

Theoretische Chemie II: Reaktionsdynamik

Bernd Hartke

Theoretische Chemie

Institut für Physikalische Chemie

5. Stock, Raum 519

Tel.: 0431/880-2753

hartke@phc.uni-kiel.de

<http://ravel.phc.uni-kiel.de>

Sprechstunde : jederzeit!

Neuer Wahlpflichtblock: Computerchemie / Theoretische Chemie

Inhalte: grundlegende Prinzipien und Anwendungsbeispiele zu

- Kraftfeldmethoden
- Molekülmechanik
- semiempirische Methoden
- qualitative MO-Theorie
- Quantenchemie
- klassische und quantenmechanische Reaktionsdynamik

Praxisrelevant für: Organik, Anorganik, Physikalische Chemie, Biochemie, Kolloidchemie, Polymerchemie, Materialwissenschaften, Meereschemie, Pharmazeutische Chemie, Medizinische Chemie, Supramolekulare Chemie, Kristallographie, Mineralogie, ...

Veranstaltungen:

- Vorlesungen: (je 2 SWS)
 - Theoretische Chemie I und II, mit Übungen; Hartke
 - Computerchemie/Modelling I und II; Herges
- Praktikum: 6-wöchig ab Semestermitte im CIP-Pool (OC)
- Leistungsnachweis (Schein): Klausur zu TC-I, CC-I und Praktikum

Voraussetzungen:

- Grundkenntnisse der Quantenmechanik aus Vorlesung PC-II; können auf Wunsch in den Übungen wiederholt und vertieft werden
- Vorlesungen TC-I und CC-I sollten vor oder im gleichen Semester des Praktikums gehört werden

Inhaltsplan Theoretische Chemie I

- Schrödingergleichung, Born-Oppenheimer-Separation
- Vielteilchenwellenfunktionen, Pauli-Prinzip
- Hartree-Fock-SCF-Verfahren
- Basisfunktionen
- Ablauf einer HF-SCF-Rechnung
- Gradienten und Frequenzen
- Moleküleigenschaften
- typische Resultate und deren Bewertung
- Elektronenkorrelation, Bindungsdissoziation
- ROHF, UHF, Mehr-Determinanten-Wellenfunktionen
- Grundideen von FCI, CISD, MCSCF, CC, ...
- störungstheoretische Behandlung der e^- -Korrelation: MP2
- e^- -Korrelation „durch die Hintertür“: DFT

Ziele der Veranstaltung:

- Grundverständnis der wichtigsten Praxismethoden (HF, DFT, MP2)
- derartige Rechnungen selbst durchführen können
- kritische Einschätzung der erzielten Resultate

Inhaltsplan Theoretische Chemie II

- Kurzwiederholung TC-I:
 - Schrödingergleichung
 - Hamiltonoperator
 - Born-Oppenheimer-Separation
- Klassische Dynamik
- Quantendynamik, Teil I: zeitunabhängige Schwingungswellenfunktionen
 - Form des Potentials \leftrightarrow Form der Wellenfunktion
 - direkte numerische Berechnung der Wellenfunktion in 1D
 - Fouriertransformation Ortsraum \leftrightarrow Impulsraum
 - Ermittlung der Wellenfunktion durch Basisentwicklung
 - mehrdimensionale Fälle
- Quantendynamik, Teil II: zeitliche Entwicklung von Wellenfunktionen
 - Zeitverhalten von Wellenfunktionen: Superposition von Eigenfunktionen
 - Wellenpakete
 - Zeitpropagation: formal und praktisch
- Anwendungen in der Reaktionsdynamik:
 - Berechnung von Eigenfunktionen durch Zeitpropagation
 - zeitabhängige Spektrensimulation
 - Grundlagen der Streutheorie, Vergleich mit hochaufgelösten Experimenten
 - ab-initio-Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$:
 - * Kurzwiederholung: Statistische Thermodynamik
 - * Kurzwiederholung: Theorie des Übergangszustands (TST)
 - * variational transition state theory (VTST)
 - * Korrekturen zu TST durch klassische Moleküldynamik
 - * exakte quantenmechanische Berechnung von $k(T)$ durch Fluß-Fluß-Autokorrelation
 - * Vergleiche mit dem Experiment

Ziele der Veranstaltung:

- Grundverständnis der wesentlichen theoretischen Hintergründe der Reaktionsdynamik;
- Einschätzung, was man wie genau (und mit welchem Aufwand) rechnen kann.

Literaturempfehlungen Quantenchemie:

- I. N. Levine: „Quantum Chemistry“, 4. Ausgabe, Prentice-Hall, 1991:
detaillierte und verständliche Herleitung der Grundlagen;
zu kurz und nicht ganz aktuell bei tatsächlichen Anwendungsmethoden.
- W. Kutzelnigg: „Einführung in die Theoretische Chemie“, 2 Bände aus den Jahren
1973/1978/1993, jetzt in 1 Band bei Wiley, 2002:
Klassiker; sehr genau, detailliert und breit in den Grundlagen; kaum etwas zu
modernen Methoden.
- P. W. Atkins und R. S. Friedman: „Molecular Quantum Mechanics“, 3. Auflage,
Oxford University Press, 1996:
Standard-Lehrbuch; Lösungsbuch zu Übungen auch erhältlich.
- A. Szabo und N. S. Ostlund: „Modern Quantum Chemistry“, revidierte 1. Auflage,
McGraw-Hill, 1989:
immer noch unschlagbar bei Herleitung von Hartree-Fock und bei den Grundideen eini-
ger Korrelationsmethoden; ansonsten veraltet. (inzwischen als Taschenbuch-Nachdruck
bei Dover für ca. 15 Euro zu haben).
- F. Jensen: „Introduction to Computational Chemistry“, Wiley, 1999:
sehr aktuelles und sehr umfassendes Werk, mit einigen Informationen zu modernen
Methoden; vielleicht stellenweise etwas knapp.
- T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen: „Molecular Electronic-Structure Theory“,
Wiley, 2000:
hochaktuelles und extrem umfassendes und detailliertes Monumentalwerk (900 Seiten)
über HF, MCSCF, CI, CC, MPn, CASPTn; Nachteile: extrem hoher Preis (340 Euro!),
manche Themen gar nicht behandelt (DFT, semiempirische Methoden, Ableitungen
der Energie, Relativistik)
- P. von R. Schleyer (Ed.): „Encyclopedia of Computational Chemistry“, Wiley, 1998:
mehrbändiges Werk für Bibliotheken (\$ 3150.-) mit mehr oder weniger langen und
mehr oder weniger guten Artikeln zu allen möglichen Themen der Theoretischen
Chemie und Computerchemie
- R. G. Parr, W. Yang und Y. Weitao: „Density-functional theory of atoms and
molecules“, Oxford University Press, 1994:
Standardwerk über die theoretischen Grundlagen von DFT
- W. Koch und M. C. Holthausen: „A chemist’s guide to density functional theory“,
Wiley, 2001:
gutes, aktuelleres, leichter zugängliches Werk für DFT-Anwender
- D. Young: „Computational chemistry - a practical guide ...“, Wiley, 2001:
Kapitel zu allen Themen der Theoretischen Chemie und Computerchemie, aber
die meisten davon zu kurz für Erklärungen und manchmal etwas ungenau, am
besten brauchbar für einen ersten Eindruck und als Stichwort-Nachschlagewerk; gute
Hinweise auf aktuelle Literatur in allen Kapiteln.

Literaturempfehlungen Dynamik:

- M. P. Allen und D. J. Tildesley: „Computer simulation of liquids“, Clarendon Press, Oxford, 1989/1990:
die alte „Bibel“ für Moleküldynamiker (MD)
- D. Frenkel und B. Smit: „Understanding molecular simulation“, Academic Press, San Diego, 1996/2002:
eins von vielen guten, ausführlichen, moderneren Büchern über MD
- J. M. Haile: „Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods“, Wiley, New York, 1992/1997:
etwas weniger technisch und etwas mehr „philosophisch“ als Frenkel/Smit.

- D. J. Tannor: „Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective“, University Science Books, Sausalito (CA), 2007:
weltweit erstes Lehrbuch zur Wellenpaketdynamik
- R. Schinke: “Photodissociation dynamics“, Cambridge University Press, Cambridge, 1993:
einfache Einführung in die Quantendynamik, inkl. Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern
- J. Z. H. Zhang: “Theory and application of quantum molecular dynamics“, World Scientific, Singapore, 1999:
gute und umfassende, aber z.T. recht schwierige Darstellung von einem der führenden Forscher, inkl. WW mit Licht, Streutheorie, Semiklassik, Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten, usw.
- G. C. Schatz und M. A. Ratner: „Quantum mechanics in chemistry“, Dover, Mineola, 1993/2002:
neben kurzen Kapiteln zur Quantenchemie auch Kapitel zu zeitabhängiger Störungstheorie, WW mit Licht, Streutheorie, Korrelationsfunktionen, zeitabhängige Spektrensimulation, Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten
- G. D. Billing und K. V. Mikkelsen: „Molecular Dynamics and Chemical Kinetics“, Wiley, New York, 1996/1998:
2-bändiges Werk mit Schwerpunkten eher bei VTST und Reaktionen in Lösung
- R. D. Levine: „Quantum mechanics of molecular rate processes“, Dover, Mineola, 1969/1999:
Nachdruck eines alten Klassikers zur Streutheorie, schwierig
- R. D. Levine und R. B. Bernstein: „Molecular reaction dynamics and chemical reactivity“, Oxford University Press, New York, 1987:
viel zitiert, aber m.E. zu undidaktisch, konfus und vage.

Erinnerung: Schrödingergleichung(en)

Die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m in einer Raumdimension x lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) =: \hat{H} \Psi(x, t) \quad (1)$$

Wenn das Potential V unabhängig von der Zeit ist, kann man die Zeitvariable t mit dem üblichen Separationsansatz

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x) \quad (2)$$

abseparieren. Man erhält dann

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (3)$$

und daher

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (4)$$

wobei $\psi(x)$ Eigenfunktion der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist:

$$\hat{H} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (5)$$

Beachte:

- Gl. 2 und alle Folgerungen daraus sind nur ein Spezialfall; allgemeiner: Linearkombination von mehreren $f(t)\psi(x)$ -Termen.
 - ⇒ stationäre Zustände sind *nicht(!)* die einzig erlaubten Zustände, auch nicht für gebundene Systeme.
 - ⇒ die Zeitentwicklung von $\Psi(x, t)$ ist i.A. durchaus *nicht* trivial.

Wird später ausführlich erläutert.

- trotzdem: Gl. 1 ist formal eine unkomplizierte (weil lineare!) Differentialgleichung für die Wellenfunktion $\Psi(x, t) \Rightarrow$ die Zeitentwicklung von $\Psi(x, t)$ ist einfach (noch nicht einmal deterministisches Chaos möglich). Dies gilt jedoch nur zwischen „Messungen“. Das Meßproblem gilt immer noch als physikalisch-theoretisch und philosophisch ungelöst.
- i.A. ist $V(x)$ *nicht* unabhängig von der Zeit, z.B. bei Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern (Laser, NMR, ...); wird hier aus Zeitmangel nicht behandelt.

Erinnerung: N -Elektronen-Hamiltonoperator

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für beliebige Moleküle lautet:

$$\hat{H}\Psi^{(k)} = \mathcal{E}_k\Psi^{(k)} \quad (6)$$

mit dem Hamiltonoperator in atomaren Einheiten für N Elektronen und M Atomkerne:

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad \text{kinetische Energie der Kerne} = \hat{T}_N \quad (7)$$

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{kinetische Energie der Elektronen} \quad (8)$$

$$+\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen} \quad (9)$$

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{Coulomb-Anziehung Elektronen-Kerne} \quad (10)$$

$$+\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Coulomb-Abstoßung zwischen Kernen} \quad (11)$$

Dabei ist r_{ij} der Abstand zwischen Elektron i und Elektron j , r_{iA} der Abstand zwischen Elektron i und Kern A , sowie R_{AB} der Abstand zwischen Kern A und Kern B . Beachte: $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$. Traditionell gilt die Aufteilung $\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el}$ in Kern- und elektronischen Hamiltonoperator.

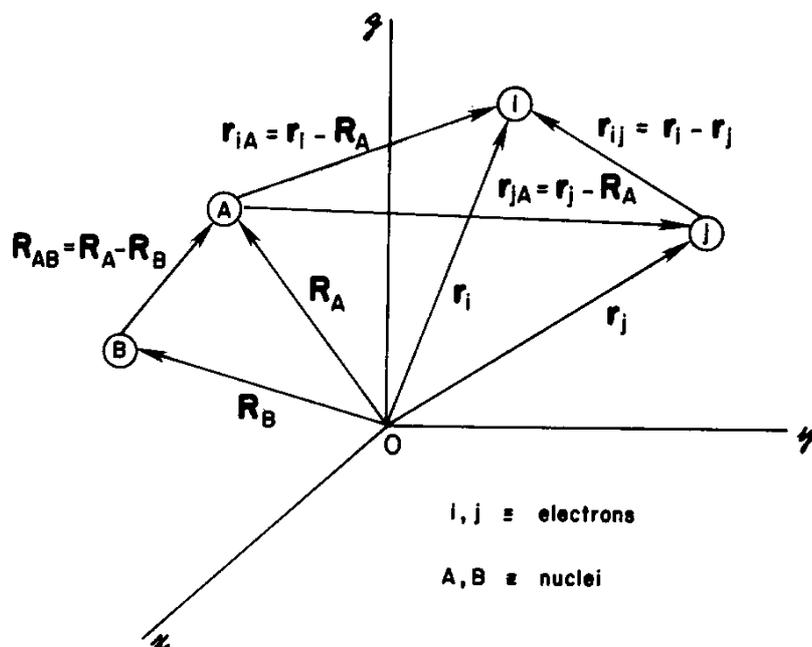


Figure 2.1 A molecular coordinate system: i, j = electrons; A, B = nuclei.

Atomare Einheiten (atomic units, a.u.)

Symbol	Physikalische Größe	Wert in a.u.	Wert in SI-Einheiten
m_e	Masse des Elektrons	1	$9.110 \cdot 10^{-31}$ kg
e	Elementarladung	1	$1.602 \cdot 10^{-19}$ C
\hbar	Impuls ($\hbar = h/2\pi$)	1	$1.055 \cdot 10^{-34}$ Js
h	Plancksches Wirkungsquantum	2π	$6.626 \cdot 10^{-34}$ Js
$4\pi\epsilon_0$	Elektrische Feldkonstante	1	$1.113 \cdot 10^{-10}$ C ² /J m
c	Lichtgeschwindigkeit	137.036	$2.998 \cdot 10^8$ m/s
μ_0	Magnetische Feldkonstante $4\pi/c^2$	$6.692 \cdot 10^{-4}$	$1.257 \cdot 10^{-6}$ Ns ² /C ²

Vorteile:

- weniger Konstanten in den Gleichungen (keine Faktoren \hbar^2/m_e in der kinetischen Energie, kein $e^2/4\pi\epsilon_0$ in Coulomb-Termen)
- höhere Genauigkeit in numerischen Berechnungen (typische Zwischenresultate variieren nicht über mehrere Dutzend Größenordnungen)
- Resultate unabhängig von Genauigkeit der Maßeinheiten-Bestimmung

Achtung:

- Masse: praktischere Umrechnung:
 $1 \text{ amu} = 1 \text{ u} = m(^{12}\text{C})/12 = 1822.88734 m_e$
- atomare Längeneinheit:
 $1 \text{ bohr} = 1 a_0 = 5.2917742924 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.52917742924 \text{ \AA}$
- atomare Energieeinheit:
 $1 \text{ hartree} = 1 E_h$

Energieumrechnungstabelle:

	cm^{-1}	kJ/mol	kcal/mol	eV	E_h
$1 \text{ cm}^{-1} =$	1.0	$1.196266 \cdot 10^{-2}$	$2.859144 \cdot 10^{-3}$	$1.239852 \cdot 10^{-4}$	$4.556335 \cdot 10^{-6}$
$1 \text{ kJ/mol} =$	83.59347	1.0	$2.390057 \cdot 10^{-1}$	$1.036436 \cdot 10^{-2}$	$3.808798 \cdot 10^{-4}$
$1 \text{ kcal/mol} =$	349.7551	4.184	1.0	$4.336445 \cdot 10^{-2}$	$1.593601 \cdot 10^{-3}$
$1 \text{ eV} =$	8065.479	96.48455	23.06036	1.0	$3.674902 \cdot 10^{-2}$
$1 E_h =$	219474.7	2526.5	627.5095	27.211608	1.0
$1 \text{ K} =$	0.695009	0.00831433	0.00198717	$8.61707 \cdot 10^{-5}$	$3.16669 \cdot 10^{-6}$

- für Chemiker: $1 \text{ mE}_h \approx 3 \text{ kJ/mol} \approx 0.5 \text{ kcal/mol}$
- für Physiker: $1 E_h \approx 25 \text{ eV}$
- Chemiker \leftrightarrow Physiker: $1 \text{ eV} \approx 100 \text{ kJ/mol} \approx 25 \text{ kcal/mol}$

Erinnerung: Born-Oppenheimer-Separation/-Näherung

Die molekulare Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi^{(k)} = \mathcal{E}_k\Psi^{(k)}$ kann durch den *adiabatischen Separationsansatz*

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) \quad (12)$$

der *Born-Oppenheimer-Separation* zerlegt werden in eine rein elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (13)$$

mit nur noch parametrischer Abhängigkeit von den Kernkoordinaten \mathbf{R} und ein gekoppeltes System von Kern-Schrödingergleichungen

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})]\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) + \sum_n [2\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) + \hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})]\chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (14)$$

bei denen die Elektronenkoordinaten \mathbf{r} lediglich als Integrationsvariable in den *nicht-adiabatischen Kopplungstermen* $\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R})$ und $\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})$ auftauchen und die elektronischen Eigenenergien $E_m(\mathbf{R})$ als *Potentialenergiehyperflächen* interpretiert werden.

In der *Born-Oppenheimer-Näherung* werden diese Kopplungsterme vernachlässigt, sodaß die Kerndynamik auf voneinander unabhängigen Potentialfläche(n) stattfindet:

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})]\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (15)$$

Diese Näherung ist i.A. gut im elektronischen Grundzustand nahe der Gleichgewichtsgeometrie, aber schlecht bei Übergangszuständen und bei eng benachbarten oder gar sich kreuzenden elektronischen Zuständen.

