen Weg innerhalb dieser Menge gibt, der beide

3. Newtontrajektorien

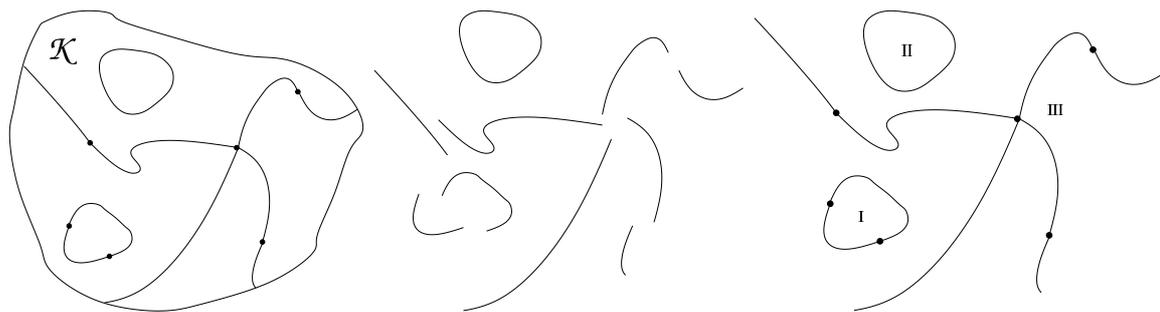


Abbildung 3.3.: Eine Newtontrajektorie, deren Zweige und Komponenten

Punkte miteinander verbindet [50]. Die Anzahl der Komponenten einer Menge ist eine topologische Invariante. Die Newtontrajektorie in Abbildung 3.3 besteht aus drei Komponenten, von denen zwei (*I* und *II*) mit dem Rand von \mathcal{K} disjunkt und im Inneren von \mathcal{K} kompakt sind, während die dritte Komponente (*III*) im Inneren von \mathcal{K} offen ist.

Satz 3.6 [13] *Jede kompakte Komponente einer Newtontrajektorie, die zum Rand von \mathcal{K} disjunkt ist, enthält eine gerade Anzahl oder keine stationäre Punkte.*

Oder anders gesagt, verfolgt man eine Newtontrajektorie von einem stationären Punkt aus, so erreicht man selbst im Fall, daß es sich um eine kompakte Komponente handelt, einen zweiten stationären Punkt. Es gibt keine kompakte Newtontrajektorie, auf der nur ein stationärer Punkt liegt.

Das Branin-Verfahren Das *desingularisierte kontinuierliche Newtonverfahren* wurde 1972 von Branin [9] verwendet um stationäre Punkte zu bestimmen. Das kontinuierliche Newtonverfahren, das auf der Differentialgleichung

$$\dot{\mathbf{x}} = -H(\mathbf{x})^{-1}G(\mathbf{x}) \quad (3.6)$$

beruht, ist in Punkten, in denen der Rang von $H(\mathbf{x})$ abfällt, also auch in VRI-Punkten, nicht definiert. Anstelle der Hessematrix H läßt sich auch ihre Adjunkte $A := \tilde{H}$ verwenden. Der Zusammenhang zwischen einer quadratischen Matrix und ihrer Adjunkten ist in Anhang A.1 ausführlich dargestellt. Hier nur kurz einige Eigenschaften:

1. $AH = \det(H)I$, wobei I die n -dimensionale Einheitsmatrix ist;

2. A ist genau dann regulär, wenn H regulär ist.
3. die Hessematrix H und ihre Adjunkte A haben dieselben Eigenvektoren;
4. sind λ_i und μ_i die Eigenwerte von H bzw. A so gilt:

$$\mu_i = \lambda_1 \cdot \dots \cdot \lambda_{i-1} \cdot \lambda_{i+1} \cdot \dots \cdot \lambda_n.$$

Ersetzt man in der Gleichung (3.6) die inverse Hessematrix durch die adjunkte Hessematrix, so erhält man das desingularisierte kontinuierliche Newtonverfahren, oder kurz *die Braningleichung*:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = -A(\mathbf{x}(t))G(\mathbf{x}(t)) \quad (3.7)$$

Wenn man $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \in \mathcal{K}$ setzt, erhält man ein Anfangswertproblem. Mit \mathcal{N} bezeichnen wir das zu (3.7) gehörige Vektorfeld. Es gilt also $\mathcal{N}(\mathbf{x}) = \dot{\mathbf{x}}$. Die Menge aller Lösungen von (3.7) zu beliebigen Anfangswerten bezeichnet man auch als *(Gradient-)Newtonfluß*. Die Tangente verschwindet auf der Menge $\text{Ess}(\mathcal{K}) \cup \text{Ext}(\mathcal{K})$. Für die Trajektorien $\mathcal{C}(t)$ von (3.7) gilt entweder $\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \mathbf{x}(t) \in \text{Ess}(\mathcal{K}) \cup \text{Ext}(\mathcal{K})$ oder $\mathcal{C}(t)$ ist diffeomorph zu einem Kreis [2]. Mit anderen Worten, die stationären Punkte und die VRI-Punkte sind Grenzpunkte der Trajektorien der Braningleichung.

Satz 3.7 *Die Lösungen der Braningleichung (3.7) sind Zweige von Newtontrajektorien.*

Beweis: Die Phasenportraits der Lösungen der Gleichungen (3.6) und (3.7) sind bis auf die Orientierung gleich [13], weshalb mittels (3.6) der Beweis geführt werden kann. Die Gleichung (3.1) ist für alle \mathbf{x} erfüllt, für die gilt: $\|G(\mathbf{x})\|r = G(\mathbf{x})$, d.h. für alle diejenigen Punkte, in denen der Gradient in Richtung r zeigt. (In diesem Sinn zeigt der Nullvektor in *alle* Richtungen bzw. in eine *unbestimmte* Richtung.) Entlang einer Trajektorie von (3.6) gilt:

$$\frac{d}{dt}G(\mathbf{x}(t)) = H(\mathbf{x})\dot{\mathbf{x}} = -G(\mathbf{x}(t)).$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung:

$$G(\mathbf{x}(t)) = G(\mathbf{x}(0))e^{-t}$$

3. Newtontrajektorien

Das bedeutet, daß entlang einer Trajektorie von (3.6) und somit auch entlang einer Trajektorie von (3.7) der Gradient in Richtung $G(\mathbf{x}_0)$ zeigt. \square

Falls der Abschluß eines Zweiges eine außerordentliche Singularität enthält, so nennen wir ihn **singulär**, im anderen Falle **regulär**. Die Grenzpunkte der Braningleichung (3.7) sind die singulären Punkte der RGF-Tangentengleichung (3.5). Reguläre Zweige von Newtontrajektorien *verbinden* stationäre Punkte im Sinn der in Abschnitt 2.2 gegebenen Charakterisierung.

Anmerkung Für die Untersuchung von PES wenden wir das Newtonverfahren auf den Gradienten $G : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ mit $G(\mathbf{x}) = dE|_{\mathbf{x}}$ an. Viele der Aussagen, auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen wird, sind allgemeiner für differenzierbare Abbildungen $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ gültig. Die Newtontrajektorie zur Richtung $r \in S^{n-1}$ ist im Allgemeinen die Menge $\{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid F = r\|F\|\}$, die Braningleichung lautet $\dot{\mathbf{x}} = -\widetilde{DF}F$ und das zugehörige Vektorfeld wird mit \mathcal{N}_F bezeichnet. Grundsätzlich sind hier Gradient-Newtontrajektorien gemeint.

Der stationäre Punkt als Attraktor oder Repellor In welche Richtung zeigt die Tangente der Braningleichung in der Umgebung eines stationären Punktes? Um die Frage zu beantworten, entwickeln wir die rechte Seite der Gleichung (3.7) in die ersten Glieder einer Potenzreihe:

$$\dot{\mathbf{x}} = -AG$$

$$\text{Sei } G(\mathbf{x}_0) = 0$$

$$\begin{aligned} (-AG)(x) &\approx -A(\mathbf{x}_0)H(\mathbf{x}_0)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \\ &= -\det H(\mathbf{x}_0)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß, falls $\text{ind}_2 H(x_0) = 1$ ist, also falls \mathbf{x}_0 ein stationärer Punkt von ungeradem Index ist, in einer Umgebung von \mathbf{x}_0 die Relation gilt:

$$\dot{\mathbf{x}} \approx |\det H(\mathbf{x}_0)|(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$$

Das heißt, die Tangente $\dot{\mathbf{x}}$ zeigt vom stationären Punkt weg; der stationäre Punkt ist ein **Repellor**. Falls $\text{ind}_2 H(x_0) = 0$ ist, also falls \mathbf{x}_0 ein stationärer Punkt von geradem Index

ist, so gilt in einer Umgebung von \mathbf{x}_0 :

$$\dot{\mathbf{x}} \approx -|\det H(\mathbf{x}_0)|(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$$

Das heißt, die Tangente $\dot{\mathbf{x}}$ zeigt zum stationären Punkt hin; der stationäre Punkt ist ein **Attraktor**.

Umkehrpunkte und distinguished coordinate method Die *distinguished coordinate method* ist ein Ansatz für einen Reaktionsweg [22]. Es wird eine Koordinate des Konfigurationsraumes ausgewählt und längs dieser Koordinate fortgeschritten. Der nächste Kurvenpunkt liegt dort, wo die PES senkrecht zur *distinguished coordinate* ihr Minimum besitzt. Es handelt sich hierbei um eine Methode der parametrischen Optimierung [19]. I.H. Williams und G.M. Maggoria [57] zeigen, daß diese Methode fehlschlagen kann und die resultierende Kurve springt. Die Abschnitte der resultierenden Kurve sind Stücke von Newtontrajektorien, die Sprungstellen sind Umkehrpunkte, siehe Abbildung 3.4. K. Müller [36] suchte die Reaktionskoordinate zunächst von A (M1) nach B (M3) und anschließend von B nach A. Dabei fand er im zweiten Fall einen neuen Reaktionsweg. Beide Reaktionswege sind Teile ein und derselben Newtontrajektorie.

Im Gegensatz zur *distinguished coordinate method* bilden die Umkehrpunkte keine Singularitäten der Gleichung (3.5), da der verwendete Parameter der Kurvenparameter ist. Solange die Tangente an die Newtontrajektorie eindeutig gegeben ist, treten keine Singularitäten (oder Sprünge) bei der Verfolgung von Newtontrajektorien auf.

Wenn $\bar{\mathbf{x}} \in \mathcal{T}_r$ ein regulärer Punkt einer Newtontrajektorie und $\mathbf{x}(t)$ eine Parametrisierung von \mathcal{T}_r in der Umgebung von $\bar{\mathbf{x}}$ ist, dann ist $\bar{\mathbf{x}} = \mathbf{x}(0)$ ein lokales Maximum der Trajektorie \mathcal{T}_r , falls $E(\bar{\mathbf{x}}) > E(\mathbf{x}(t))$, $\forall t \in (-\epsilon, \epsilon)$ und $t \neq 0$, d.h. $\mathbf{x}(t) \neq \bar{\mathbf{x}}$. Die Tangente τ an $\mathbf{x}(t)$ liegt in $\bar{\mathbf{x}}$ tangential zur *Equipotentialfläche* $\mathcal{E}_{E(\bar{\mathbf{x}})}$ durch $\bar{\mathbf{x}}$ und senkrecht zu $G(\bar{\mathbf{x}})$ und somit senkrecht zur Suchrichtung r . Für ein lokales Extremum gilt somit, das aus $\tau(t)^T r > 0$ (bzw. < 0) für $t \in (-\epsilon, 0)$ folgt: $\tau(t)^T r < 0$ (bzw. > 0) für $t \in (0, \epsilon)$. Punkte, in denen die Tangente $\tau = \dot{\mathbf{x}}(t)$ senkrecht zur Suchrichtung steht, sind die (allgemeinen) **Umkehrpunkte** (*turning points*, TP) des durch die Newtontrajektorien (3.7) gegebenen Vektorfeldes. Darunter fallen neben den lokalen Extrema, welche Umkehrpunkte im engeren Sinn sind, auch Stufenpunkte: $\tau(0)^T r = 0$ und $\tau(t)^T r > 0$ (bzw. < 0) für

3. Newtontrajektorien

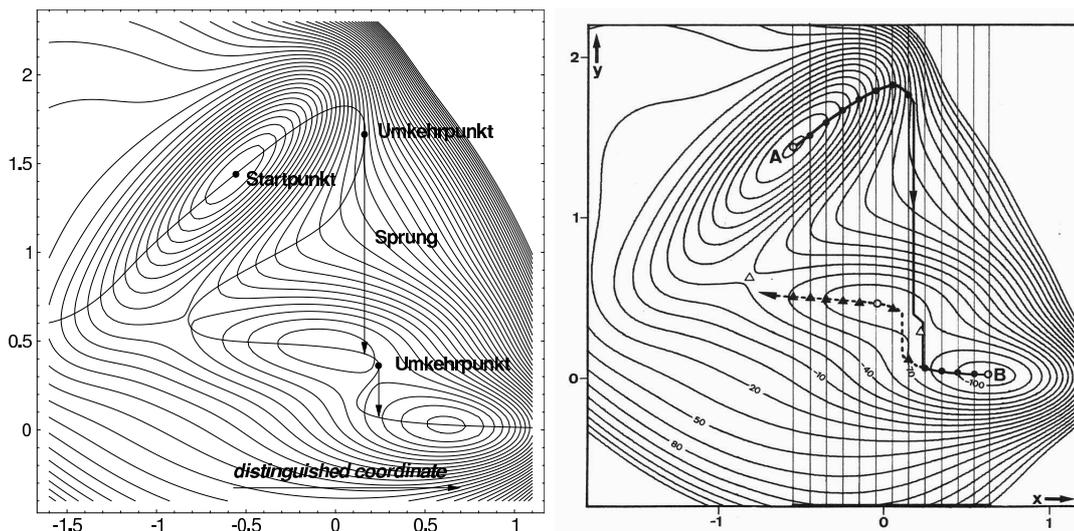


Abbildung 3.4.: Die *distinguished coordinate method*. Startet man im Minimum M1 und minimiert senkrecht zur x -Achse, so verfolgt man die zu 0° gehörige Newtontrajektorie bis zu ihrem ersten Umkehrpunkt. Dort springt die *distinguished coordinate method*, während die Tangente an die Newtontrajektorie weiterhin eindeutig gegeben ist. Rechts: Abb.6 aus [36]. Bei den Kurvenstücken handelt es sich um Stücke *ein und derselben* Newtontrajektorie.

$t \in (-\epsilon, \epsilon)$, $t \neq 0$. Während die Umkehrpunkte im engeren Sinn Diskontinuitäten der *distinguished coordinate method* sind, gilt dies nicht für Stufenpunkte. In diesen fallen gerade zwei Umkehrpunkte im engeren Sinn zusammen.

Vergleich von Newtontrajektorien und *gradient extremal* Kurven Sowohl die Verfolgung von *gradient extremal* Kurven, als auch von Newtontrajektorien kann als Verfahren mit induzierter Tangente aufgefaßt werden. Die Matrix, welche die Tangente an die jeweilige Kurve induziert, ist die Jacobimatrix¹ zu den Abbildungen \mathcal{G} bzw. \mathcal{R} , siehe Tabelle 3.1. Die jeweilige Kurve hat an den Stellen eine Singularität, in denen der Rang der Jacobimatrix abfällt. Für die *predictor-corrector* Methode liefert der *Ansatz* das Kriterium, ob ein *predictor*-Schritt oder ein *corrector*-Schritt ausgeführt werden soll. Dabei wird gefordert, dass die Länge der Abweichung vom Nullvektor unterhalb einer empirisch festgelegten Grenze ist. Um für die jeweilige Kurve das Kriterium zu überprüfen, ist eine Ableitung

¹Die Jacobimatrix ist die Matrix der partiellen Ableitungen einer vektorwertigen Funktion. So ist die Hessematrix die Jacobimatrix zum Gradient

Tabelle 3.1.: Vergleich zwischen *gradient extremal* Kurven und Newtontrajektorien

	gradient extremal	reduced gradient
Ansatz	$\mathcal{P}_G d\sigma = \mathbf{0}$	$\mathcal{P}_r G = \mathbf{0}$
Abbildung	$\mathcal{G} : \mathbb{R}^n \longrightarrow \mathbb{R}^{n-1}$	$\mathcal{R}(\cdot, r) : \mathbb{R}^n \longrightarrow \mathbb{R}^{n-1}$
	$\mathbf{x} \longrightarrow \mathcal{P}_G d\sigma(\mathbf{x})$	$\mathbf{x} \longrightarrow \mathcal{P}_r G(\mathbf{x})$
Jacobimatrix	$\mathcal{G}_x = d(\mathcal{P}_G d\sigma)$	$\mathcal{R}_x = d\mathcal{P}_r G$
	$= d\mathcal{P}_G d\sigma + \mathcal{P}_G d^2\sigma$	$= \mathcal{P}_r H$
Bedingung für Singularität	$\text{rang } \mathcal{G}_x < n - 1$	$\text{rang } \mathcal{R}_x < n - 1$

weniger nötig, als zur Berechnung der Tangente. Dadurch ist das *predictor-corrector* Kriterium nicht den eventuell auftauchenden Schwierigkeiten bei der Berechnung oder Näherung der zusätzlichen Ableitung unterworfen. Da die für das *gradient extremal* verwendete skalare Funktion $\sigma(\mathbf{x}) = 1/2 \|G(\mathbf{x})\|^2$ bereits die erste Ableitung der PES E benötigt, ist zur Verfolgung von *gradient extremal* Kurven mittels *predictor-corrector* Methode die Berechnung der 3. Ableitung von E nötig.

Tangent search concept (TASC) Eine Möglichkeit, die Berechnung der zusätzlichen Ableitung bei der Verfolgung von *gradient extremal* Kurven zu vermeiden, besteht im *tangent search concept* (TASC), [43]. Die Methode hat als Grundidee RGF. Jedoch wird als Suchrichtung in jedem neuen Schritt die Tangente an die Kurve im letzten Schritt gewählt

$$\mathcal{P}_{\dot{\mathbf{x}}_{m-1}} G(\mathbf{x}_m) = 0.$$

W. Quapp hat bewiesen [40], daß dieses Verfahren gegen die *gradient extremal* Kurve konvergiert, die zum Eigenwert mit dem kleinsten Betrag gehört, also zur Talgrundkurve. An den Stellen, an denen der Talgrund auf der PES endet, wird durch eine Folge von Korrektorschritten kontrollierter Länge ein anderer Talgrund in der "Nähe" gesucht. Eine mögliche Situation auf einer PES besteht darin, daß der Talgrund zwischen Minimum und Sattelpunkt vom Index 1 "zerrissen" ist. In dem Fall hat die GE-Kurve, die beide Punkte miteinander verbindet, zwei Umkehrpunkte. Der erste markiert das Ende des vom Minimum bergauf verlaufenden Talgrundes und der zweite den Beginn des zum Sattelpunkt führenden Talgrundes. Dazwischen verläuft das *gradient extremal* auf einer Flankenlinie.

3. Newtontrajektorien

Verfolgt man diese Kurve in beide Richtungen mit TASC, so ergibt sich eine Hysterese der Kurve, die durch die beiden Umkehrpunkte markiert ist.

Da TASC das GE zu dem vom Betrag nach kleinsten Eigenwert verfolgt, können auf diese Weise sogenannte "Don Quichote" Sattelpunkte, in denen der negative Eigenwert nicht den kleinsten Betrag hat, nicht gefunden werden. In dem Fall wird in dem Punkt, in dem die Reihenfolge der Beträge der Eigenwerte wechselt, mit der herkömmlichen RGF Methode weitergearbeitet. Eine kombinierte Verwendung von RGF und TASC ermöglicht eine Weiterverfolgung, die sowohl den existierenden Talgrund verfolgt, als auch zum Sattelpunkt führt, selbst wenn der Talgrundweg unterbrochen ist.

Newtontrajektorien als Homotopie Newtontrajektorien lassen sich auch mit einer Homotopie bestimmen [50, 2, 1]. Eine Homotopie ist eine glatte Abbildung $h : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$, die so gewählt ist, daß für zwei Abbildungen $f, g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ gilt: $h(\mathbf{x}, 1) = g(\mathbf{x})$ und $h(\mathbf{x}, 0) = f(\mathbf{x})$. Ferner soll es einen Punkt $(\mathbf{x}_0, \tau_0) \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}$ geben mit $h(\mathbf{x}_0, \tau_0) = \mathbf{0}$. Gesucht ist eine Kurve $\mathcal{C} : I \rightarrow \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}$ für ein offenes Intervall $I = (a, b)$, $0 \in I$, so daß für alle $t \in I$ folgende Forderungen erfüllt sind:

1. $\mathcal{C}(0) = (\mathbf{x}_0, \tau_0)$
2. $h(\mathcal{C}(t)) = \mathbf{0}$
3. $\mathcal{C}'(0) \neq \mathbf{0}$.

Wählt man für die Abbildung g den Gradienten G , für f die konstante Abbildung $G(\mathbf{x}_0)$ und für h die konvexe Homotopie, erhält man die Homotopiefunktion:

$$h(\mathbf{x}, \tau) := \tau G(\mathbf{x}) + (1 - \tau)G(\mathbf{x}_0),$$

mit $\mathbf{x}, \mathbf{x}_0 \in \mathbb{R}^n$. Die Lösungskurve $\mathcal{C}(t)$ ist ein Zweig der Newtontrajektorie zur Richtung $G(\mathbf{x}_0)/\|G(\mathbf{x}_0)\|$. Denn aus $h(\mathcal{C}(t)) = \mathbf{0}$ folgt, daß $G(\mathbf{x}) = \frac{\tau-1}{\tau}G(\mathbf{x}_0)$ und $\mathcal{C}(t)$ somit die Gleichung 3.2 erfüllt. Verfolgt man die Kurve \mathcal{C} entlang des Homotopieparameters τ , so entstehen ähnliche Probleme, wie bei der *distinguished coordinate* Methode: Das Verfahren schlägt in den eventuell auftretenden Umkehrpunkten fehl. Allerdings gibt es auch andere Methoden zur Verfolgung der so definierten Kurve, wie etwa die *piecewise linear* (PL) Methode [2].

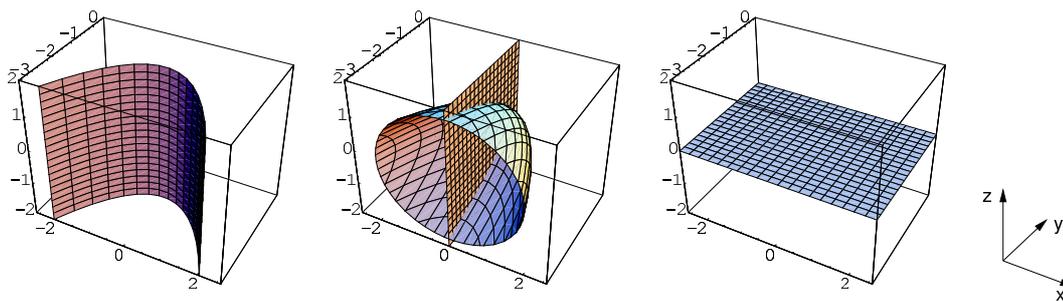


Abbildung 3.5.: Drei 2-dimensionale um die Koordinatenachsen V reduzierte PES auf der in [42] untersuchten Modellfläche. Von links nach rechts ist V gleich $\text{lin}\{(0, 1, 0)^T\}$, $\text{lin}\{(1, 0, 0)^T\}$ bzw. $\text{lin}\{(0, 0, 1)^T\}$

Newtonblätter und reduzierte Potential-Energie-Flächen Newtontrajektorien lassen sich verallgemeinern, indem mehr als eine Suchrichtung zugelassen wird. I. Diener untersucht globale Aspekte der daraus resultierenden *Newtonblätter*[13]. Für Gradient-Newton-Flüsse² lassen sich *k-Newtonblätter* wie folgt definieren:

$$\mathcal{F}_V(\mathcal{K}) := \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid G(\mathbf{x}) \in V^\perp\}.$$

Dabei ist V ein linearer Raum der Dimension $n - k$. Eine *Newtontrajektorie* ist in dieser Form ein 1-Newtonblatt, mit $\dim V = n - 1$ und $V^\perp = \text{lin}\{r\}$. Wir wollen V^\perp als die *verallgemeinerte Suchrichtung* des k -Newtonblattes $\mathcal{F}_V(\mathcal{K})$ bezeichnen. Auf einem Newtonblatt liegt der Gradient in der verallgemeinerten Suchrichtung. Ein 0-Newtonblatt ($V^\perp = \{\mathbf{0}\}$) ist die Menge aller stationären Punkte auf \mathcal{K} . Die Zeilen des Projektors $\mathcal{P}_V : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^{n-k}$ für die *reduced gradient equation* werden aus einer Orthonormalbasis von V gebildet. Die Gleichung selbst lautet

$$\mathcal{P}_{V^\perp} G(\mathbf{x}) = 0.$$

J.M. Bofill, J.M. Anglada et al. verallgemeinern die RGF Methode zur *reduced potential-energy surface* und operieren ebenfalls auf Newtonblättern [3, 8]. Die Idee beruht darauf, daß im Verlaufe einer Reaktion nur ein Teil der Koordinaten großen Änderungen unterworfen sind, während die restlichen Koordinaten nur sehr geringen Änderungen unterworfen

²Im allgemeinen Fall wird anstelle des Gradienten $G(\mathbf{x})$ eine Abbildung $F \in C(\mathcal{K}, \mathbb{R}^n)$ verwendet.

3. Newtontrajektorien

sind. Die reduzierte Potential-Energie-Fläche wird durch die Gleichung

$$V(\mathbf{x}_r) = \min_{\mathbf{x}_p} E(\mathbf{x}_p, \mathbf{x}_r) \quad (3.8)$$

definiert, wobei die \mathbf{x}_r die Koordinaten der reduzierten PES sind und die \mathbf{x}_p diejenigen, in deren Richtung nur kleine Änderungen erfolgen und *equilibrium-adapted* [8] sind. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$(G_p)_i = \frac{\partial E(\mathbf{x}_p, \mathbf{x}_r)}{\partial \mathbf{x}_{p_i}} = 0 \quad i = 1, \dots, m,$$

wobei m die Länge des Vektors \mathbf{x}_p ist. In der Form der Newtonblätter ist diese reduzierte PES ein $n - m$ -Newtonblatt der Form $\mathcal{F}_V(\mathcal{K})$ mit $V = \text{lin}\{\mathbf{x}_p\}$. Wir werden in diesem Zusammenhang von einer um V **reduzierten PES** sprechen. Die verallgemeinerte Suchrichtung der um V reduzierten PES ist die lineare Hülle der Koordinaten \mathbf{x}_r , d.h. V^\perp . Mit der Dimension der reduzierten PES ist die Dimension der verallgemeinerten Suchrichtung V^\perp gemeint.

Aufgrund der Anwendung der Newtonblätter als reduzierte PES seien hier einige Eigenschaften von Newtonblättern, d.h der reduzierten PES angegeben. Für eine ausführliche Charakterisierung wird die Arbeit von I. Diener [13] empfohlen.

Wird die allgemeine Suchrichtung verkleinert, d.h. streicht man einige Koordinaten, so ist die neue reduzierte PES in der alten enthalten. Jede reduzierte PES enthält sämtliche stationäre Punkte der gesamten PES. Jedoch ist im Allgemeinen nicht gewährleistet, daß die reduzierte PES zusammenhängend ist. Reduzierte PES können vielmehr aus mehreren Komponenten bestehen. Andererseits gibt es keine Komponente einer reduzierten PES (außer des 0-Blattes), die nur aus einem stationären Punkt besteht. Für zwei reduzierte PES \mathcal{F}_V und \mathcal{F}_W gilt $\mathcal{F}_{V+W} = \mathcal{F}_V \cap \mathcal{F}_W$. Wenn der Durchschnitt zweier reduzierter PES mit den verallgemeinerten Suchrichtungen V^\perp und W^\perp der Dimensionen k und l noch andere Punkte außer den stationären enthält, so gilt $n - k - l + 1 \leq \dim(W \cap V) \leq \min(n - k, n - l)$. Hat also insbesondere eine Newtontrajektorie einen nichtstationären Punkt mit einer reduzierten PES gemeinsam, so liegt sie ganz in dieser reduzierten PES.

Ein Beispiel für reduzierte PES In Ref. [42] wurde die folgende 3-dimensionale PES verwendet, um das Phänomen der Reaktionswegverzweigung unter Zuhilfenahme von New-

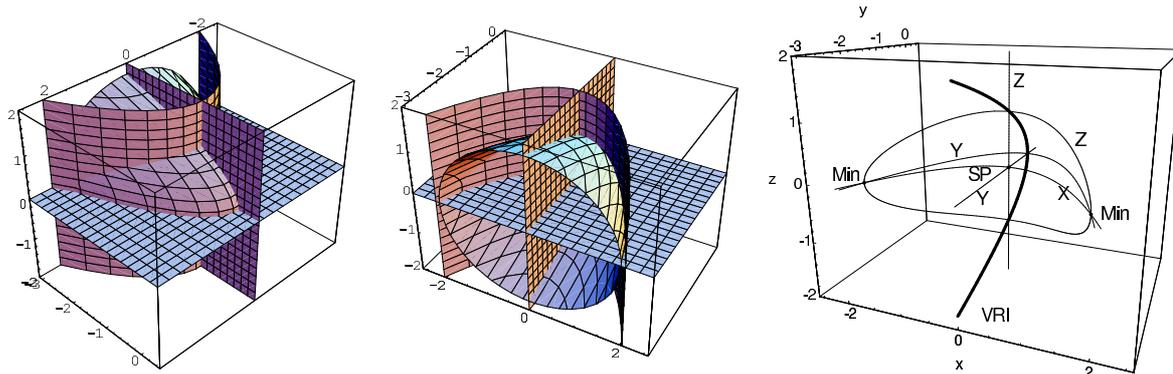


Abbildung 3.6.: Der Durchschnitt mehrerer 2-dimensionaler reduzierter PES auf der [42]-Modellfläche. Der Durchschnitt zweier reduzierter PES ist hier eine Newtontrajektorie, der aller drei reduzierten PES sind die stationären Punkte der PES.

tontrajektorien zu untersuchen:

$$E(x, y, z) = 2y + y^2 + (y + 0.4x^2 + z^2)x^2 + 0.01z^2. \quad (3.9)$$

Die Fläche kann als ein Modell für den Protontransfer in Malonaldehyd angesehen werden. Dabei steht die x -Achse für die H-Atom Verschiebung, die y -Achse für die O-O Streckung und die z -Achse für eine schwache *out-of-plane* Schwingung. Die Minima liegen bei $(\pm\sqrt{10/3}, -8/3, 0)$ und der Sattelpunkt vom Index 1 bei $(0, -1, 0)$.