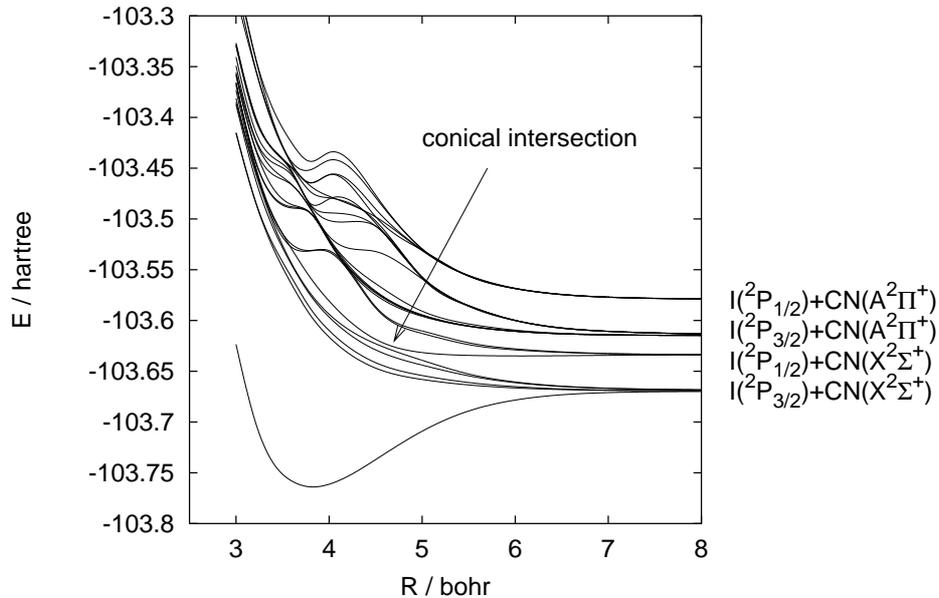


Abbildung 1: Einige Potentialflächen $E_m(\mathbf{R})$ von ICN als Funktion des I-CN-Abstands

Klassische Dynamik

Nach Newton gilt:

$$\begin{aligned} \text{Kraft} &= \text{Masse} * \text{Beschleunigung} \\ F &= m * a \end{aligned} \quad (16)$$

Bei numerischen Lösungen muß man Differentialquotienten diskretisieren:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2} \approx \frac{r(t + \Delta t) - 2r(t) + r(t - \Delta t)}{\Delta t^2} \quad (17)$$

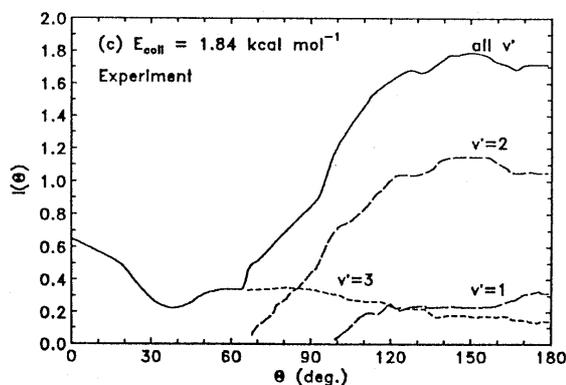
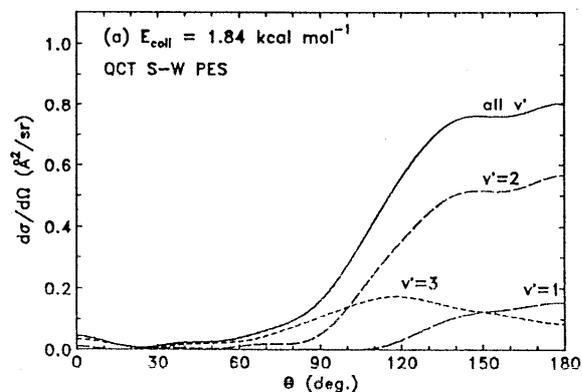
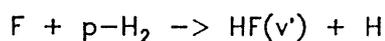
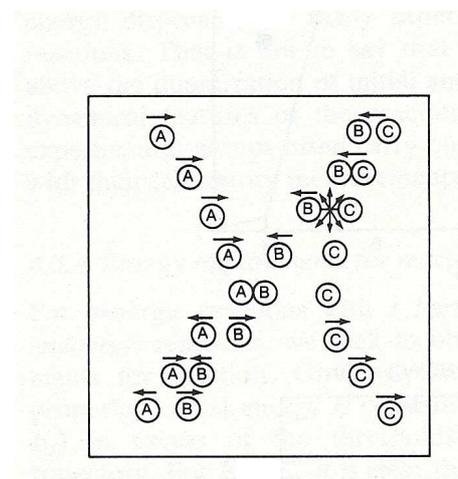
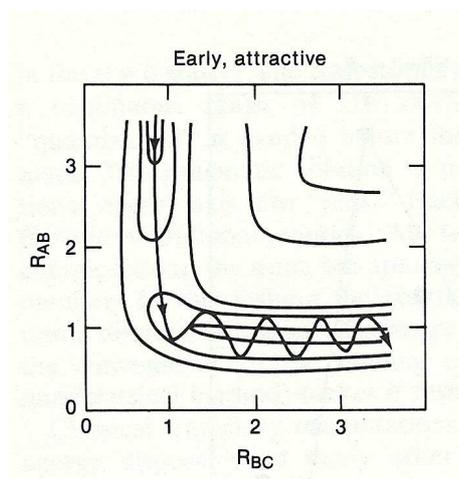
Daraus ergibt sich ein Propagationsalgorithmus (*Verlet*):

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 \quad (18)$$

Zu jedem Zeitpunkt t ergibt sich dabei aus dem Potential V die Kraft F :

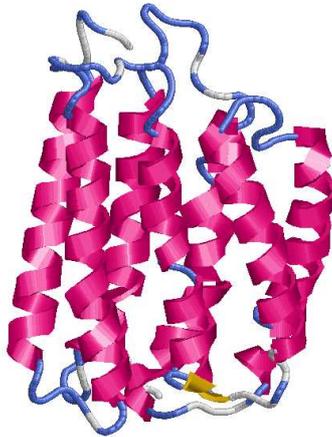
$$F(t) = -\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r(t)} \quad (\text{allg.: } \vec{F} = -\nabla V = -\text{grad } V) \quad (19)$$

⇒ *klassische Trajektorien, molecular dynamics (MD),...*



Woher kommt dabei das Potential $V(r)$, an jedem $r(t)$?

- Modellpotentiale, empirische Potentiale, Kraftfelder, ...:
 - *Vorteil*: schnell \Rightarrow große Systeme, lange Zeiten
 - *Nachteil*: begrenzte Genauigkeit



- an ab-initio-Rechnungen angepaßte analytische Ausdrücke:
 - *Vorteile*: genauer als empirische Potentiale, aber trotzdem genauso schnell
 - *Nachteile*: Wahl der ab-initio-Punkte schwierig; Auffinden geeigneter analytischer Ausdrücke nicht trivial; Anpassung problematisch
- ab-initio-Rechnungen während der MD-Rechnung (*direkte ab-initio-Dynamik*): pro MD-Schritt eine ab-initio-Rechnung (Energie und Gradient): sehr teuer! In einem Spezialfall große Einsparungen möglich: *Car-Parrinello-(CP)-Methode*
 - Dichtefunktionaltheorie (DFT)
 - ebene Wellen e^{ikx} als Basisfunktionen
 - \Rightarrow Engpaß: Diagonalisierung der Fock-Matrix
 - Trick-Ausweg: Diagonalisiere am Anfang einmal; dann pro MD-Schritt keine volle Nach-Diagonalisierung, sondern nur ein Schritt einer „iterativen Diagonalisierung“ = Dynamik der Wellenfunktionskoeffizienten gleichzeitig mit Dynamik der Kerne (dazu müssen die Wellenfunktionskoeffizienten eine fiktive Masse bekommen)
 - *Vorteile*: ab-initio-Potential statt empirischer Potentiale zweifelhafter Genauigkeit; ab-initio-Rechnungen automatisch nur dort, wo sie auch gebraucht werden
 - *Nachteile*: trotz CP-Trick noch sehr teuer; bei CP-MD nur DFT.

Ist klassische Dynamik für Kerne gut genug?

Ja:

- Kerne mindestens ca. 1800-mal schwerer als Elektronen
 \Rightarrow Quanteneffekte viel geringer
- Scharen klassischer Trajektorien \approx quantenmechanisches Wellenpaket

Nein:

- sehr viele klassische Trajektorien nötig
- Quanteneffekte (Schwingungs-Nullpunktsenergie, Tunneln) quantitativ und in manchen chemischen Situationen auch qualitativ wichtig

Hier nicht behandelt: Semiklassische Verfahren

Lösungsstrategie für die Kern-Schrödingergleichung

Lösung von

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (20)$$

zerfällt in zwei Teile:

rechte Seite: Wirkung von \hat{H} auf Ψ

Damit kann man auch die zeitunabhängige Schrödingergleichung lösen:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (21)$$

linke Seite: Zeitpropagation von Ψ

Lösung von Gl. 21 liefert Eigenenergien und -funktionen für Schwingungs(-/Rotations)bewegungen von Molekülen

\Rightarrow IR-Spektren, Raman-Spektren, Schwingungs-Feinstruktur von elektronischen Anregungen, usw.

Daher zunächst: Lösungsmethoden für Gl. 21 bzw. Darstellung von $\hat{H}\Psi$.

Zeitpropagation: verfeinerte Varianten von $\frac{\partial \Psi}{\partial t} \rightarrow \frac{\Delta \Psi}{\Delta t}$, also einfachste Propagationsvorschrift:

$$i\hbar \frac{\Delta \Psi}{\Delta t} = i\hbar \frac{\Psi(t + \Delta t) - \Psi(t)}{\Delta t} \approx \hat{H}\Psi(t) \quad (22)$$

$$\Psi(t + \Delta t) \approx \Psi(t) - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H}\Psi(t) \quad (23)$$

Für Zeitpropagation also Berechnung von $\hat{H}\Psi(t)$ (mindestens) einmal pro Propagationsschritt nötig. Genaueres: s.u.

Graphische Lösung der Schrödingergleichung

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m in einer Raumdimension x lautet:

$$\hat{H}\Psi(x) := -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E_{tot}\Psi(x) \quad (24)$$

Durch einfache Umformungen ergibt sich:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = [E_{tot} - V(x)]\Psi(x) \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E_{tot} - V(x)]\Psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}\Psi(x) \quad (26)$$

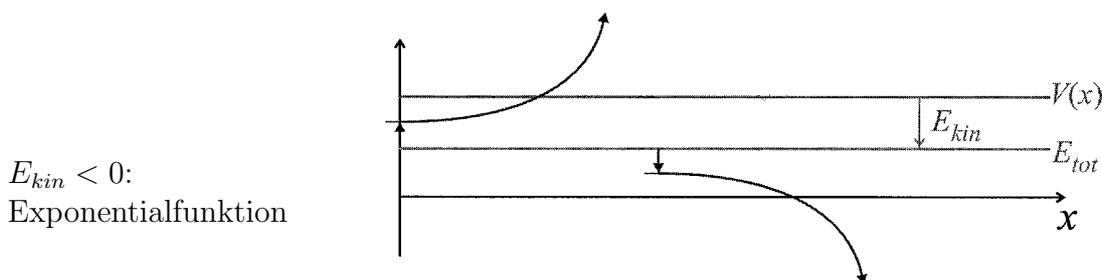
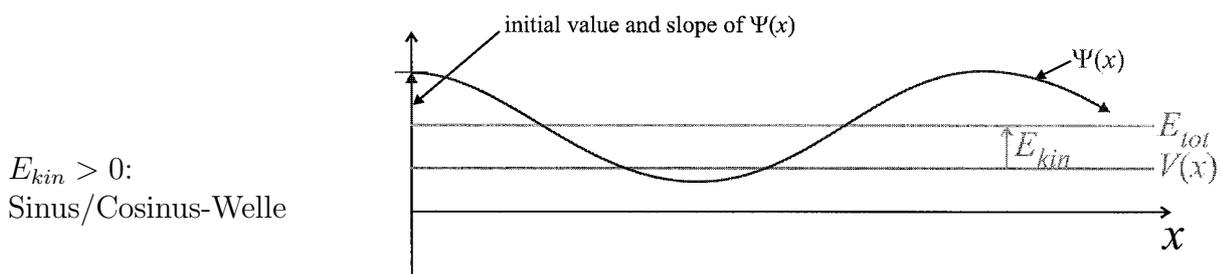
⇒ **Konstruktionsvorschrift** für $\Psi(x)$ in *beliebigen* eindimensionalen Potentialen $V(x)$:

- 2. Ableitung (Krümmung) von $\Psi(x)$ ist proportional zu m , $|E_{kin}| = |E_{tot} - V(x)|$ und $|\Psi(x)|$.
- $E_{kin} > 0$: $\Psi(x)$ ist zur x -Achse hin gekrümmt,
 $E_{kin} < 0$: $\Psi(x)$ ist von der x -Achse weg gekrümmt.
- Wendepunkte von $\Psi(x)$ genau dann, wenn $E_{kin} = 0$, also bei $E_{tot} = V(x)$, und bei $\Psi(x) = 0$.

Empfehlenswert: Java-Applet zur „online“-Berechnung von Eigenfunktionen für beliebig vorgegebene 1D-Potentiale: <http://www.fen.bilkent.edu.tr/~yalabik/applets/1d.html>

Unmittelbare Folgen dieser Betrachtungsweise:

1: freies Teilchen:

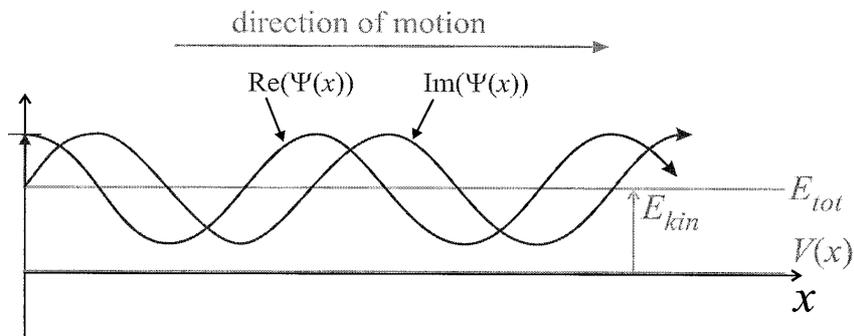


$\Psi(x) = \sin(x)$ und $\Psi(x) = \cos(x)$ sind keine physikalisch akzeptablen Funktionen für ein freies Teilchen, weil $\Psi^2(x) \neq \text{const.}$

Verbesserte Funktion:

$$\Psi(x) = A[\cos(kx) + i \sin(kx)] = Ae^{ikx} \quad (27)$$

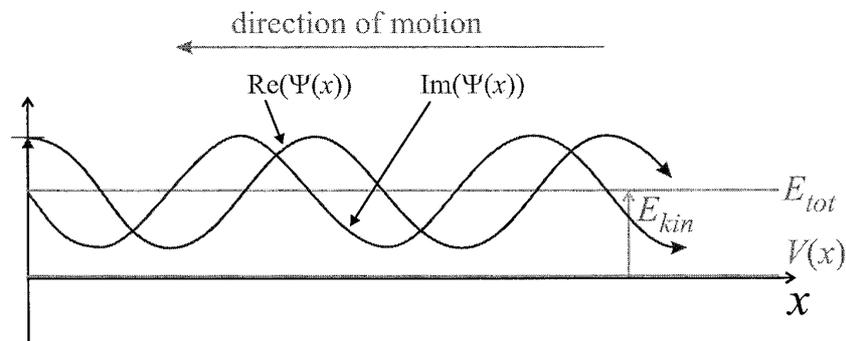
Dabei ist der Impuls $p = \hbar k$ positiv, also bewegt sich das Teilchen zu höheren x -Werten.



Für negativen Impuls (entgegengesetzte Bewegungsrichtung) ergibt sich:

$$\Psi(x) = Ae^{-ikx} = A[\cos(-kx) + i \sin(-kx)] = A[\cos(kx) - i \sin(kx)] \quad (28)$$

Die Phasenbeziehung zwischen Real- und Imaginärteil bestimmt also die Bewegungsrichtung.



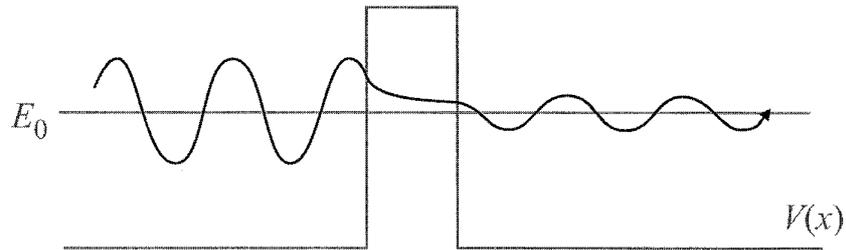
In beiden Fällen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte konstant:

$$P(x) = |\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x) = A^2[\cos^2(kx) + \sin^2(kx)] = A^2 = \text{const.} \quad (29)$$

Für $E_{kin} < 0$ wird der Impuls $p = \hbar k$ wegen $E_{kin} = p^2/(2m)$ formal imaginär, und die Wellenfunktion wird rein exponentiell:

$$\Psi(x) = Ae^{\beta x} \quad , \quad \text{mit} \quad \beta = ik = \sqrt{-2mE_{kin}} \quad (30)$$

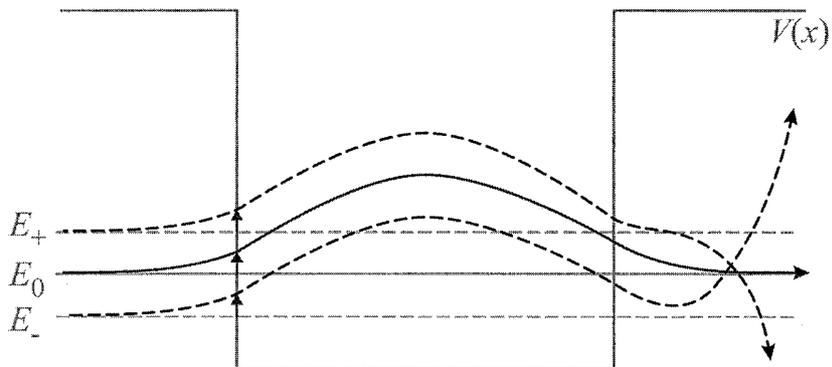
2: Tunneleffekt



Tunnelwahrscheinlichkeit hängt ab von: Barrierenbreite, Barrierenhöhe, Teilchenmasse

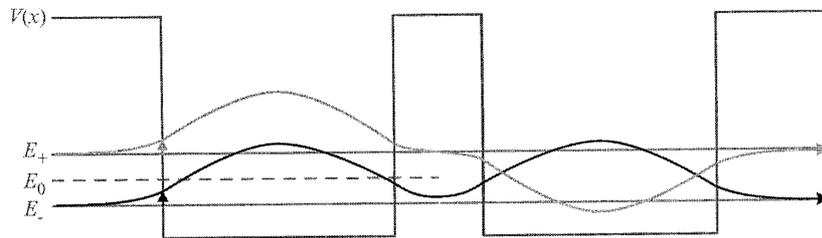
3: gebundene Zustände: Quantisierung!

Normierbare (= akzeptable) Wellenfunktion nur bei diskreten Energieniveaus möglich (auch bei endlicher Topftiefe):



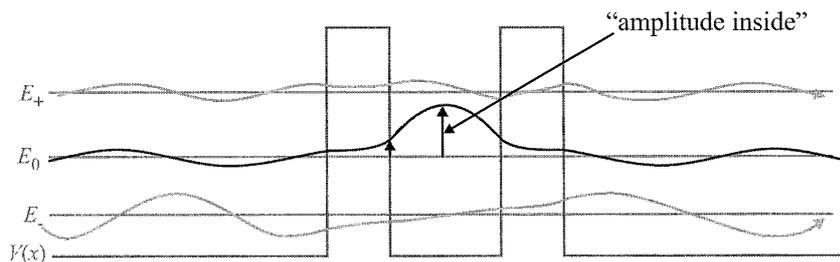
4: Doppelminimumpotential: Tunnelaufspaltung

Grundzustand des Einzelminimums spaltet auf in einen energetisch tieferen und einen höheren Zustand, deren Eigenfunktionen näherungsweise plus/minus-Linearkombinationen der Einzelminimum-Funktionen sind:



Die Tunnelaufspaltung sinkt mit höher und/oder breiter werdender Barriere (Annäherung an Einzelminima).

5: Minimum mit dünnen Wänden: Resonanzen



Es gibt für jede Energie einen erlaubten Zustand \rightarrow Kontinuum. Aber nur dort, wo die Energie etwa der eines gebundenen Zustands im Fall unendlich dicker Wände entspricht, wird die Amplitude innerhalb des Potentialtopfs groß \rightarrow „quasidiskrete Zustände“, „in ein Kontinuum eingebettete (daran gekoppelte) diskrete Zustände“, „Resonanzzustände“.

Numerische Umsetzung:

Wir betrachten wiederum die umgeformte Schrödingergleichung Gl. 26:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = \Psi^{(2)}(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi(x) \quad (31)$$

Eine im Prinzip einfache Diskretisierung ergibt die Propagationsvorschrift von *Numerov* mit einem Fehler von lediglich $\mathcal{O}\{(\Delta x)^6\}$:

$$Y_{i+1} - 2Y_i + Y_{i-1} = (\Delta x)^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi_i \quad (32)$$

$$\text{mit } Y_i = \Psi_i - \frac{(\Delta x)^2}{12} \Psi_i^{(2)} \quad (33)$$

Damit kann man in einer Dimension reelle Eigenfunktionen *ungebundener* Zustände für beliebige Potentiale berechnen, sofern eine Randbedingung bekannt ist (z.B.: $\Psi_1 = 0$ und $\Psi_2 = \epsilon$ im klassisch verbotenen Bereich bei sehr kleinen Abständen x).

Spezielles Problem ungebundener Zustände: korrekte Normierung.¹

Zusätzliches Problem für *gebundene* Zustände: Nicht jede Eigenenergie (hier: E_{tot}) ist möglich, nur wenige führen zu erlaubten (= im Wert beschränkten) Eigenfunktionen. Diese erlaubten Energien sind aber vorher noch nicht bekannt.

⇒ Strategie: Iterative Annäherung an die Eigenenergie mit wiederholten Numerov-Rechnungen, bis die Wellenfunktion überall beschränkt bleibt.

Typische Praxis-Realisierung:

1. rate Energie E_i
2. propagiere die Numerov-Gleichungen aus dem inneren klassisch verbotenen Bereich nach außen in den gebundenen Bereich bis zu einem „matching point“ x_m
3. propagiere die Numerov-Gleichungen aus dem äußeren klassisch verbotenen Bereich nach innen in den gebundenen Bereich bis zum „matching point“ x_m
4. aus der Differenz der Steigungen am Punkt x_m ($\Psi'_{in}(x_m) - \Psi'_{out}(x_m)$) kann man eine Korrektur $D_i(E)$ für die Energie ermitteln (nach Löwdin bzw. Cooley²)
5. setze $E_{i+1} = E_i + D_i(E)$ und gehe zu (2), bis $\Psi'_{in}(x_m) = \Psi'_{out}(x_m)$ erfüllt ist.

Heutzutage in Verwendung: selbes Prinzip mit weiteren technische Verfeinerungen: renormalized Numerov und log-derivative-Methode³.

¹ R. A. Buckingham: „The Continuum“, in: „Quantum Theory. I.Elements“, D. R. Bates (Ed.), Academic Press, New York, 1961; E. Merzbacher: „Quantum Mechanics“, Wiley, New York, 1970, Kap. 6.3

² J. W. Cooley, Math. Comput. 15 (1961) 363.

³ B. R. Johnson, J. Chem. Phys. 67 (1977) 4086.

historisch: WKB-Näherung ⁴

Die Schrödingergleichung Gl. 26 lautet:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + \frac{p^2(x)}{\hbar^2} \Psi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad p(x) = \sqrt{2m [E_{tot} - V(x)]} \quad (34)$$

Für den Spezialfall eines *konstanten* Potentials $V = \text{const.} \neq V(x)$ ist dies eine gewöhnliche, lineare, homogene Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten, kann also durch den Ansatz $\Psi(x) = \exp(\alpha x)$ gelöst werden. Dabei erhält man $\alpha = \pm ip/\hbar$, und damit die übliche Wellenfunktion eines freien Teilchens (ebene Welle):

$$\Psi(x) = \Psi(x_0) e^{\pm ipx/\hbar} = \Psi(x_0) e^{\pm ikx} \quad (35)$$

Impuls p und Wellenlänge λ (des Real- und Imaginärteils) hängen nach de Broglie zusammen wie $\lambda = 2\pi\hbar/p$; die Phasenverschiebung pro Einheitslänge ist durch p/\hbar gegeben. ($\Psi(x_0)$ ergibt sich aus der Integrationskonstante durch die Anfangsbedingung.)

Übergang zu einem *langsam* veränderlichen Potential $V(x)$:

In einem gegenüber der Veränderung von $V(x)$ kleinen Bereich um x ist dann $V(x)$ immer noch näherungsweise konstant.

$\Rightarrow \Psi(x)$ verhält sich näherungsweise wie eine ebene Welle, mit einem jeweils „lokalen“ Wert der Wellenlänge:

$$\lambda(x) = \frac{2\pi\hbar}{p(x)} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m [E - V(x)]}} \quad (36)$$

In der Wellenfunktion selbst akkumulieren sich die Phasenverschiebungen von jedem dieser Bereiche; im Grenzfall erhalten wir also ein Integral:

$$\Psi(x) = \Psi(x_0) \sqrt{\frac{p(x_0)}{p(x)}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx' \right] \quad (37)$$

Diese Beziehung heißt WKB-Näherung nach Wentzel, Kramers und Brillouin.

Eine genauere Analyse zeigt, daß es sich dabei um eine *semiklassische* Näherung handelt (die bei $\hbar \rightarrow 0$ exakt wird) und daß sie gültig ist, solange die Änderung der de-Broglie-Wellenlänge hinreichend klein ist:

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 2\pi \quad (38)$$

Bei klassischen Umkehrpunkten $E_{tot} = V$ wird der Impuls Null (Gl. 34) und damit ist nach Gl. 36 die Wellenlänge nicht definiert. An diesen Stellen divergiert die WKB-Approximation. Durch geeignete „Verbindungsformeln“ (connection formulae)⁴ lassen sich diese Stellen jedoch überbrücken.

⁴ Zhang, Kap. 11; Schatz/Ratner, Kap. 7.3; R. Shankar: „Principles of Quantum Mechanics“, Plenum, New York, 1987, Kap. 16.2; E. Merzbacher: „Quantum Mechanics“, Wiley, New York, 1970, Kap. 7.

Erinnerung: Die Fourierreihe

Entwicklung eines beliebigen Vektors in ein Orthonormalsystem von Basisvektoren entspricht der Entwicklung einer beliebigen Funktion in ein Orthonormalsystem von Basisfunktionen. In beiden Fällen ergeben sich die Koeffizienten der Entwicklung durch Projektion des zu entwickelnden Objekts (Vektor, Funktion) auf die Basisvektoren bzw. -funktionen. Diese Projektion ist bei Vektoren das Skalarprodukt, bei Funktionen $\phi_i(x)$ das Integral

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_a^b \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx \quad (39)$$

Bei einem Orthonormalsystem gilt $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

Das Funktionensystem $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \right\}$ ist ein Orthonormalsystem im Intervall $x \in [-\pi, \pi]$.

Die Entwicklung einer Funktion $f(x)$ nach dem Orthonormalsystem $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \right\}$ heißt *Fourierreihe*:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{ikx} \quad (40)$$

$$c_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-ikx} f(x) dx \quad (41)$$

Mit der Eulerschen Formel $\exp(ikx) = \cos(kx) + i \sin(kx)$ kann man das umschreiben in:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2} a_0 + a_1 \cos(x) + a_2 \cos(2x) + a_3 \cos(3x) + \dots \right. \\ \left. + b_1 \sin(x) + b_2 \sin(2x) + b_3 \sin(3x) + \dots \right) \quad (42)$$

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx \quad (43)$$

$$b_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(nx) dx \quad (44)$$

Alternative Sicht: Abbildung der Funktion $f(x)$ vom kontinuierlichen Raum der x -Koordinate in den diskreten Raum der c_k - bzw. a_n, b_n -Koeffizienten.

Durch die Periodizität von $\exp(ikx)$ bzw. von $\sin(nx)$ und $\cos(nx)$ ist die Fourierreihe im Intervall $[-\pi, \pi]$ eine Näherung an die Funktion; außerhalb des Intervalls liegen periodische Kopien des Intervalls.

Erinnerung: Die Fouriertransformation

Bei einer Erweiterung des Intervalls auf $[-\infty, \infty]$ (bzw. für eine vollständige Erfassung nicht-periodischer Funktionen) werden aus den Summen in Gln. 40 bzw. 42 Integrale und der diskrete Raum der c_k -Koeffizienten wird zu einer kontinuierlichen k -Koordinate. Man erhält so die *Fouriertransformation*:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk \quad \text{Fouriertransformation} \quad (45)$$

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad \text{inverse Fouriertransformation} \quad (46)$$

(beachte: verschiedene Konventionen für Vorfaktoren, $\pm i$ -Vorzeichen, Namensgebung)

Die Funktion $g(k)$ ist das Abbild der Funktion $f(x)$ im k -Raum, und umgekehrt.

Die Funktionen $f(x)$ und $g(k)$ sind ein Fouriertransform-Paar.

Wichtige Beispiele für Fouriertransform-Paare:

x -Raum	k -Raum
Delta-Funktion $\delta(x - x_0)$	Konstante
Konstante	Delta-Funktion $\delta(k - k_0)$
Gaußfunktion e^{-ax^2}	Gaußfunktion e^{-bk^2}
Gaußfunktion $e^{-x^2/(2\sigma^2)}/\sigma$	Gaußfunktion $\sigma e^{-ak^2/(2/\sigma^2)}$

Die letzten beiden Beispiele zeigen: Die Varianzen („Breiten“) von Fouriertransform-Paaren hängen zusammen wie

$$\text{var}(f) \text{var}(g) \geq 1 \quad (47)$$

(wobei das Gleichheitszeichen nur für Gaußfunktionen gilt).

Gewisse Operationen im x -Raum sind im k -Raum einfacher,

z.B. wird aus einer Differentiation nach x eine Multiplikation mit k :

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} [g(k) e^{ikx}] dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (ik) g(k) e^{ikx} dx \quad (48)$$

Entsprechend erhält man die 2. Ableitung durch:

$$f(x) \xrightarrow{IFT} g(k) \longrightarrow -k^2 g(k) \xrightarrow{FT} \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) \quad (49)$$

Diskrete Fouriertransformation (DFT) ⁵

Vereinfachende Annahme: $f(x) = 0$ für $|x| > A/2$. Dann ist die FT:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{i2\pi\omega x} dx = \int_{-A/2}^{A/2} f(x) e^{i2\pi\omega x} dx \quad (50)$$

Mit einer Diskretisierung der x -Achse in $N + 1$ Intervalle der Länge $\Delta x = A/N$ gemäß

$$x_{-N/2} = -A/2, \dots, x_0 = 0, \dots, x_{N/2} = A/2 \quad (51)$$

kann man das Integral Gl. 50 nach der Trapezregel berechnen:

$$g(\omega) \approx \Delta x \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi\omega x_n} = \frac{A}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi\omega x_n} \quad (52)$$

Gleichzeitig soll aber auch die inverse FT auf N Punkte diskretisiert werden. A ist größte Wellenlänge, die im Ortsraumgitter darstellbar ist; das entspricht der kleinstmöglichen Frequenz von $\Delta\omega = 1/A$. Also haben wir das Frequenzraumgitter $\omega_k = k\Delta\omega$:

$$\omega_{-N/2} = -\Omega/2, \dots, \omega_0 = 0, \dots, \omega_{N/2} = \Omega/2 \quad (53)$$

mit $\Omega = N\Delta\omega = N/A$. Daraus ergeben sich die wichtigen Beziehungen

$$A\Omega = N \quad , \quad \Delta x \Delta\omega = \frac{1}{N} \quad (54)$$

Mit der Umformung

$$x_n \omega_k = (n\Delta x)(k\Delta\omega) = \frac{nA}{N} \frac{k}{A} = \frac{nk}{N} \quad (55)$$

ergibt sich schließlich:

$$g(\omega_k) = \frac{A}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi\omega_k x_n} = \frac{A}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi nk/N} = AF_k \quad (56)$$

Die inverse Transformation lautet:

$$f(x_n) = \sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} F_k e^{-i2\pi nk/N} \quad (57)$$

⁵ W. L. Briggs und V. E. Henson: „The DFT: An owner’s manual for the discrete Fourier transform“, Siam, Philadelphia, 1995.

Eine band-limitierte Funktion enthält tatsächlich keine Frequenzkomponenten außerhalb des Intervalls $[-\Omega/2, \Omega/2]$.

Für solche Funktionen gilt Shannons *sampling theorem*:

Wenn

$$\Delta x \leq \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{N\Delta\omega} \quad (58)$$

(Nyquist sampling rate) gewählt wird, kann $f(x)$ an allen(!) Punkten x exakt(!) aus den samples $f(x_n)$ rekonstruiert werden. (Damit sind auch die Ableitungen exakt.) *Aber*: Prinzipiell kann keine Funktion gleichzeitig im Orts- und Frequenzraum begrenzt sein. \Rightarrow sampling-Fehler in der Praxis.

Fast Fourier Transform (FFT)

Die DFT kann in Matrix-Vektor-Form definiert werden;

Skalierung des Rechenaufwands: N^2

Mit verschiedenen Tricks kann dieser Aufwand auf lediglich $N \log N$ reduziert werden, z.B.: „butterfly“-Algorithmen: Mit der trivialen Umformung

$$e^{i4\pi nk/N} = e^{i2\pi nk/(N/2)} \quad , \quad \text{abgekürzt: } \omega_N^{2nk} = \omega_{N/2}^{nk} \quad (59)$$

kann eine DFT eines Vektors der Länge N

$$X_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n \omega_N^{nk} \quad (60)$$

nach Aufspaltung auf Teilvektoren der gerade und ungerade nummerierten Einträge

$$X_k = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} \left(y_n \omega_N^{2nk} + z_n \omega_N^{(2n+1)k} \right) \quad (61)$$

auf zwei DFTs der Länge $N/2$ zurückgeführt werden:

$$X_k = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} y_n \omega_{N/2}^{nk} + \omega_N^k \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} z_n \omega_{N/2}^{nk} \quad (62)$$

Halbiert man diese Teil-DFTs nach demselben Schema immer weiter, resultieren schließlich N DFTs der Länge 1. Aber der output einer DFT der Länge 1 ist identisch zu ihrem input. Damit reduziert sich die ursprüngliche DFT der Länge N auf geeignete Aufspaltungen der Sequenz und ein geeignetes Wieder-Zusammensetzen, mit Applikation einfacher Vorfaktoren.

Diese und viele andere FFT-Varianten (auch in mehreren Dimensionen) gibt es in portablen software-libraries, in maschinenadaptierten Varianten und sogar „hard-wired“.

Fouriertransformation in der Quantenmechanik

Die Fouriertransformation

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{ipx/\hbar} dx \quad (63)$$

kann mit der Definition

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \quad (64)$$

umgeschrieben werden zu

$$\phi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} v_p^*(x) \psi(x) dx = \langle p | \psi \rangle \quad (65)$$

Dadurch werden die ebenen Wellen $v_p(x)$ als Basisfunktionen des Impulsraums uminterpretiert. Gl. 65 ist dann die Projektion der abstrakten Wellenfunktion $|\psi\rangle$ auf eine dieser Basisfunktionen und liefert die Impulsraumdarstellung $\phi(p)$ an der Stelle p .

Formal kann man auch Basisfunktionen für den Ortsraum definieren:

$$\xi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \quad (66)$$

Die übliche Ortsraumdarstellung von ψ ergibt sich dann wieder durch Projektion:

$$\psi(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \xi_{x_0}^*(x) \psi(x) dx = \langle x | \psi \rangle \quad (67)$$

\Rightarrow zwei äquivalente Repräsentationen; Wechsel von der einen in die andere durch Fouriertransformation:

Ortsraum:

Operatoren:

$$\hat{x} = x \quad , \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (68)$$

Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) \quad (69)$$

Der Potentialoperator ist diagonal im Ortsraum.

Impulsraum:

Operatoren:

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \quad , \quad \hat{p} = p \quad (70)$$

Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \phi(p, t) + \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \bar{V}(p - p') \phi(p', t) dp \quad (71)$$

Der Operator der kinetischen Energie ist diagonal im Impulsraum.

Einige prinzipielle und praktische Folgerungen:

- Die Orts-Impuls-Unschärferelation (Heisenberg)

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (72)$$

ist nichts anderes als der mathematisch ganz normale Zusammenhang Gl. 47 zwischen den Varianzen („Breiten“) der beiden Funktionen eines Fouriertransform-Paares.

- mit geeigneten Hin- und Rück-Fouriertransformationen zwischen Orts- und Impulsraum reduziert sich die Berechnung von $\hat{H}\Psi$ auf triviale Multiplikationen mit der Orts- bzw. Impulskoordinate: ⁶

$$\psi(x) \xrightarrow{IFT} \phi(k) \longrightarrow -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi(k) \xrightarrow{FT} \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) \longrightarrow \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) + V(x) \psi(x) = \hat{H} \psi(x) \quad (73)$$

Dabei können wir ausnutzen: ⁶

- die gesamte Theorie der numerischen, diskreten Fouriertransformation, insbes. z.B. die Reziprozitätsbeziehungen Gl. 54, mit denen sich das Impulsraumgitter direkt aus der Wahl des Ortsraumgitters ergibt, und das sampling-Theorem Gl. 58, das den Gitterpunkt Abstand im Ortsraum mit dem maximal darstellbaren Impuls verbindet:

$$\Delta x \leq \frac{\pi \hbar}{p_{max}} \quad (74)$$

(*beachte*: das sind deutlich weniger Punkte pro Wellenlänge als bei normaler numerischer Differentiation!) sowie die Erweiterung der DFT auf mehr als eine Dimension;

- die komplette Maschinerie der FFT \Rightarrow wegen $(N \log N)$ -Skalierung vielleicht die effizienteste $\hat{H}\psi$ -Berechnung der Welt.

Einzigste bisher bekannte Einschränkungen:

- geht nicht für alle Anteile der kinetischen Energie bei komplizierteren Koordinaten als kartesischen;
- ist nicht Potential-angepasst: äquidistante Punkte im Raum erzwingen die maximale Punktdichte auch dort, wo der maximal darzustellende Impuls viel kleiner ist oder sogar negativ wird (klassisch verbotene Bereiche, bei $\psi \rightarrow 0$ gar keine Punkte mehr nötig!);
- geht effektiv nur auf quaderförmigen Gebieten, und das wird mit steigender Dimensionalität gegenüber den eigentlich nur nötigen Gebieten mehr und mehr ineffizient.
- Falsche periodische Bilder von $\psi(x)$ könnten in eigentliches Ortsraumgitter hineinlaufen; in der Praxis beherrschbar (Potentialwände und komplexe absorbierende Potentiale, siehe Dynamik)

Anmerkung:

Zeit und Energie sind ebenfalls durch eine Fouriertransformation verknüpft \Rightarrow

- Unschärferelation auch zwischen diesen beiden Größen
- Anwendungen z.B. bei Fouriertransformation von Korrelationsfunktionen (Zeitdomäne) zu Spektren (Energie- bzw. Frequenzdomäne)

⁶ D. Kosloff und R. Kosloff, J. Comput. Phys. 52 (1983) 35; R. Kosloff, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2087.