Die Abbildung 3.5 zeigt die um je eine Koordinatenrichtung reduzierten PES auf dieser PES. Die Flächen wurden durch die Lösung der Gleichung $G(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v} = \mathbf{0}$ ermittelt, wobei \mathbf{v} die Koordinate ist, um die die PES reduziert wurde. Betrachten wir die linke reduzierte PES in Abb. 3.5. Sie ist um die y -Achse reduziert, d.h. $\mathbf{v} = (0, 1, 0)^T$; sie ist ein 2-Newtonblatt \mathcal{F}_V mit $V = \text{lin}\{\mathbf{v}\}$; die verallgemeinerte Suchrichtung lautet $\text{lin}\{(1, 0, 0)^T, (0, 0, 1)^T\}$. Die rechte reduzierte PES sei mit \mathcal{F}_W bezeichnet, wobei $W = \text{lin}\{(0, 0, 1)^T\}$ ist. Die verallgemeinerte Suchrichtung für \mathcal{F}_W lautet $\text{lin}\{(1, 0, 0)^T, (0, 1, 0)^T\}$. Der Durchschnitt von \mathcal{F}_V und \mathcal{F}_W ist die Menge jener Punkte, in denen der Gradient senkrecht auf V und W steht, also das 1-Newtonblatt \mathcal{F}_{V+W} , mit $V + W = \text{lin}\{(0, 1, 0)^T, (0, 0, 1)^T\}$. Die verallgemeinerte Suchrichtung von \mathcal{F}_{V+W} lautet $\text{lin}\{(1, 0, 0)^T\}$. Es handelt sich um die Newtontrajektorie zur x -Achse als Suchrichtung. Der Durchschnitt aller drei reduzierten PES sind die stationären Punkte der PES.

3. Newtontrajektorien

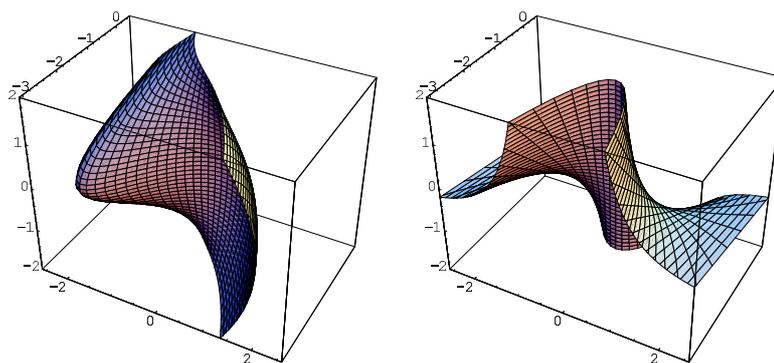


Abbildung 3.7.: Zwei 2-dimensionale um V reduzierte PES auf der [42]-Modellfläche. Links:

$$V = \text{lin}\{(0.35, 1, 0)^T\}, \text{ Rechts: } V = \text{lin}\{(0, 1, 1)^T\}$$

3.2. Außerordentliche Singularitäten

Im Folgenden wird im Wesentlichen auf die Ergebnisse von Jongen, Jonker und Twilt [28] und I. Diener [13] zurückgegriffen. Die Menge der außerordentlichen Singularitäten ist für eine Teilmenge von $C^l(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ gut charakterisiert.

Dimensionssatz Auf einer zweidimensionalen PES sind die VRI einzelne, isolierte Punkte. Sie bilden also eine 0-dimensionale Mannigfaltigkeit. Für n -dimensionale PES können VRI als Mannigfaltigkeiten von Dimensionen bis zu $n - 2$ auftreten. Derartige Mannigfaltigkeiten wurden für PES für Wasser von Hirsch et al. [25] und Formaldehyd von W. Quapp und V. Melnikov [48] berichtet, siehe Abbildung 3.8.

Bei Jongen, Jonker und Twilt [28] findet sich eine Präzisierung dieser Aussage. Danach gilt für eine durch Transversalitätsbedingungen charakterisierte Teilmenge von $C^\infty(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$, daß die außerordentlichen Singularitäten eine abgeschlossene stratifizierte Menge im \mathbb{R}^n mit einer maximalen Dimension $n - 2$ bilden. Eine stratifizierte Menge ist eine disjunkte, lokalendliche Vereinigung glatter Untermannigfaltigkeiten. Das bedeutet, daß sich im Allgemeinen die Menge der außerordentlichen Singularitäten aus Untermannigfaltigkeiten verschiedener Dimension (jedoch höchstens $n - 2$) zusammensetzen könnte.

Anmerkung Diese Aussage ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Theoretische Chemie. In vielen Publikationen werden immer wieder einzelne VRI Punkte angegeben. Diese

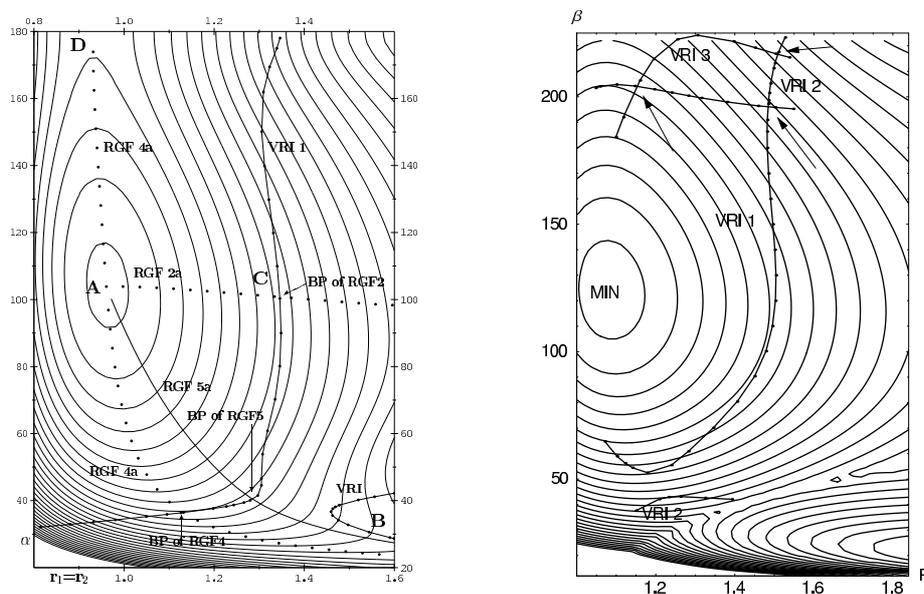


Abbildung 3.8.: Links: 1-dimensionale Mannigfaltigkeit von VRI-Punkten auf der PES von Wasser [25]. Auf der x -Achse ist der Abstand $r = r_1(H_\alpha, O) = r_2(H_\beta, O)$ und auf der y -Achse der Winkel $\alpha = \angle(H_\alpha, O, H_\beta)$ aufgetragen (C_{2v} -Symmetrie).

Rechts: Projektionen von Mannigfaltigkeiten von VRI-Punkten auf der PES von Formaldehyd [48]. Die mit Pfeilen markierten Schnittpunkte der Kurven sind mehrfache VRI-Punkte. Auf der x -Achse ist der Abstand $R = r(H_\alpha, C) = r(H_\beta, C)$ und auf der y -Achse der Winkel $\beta = \angle(H_\alpha, O, H_\beta)$ aufgetragen; der Abstand $r(C, O)$ ist etwas größer als im Minimum und konstant (C_{2v} -Symmetrie).

Punkte sind im Allgemeinen Teil einer hochdimensionalen Mannigfaltigkeit derartiger Punkte. Für symmetrische Teilräume von PES lassen sich solche Mannigfaltigkeiten gut abtasten [25]. Doch wirft diese Hochdimensionalität die Frage nach der Bedeutung der VRI-Punkte und letztlich auch die Frage nach der Bedeutung des Reaktionsweges als einer einzelnen ausgezeichneten Kurve auf der PES erneut auf. Im Rahmen dieser Arbeit kann diese Problematik nicht annähernd befriedigend diskutiert werden. Nach Einschätzung des Autors ist dieser Umstand in der Fachliteratur noch wenig als Problem erkannt worden. Und das, obwohl die Hochdimensionalität von singulären Teilmengen in der Mathematik ein relativ gut bekanntes Phänomen ist. Ein möglicher Ausweg könnte darin

3. Newtontrajektorien

liegen, Reaktionswege aus einem topologischen Blickwinkel heraus zu betrachten.

Desweiteren muß an dieser Stelle davor gewarnt werden, sich bei der Interpretation von PES zu sehr auf zweidimensionale Bilder von PES zu verlassen. Wie die Aussagen über den Umfang der VRI Punkten zeigen, geben zweidimensionale Bilder die allgemeine Situation oft nur sehr ungenügend wieder. Wenn auch graphische Darstellungen unverzichtbare Mittel sind, um Problemstellungen zu verstehen und zu erläutern, so ist dennoch zum Rückgriff auf formale mathematische Aussagen keine Alternative zu sehen.

Vielfachheit Ein VRI Punkt ist auf einer zweidimensionalen PES dadurch charakterisiert, daß die reduzierte Hessematrix $\mathcal{P}_r H(\mathbf{x})$ einen eindimensionalen Kern hat und es also zwei Tangenten an die Newtontrajektorie durch \mathbf{x} gibt. Für allgemeine PES ist es möglich, daß der Rang von $\mathcal{P}_r H(\mathbf{x})$ weiter abfällt. D.h. es kann in einem VRI-Punkt mehr als zwei Tangenten an die zugehörige Newtontrajektorie geben. Je nach Größe des Rangabfalls von $\mathcal{P}_r H(\mathbf{x})$ spricht man von einer k -**fachen Singularität** (einem k -fachen VRI Punkt). Mehrfache VRI Punkte wurden in [48] für eine PES des Formaldehyd berichtet, siehe Abbildung 3.8 rechts. Die maximale Dimension der Menge der VRI Punkte einer bestimmten Vielfachheit k fällt mit der Vielfachheit.

Indexsatz Werden zwei stationäre Punkte \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 durch einen regulären Zweig einer Newtontrajektorie miteinander verbunden, so gilt

$$\text{ind}_2(\mathbf{x}_1) \neq \text{ind}_2(\mathbf{x}_2).$$

Satz 3.8 [13] *Ein regulärer Zweig einer Newtontrajektorie verbindet einen stationären Punkt von ungeradem Index mit einem stationären Punkt von geradem Index.*

Diese Aussage hat unmittelbare praktische Bedeutung. So gibt es zwischen zwei "benachbarten" Sattelpunkten vom Index 1 keine reguläre Newtontrajektorie. Entweder liegt ein stationärer Punkt mit geradem Index dazwischen, oder eine VRI-Mannigfaltigkeit. Das hilft, PES lokal zu beurteilen. Bei der numerischen Verfolgung von Zweigen von Newtontrajektorien können mit Hilfe des Indexsatzes mögliche Fehler erkannt werden. Wenn etwa ein Zweig berechnet wurde, der zwei stationäre Punkte mit geradem Index verbindet, aber

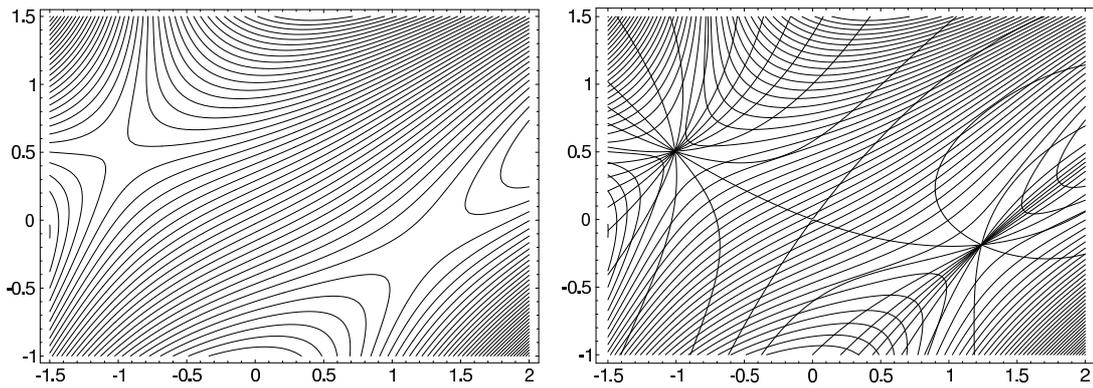


Abbildung 3.9.: Der Indexsatz. Die erste Ansicht der hier dargestellten Fläche zeigt zwei benachbarte Sattelpunkte vom Index 1. Laut Indexsatz gibt es keinen regulären Zweig einer Newtontrajektorie, die diese beiden Sattelpunkte miteinander verbindet. Vielmehr befindet sich zwischen den Sattelpunkten ein VRI-Punkt. Die zugehörige Newtontrajektorie verzweigt sich dort und verbindet die beiden Sattelpunkte. Rechts sind zum Vergleich einige Newtontrajektorien eingezeichnet.

keine Bifurkation angezeigt wurde, dann ist dies ein klarer Hinweis auf einen Fehler, der sonst vielleicht nicht entdeckt worden wäre. Oft deutet dies auf Probleme hin, die in der numerischen Umsetzung des Verfahrens wurzeln.

Aus einer geometrischen Betrachtung heraus läßt sich sagen, daß eine außerordentliche Singularität den Index entlang einer Newtontrajektorie um eine ungerade Anzahl (um 1) "bricht", siehe z.B. auch Abbildung 3.10. Mindestens ein Indexwechsel ist durch einen Wendepunkt des Energieprofils der Kurve gegeben. Jede Kurve, die zwei stationäre Punkte miteinander verbindet, hat mindestens einen solchen Wendepunkt. Hier hat der Betrag des Gradienten ein lokales Maximum, das Energieprofil über dem Kurvenparameter wechselt zwischen konvex und konkav. In Abbildung 3.10 erfolgt durch den VRI-Punkt ein zweiter Indexwechsel, so daß sich die Indexübergänge 0-2 und 1-1' ergeben. Weiterhin gibt es reguläre Zweige zu benachbarten Newtontrajektorien, die 0-1' und 1-2 bzw. 0-1 und 1'-2 miteinander verbinden, die man qualitativ erhält, wenn man die abgebildete Trajektorie von links-unten nach rechts-oben bzw. entlang der anderen Diagonale im VRI-Punkt trennt.

3. Newtontrajektorien

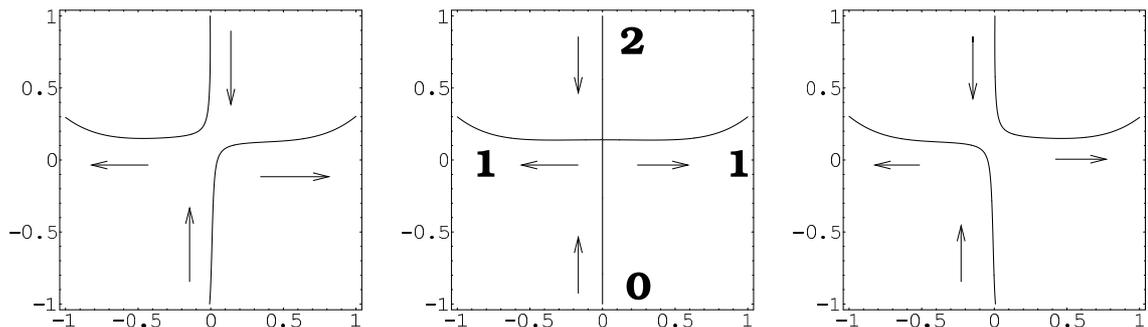


Abbildung 3.10.: Der Indexsatz. Typisches Schema für die Lage stationärer Punkte mit verschiedenen Indizes um den Verzweigungspunkt einer Newtontrajektorie (Mitte). Rechts und Links: benachbarte reguläre Newtontrajektorien

Kompakte Komponenten von Newtontrajektorien

Wenn der Rand einer offenen Menge in einer kompakten Komponente eines $n - 1$ -*Newtonblattes* enthalten ist, die keinen stationären Punkt enthält, so enthält diese Menge eine gerade Anzahl von stationären Punkten. Jede Komponente einer solchen offenen Menge, die einen stationären Punkt enthält, enthält auch eine außerordentliche Singularität. Kompakte Komponenten von Newtontrajektorien sind z.B. in Abb 4.11 Seite 66 dargestellt. Die Trajektorie 3 hat zwei kompakte Komponenten, die Trajektorien 2 und 4 je eine. Ein Beispiel für Komponenten für Newtontrajektorien, die keine stationären Punkte enthalten, ist in Abbildung 3.11 angegeben. Die Bedeutung tritt unter anderem zu Tage, falls Zweige von Newtontrajektorien nicht von einem stationären Punkt aus verfolgt werden. In dem Fall kann es eintreten, daß dieser Zweig in einer Menge liegt, deren Rand eine kompakte und von stationären Punkten freie Komponente einer Newtontrajektorie ist und die Menge selbst auch keine stationären Punkte enthält. Dann führt die Wegeverfolgung nicht zum Ziel. Die Frage, ob im allgemeinen sämtliche stationären Punkte einer PES durch Newtontrajektorien verbunden sind, muß verneint werden, siehe Abbildung 3.12. Die im Inneren kompakter Komponenten $n - 1$ -dimensionaler Newtonblätter enthaltenen stationären Punkte können nicht mit stationären Punkten auf der anderen Seite dieser kompakten Komponente verbunden werden.

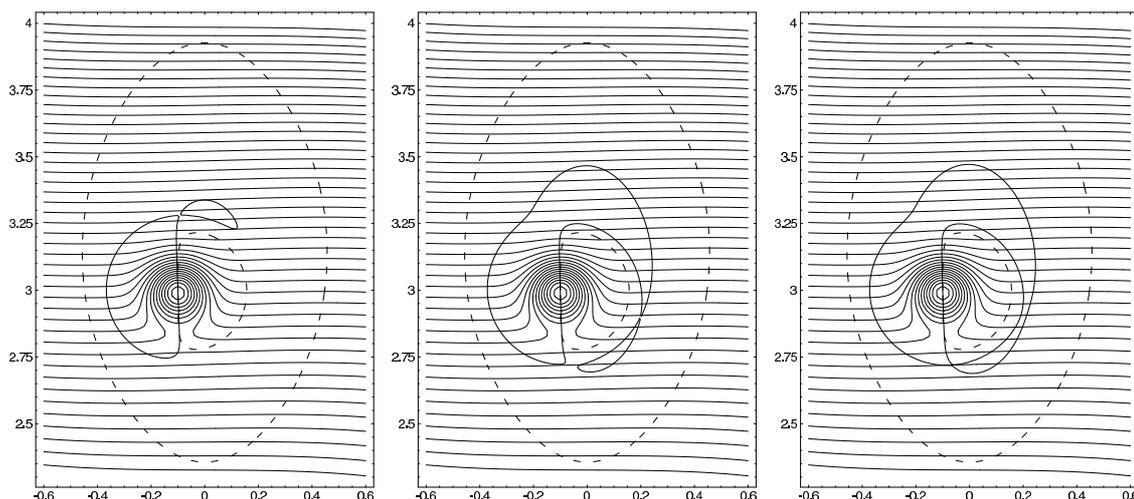


Abbildung 3.11.: Kompaktheit. Der äußere Zweig (gestrichelte Linie) ist eine kompakte Komponente einer Newtontrajektorie, die keine stationäre Punkte enthält. Die offene Menge, deren Grenze sie ist, enthält zwei stationäre Punkte, drei außerordentliche Singularitäten vom Sattelpunkttyp und zwei außerordentliche Singularitäten vom Zentrumtyp.

Phasenportraits Die Begriffsbildung des Valley-Ridge-Inflection Punktes bezieht sich auf die Vorstellung einer zweidimensionalen Talverzweigung. Eine derartige Singularität hat ein Phasenportrait vom Sattelpunkttyp (Abb. 3.13 und 3.14). Im allgemeinen Fall ist es schwierig, etwas über die Phasenportraits von Singularitäten auszusagen. Gut bekannt sind sie nur für niederdimensionale PES. Für dreidimensionale PES gibt es drei verschiedene Typen: den Sattelpunkttyp, den Zentrumtyp und den Cusptyp, der einen Übergang zwischen den ersten beiden bildet, siehe Abbildungen 3.13 und 3.14. Zwischen VRI-Punkt und außerordentlicher Singularität wurde bisher kaum unterschieden. VRI-Punkt bezieht sich mehr auf die Vorstellung einer Wegverzweigung, außerordentliche Singularität auf die durch (3.3) gegebenen Punkte einer PES.

Beispiel: Die VRI-Punkte entlang einer Newtontrajektorie auf der PES von Formaldehyd
 Betrachten wir die PES von Formaldehyd, die mit der *Restricted Hartree-Fock* Methode (RHF) und dem STO-3G Basissatz berechnet wird. Auf dieser PES finden sich zahlreiche stationäre Punkte bis hin zu Sattelpunkten vom Index 3 [45, 27]. Wir starten im globalen Minimum und verfolgen die Newtontrajektorie in Richtung der symmetrischen

3. Newtontrajektorien

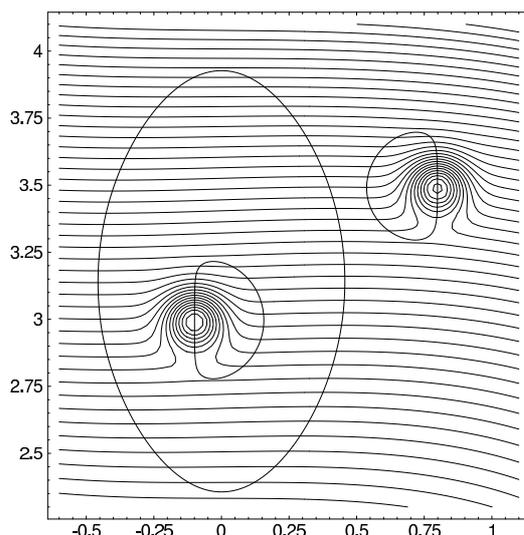


Abbildung 3.12.: In diesem Beispiel ist ein Bereich der PES durch einen kompakten Zweig einer Newtontrajektorie völlig abgetrennt. Von den darin eingeschlossenen stationären Punkten gibt es keine Verbindung zu stationären Punkten außerhalb dieses Zweiges.

Winkelschwingung zu einem Sattelpunkt vom Index 3, siehe Abb. 3.15, Tabelle 3.2 und vergleiche auch [24].

Index	Energie (a.u.)	Symmetrie	r_{CO} (Å)	r_{CH} (Å)	α_{HCO} (deg.)
0	-112.3544	C_{2v}	1.217	1.101	122.74
3	-112.0122	C_{2v}	1.770	1.095	65.44

Tabelle 3.2.: Die stationären Punkte auf der PES von Formaldehyd, die durch die Newtontrajektorie aus Abbildung 3.15 miteinander verbunden werden. Angaben aus Ref. [45].

Bei der Verfolgung der Newtontrajektorie werden zwei VRI-Punkte angezeigt. Im 11. Prediktorschritt ist der zur Änderung des Diederwinkels $\angle(\text{H}_\alpha, \text{C}, \text{O}, \text{H}_\beta)$ gehörige Eigenwert durch Null verlaufen, d.h. die Verzweigung bricht die C_{2v} Symmetrie³ zur C_s -Symmetrie. Auf diesen Zweigen ändert sich der Diederwinkel unter Beibehaltung der Spiegelsymmetrie, $r(\text{H}_\alpha, \text{C})=r(\text{H}_\beta, \text{C})$ und $\angle(\text{H}_\alpha, \text{C}, \text{O})=\angle(\text{H}_\beta, \text{C}, \text{O})$.

Die Abbildung 3.16 zeigt einen Schnitt durch die PES von H_2CO , in der ein solcher VRI-

³Zur Beschreibung der Symmetriegruppen von Molekülen siehe W. Kutzelnigg [31]

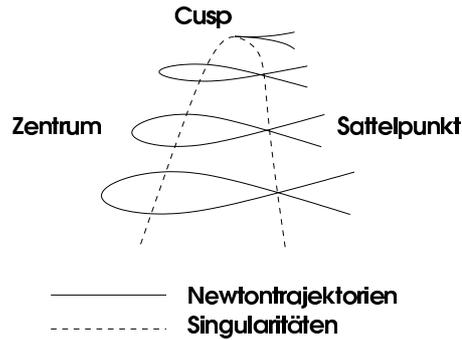


Abbildung 3.13.: Phasenportraits.

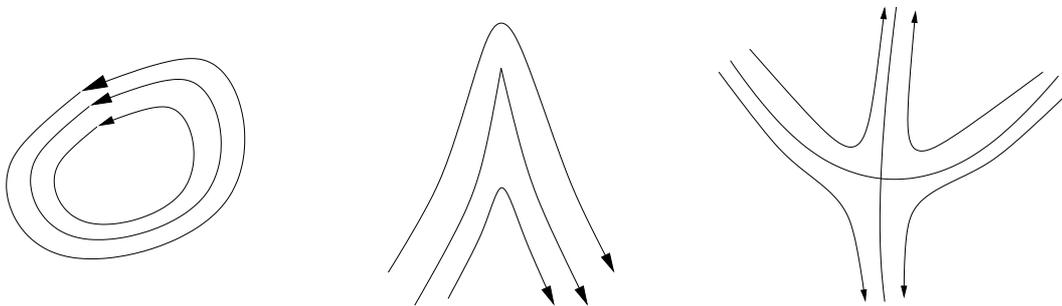


Abbildung 3.14.: Phasenportraits von außerordentlichen Singularitäten. Von Links nach Rechts: Zentrumstyp, Cusptyp und Sattelpunkttyp

Punkt zu sehen ist⁴. Für dieses Bild wurde der $r_{CH_\alpha} = r_{CH_\beta}$ bei 1.1\AA festgehalten, der Diederwinkel variiert zwischen 90° und 270° und ist auf der y -Achse aufgetragen. Für die Winkel $\alpha_{H_\alpha CO} = \alpha_{H_\beta CO}$ und den Abstand des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms r_{CO} gilt: $\alpha_{HCO} = 125 - i \cdot 3$ bzw. $r_{CO} = 1.2 + i \cdot 0.03$ für den selben Parameter i , der zwischen 0 und 20 variiert und im Bild auf der x -Achse aufgetragen ist. Die Winkel α_{HCO} variieren also zwischen 125° und 65° , während gleichzeitig der CO-Abstand zwischen 1.2\AA und 1.8\AA variiert.

Im 16. Prediktorschritt ist der zur antisymmetrischen Winkeländerung gehörige Eigenwert durch Null verlaufen. Die Verzweigung bricht die C_{2v} -Symmetrie zur C_2 -Symmetrie. Auf diesen Zweigen bleibt der Diederwinkel bei 180° , während sich die Winkel $\angle(H_\alpha, C, O)$

⁴Es handelt sich dabei nicht genau um VRI der berechneten Newtontrajektorie, doch um einen benachbarten, der auf derselben Mannigfaltigkeit liegt.

3. Newtontrajektorien

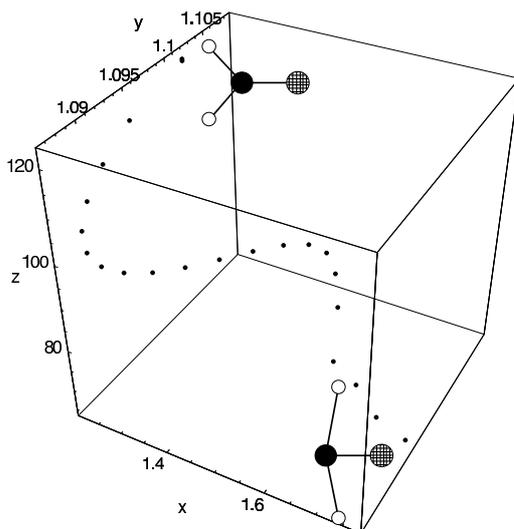


Abbildung 3.15.: Eine Newtontrajektorie auf der PES von H_2CO , RHF STO-3G. Der Weg verläuft vom globalen Minimum (oben) zu einem Sattelpunkt vom Index 3 (unten). $x=r(\text{C},\text{O})$, $y=r(\text{H},\text{C})$, $z=\angle(\text{H},\text{C},\text{O})$, C_{2v} Symmetrie.

und $\angle(\text{H}_\beta, \text{C}, \text{O})$ in entgegengesetzte Richtung ändern.

Die Abbildung 3.17 zeigt einen solchen VRI Punkt. Der r_{CH} Abstand ist wieder bei 1.1Å festgehalten und die x -Achse gibt wie in Abbildung 3.16 die symmetrische Änderung der Winkel α_{HCO} und des Abstands r_{CO} an. Der Diederwinkel liegt diesmal bei konstant 180° . Die y -Achse gibt die Abweichung von der Symmetrie der Winkeländerung α_{HCO} in Grad an.

Die Abbildungen 3.16 und 3.17 sind natürlich nur 2-dimensionale Ausschnitte der 6-dimensionalen PES von Formaldehyd und bieten deshalb nur einen eingeschränkten Einblick. Insbesondere ist der Verlauf der α_{HCO} -Änderung und der r_{CO} -Änderung linearisiert, was nicht ganz dem Verlauf der Newtontrajektorie entspricht. Doch läßt sich anhand der Abbildungen gut die Instabilität der C_{2v} Symmetrie in diesem Bereich der PES zeigen.

Der dargestellte Kurvenverlauf in Abbildung 3.15 suggeriert, daß bei der Verfolgung ein oder mehrere Umkehrpunkte aufgetreten sind. Das ist nicht der Fall, die Energie wächst über der Newtontrajektorie streng monoton. Man beachte weiter, daß das globale Minimum "links-oben" liegt und der Sattelpunkt vom Index 3 "rechts-unten".

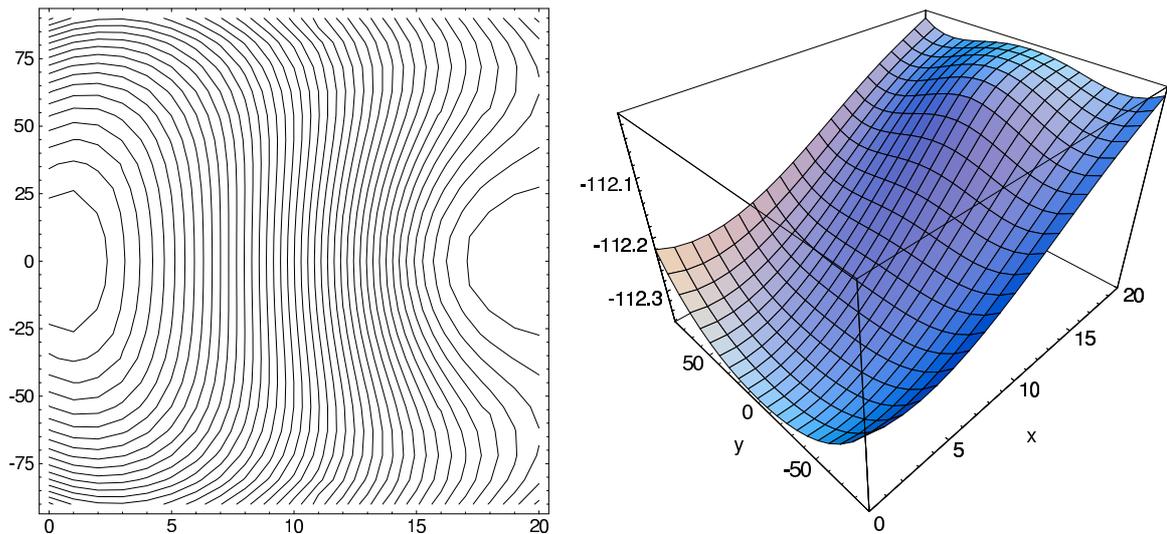


Abbildung 3.16.: Ein Schnitt durch die PES von Formaldehyd. Die y -Achse gibt den Diederwinkel an, die x -Achse den Parameter der r_{CO} und α_{HCO} Änderung, siehe Text. Im VRI-Punkt spaltet sich das Tal unter Brechung der C_{2v} zur C_S Symmetrie auf.