Fourier-Grid-Hamiltonian-(FGH)-Methode ⁷

- wähle ein geeignetes Orts-(und Impuls-)Raumgitter
- wähle als einfachst mögliche Basisfunktionen die Analoga zu δ -Funktionen auf diesem Gitter:

$$\psi_i^T = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0, 0) \quad (75)$$

\uparrow
i-tes Element

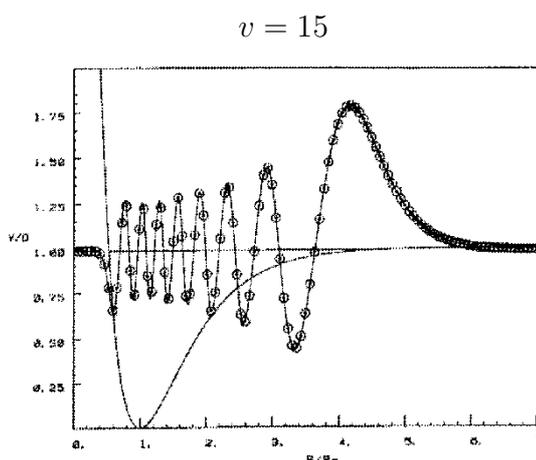
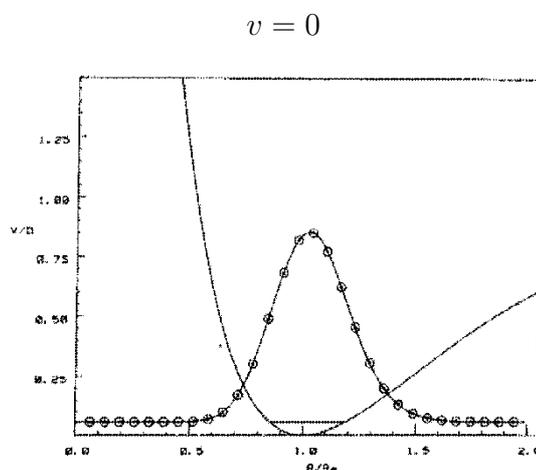
- berechne $\hat{H}\psi_i$ mit FFT, s.o.
- stelle Hamilton-Matrix $H_{ji} = \langle \psi_j | \hat{H} | \psi_i \rangle$ auf (siehe unten)
- diagonalisiere Hamilton-Matrix

⇒ Eigenenergien, und Werte aller Eigenfunktionen an allen Gitterpunkten.

Beispiel: 1D-Morse-Oszillator:

TABLE II. Comparison of eigenvalues calculated using the Fourier grid Hamiltonian method and exact analytic formula for a Morse potential representing H_2 . The full set of bound state eigenvalues are listed.

Vibrational quantum number v	Eigenvalues calculated using the Fourier grid Hamiltonian method (a.u.)		Exact analytic eigenvalues (a.u.)
	$N = 65$	$N = 129$	
0	0.009 869 23	0.009 869 23	0.009 869 22
1	0.028 745 36	0.028 745 36	0.028 745 35
2	0.046 471 71	0.046 471 73	0.046 471 72
3	0.063 048 33	0.063 048 35	0.063 048 33
4	0.078 475 64	0.078 475 20	0.078 475 18
5	0.092 753 67	0.092 752 29	0.092 752 27
6	0.105 879 09	0.105 879 62	0.105 879 60
7	0.117 846 86	0.117 857 19	0.117 857 17
8	0.128 661 57	0.128 685 00	0.128 684 98
9	0.138 340 83	0.138 363 06	0.138 363 03
10	0.146 896 50	0.146 891 35	0.146 891 32
11	0.154 317 41	0.154 269 87	0.154 269 85
12	0.160 579 03	0.160 498 64	0.160 498 62
13	0.165 665 18	0.165 577 65	0.165 577 63
14	0.169 577 79	0.169 506 90	0.169 506 89
15	0.172 330 36	0.172 286 39	0.172 286 38
16	0.173 944 40	0.173 916 37	0.173 916 11



Vorteile gegenüber Numerov:

- „alle Eigenwerte und -funktionen auf einmal“
- komplexe Funktionen unproblematisch;
- Verallgemeinerung auf höhere Dimensionen offensichtlich.

⁷ C. C. Marston und G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. 91 (1989) 3571.

Hamiltonoperator in der FGH-Methode

Im Ortsraum mit den Basisfunktionen $|x\rangle$ ist der Potentialoperator diagonal:

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(x)\delta(x-x') \quad (76)$$

Im Impulsraum mit den Basisfunktionen $|k\rangle$ ist der Operator der kinetischen Energie diagonal:

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k-k') := T_k\delta(k-k') \quad (77)$$

Die Matrixelemente der Transformationsmatrix zwischen beiden Darstellungen sind

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx} \quad (78)$$

Die Vollständigkeitsrelation für die $|k\rangle$ -Basis lautet:

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k|dk \quad (79)$$

Mit ihrer Hilfe können wir die zur Ermittlung der Matrixelemente des Hamiltonoperators in Ortsraumdarstellung nötigen Fouriertransformationen mathematisch kompakt schreiben:

$$\langle x|\hat{H}|x'\rangle = \langle x|\left\{\int_{-\infty}^{\infty} |k'\rangle\langle k'|dk'\right\}\hat{T}\left\{\int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k|dk\right\}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') \quad (80)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k'\rangle\langle k'|\hat{T}|k\rangle\langle k|x'\rangle dk dk' + V(x)\delta(x-x') \quad (81)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle T_k \langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \quad (82)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} T_k dk + V(x)\delta(x-x') \quad (83)$$

Für die numerische Berechnung diskretisieren wir wie üblich die x-Achse zu

$$x_i = i\Delta x \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (84)$$

Damit lauten die Matrixelemente der Hamiltonmatrix in diskreter Ortsraumdarstellung:

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \sum_{n=-N}^N \frac{e^{i2\pi(i-j)n/N}}{N} T_n + V(x_i)\delta_{ij} \right\} \quad (85)$$

mit

$$T_n = \frac{\hbar}{2m}(n\Delta k)^2 \quad , \quad \Delta k = \frac{2\pi}{N\Delta x} \quad (86)$$

Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung durch Basisentwicklung

Die Schrödingergleichung in Operator/Funktionen-Form

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (87)$$

kann durch Entwicklung von ψ in eine Funktionen-Basis $\{\phi_i\}$ endlicher Größe (finite basis representation FBR, Spektraldarstellung)

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (88)$$

in eine Matrix-Vektor-Eigenwertgleichung überführt werden:

Einsetzen der Entwicklung Gl. 88 in Gl. 87 liefert:

$$\sum_i c_i \hat{H}\phi_i = E \sum_i c_i \phi_i \quad (89)$$

Multiplikation von links mit $\langle \phi_j |$ ergibt:

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = E \sum_i c_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle \quad (90)$$

Wenn die Basis $\{\phi_i\}$ orthonormal ist, gilt für die Überlappungsmatrix

$$S_{ji} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (91)$$

(beachte: offensichtlich sind dadurch alle Eigenwerte von S gleich Eins!)

und die Summe auf der rechten Seite kollabiert daher zu einem einzigen Term:

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = E c_j \quad (92)$$

Für jeden Wert von j gibt es eine solche Gleichung; diese können zusammengefaßt werden zu der Matrix-Vektor-Gleichung

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \quad (93)$$

Für eine FBR-Basis aus n Funktionen erhält man zwangsläufig eine $n \times n$ -Matrix \mathbf{H} und damit genau n Eigenwerte (die nicht alle verschieden sein müssen) und dazugehörige Eigenvektoren. Dementsprechend gibt es n verschiedene Matrix-Vektor-Gleichungen Gl. 93, die man abkürzend zu einer einzigen Matrix-Matrix-Gleichung zusammenfassen kann:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E} \quad (94)$$

Dabei sind die Vektoren \vec{c} die Spaltenvektoren der Matrix \mathbf{C} , und die Diagonalmatrix \mathbf{E} enthält die n Eigenwerte E auf der Diagonalen.

Beachte: Gl. 93 erhält man auch, wenn man $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ durch Variation der Entwicklungskoeffizienten c_i minimiert, mit der Nebenbedingung $S_{ij} = \delta_{ij}$ (lineares Variationsproblem); diese beiden Sichtweisen sind äquivalent (Szabo/Ostlund, Kap. 1.3).

\Rightarrow Die erhaltenen Eigenwerte sind obere Schranken zu den exakten Eigenwerten.

Beispiel für orthogonale Basis: Sinus-Funktionen

Die Eigenfunktionen eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Potentialsprüngen an den Rändern des Intervalls $[a, b]$ sind im Wesentlichen Sinus-Funktionen:

$$\phi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left\{ \frac{k\pi}{b-a}(x-a) \right\} \quad (95)$$

Matrixelemente der kinetischen Energie können analytisch berechnet werden.

Matrixelemente der potentiellen Energie erfordern numerische Integration (oder Entwicklung des Potentials in geeignete Potential-Basisfunktionen).

Qualitätskriterien für Basisfunktionen:

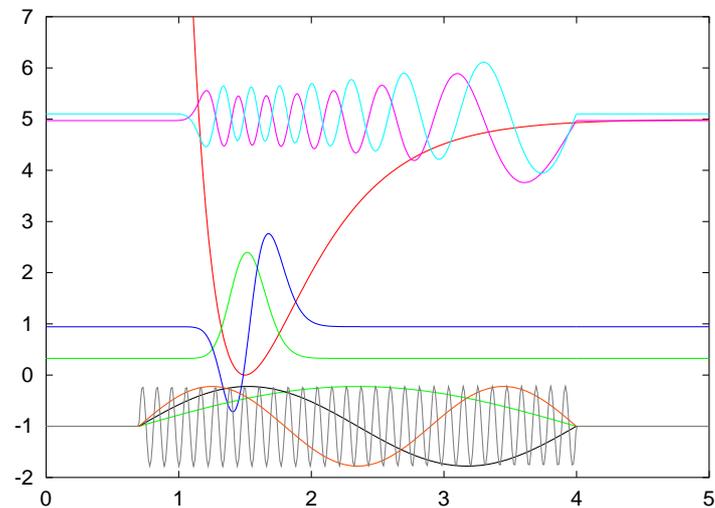
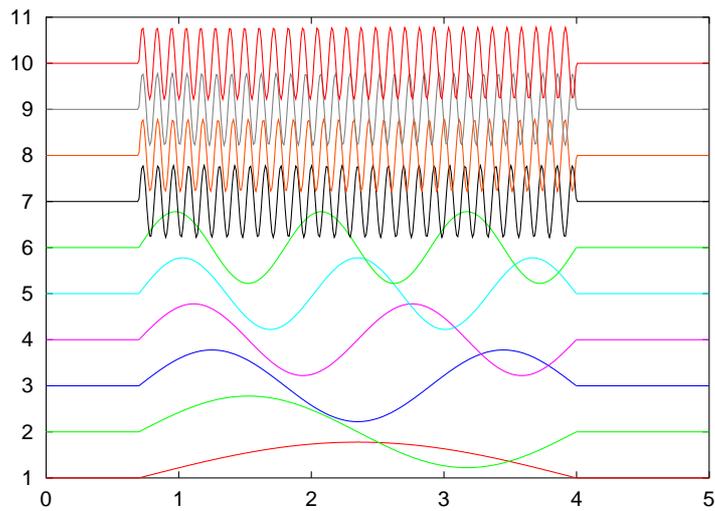
- Anzahl der Basisfunktionen muß groß genug sein;
- sie müssen mindestens den gesamten Ortsraumbereich der gewünschten Eigenfunktionen abdecken;
- sie müssen mindestens den gesamten Impulsraumbereich der gewünschten Eigenfunktionen abdecken;
- sie müssen passende Randbedingungen haben.

Beispiel: Sinus-Basis für 1D-Morse-Oszillator

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2\mu + V(x), \text{ mit } V(x) = D_e\{1 - \exp[-\beta(x - x_e)]\}^2;$$

Parameter in atomaren Einheiten: $D_e = 5.0$, $\beta = 2.0$, $x_e = 1.5$, $\mu = 0.05$ amu ≈ 91.144

n	numerisch	analytisch
1	0.3257483257557883	0.3257483303645043
2	0.9443301620270594	0.9443301758532030
3	1.519025577977924	1.519025601021488
4	2.049834573608373	2.049834605869361
5	2.536757148918450	2.536757190396820
6	2.979793303908249	2.979793354603866
7	3.378943038577837	3.378943098490498
8	3.734206352927147	3.734206422056718
9	4.045583246955985	4.045583325302524
10	4.313073720748337	4.313073808227917
11	4.536677851722307	4.536677870832897
12	4.716420262499438	4.716395513117464
13	4.854119814635596	4.852226735081617
14	4.970424726778137	4.944171536725356
15	5.102696896182915	4.992229918048683



Orthogonalisierung der Basis

Wenn die Basis $\{\phi_i\}$ nicht orthogonal ist, erhalten wir auf demselben Weg wie oben ein verallgemeinertes Matrix-Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (96)$$

Dieses kann mit dafür geeigneten Bibliotheksroutinen direkt gelöst oder zunächst in ein normales Eigenwertproblem transformiert werden, indem wir die Basis mit einer geeigneten Transformationsmatrix \mathbf{X} orthogonalisieren:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (97)$$

Da \mathbf{S} hermitesch (symmetrisch) ist, ist \mathbf{X} unitär.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten für die Wahl von \mathbf{X} , eine ist:

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger \quad (98)$$

denn dann gilt:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}^0 = \mathbf{1} \quad (99)$$

Durch diese Transformation \mathbf{X} erhalten wir auch eine neue Koeffizientenmatrix:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (100)$$

Einsetzen von $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ in $\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C}$ liefert:

$$\mathbf{H} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{E} \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (101)$$

Multiplikation von links mit \mathbf{X}^\dagger ergibt:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{E} \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (102)$$

Dabei definiert $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{X} = \mathbf{H}'$ die entsprechend transformierte Hamilton-Matrix. Mit Gl. 97 ergibt sich schließlich ein Standard-Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (103)$$

Wenn einzelne Basisfunktionen nahezu linear abhängig voneinander werden, gibt es numerische Probleme. Symptom: sehr kleine Eigenwerte von \mathbf{S} (exakt Null bei voller linearer Abhängigkeit). \Rightarrow Vor Orthogonalisierung Eigenwerte von \mathbf{S} berechnen und ggf. linear (nahezu) abhängige Basisfunktionen eliminieren.

Beispiel für nicht-orthogonale Basis: DGB

Satz von Gauß-Funktionen mit Zentren auf Ortsraumgitter: distributed Gaussian basis (DGB) ⁸

$$\phi_i(x) = \left(\frac{2A_i}{\pi}\right)^{1/4} \exp[-A_i(x - x_i)^2] \quad (104)$$

Möglichkeiten für Wahl der Zentren x_i und Breiten A_i :

- plaziere Zentren x_i nach semiklassischen Kriterien und setze $A_i \sim 1/(x_{i+1} - x_{i-1})^2$
- äquidistante Zentren x_i ; optimiere Parameter A durch Minimierung der Eigenwerte in einer separaten Testrechnung

Überlappungsmatrixelemente und Matrixelemente der kinetischen Energie analytisch berechenbar (wobei T_{ij} noch den üblichen Vorfaktor $-\hbar^2/2m$ braucht):

$$S_{ij} = \sqrt{\pi} \frac{A_{ij}}{B_{ij}} \exp(-C_{ij}) \quad , \quad T_{ij} = -2S_{ij} \frac{A_i A_j}{B_{ij}^2} (1 - 2C_{ij}) \quad (105)$$

mit den Abkürzungen

$$A_{ij} = \left(\frac{4A_i A_j}{\pi^2}\right)^{1/4} \quad , \quad B_{ij} = (A_i + A_j)^{1/2} \quad , \quad C_{ij} = \frac{A_i A_j}{B_{ij}^2} (x_i - x_j)^2 \quad (106)$$

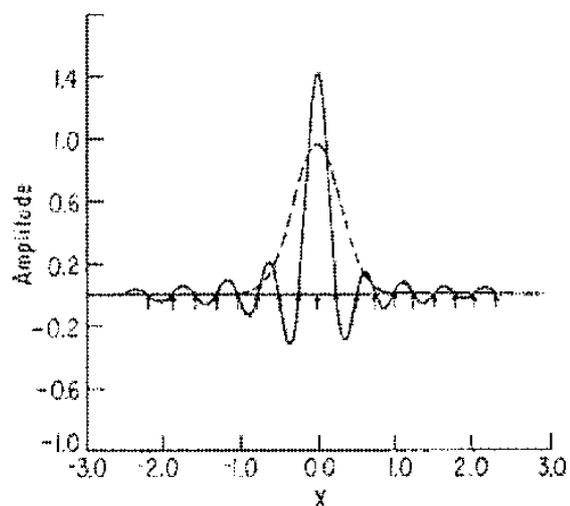
Weitere Standard-Möglichkeit zur Einsparung von Rechenzeit: Für hinreichend nicht-pathologische Operatoren \mathcal{O} gilt

$$\langle \phi_i | \mathcal{O} | \phi_j \rangle \approx 0 \quad (107)$$

wenn nur die Zentren x_i und x_j der beiden Gaußfunktionen weit genug auseinander liegen (in der Praxis schon bei 5–10 dazwischenliegenden Gaußfunktionen der Fall).

Basis-Qualitätskriterien wie bei Sinus-Basis.

Beispiel für eine DGB-Funktion vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgezogene Linie) Orthogonalisierung



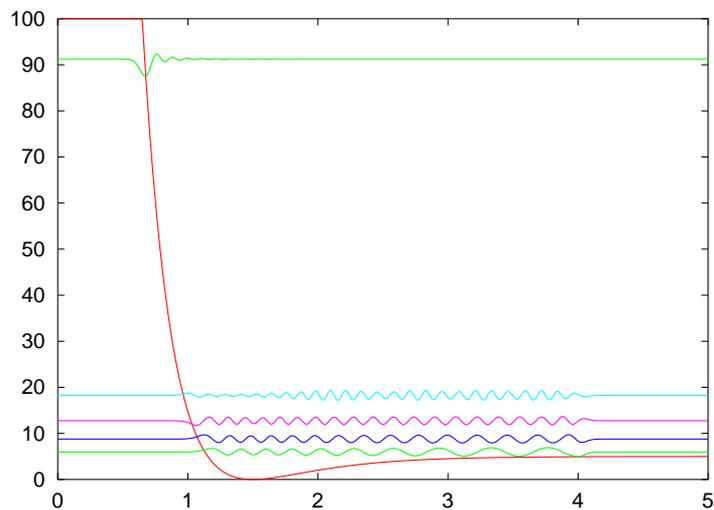
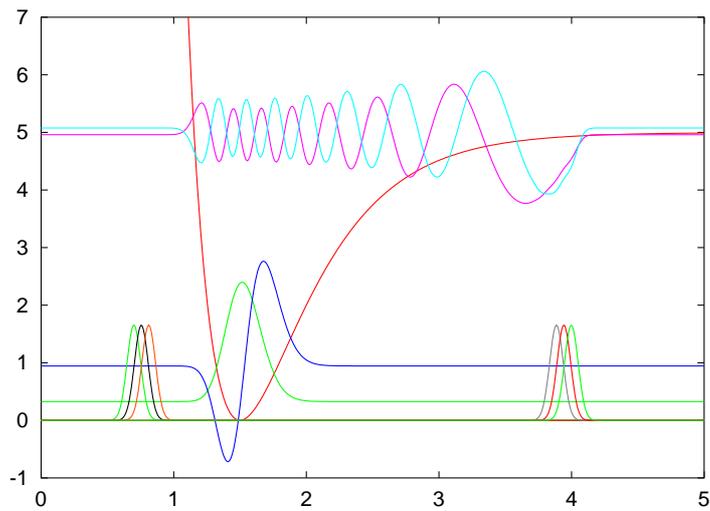
⁸ I. P. Hamilton und J. C. Light, J. Chem. Phys. 84 (1986) 306; Z. Bačić und J. C. Light, J. Chem. Phys. 85 (1986) 4594; Z. Bačić, D. Watt und J. C. Light, J. Chem. Phys. 99 (1988) 947.