Außerordentliche Singularitäten auf reduzierten PES Die Bedingung für VRI-Punkte der PES und außerordentliche Singularitäten von Newtontrajektorien besagt, daß (wenigstens) ein Eigenwert senkrecht zum Gradient Null sei. In solchen Punkten verzweigen sich die Newtontrajektorien. Auf den Newtontrajektorien zeigt der Gradient immer in Suchrichtung, d.h. $G(\mathbf{x}) \in \text{lin}\{r\}$. Auf reduzierten PES \mathcal{F}_V zeigt der Gradient in die verallgemeinerte Suchrichtung $G(\mathbf{x}) \in V^\perp$. Ein Punkt $\mathbf{x} \in \mathcal{K}$ ist nach I. Diener [13] eine außerordentliche Singularität der reduzierten PES \mathcal{F}_V , falls

$$\text{rang}(\mathcal{P}_{V^\perp} H(\mathbf{x})) < \dim V. \quad (3.10)$$

Wenn $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_k$ eine Basis von V^\perp , so sind die Bedingungen

- $\text{rang}[H(\mathbf{x}), \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_k] < n$ und
- $\text{Ker } H(\mathbf{x}) \cap V \neq \{\mathbf{0}\}$

zur Bedingung (3.10) äquivalent. Das heißt, eine reduzierte PES hat eine außerordentliche Singularität, wenn der Rang der um die verallgemeinerte Suchrichtung erweiterten Hessematrix abfällt.

3. Newtontrajektorien

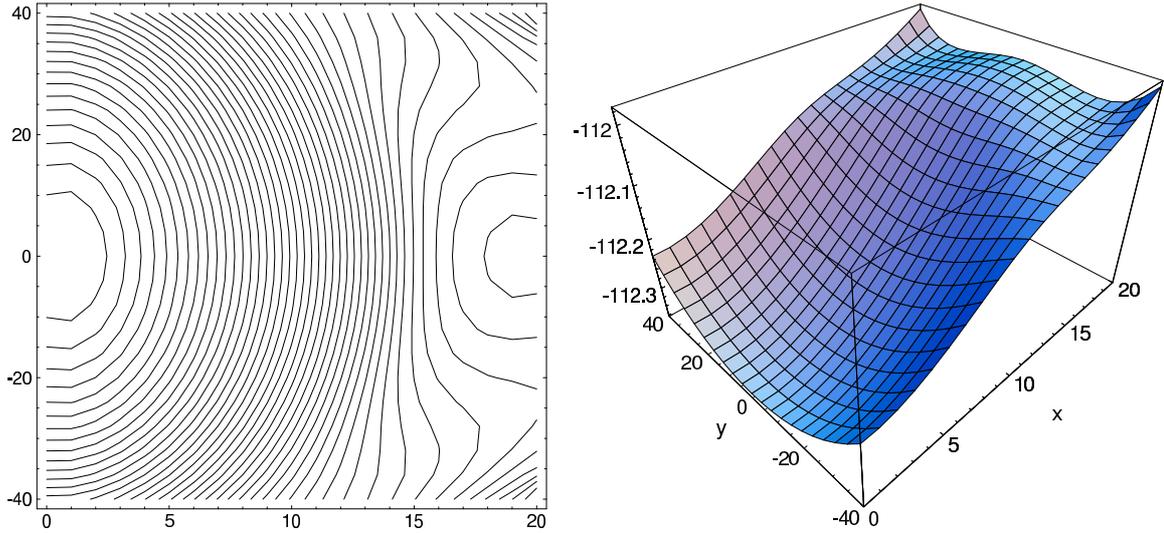


Abbildung 3.17.: Ein Schnitt durch die PES von Formaldehyd. Die y -Achse gibt die Abweichung von der Symmetrie der α_{HCO} -Winkel an, die x -Achse den Parameter der r_{CO} und α_{HCO} Änderung, siehe Text. Im VRI-Punkt spaltet sich das Tal unter Brechung der C_{2v} zur C_2 Symmetrie auf.

Betrachten wir wieder das Beispiel (3.9). Für die Hessematrix und den Gradient gilt

$$H(0, y, z) = 2 \begin{pmatrix} y + z^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0.01 \end{pmatrix}, \quad G(0, y, z) = 2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 + y \\ 0.01z \end{pmatrix}.$$

Für alle Punkte $(0, -z^2, z)$ fällt der Rang von H und der Rang der erweiterten Hessematrix $[H, G]$ ab, es sind VRI-Punkte. In den Abbildungen 3.5 und 3.7 ist nur für die um die x -Koordinate reduzierte PES eine Singularität zu erkennen, die gerade in den VRI-Punkten auftritt. Die anderen reduzierten PES enthalten zwar VRI-Punkte, doch haben sie an diesen Stellen keine Singularitäten. Die um die verallgemeinerte Suchrichtung der um die x -Koordinate reduzierte PES $\text{lin}\{(0, 1, 0)^T, (0, 0, 1)^T\}$ erweiterte Hessematrix hat in den VRI Punkten einen Rangabfall. Erweitert man die Hessematrix um die Suchrichtungen der anderen reduzierten PES, bleibt der Rang in den VRI-Punkten maximal.

Wird eine reduzierte PES \mathcal{F}_V , die in \mathbf{x} eine Singularität besitzt, weiter reduziert und ist \mathbf{x} auch in der kleineren PES \mathcal{F}_W enthalten, so ist \mathbf{x} auch für diese reduzierte PES eine außerordentliche Singularität. Ist die Dimension der Suchrichtung V^\perp kleiner als der

Rangabfall der Hessematrix in der Singularität \mathbf{x} , so läßt sich die reduzierte PES \mathcal{F}_V so vergrößern, daß \mathbf{x} in der größeren PES keine Singularität ist.

Wenn man in der obigen Modellfläche die um die x -Achse (Abb. 3.5 Mitte) reduzierte PES weiter um die y -Achse bzw. um die z -Achse reduziert, so erhält man die Newtontrajektorien zur z -Achse bzw. zur y -Achse (In Abb. 3.6 rechts mit "Z" bzw. "Y" markiert) von denen erstere zwei und letztere eine Singularität besitzen. Umgekehrt kann man die Newtontrajektorien zur z -Achse und zur y -Achse zu den um die y -Achse (Abb. 3.5 Links) bzw. um die z -Achse (Abb. 3.5 Rechts) reduzierten PES erweitern, die beide keine Singularitäten aufweisen.

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

4.1. Newtontrajektorien und Pseudokonvexität

Bei der Verfolgung von Kurven ist es nützlich über einfache, leicht berechenbare Größen zu verfügen, um eine erste Beurteilung des Kurvenverlaufs vornehmen zu können. Eine solche Größe ist der Pseudokonvexitätsindex (**pcx-Index**). Darüber hinaus zeigt sich, daß der **pcx-Index** geeignet ist, weitere geometrische Aussagen zur Umgebung von Minima auf PES zu machen. So läßt sich entscheiden, ob eine Kurve durch ein talartiges oder rückenartiges Gebiet zwischen Minimum und Sattelpunkt verläuft. Der **pcx-Index** ist aus dem Rayleighquotienten abgeleitet. Nach Ref. [30] ist der Rayleighquotient die Eigenwertnäherung eines Vektors für eine gegebene Matrix: $\varrho(v) = v^T M v / v^T v$. Als **Pseudokonvexitätsindex** (**pcx-Index**) wird hier die Funktion

$$\begin{aligned} \xi & : \mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K}) \longrightarrow \mathbb{R} \\ \xi(\mathbf{x}) & := \frac{G(\mathbf{x})^T A(\mathbf{x}) G(\mathbf{x})}{G(\mathbf{x})^T G(\mathbf{x})} \end{aligned} \quad (4.1)$$

bezeichnet.

Beispiele für den **pcx-Index** über einer Newtontrajektorie sind in den Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.3 dargestellt. Auf den x -Achsen sind jeweils die Nummern der Wegpunkte aufgetragen. Die Sprünge des **pcx-Index** in der Nähe stationärer Punkte resultieren daraus, daß der **pcx-Index** dort singulär ist. Der **pcx-Index** ist für stationäre Punkte nicht definiert. Wenn $\mathcal{C} : \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}^n$ eine glatte Kurve und $\mathcal{C}(0) = \mathbf{x}_0$ ein stationärer Punkt ist, so liegt

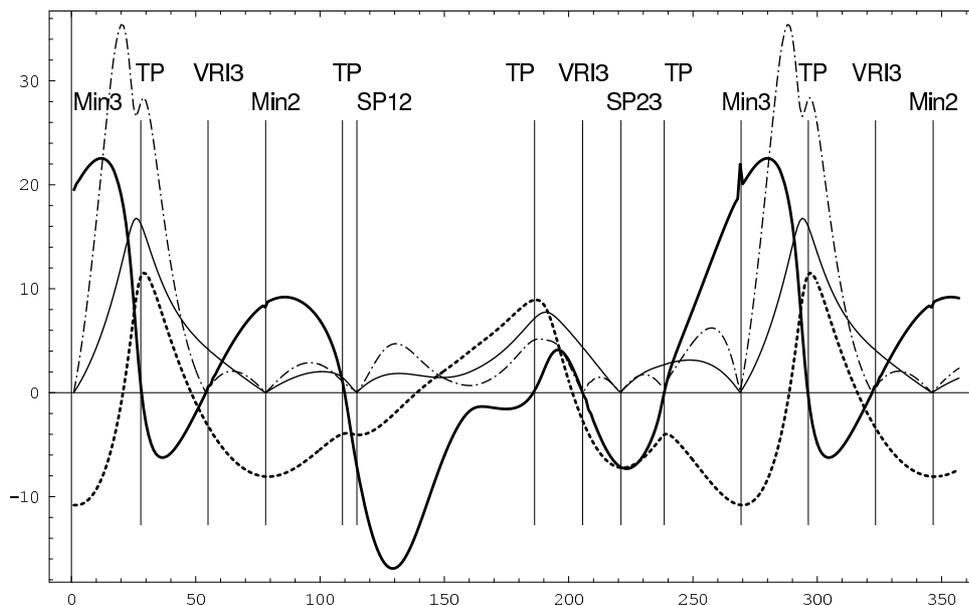


Abbildung 4.1.: Der pcx -Index. Einige skalare Größen über der zu 37.67° gehörigen Newtontrajektorie auf dem Müller-Brown-Potential (siehe Abb. 2.1 und 4.10). Folgende Funktionen sind dargestellt: $\xi(\mathbf{x}(t))$: fette, durchgehende Linie; $2 \times \|G(\mathbf{x}(t))\|$: dünne, durchgehende Linie; $10 \times E(\mathbf{x}(t))$: fette, gepunktete Linie; $0.3 \times \|(AG)(\mathbf{x}(t))\|$: dünne Strichpunktlinie.

der Grenzwert $\lim_{t \rightarrow 0} \xi(\mathcal{C}(t))$ zwischen maximalem und minimalem Eigenwert von $A(\mathbf{x}_0)$. Es gibt also für jedes Minimum eine Umgebung, in der $\xi > 0$ ist und für jedes Maximum eine Umgebung in der $\xi < 0$, falls $\text{ind}_2(\mathbf{x}_0) = 0$ bzw. $\xi > 0$, falls $\text{ind}_2(\mathbf{x}_0) = 1$. Stationäre Punkte der Indizes $1, \dots, n - 1$ liegen im Abschluß der Menge

$$\Xi(\mathcal{K}) := \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \setminus \text{Ess}(\mathcal{K}) \mid \xi(\mathbf{x}) = 0\}. \quad (4.2)$$

Die Menge Ξ nennen wir **Pseudokonvexitätsgrenze** (pcx -Grenze).

Folgerung 4.1 *Auf einer gradient extremal Kurve gelten folgende Zusammenhänge für die Vorzeichen des zum Gradient gehörigen Eigenwertes λ , des Index des Kurvenpunktes \mathbf{x} und des pcx -Index ξ :*

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

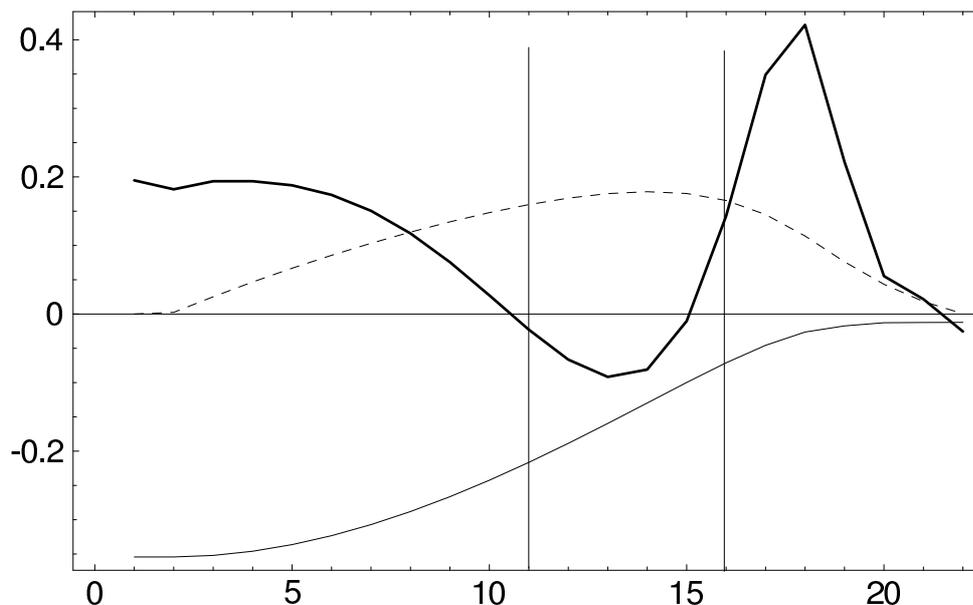


Abbildung 4.2.: Energie + 112 (dünn, in Hartree), Gradientnorm (durchbrochen) und $50 \times \text{pcx}$ -Index (fett) über der Newtontrajektorie auf der PES von H_2CO von Abbildung 3.15.

$\text{ind}_2(\mathbf{x})$	λ	ξ
0	+	+
0	-	-
1	+	-
1	-	+

Beweis: Auf einer *gradient extremal* Kurve ist der Gradient ein Eigenvektor von A : $AG = \mu G$. Aus (4.1) folgt, daß $\xi = \mu$ der zugehörige Eigenwert ist. Für die Eigenwerte λ_i und μ_i von H bzw A gilt jedoch: $\det H = \lambda_i \mu_i^1$. Folglich gilt auf einer *gradient extremal* Kurve $\det H = \lambda \xi$. \square

Der pcx -Index ist somit in der Umgebung eines Sattelpunktes vom Index 1 in Richtung des negativen Eigenwertes positiv und in Richtung der positiven Eigenwerte negativ.

Folgerung 4.2 Eine *gradient extremal* Kurve schneidet die Pseudokonvexitätsgrenze Ξ in einem *VRI* Punkt.

Beweis: Auf einer *gradient extremal* Kurve gilt $HG = \lambda_1 G$, $AG = \mu_1 G$, $\mu_1 G^T G = 0$ und

¹vergleiche Anhang A.1

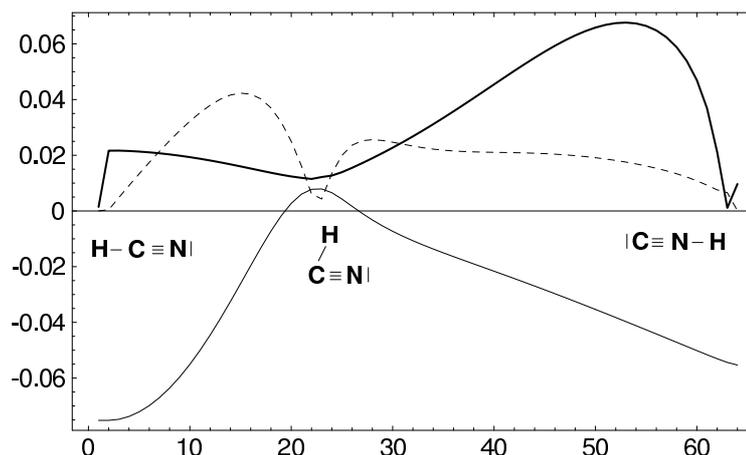


Abbildung 4.3.: Energie + 92.8 (dünn, in Hartree), Gradientnorm (durchbrochen) und $0.03 \times$ pcx-Index (fett) über der Newtontrajektorie von Abbildung 3.2 auf der PES von HCN. Der Weg verläuft von HCN über die Übergangsstruktur zum Minimum HNC. Es treten weder Umkehrpunkte noch Verzweigungen auf.

somit $\mu_1 = \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_n = 0$. Das heißt, ein Eigenwert der $\lambda_2, \dots, \lambda_n$ zu einem Eigenvektor, der senkrecht auf dem Gradient steht, ist Null. \square

Der pcx-Index ist bis auf den Faktor $-1/\|G(\mathbf{x})\|^2$ das Skalarprodukt zwischen der durch die Braningleichung (3.7) gegebenen Tangente an die durch \mathbf{x} verlaufende Newtontrajektorie und dem Gradient in \mathbf{x} .

Satz 4.3 *Der Pseudokonvexitätsindex ξ verschwindet genau in den Umkehrpunkten und außerordentlichen Singularitäten des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens.*

Beweis: Da der pcx-Index in stationären Punkten – in denen der Gradient Null ist – nicht definiert ist, bleiben zwei Fälle:

1. $A(\mathbf{x})G(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$. Das heißt, der Gradient ist Eigenvektor zum Eigenwert Null der adjunkten Hessematrix. Aus $\mu_i = \lambda_1 \cdot \dots \cdot \lambda_{i-1} \cdot \lambda_{i+1} \cdot \dots \cdot \lambda_n = 0$ folgt, daß einer der Eigenwerte der Hessematrix senkrecht zum Gradient gleich Null und somit der Rang der erweiterten Hessematrix $[H(\mathbf{x}), G(\mathbf{x})]$ nicht maximal ist. Folglich ist \mathbf{x} eine außerordentliche Singularität des kontinuierlichen Newtonverfahrens.

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

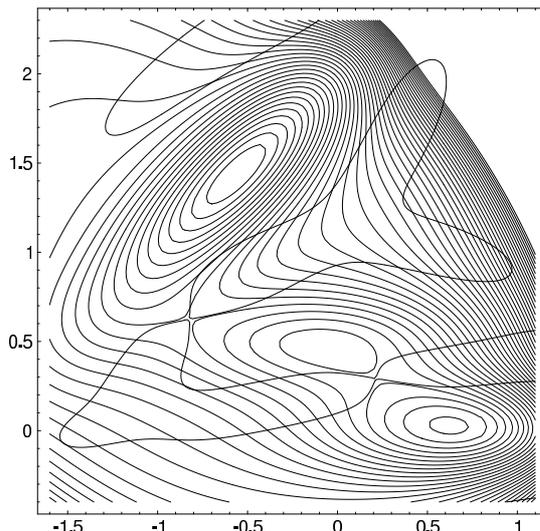


Abbildung 4.4.: Die Pseudokonvexitätsgrenze $\Xi = \{\mathbf{x} \mid \xi(\mathbf{x}) = 0\}$ auf dem Müller-Brown-Potential.

2. $G(\mathbf{x})$ steht senkrecht auf $A(\mathbf{x})G(\mathbf{x})$. Wie aus der Gleichung (3.7) ersichtlich ist, heißt das, daß in \mathbf{x} der Gradient senkrecht auf der Tangente an die durch \mathbf{x} verlaufende Newtontrajektorie steht. Oder mit anderen Worten, wenn \mathbf{x} ein Umkehrpunkt einer Newtontrajektorie ist.

□

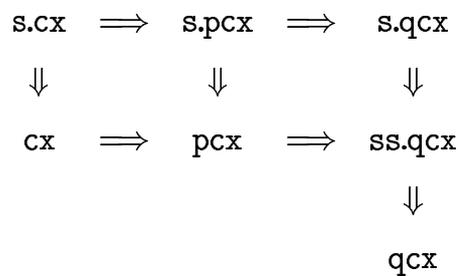
Um einige Eigenschaften von PES zeigen zu können, die mit dem pcx -Index verbunden sind, benötigen wir zunächst einige Begriffe.

Definition 4.4 [10] Eine Menge $C \subset \mathbb{R}^n$ heißt **konvex**, wenn für alle $x, y \in C$ mit $x \neq y$ die konvexe Kombination in C liegt: $\lambda x + (1 - \lambda)y \in C$. Sei C konvex, $E : C \rightarrow \mathbb{R}$, $\lambda \in (0, 1)$. Die Menge $\mathcal{L}_\alpha = \{\mathbf{x} \in C \mid E(\mathbf{x}) \leq \alpha\}$ heißt **untere Levelmenge**. Eine Funktion E heißt

- **konvex (cx)**, falls $E(\lambda \mathbf{x} + (1 - \lambda)\mathbf{y}) \leq \lambda E(\mathbf{x}) + (1 - \lambda)E(\mathbf{y})$,
- **strikt konvex (s.cx)**, falls $E(\lambda \mathbf{x} + (1 - \lambda)\mathbf{y}) < \lambda E(\mathbf{x}) + (1 - \lambda)E(\mathbf{y})$,
- **quasi konvex (qcx)**, falls \mathcal{L}_α konvex für alle α ist,

- **strikt quasi konvex** (s.qcx), falls $x \neq y : E(\lambda x + (1 - \lambda)y) < \max\{E(x), E(y)\}$,
- **semi strikt quasi konvex** (ss.qcx), falls $E(x) \neq E(y) : E(\lambda x + (1 - \lambda)y) < \max\{E(x), E(y)\}$,
- **pseudo konvex** (pcx), falls $E \in C^1(C, \mathbb{R})$ und $(x - y)^T \nabla E(y) \geq 0 \implies E(x) \geq E(y)$,
- **strikt pseudo konvex** (s.pcx), falls $E \in C^1(C, \mathbb{R})$ und $(x - y)^T \nabla E(y) > 0 \implies E(x) > E(y)$.

Satz 4.5 [10] Für differenzierbare Funktionen gelten die im folgenden Diagramm dargestellten Relationen.



Definition 4.6 Zwei Mannigfaltigkeiten M_1, M_2 heißen **transversal** in einem gemeinsamen Punkt \mathbf{x} , wenn die Tangentialräume der Mannigfaltigkeiten in \mathbf{x} den ganzen \mathbb{R}^n aufspannen, d.h. $\mathbb{R}^n = T_{\mathbf{x}}M_1 + T_{\mathbf{x}}M_2$. M_1 und M_2 heißen **transversal**, wenn sie in jedem gemeinsamen Punkt transversal sind.

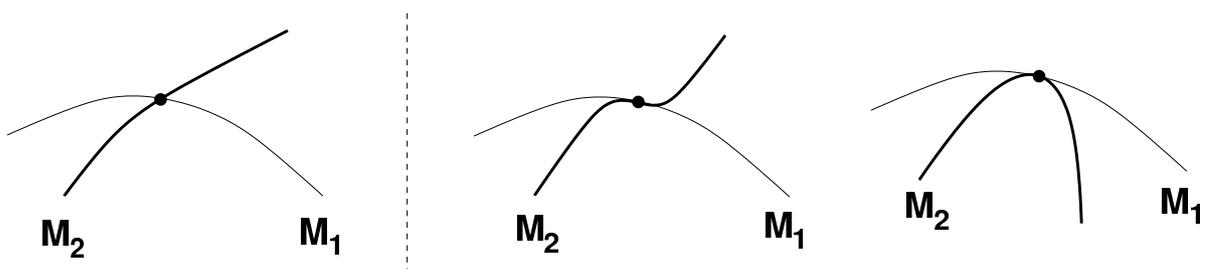


Abbildung 4.5.: Zwei Kurven treffen sich transversal (links) und tangential (rechts)

Sei M eine kompakte und zusammenhängende 1-kodimensionale C^∞ Mannigfaltigkeit im \mathbb{R}^n , d.h. $\dim M = n - 1$. Dann besteht der $\mathbb{R}^n \setminus M$ aus zwei offenen Komponenten, deren eine beschränkt ist. Diese heißt das Innere von M .

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

Definition 4.7 Sei $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$. M heißt **globaler Rand** zum Vektorfeld \mathcal{N}_F , wenn \mathcal{N}_F transversal zu M ist.

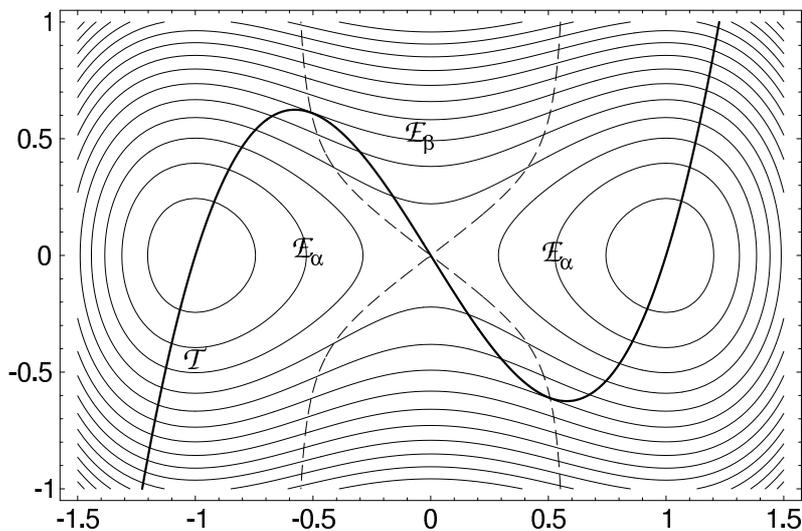


Abbildung 4.6.: Globaler Rand. Die Newtontrajektorie \mathcal{T} (fett) trifft die Equipotentialfläche \mathcal{E}_α transversal und \mathcal{E}_β tangential. Auf der gestrichelten Linie gilt $\xi(\mathbf{x}) = 0$.

D.h. in jedem Punkt $\mathbf{x} \in M$ spannt der Tangentialraum $T_x M$ zusammen mit $\mathcal{N}_F(\mathbf{x})$ den ganzen \mathbb{R}^n auf. Eine Equipotentialfläche ist ein globaler Rand von dem zur Brangleichung (3.7) gehörigem Vektorfeld, wenn es keine Newtontrajektorie gibt, die sie tangential berührt. In Abbildung 4.6 bilden die beiden kompakten Komponenten von \mathcal{E}_α je einen globalen Rand zur Schar der Newtontrajektorien, \mathcal{E}_β jedoch nicht.

Da der Gradient stets senkrecht auf der Equipotentialfläche steht, trifft eine Newtontrajektorie die Equipotentialfläche in einem regulären Punkt $\bar{\mathbf{x}} \in \text{Reg}(\mathcal{K})$

- transversal, falls $\xi(\bar{\mathbf{x}}) \neq 0$ und
- tangential, wenn $\xi(\bar{\mathbf{x}}) = 0$ gilt.

Folgerung 4.8 Eine kompakte Komponente einer Equipotentialfläche \mathcal{E}_α ist genau dann ein globaler Rand des zur Brangleichung (3.7) gehörigen Vektorfeldes \mathcal{N} , wenn der pcx -Index auf \mathcal{E}_α verschieden von Null ist.

Lemma 4.9 [28] Sei M ein globaler Rand für \mathcal{N} . Dann ist die Einschränkung der Trajektorienabbildung \mathcal{r} auf M ein lokaler Diffeomorphismus und bildet M auf S^{n-1} ab.

Wenn eine kompakte Komponente einer Equipotentialfläche \mathcal{E}_α ein globaler Rand zu \mathcal{N} ist, so ist sie diffeomorph zur Sphäre im \mathbb{R}^n und darüber hinaus zeigt der Gradient auf \mathcal{E}_α immer in verschiedene Richtungen. D.h., wenn $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{E}_\alpha$ und $\frac{G(\mathbf{x})}{\|G(\mathbf{x})\|} = \frac{G(\mathbf{y})}{\|G(\mathbf{y})\|}$, so folgt $\mathbf{x} = \mathbf{y}$.

Satz 4.10 *Sei M eine 1-kodimensionale, kompakte Mannigfaltigkeit im \mathbb{R}^n und sei das Normalenfeld an M diffeomorph zu S^{n-1} , dann ist das Innere von M konvex.*

Beweis: Wir wählen eine beliebige Richtung \mathbf{v} und spannen M mit zwei $n - 1$ dimensionalen Hyperebenen senkrecht zu \mathbf{v} wie in einen Schraubstock ein. Die Hyperebenen sind Tangentialebenen an M . In den Berührungspunkten ist ein Normalenvektor gleichgerichtet zu \mathbf{v} und der andere ist entgegengerichtet zu \mathbf{v} . Beide Ebenen berühren M nur in einem Punkt, da es sonst zwei gleichgerichtete Normalenvektoren in verschiedenen Punkten von M gäbe und das Normalenfeld nicht diffeomorph zu S^{n-1} wäre. Bewegt man eine Hyperebene in Richtung \mathbf{v} in das Innere von M hinein, so ist die Schnittmenge zunächst S^{n-2} . Sollte während der Bewegung der Ebenen durch das Innere von M der Durchschnitt beider nicht diffeomorph zu S^{n-2} sein, so würde die Ebene im Übergangspunkt erneut Tangentialebene an M in einem dritten Punkt sein, in dem die Normale gleichgerichtet zu \mathbf{v} oder $-\mathbf{v}$ ist und folglich wäre das Normalenfeld an M nicht diffeomorph zu S^{n-1} . Folglich ist jeder Durchschnitt einer $n - 1$ dimensionalen Ebene, die mit dem Inneren von M gemeinsame Punkte hat, mit M diffeomorph zu S^{n-2} und somit ist das Innere von M konvex. \square

Folgerung 4.11 *Ist auf dem Rand $\partial\mathcal{L}_\alpha = \mathcal{E}_\alpha$ einer kompakten Komponente einer unteren Levelmenge \mathcal{L}_α der pcx-Index ungleich Null und enthält dieser Rand keine stationären Punkte, so ist diese Komponente konvex.*

Beweis: Die Equipotentialfläche \mathcal{E}_α ist wegen $\xi \neq 0$ ein globaler Rand für \mathcal{N} und folglich ist das Gradientenfeld – welches für \mathcal{E}_α ein Normalenfeld ist – auf \mathcal{E}_α diffeomorph zu S^{n-1} . Mit Satz 4.10 folgt die Behauptung. \square

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

Satz 4.12 (über den globalen Rand) [28] Sei $E : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ und besitze nur nicht entartete stationäre Punkte. Weiter sei M ein globaler Rand zur Gleichung (3.7) und enthalte keine außerordentlichen Singularitäten von E . Dann gilt:

- Das Innere von M enthält keine periodischen Trajektorien von (3.7)
- M ist diffeomorph zu S^{n-1}
- Das Innere von M enthält genau einen stationären Punkt.

Die Abbildung 4.6 illustriert die Aussage des Satzes. Je eine Komponente der Equipotentialfläche \mathcal{E}_α bildet einen globalen Rand zu dem Feld der Tangentialvektoren an die Newtontrajektorien. Ausschließlich auf der Linie $\xi = 0$ haben Newtontrajektorien einen Umkehrpunkt, das heißt, daß kompakte Komponenten von Equipotentialflächen, die nicht von $\Xi = \{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid \xi(\mathbf{x}) = 0\}$ geschnitten werden, einen globalen Rand zum zu (3.7) gehörigen Vektorfeld bilden. Diese Komponenten umfassen nur ein Minimum, während diejenigen Equipotentialflächen (z.B. \mathcal{E}_β), die zu \mathcal{N} keinen globalen Rand bilden, hier beide Minima umfassen.

Theorem 1 *Enthalte die kompakte Komponente einer Equipotentialfläche \mathcal{E}_α keine stationären Punkte und sei der Pseudokonvexitätsindex ξ auf der zugehörigen unteren Levelmenge ohne stationäre Punkte $\mathcal{L}_\alpha \setminus \text{Ess}(\mathcal{K})$ verschieden von Null, dann ist die PES E über dieser unteren Levelmenge strikt pseudokonvex, **s.pcx**.*

Unter den gemachten Voraussetzungen folgt aus Folgerung 4.11, daß jede in dieser Komponente von \mathcal{L}_α enthaltene Komponente einer unteren Levelmengen \mathcal{L}_β , $\beta < \alpha$ konvex ist. Sei nun $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathcal{L}_\alpha$ und $(\mathbf{x} - \mathbf{y})G(\mathbf{y}) > 0$. Da $\mathcal{L}_{E(\mathbf{y})}$ konvex ist, folgt $E(\mathbf{x}) > E(\mathbf{y})$ und damit die Behauptung.

Es geht nun darum zu zeigen, wie sich die Eigenschaft der strikten Pseudokonvexität bis zum Sattelpunkt vom Index 1, der Übergangsstruktur, fortsetzen läßt. Dadurch läßt sich auf den Talcharakter der Umgebung schließen und es wird mit Hilfe des **pcx**-Index möglich, lokal die Frage zu beantworten, ob eine Kurve im Tal oder über einen Rücken verläuft.

Lemma 4.13 *Wenn $\mathcal{C} : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}^n$, $\mathbf{x}(t) = \mathcal{C}(t)$ ein Zweig einer Newtontrajektorie ist, die ein Minimum $\mathcal{C}(a)$ und eine Übergangsstruktur $\mathcal{C}(b)$ miteinander verbindet, dann sind folgende Aussagen äquivalent:*

- \mathcal{C} ist strikt pseudokonvex
- Der pcx -Index ist auf \mathcal{C} größer Null.
- \mathcal{C} wächst streng monoton.

Beweis: Die PES E ist über der Kurve durch $E(t) = E(\mathbf{x}(t))$ gegeben. Mit der Kettenregel folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial t} &= \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \\ &= G(\mathbf{x}) \cdot \dot{\mathbf{x}}. \end{aligned}$$

Da das Minimum $\mathcal{C}(a) = \lim_{t \rightarrow a} \mathbf{x}(t)$ ein Attraktor des durch die Braningleichung (3.7) gegebenen Vektorfeldes \mathcal{N} ist, zeigt die Tangente $\dot{\mathbf{x}} = -AG$ in Richtung des Minimum. Die Kurve $\mathbf{x}(t)$ wird laut Voraussetzung in umgekehrter Richtung durchlaufen, d.h. $\dot{\mathbf{x}} = AG$ für alle $t \in (a, b)$. Folglich gilt für alle $t \in (a, b)$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = GAG = \xi \|G\|^2 > 0$$

und somit folgt aus $t_2 > t_1$, daß $E(t_2) > E(t_1)$. \square

Lemma 4.14 *Sei $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ eine offene Umgebung eines regulären Punktes $\bar{\mathbf{x}}$, die keine stationären Punkte enthält. Weiter sei der pcx -Index für alle $\mathbf{x} \in U_{\bar{\mathbf{x}}}$ verschieden von Null. Dann ist für jedes $\alpha \in \mathbb{R}$ die Einschränkung der Trajektorienabbildung auf den Durchschnitt von \mathcal{E}_α und $U_{\bar{\mathbf{x}}}$, $\mathcal{L} : \mathcal{E}(\alpha) \cap U_{\bar{\mathbf{x}}} \rightarrow S^{n-1}$, ein Diffeomorphismus auf eine offene Teilmenge von S^{n-1} , siehe Abb. 4.7*

Mit anderen Worten: Wenn über einer offenen Teilmenge des Konfigurationsraumes der pcx -Index verschieden von Null ist und diese Teilmenge keine stationären Punkte enthält, so trifft jede Newtontrajektorie jede Equipotentialfläche in dieser Menge höchstens einmal. Das bedeutet, daß der Gradient auf diesem Durchschnitt nie die gleiche Richtung

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

hat. Darüber hinaus gibt es nicht zu allen Richtungen eine Newtontrajektorie in dieser Teilmenge. Zum Beweis des Lemma 4.14 benutzen wir den Satz 3.4 über die Trajektorienabbildung.

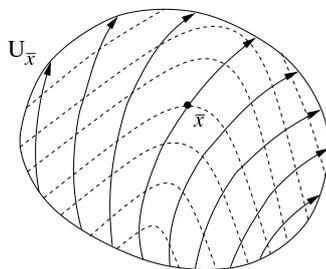


Abbildung 4.7.: konvexe Umgebung eines regulären Punktes $\bar{\mathbf{x}}$ mit Equipotentiallinien (gestrichelt) und dem Feld der Newtontrajektorien. (schematische Darstellung)

Beweis: Wir setzen zunächst $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}}) = \mathcal{E}_\alpha \cap U_{\bar{\mathbf{x}}}$ mit $\alpha = E(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in U_{\bar{\mathbf{x}}}$. Da $\xi(\mathbf{x}) \neq 0$ für alle $\mathbf{x} \in U_{\bar{\mathbf{x}}}$ sind alle Punkte aus $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ regulär. Aus dem Satz 4.12 über den globalen Rand folgt, daß $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})$ für alle α offen ist, da $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ keine stationären Punkte enthalten soll. Das Vektorfeld der Newtontrajektorien \mathcal{N} trifft $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})$ transversal. Der Kern von $d\mathbf{l}(\mathbf{x})$ wird nach Satz 3.4 von der Tangente an die Newtontrajektorie $\mathcal{T}_{\mathbf{l}(\mathbf{x})}$ durch \mathbf{x} aufgespannt und liegt laut Voraussetzung für kein $\mathbf{x} \in U_{\bar{\mathbf{x}}}$ im Tangentialraum $T_{\mathbf{x}}\mathcal{E}_\alpha$ an die Equipotentialfläche \mathcal{E}_α durch \mathbf{x} . Folglich ist der Rang der Jacobimatrix der auf $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})$ beschränkten Trajektorienabbildung $\mathbf{l}|_{\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})}$ maximal, $\text{rang } d\mathbf{l}|_{\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})}(\mathbf{x}) = n - 1$ und die Nullzahl gleich Null, $\dim \text{Ker } d\mathbf{l}|_{\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})}(\mathbf{x}) = 0$. Mit dem Satz über die Umkehrfunktion folgt, daß die Einschränkung von \mathbf{l} auf $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})$ ein Diffeomorphismus ist und somit $\mathbf{l}(\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})) \subset S^{n-1}$ offen ist. \square

Die offene Menge $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}}) = \mathcal{E}_\alpha \cap U_{\bar{\mathbf{x}}}$ muß nicht zusammenhängend sein. Das Lemma 4.14 ist eine Ergänzung zum Lemma 4.9. Die Beweisführung erfolgt in analoger Weise, siehe [28], und beruht darauf, daß Punkte, in den $\xi(\mathbf{x}) \neq 0$ gilt, reguläre Punkte der PES sind. Ziel ist es, die Aussage von Theorem 1 auf Umgebungen aus dem Lemma 4.14 zu übertragen. Das ist dann möglich, wenn sich die $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})$ als Teil einer kompakten Menge betrachten lassen, die diffeomorph zu S^{n-1} und konvex ist. Mit anderen Worten, wenn sich eine PES \tilde{E} angeben läßt, die auf $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ mit E überstimmt und deren $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{\mathbf{x}}})$ Teilmengen von

Equipotentialflächen ist, welche die Voraussetzung von Theorem 1 erfüllen. Es muß folglich sichergestellt sein, daß sich die $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ in der Nähe eines Minimums befindet und die Equipotentialflächen in allen Richtungen positiv gekrümmt sind. Falls $\text{ind}(\mathbf{x}) = 0$ ist diese Bedingung trivialerweise erfüllt. Für $\text{ind}(\mathbf{x}) = 1$ ist die Anzahl der negativen Eigenwerte von A gleich $n-1$. Das heißt, aus $\mathbf{u}_i^T H \mathbf{u}_i = \lambda \mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_i < 0$ folgt $\mathbf{u}_i^T A \mathbf{u}_i = \mu \mathbf{u}_i^T \mathbf{u}_i > 0$ und umgekehrt. Da nach dem Trägheitssatz die Anzahl der positiven und negativen Teilräume einer Matrix bzw. eines linearen Operators konstant sind, folgt aus $G^T A G = \xi \|G\|^2 > 0$, $G^T H G < 0$ und somit $\mathbf{v}^T H \mathbf{v} > 0$ für alle \mathbf{v} aus dem Tangentialraum an die Equipotentialfläche, der senkrecht auf G steht. Somit ergibt sich folgende Aussage:

Theorem 2 $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ sei eine offene und konvexe Umgebung eines regulären Punktes $\bar{\mathbf{x}}$, die keine stationären Punkte enthält. Für alle $\mathbf{x} \in U_{\bar{\mathbf{x}}}$ sei der pcx -Index größer Null und $\text{ind}(\mathbf{x}) \leq 1$. Dann ist die PES E über $U_{\bar{\mathbf{x}}}$ strikt pseudokonvex.

In der Umgebung eines Minimum markiert die Pseudokonvexitätsgrenze das Ende der Pseudokonvexität und in diesem Sinne die Grenze des Talcharakters. Die Bezeichnungen Pseudokonvexitätsindex und Pseudokonvexitätsgrenze sind also sinnvoll.

Pseudokonvexität und Talstruktur Eine Verschärfung der Aussage von Lemma 4.13 in Richtung strenger Konvexität ist nicht möglich. Eine glatte Kurve, die ein Minimum und einen Sattelpunkt vom Index Eins miteinander verbindet, hat immer mindestens einen Wendepunkt, in dem der Gradient ein lokales Extremum erreicht. Eine solche Kurve kann nicht konvex sein. Die Pseudokonvexität gewährleistet, daß die Kurve vom Minimum zum Sattelpunkt streng monoton wächst. Der mit dem Wendepunkt verbundene Indexwechsel ist für die Frage, ob es ein Tal gibt, nicht entscheidend. Der Pseudokonvexitätsindex indiziert nur die Indexwechsel, die senkrecht zum Gradient stattfinden.

Offensichtlich ist die Pseudokonvexität einer Kurve kein hinreichendes Kriterium für ein Tal. Jede *steepest descent* Kurve ist pseudokonvex, kann aber über einen Rücken verlaufen. Andererseits ist die Bedingung, daß über irgendeiner glatten Kurve der pcx -Index größer Null ist, kein hinreichendes Kriterium für die Pseudokonvexität der Kurve. Jede glatte Kurve $C : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}^n$, die ein Minimum $C(a)$ und einen Sattelpunkt vom Index 1 $C(b)$ miteinander verbindet, ist strikt pseudokonvex genau dann, wenn sie streng

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

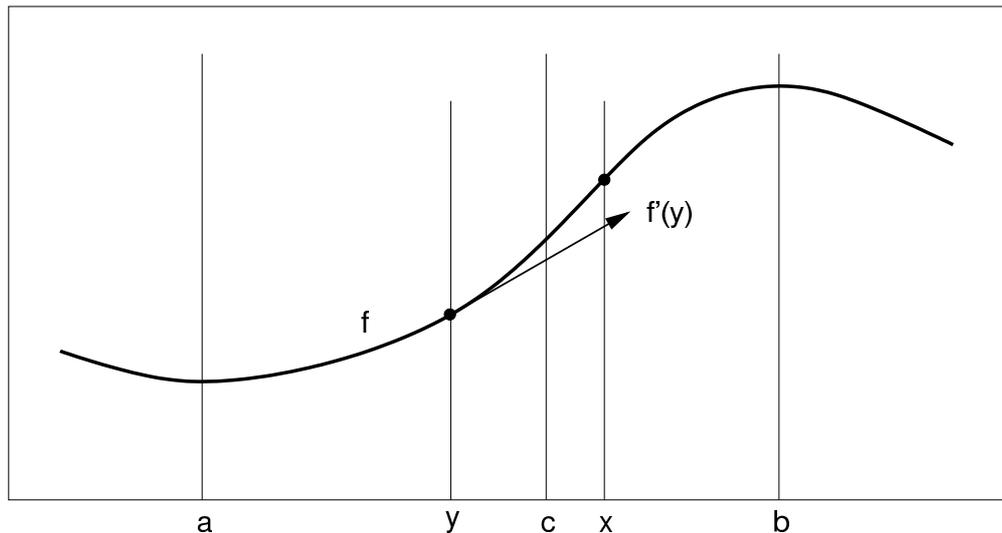


Abbildung 4.8.: Die Kurve ist zwischen a und b pseudokonvex. Konvex ist f zwischen a und c , jedoch nicht zwischen c und b

monoton wachsend ist. Auf Grundlage der Theoreme 1 und 2 lässt sich mit Hilfe des Pseudokonvexitätsindex eine allgemeine Charakterisierung für ein Tal finden.

Definition 4.15 *Zwischen einem Minimum $C(a)$ und einem Sattelpunkt $C(b)$ verläuft Tal, wenn es eine glatte Kurve, eine **Talkurve** gibt, die $C(a)$ und $C(b)$ miteinander verbindet, auf der $\xi > 0$ gilt und über der die Energie streng monoton wachsend ist.*

Aus Lemma 4.13 folgt:

Theorem 3 *Verbindet der Zweig einer Newtontrajektorie ein Minimum und einen Sattelpunkt vom Index 1, so ist sie Talkurve genau dann, wenn der pcx -Index über diesem Zweig größer Null ist.*

Um sicherzustellen, daß Newtontrajektorien nicht über Rückengebiete verlaufen, ist es ausreichend zu wissen, daß die Energie über ihnen streng monoton wächst. Umgekehrt tritt die von einem Minimum verfolgte Newtontrajektorie in ihrem ersten Umkehrpunkt in ein Rückengebiet ein. Umkehrpunkt-freie Zweige von Newtontrajektorien verbinden Minimum und Sattelpunkt immer durch ein Talgebiet.

Das es kein Verfahren gibt, das immer einen "Talgrundweg" zwischen Minimum und Sattelpunkt findet, liegt daran, daß es nicht immer einen "Talgrund" gibt. Die Ursache liegt

in der Vielgestaltigkeit von PES. Die hier angegebene Definition umfaßt die allgemeine Vorstellung von Tal oder talartigen Gebieten. Daß es eine Kurve gibt, die die Bedingungen für eine Talkurve erfüllt, bedeutet nicht immer, daß es auch eine Newtontrajektorie gibt, die Talkurve ist. Die Untersuchung hierzu deutet darauf hin, daß die Definition noch zu grob ist. Wir werden in der Diskussion näher auf diese Frage eingehen.

4.2. Newtonkanäle

Nach dem Lemma 3.3 liegt jeder stationäre Punkt auf allen Newtontrajektorien. Zwei im Sinne von Newtontrajektorien benachbarte stationäre Punkte werden durch einen regulären Zweig einer Newtontrajektorie miteinander verbunden. Betrachten wir nun die Zweige, die von einem stationären Punkt \bar{x} ausgehen. Das Interesse gilt hier der Frage, welche Zweige den Punkt \bar{x} mit anderen stationären Punkten verbinden. Jedem von \bar{x} ausgehendem Zweig entspricht eine Richtung $r \in S^{n-1}$. Deshalb läßt sich für ein festgehaltenes \bar{x} die Betrachtung auf S^{n-1} verlegen, indem die Richtungen mit den zugehörigen Zweigen mittels der Trajektorienabbildung $\mathbf{r} = G/||G||$ identifiziert werden. Setzt man \bar{x} als Anfangspunkt jedes Zweiges, so kann jedem Punkt auf S^{n-1} , sprich jeder Suchrichtung eindeutig der Endpunkt des jeweiligen Zweiges zugeordnet werden. Wie bereits angeführt, hat jeder Zweig drei mögliche Arten von Endpunkten: einen stationären Punkt, dessen Index sich um eine ungerade Zahl vom Index des Ausgangspunktes unterscheidet, einen VRI Punkt oder einen Randpunkt des Konfigurationsraumes. Da der Umfang der VRI Punkte eine bis zu $(n-2)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit erreicht, erreicht der Umfang der von \bar{x} ausgehenden singulären Zweige eine bis zu 1-kodimensionale Untermannigfaltigkeit auf S^{n-1} .

Diese Untermannigfaltigkeit zerlegt S^{n-1} in ein disjunktes System offener Mengen, wobei alle Richtungen einer solchen offenen Menge \bar{x} mit dem selben stationären Punkt \bar{y} verbinden bzw. alle zum Rand von \mathcal{K} führen. Der Rand dieser Mengen in S^{n-1} enthält ausschließlich singuläre Richtungen. Es gibt also ein ganzes Bündel von regulären Newtontrajektorien, die \bar{x} und \bar{y} miteinander verbinden.

Definition 4.16 *Reguläre Zweige von verschiedenen Newtontrajektorien heißen äquiva-*

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

lent, wenn sie durch eine stetige Variation der zugehörigen Suchrichtung ineinander überführt werden können, ohne daß dabei singuläre Zweige auftreten. Die zugehörige Äquivalenzklasse heißt **Newtonkanal**.

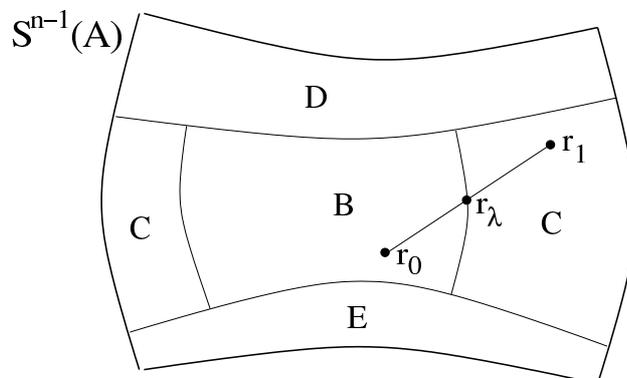


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung von Newtonkanälen auf S^{n-1} um einen stationären Punkt A. Die Darstellung ist wie eine Weltkarte aufgeschnitten. B bis E bezeichnen die Gebiete der Suchrichtungen die zu einem Newtonkanal gehören. Jeder Newtonkanal führt zu einem stationären Punkt (B, C, D oder E)., Falls A ein Minimum ist, so werden B bis E in der Regel Sattelpunkte 1.Ordnung sein.

Die verschiedenen, von einem stationären Punkt ausgehenden Newtonkanäle werden durch *Wände* aus singulären Zweigen voneinander getrennt. Diese Wände sind *dünn*. Setzt man das Volumen von S^{n-1} gleich 1, so beträgt das Volumen der Teilmengen regulärer Suchrichtungen insgesamt 1, während das Volumen der Teilmengen singulärer Richtungen 0 beträgt. Da die Wände zwischen den Kanälen im Abschluß des jeweiligen Kanals liegen, liegt auch der stationäre Punkt, zu dem der Kanal führt, auf der entsprechenden Zusammenhangskomponente einer jeden singulären Newtontrajektorie, die zu dieser Trennwand gehört. Interpretiert man die Newtonkanäle als Approximation von Reaktionskanälen, so ergibt sich z.B. folgendes Bild: Es gibt zwei Reaktionen $A \longrightarrow P_1$ über die Übergangsstruktur B und $A \longrightarrow P_2$ über die Übergangsstruktur C, die von ein und demselben Reaktantensystem A zu den Produktsystemen P_1 und P_2 führen. Zu jeder Reaktion gehört ein Reaktionskanal, der durch eine dünne Wand von dem anderen getrennt ist. Die Wege, die in dieser Wand verlaufen, führen über eine Verzweigung zu beiden Übergangsstrukturen.

Für unspezifizierte Elemente dieser Wand läßt sich leicht eine Methode angeben, um sie zu bestimmen. Führt die reguläre Newtontrajektorie zur Richtung r_0 vom stationären Punkt A zum stationären Punkt B und eine weitere reguläre Trajektorie zur Richtung r_1 von A zu C, so gibt es eine Zahl $\lambda \in (0, 1)$, so daß $r_\lambda = R_\lambda / \|R_\lambda\|$ zu einer singulären Newtontrajektorie gehört, wobei $R_\lambda = \lambda r_0 + (1 - \lambda)r_1$ eine konvexe Kombination aus r_0 und r_1 ist, siehe Abbildung 4.9. Mittels einer Intervallschachtelung läßt sich die singuläre Richtung r_λ bestimmen. Allerdings zeigt die Erfahrung, daß die Verfolgung von Newtontrajektorien in der *Nähe* von VRI Punkten numerisch schwierig ist, schwieriger als die Verfolgung von singulären Newtontrajektorien selbst.

Da durch jeden Punkt einer PES eine Newtontrajektorie verläuft, läßt sich jede PES vollständig in Newtonkanäle zerlegen, die durch dünne Wände aus singulären Zweigen von Newtontrajektorien getrennt sind. Dabei können allerdings auch Kanäle auftreten, die keinerlei stationäre Punkte miteinander verbinden, wie es in Abbildung 3.12 der Fall ist. Das Kanalsystem muß nicht einfach zusammenhängend sein. Alle in [45] für Formaldehyd aufgeführten stationären Punkte sind zusammenhängend. Sie wurden ermittelt, in dem von jedem neu gefundenen stationären Punkt aus Zweige in alle zwölf Koordinatenrichtungen verfolgt wurden.

Eine PES läßt sich folglich als Graph darstellen [56]. Die Ecken sind die stationären Punkte, die Kanten die Newtonkanäle. Durch die induzierte Tangente ist für jeden Newtonkanal eine Richtung gegeben. Jeder Kante läßt sich ein Gewicht zuordnen, das der Breite des Newtonkanals entspricht. Das Gewicht ist durch das Maß der Menge der Richtungen aus S^{n-1} gegeben, deren zugehörige Newtontrajektorien Zweige in diesem Newtonkanal sind². Auf diese Weise läßt sich sinnvoll davon reden, daß ein Gebiet auf der PES von vielen oder wenigen Newtontrajektorien durchzogen ist. Dies ist nicht trivial, da durch *jeden* Punkt eine Newtontrajektorie verläuft. Nach Lemma 4.14 ist die Trajektorienabbildung \mathbf{r} ein Diffeomorphismus einer offenen Teilmenge einer Equipotentialfläche $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{x}})$ in S^{n-1} , falls der pcx -Index auf dieser Teilmenge verschieden von Null ist. Ist das Volumen des Bildes von

²Der Fall des geschlossenen Kanals, der keine stationären Punkte enthält, muß gesondert betrachtet werden.

Entweder man läßt diese Kanäle weg (sie sind für die Reaktionstheorie nicht von Bedeutung), oder man läßt Graphen zu, die Kanten enthalten, die mit keiner Ecke indizieren

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

$\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{x}})$ klein, so treffen weniger Newtontrajektorien $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{x}})$. Ist das Volumen des Bildes von $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{x}})$ hingegen groß, so treffen mehr Newtontrajektorien $\mathcal{E}_\alpha(U_{\bar{x}})$. In Abbildung 3.1 ist der Abstand der Suchrichtungen von einer Trajektorie zur nächsten immer gleich. Es ist zu erkennen, daß sich die Trajektorien in den Tälern und auf den Rücken konzentrieren. Es gilt offensichtlich, daß um so mehr Newtontrajektorien einen bestimmten Bereich einer Equipotentialfläche treffen, je stärker dieser Bereich gekrümmt ist. Praktisch bedeutet das, daß Trajektorien, die durch Täler und über Rücken verlaufen, leichter gefunden werden können, als solche, die durch Gebiete mit wenig gekrümmten Equipotentialflächen verlaufen.

Aus dem Indexsatz 3.8 folgt, daß es in einem Newtongraphen keinen Kreis mit ungerader Kantenzahl geben kann. Ferner haben Newtongraphen keine Schlingen, also Kanten, die eine Ecke mit sich selbst verbinden. Newtongraphen müssen nicht zusammenhängend sein.

Beispiel Müller-Brown-Potential Auf der zweidimensionalen PES nach Müller und Brown ist eine vollständige Untersuchung mittels Newtontrajektorien möglich. Dazu werden die Newtontrajektorien zu allen Suchrichtungen aus dem Intervall $[0, 180^\circ)$, $\mathcal{K} = [-1.6, 1.1] \times [-0.4, 2.3]$ betrachtet. Vier der Newtontrajektorien enthalten singuläre Punkte (siehe Abb.4.10 und Tab.4.1).

Punkt	Richtung	x	y
VRI 1	66.805°	-0.75002	0.22586
VRI 2	61.96°	-0.98072	-0.04753
VRI 3	30.39°	0.37250	1.26315
VRI 4	37.67°	0.54859	0.45930

Tabelle 4.1.: Die Valley-Ridge-Inflection-Punkte auf dem Müller-Brown-Potential. Die Suchrichtung der zugehörigen Newtontrajektorien und die Koordinaten

Die anderen Newtontrajektorien zerfallen in vier topologisch äquivalente Klassen³, von denen je ein Repräsentant in Abbildung 4.11 dargestellt ist. Die Klasse 1 ist offenbar für die Suche von stationären Punkten am geeignetesten, da sie als einzige mit einer zusam-

³D.h. es gibt für je zwei Kurven einen Diffeomorphismus, der beide Kurven differenzierbar ineinander überführt.

menhängenden Komponente alle stationären Punkte verbindet. Diese Klasse hat einen Anteil von 143.6° bezogen auf 180° . In der Abbildung 4.12 ist die qualitative Entwicklung der Newtontrajektorien in Abhängigkeit von der Suchrichtung angegeben. Bereiche von regulären Newtontrajektorien, die zueinander topologisch äquivalent sind, werden von Newtontrajektorien mit einer Singularität begrenzt (vgl. Tab.4.2). Somit sind alle auf \mathcal{K} vorhandenen VRI-Punkte erfasst.

τ_i	Intervall (r_{min}, r_{max})	Weite Δr	$\Delta r / 360^\circ$
1	$(66.805^\circ, 30.39^\circ)$	143.6°	0.399
2	$(30.39^\circ, 37.67^\circ)$	7.3°	0.020
3	$(37.67^\circ, 61.96^\circ)$	24.3°	0.068
4	$(61.96^\circ, 66.805^\circ)$	4.8°	0.013

Tabelle 4.2.: Intervalle, Weiten sowie deren Anteile an 360° der Klassen regulärer Newtontrajektorien τ auf dem Müller-Brown-Potential wie in Abb.4.11. (vgl. auch Abb.4.10 und 4.12)

In der Praxis läßt sich jedoch eine Newtontrajektorie nur entlang ihrer Zweige verfolgen. So kann man von Minimum M1 in jegliche Richtung ($r \in [-180^\circ, 180^\circ]$ bzw. $r \in [0^\circ, 360^\circ]$) starten und Zweige von Newtontrajektorien verfolgen (Abb.4.13). Die singulären Zweige begrenzen die Newtonkanäle, also die Klassen regulärer Zweige, die je zwei stationäre Punkte miteinander verbinden. Die Newtonkanäle sind in Abbildung 4.13 mit K1 bis K8 bezeichnen, wobei die Kanäle K7 und K8 von einem Minimum zum Rand von \mathcal{K} führen. Die Weite der einzelnen Newtonkanäle kann ermittelt werden, in dem man die Weiten der Klassen regulärer Newtontrajektorien (Tab.4.2), die einen zum entsprechenden Kanal gehörigen Zweig haben, addiert. Die Summe der Weite aller von einem stationären Punkt ausgehenden Kanäle ist 1 (360°). Die Newtonkanäle des Müller-Brown-Potentials sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Auf den Abbildungen 4.13 und 4.14 ist zu sehen, daß das Müller-Brown-Potential bezüglich der Newtontrajektorien in einen Innen- und einen Außenbereich zerfällt und letzterer wiederum in zwei Teile. Der Innenbereich ist mittels regulären Newtontrajektorien nur über die Minima M1 und M3 zu erreichen. Vom Minimum M2 führen die Newtonkanäle

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

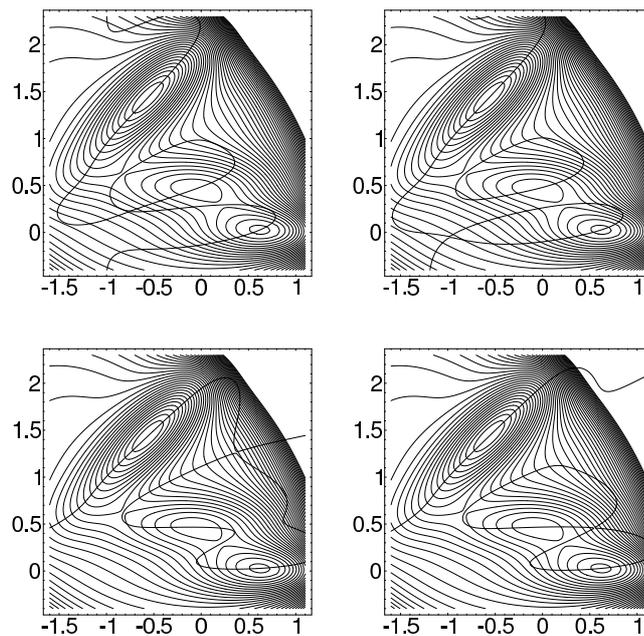


Abbildung 4.10.: Die vier Newtontrajektorien mit Singularitäten. Die zugehörigen Suchrichtungen lauten: 66.805° , 61.96° , 30.39° , 37.67° (von links oben nach rechts unten)

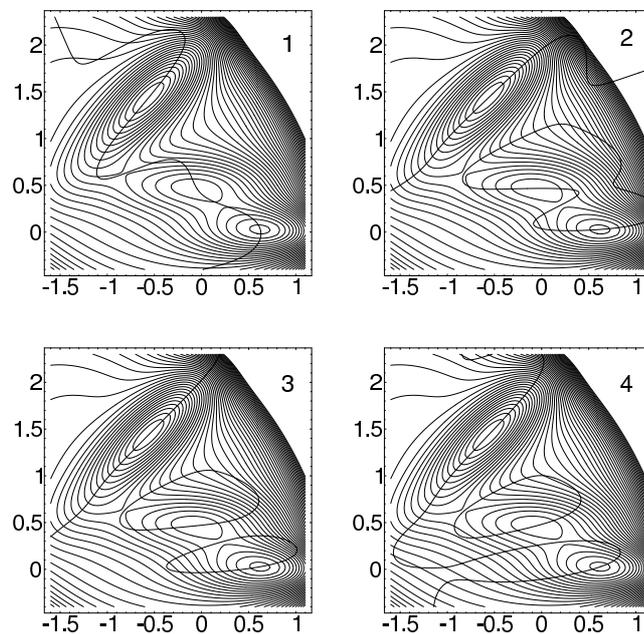


Abbildung 4.11.: Repräsentanten der vier Klassen regulärer Newtontrajektorien. Die Intervalle und Weiten sind in Tabelle 4.2 angegeben.