Beispiel: DGB für 1D-Morse-Oszillator

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2\mu + V(x), \text{ mit } V(x) = D_e\{1 - \exp[-\beta(x - x_e)]\}^2;$$

Parameter in atomaren Einheiten: $D_e = 5.0$, $\beta = 2.0$, $x_e = 1.5$, $\mu = 0.05$ amu ≈ 91.144

n	numerisch	analytisch
1	0.3257483281296143	0.3257483303645043
2	0.9443301695380278	0.9443301758532030
3	1.519025592324165	1.519025601021488
4	2.049834599285713	2.049834605869361
5	2.536757195227862	2.536757190396820
6	2.979793386442639	2.979793354603866
7	3.378943178632529	3.378943098490498
8	3.734206573395122	3.734206422056718
9	4.045583564466534	4.045583325302524
10	4.313074135778425	4.313073808227917
11	4.536678273982599	4.536677870832897
12	4.716401680901365	4.716395513117464
13	4.852983810524478	4.852226735081617
14	4.960405968478248	4.944171536725356
15	5.076871557803291	4.992229918048683



Gauß-Integration (Gaussian Quadrature)

Ein bestimmtes Integral kann numerisch durch eine endliche Summe approximiert werden:

$$\int_a^b f(x)w(x)dx \approx \sum_{k=1}^n A_k f(x_k) \quad (108)$$

mit hoher Genauigkeit durch geeignete Wahl der $2n + 1$ Parameter n, A_k, x_k . Bei interpolierenden Integrationsformeln wird $f(x)$ durch ein Interpolations-Polynom des Grades $n - 1$ ersetzt, z.B. durch das Interpolationspolynom von Lagrange:

$$f(x) \approx P_{n-1}(x) = \sum_{k=1}^n \frac{\alpha(x)}{(x - x_k)\alpha'(x_k)} f(x_k) \quad (109)$$

wobei $\alpha(x)$ ein vollständig faktorisiertes Polynom n -ten Grades ist:

$$\alpha(x) = (x - x_1)(x - x_2) \cdots (x - x_n) \quad (110)$$

Beachte: $P(x_k) = f(x_k)$ wegen

$$\lim_{x \rightarrow x_k} \frac{\alpha(x)}{(x - x_k)\alpha'(x_k)} = 1 \quad (111)$$

Damit wird aus dem Integral:

$$\int_a^b f(x) w(x) dx \approx \sum_{k=1}^n f(x_k) \int_a^b \frac{\alpha(x)}{(x - x_k)\alpha'(x_k)} w(x) dx = \sum_{k=1}^n A_k f(x_k) \quad (112)$$

Diese Formel ist exakt, wenn $f(x)$ ein Polynom maximal $(n - 1)$ -ten Grades ist. Dabei nicht verwendet: Position der x_k .

Gleichbleibender Punktabstand \Rightarrow Newton-Cotes-Formeln, z.B. Simpson-Integration:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{\Delta x}{3} \{f(a) + 4f(a + \Delta x) + 2f(a + 2\Delta x) + \cdots + 4f(b - \Delta x) + f(b)\} \quad (113)$$

Weitere Verbesserung: Gauß-Integration

Wähle x_k so, daß das Polynom n -ten Grades $\alpha(x)$ orthogonal zu allen Polynomen niedrigerer Ordnung im Intervall $[a, b]$ bezüglich des Gewichtsfaktors $w(x)$ ist (Legendre-, Hermite-, Laguerre-, Chebyshev-, ...-Polynome). Dann sind die x_k die n Nullstellen von $\alpha(x)$.

Dadurch wird die Approximation exakt wenn $f(x)$ ein Polynom maximal $(2n - 1)$ -ten Grades ist. ⁹

⁹ Beweis: G. Arfken: „Mathematical methods for physicists“, Academic Press, San Diego, 1985, 3. Auflage, Appendix 2.

Discrete Variable Representation (DVR) ¹⁰

In der (pseudo)spektralen FBR-Darstellung wird die Wellenfunktion $\psi(x)$ in der endlichen Basis $\{\phi_i(x)\}$ dargestellt:

$$\psi(x) = \sum_i a_i \phi_i(x) \quad (114)$$

Ist die Basis orthonormal, ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten durch:

$$a_i = \int \phi_i^*(x) \psi(x) dx \quad (115)$$

Dieses Integral kann numerisch durch Gauß-Integration approximiert werden:

$$a_i = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) \psi(x_{\alpha}) \quad (116)$$

Einsetzen in Gl. 114 liefert

$$\psi(x) = \sum_i \sum_{\alpha} w_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) \psi(x_{\alpha}) \phi_i(x) \quad (117)$$

$$= \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} \delta_{\alpha}(x) \quad (118)$$

Dabei wurden die DVR-Entwicklungsfunktionen $\delta_{\alpha}(x)$ definiert:

$$\delta_{\alpha}(x) = \sqrt{w_{\alpha}} \sum_i \phi_i^*(x_{\alpha}) \phi_i(x) \quad (119)$$

sowie Entwicklungskoeffizienten

$$\psi_{\alpha} = \sqrt{w_{\alpha}} \psi(x_{\alpha}) \quad (120)$$

Gl. 119 kann man auch schreiben als

$$\delta_{\alpha}(x) = \sum_i \phi_i(x) L_{i\alpha}^{\dagger} \quad \text{mit} \quad L_{i\alpha}^{\dagger} = \sqrt{w_{\alpha}} \phi_i^*(x_{\alpha}) \quad (121)$$

d.h. die DVR-Basisfunktionen $\delta_{\alpha}(x)$ ergeben sich durch Transformation mit der Matrix L aus den FBR-Basisfunktionen $\phi_i(x)$.

Man kann zeigen, daß L unitär ist \Rightarrow Die DVR-Basis ist orthonormal, da auch die FBR-Basis orthonormal ist.

Tatsächlich sind die Funktionen $\{\delta_{\alpha}(x)\}$ im diskreten Raum der DVR-Punkte einfach deshalb orthogonal zueinander, weil z.B. die Funktion $\delta_{\alpha}(x)$ an allen Gitterpunkten x_{β} (mit $\beta \neq \alpha$) Null ist:

$$\delta_{\alpha}^*(x_{\beta}) = \langle \delta_{\alpha} | x_{\beta} \rangle \quad (122)$$

$$= \sum_i \phi_i(x_{\alpha}) \phi_i^*(x_{\beta}) \sqrt{w_{\alpha}} \quad (123)$$

$$= \Delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_{\beta}} \quad (124)$$

$$= \delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_{\beta}} \quad (125)$$

¹⁰ G. C. Corey, J. W. Tromp und D. Lemoine, in: „Numerical grid methods and their applications to Schrödinger’s equation“, C. Cerjan (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1993, p. 1; J. C. Light, in: „Time-dependent quantum molecular dynamics“, J. Broeckhove und L. Lathouwers (Eds.), Plenum, New York, 1992, p. 185; J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill, J. Chem. Phys. 82 (1985) 1400.

Mit dieser Beziehung ergibt sich für die DVR-Koeffizienten als Projektion der Wellenfunktion auf die DVR-Basis wiederum Gl. 120:

$$\psi_\alpha = \langle \delta_\alpha | \psi \rangle \quad (126)$$

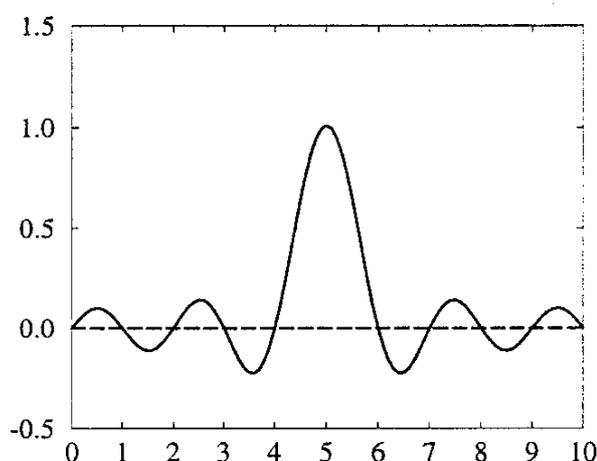
$$= \int \delta_\alpha^*(x) \psi(x) dx \quad (127)$$

$$= \sum_\beta w_\beta \delta_\alpha^*(x_\beta) \psi(x_\beta) \quad (128)$$

$$= \sqrt{w_\alpha} \psi(x_\alpha) \quad (129)$$

Andere Interpretation der Gln. 122–125 und 126–129: Die Funktionen $\delta_\alpha(x)$ sind diskrete Analoga zu Diracs Delta„funktion“. Sie sind zwar zwischen den DVR-Gitterpunkten nicht Null (bzw. Eins), aber das ist „uninteressant“:

Zu einer Sinus-Basis (äquidistante Gitterpunkte) konjugierte DVR-Funktion, „lokalisiert“ am Gitterpunkt #5 und Null an allen anderen Gitterpunkten:



⇒ Die Funktionen $\delta_\alpha(x)$ sind Eigenfunktionen des Ortsoperators \hat{x} mit den Eigenwerten x_α ; diese diskreten Eigenwerte sind also identisch zu den Gitterpunkten:

$$\langle \delta_\alpha | \hat{x} | \delta_\beta \rangle = \int \delta_\alpha^*(x) \hat{x} \delta_\beta(x) dx \quad (130)$$

$$= \sum_\gamma w_\gamma \delta_\alpha^*(x_\gamma) x_\gamma \delta_\beta(x_\gamma) \quad (131)$$

$$= x_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (132)$$

⇒ alternativer, allgemeinerer Zugang zu DVR-Darstellungen für eine gegebene FBR: ¹¹ Diagonalisiere den Ortsoperator \hat{x} in der FBR-Spektralbasis $\{\phi_i(x)\}$. Die Eigenwerte definieren die DVR-Gitterpunkte; die Eigenvektormatrix ist identisch zur FBR-DVR-Transformationsmatrix L .

¹¹ J. C. Light, in: „Time-dependent quantum molecular dynamics“, J. Broeckhove und L. Lathouwers (Eds.), Plenum, New York, 1992, p. 185; J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill, J. Chem. Phys. 82 (1985) 1400; V. Szalay, J. Chem. Phys. 105 (1996) 6940; B. I. Schneider, Phys. Rev. A 55 (1997) 3417.

Der Hamiltonoperator in DVR-Darstellung

Matrizelemente des Potential-Operators \hat{V} in FBR-Darstellung können wiederum per Gauß-Integration approximiert werden:

$$\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(x) V(x) \phi_j(x) dx \quad (133)$$

$$\approx \sum_{\alpha} w_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) V(x_{\alpha}) \phi_j(x_{\alpha}) \quad (134)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} \sqrt{w_{\alpha}} \phi_i^*(x_{\alpha}) V(x_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \sqrt{w_{\beta}} \phi_j(x_{\beta}) \quad (135)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} L_{i\alpha}^{\dagger} V_{\alpha\beta}^{DVR} L_{\beta j} \quad (136)$$

$$= (L^{\dagger} V^{DVR} L)_{ij} \quad (137)$$

wobei eine diagonale Potentialmatrix definiert wurde:

$$V_{\alpha\beta}^{DVR} = V(x_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \quad (138)$$

Damit ergibt sich die Hamiltonmatrix in DVR-Darstellung:

$$H^{DVR} = L H^{FBR} L^{\dagger} \quad (139)$$

$$= L T^{FBR} L^{\dagger} + L V^{FBR} L^{\dagger} \quad (140)$$

$$= L T^{FBR} L^{\dagger} + L L^{\dagger} V^{DVR} L L^{\dagger} \quad (141)$$

$$= L T^{FBR} L^{\dagger} + V^{DVR} \quad (142)$$

Daher können \hat{T} -Matrizelemente leicht berechnet werden, wenn die FBR-Basis geeignet gewählt wird (z.B.: Eigenfunktionen von \hat{T}). Nach Konstruktion der zugehörigen DVR-Basis kann die T^{FBR} -Matrix in die DVR-Darstellung transformiert werden. Dort ergeben sich dann die \hat{V} -Matrizelemente durch einfache Multiplikation von $V(x)$ mit ψ_{α} an den DVR-Gitterpunkten x_{α} (*ohne* explizite Integration!). Die Näherung dabei entspricht der Näherung bei einer Gauß-Integration.

Verallgemeinerung zu mehrdimensionalen Problemen ist möglich.

Beachte: Die FGH-Methode ist eine spezielle DVR.

Basissätze in mehr als einer Dimension

In mehreren Dimensionen ist die Basis ein direktes Produkt aus 1D-Basen;¹² analog zum direkten Produkt (Tensorprodukt, Kroneckerprodukt) von Vektoren:

$$\text{Skalarprodukt: } \vec{a} \cdot \vec{b} := (a_1 \ a_2 \ a_3) \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 \quad (143)$$

$$\text{Vektorprodukt: } \vec{a} \times \vec{b} := \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_1 b_2 - a_2 b_1 \end{pmatrix} \quad (144)$$

$$\begin{aligned} \text{direktes Produkt: } \vec{a} \otimes \vec{b} &:= \left(a_1 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \ a_2 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \ a_3 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \right) \\ &= \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_2 b_1 & a_3 b_1 \\ a_1 b_2 & a_2 b_2 & a_3 b_2 \\ a_1 b_3 & a_2 b_3 & a_3 b_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (145)$$

Eigenschaften¹²: z.B. ist die Produktbasis $\{|\phi_i(1)\psi_j(2)\rangle = |\phi_i(1)\rangle|\psi_j(2)\rangle\}$ orthonormal, wenn jede der Basen $\{|\phi_i(1)\rangle\}$ und $\{|\psi_j(2)\rangle\}$ orthonormal ist:

$$\langle \phi_i(1)\psi_j(2) | \phi_k(1)\psi_\ell(2) \rangle = \langle \phi_i(1) | \phi_k(1) \rangle \langle \psi_j(2) | \psi_\ell(2) \rangle = \delta_{ik} \delta_{j\ell} \quad (146)$$

Dabei oft Verkleinerung der Produktbasis durch *Kontraktion* möglich:¹³

$$\Psi(R, r) = \sum_{ij} c_{ij} \phi_i(R) \chi_j(r) = \sum_i a_i \phi_i(R) \sum_j b_j \chi_j(r) \quad (147)$$

- Löse zunächst das r -abhängige Unterproblem bei einem Satz von gegebenen R -Werten (z.B. DGB-Zentren oder DVR-Punkte in R);
- Ersetze $\sum_j b_j \chi_j(r)$ (mit unbekanntem b_j) durch eine Summe über die *energetisch niedrigsten* Eigenfunktionen in r ;
- Löse das Gesamtproblem mit der dadurch erheblich verkleinerten, neuen Produktbasis.

Entscheidender Punkt: Die „primitive“ Basis $\chi_j(r)$ kann nur schwer verkleinert werden, nach Transformation auf die Eigenfunktionen in r sind die energetisch höheren Eigenfunktionen aber immer unwichtiger als die energetisch tieferen.

¹² C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe: „Quantum Mechanics“, Wiley, New York, 1977; Band 1, Kap. II F und Complements G_{II} , D_{III} , E_{III} , D_{IV}

¹³ z.B.: Z. Bačić und J. C. Light, J. Chem. Phys. 85 (1986) 4594.

Zeitverhalten von Wellenfunktionen

Für die zeitabhängige Schrödingergleichung in 1 Dimension

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) =: \hat{H} \Psi(x, t) \quad (148)$$

geben Lehrbücher gerne als Lösung an:

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad , \quad \text{mit} \quad \hat{H} \psi(x) = E \psi(x) \quad (149)$$

Das ist zwar eine korrekte Lösung, aber nur eine spezielle: Sie gilt nur für *stationäre* Zustände, mit den Merkmalen:

- $|\Psi(x, t)|$ ist *zeitunabhängig*;
- Energie E ist exakt definiert (= Eigenenergie von \hat{H}).

Immerhin lernt man daraus: Ein stationärer Zustand $\psi(x)$ mit der Eigenenergie E kann durch den einfachen Vorfaktor $\exp(-iEt/\hbar)$ zu einer korrekten, zeitabhängigen Wellenfunktion erweitert werden. Diese Zeitabhängigkeit ist jedoch trivial und physikalisch folgenlos.

Die allgemeine Lösung von Gl. 148 ist eine Linearkombination solcher stationärer Lösungen:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) = \sum_n a_n(t) \psi_n(x) \quad (150)$$

Dabei gilt sinnvollerweise immer noch

$$\hat{H} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (151)$$

da die Funktionen $\{\psi_n(x)\}$ eine vollständige Basis darstellen, in die $\Psi(x, t)$ zu jedem Zeitpunkt t entwickelt werden kann. Die Entwicklungskoeffizienten $a_n(t)$ sind dann jedoch zeitabhängig \Rightarrow *nicht-triviale* Zeitabhängigkeit von $\Psi(x, t)$.

Trotzdem gilt: Ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung Gl. 151 vollständig (und exakt) gelöst, sind also alle Eigenenergien E_n und Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ bekannt, ist damit auch die Zeitentwicklung von $\Psi(x, t)$ vollständig bekannt! (für beliebige Wahl der Koeffizienten c_n zu irgendeinem Zeitpunkt)

Das ist in der Praxis aber nicht hilfreich:

- vollständige Sätze von Eigenfunktionen von \hat{H} enthalten typischerweise unendlich viele Funktionen
- und bei realen chemischen Systemen meist auch ungebundene Funktionen mit kontinuierlichem („unendlich dichtem“) Eigenwertspektrum.

\Rightarrow vollständige Lösung von Gl. 151 ist in der Praxis unmöglich, Verwendung von Gl. 150 ebenso.