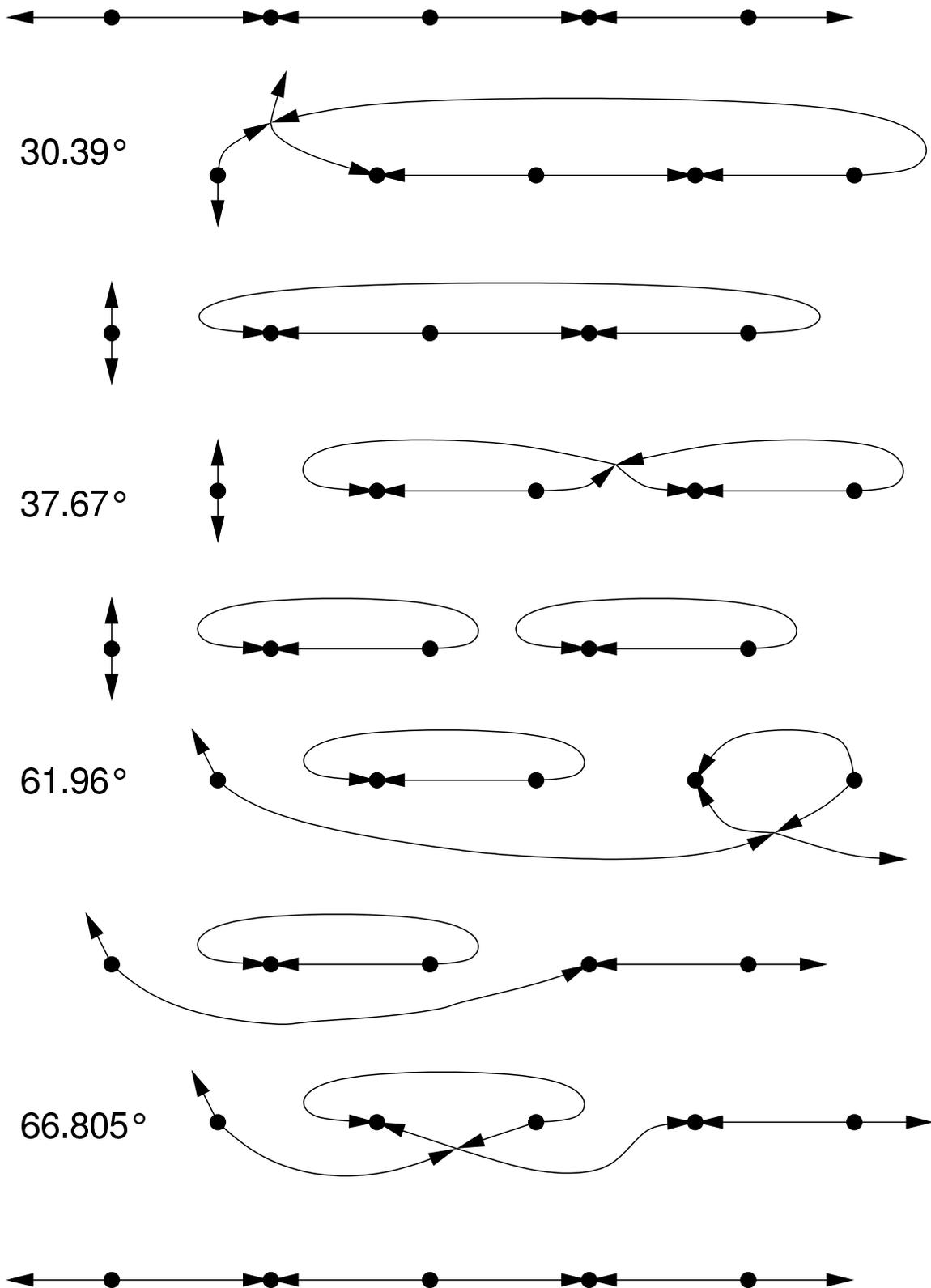


Abbildung 4.12.: Schema der regulären und singulären Newtontrajektorien auf dem Müller-Brown-Potential. Von oben nach unten sind abwechselnd die Klassen regulärer und die dazwischenliegenden singulären Newtontrajektorien dargestellt.

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

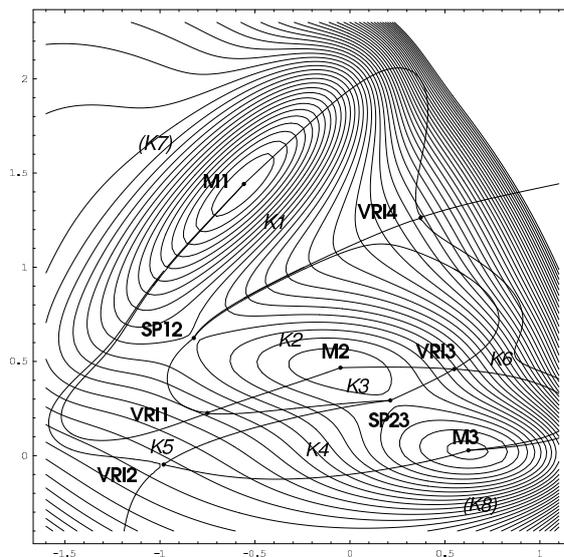


Abbildung 4.13.: Die singulären Zweige von Newtontrajektorien auf dem Müller-Brown-Potential

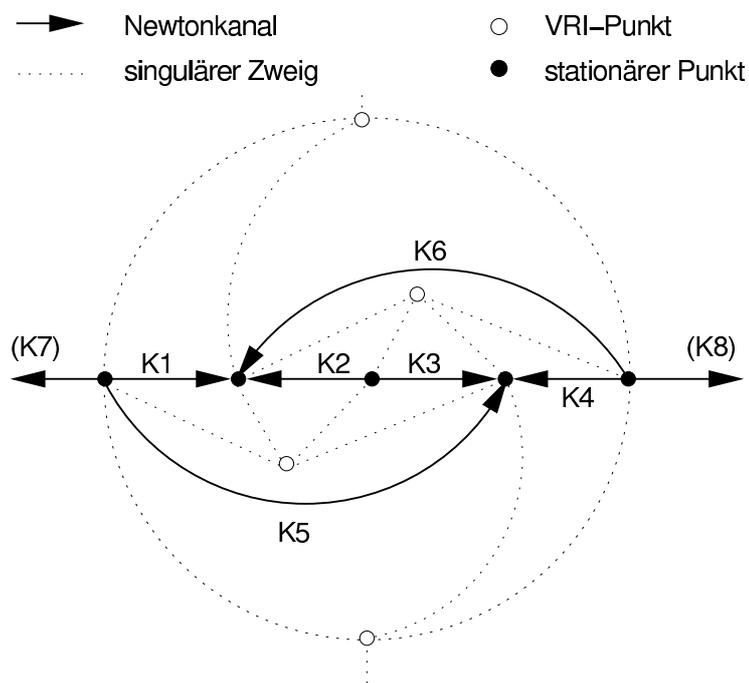
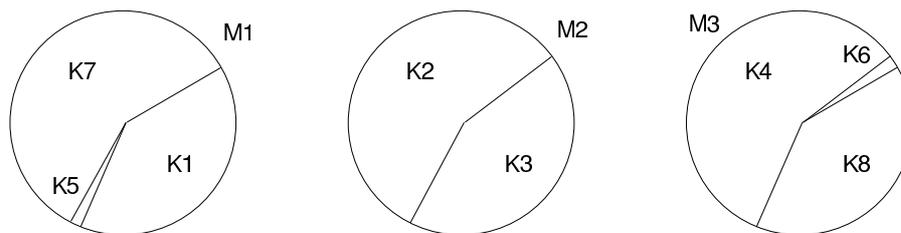


Abbildung 4.14.: Graph der Newtonkanäle mit schematischen singulären Newtontrajektorien auf dem Müller-Brown-Potential



	Minimum	Zusammensetzung	Bereich	Weite
K1	M1	τ_1	$(-113.195^\circ, 30.39^\circ)$	0.399
K5	M1	τ_4	$(-118.04^\circ, -113.195^\circ)$	0.013
K7	M1	$\tau_1 + 2\tau_2 + 2\tau_3 + \tau_4$	$(30.39^\circ, 241.96^\circ)$	0.588
K2	M2	$\tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + 2\tau_4$	$(37.67^\circ, 241.96^\circ)$	0.567
K3	M2	$\tau_1 + \tau_2$	$(-118.04^\circ, 37.67^\circ)$	0.434
K4	M3	$\tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + \tau_4$	$(37.67^\circ, 246.805^\circ)$	0.581
K6	M3	τ_2	$(30.39^\circ, 37.67^\circ)$	0.02
K8	M3	$\tau_1 + \tau_4$	$(-113.195^\circ, 30.39^\circ)$	0.399

Tabelle 4.3.: Die Newtonkanäle auf dem Müller-Brown-Potential. Die Zusammensetzung bezieht sich auf Tabelle 4.2, die Bereichsangaben sind von den Minima aus betrachtet

ausschließlich zu den Sattelpunkten S12 und S23. Von den Minima M1 und M3 führt jeweils ein Hauptkanal (K1 mit 39,9% aller Zweige bzw. K4 mit 56,8% aller Zweige) in Richtung von M2, während ein Nebenkanal (K5 mit 1,3% bzw. K6 mit 2%) das zentrale Minimum M2 "überspringt".

Weitere Beispiele Betrachten wir die MP2/6-31G** PES von Wasser, siehe Abbildungen 4.15 links⁴ und 3.8 links. Auf dieser PES entspricht A dem globalen Minimum H₂O, B der Dissoziation O + H₂, C der Dissoziation O + H + H, D dem linearen Sattelpunkt H – O – H und E bzw. E' den Dissoziationen OH_α + H_β bzw. OH_β + H_α. Zu den regulären Trajektorien A → D, A → E und A → E' gehören Newtonkanäle, die, den bisherigen Überlegungen folgend, auf der Darstellung auf S²(H₂O) (d.i. S²(A)) durch singuläre Richtungen getrennt sein müssen. Die singulären Richtungen, die die Kanäle zu E und E'

⁴Das Bild entstammt dem Rohmaterial von Ref.[25]

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

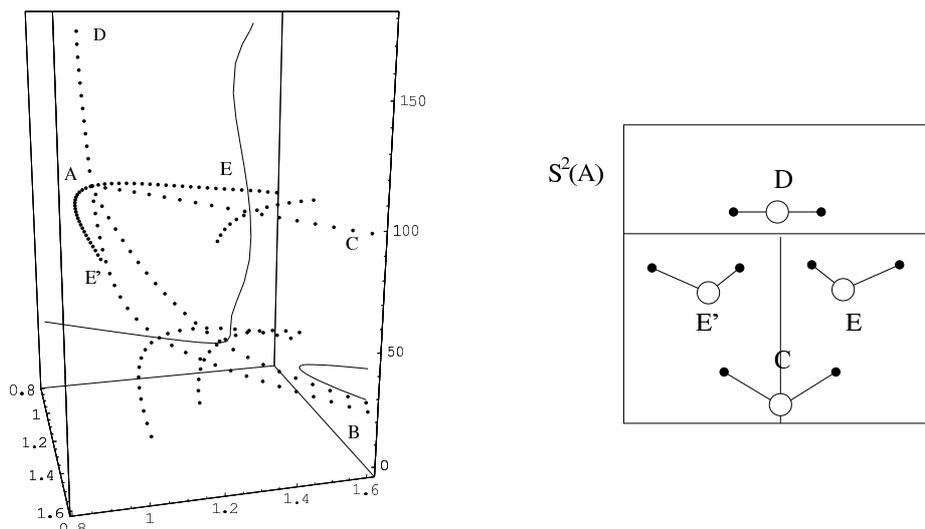


Abbildung 4.15.: Links: einige Newtontrajektorien im Konfigurationsraum einer PES von Wasser. Rechts: Ausschnitt von $S^2(A)$ mit den Konfigurationen, zu denen die jeweiligen Newtonkanäle bzw. -trajektorien führen.

trennen, sind die symmetrischen Suchrichtungen ($r(\text{OH}_\alpha) = r(\text{OH}_\beta)$), zu denen die in [25] berichtete symmetrische Mannigfaltigkeit von VRI-Punkten gehört. Sie ist in Abbildung 3.8 links mit VRI1 bezeichnet. Es muß jedoch auch eine Wand zwischen den Kanälen D und E bzw. D und E' geben, siehe Abbildung 4.15 rechts. Zu dieser Wand gehört eine zweite 1-dimensionale VRI Mannigfaltigkeit, die die Symmetrieebene grob geschätzt bei $r(\text{OH}_\alpha) = r(\text{OH}_\beta) \approx 1.2\text{\AA}$ und $\alpha(\text{HOH}) \approx 140^\circ$ treffen müßte.

Da die Entwicklung eines zuverlässigen Verfahrens zur Detektion unsymmetrischer VRI-Punkte noch aussteht, verwenden wir zum Nachweis einer solchen Mannigfaltigkeit eine Schar von Newtontrajektorien zu verschiedenen Richtungen, die vom globalen Minimum A aus verfolgt werden, siehe Abbildung 4.16. Der Teil der Trajektorien, der zum linearen Sattelpunkt D verläuft, gehört zum Newtonkanal $A \rightarrow D$, die Trajektorien, die zur Dissoziation $\text{OH} + \text{H}$ verlaufen zum Kanal $A \rightarrow E$ (bzw. E'). Die Kurve, auf der die Wegpunkte markiert sind, springt aus dem zum Kanal $A \rightarrow E$ gehörigen Zweig auf einen anderen Zweig derselben Newtontrajektorie, der zu einem Kanal gehört, der von einer nicht bezeichneten Struktur zu D führt. Das Springen der Kurve resultiert aus numerischen Schwierigkeiten der Verfolgung von Newtontrajektorien in der Nähe außerordentlicher Singularitäten. Der Kreis markiert die ungefähre Lage des VRI Punktes. In ihm verzweigt

sich eine Newtontrajektorie, von der ein Zweig zu D und ein anderer zu E führt.

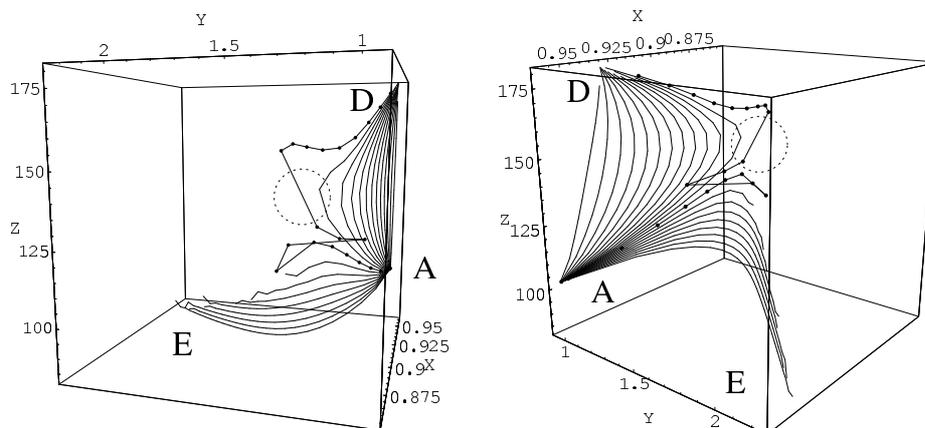


Abbildung 4.16.: Eine Schar von Newtontrajektorien, die vom globalen Minimum (A) der MP2/6-31G** PES von Wasser aus verfolgt wurde. Sie spaltet sich auf in Trajektorien zur Dissoziation OH + H (E) und zum linearen Sattelpunkt H – O – H (D).

Diese Schar bestätigt die Annahme einer unsymmetrischen VRI-Mannigfaltigkeit. Sie gehört zu den singulären Richtungen, die die Newtonkanäle zu D und zu E und E' trennt. Diese Richtungen sind in Abb 4.15 rechts als Horizontale dargestellt. Die Abbildung ist schematisch und beschreibt die Verhältnisse in diesem Bereich qualitativ. Das Ergebnis geht über die Einsichten aus Ref. [25] hinaus. (Doch ist die Untersuchung der MP2/6-31G** PES von Wasser mittels Newtontrajektorien damit noch nicht abgeschlossen.)

Ein weiteres Beispiel zeigt einen 2D Ausschnitt aus S^5 vom globalen Minimum von Formaldehyd (Abbildung 4.17). Es wurden die Newtontrajektorien verfolgt, die zu den Änderungen der Winkel $\angle(\text{HCO})$ und des Diederwinkels gehören und die erreichten stationären Punkte (deren Bezeichnung aus [45] übernommen wurden) in das Diagramm in Abhängigkeit von der Suchrichtung eingetragen. Die ψ -Achse gibt den Anteil des Diederwinkels an der Suchrichtung an, die φ -Achse das Verhältnis von $\angle(\text{H}_\alpha\text{CO})$ zu $\angle(\text{H}_\beta\text{CO})$. Für die Anteile an der Suchrichtung gilt: $\angle(\text{HCOH}) = \sin(\psi)$, $\angle(\text{H}_\alpha\text{CO}) = \cos(\psi) \cos(\varphi)$ und $\angle(\text{H}_\beta\text{CO}) = \cos(\psi) \sin(\varphi)$. Auf der φ -Achse ist der Anteil des Diederwinkels Null, d.h. die C_2 Symmetrie wird gewahrt, während bei $\varphi = 1.25\pi$, hier liegt im Bild die ψ -Achse, die Suchrichtung (also die Richtung des Gradienten entlang der Trajektorie) die Winkel-

4. Darstellung von Potentialflächen durch Newtontrajektorien

symmetrie C_2 bewahrt. Der Verlauf der Trajektorie für $(\varphi, \psi) = (1.25\pi, 0)$ ist auf den

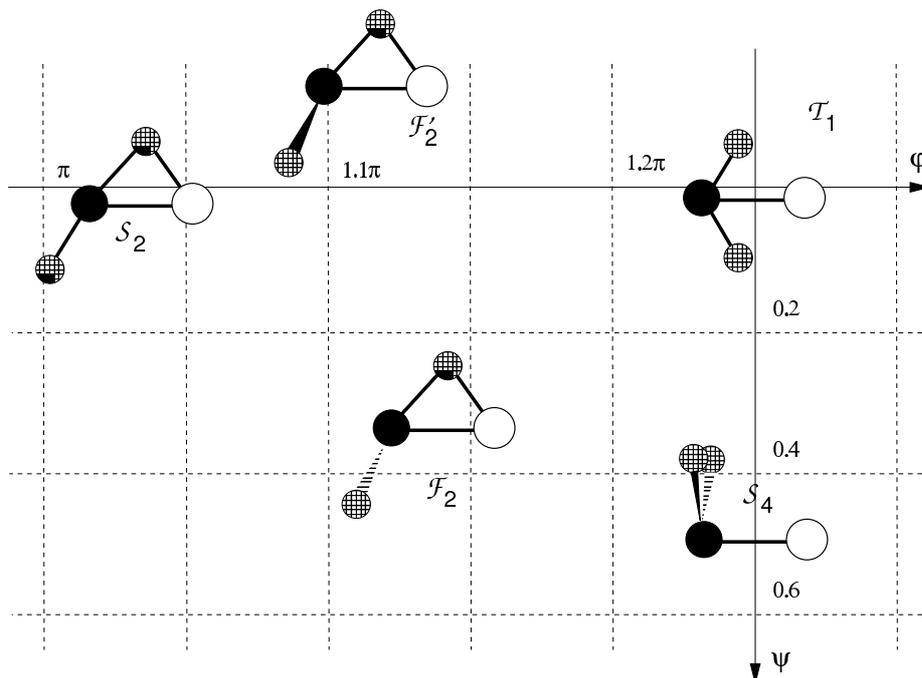


Abbildung 4.17.: Ausschnitt eines Newtonkanals auf H_2CO aus Sicht des globalen Minimums.

Zu sehen sind die stationären Punkte, die erreicht werden, wenn Newtontrajektorien entlang der im Koordinatensystem angegebenen Suchrichtungen r verfolgt werden. Dabei gilt $r = (0, 0, 0, \cos(\psi) \cos(\varphi), \cos(\psi) \sin(\varphi), \sin(\psi))$.

Seiten 41ff. bereits ausführlich beschrieben worden. Nur die zu dieser Suchrichtung gehörige Newtontrajektorie führt zu diesem stationären Punkt vom Index 3 T_1 . Der Bereich $\varphi < 1.25\pi$ und $\psi > 0$ ist Teil des Newtonkanals, der vom globalen Minimum zum Sattelpunkt vom Index 1 F_2 führt. Für $\psi < 0$ erhält man den Kanal, der zum Optoisomer von F_2 führt. Jede Newtontrajektorie, die zu einer Suchrichtung aus diesem 2D-Bereich mit $\psi > 0$ gehört, führt zu F_2 . Die zu diesem Kanal gehörigen Trajektorien haben keine Singularitäten. Trajektorien, die zu Suchrichtungen aus dem 1D-Bereich $\psi = 0$ und $\varphi < 1.25\pi$ gehören, führen zu dem Sattelpunkt vom Index 2 S_2 . Alle diese Trajektorien enthalten einen VRI-Punkt, von dem Zweige abgehen, die die C_2 Symmetrie zur C_1 Symmetrie brechen und zu F_2 bzw. F'_2 führen.

Anmerkung Die mathematische Theorie formuliert das, was sie zu beweisen vermag. Es gibt zwei Sätze, die bei der Anwendung sehr allgemein scheinen. Zum einen die Behauptung, daß der Indexwechsel bei durch reguläre Zweige verbundenen stationären Punkten ungerade ist. Bis jetzt ist dem Autor kein Beispiel bekannt, in dem ein regulärer Zweig – also ein Zweig ohne VRI-Punkte – etwa ein Minimum und einen Sattelpunkt vom Index 3 verbindet. Der andere Satz sagt, daß die singulären Punkte "höchstens" eine Mannigfaltigkeit der Dimension $n - 2$ bilden. Nur bei niederdimensionalen Fällen bis $n = 4$ gilt "genau" (oder es gibt keine Singularitäten). Eine Präzisierung beider Aussagen ist für deren Anwendung in Potentialflächenanalyse durch Newtonkanäle wünschenswert.

5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien

RGF

5.1. Rechnen auf Mannigfaltigkeiten [33]

Die Berechnungen auf Potentialflächen erfolgen oft in inneren Koordinaten. Dabei werden die Translation und Rotation des Gesamtsystems nicht beachtet. Für die Transformation von kartesischen in innere Koordinaten betrachten wir zwei reelle Vektorräume X als Konfigurationsraum in inneren Koordinaten und \bar{X} als Konfigurationsraum in kartesischen Koordinaten, mit $\dim X = 3N - 6$ und $\dim \bar{X} = 3N$, wobei N die Anzahl der Atome des chemischen Systems ist. Seien e_i Basisvektoren von X , so läßt sich jedes $\mathbf{x} \in X$ eindeutig durch die Basisvektoren darstellen

$$\mathbf{x} = x^i e_i.^1$$

Es existieren Zahlen $b_i^{\bar{k}}$, so daß sich die Basisvektoren von X durch eine Orthonormalbasis $\bar{e}_{\bar{k}}$ von \bar{X} darstellen lassen, wobei überstrichene Indizes von 1 bis $3N$ laufen, nicht überstrichene von 1 bis $3N - 6$,

$$e_i = b_i^{\bar{k}} \bar{e}_{\bar{k}}. \quad (5.1)$$

Ein Vektor \mathbf{x} aus X hat damit die Darstellung

$$\mathbf{x} = x^i e_i = x^i b_i^{\bar{k}} \bar{e}_{\bar{k}} = \bar{x}^{\bar{k}} \bar{e}_{\bar{k}},$$

¹Wir verwenden die in der Differentialgeometrie übliche Summenkonvention nach A. Einstein. Tritt in einem Ausdruck derselbe Index einmal als oberer und einmal als unterer Index auf, so wird über ihn summiert.

mit

$$\bar{x}^{\bar{k}} = x^i b_i^{\bar{k}}. \quad (5.2)$$

Damit ist eine lineare Abbildung $B\mathbf{x} = \bar{\mathbf{x}}$ von X in \bar{X} , $\dim \operatorname{Im} B = \dim X = 3N - 6$ gegeben. Für alle $\bar{\mathbf{x}} \in \operatorname{Im} B$ gibt es Zahlen $\hat{b}_{\bar{k}}^i$ mit

$$x^i = \bar{x}^{\bar{k}} \hat{b}_{\bar{k}}^i. \quad (5.3)$$

Folglich gilt:

$$b_i^{\bar{k}} \hat{b}_{\bar{k}}^l = \delta_i^l \quad \hat{b}_{\bar{k}}^i b_i^{\bar{l}} = \delta_{\bar{k}}^{\bar{l}}.$$

Die Wahl der $b_i^{\bar{k}}$ ist nicht eindeutig, sie sind durch eine Z -Matrix gegeben. Die $\hat{b}_{\bar{k}}^i$ sind durch die $b_i^{\bar{k}}$ eindeutig bestimmt. \hat{B} ist eine verallgemeinerte Inverse zu B . Durch die Gleichungen (5.2) und (5.3) ist die Transformation der Vektorkomponenten gegeben, die bis auf eine Verschiebung und Drehung des Gesamtsystems eindeutig und umkehrbar ist. Für die Transformation der Vektoren aus dem Dualraum gilt (siehe [33]):

$$l_i = b_i^{\bar{k}} \bar{l}_{\bar{k}} \quad \bar{l}_{\bar{k}} = \hat{b}_{\bar{k}}^i l_i, \quad \bar{l}_{\bar{k}} \in (\operatorname{Im} B)^*. \quad (5.4)$$

Vektoren aus X und $\operatorname{Im} B \subset \bar{X}$ heißen kontravariante Vektoren und Vektoren aus deren Dualräumen X^* , $(\operatorname{Im} B)^*$ heißen kovariante Vektoren. Für sie gelten bei gegebener Basistransformation (5.1) die Transformationsgesetze (5.2), (5.3) bzw. (5.4).

Eine Multilinearform in r kovarianten und s kontravarianten Vektoren heißt r -fach kovarianter, s -fach kontravarianter Tensor. Als Tensor werden auch die Gesamtheit der Komponenten der Multilinearform in einer speziellen Basis bezeichnet.

Wir suchen nun nach einem Skalarprodukt in X , das gegenüber der Koordinatentransformation unabhängig ist: $\mathbf{x} \cdot_X \mathbf{y} = B\mathbf{x} \cdot_{\bar{X}} B\mathbf{y}$. $\cdot_{\bar{X}}$ soll dabei das euklidische Skalarprodukt sein. Die Transformation (5.1) induziert auf X eine symmetrische Bilinearform

$$\begin{aligned} s(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= x^i y^j e_i e_j = x^i y^j b_i^{\bar{k}} b_j^{\bar{l}} \bar{e}_{\bar{k}} \bar{e}_{\bar{l}} = x^i y^j b_i^{\bar{k}} b_j^{\bar{l}} \delta_{\bar{k}\bar{l}} = x^i y^j b_i^{\bar{k}} b_j^{\bar{k}} \\ &= x^i y^j g_{ij}, \end{aligned}$$

mit

$$g_{ij} = b_i^{\bar{k}} b_j^{\bar{k}}, \quad (5.5)$$

5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien RGF

durch die ein solches Skalarprodukt auf X gegeben ist.

Ist nun $x^i(t)$ Punkt einer Kurve \mathcal{C} , $t \in I \subset \mathbb{R}$, der in \bar{X} durch $\bar{x}^k(t)$ gegeben ist, so gilt nach der Kettenregel für die Tangente:

$$\dot{x}^i(t) = \frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^k} \dot{\bar{x}}^k(t)$$

Dabei handelt es sich um Gleichungen für Vektorkomponenten, für die die Transformation (5.3) gilt. Folglich:

$$\frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^k} = \hat{b}_k^i \quad (5.6)$$

und entsprechend für die Umkehrung:

$$\frac{\partial \bar{x}^k}{\partial x^i} = b_i^k, \quad \bar{\mathbf{x}} \in \text{Im } B. \quad (5.7)$$

Die Verfolgung einer Kurve $\mathcal{C} : I \subset \mathbb{R} \rightarrow X$ in der Mannigfaltigkeit X verläuft im allgemeinen wie folgt:

1. Berechnung des Skalars und dessen Ableitungen (Energie, Gradient, Hessematrix) in $\mathbf{x}_n \in X$
2. Berechnung des Tangentialvektors \mathbf{t} an $\mathbf{x}(t)$ mit algebraischen Methoden im Tangentialraum $X_{\mathbf{x}_n}$ an \mathbf{x}_n
3. Berechnung von $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \alpha \mathbf{t}$ in X , für eine Schrittlänge α .

Für den Fall $X = \mathbb{R}^n$ kann der Tangentialraum in \mathbf{x}_n an X mit X identifiziert werden.

Um Berechnungen im Tangentialraum von X in einem Punkt \mathbf{x}_0 durchführen zu können, müssen wir mit tensoriellen Größen arbeiten. Das bedeutet, daß die Ableitung so erklärt wird, daß sie einen Tensor in einen Tensor überführt. Dazu wird die kovariante Differentiation [33] verwendet, die wie folgt erklärt ist:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. skalare Felder: | $\varphi_{;j} = \varphi_{,j}$ ² |
| 2. kontravariante Komponenten: | $x^j_{;k} = x^j_{,k} + \Lambda^i_{kl} x^l$ |
| 3. kovariante Komponenten: | $x_{j;k} = x_{j,k} - \Lambda^i_{kj} x_i$ |

für den linearen Zusammenhang Λ_{kj}^i wählen wir die Christoffelsymbole,

$$\Lambda_{kj}^i := \Gamma_{kj}^i = 1/2 g^{ir} (g_{jr,k} - g_{jk,r} + g_{rk,j}),$$

die durch den metrischen Tensor g_{ij} (5.5) und dessen Inverse g^{ij} gegeben sind. Die Hessematrix für die Funktion φ ist in $\mathbf{x}_0 \in X$ also wie folgt gegeben:

$$\eta_{ij} = \varphi_{;i;j} = \varphi_{;i;j} = \varphi_{;i;j} - \Gamma_{ji}^k \varphi_{;k} \quad (5.8)$$

5.2. Die Verfolgung von Newtontrajektorien

Grundlage der numerischen Verfolgung von Newtontrajektorien ist die Aussage, daß Newtontrajektorien außerhalb von VRI Punkten glatte und parametrisierbare Kurven sind, siehe Seite 26. So vielfältig die Möglichkeiten sind, Newtontrajektorien darzustellen, so vielfältig sind die Möglichkeiten ihrer numerischen Berechnung.