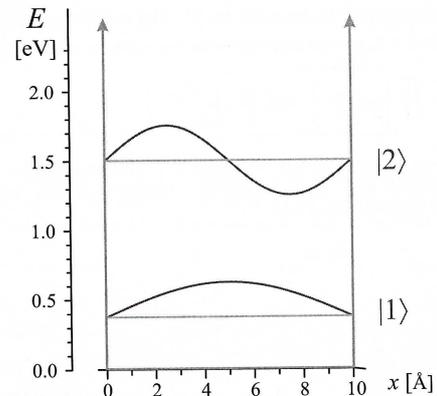
Zeitabhängigkeit durch Superposition

Teilchen im eindimensionalen Kasten (Breite a , unendlich hohe Wände):

Eigenenergien und -funktionen:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma} \quad (152)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (153)$$



1:1-Superposition der beiden niedrigsten Eigenfunktionen (mit ihren Zeit-Vorfaktoren!):

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_1(x, t) + \psi_2(x, t)\} \quad (154)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{a}} \left\{ \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-iE_1 t/\hbar} + \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-iE_2 t/\hbar} \right\} \quad (155)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-iE_1 t/\hbar} \left\{ \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right\} \quad (156)$$

Der Vorfaktor $\exp(-iE_1 t/\hbar)$ ist uninteressant; physikalisch relevant ist nur der Faktor $\exp(-i(E_2 - E_1)t/\hbar)$, der das *relative* Gewicht der beiden Zustände in der Superposition bestimmt. Dieser Faktor ist zeitabhängig; wir erhalten z.B.:

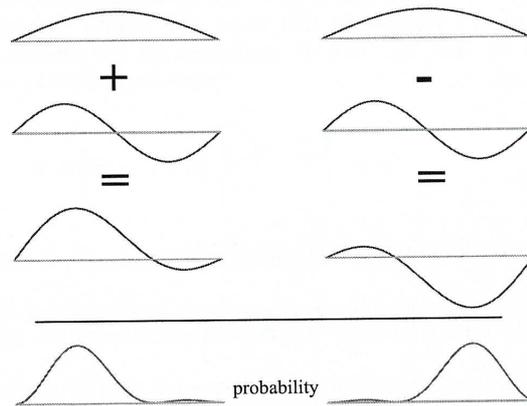
$$\text{für } t = t_0 = 0 : \quad e^{-i(E_2 - E_1)t_0/\hbar} = 1 \quad (157)$$

$$\text{für } t = t_{1/2} = \frac{\pi\hbar}{E_2 - E_1} : \quad e^{-i(E_2 - E_1)t_{1/2}/\hbar} = e^{-i\pi} = -1 \quad (158)$$

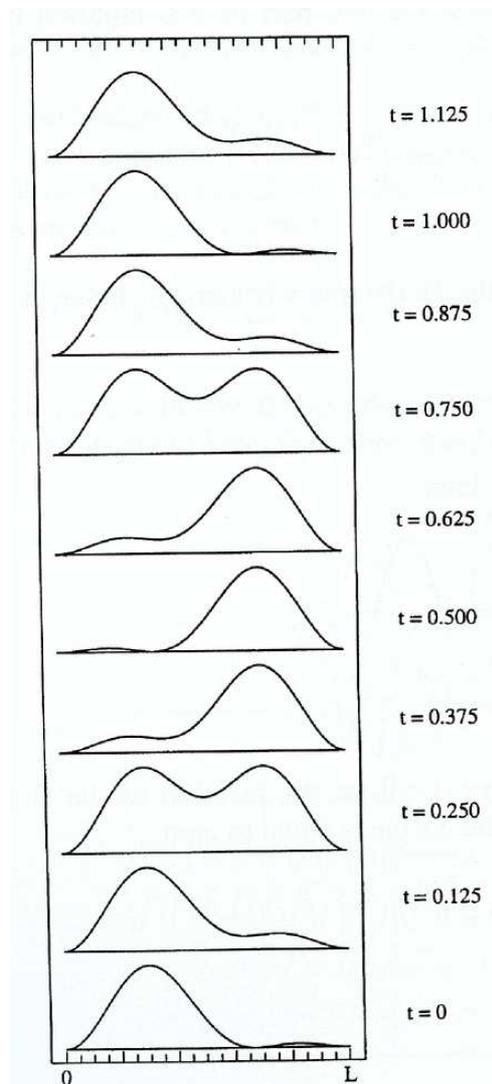
Zu diesen Zeiten ergeben sich also diese Superpositionen:

$$t = t_0 : \quad \Psi(x, t_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_1(x) + \psi_2(x)\} \quad (159)$$

$$t = t_{1/2} : \quad \Psi(x, t_{1/2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_1(x) - \psi_2(x)\} \quad (160)$$



Wir erhalten also eine zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte = *nicht*-stationärer Zustand! Ausführlichere Berechnung ergibt folgenden Zeitverlauf:



Unbedingt empfehlenswert ist die interaktive Demonstration unter <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html>, dort: → „Quantum superposition in one dimension“ → „Superposition of two stationary states – Another view“

Wellenpakete beim freien Teilchen

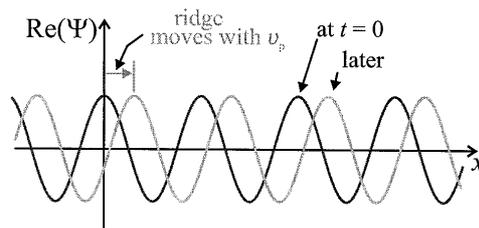
Die Eigenfunktion eines freien Teilchens mit Impuls p lautet zeitabhängig:

$$\Psi(x, t) = A e^{-iEt/\hbar} e^{ipx/\hbar} = A e^{i(px - Et)/\hbar} \quad (161)$$

Nach der Eulerschen Gleichung $\exp(i\phi) = \cos \phi + i \sin \phi$ lautet der Realteil dieser Funktion:

$$\text{Re}\{\Psi(x, t)\} = A \cos\{(px - Et)/\hbar\} \quad (162)$$

Zur Zeit $t = 0$ ist der Realteil also eine Cosinus-Funktion (mit Maximum bei $x = 0$); zu anderen Zeiten ist diese Cosinus-Funktion phasenverschoben:



Die Position des Maximums bei $t = 0, x = 0$ befindet sich zu allen Zeiten an der Stelle, an der das Argument der Cosinus-Funktion Null wird:

$$(px - Et)/\hbar = 0 \quad \Rightarrow \quad x = Et/p \quad (163)$$

Dieser Punkt bewegt sich also mit der Geschwindigkeit

$$v_p = x/t = E/p \quad (164)$$

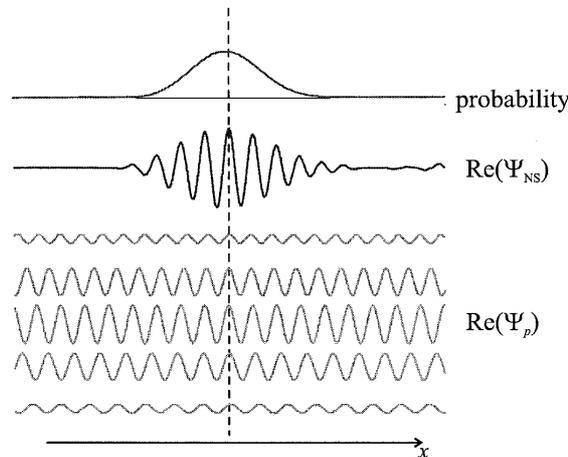
Diese *Phasengeschwindigkeit* v_p ist problematisch:

- sie hängt vom Nullpunkt der Energieskala ab; tatsächlich kann sie sogar größer als die Lichtgeschwindigkeit werden;
- sie hat keine physikalische Bedeutung: die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist immer noch *zeitunabhängig*:

$$|\Psi(x, t)|^2 = A^2 |\exp\{i(px - Et)/\hbar\}|^2 = A^2 e^0 = A^2 \quad (165)$$

Wie beim Teilchen im Kasten, erhalten wir auch hier erst dann zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, wenn wir Linearkombinationen aus mehreren stationären Zuständen bilden:

Realistische Wellenpakete ergeben sich erst bei Überlagerung vieler stationärer Zustände:



Ein repräsentativer Grenzfall ist das Gaußsche Wellenpaket:

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx} dk = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right) e^{ik_0 x} e^{-x^2/a^2} \quad (166)$$

$$\Psi(x, t) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i[kx - E(k)t/\hbar]} dk \quad (167)$$

Man kann zeigen¹⁴, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(x, t)|$ für alle Zeiten t eine Gaußfunktion ist, mit Zentrum bei $x = v_0 t$, wobei die Gruppengeschwindigkeit (s.u.) gegeben ist durch $v_g = v_0 = \hbar k_0 / m$. Die Breite dieses Gauß-Wellenpakets ändert sich jedoch mit der Zeit:

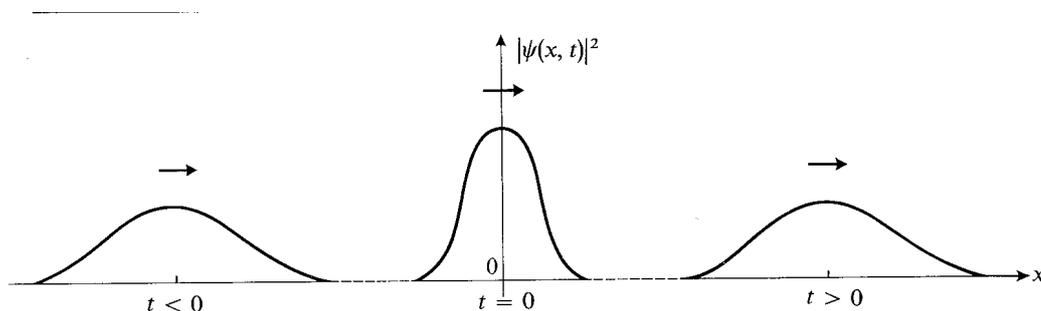


FIGURE 1

For negative t , the gaussian wave packet decreases in width as it propagates. At time $t = 0$, it is a "minimum" wave packet: the product $\Delta x \cdot \Delta p$ is equal to $\hbar/2$. Then, for $t > 0$, the wave packet spreads again as it propagates.

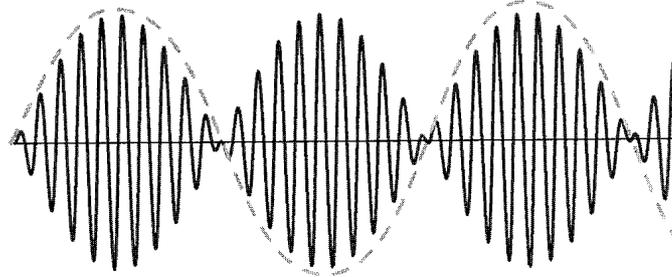
¹⁴ C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Lalöe: „Quantum Mechanics“, Wiley, New York, 1977; Band 1, complement G_I .

Im einfachsten Fall der Überlagerung von nur zwei stationären Zuständen erhalten wir:

$$\Psi(x, t) = A \left\{ e^{i(p_1 x - E_1 t)/\hbar} + e^{i(p_2 x - E_2 t)/\hbar} \right\} \quad (168)$$

$$= 2A e^{i[(p_1 + p_2)x - (E_1 + E_2)t]/2\hbar} \cos \left\{ [(p_1 - p_2)x - (E_1 - E_2)t]/2\hbar \right\} \quad (169)$$

Das Bild zeigt den Realteil bei $t = 0$ mit der schnellen Oszillation der Exponentialfunktion $(p_1 + p_2)/2\hbar = 2$ und der langsamen des Cosinus $(p_1 - p_2)/2\hbar = 0.1$:



Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist zeitabhängig:

$$|\Psi(x, t)|^2 = 4A^2 \cos^2 \left\{ [(p_1 - p_2)x - (E_1 - E_2)t]/2\hbar \right\} \quad (170)$$

Der Punkt, für den das Argument des Cosinus Null wird, liegt bei:

$$(p_1 - p_2)x - (E_1 - E_2)t = 0 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{E_1 - E_2}{p_1 - p_2} t \quad (171)$$

Also bewegt sich das Wellenpaket mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$v_g = \frac{x}{t} = \frac{E_1 - E_2}{p_1 - p_2} = \frac{\Delta E}{\Delta p} \quad (172)$$

(siehe auch: http://www-chem.unifr.ch/pc/dir_allan/SuperWave.html)

Ein klassisches Teilchen der Masse m , das sich mit Geschwindigkeit v bewegt, hat die kinetische Energie

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (173)$$

Daraus ergibt sich die Geschwindigkeit v durch:

$$\frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \frac{p^2}{2m} = \frac{2p}{2m} = \frac{mv}{m} = v \quad (174)$$

Das Wellenpaket bewegt sich also mit der Geschwindigkeit eines klassischen Teilchens.

Das ist keine Überraschung: Allgemein gilt das Ehrenfestsche Theorem:

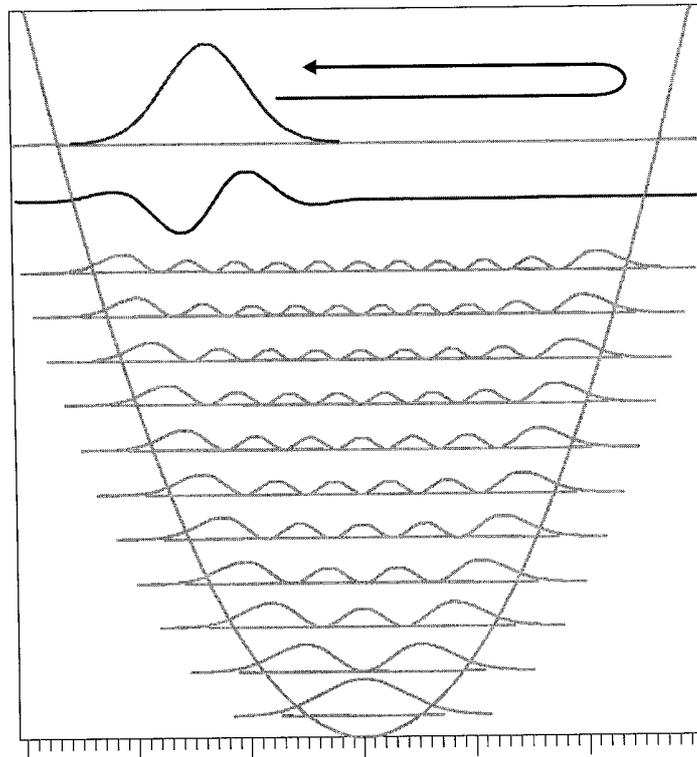
Die Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren erfüllen die gleichen Bewegungsgleichungen wie die entsprechenden klassischen Observablen in der klassischen Beschreibung.

Wellenpakete in verschiedenen Potentialen

http://www.fen.bilkent.edu.tr/~yalabik/applets/t_d_quant.html zeigt zeitabhängige Wellenpakete in vom Benutzer per Maus gezeichneten Potentialen.

Harmonischer Oszillator

Überlagerung von H.O.-Eigenfunktionen mit gaußverteilten Koeffizienten erzeugt ein Gaußpaket mit selber Form wie ($n = 0$)–Grundzustand, aber zeitabhängiger Zentrums-Position. Dieses Gaußpaket bleibt für alle Zeiten gaußförmig; die Position des Zentrums oszilliert mit der Frequenz des klassischen Oszillators.



Veränderbare Animation: http://www-chem.unifr.ch/pc/dir_allan/SuperWave.html

Potentialbarriere

nicht-klassischer Effekt: ein Teil des Pakets wird reflektiert, ein Teil bewältigt die Potentialstufe. Grund: Das Paket ist kein Zustand einer einzigen Energie, sondern aus vielen Zuständen eines breiten Energiebereichs zusammengesetzt.

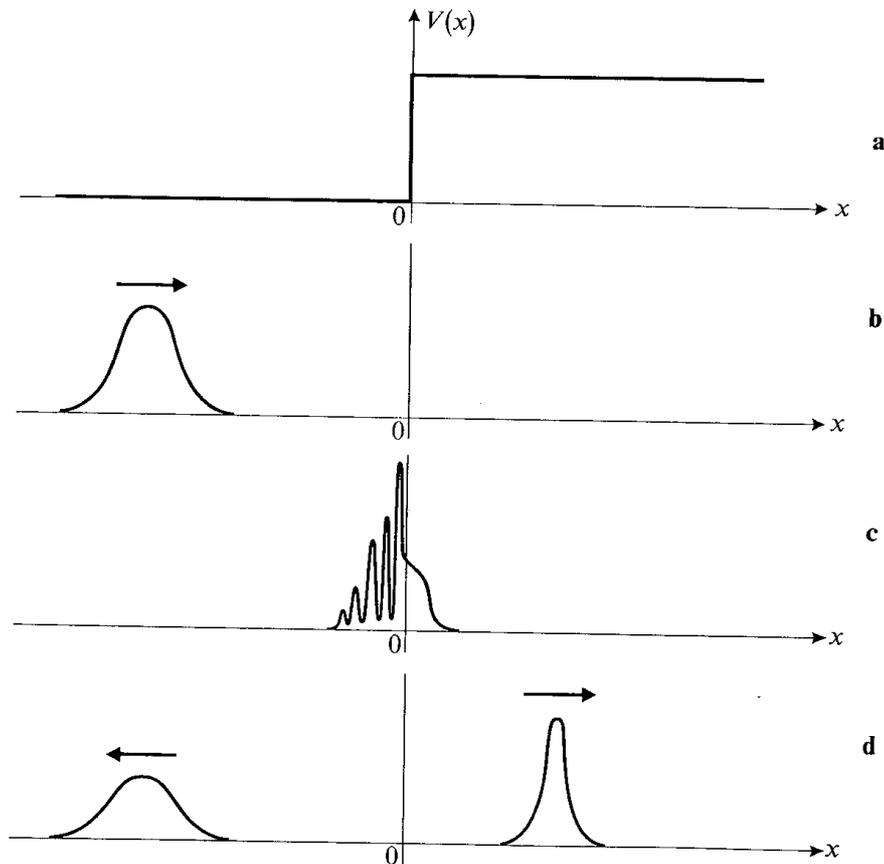


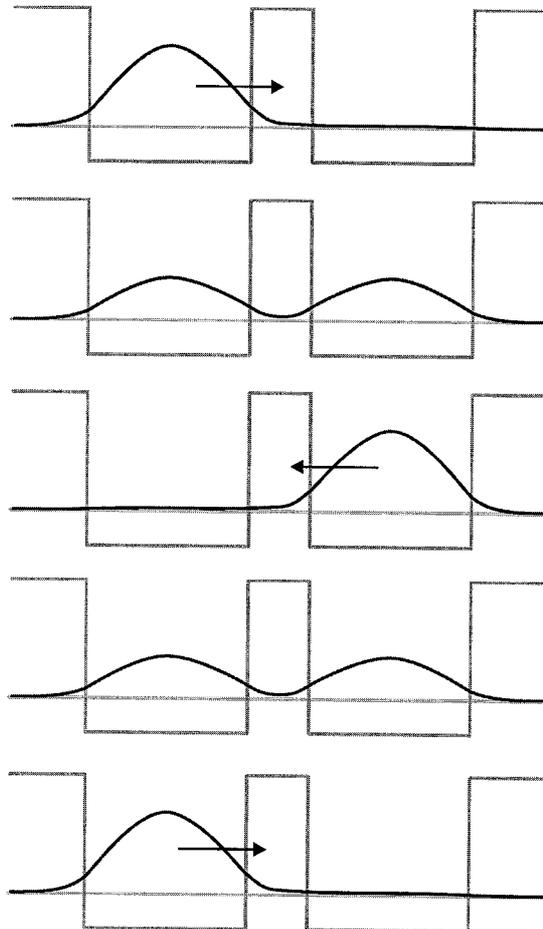
FIGURE 1

Behavior of a wave packet at a potential step, in the case $E > V_0$. The potential is shown in figure a. In figure b, the wave packet is moving towards the step. Figure c shows the wave packet during the transitory period in which it splits in two. Interference between the incident and reflected waves are responsible for the oscillations of the wave packet in the $x < 0$ region. After a certain time (fig. d), we find two wave packets. The first one (the reflected wave packet) is returning towards the left; its amplitude is smaller than that of the incident wave packet, and its width is the same. The second one (the transmitted wave packet) propagates towards the right; its amplitude is slightly greater than that of the incident wave packet, but it is narrower.

Animationen in 2D und 3D: <http://newton.phy.bme.hu/education/schrd/index.html>

Doppelminimumpotential

Linearkombination der beiden niedrigsten Eigenfunktionen ergibt ein zwischen beiden Minima oszillierendes Paket:



Diese Oszillation ist umso schneller, je größer die Tunnelaufspaltung zwischen den beiden stationären Niveaus ist, bzw. je „durchlässiger“ (niedriger, schmaler) die Barriere zwischen den Minima ist.

Chemischer Bezug: Isomerisierung (Ammoniak, usw.)

Fußnote:

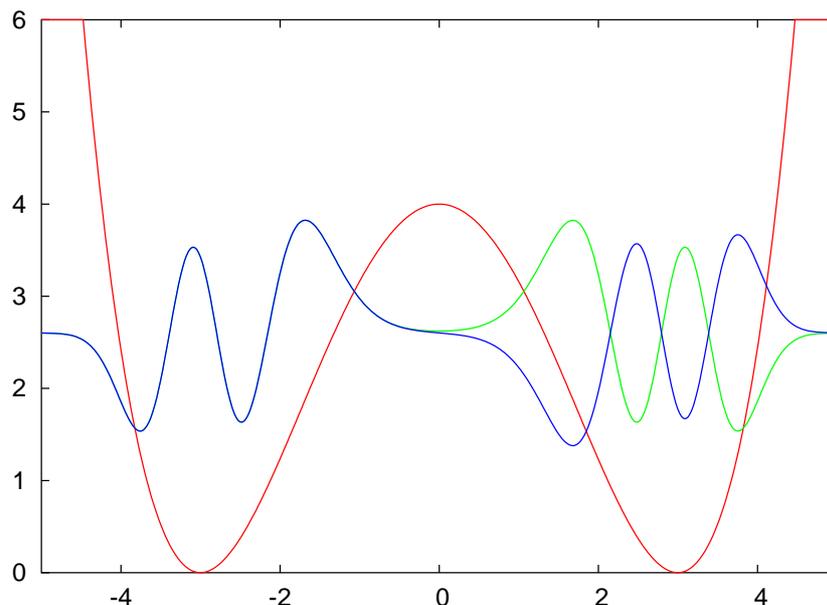
Unter <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html> gibt es dazu eine provokante Animation: → „Quantum superposition in one dimension“ → „NH₃ oscillations“.

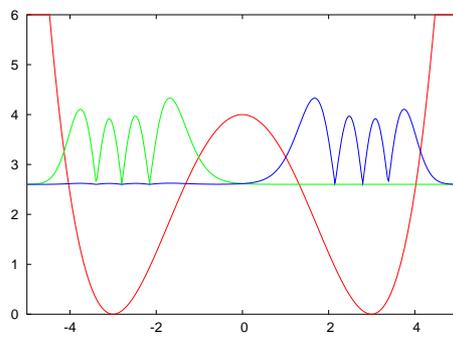
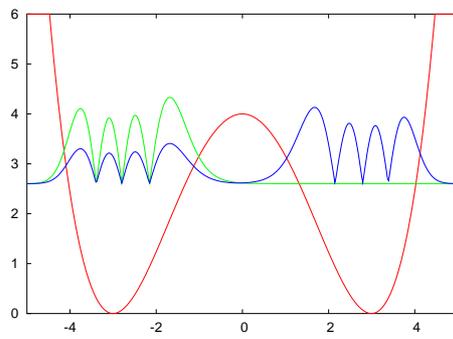
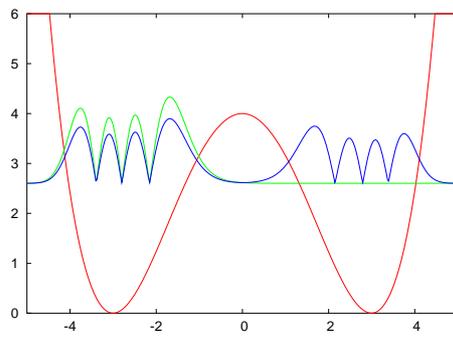
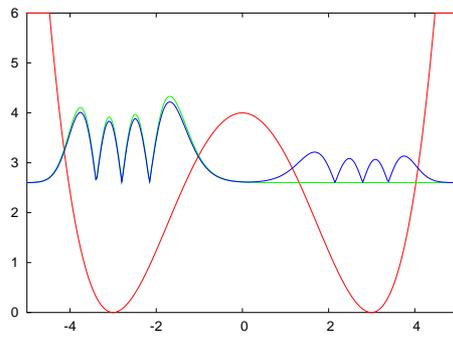
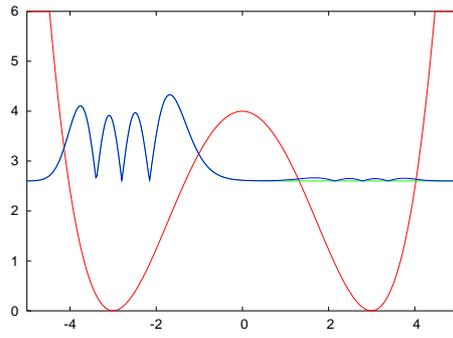
In Analogie zum obigen Sketch wird dort behauptet:

- Beim Tunneln eines links in einem Doppelminimum lokalisierten Zustands durch die Barriere nach rechts ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit *in* der Barriere nie sehr groß (faktisch geht sie bei sehr hohen und/oder breiten Barrieren im Inneren gegen Null).
- Daher sei ein Tunneln der H-Atome im NH₃ von einem pyramidalen Minimum ins andere nicht als kontinuierliche „Umklapp-Bewegung“ zu verstehen, sondern als ein Verschwinden auf der einen und ein Auftauchen auf der anderen Seite.
- Die Verallgemeinerung auf andere Tunnelprozesse wird nicht gemacht, aber man könnte versucht sein, diesen *falschen* Schluß zu ziehen.

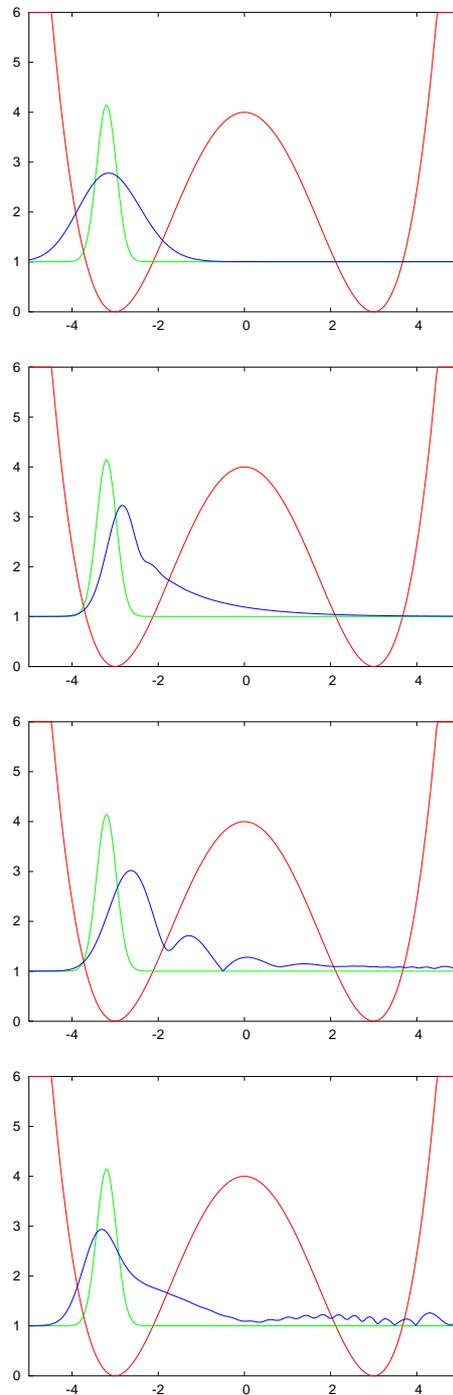
Richtiger ist jedoch:

- Tunneln durch „Verschwinden auf der einen und Wiederauftauchen auf der anderen Seite“ ist tatsächlich in **exotischen Spezialfällen** möglich, z.B. dann, wenn der Anfangszustand eine Superposition eines „gerade“/„ungerade“-Zustandspaares ist und *keine* anderen Komponenten enthält. Wie im Beispiel von Gl. 154 ff. setzt sich dann die *gesamte* Zeitentwicklung additiv aus diesen beiden Zuständen (mit ihren Zeitvorfaktoren) zusammen. Sind diese beiden Zustände in der Barriere nicht signifikant von Null verschieden, kann auch die Gesamtwellenfunktion $\Psi(x, t)$ dort nie signifikant verschieden von Null sein:





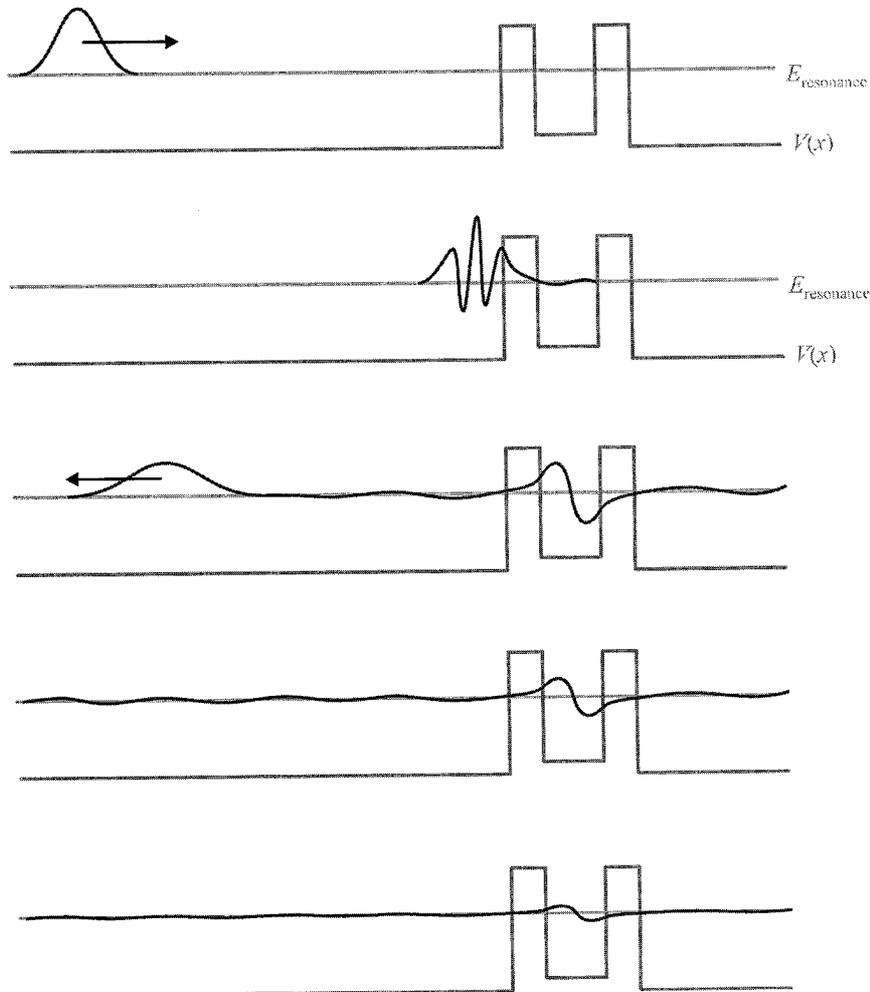
- **Im Regelfall** sind Wellenpakete aus mehr Komponenten zusammengesetzt und enthalten auch Anteile von Eigenzuständen, die energetisch über der Barriere liegen und damit in der Barriere signifikant verschieden von Null sind. Das dann stattfindende Tunneln ist *kein* Verschwinden und Wiederauftauchen, sondern entspricht viel eher dem erwarteten „räumlich kontinuierlichen“ Verhalten:



Ende der Fußnote

Potentialtopf mit dünnen Wänden: Resonanzen

Ein Teil des Pakets wird reflektiert, ein Teil „geht durch“ (per Tunneln und/oder über die Barrieren). Wenn die mittlere Energie des Wellenpakets nahe einer Resonanz liegt (Eigenenergie eines quasi-gebundenen Zustands im Potentialtopf), bleibt ein Teil des Pakets temporär im Topf gefangen, mit einer Form nahe dem entsprechenden Eigenzustand eines Teilchens im Kasten.



Dieser Fall ist der voreingestellte Standardfall im Applet

http://www.fen.bilkent.edu.tr/~yalabik/applets/t_d_quant.html

Zeitpropagation: Formalia

Wenn der Hamiltonoperator \hat{H} explizit zeitunabhängig ist, kann die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (175)$$

unter Ignorierung der Ortsabhängigkeit von Ψ direkt und einfach integriert werden (wie schon bei der Abseparation der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für den Zeitfaktor $f(t)$ vorgeführt), mit dem Resultat:

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(t=0) \quad (176)$$

Diese Gleichung definiert formal einen neuen Operator, den (Zeit-)Propagator:

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(t_0) \quad \text{mit} \quad \hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (177)$$

Wenn das Eigenwertproblem für \hat{H} vollständig gelöst wäre, könnte man den Propagator in der Basis der Eigenfunktionen $|\psi_i\rangle$ zu den Eigenwerten E_i darstellen (vgl. oben):

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_i e^{-iE_i(t-t_0)/\hbar} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (178)$$

wodurch das Zeitpropagationsproblem gelöst wäre. Da dies in der Praxis selten machbar ist, muß man andere Möglichkeiten finden, den Propagator auszudrücken. Dabei ist manchmal der infinitesimale Propagator $\hat{U}(t+dt, t)$ hilfreich = erste beide Terme der Taylorreihe der Exponentialfunktion in Gl. 177:

$$\hat{U}(t+dt, t) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) dt \quad (179)$$

Der infinitesimale Propagator ist für infinitesimale Zeitschritte dt exakt. Man kann zeigen, daß $\hat{U}(t+dt, t)$ und damit auch $\hat{U}(t, t_0)$ unitär sind; notwendig, damit Norm von Ψ bei Propagation erhalten bleibt.

Wenn \hat{H} explizit zeitabhängig ist, wird der Formalismus komplizierter; iterative Lösung der sich ergebenden Integralgleichung liefert die formale Lösung¹⁵

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right] \right\} \quad (180)$$

mit dem Zeitordnungsoperator \hat{T} . Diese ist für uns wenig hilfreich. Einige der unten eingeführten Propagationsalgorithmen bleiben aber anwendbar.

¹⁵ E. Fick: „Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie“, Aula-Verlag, Wiesbaden, 1968/1988, Kapitel 3.5.7; A. L. Fetter und J. D. Walecka: „Quantum theory of many-particle systems“, McGraw-Hill, New York, 1971, Kapitel 3.6

Propagation mit finiten Differenzen

Grundidee: diskretisiere den infinitesimalen Propagator

Naive Diskretisierung des infinitesimalen Propagators zu

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \approx \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \quad (181)$$

resultiert in der Propagationsvorschrift

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t) - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \Psi(t) \quad (182)$$

Dieses Schema ist numerisch instabil und verletzt die Zeitumkehrsymmetrie.

Ein besseres Verfahren resultiert aus folgendem Trick: Wir betrachten einen Vorwärts- und einen Rückwärts-Propagationsschritt:

$$\Psi(t + dt) = \hat{U}(t + dt, t) \Psi(t) \quad (183)$$

$$\Psi(t - dt) = \hat{U}(t - dt, t) \Psi(t) \quad (184)$$

Die Differenz dieser beiden Gleichungen ist:

$$\Psi(t + dt) - \Psi(t - dt) = [\hat{U}(t + dt, t) - \hat{U}(t - dt, t)] \Psi(t) \quad (185)$$

$$= \left[\hat{1} - \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} - \left(\hat{1} + \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \right) \right] \Psi(t) \quad (186)$$

$$= -2 \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \Psi(t) \quad (187)$$

Naive Diskretisierung liefert jetzt:

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t - \Delta t) - 2 \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \Psi(t) \quad (188)$$

Dieselbe Vorschrift resultiert auch, wenn man in der zeitabhängigen Schrödingergleichung die Zeitableitung durch eine geeignete finite-Differenzen-Formel ersetzt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \approx \frac{\Psi(t + \Delta t) - \Psi(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (189)$$

Das resultierende Schema Gl. 188 heißt *second order differencing (SOD)*. Der Fehler ist von der Ordnung $(\Delta t)^3$.

Besonderheit von SOD: Norm und Energie sind nicht im üblichen Sinn Erhaltungsgrößen; stattdessen gilt:

$$\langle \Psi(t - \Delta t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \Psi(t - \Delta t) \rangle \approx \text{const.} \quad (190)$$

$$\langle \Psi(t - \Delta t) | \hat{H} | \Psi(t) \rangle \approx \text{const.} \quad (191)$$

Andere Matrixelemente sind auf dieselbe Weise zu bilden.

Schemata höherer Ordnung wurden vorgeschlagen, haben sich aber in der Praxis gegenüber anderen Propagationsmethoden nicht durchsetzen können.

split operator (SPO)

Grundidee: Vereinfache den Gesamt-Propagator durch Aufspaltung in Teil-Terme, die für sich genommen einfacher zu behandeln sind.

Der exakte Propagator

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{-i(\hat{T}+\hat{V})t/\hbar} \quad (192)$$

ist von der Form $\exp[\lambda(\hat{A}+\hat{B})]$, wobei die Operatoren \hat{A} und \hat{B} nicht kommutieren \Rightarrow Eine Trennung dieser Terme in $\exp[\lambda\hat{A}]\exp[\lambda\hat{B}]$ ist nicht exakt, aber trotzdem wünschenswert, da sie oft unterschiedlich behandelt werden (siehe z.B. FFT-Methode).

Einfachste Näherung (mit $\lambda = -i\Delta t/\hbar$): first-order splitting

$$e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\lambda^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (193)$$

Besser: second-order splitting

$$e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}/2}e^{\lambda\hat{B}}e^{\lambda\hat{A}/2} + \frac{1}{24}[\hat{A} + 2\hat{B}, [\hat{A} + \hat{B}]]\lambda^3 + \mathcal{O}(\lambda^4) \quad (194)$$

Aufspaltung höherer Ordnung wurden als effizienter vorgeschlagen, werden aber nicht allgemein verwendet.

Verwendungsstrategie: Jeder Term der Form $\exp(\lambda\hat{O})$ wird in einer Darstellung berechnet, in der er diagonal ist \Rightarrow Bildung der Exponentialfunktion ist dann trivial. Aber: Schnelle Transformationen zwischen den Darstellungen nötig!

Praxis-Probleme:

- \hat{x} und \hat{p}_x sind niemals gleichzeitig diagonal \Rightarrow split-operator ist nicht anwendbar für Hamilton-Operatoren, die gemischte Terme des Typs $\hat{x}\hat{p}_x$ enthalten.
- Propagation auf mehreren elektronischen Potentialflächen in (nicht-diagonaler) diabatischer Darstellung erfordert zusätzliche Transformationen zur (diagonalen) adiabatischen Darstellung und zurück.

short iterative Lanczos (SIL)

Grundidee: Propagation durch Diagonalisierung, jedoch

- nur in einer kleinen Basis \Rightarrow gut nur für kurzen Zeitschritt;
- Basisfunktionswahl so, daß Diagonalisierung einfach.

Die Taylorreihen-Entwicklung des Propagators lautet:

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar)\Psi(x, t=0) \approx \sum_{k=0}^{p-1} \frac{(-it/\hbar)^k}{k!} \hat{H}^k \Psi(x, t=0) \quad (195)$$

$$= \sum_{k=0}^{p-1} \frac{(-it/\hbar)^k}{k!} \psi_k(x) \quad (196)$$

Die Vektoren $\{\psi_k\} = \{\Psi, \hat{H}\Psi, \hat{H}^2\Psi, \dots\}$ spannen den sogenannten Krylov-Raum auf. Sie sind i.A. nicht orthogonal aber linear unabhängig, wenn $\Psi(x, t=0)$ eine Linearkombination von wenigstens p exakten Eigenfunktionen von \hat{H} ist.