Die Verfolgung einer Newtontrajektorie mit der Braningleichung und die Suche von symmetrischen VRI-Punkten Eine erste und einfache Möglichkeit besteht in der Anwendung der Braningleichung (3.7) Seite 27. Die Grundform der Iterationsvorschrift lautet

$$\mathbf{x}_{m+1} = \mathbf{x}_m \mp A(\mathbf{x}_m)G(\mathbf{x}_m). \quad (5.9)$$

Mit dieser Methode lassen sich einzelne Zweige von Newtontrajektorien verfolgen. Das Verfahren konvergiert sowohl in stationären Punkten als auch in VRI-Punkten, da $\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \bar{\mathbf{x}}} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$, wenn $\bar{\mathbf{x}} \in \text{Ess}(\mathcal{K}) \cup \text{Ext}(\mathcal{K})$. Deshalb muß der Startpunkt \mathbf{x}_0 außerhalb eines stationären Punktes gewählt werden. Die Suchrichtung r zur verfolgten Kurve ist durch $G(\mathbf{x}_0)/\|G(\mathbf{x}_0)\|$ gegeben. Die Gleichung (5.9) liefert eine Folge regulärer Punkte $\{\mathbf{x}_i\}_{i=0}^n$. Vorausgesetzt, der Startpunkt liegt auf einer Newtontrajektorie, die mindestens einen und damit nach Satz 3.6 mindestens einen zweiten stationären Punkt enthält, gibt es für den Grenzwert $\lim_{i \rightarrow \infty} \{\mathbf{x}_i\}$ drei Möglichkeiten. Zum Einen kann die Trajektorie aus dem Bereich der sinnvollen Konfigurationen herausführen. Zum Zweiten kann der Grenzwert ein stationärer Punkt sein und zum Dritten ein VRI Punkt. Indem man in der Umgebung eines

²Das Komma bezeichnet die partielle, das Semikolon die kovariante Ableitung nach der dahinterstehenden Komponente

5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien RGF

stationären Punktes mit der Verfolgung eines Zweiges startet, kann sichergestellt werden, daß sich mindestens ein weiterer stationärer Punkt auf dem Zweig befindet. Denn gilt die Regularitätsbedingung (2.2), so gibt es für jeden stationären Punkt eine Umgebung, in der alle Zweige von Newtontrajektorien zu diesem Punkt führen.

Stationäre Punkte mit geradem Index sind Attraktoren des Verfahrens (5.9), während solche von ungeradem Index – wie Übergangsstrukturen – Repellen von (5.9) sind, siehe Seite 28. Durch die Wahl des Vorzeichens in (5.9) kann man festlegen, welchen Index modulo Zwei der stationäre Punkt besitzen soll, dem man sich annähert bzw. von dem man sich entfernt.

Die Länge der Tangente $\|\dot{\mathbf{x}}\| = \|A(\mathbf{x})G(\mathbf{x})\|$ hängt sowohl vom Betrag des Gradienten als auch von der Determinante der adjunkten Hessematrix ab. Wie sich aus der Eigenschaft $AH = \det(H)I$ erkennen läßt, beträgt die Determinante der Adjunkten in einem regulärem Punkt $\det(A) = \det(H)^{n-1}$. Wenn in der Umgebung eines VRI-Punktes ein Eigenwert der Hessematrix senkrecht zum Gradienten sehr klein wird, werden in der Adjunkten $n-1$ Eigenwerte sehr klein. Die Schrittlänge des Verfahrens (5.9) variiert entlang der Trajektorie sehr stark und tendiert in der Umgebung von stationären und VRI Punkten gegen Null. Es müssen deshalb geeignete Abbruchkriterien gewählt werden, um die Berechnung unnötig vieler Punkte zu vermeiden.

Aus der Gestalt der Gleichung (3.7) ergibt sich kein unmittelbares Kriterium, mit dem man überprüfen kann, ob sich ein Punkt \mathbf{x}_m noch auf der Trajektorie befindet, auf der der Startpunkt \mathbf{x}_0 liegt. Wird die Folge der Wegpunkte $\{\mathbf{x}_i\}$ mittels (5.9) erzeugt, so liegen die Punkte auf Grund der endlichen (d.h. nicht differentiellen) Schrittweite nicht auf ein und derselben Newtontrajektorie. Das ist in der Praxis jedoch unproblematisch, wenn es um die Bestimmung der Grenzpunkte, insbesondere um die stationären Punkte geht.

Die Branin-Methode wurde in [25] und [48] benutzt um auf den PES von Wasser bzw. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Formaldehyd Mannigfaltigkeiten symmetrischer VRI-Punkte zu suchen, siehe auch Abb. 3.8. Dabei wurde das Braninverfahren in der Nähe der VRI-Mannigfaltigkeit gestartet, für Wasser beispielsweise in der Symmetrieebene zwischen Minimum und der Mannigfaltigkeit. In diesem Fall wurde in der Gleichung (5.9) das "+" gewählt, also die vom Minimum wegführende Richtung. Es kann dabei relativ

leicht gewährleistet werden, daß der berechneten Wegpunkte $\{\mathbf{x}_i\}$ in der Symmetrieebene bleiben, da sowohl Gradient als auch die entsprechenden Einträge in der Adjunkten symmetrisch bleiben. Daß die Folge $\{\mathbf{x}_i\}$ nicht exakt auf derselben Trajektorie liegt, ist für diese Berechnung ohne Belang. Nach der Konvergenz wurde als neuer Anfangspunkt ein parallel zu Kurve gegenüber dem vorherigem Startpunkt versetzt liegender Punkt gewählt. Als Konvergenzkriterium diente die Größe des Eigenwertes, der gegen Null tendieren sollte. Falls die Größen während der Berechnung anzeigten, daß sich der Weg vom VRI Punkt entfernt, so wurde das Verfahren im Anfangspunkt mit dem Vorzeichen "–" erneut gestartet. An Stellen, an denen der Verlauf der VRI-Mannigfaltigkeit komplizierter oder schwerer vorherzusehen war, wurden die Anfangspunkte dichter gewählt. Solche Stellen sind in den Abbildungen an den dichter liegenden Stützpunkten der VRI-Kurven zu erkennen.

Dieses Verfahren der Suche von VRI Punkten funktioniert bisher nur im symmetrischen Fall. Im unsymmetrischen Fall müßte man zum einen auf einer Newtontrajektorie oder zumindest auf dem Newtonblatt starten, auf dem der VRI-Punkt bzw. die VRI-Mannigfaltigkeit liegt. Die Lage oder – was dasselbe ist – die verallgemeinerte Suchrichtung des Newtonblattes läßt sich jedoch ohne die Kenntnis der genauen Lage zumindest eines VRI Punktes nicht abschätzen. Zum Zweiten führt der Drift der Folge von Wegpunkten über verschiedene, wenn auch benachbarte Newtontrajektorien dazu, daß der VRI-Punkt knapp verpaßt wird und die Kurve einen Bogen durchläuft, der um so schärfer ist, je näher der Zweig zu dem des VRI Punkt liegt. Dieser Bogen kann mit einem Umkehrpunkt verbunden sein oder nicht, siehe Abb. 5.1. Der Betrag der Determinante der Adjunkten fällt bei der Annäherung an einen Punkt der VRI-Mannigfaltigkeit und steigt nach dem Bogen wieder an. Im symmetrischen Fall, in dem die VRI-Mannigfaltigkeit oder eine ihrer Untermannigfaltigkeiten in der Symmetrieebene liegen, führt der Drift zu einer benachbarten Newtontrajektorie, die in einem benachbarten VRI-Punkt derselben Mannigfaltigkeit konvergiert.

RGF Details Die Verfolgung von Newtontrajektorien durch die RGF Methode nach [45, 42, 25, 43, 48, 24] verläuft nach folgendem Schema:

5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien RGF

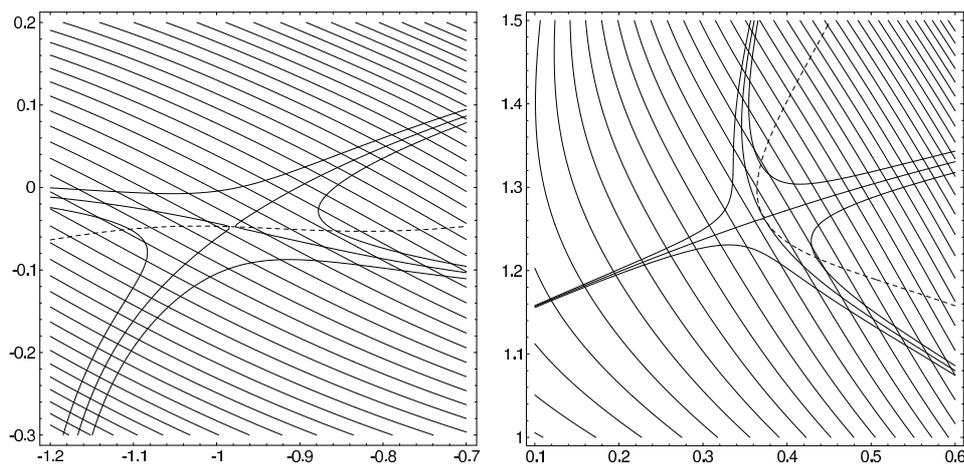


Abbildung 5.1.: Die Phasenportraits zweier VRI Punkte des Müller-Braun-Potentials. Die durchbrochene Linie ist die pcx -Grenze. Wo sie die Newtontrajektorien schneidet, liegen die Umkehrpunkte

1. Einlesen der Parameter und Initialisierung der Variablen
2. Berechnung des Projektors \mathcal{P}_r , Seite 22
3. Einlesen der quantenchemischen Daten in kartesischen Koordinaten
4. Massewichtung
5. Berechnung des metrischen Tensors, Gleichung (5.5)
6. Transformation von Gradient und Hessematrix in innere Koordinaten, Gleichungen (5.4) und (5.8)
7. Berechnung einiger Größen für das Abbruchkriterium und die Auswertung
8. Reduktion von Gradient und Hessematrix und Lösung der Tangentengleichung (3.4)
9. Überprüfung des Prediktor-Korrektor-Kriteriums (3.1)
Prediktorschritt:
 - a) Berechnung des Prediktorschrittes
 - b) Überprüfung der Kriterien für Umkehrpunkte und Singularitäten (4.2)
 - c) Speichern der Tangenten

Korrektorschritt:

- a) Berechnung des Korrektorschrittes
- 10. Überprüfung der Abbruchkriterien
- 11. Speichern einiger Größen und Ausgabe des neuen Wegpunktes
- 12. Sprung zu Punkt 3 mit neuem Wegpunkt

Der Algorithmus hat seit seiner ersten Verwendung zahlreiche Modifikationen durchlaufen. Während in den ersten Varianten die Reduktion des Gradienten durch Streichen einer Koordinate erfolgte [45], wird in späteren Anwendungen der Gradient mit Hilfe eines Projektors reduziert. Für den Projektor gilt: $\mathcal{P}_r r = \mathbf{0}$. Er wird durch die modifizierte Gram-Schmidt-Orthogonalisierung [30] berechnet, wobei die Suchrichtung r als der erste Vektor gewählt wird.

Der Prediktorschritt ist durch die Gleichung (3.4) gegeben. Sie wird mit Hilfe der QR-Zerlegung [30] gelöst. Die Gleichung für den Korrektorschritt lautet

$$\mathcal{P}_r H(\mathbf{x})c = -\mathcal{P}_r G(\mathbf{x}),$$

wobei c der Korrektorschritt ist. Um die Lösung eindeutig zu machen, wird weiterhin gefordert, daß der Korrektorschritt senkrecht zur Tangente erfolgt [2]

$$\dot{\mathbf{x}} \cdot c = \mathbf{0}.$$

Es ergibt sich also folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} P_r H \\ \dot{\mathbf{x}}^T \end{pmatrix} c = \begin{pmatrix} -P_r G \\ 0 \end{pmatrix}.$$

In der Anwendung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, drei wichtige Parameter und Kriterien aneinander zu koppeln. Ausgangspunkt ist dabei die Länge des Prediktorschrittes. Sie bestimmt, wieviele Punkte zur Verfolgung der Newtontrajektorie nötig sind. Für die Verfolgung der in Abb. 3.15 dargestellten Newtontrajektorie sind 22 Schritte verwendet worden. In Ref. [24] wurden Schrittweiten bis zu 0.4 (Grad oder Ångström) bei der Verfolgung dieser Trajektorie verwendet und 14 Schritte für den Weg benötigt. In [45] wurden

5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien RGF

zur Verfolgung eines Weges zur Isomerisation von Azidoazomethine bei einer Schrittlänge von 0.3 bzw. 0.6 (Grad oder Ångström) 25 bzw. 12 Schritte benötigt.

Das Abbruchkriterium des RGF-Algorithmus zur Berechnung von stationären Punkten ist die Länge des klassischen Newton-Raphson-Schrittes. Das ist sinnvoll, da in der Umgebung stationärer Punkte diese Länge etwa dem Abstand bis zum stationären Punkt entspricht. Um zu vermeiden, daß der Prediktorschritt den stationären Punkt überspringt, muß das Abbruchkriterium mindestens die Hälfte der Länge des Prediktorschrittes betragen. Mit dem Faktor 0.6 wurden gute Erfahrungen gemacht. Auch das Prediktor-Korrektor-Kriterium kann an die Prediktorschrittlänge gekoppelt werden. Das Kriterium lautet

$$\|\mathcal{P}_r G(\mathbf{x})\| < \varepsilon.$$

Die Prediktor-Korrektor-Methode läßt sich mit einem Vorschlag von Diener und Schaback [14] weiter verbessern. Anstelle des herkömmlichen Prediktorschrittes wird ein kombinierter Schritt ausgeführt:

$$\begin{pmatrix} P_r H \\ \dot{\mathbf{x}}^T \end{pmatrix} \tau = \begin{pmatrix} -P_r G \\ p \end{pmatrix},$$

wobei p die Länge des auszuführenden Schrittes ist. Die Anwendung dieser Modifikation ergab in [24], daß in günstigen Fällen auf zusätzliche Korrektorschritte völlig verzichtet werden kann. Mit diesem integrierten Korrektorschritt wurde die Verfolgung einiger komplizierter Newtontrajektorien, wie der aus Abb. 3.15, erst in einer stabilen Weise möglich. Anstatt die Hessematrix bei jedem Schritt neu zu berechnen kann sie nach dem ersten Schritt aufdatiert werden. Da es sich bei der RGF-Methode um ein globales Verfahren handelt, muß bei der Wahl des Update-Verfahrens berücksichtigt werden, daß sich der Index der Hessematrix entlang des Weges ändert. Es stehen eine Anzahl von Update-Methoden zur Verfügung, siehe [23]. Neben dem dort aufgeführten DFP-Update ist eine Update-Methode nach J.M. Bofill [7] zu empfehlen.

Wenn für das RGF Verfahren eine konstante Prediktorschrittlänge verwendet wird, ist zur genauen Bestimmung des stationären Punktes eine Nachoptimierung erforderlich. Das RGF-Verfahren bricht ab, wenn die Newtonschrittlänge das Abbruchkriterium un-

terschreitet, welches z.B. 0.6 der Prediktorschrittlänge beträgt. Normalerweise gelangt man dabei so nah an den stationären Punkt, daß das klassische Newtonverfahren sehr schnell konvergiert. Alternativ dazu läßt sich die *augmented Hessian* Methode verwenden [15, 29]. Die Hessematrix wird dabei um den Gradient erweitert. Wenn der gesuchte stationäre Punkt den Index k besitzt, wird das folgende Eigenwertproblem gelöst:

$$\begin{pmatrix} 0 & g^T \\ g & H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ s_{k+1} \end{pmatrix} = \nu_{k+1} \begin{pmatrix} 1 \\ s_{k+1} \end{pmatrix}.$$

Sind die λ_i die Eigenwerte der Hessematrix, so gilt $\nu_1 \leq \lambda_1 \leq \nu_2 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \leq \nu_{n+1}$ und – vorausgesetzt der Startpunkt des Verfahrens ist hinreichend nah am stationären Punkt – $\lambda_k < 0 < \lambda_{k+1}$. Der Vektor s_{k+1} wird als Schritt ausgeführt.

Die Abbildung 5.2 zeigt die Erfolge und die Schwierigkeiten, die bei der Verfolgung von Newtontrajektorien durch RGF (in der Arbeitsversion des Autors) auftreten. Verfolgt wurden 105 Newtontrajektorien auf der 6-31G* PES von Blausäure. Startpunkt ist das Minimum HCN ($Z \approx 180^\circ, Y \approx 1\text{\AA}$). Die X-Achse gibt den C-N Abstand an (in Ångström), die Y-Achse den C-H Abstand und die Z-Achse den Winkel H-C-N (in Grad). Jede Trajektorie gehört zu einer anderen Suchrichtung. Die Prediktorschrittlänge beträgt 0.1 im Bohr/Radian-System, das Prediktor-Korrektor-Kriterium und das Abbruchkriterium 0.06. Das Verfahren soll beim ersten gefundenen stationären Punkt abbrechen. Die erfolgreichen Trajektorienberechnungen erreichen den Sattelpunkt ($Z \approx 80^\circ$) oder führen zu der Dissoziation CN + H ($Z \approx 180^\circ, Y \approx 3\text{\AA}$). Einige berechnete Kurven überspringen den Sattelpunkt und führen bis zum Minimum HNC ($Z \approx 0^\circ$), wobei sie dabei den Verlauf der Trajektorien finden. Einzelne Berechnungen mißlingen völlig, wobei die Kurve wild im Konfigurationsraum springt.

Wie die hervorgehobene Kurve in Abbildung 4.16 zeigt, kann es bei der Verfolgung von Newtontrajektorien mit RGF passieren, daß das Verfahren von einem Zweig auf einen anderen Zweig derselben Trajektorie springt. Derartige Schwierigkeiten können oft durch die Verringerung der Prediktorschrittlänge behoben werden. Die Verfolgung von Trajektorien in der Nähe von Singularitäten bleibt jedoch schwierig. Die Verfolgung von Trajektorien, die symmetrische Singularitäten enthalten hat sich dagegen als relativ problemlos erwiesen, vor allem nachdem der Prediktorschritt mit einem impliziten Korrektorschritt

5. Wegeverfolgung durch Newtontrajektorien RGF

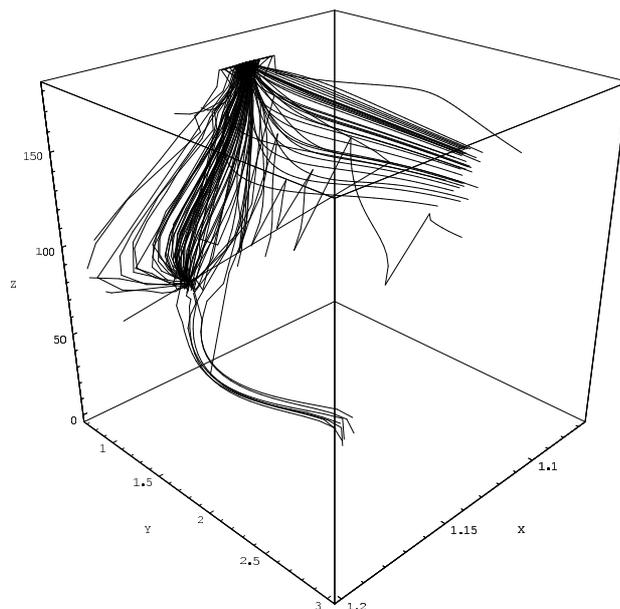


Abbildung 5.2.: 105 mit RGF ver.3 berechnete Newtontrajektorien auf der 6-31G* PES von Blausäure. Jede Trajektorie gehört zu einer anderen Suchrichtung.

kombiniert wurde, vergleiche die Berechnung der Trajektorie aus Abbildung 3.15 in [24].

6. Zusammenfassung und Diskussion

Newtontrajektorien und Talstruktur Es hat sich gezeigt, daß ein Problem der Potentialflächenanalyse darin besteht, daß sich die Hoffnung, von einem Minimum führe immer ein Talgrundweg zum Sattelpunkt, nicht erfüllt. Die Ursache hierfür liegt nicht in mangelnden Verfahren zur Suche des Talgrundes, sondern in der Vielgestaltigkeit der PES selbst. Der Mangel des *gradient extremal* Verfahrens, nicht immer Minimum und Sattelpunkt miteinander zu verbinden, ist hierin begründet.

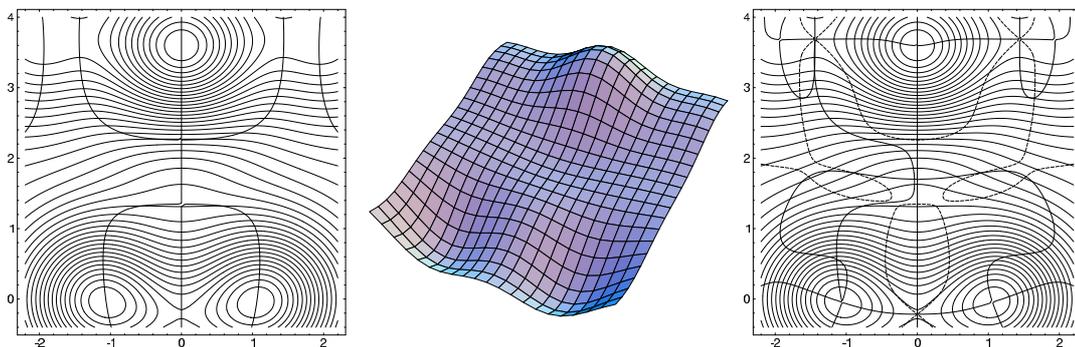


Abbildung 6.1.: Die Poseidon PES. Links: Die zu 90° gehörige Newtontrajektorie besitzt zwei aufeinanderfolgende VRI Punkte und bildet einen doppelten Dreizack. Rechts: Tal-Newtontrajektorie (fett), pcx-Grenze (durchbrochen) und *gradient extremal* Kurven (schmal).

Dennoch bleibt die Forderung, es soll wenigstens ein Tal oder Talgebiet zwischen Minimum und Sattelpunkt geben, bestehen. Ein solches Talgebiet zu durchlaufen bedeutet, daß entlang des Aufstiegs zum Sattelpunkt die Equipotentialflächen konvex gekrümmt sein sollen. Die Newtontrajektorien und das mit ihnen verknüpfte Braninverfahren ha-

6. Zusammenfassung und Diskussion

ben in Bezug auf diese Forderung besondere Eigenschaften. In den Umkehrpunkten der Newtontrajektorien, in denen diese ein lokales Extremum der Energie besitzen, gehen die Newtontrajektorien von Tal- in Rückengebiete über bzw. umgekehrt. Das erlaubt es, mit Hilfe des Braninverfahrens einen Index zu schaffen, mit dem man Auskunft über die lokale Talstruktur gewinnen kann. Der Pseudokonvexitätsindex $\xi = \frac{G^T AG}{G^T G}$ gibt für die Bereiche der PES, in denen die Anzahl der negativen Eigenwerte der Hessematrix Null oder Eins beträgt, an, ob der jeweilige Punkt in einem Talgebiet oder in einem Rückengebiet liegt. Für Newtontrajektorien gilt ein wichtiger Zusammenhang. Verbindet eine Newtontrajektorie Minimum und Sattelpunkt, so ist die Bedingung, daß die Potentialenergie über ihr streng monoton wächst, gleichbedeutend damit, daß die Newtontrajektorie durch ein Tal verläuft. Für andere streng monotone Kurven garantiert die Hinzunahme der Bedingung $\xi > 0$ entlang ihres Verlaufes, daß es sich um Talkurven handelt. Durch ihre besonderen Eigenschaften fallen für die Newtontrajektorien diese beiden Bedingungen – strenge Monotonie und $\xi > 0$ – zusammen.

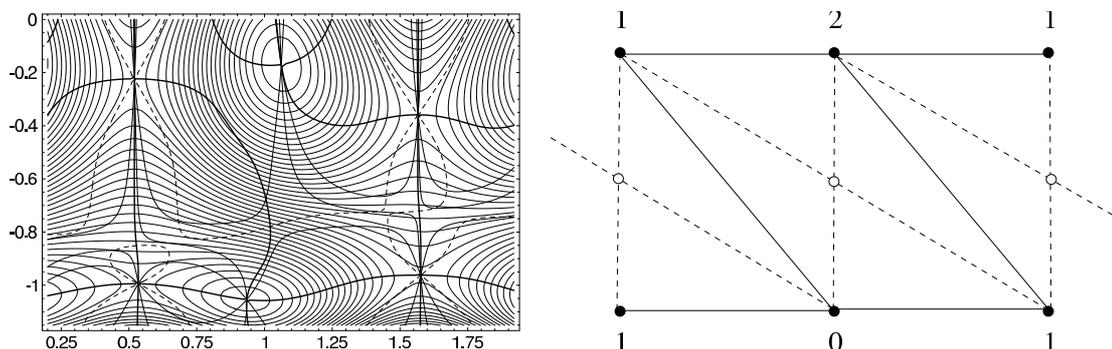


Abbildung 6.2.: PES nach Smeyer et al., modifiziert[51, 39]. Links: *gradient extremal* Kurven (fett), die Pseudokonvexitätsgrenze (durchbrochen) und drei Newtontrajektorien (schmal). Rechts: Newtongraph und schematische singuläre Newtontrajektorien (durchbrochen) mit VRI-Punkten (hohl). Die Zahlen geben die Indizes der stationären Punkte an.

Wenn es zwischen Minimum und Sattelpunkt irgendeine Talkurve gibt, so bedeutet dies nicht notwendig, daß es auch eine Newtontrajektorie gibt, die diese beiden stationären Punkte miteinander verbindet. Die Abbildung 6.2 zeigt ein Gegenbeispiel. Vom Minimum bei $(0.95, -1.05)$ führt ein schmales Talgebiet bei $(1.45, -0.75)$ zu einem Sattelpunkt vom

Index 1 bei etwa $(1.6, -0.3)$. Dennoch gibt es keine Newtontrajektorie, die diese beiden stationären Punkte miteinander verbindet. Auf der linken Seite des Minimum scheint die Situation ähnlich zu sein. Hier gibt es jedoch eine Newtontrajektorie, die Talkurve ist. Die beiden unteren Sattelpunkte bei $y \approx -1$ liegen zwar deutlich tiefer, so daß man annehmen könnte, daß eine Reaktion über diese Sattelpunkte erfolgt. Das würde eine umgekehrte Reaktion über den Sattelpunkt bei $(1.6, -0.3)$ zum Minimum nicht ausschließen. Auch die IRC führt zu diesem Minimum. Die rechte Seite von Abbildung 6.2 zeigt den Graph dieses Bereiches der PES sowie die singulären Newtontrajektorien (gestrichelt) und die VRI-Punkte.

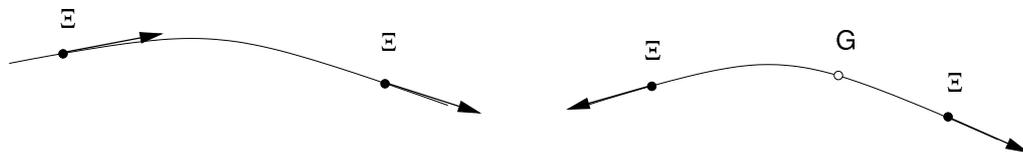


Abbildung 6.3.: Projektionen der Tangenten von Newtontrajektorien auf die Tangentialebenen an eine Equipotentialfläche. Ξ bezeichnet die Pseudokonvexitätsgrenze. Im rechten Fall verschwindet die Projektion im Punkt G und die Voraussetzungen des Satzes über den globalen Rand sind erfüllt. In diesem Punkt wird die Equipotentialfläche von einem *gradient extremal* getroffen.

Läßt sich eine Bedingung für die Existenz einer Newtontrajektorie angeben, die Talkurve ist? Die Abbildung 6.3 zeigt schematisch zwei Ausschnitte von Equipotentialflächen. Projiziert man in einem Punkt \mathbf{x} die normierte Tangente an die Newtontrajektorien auf die Tangentialebene an die Equipotentialfläche in \mathbf{x} , so erhält man Vektoren mit Längen zwischen 0 und 1. Die Länge 1 wird genau auf der pcx -Grenze Ξ erreicht, da hier die Tangente in der Tangentialebene an die Equipotentialfläche liegt. Der resultierende Vektor hat die Länge 0, wenn die Tangente senkrecht auf der Equipotentialfläche steht, d.h. in Gradientenrichtung zeigt. Dies ist gerade der Fall, wenn \mathbf{x} auf einer *gradient extremal* Kurve liegt. Diese Situation soll im Punkt G in Abbildung 6.3 rechts bestehen. Auf der linken Seite zeigen die Projektionen der Tangente auf der pcx -Grenze in die gleiche Richtung. Eine Tangente zeigt in das Gebiet $\xi > 0$ hinein, die andere zeigt aus diesem

6. Zusammenfassung und Diskussion

Gebiet hinaus. Das ist die Situation wie in dem schmalen Talgebiet bei $(1.45, -0.75)$ in Abbildung 6.2. Auf der rechten Seite ist die Situation umgekehrt. Beide Tangenten zeigen auf der pcx -Grenze aus dem Gebiet mit $\xi > 0$ heraus. Die pcx -Grenze ist hier ein globaler Rand des Vektorfeldes der auf die Tangentialebenen projizierten Tangenten und es liegt die Situation des Satzes über den globalen Rand vor (Satz 4.12). Im stationären Punkt dieses Vektorfeldes wird die Equipotentialfläche von einer *gradient extremal* Kurve getroffen.

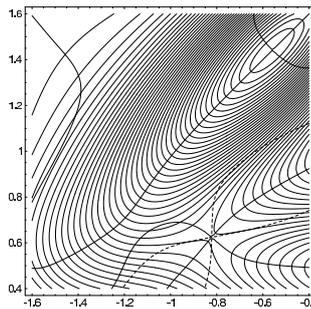


Abbildung 6.4.: *Gradient extremal* und pcx -Grenze auf dem Müller-Brown-Potential

Das legt folgende Vermutung nahe. Gibt es eine Talkurve, so daß sich für jede Equipotentialfläche, die sie trifft, ein globaler Rand innerhalb des $\xi > 0$ Gebietes für das Vektorfeld der projizierten Tangenten angeben läßt, so daß der Treffpunkt im Innern dieses globalen Randes liegt, dann gibt es eine Newtontrajektorie, die Talkurve ist. Oder ähnlich vermutet, gibt es eine Talkurve, so daß jede Equipotentialfläche, die sie trifft, innerhalb desselben $\xi > 0$ Gebietes auch von einer *gradient extremal* Kurve getroffen wird, so gibt es eine Newtontrajektorie, die Talkurve ist. Diese Vermutung schließt nicht ein, daß die *gradient extremal* Kurve selbst Minimum und Sattelpunkt verbindet, siehe Abbildung 6.4. Die Abbildung 6.1 rechts unterstützt diese Vermutung. Obwohl das Talgebiet an einigen Stellen sehr schmal ist, schlängelt sich dennoch eine Tal-Newtontrajektorie hindurch. Eine differenzierbare Verengung des Tales würde in diesem Beispiel einen neuen stationären Punkt erzeugen. Die Abbildung 6.5 zeigt allerdings, daß die hier angegebenen Bedingungen noch nicht ausreichend sind. Denn auf dieser PES nach Neria, Fischer und Karplus [38], die leicht modifiziert wurde, ist allein das *gradient extremal* Talkurve. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung des *gradient extremal* für die Talbestimmung auf einer PES. Die

Klärung der Frage, unter welchen Umständen es eine Tal-Newtontrajektorie gibt, würde eine bessere Anpassung der Definition 4.15 gestatten.

Der Reaktionsweg Der Reaktionsweg ist ein künstliches Instrument der Chemie, ohne direkte physikalische Bedeutung (Heidrich, [22]). Die Aufgabe einer geometrischen Untersuchung von PES ist es, für gegebene Anforderungen nach möglichen Reaktionswegen zu suchen. Hier wurden drei verschiedene Arten von Kurven betrachtet: *gradient extremals*, die *intrinsic reaction coordinate* und Newtontrajektorien.

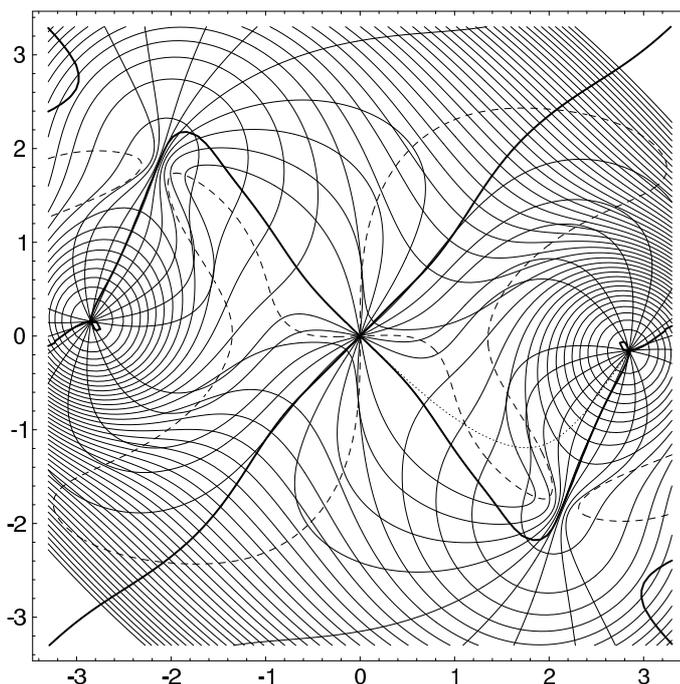


Abbildung 6.5.: Eine modifizierte PES nach Neria, Fischer und Karplus [38]. Die durchbrochene Linie ist die pcx-Grenze, die Grenze zwischen Tal und Rücken. Die IRC (gepunktet) kreuzt in ihrem Verlauf den Rücken. Eine Schar von Newtontrajektorien konzentriert sich in dem schmalen Tal. Es gibt jedoch keine Trajektorie, die zum Sattelpunkt führt und dabei ausschließlich durch Talgebiete verläuft. Einzig die *gradient extremal* Kurve (fett) verbindet Minimum und Sattelpunkt und verläuft dabei völlig im Tal.

Es hat sich dabei gezeigt, daß keine der drei Kurven universell als Reaktionswegdefinition geeignet ist. Die Abbildung 6.5 illustriert die Situation noch einmal. Diese Fläche ist einem Modell entlehnt, daß die wirklichen Verhältnisse in einem chemischen System (Alanin Di-

6. Zusammenfassung und Diskussion

peptide) wiedergeben soll [38]. Die durchbrochene Linie markiert die Tal/Rückengrenze; die **pcx**-Grenze. Das *gradient extremal* ist nur dann als Reaktionsweg geeignet, wenn es einen Talgrund gibt, der Equilibrium und Übergangsstruktur miteinander verbindet. Falls dies nicht gegeben ist, kann es passieren, daß das *gradient extremal* die beiden Punkte nicht verbindet. In der Abbildung ist es die einzige Kurve, die Übergangsstruktur und Sattelpunkt verbindet und dabei völlig im Tal verläuft. Die IRC überquert den Rücken. Die Newtontrajektorien konzentrieren sich zwar sehr schön in dem engen Talabschnitt, doch keine von diesen Trajektorien erreicht die Übergangsstruktur ohne das andere Rückengebiet zu kreuzen.

Die Frage, welchen von diesen Wegen die Reaktion wirklich nimmt – entlang des Tales, oder über den Rücken – übersieht, daß der Reaktionsweg ein abstraktes Werkzeug ist. Entscheidend für die Wahl eines Weges sind die Anforderungen der Reaktionstheorie, die diesen Weg als Reaktionsweg benutzt.

Für 2D PES schneidet die IRC die **pcx**-Grenze in den Punkten, in denen die Equipotentialfläche von konvex in konkav übergeht. Der Tangentialraum, der in dem Fall 1-dimensional ist, ist bezüglich der Hessematrix isotrop, d.h. $t^T H t = 0$ für den Tangentialvektor t . Für allgemeine PES gilt, daß im Schnittpunkt der IRC mit der **pcx**-Grenze die IRC, durchläuft man sie in umgekehrter Richtung, das konvexe Gebiet um das Minimum verläßt. Eine mögliche Gestalt einer Equipotentialfläche einer 3D PES ist für einen solchen Fall in Abbildung 2.7 rechts dargestellt. Ob die von der Übergangsstruktur absteigende IRC das Tal zeitweilig verläßt oder nicht, hängt von der Gestalt der PES ab. Da die Potentialenergie über der IRC streng monoton ist, ist die Überprüfung des **pcx**-Index ausreichend um zu entscheiden, ob und an welchen Stellen die IRC über einen Rücken verläuft.

Andere Vorstellungen von MEP sind mit Variationsproblemen verknüpft. In Ref.[35] wird zum Beispiel das folgende Integral als Energie oder Wirkung gedeutet:

$$\int_a^b \left\| \frac{d(\mathbf{x}, E(\mathbf{x}))}{dt} \right\|^2 dt,$$

wobei $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ und die Punkte $\mathbf{x}(a)$ und $\mathbf{x}(b)$ die stationären Punkten sind, zwischen denen ein Weg minimaler Energie oder Wirkung gesucht werden soll. Gesucht werden lokale Minima des Integrals, wobei über die Wege zwischen $\mathbf{x}(a)$ und $\mathbf{x}(b)$ variiert wird.

Ergebnis dieser Variation sind Geodäten im \mathbb{R}^{n+1} , sprich die kürzesten Wege zwischen $(\mathbf{x}(a), E(\mathbf{x}(a)))$ und $(\mathbf{x}(b), E(\mathbf{x}(b)))$. Diese Methode setzt die Kenntnis des Start- und Endpunktes voraus und im allgemeinen haben Geodäten mit einem Talverlauf wenig zu tun.

Newtonkanäle Zu *gradient extremal* Kurven und Newtontrajektorien gehören verschiedene Vorstellungen von Talstrukturen und insbesondere von Talverzweigungen. Das *gradient extremal* ist mit Talgrund, *valley*, *cirque* etc. verknüpft und verzweigt sich u.a. in *valley-cirque* Übergängen. Die mit Newtontrajektorien verbundene Talvorstellung beruht auf der Konvexität der Equipotentialflächen und der Pseudokonvexität der PES. Sie verzweigen sich in *valley-ridge* Übergängen, wobei mit dem Verfahren *valley* und *cirque* bzw. *ridge* und *cliff* nicht unterschieden werden. Mit beiden Verfahren kann, beginnend in einem beliebigen stationären Punkt, der Weg zu anderen stationären Punkten gesucht werden. Beide Verfahren verzweigen in Punkten, die sinnvoll als Talverzweigungen angesehen werden können und erreichen in diesem Fall auch mehrere stationäre Punkte.

Das *gradient extremal* liefert zu jedem Eigenwert der Hessematrix einen eigenen Zweig, so daß ein stationärer Punkt in n Richtungen mit je zwei Orientierungen verlassen werden kann. Falls es einen Talgrund zu einem anderen stationären Punkt gibt, so kann dieser durch die Verfolgung von *gradient extremal* Kurven gefunden werden. Der Nachteil des Verfahrens liegt zum Ersten im relativ hohem Rechenaufwand. Zum Zweiten gibt es sehr schnell Probleme, wenn es keinen Talgrund zwischen zwei stationären Punkten gibt.

Die Newtontrajektorien liefern ein ganze Schar von regulären Kurven, die zwei stationäre Punkte miteinander verbinden, einen Kanal, wobei ein Teil des Kanals aus Umkehrpunkt-freien Newtontrajektorien bestehen kann. Die Kanäle sind begrenzt durch singuläre Newtontrajektorien (also Trajektorien, die eine Verzweigung enthalten), von denen je ein Zweig zu den stationären Punkten führt, zu denen die Kanäle führen, zu deren Begrenzung die singuläre Newtontrajektorie gehört. Von einem stationären Punkt geht zu jeder Suchrichtung eine Newtontrajektorie aus. Diese Suchrichtungen lassen sich als Elemente der $n - 1$ dimensionalen Einheitssphäre S^{n-1} betrachten. Setzt man das Volumen dieser Sphäre 1, so hat die Teilmenge der Suchrichtungen, die zu regulären Trajektorien gehören, das

6. Zusammenfassung und Diskussion

Volumen 1, während die Teilmenge der Suchrichtungen, die zu singulären Trajektorien gehören, das Volumen 0 hat. Die singulären Suchrichtungen bilden also eine *dünne* Teilmenge auf S^{n-1} . Das korrespondiert mit der Eigenschaft, daß die maximale Dimension der Mannigfaltigkeiten von Singularitäten des Newtonverfahrens $n - 2$ beträgt.

Newtontrajektorien liefern eine spezifische Sicht auf PES. Danach unterteilt sich die PES in Newtonkanäle, die durch *dünne* Wände getrennt sind. Diese Kanäle verbinden stationäre Punkte, die sich im Index um eine ungerade Zahl unterscheiden. Obwohl die gesamte PES mit Newtontrajektorien ausgefüllt ist, konzentrieren sich die Trajektorien in Bereichen, in denen die Equipotentialflächen stark gekrümmt sind, z.B. in engen Tälern oder auf schmalen Rücken. Wie dicht die Trajektorien in einem Bereich verlaufen, kann über das Volumen der Teilmenge der zugehörigen Suchrichtungen auf S^{n-1} quantifiziert werden. Das ist deshalb möglich, weil die Einschränkung der Trajektorienabbildung \mathbf{r} auf eine offene Menge einer Equipotentialfläche, die aus regulären Punkten besteht, diffeomorph zu einer offenen Teilmenge von S^{n-1} ist.

Schlußfolgerungen Reguläre und Umkehrpunkt-freie Zweige von Newtontrajektorien können als Reaktionswegapproximationen angesehen werden. Gonzales, Giménez und Bofill [18] haben für Newtontrajektorien den Reaktionsweg-Hamiltonian formuliert. Darüberhinaus bieten Newtontrajektorien die Möglichkeit, Reaktionskanäle als alternatives oder ergänzendes Konzept zur Untersuchung von chemischen Reaktionen heranzuziehen. Es ist möglich, kleine PES von Systemen mit 3 oder auch 4 Atomen mittels Newtontrajektorien auf bestimmte geometrische Eigenschaften, wie z.B. die Talstruktur, zu scannen. Da bei chemischen Reaktionen nicht alle unabhängigen Koordinaten des Konfigurationsraumes von Interesse sind, kann für größere chemische Systeme eine solche Untersuchung für niederdimensionale Teilräume Aufschlüsse über reaktionsrelevante Eigenschaften der PES liefern. Der aus dem desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahren abgeleitete Pseudokonvexitätsindex erlaubt die Überprüfung der Talstruktur entlang einer als Reaktionsweg angesehenen Kurve.

Die Untersuchung hochdimensionaler PES hat gezeigt, daß deren Eigenschaften vielfältig sind. Aber bereits 3-dimensionale PES, also PES von chemischen Systemen aus nur

3 Atomen, lassen sich nur eingeschränkt graphisch darstellen. Beide Umstände ergeben die Gefahr, daß die Vorstellung von chemischen PES nicht mit deren Wirklichkeit übereinstimmt. Für die exakte Berechnung des Reaktionsweges ergeben sich deshalb zwei Forderungen. Zum einen eine genaue Untersuchung der geometrischen Eigenschaften der PES und zum anderen eine möglichst präzise Formulierung der notwendigen chemisch-physikalischen Eigenschaften, die der Reaktionsweg laut der Theorie (etwa der *transition state theory*), deren konzeptioneller Bestandteil er ist, haben soll. Alle drei in dieser Arbeit betrachteten Kurven, die als Reaktionswege gelten können, sowohl Newtontrajektorien, *gradient extremal* Kurven als auch der Gradientenabstieg vom Sattelpunkt (IRC) haben sowohl Vor- als auch Nachteile und keine Definition ist für *alle* Gestalten von PES ohne weiteres als Reaktionswegdefinition anwendbar. Allerdings gestattet ihre kombinierte Verwendung differenzierte Einsichten in die Bereiche der PES, durch die der Reaktionsweg verlaufen sollte.

Diese Arbeit zeigt die Vielfalt und Breite der Anwendungsmöglichkeiten von Newtontrajektorien bei der Untersuchung von chemischen PES. Newtontrajektorien sind geeignet, das Verständnis der Gestalt von PES sowohl im allgemeinen, als auch durch konkrete Untersuchungen zu verbessern. Sie stellen ein Werkzeug zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus dar, dessen Anwendbarkeit sich bereits gezeigt hat.

A. Anhänge

A.1. Die adjunkte Matrix

Sei $M = (m_{ij})$ eine quadratische Matrix. Das adjunkte Element zu m_{ij} erhält man, indem man aus Determinante $|M|$ die i -te Zeile und j -te Spalte streicht und mit $(-1)^{i+j}$ multipliziert. Die Adjunkte einer Matrix M ist die transponierte Matrix der adjunkten Elemente und wird mit \tilde{M} bezeichnet. Es gilt:

$$\tilde{M}M = M\tilde{M} = \det(M)I.$$

- Die zur Hessematrix H adjunkte Matrix wird mit A bezeichnet.

Satz A.1 Das Eigensystem der adjunkten Matrix

λ_i, μ_i seien die Eigenwerte von H bzw. A .

1. H ist regulär $\Leftrightarrow A$ ist regulär
2. H und A besitzen dieselben Eigenvektoren. Folglich ist jedem λ_i genau ein μ_i zugeordnet.
3. $\lambda_i \mu_i = \det H$; $\mu_i = \lambda_1 \cdot \dots \cdot \lambda_{i-1} \cdot \lambda_{i+1} \cdot \dots \cdot \lambda_n$
4. $\det A = (\det H)^{n-1}$
5. Falls $\text{rang}(H) = n - 1$, $\lambda_1 = 0$ so $\text{rang}(A) = 1$, $\mu_1 = \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_n$.
Falls $\text{rang}(H) < n - 1$ so $A = \mathbf{0}^{n \times n}$.

6. Sei $\text{ind}H = l$.

$\text{ind}_2H = 0 \Rightarrow \text{ind}A = l$; Die Vorzeichen von μ_i und λ_i sind gleich

$\text{ind}_2H = 1 \Rightarrow \text{ind}A = n - l$; Die Vorzeichen von μ_i und λ_i sind verschieden.

Beweis:

Sei $0 \leq l < n$, $m = n - l$. Seien $\lambda_1 \dots \lambda_m$ die von Null verschiedenen Eigenwerte von H und $\lambda_{m+1} \dots \lambda_n$ die Nulleigenwerte von H . Die zugehörigen Eigenvektoren seien $v_1 \dots v_n$. So folgt für alle $i \leq m$:

$$\begin{aligned} H v_i &= \lambda_i v_i \\ A H v_i &= \lambda_i A v_i \\ \det(H) v_i &= \lambda_i A v_i \\ A v_i &= \frac{\det(H)}{\lambda_i} v_i = \mu_i v_i \end{aligned}$$

Daraus folgt:

- Falls $\text{rang}(H) = n$ so $\text{rang}(A) = n$ und die Eigenvektoren v_i von H sind auch die Eigenvektoren von A . Die zugehörigen Eigenwerte von A sind dann gegeben durch: $\mu_i = \det(H)/\lambda_i$.
- Falls $\text{rang}(H) < n$ so gilt für $i = 1 \dots m$: der Eigenvektor v_i zum Eigenwert λ_i ist Nulleigenvektor von A . Wenn nun μ_j ein von Null verschiedener Eigenwert von A ist, so folgt:

$$\begin{aligned} A w_j &= \mu_j w_j \\ H A w_j &= \mu_j H w_j \\ \det(H) w_j &= \mu_j H w_j \\ H w_j &= \frac{\det H}{\mu_j} w_j = 0 \end{aligned}$$

Das heißt, daß w_j ein Nulleigenvektor zu H ist. Folglich ist die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte von A kleiner oder gleich der Anzahl der Nulleigenwerte von H oder $\text{Im } H \subset \text{Ker } A$ und $\text{Im } A \subset \text{Ker } H$. Damit ist folgende Zerlegung des \mathbb{R}^n möglich:

$$\mathbb{R}^n = \text{Im } H \oplus \text{Im } A \oplus (\text{Ker } A \cap \text{Ker } H)$$

A. Anhänge

Seien w_j , $j = 1 \dots \text{rang}(A)$ die zu den von Null verschiedenen Eigenwerten von A gehörigen Eigenvektoren und $\{u_j\}_{j=1}^{\alpha(A) - \text{rang}H}$ eine Orthonormalbasis von $(\text{Ker } A \cap \text{Ker } H)$, so ist $\mathcal{U} = \{v_i\}_{i=1}^m \cup \{w_j\}_{j=1}^{\text{rang}A} \cup \{u_j\}_{j=1}^{\alpha(A) - \text{rang}H}$ ein System von Eigenvektoren sowohl für H als auch für A . Seien die Spalten von U die Vektoren des Systems \mathcal{U} . Dann existieren folgende Zerlegungen:

$$\begin{aligned} H &= U^{-1} \Lambda U \\ A &= U^{-1} M U \end{aligned}$$

wobei Λ und M die Diagonalmatrizen der Eigenwerte von H bzw. A sind. Weiter gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda} &= \text{Diag}(\Pi_1 \lambda, \dots, \Pi_n \lambda) \quad \text{mit} \\ \Pi_i \lambda &= \lambda_1 \dots \lambda_{i-1} \lambda_{i+1} \dots \lambda_n \\ \tilde{\Lambda} \Lambda &= \text{Diag}(\det H, \dots, \det H) = \det(H) I \\ (U^{-1} \tilde{\Lambda} U)(U^{-1} \Lambda U) &= \det(H) I \end{aligned}$$

Daraus folgt: $\tilde{\Lambda} = M$ und $U^{-1} \tilde{\Lambda} U = A$. Folglich:

- Falls $\text{rang}(H) = n - 1$ so hat A einen von Null verschiedenen Eigenwert $\mu = \lambda_2 \dots \lambda_n$, $\lambda_1 = 0$. Und weiter
- Falls $\text{rang}(H) < n - 1$ so $A = \mathbf{0}$, da in diesem Fall alle $(n - 1)$ -Unterdeterminanten von Λ gleich Null sind.

A.2. Verzeichnis einiger Symbole

$E \in C^l(\mathcal{K}, \mathbb{R})$	Potential-Energie-Fläche (PES)
$C^l(X, Y)$	Vektorraum der l -fach stetig differenzierbaren Abbildungen von X in Y
$\mathcal{K} \subset \mathbb{R}^n$	Konfigurationsraum
$G = dE$	Gradient von E
$H = dG$	Hessematrix von E , Jacobimatrix zu G
$\text{ind}(\mathbf{x})$	Index eines regulären Punktes \mathbf{x} , d.h. Anzahl der negativen Eigenwerte der Hessematrix in \mathbf{x}
$\text{ind}_2(\mathbf{x})$	$\text{ind}(\mathbf{x}) \bmod 2$
A	\tilde{H} - die adjunkte Matrix zur Hessematrix H
\mathcal{E}_α	$\{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid E(\mathbf{x}) = \alpha\}$, Equipotentialfläche
$\mathcal{L}_\alpha, \mathcal{L}_E(\alpha)$	$\{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid E(\mathbf{x}) \leq \alpha\}$, untere Levelmenge
S^{n-1}	$\{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \mid \ \mathbf{x}\ = 1\}$, Einheitssphäre im \mathbb{R}^n
$\text{Ess}(\mathcal{K})$	stationäre Punkte (wesentliche Singularitäten) auf \mathcal{K}
$\text{Ext}(\mathcal{K})$	außerordentliche Singularitäten auf \mathcal{K}
$\text{Reg}(\mathcal{K})$	reguläre Punkte auf \mathcal{K}
ξ	Pseudokonvexitätsindex
Ξ	$\{\mathbf{x} \in \mathcal{K} \mid \xi(\mathbf{x}) = 0\}$ Pseudokonvexitätsgrenze
\mathcal{P}_r	Projektor in Richtung r
$\mathcal{R}(\mathbf{x}, r)$	$\mathcal{P}_r G(\mathbf{x})$, reduzierte Gradient
\mathcal{N}_F	das zur Gleichung $\dot{\mathbf{x}} = -\widetilde{DF}F$ gehörige Vektorfeld
\mathcal{N}	$= \mathcal{N}_G$ das zur Braningleichung gehörige Vektorfeld
$\mathcal{T}_r(\mathcal{K})$	Newtontrajektorie zur Richtung r .
$\mathcal{F}_V(\mathcal{K})$	Newtonblatt, um V reduzierte PES
g, g_{ij}	metrischer Tensor
$T_x M$	Tangentialraum an M im Punkt $x \in M$
$\sigma(\mathbf{x})$	$\frac{1}{2}G(\mathbf{x})^T G(\mathbf{x})$, Sigma von E
$\text{lin}\{v_1, \dots, v_k\}$	lineare Hülle der Vektoren v_1, \dots, v_k

A.3. Verzeichnis der verwendeten Modellpotentiale

Eindelfunktionen $\delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) := \exp(-(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2)$

$$\beta(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0, \mathbf{e}) := \exp(-e_x^2(x - x_0)^2 - e_y^2(y - y_0)^2),$$

$$\text{mit } \mathbf{x} = (x, y), \mathbf{x}_0 = (x_0, y_0), \mathbf{e} = (e_x, e_y)$$

Potentialfläche nach Müller und Brown [37]

$$E(x, y) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(a_i(x - x_i^0))^2 + b_i(x - x_i^0)(y - y_i^0) + c_i(y - y_i^0)^2$$

$$A = (-200, -100, -170, 15)$$

$$a = (-1, -1, -6.5, 0.7)$$

$$b = (0, 0, 11, 0.6)$$

$$c = (-10, -10, -6.5, 0.7)$$

$$x^0 = (1, 0, -0.5, -1)$$

$$y^0 = (0, 0.5, 1.5, 1)$$

Abbildung 2.3 und 2.4

$$E(x, y) = -5((y - 0.5)x^2 + y)$$

$$E(x, y) = -5((y - 0.5)x^2 + y + \ln(x + 2.1))$$

Abbildung 2.8

$$E(x, y) = 0.3(y^2 - 2x + y + 0.3x^2)^2 - 0.3x^2y - 6 \times \delta \left(\begin{pmatrix} 0.5x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.1 \\ -1.5 \end{pmatrix} \right) \\ - 5 \times \delta \left(\begin{pmatrix} 0.5x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -0.85 \\ -0.75 \end{pmatrix} \right) - C \times \delta \left(\begin{pmatrix} 0.5x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1.8 \\ 0 \end{pmatrix} \right)$$

Wobei auf der linken Fläche $C = 5$ und auf der rechten $C = 7$ gilt und die Eindelfunktion δ verwendet ist.

Abbildung 3.5 [42] $E(x, y, z) = 2y + y^2 + (y + 0.4x^2 + z^2)x^2 + 0.01z^2$

Abbildung 3.9 [44] $E(x, y) = 0.5(xy^2 - yx^2 - x + 2y) + 0.033(x^4 + y^4)$

Abbildung 3.11 und 3.12

$$E(x, y) = 0.4x^3 + y^2 - 0.25x \cos(2y) - 3\beta(x, y, -0.1, 3, 10, 10)$$

In Abbildung 3.12 ist der Term $-3\beta(x, y, 0.8, 3.5, 10, 10)$ hinzugefügt.

Abbildung 4.6 $E(x, y) = 0.3(x + 1)^2(x - 1)^2 + y^2$

Abbildung 6.1 "Poseidon" PES

$$\begin{aligned}
 E(x, y) = & 0.02y^2 + 0.01x^2 - 0.2\delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}\right) \\
 & -\delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1.2 \\ 0 \end{pmatrix}\right) - \delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1.2 \\ 0 \end{pmatrix}\right) + \delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 3.5 \end{pmatrix}\right) \\
 & -0.4\delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}\right) + 0.4\delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -2 \\ 3.5 \end{pmatrix}\right) + 0.4\delta\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 \\ 3.5 \end{pmatrix}\right)
 \end{aligned}$$

Abbildung 6.2 PES nach Smeyer et al., modifiziert [51, 39]

$$\begin{aligned}
 E(x, y) = & 44730.4129 - 66786.5363 \cos(y) + 26352.6908 \cos(2y) \\
 & -3117.3613 \cos(4y) + 659.3217 \cos(6y) - 111.5488 \cos(8y) \\
 & +621.9640 \sin(3x) \sin(y) - 138.3050 \sin(3x) \sin(2y) - 500.0 \sin(3y) \\
 & -7.7979 \sin(3x) \sin(6y) + 9.9258 \cos(6x) - 19.0681 \cos(6x) \cos(y) \\
 & +41.8227 \sin(3x) \sin(4y) + 600 \cos(6x) \cos(2y) + 60x
 \end{aligned}$$

Abbildung 6.5 PES nach Neria, Fischer, Karplus, modifiziert [38]

$$E(x, y) = \mathbf{c}(x^2 + y^2)^2 + xy - 9 \exp(-(x - 3)^2 - y^2) - 9 \exp(-(x + 3)^2 - y^2)$$

wobei im Bild $\mathbf{c} = 0.03$ und in [38] $\mathbf{c} = 0.06$ gilt.

A.4. Mathematica-Paket zur Untersuchung von 2D-Modell PES

```

BeginPackage["PES"]
pes::usage = "pes[f,xa,xb,ya,yb] definiert Funktion auf [xa,xb]x[ya,yb]"
con::usage = "con[] Konturplot"
con3d::usage = "con3d[] 3D Plot"
showcon::usage = "showcon[c0,n,dc] Höhenlinie c0 und je n Höhenlinien nach oben
    und unten mit Abstand dc"
showpcx::usage = "pcx-Grenze"
showge::usage = "Gradient Extremal"
showrgf::usage = "showrgf[a] Newtontrajektorie zur Richtung a (in Grad)"
showfield::usage = "Schar von Newtontrajektorien"
epsout::usage = "epsout[\"filename\",symbol] speichert eine Graphik in eine EPS
    Datei"
Begin["Private"]
xa=-1; xb=1; ya=-1; yb=1; f[x_,y_]=1; torad=Pi/180.0
pes[t_,a_,b_,c_,d_]:= {f=t,xa=a,xb=b,ya=c,yb=d}
px[x_,y_]:=Simplify[D[f[x,y],x]]
py[x_,y_]:=Simplify[D[f[x,y],y]]
pxx[x_,y_]:=Simplify[D[px[x,y],x]]
pxy[x_,y_]:=Simplify[D[px[x,y],y]]
pyy[x_,y_]:=Simplify[D[py[x,y],y]]
adj[x_,y_]:= {{pyy[x,y],-pxy[x,y]},{-pxy[x,y],pxx[x,y]}}
grad[x_,y_]:= {px[x,y],py[x,y]}
pcx[x_,y_]:=grad[x,y].adj[x,y].grad[x,y]/grad[x,y].grad[x,y]
rgf[x_,y_,a_]:=Cos[torad*a]py[x,y]-Sin[torad*a]px[x,y]
ge[x_,y_]:=pxy[x,y]*(px[x,y]^2-py[x,y]^2)+(pyy[x,y]-pxx[x,y])*py[x,y]*px[x,y]
ratio:=(yb-ya)/(xb-xa)
rawcon[]:=ContourPlot[Evaluate[f[x,y],{x,xa,xb},{y,ya,yb}],PlotPoints->91,Con-
    tourShading->False,Contours->45,AspectRatio->ratio,DefaultFont->

```

```

{"Swiss721BT-Roman",18}, DisplayFunction -> Identity]
rawcon[c0_,n_,dc_]:=ContourPlot[Evaluate[f[x,y],{x,xa,xb},{y,ya,yb}], PlotPoints->91,
ContourShading-> False,PlotPoints->91, Contours ->Table[c0 +(i-n) *dc, i,
1, 2*n+1]], DisplayFunction->Identity, AspectRatio -> ratio, DefaultFont ->
{"Swiss721BT-Roman",18}]
raw3d:=Plot3D[f[x,y],{x,xa,xb},{y,ya,yb}], PlotPoints->21, Boxed->False, Axes->False,
BoxRatios -> {1,ratio,0.6}, DisplayFunction->Identity]
rawge:=ContourPlot[Evaluate[ge[x,y],{x,xa,xb},{y,ya,yb}], ContourShading -> Fal-
se, PlotPoints->91, Contours -> {0.0}], DisplayFunction->Identity]
rawrgf[a_]:= ContourPlot[Evaluate[rgf[x,y,a], {x,xa,xb}, {y,ya,yb}], ContourSha-
ding -> False, PlotPoints -> 191, Contours -> {0.0}], DisplayFunction ->
Identity]
rawpcx:=ContourPlot[Evaluate[pcx[x,y],{x,xa,xb},{y,ya,yb}], ContourShading -> Fal-
se, PlotPoints -> 191, Contours -> {0.0} ], DisplayFunction -> Identity]
con[opts___]:=Show[rawcon[],opts,DisplayFunction->$DisplayFunction]
showcon[c0_,n_,dc_,opts___]:=Show[rawcon[c0,n,dc], opts, DisplayFunction ->
$DisplayFunction]
showfield[n_,opts___]:=Show[Table[rawrgf[a], {a,0,180-180/n,180/n}], opts, Dis-
playFunction -> $DisplayFunction]
showfield[n_,min_,max_,opts___]:=Show[Table[rawrgf[a], {a,min,max,(max-min)
/(n-1)}], opts, DisplayFunction -> $DisplayFunction]
showpcx[opts___]:=Show[rawpcx, opts, DisplayFunction -> $DisplayFunction]
showge[opts___]:=Show[rawge, opts, DisplayFunction -> $DisplayFunction]
showrgf[a_,opts___]:=Show[rawrgf[a], DisplayFunction -> $DisplayFunction, opts]
epsout[file_,s_]:=Display[file,s,"EPS",ImageResolution->400,ImageSize ->72 8]
End[ ]
EndPackage[ ]

```

Die Abbildung 6.1 rechts ist z.B. so entstanden:

$f[x_,y_]= \dots$ (siehe Anhang A.3)

$pes[f,-2.2,2.2,-0.4,4.0]$

A. Anhänge

```
c=con[]  
r=showpcx[ContourStyle->Dashing[{0.01,0.005}]]  
g=showge[]  
pes[f,-1.8,-0.035,-0.03,3.69]  
d=showrgf[92.5,ContourStyle -> Thickness[0.003]]  
ex=Show[c,d,g,r]  
epsout["poseidon1.eps",ex]
```

A.5. Abkürzungen

GE	<i>gradient extremal</i>
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>
MEP	Minimum-Energie-Weg
pcx-	Pseudokovexitäts-
PES	Potential-Energie-Fläche
RGF	Reduced-Gradient-Following
SP	Sattelpunkt
TASC	Tangent-search-concept
TP	Umkehrpunkt (<i>turning point</i>)
VRI	<i>valley-ridge-inflection</i>

Abbildungsverzeichnis

2.1. Beispiel für eine Potential-Energie-Fläche	10
2.2. Dichte Teilmenge eines Funktionenraumes	12
2.3. Beispiel eines symmetrischen Valley-Ridge-Inflection Punktes (VRI)	13
2.4. Beispiel eines unsymmetrischen Valley-Ridge-Inflection Punktes (VRI)	14
2.5. Die Reaktionskoordinate	15
2.6. Steepest descent Kurven in der Umgebung von VRI-Punkten	17
2.7. Zum MEP: Tangentialebene und Equipotentialfläche einer 3D PES	18
2.8. <i>Gradient Extremal</i> Kurven auf einer 2D-Modellfläche	21
3.1. Eine Schar von Newtontrajektorien auf dem Müller-Brown-Potential	23
3.2. Eine Newtontrajektorie auf der PES von Blausäure	24
3.3. Eine Newtontrajektorie, deren Zweige und Komponenten	26
3.4. Distinguished coordinate method	30
3.5. Drei reduzierte PES	33
3.6. Durchschnitt mehrerer reduzierter PES	35
3.7. Um allgemeine Richtungen reduzierte PES	36
3.8. VRI Punkte auf den PES von H ₂ O und H ₂ CO	37
3.9. Der Indexsatz: benachbarte Sattelpunkte	39
3.10. Der Indexsatz: außerordentliche Singularitäten	40
3.11. Kompaktheit von Newtontrajektorien	41
3.12. Nicht verbundene stationäre Punkte	42
3.13. Phasenportraits.	43

3.14. Phasenportraits: Die drei Typen für den \mathbb{R}^3	43
3.15. Eine Newtontrajektorie auf der PES von H_2CO	44
3.16. Ein VRI Punkt zur <i>out of plane</i> Symmetriebrechung auf der PES von H_2CO	45
3.17. Ein VRI Punkt zur Brechung der <i>bend mode</i> auf der PES von H_2CO	46
4.1. Der <i>pcx</i> -Index: Einige Funktionen über einer Newtontrajektorie	49
4.2. Einige Größen über einer Newtontrajektorie auf der PES von H_2CO	50
4.3. Einige Größen über einer Newtontrajektorie auf der PES von HCN	51
4.4. Die Pseudokonvexitätsgrenze.	52
4.5. Transversale und tangentielle Kurven	53
4.6. Globaler Rand	54
4.7. Konvexe Umgebung eines regulären Punktes	58
4.8. Pseudokonvexe Kurve	60
4.9. Newtonkanäle um einen stationären Punkt.	62
4.10. Die singulären Newtontrajektorien der Müller-Brown-PES	66
4.11. Die Klassen regulärer Newtontrajektorien der Müller-Brown-PES	66
4.12. Graphen aller Newtontrajektorien auf der Müller-Brown-PES	67
4.13. Singuläre Zweige von Newtontrajektorien auf der Müller-Brown-PES	68
4.14. Newtonkanäle auf der Müller-Brown-PES	68
4.15. Newtontrajektorien auf der PES von Wasser	70
4.16. Newtontrajektorien in der Nähe eines VRI auf der PES von Wasser	71
4.17. Ausschnitt eines Newtonkanals auf H_2CO	72
5.1. Lage der Umkehrpunkte um einen VRI Punkt	80
5.2. Trajektorienberechnung mit RGF auf der PES von HCN	84
6.1. Poseidon PES	85
6.2. PES nach Smeyer et al.	86
6.3. These über Tal-Newtontrajektorien	87
6.4. <i>Gradient extremal</i> und <i>pcx</i> -Grenze auf dem Müller-Brown-Potential	88
6.5. Zum MEP: Die IRC läuft über einen Rücken.	89

Tabellenverzeichnis

3.1. Vergleich zwischen <i>gradient extremal</i> Kurven und Newtontrajektorien . . .	31
3.2. Zwei stationäre Punkte auf der PES von Formaldehyd	42
4.1. Die VRI-Punkte auf der Müller-Brown-PES	64
4.2. Reguläre Newtontrajektorien auf der Müller-Brown-PES	65
4.3. Die Newtonkanäle auf der Müller-Brown-PES	69

Literaturverzeichnis

- [1] S. Ackermann and W. Kliesch. Computation of stationary points via homotopy method. *Theor Chem Acc*, 99:255–264, 1998.
- [2] E. L. Allgower and K. Georg. *Numerical Continuation Methods - An Introduction*. Springer, Berlin, 1990.
- [3] J. M. Anglada, E. Besalú, J. M. Bofill, and R. Crehuet. On the quadratic reaction path evaluated in a reduced potential energy surface model and the problem to locate transition states. *J Comput Chem*, 22:387–406, 2001.
- [4] P. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [5] J. Baker and P. M. W. Gill. An algorithm for the location of branching points on reaction paths. *J Comput Chem*, 9:465–475, 1988.
- [6] V. Bakken, D. Danovich, S. Shaik, and H. Schlegel. A single transition state serves two mechanisms: An ab initio classical trajectory study of the electron transfer and substitution mechanisms in reactions of ketyl radical anions with alkyl halides. *J Am Chem Soc*, 123:130–134, 2001.
- [7] J. M. Bofill. Updated hessian matrix and the restricted step method for locating transition structures. *J Comput Chem*, 15:1–11, 1994.
- [8] J. M. Bofill and J. M. Anglada. Finding transition states using reduced potential-energy surfaces. *Theor Chem Acc*, 105:463–472, 2001.

- [9] F. H. Branin. Widely convergent methods for finding multiple solutions of simultaneous nonlinear equations. *IBM J Res Develop*, 16:504–522, 1972.
- [10] A. Cambini, E. Castagnoli, L. Martein, P. Mazzoleni, and S. Schaible. *Generalized Convexity and Fractional Programming in Economic Applications*, volume 345 of *Lecture Notes in Economics and Mathematical Systems*. Springer, Berlin, 1990.
- [11] R. Crehuet, J. M. Bofill, and J. M. Anglada. A new look at the reduced-gradient-following path. *Theor Chem Acc*, 107:130–139, 2002.
- [12] M. Dallos, H. Lischka, E. Ventura do Monte, M. Hirsch, and W. Quapp. Determination of energy minima and saddle points using multireference configuration interaction methods in combination with reduced gradient following: The S_0 surface of H_2CO and the T_1 and T_2 surface of acetylene. *J Comput Chem*, 23:276–283, 2002.
- [13] I. Diener. *Globale Aspekte des kontinuierlichen Newtonverfahrens*. Göttingen, 1991. Habilitation.
- [14] I. Diener and R. Schaback. An extended continuous Newton method. *J Optimiz Theory Appl*, 67:57–77, 1990.
- [15] F. Eckert, P. Pulay, and H.-J. Werner. Ab initio geometry optimization for large molecules. *J Comput Chem*, 18:1473–1483, 1997.
- [16] G. Eisenreich. *Lineare Algebra und analytische Geometrie*. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [17] K. Fukui. A formulation of the reaction coordinate. *J Phys Chem*, 74:4161–4163, 1970.
- [18] J. González, X. Giménez, and J. M. Bofill. A reaction path Hamiltonian defined on a Newton path. *J Chem Phys*, 116:8713–8722, 2002.
- [19] J. Guddat, F. Guerra Vazquez, and H. Jongen. *Parametric Optimization: Singularities, Pathfollowing and Jumps*. Teubner, Stuttgart; Wiley, Chichester, 1990.

- [20] M. Guest, P. Fantucci, R. Harrison, J. Kendrick, J. van Lenthe, K. Schoeffel, and P. Sherwood. GAMESS-UK program, revision C.0. CFS Ltd. Daresbury Lab., 1993.
- [21] W. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, and J. Pople. *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986.
- [22] D. Heidrich, editor. *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- [23] D. Heidrich, W. Kliesch, and W. Quapp. *Properties of Chemically Interesting Potential Energy Surfaces*. Springer, Berlin Heidelberg, 1991.
- [24] M. Hirsch and W. Quapp. Improved RGF method to find saddle points. *J Comput Chem*, 23:887–894, 2002.
- [25] M. Hirsch, W. Quapp, and D. Heidrich. The set of valley-ridge inflection points on the potential energy surface of water. *Phys Chem Chem Phys*, 1:5291–5299, 1999.
- [26] D. K. Hoffmann, R. S. Nord, and K. Ruedenberg. Gradient extremals. *Theor Chim Acta*, 69:265–280, 1986.
- [27] F. Jensen. Stationary points on the H₂CO potential energy surface: dependence on theoretical level. *Theor Chem Acc*, 99:295–300, 1998.
- [28] H. Jongen, P. Jonker, and F. Twilt. *Nonlinear Optimization in Finite Dimensions*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht Boston London, 2000.
- [29] Y. G. Khait, A. I. Panin, and A. S. Averyanov. Search for stationary points of arbitrary index by augmented hessian method. *J of Quant Chem*, 54:329–336, 1994.
- [30] A. Kiełbasiński and H. Schwetlick. *Numerische Lineare Algebra*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988.
- [31] W. Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [32] K. Laidler. *Theory of Reaction Rates*. McGraw-Hill, New York, 1969.

- [33] D. Laugwitz. *Differentialgeometrie*. B.G.Teubner, Stuttgart, 1968.
- [34] P. Mezey. *Potential Energy Hypersurfaces*. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [35] J. Milnor. *Morse Theory*. Princeton University Press, 5th printing edition, 1973.
- [36] K. Müller. Reaktionswege auf mehrdimensionalen Energiehyperflächen. *Angew Chem*, 92:1–14, 1980.
- [37] K. Müller and L. Brown. Location of saddle points and minimum energy paths by a constrained simplex optimisation procedure. *Theor Chim Acta*, 53:75–93, 1979.
- [38] E. Neria, S. Fischer, and M. Karplus. Simulation of activation free energies in molecular systems. *J Chem Phys*, 105:1902–1921, 1996.
- [39] W. Quapp. Reduced gradient methods and their relation to reaction paths. *J of Theoret and Comput Chem*, 2:385–418, 2003.
- [40] W. Quapp. A valley following method. *Optimization*, 52:317–331, 2003.
- [41] W. Quapp and D. Heidrich. Exploring the potential energy surface of the ethyl cation by new procedures. *J Mol Struct (THEOCHEM)*, 585:105–117, 2002.
- [42] W. Quapp, M. Hirsch, and D. Heidrich. Bifurcation of reaction pathways: the set of valley ridge inflection points of a simple three-dimensional potential energy surface. *Theor Chem Acc*, 100(5/6):285–299, 1998.
- [43] W. Quapp, M. Hirsch, and D. Heidrich. Following the streambed reaction on potential-energy surfaces: a new robust method. *Theor Chem Acc*, 105:145–155, 2000.
- [44] W. Quapp, M. Hirsch, and D. Heidrich. An approach to reaction path branching using valley-ridge-inflection points of potential energy surfaces. *Theor Chem Acc*, 2003.
- [45] W. Quapp, M. Hirsch, O. Imig, and D. Heidrich. Searching for saddle points of potential energy surfaces by following a reduced gradient. *J Comput Chem*, 19:1087–1100, 1998.

- [46] W. Quapp, O. Imig, and D. Heidrich. Gradient extremals and their relation to the minimum energy path. In D. Heidrich, editor, *The Reaction Path in Chemistry: Current Approches and Perspektiven*, pages 137–160. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- [47] W. Quapp, O. Imig, and D. Heidrich. Gradient extremal turning points and bifurcations. Unveröffentlicht, AMS subject classification: 65H17, 92E10, 53A07, 1996.
- [48] W. Quapp and V. Melnikov. Valley ridge inflection points on the potential energy surfaces of H₂S, H₂Se and H₂CO. *Phys Chem Chem Phys*, 3:2735–2741, 2001.
- [49] K. Schiele and R. Hemmecke. Migration effects in driven multiple pendula. *Z Angew Math Mech*, 81:291–303, 2001.
- [50] A. S. Schwarz. *Topology for Physicists*. Springer, Berlin Heidelberg, 1994.
- [51] Y. Smeyer, M. Villa, and M. Senent. Ab initio determination of the torsional and wagging fir spectrum of methylamine. *J Mol Spectrosc*, 177:66–73, 1996.
- [52] V. I. Smirnov. *Lehrgang der höheren Mathematik*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962.
- [53] S. T. Smith. Optimization Techniques on Riemannian Manifolds. *Fields Institute Communications*, 3:113–136, 1994.
- [54] J.-Q. Sun and K. Ruedenberg. Gradient extremals and steepest descent lines on potential energy surfaces. *J Chem Phys*, 98:9707–9714, 1993.
- [55] E. Ventura, M. Dallos, and H. Lischka. Revisiting the stationary points on the potential energy surface of tetramethylene at the MR–AQCC level using analytic gradients. *J Chem Phys*, 118:10963–10972, 2003.
- [56] L. Volkmann. *Graphen und Digraphen: eine Einführung in die Graphentheorie*. Springer Verlag, Wien, New York, 1991.
- [57] I. H. Williams and G. M. Maggiora. Use and abuse of the distinguished-coordinate

method for transition-state structure searching. *J Mol Struct (Theochem)*, 89:365–378, 1982.

[58] S. Wolfram. *Mathematica*, vers 4.1. Wolfram Research Inc., Champaign, USA, 2000.

Index

- Branin-Verfahren, 26
- Distinguished coordinate method, 29
- Equipotentialfläche, 9
- Globaler Rand, 54
- Gradient, 9
 - reduzierter, 22
- Gradient extremal, 20
- Grenze
 - der Pseudokonvexität, 49
- Hessematrix, 9
- Index
 - eines nicht entarteten Punktes, 10
 - Pseudokonvexitäts-, 48
- Indersatz, 38
- Intrinsic reaction coordinate, 17
- Komponente
 - zusammenhangende, 25
- Konfigurationsraum, 8
- Kurve
 - mit induzierter Tangente, 19
 - Tal-, 60
- Newtonblatter, 33
- Newtonfluss, 27
- Newtongraph, 63
- Newtonkanal, 61
- Newtontrajektorie, 22
- Newtonverfahren
 - desingularisiertes kontinuierliches, 26
- Potential-Energie-Fläche, 8
 - reduzierte, 33
- Pseudokonvexität, 48
- Punkt
 - entarteter, 10
 - nicht entarteter, 10
 - regulärer, 25
 - stationärer, 11
 - Umkehr-, 29
 - Valley-Ridge-Inflection, 12
 - verbundene stationäre, 16
 - Wende-, 14
- Reaktionskoordinate, 14
- Reduced gradient following, 22
- Singularität
 - ausserordentliche, 24, 36

- mehrfache, 38
- wesentliche, 25
- Steepest descent, 16
- Suchrichtung, 22
 - verallgemeinerte, 33
- Tal, 3, 59
- Tangent search concept, 31
- Tangente
 - induzierte, 20
- Trajektorienabbildung, 24
- Transversalitat, 53
- Turning point, 29
- Zweig
 - einer Newtontrajektorie, 25
 - regulärer, 28
 - singularer, 28

Summary

The concept of the minimum energy path (MEP) or reaction path of a potential energy surface (PES) is the basis of many reaction theories. In this work, the global Newton method is applied on the examination of such PES. It is used in two forms, the desingularised continuous Newton method and in the algebraic form of Newton trajectories. Along these trajectories the gradient vector points in the constant direction, which is called search direction. The first application is the search for stationary points, especially transition structures. In addition the question arises about whether if Newton trajectories can be considered as a reaction path approximation.

A class of points considered as reaction path bifurcation are the valley-ridge-inflection (VRI) points. In VRI points an eigenvalue to an eigenvector of the Hessian perpendicular to gradient vector is zero. These points are defined independent of a concrete path on the PES, but are the bifurcations points of the Newton trajectories too. They are a subset of the extraneous singularities of the desingularised continuous Newton method. The extraneous singularities can form $n - 2$ -dimensional submanifolds of the n -dimensional PES. The stationary points are also regarded as the essential singularities. Outside of these two kinds of points a Newton trajectory through a point of the PES is determined by the gradient vector in this point. In the neighborhood of such regular points the trajectory is a differentiable and parameterisable curve. Such an open piece of a trajectory is a branch. A branch without extraneous singularities in its closure is called regular, singular otherwise. A regular branch of a Newton trajectory connects two stationary points with an odd index difference, for instance a minimum and a saddle point of index 1 (transition structure).

In turning points of Newton trajectories the gradient vector is perpendicular to the tangent vector on the trajectory. This fact is used to form the index of pseudo-convexity. In the regions around the minima and the transitions structures, where the number of negative eigenvalues of the Hessian is zero or one, the index of pseudo-convexity indicates if the potential energy function is strict pseudo-convex and if the equipotential lines are convex. That means with this index it is possible to decide which region has a valley character and which region has a ridge character. The points at which the index of pseudo-convexity is zero form the border between both; this is the border of pseudo-convexity. A branch of Newton trajectory connecting a minimum and a transition structure is always a valley curve, iff the potential energy is strictly monotonically increasing along this branch.

If two stationary points are connected by a regular branch, then there is whole bundle of such branches of different trajectories. The stationary points are connected by a Newton channel. Looking from a stationary point, there are several Newton channels leading to other stationary points, which have a odd index difference with the first one. The search direction can be considered as an element of a $n - 1$ -dimensional unit sphere. Then for each stationary point the related Newton channels are represented by an open subset of such a sphere. These subsets are separated by search directions belonging to singular branches of Newton trajectories. So the PES can be obtained as a composition of channels of regular branches separated by thin walls of singular branches. Through every point of the PES runs a Newton trajectory. But Newton trajectories are concentrated in regions, where the curvature of the equipotential surface is high. The density of Newton trajectories can be measured by the trajectory mapping, which is for regular points a diffeomorphism from the equipotential surface into a $n - 1$ -dimensional unit sphere.

Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Zeitschriften

1. W.Quapp, **M.Hirsch**, O.Imig, D.Heidrich: J.Comput.Chem. 19 (1998) 1087-1100 "Searching for Saddle Points of Potential Energy Surfaces by Following a Reduced Gradient"
2. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: Theor.Chem.Acc 100 (1998) No 5/6, 285-299 "Bifurcation of Reaction Pathways: The Set of Valley-Ridge-Inflection Points of a Simple 3-dimensional Potential Energy Surface"
3. W.Quapp, **M.Hirsch**, G.Mellau, S.Klee, M.Winnewisser, A.Maki: J.Molec.Spectrosc. 1999 195, (1999) 284-298 "Climbing the Bending Vibrational Ladder in D¹³C¹⁵N by Hot Gas Emission Spectroscopy"
4. **M.Hirsch**, W.Quapp; D.Heidrich: Phys.Chemistry Chem.Physics 1, Nr.23 (1999) "Bifurcation of Reaction Pathways: The Set of Valley-Ridge-Inflection Points of the Potential Energy Surface of the Water Molecule"
5. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: Theor. Chem. Acc 105 (2000) 145-155 "Following the Streambed Reaction on Potential Energy Surfaces: A New Robust Method" DOI 10.1007/s002140000192
6. Michal Dallos, Hans Lischka, Elizete Ventura do Monte, **M.Hirsch**, W.Quapp : Journal of Computational Chemistry, 23, (2002) 276-283 [1] "Determination of Energy Minima and Saddle Points using Multireference Configuration Interaction Methods in Combination with Reduced Gradient Following: the S₀ Surface of H₂CO and the T₁ and T₂ Surfaces of Acetylene"
7. **M.Hirsch**, W.Quapp: Journal of Computational Chemistry 23, (2002) 887-894 "An Improved RGF Method to Find Saddle Points"
8. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: angenommen von Theor.Chem.Acc (2003) "An approach to reaction path branching using valley-ridge-inflection of potential energy surfaces"

Tagungsberichte

1. G.Mellau, M.Winnewisser, S.Klee, W.Quapp, **M.Hirsch**, A.Maki: 16th Coll.on High Resolution Molecular Spectroscopy, Glasgow, Sept.6-11th, 1997, "An emission measurement of bending hot bands of D¹³C¹⁵N"
2. W.Quapp, **M.Hirsch**, O.Imig, D.Heidrich: 16th Coll.on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag, Aug.30th- Sept.3th, 1998, "Searching for Saddle Points of Potential Energy Surfaces by Following a Reduced Gradient"
3. W.Quapp, **M.Hirsch**, O.Imig, D.Heidrich: 33.Symposium für Theoretische Chemie, Gwatt, 20.-24.9.1998, P 114 "Searching for Saddle Points of Potential Energy Surfaces by Following a Reduced Gradient"

4. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: 16th Coll.on High Resolution Molecular Spectroscopy, Frankreich, Dijon, Sept.6- 10th, 1999, "The Set of Valley-Ridge-Inflexion Points of the Potential Energy Surface of Water"
5. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: Arbeitstagung für Theoretische Chemie, Mariapfarr, Febr.14-18th, 2000, "Following the Streambed Reaction on Potential Energy Surfaces: A New Robust Method"
6. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: Bunsentagung, Würzburg, 1.-3.Juni 2000, "Following the Streambed Reaction on Potential Energy Surfaces: A New Robust Method"
7. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: The 16th Int. Coll. on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag, Sept.3th- 7th, 2000, J4 "Calculation of the Large Amplitude Pathway on the Potential Energy Surface"
8. W.Quapp, **M.Hirsch**, D.Heidrich: STC2000 - 36. Symposium für Theoretische Chemie Quantenmechanik und Quanteneffekte in Systemen Zunehmender Komplexität, 10.-14. 9. 2000, Litschau, Niederösterreich "Following the Streambed Reaction on the Potential Energy Surface: A New Robust Method"
9. M. Dallos, H. Lischka, **M.Hirsch**, W.Quapp: 37th Symposium for Theoretical Chemistry Electronically Excited Molecules: Structure and Dynamics September 23 - 27, 2001 Bad Herrenalb (BW) - Germany, P22 Determination of Energy Minima and Saddle Points on the S_0 Surface of H_2CO and the T_1 Surface of Acetylene using Multireference Configuration Interaction Methods in Combination with Reduced Gradient Following

Lebenslauf

- 1968 Geboren in Weimar, DDR
Nicht verheiratet
keine Kinder
- 1975–1988 Schulausbildung in Weimar und Erfurt
1988 Facharbeiterabschluß und Abitur, Erfurt
1988–1990 Wehrdienst, Offiziershochschule der NVA in Zittau
- 1990–1996 Studium der Mathematik an der Universität Leipzig
1996 Diplom in Mathematik, Universität Leipzig
"Spektralgeometrie auf kompakten 2-Punkt-homogenen Räumen"
- seit 1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mathematik,
Universität Leipzig
- 1997–1998 Analyse und Darstellung der Spektren von HCN und HCP
im Rahmen eines Forschungsprogramms in Zusammenarbeit mit dem
Physikalisch-Chemischen-Instituts der Justus–Liebig–Universität Gießen
- 1999–2000 Entwicklung eines Verfahrens zur Suche von stationären Punkten
auf chemischen Potential-Energie-Flächen unter Verwendung
des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens
in der Arbeitsgruppe "Potentialflächenanalyse" am
Naturwissenschaftlich-Theoretischen Zentrum, Universität Leipzig
- seit 2001 Analyse der Valley-Ridge-Inflection Punkte von Potential-Energie-Flächen
als außerordentliche Singularitäten des desingularisierten kontinuierlichen
Newtonverfahrens in einer Arbeitsgruppe "Potentialflächenanalyse"
am Naturwissenschaftlich-Theoretischen Zentrum, Universität Leipzig

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse
zur Dissertation

Zum Reaktionswegcharakter von Newtontrajektorien

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig
eingereicht von

Dipl. math. Michael Hirsch

im Dezember 2003

Angefertigt am Mathematischen Institut
in Zusammenarbeit mit dem
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Das Konzept des Minimum-Energie-Weges (MEP) oder Reaktionsweges auf Potential-Energie-Flächen (PES) ist Grundlage vieler Reaktionstheorien. In dieser Arbeit wird das globale Newtonverfahren auf die Untersuchung solcher PES angewandt. Es wird in zwei Formen benutzt, als desingularisiertes kontinuierliches Newtonverfahren nach F.H. Branin

$$\dot{\mathbf{x}} = -A(\mathbf{x})G(\mathbf{x}),$$

wobei A die adjunkte Matrix zur Hessematrix H ist, für die $AH = \det(H)I$ gilt und G der Gradient und als *reduced gradient following*

$$\mathcal{P}_r H(\mathbf{x})\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0},$$

wobei $r \in S^{n-1} = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \mid \|\mathbf{x}\| = 1\}$ ist und die Spalten der Matrix \mathcal{P}_r mit r eine Orthonormalbasis bilden. Mit beiden Verfahren können Newtontrajektorien verfolgt werden, die durch

$$\mathcal{T}_r = \{\mathbf{x} \mid G(\mathbf{x}) = r\|G(\mathbf{x})\|, r \in S^{n-1}\}.$$

gegeben sind. Entlang dieser Trajektorien zeigt der Gradient in dieselbe Richtung, die Suchrichtung genannt wird. Die erste Anwendung der globalen Newtonmethode ist die Suche von stationären Punkten, insbesondere von Übergangsstrukturen. Dabei stellt sich die Frage, ob Newtontrajektorien als Reaktionswegapproximationen angesehen werden können.

Zunächst werden Newtontrajektorien und deren außerordentliche Singularitäten untersucht. Diese Singularitäten werden in Relation zu den *valley ridge inflection* (VRI) Punkten gesetzt. VRI-Punkte sind eine Klasse von Punkten, die als Reaktionswegverzweigungen angesehen werden können. In VRI-Punkten ist der Eigenwert zu einem Eigenvektor, der senkrecht auf dem Gradienten steht, gleich Null. Diese Punkte hängen von keiner konkreten Reaktionswegdefinition ab.

- VRI-Punkte sind die Verzweigungspunkte von Newtontrajektorien. Sie sind eine Teilmenge der außerordentlichen Singularitäten des desingularisierten kontinuierlichen Newtonverfahrens.
- Diese Singularitäten bilden auf einer n -dimensionalen PES Untermannigfaltigkeiten, deren Dimension bis zu $n - 2$ betragen kann.

Stationäre Punkte können auch als wesentliche Singularitäten betrachtet werden. Außerhalb dieser beiden Arten von Punkten sind Newtontrajektorien durch die Richtung des Gradientenvektors bestimmt. Sie sind in regulären Punkten glatte, parametrisierbare Kurven. Ein solches offenes Stück einer Newtontrajektorie ist ein Zweig. Zweige, in deren Abschluß eine außerordentliche Singularität liegt, heißen singular, sonst regulär.

- Ein regulärer Zweig einer Newtontrajektorie verbindet immer zwei stationäre Punkte mit einer ungeraden Indextdifferenz, z.B. ein Minimum und einen Sattelpunkt vom Index 1 (Übergangsstruktur).

Ein Beispiel ist die Verfolgung einer Newtontrajektorie vom globalen Minimum mit C_{2v} Symmetrie auf einer PES von Formaldehyd zu einem Sattelpunkt vom Index 3, der ebenfalls C_{2v} Symmetrie besitzt. Entlang der Trajektorie treten zwei VRI-Punkte auf, in denen sich die Trajektorie verzweigt. In einem Punkt bricht die C_{2v} Symmetrie zur C_s Symmetrie und in dem anderen zur C_2 Symmetrie.

Des Weiteren wird der Zusammenhang zwischen Newtontrajektorien und Talstruktur untersucht. In Umkehrpunkten von Newtontrajektorien steht der Gradientenvektor senkrecht auf der Tangente. Dies wird ausgenutzt, um den Pseudokonvexitätsindex (pcx-Index)

$$\xi(\mathbf{x}) = \frac{G(\mathbf{x})^T A(\mathbf{x}) G(\mathbf{x})}{G(\mathbf{x})^T G(\mathbf{x})}$$

zu bilden.

- In Regionen um Minimum und Übergangsstruktur, in denen die Anzahl der negativen Eigenwerte der Hessematrix Null oder Eins ist, zeigt der **pcx**-Index die strikte Pseudokonvexität der Potentialenergiefunktion und die Konvexität der Äquipotentialflächen an.
- Mit Hilfe des **pcx**-Index läßt sich entscheiden, welche Region Tal- und welche Rückencharakter hat. Punkte, in denen der **pcx**-Index Null ist, bilden die Grenze zwischen beiden Regionen; die Pseudokonvexitätsgrenze.
- Ein Zweig einer Newtontrajektorie, der ein Minimum mit einer Übergangsstruktur verbindet, verläuft vollständig durch ein Talgebiet dann und nur dann, wenn die Potentialenergie über ihm streng monoton wächst.
- Mit Hilfe des **pcx**-Index läßt sich für jede Kurve, die ein Minimum und einen Übergangszustand miteinander verbindet, ihr Talverlauf überprüfen.

Zum Dritten werden die Möglichkeiten von Newtonkanälen betrachtet. Wenn zwei stationäre Punkte durch einen regulären Zweig einer Newtontrajektorie verbunden sind, so gibt es eine ganze Schar solcher Zweige verschiedener Newtontrajektorien. Von einem stationären Punkt aus gesehen führen verschiedene Newtonkanäle zu anderen stationären Punkten, deren Index sich um eine ungerade Anzahl vom Ausgangspunkt unterscheidet.

- Für jeden stationären Punkt werden die Newtonkanäle durch eine offene Teilmenge der zugehörigen Suchrichtungen auf der $(n - 1)$ -dimensionalen Einheitssphäre repräsentiert.
- Die PES kann in Newtonkanäle zerlegt werden, die aus regulären Zweigen bestehen und durch dünne Wände aus singulären Newtontrajektorien voneinander getrennt werden.
- Obwohl durch jeden regulären Punkt genau eine Newtontrajektorie verläuft, konzentrieren sich die Newtontrajektorien in Regionen, in denen die Äquipotentialflächen stark gekrümmt sind. Die Dichte der Newtontrajektorien kann durch die Trajektoriennabbildung gemessen werden, die für reguläre Punkte einen Diffeomorphismus von Äquipotentialflächen in die $(n - 1)$ -dimensionalen Einheitssphäre ist.

Mit Hilfe von Newtonkanälen bietet sich die Möglichkeit, die für eine Reaktion interessanten Teilräume einer PES darzustellen.

Aus den zwei betrachteten Formen der globalen Newtonmethode resultieren zwei numerische Verfahren. Zum einen die Braninmethode $\dot{\mathbf{x}} = \mp A(\mathbf{x})G(\mathbf{x})$.

- Die Braninmethode konvergiert gegen die wesentlichen und außerordentlichen Singularitäten des globalen Newtonverfahrens. Sie hat die Zweige der Newtontrajektorien als Lösungen und kann unter anderem zur Suche von symmetrischen VRI-Punkt-Mannigfaltigkeiten eingesetzt werden.

Die zweite Methode ist die als *reduced gradient following* bekannt gewordene Prediktor-Korrektor Methode $\mathcal{P}_r H(\mathbf{x})\dot{\mathbf{x}} = 0$, wobei \mathcal{P}_r der Projektor in Richtung r ist, d.h. $\mathcal{P}_r r = 0$ gilt.

- Bei der RGF-Methode wird die Suchrichtung r als Parameter festgelegt. Es können die Trajektorien über VRI-Punkte, Umkehrpunkte und auch stationäre Punkte hinweg verfolgt werden.

Auf dieses Verfahren können verschiedene numerische Methoden zur Optimierung angewandt werden, wie das Aufdatieren der Hessematrix, die Kontrolle der Prediktorschrittlänge oder Methoden zur Optimierung des Korrektorschrittes. Durch die Verwendung eines impliziten Korrektors wird die Zahl der Korrektorschritte deutlich verringert, wobei in günstigen Fällen Korrektorschritte völlig vermieden werden können, und die Stabilität des Verfahrens verbessert.

Die vorgelegte Arbeit zeigt die Vielfalt und Breite der Anwendungsmöglichkeiten von Newtontrajektorien bei der Untersuchung von chemischen PES. Newtontrajektorien können als Reaktionswegapproximationen betrachtet werden. Sie sind geeignet, das Verständnis der Gestalt von PES sowohl im allgemeinen, als auch durch konkrete Untersuchungen zu verbessern. Sie stellen ein Werkzeug zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus dar, das bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie verwendet wird.