Ausgehend von den Startvektoren

$$\phi_{-1} = 0 \quad , \quad \phi_0 = \Psi(t) \quad (197)$$

kann man mit der Lanczos-Iteration

$$\beta_{n+1}\phi_{n+1} = (\hat{H} - \alpha_n)\phi_n - \beta_n\phi_{n-1} \quad (198)$$

$$\text{wobei} \quad \alpha_n = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad , \quad \beta_n = \langle \phi_{n-1} | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad (199)$$

einen Satz $\{\phi_k\}$ orthonormaler Basisvektoren erzeugen, die denselben Unterraum wie die Funktionen $\{\psi_k\}$ aufspannen und in denen die Hamiltonmatrix tridiagonal ist:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & \alpha_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \alpha_{p-2} & \beta_{p-2} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \beta_{p-2} & \alpha_{p-1} \end{pmatrix} \quad (200)$$

Tridiagonale Matrizen sind besonders leicht und schnell diagonalisierbar.

Die resultierenden Eigenwerte und -vektoren werden verwendet, um $\Psi(x, t)$ bis zur Zeit $t + \tau$ zu propagieren. τ kann aus der Forderung bestimmt werden, daß der Koeffizient der letzten Basisfunktion ϕ_{p-1} einen vorgegebenen, kleinen Wert nicht überschreiten soll. Von diesem Punkt $\Psi(x, t + \tau)$ wird dann die Prozedur neu gestartet.

Chebyshev

Grundidee: Optimale, explizite Reihenentwicklung des Propagators.

Die Approximation des Propagators durch eine endliche Reihe von Polynomen P_n lautet allgemein:

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar) \approx \sum_n^N a_n P_n(-i\hat{H}t/\hbar) \quad (201)$$

Für Chebyshev-Polynome der 1. Art ist

- der maximale Fehler der Näherung minimal, im Vergleich zu anderen Polynomen;
- der Fehler im Intervall gleichmäßig verteilt

Es erweist sich als günstig, nicht die normalen Chebyshev-Polynome zu verwenden,

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad , \quad T_n(\cos \theta) = \cos(n \theta) \quad (202)$$

die orthogonal zur Gewichtsfunktion $(1-x^2)^{-1/2}$ sind,

$$\int_{-1}^1 \frac{T_n(x)T_m(x)dx}{\sqrt{1-x^2}} = 0 \quad , \quad n \neq m \quad (203)$$

sondern die komplexen Chebyshev-Polynome

$$\phi_n(\omega) = i^n T_n(-i\omega) \quad , \quad \omega \in [-i, i] \quad (204)$$

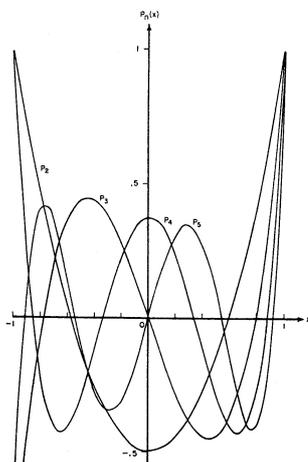


FIGURE 22.8. Legendre Polynomials $P_n(x)$, $n=2(1)5$.

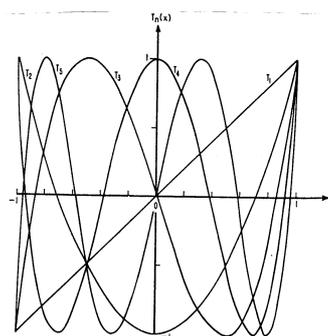
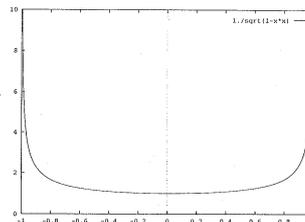


FIGURE 22.6. Chebyshev Polynomials $T_n(x)$, $n=1(1)5$.



Um mit diesen Polynomen $\phi_n(\omega)$ den Propagator $\exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ entwickeln zu können, müssen wir den Hamilton-Operator \hat{H} von seinem eigentlichen Eigenwertspektrum $[E_{min}, E_{min} + \Delta E]$ auf das Intervall $[-1, 1]$ skalieren:

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - (\Delta E/2 + E_{min})\hat{1}}{\Delta E/2} \quad (205)$$

Damit lautet nun die Entwicklung:

$$\Psi(t) \approx \exp\{-i(\Delta E/2 + E_{min})t/\hbar\} \sum_{n=0}^N a_n(\Delta E t/2\hbar) \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(t=0) \quad (206)$$

Die Chebyshev-Polynome können einfach über ihre Rekursionsbeziehung berechnet werden:

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \quad (207)$$

Diese Rekursion beginnt mit

$$\phi_0 = \hat{1} \quad , \quad \phi_1 = -i\hat{H}_{norm} \quad (208)$$

Beachte: In diese Beziehungen geht die Propagationszeit t *nicht* ein, sie erfordern aber die meiste Rechenzeit.

Die Entwicklungskoeffizienten a_n werden wie üblich durch Projektion der zu entwickelnden Größe (hier: des Propagators, in der skalierten Koordinate ω) auf die Entwicklungsfunktionen (hier: die Chebyshev-Polynome). Das dabei entstehende Integral kann analytisch gelöst werden:

$$a_n(\Delta E t/2\hbar) = \int_{-i}^i \frac{\exp(i\Delta E \omega t/2\hbar) \phi_n(\omega) d\omega}{\sqrt{1-\omega^2}} \quad (209)$$

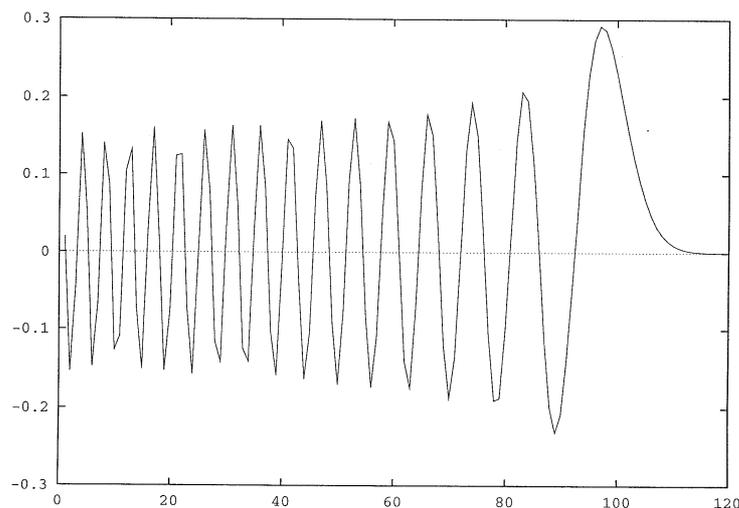
$$= \begin{cases} 2J_n(\Delta E t/2\hbar) & , n > 0 \\ J_n(\Delta E t/2\hbar) & , n = 0 \end{cases} \quad (210)$$

wobei die J_n die üblichen Besselfunktionen 1. Art sind.

Für festes Argument β klingen die Besselfunktionen $J_n(\beta)$ exponentiell ab, sobald $n > \beta$ \Rightarrow die Länge N der Entwicklung kann abgeschätzt werden aus

$$N \gtrsim \Delta E t/2\hbar \quad (211)$$

und verändert sich nicht stark mit dem Genauigkeitsanspruch („Alles-oder-Nichts“-Verhalten). Im Bild: $J_n(\beta)$ als Funktion von n , für $\beta = 100$. Beachte auch: oszillatives Verhalten für $\beta < 100 \Rightarrow n < \beta$ ist i.A. noch nicht einmal eine mäßig gute Approximation.



Durch diese Chebyshev-Entwicklung erhält man die Wellenfunktion Ψ zunächst nur zur Propagations-Endzeit t , ohne Informationen zwischen t_0 und t . Durch einfache und schnelle Neuberechnung der Entwicklungskoeffizienten a_n nach Gl. 210 für andere, intermediäre Zeiten und erneute (teilweise) Aufsummierung der Reihe (unter Verwendung der bereits vorher berechneten Chebyshev-Polynome) ist Ψ jedoch auch zu dazwischenliegenden Zeiten zugänglich.

Weitere wichtige Propagatorenklasse: symplektische Integriatoren

wird hier übersprungen.

Methodenvergleich

Kriterien für die Bewertung und praktische Überprüfung von Propagationsschemata:

Unitarität (Erhaltung der Norm): Der exakte Propagator \hat{U} ist unitär; approximative Propagatoren können auch exakt unitär sein, müssen es aber nicht \Rightarrow bei nicht-exakt unitären Propagationsschemata ist die Überprüfung der Normerhaltung ein wichtiger Test auf numerische Genauigkeit!

Energieerhaltung: wie Unitarität

Stabilität bei wiederholter Iteration des Schemas \leftrightarrow exponentieller Überlauf

- (un)conditionally stable: (kein) Limit für den Zeitschritt
- unconditionally stable bedeutet meist auch unitär
- Vorsicht: Stabilität \neq Genauigkeit !

Bei lediglich bedingt stabilen Methoden kann Auftreten von exponentiellem Überlauf an einem zu großen Zeitschritt Δt liegen.

Fehlerart: ist entweder bestimmt und limitiert durch den finiten Zeitschritt Δt , oder kann unabhängig davon so klein wie das numerische Limit gemacht werden

Fehlerverhalten kann für Amplitude und Phase von Ψ unterschiedlich sein

\hat{H} -Arten: Zeitabhängigkeit, verschiedene Arten von Termen in der kinetischen Energie

Speicher: hängt von „Iterationslänge“ ab.

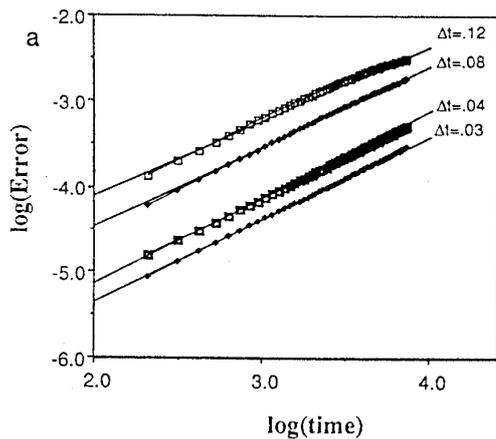
Methodenvergleich

	SOD	symplectic	SPO	SIL	Chebyshev
Norm	not unitary ^{a)}	not unitary	unitary	unitary	not unitary
Energy	not conserved ^{a)}	not conserved	not conserved	conserved	not conserved
Stability	cond.	cond.	uncond.	uncond.	cond.
Error type	$(E_m/\Delta t)^3$	(?)	commutator	arb.accurate	arb.accurate
Error scaling	quadratic	n 'th order	quadratic	high order	exponential
Hamiltonian	arbitrary	(?)	no x, p_x mixing	arbitrary	t-independent ^{b)}
absorb.pot.	1st order step	(?)	allowed	allowed	forbidden ^{c)}
storage arrays	3	2	2	order + 1	4

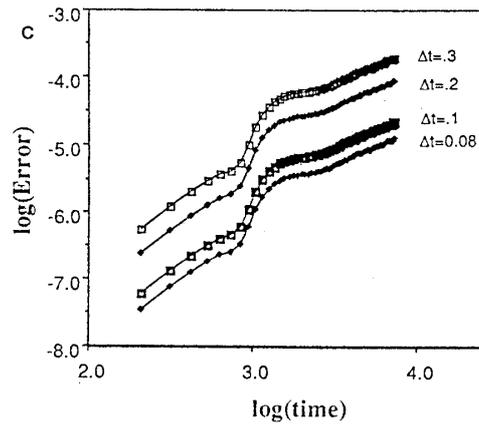
^{a)} conservation with respect to $\langle \Psi_{n-1} |$ and $|\Psi_n \rangle$.

^{b)} time-dependent \hat{H} allowed with extension of the algorithm (Peskin/Kosloff/Moiseyev)

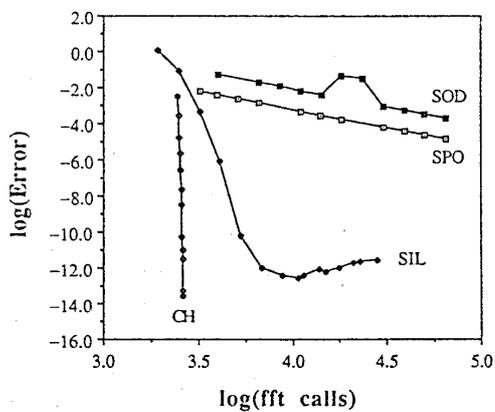
^{c)} allowed with modified recursion relation (Mandelstam/Taylor).



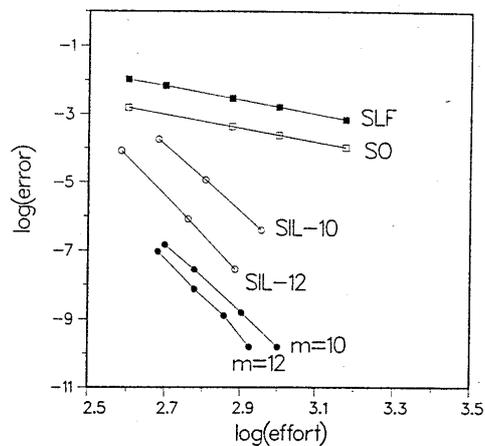
Fehlerverhalten SOD



Fehlerverhalten SPO



Phasenfehler gegen Aufwand



Fehler gegen Aufwand

($m = x$: bestimmte Varianten symplektischer Integratoren;
 SLF: symplectic leap-frog, ein symplektischer „Billig-Integrator“;
 SO = SPO; CH = Chebyshev)

Empfehlungen und Praxistips

SOD

- einfachstes Schema, sehr einfach zu programmieren
- etwas aus der Mode; besser und fast ebenso einfach zu programmieren: symplektische Propagatoren

symplektische Propagatoren

- einfach aber zuverlässig; modern
- viele Varianten → Auswahl ggf. schwierig

split operator

- immer noch einfach zu programmieren; bis auf:
- Matrix-Exponentiation, braucht Darstellungswechsel
- robust
- in einigen der größten Rechnungen gebraucht (6D, Zhang)

Lanczos

- schwieriger zu programmieren
- Probleme mit numerischen Ungenauigkeiten an einigen Stellen möglich

Chebyshev

- schwierig zu programmieren:
 - subroutine für Besselfunktionen
 - korrekte Skalierung von \hat{H} und Rück-Skalierung der Resultate
 - Neuberechnung von Koeffizienten für intermediäre Zeiten
- „alles oder nichts“:
 - es gibt keine Möglichkeit, weniger genaue Resultate mit weniger Aufwand zu erhalten
 - alle(!) Eigenwerte (auch „uninteressante“ oder gar „störende“) müssen in das Intervall $[-1, +1]$ skaliert werden, sonst wird das Schema instabil
- *trotzdem*: theoretisch die beste und effizienteste Methode!

Literatur zu Propagationsmethoden:

Übersichtsartikel und Vergleiche:

- C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldborg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* 94 (1991) 59:
detaillierter aber gut lesbarer Vergleich von SOD, SPO, Lanczos, Chebyshev
- R. Kosloff, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 45 (1994) 145:
formale Herleitung von Lanczos und Chebyshev als auf Newton-Interpolationspolynomen basierende Algorithmen
- R. Kosloff, in: "Dynamics of Molecules and Chemical Reactions", R. E. Wyatt und J. Z. H. Zhang (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1996; p. 185:
langer Übersichtsartikel über Gittermethoden, gefolgt von einem kürzeren Abschnitt zur Zeitpropagation, mit einem Vergleich von SOD und Chebyshev

ausgewählte Spezialliteratur:

- T. J. Park und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5870:
Einführung der Lanczos-Methode
- U. Manthe, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1708:
Anwendung der Lanczos-Methode, mit einem nützlichen Anhang zum Algorithmus und seiner praktischen Anwendung
- S. K. Gray und J. M. Verosky, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5011:
ein früher (aber nicht der erste) Artikel über symplektische Integratoren angewandt auf die zeitabhängige Schrödingergleichung (beachte Hinweis auf S. 5017: SOD ist auch ein (primitiver) symplektischer Integrator!)
- S. K. Gray und D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7099:
systematische numerische Optimierung von symplektischen Integratoren bis zur 12. Ordnung(!); Vergleich mit Lanczos.

Der Fluch der Dimensionalität

- Der Computeraufwand bei einer Zeitpropagation steckt fast ausschließlich in der Anwendung von \hat{H} auf $\Psi \Rightarrow$ eine Zeitpropagation über m Schritte mit k $\hat{H}\Psi$ -Operationen pro Schritt (in der Praxis: $k \geq 1$) kostet $k \times m$ $\hat{H}\Psi$ -Operationen \Rightarrow lineares Verhalten, unproblematisch; und im Wesentlichen ähnlich einer zeitunabhängigen Rechnung.
- Die Darstellung der Wellenfunktion und der Operation $\hat{H}\Psi$ erfolgt auf einem Ortsraumgitter (evtl. verbunden mit einer dazugehörigen Funktionenbasis: DVR).
- Annahme: Dieses Gitter benötigt wenigstens 10 Punkte pro Freiheitsgrad (das ist meist zu wenig, fast nie zuviel).
- Die Anzahl der Gitterpunkte für das Gesamtsystem steigt *exponentiell* mit der Zahl der Freiheitsgrade.
- Pro Gitterpunkt müssen wir 16 Bytes speichern (Ψ ist komplex, also 2 reelle 8-Byte-Zahlen). Ein typischer Hauptspeicher von 2 GByte ist bei ca. 9 Freiheitsgraden voll; eine typische Festplatte von 120 GByte bei ca. 11 Freiheitsgraden (bei 100 Punkten pro Freiheitsgrad bereits bei 4–5 Freiheitsgraden bzw. 5–6 Freiheitsgraden), mit nur *einer* Wellenfunktion (je nach Propagationsalgorithmus wird 2–4 mal soviel Platz gebraucht).
- Der Zeitaufwand zur Berechnung von $\hat{H}\Psi$ steigt wenigstens wie $n \log n$ mit der Anzahl n der Gitterpunkte \Rightarrow der Zeitaufwand steigt ebenfalls exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade.

Exponentielle Skalierung ist *katastrophal*: Bei 10–100 Punkten pro Freiheitsgrad bedeutet

- ein Freiheitsgrad mehr 10–100 mal mehr Speicherplatz und Rechenzeit;
- ein Atom mehr 1000–1000000 mal mehr Speicherplatz und Rechenzeit!

\Rightarrow quantenmechanische Dynamik größerer Moleküle in *allen* Freiheitsgraden wird auf absehbare Zeit unmöglich bleiben.

Auch für kleine bis mittelgroße Moleküle nötig:

- Beschränkung der Anzahl der Freiheitsgrade, durch
 - Abseparation der Schwerpunktbewegung aus dem Hamiltonoperator;
 - reduziert-dimensionale Modelle (Einfrieren von Freiheitsgraden);
 - gemischt quantenmechanisch-klassische Dynamik mit nur wenigen quantenmechanischen Freiheitsgraden;
- Beschränkung der Anzahl der Gitterpunkte/Basisfunktionen pro Freiheitsgrad:
 - absorbierende Potentiale in dissoziativen Freiheitsgraden;
 - mit der Wellenfunktion mitlaufende Gitter. ¹⁶

¹⁶ R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. 117 (2002) 9569.

Koordinatensysteme und Hamiltonoperatoren

Der Hamiltonoperator für die Dynamik der n Atome eines Moleküls auf einer elektronischen Born-Oppenheimer-Potentialfläche läßt sich in kartesischen Koordinaten (raumfeste Koordinaten, Laborkoordinaten, space-fixed (SF)) leicht angeben:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \hat{V} \quad (212)$$

Dabei seien $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)^T$ die Koordinaten von Atom i .

Die potentielle Energie V hängt nicht von allen $3n$ Koordinaten ab, sondern nur von den $3n - 6$ internen Koordinaten, da sie invariant gegenüber Translation und Rotation des Moleküls ist \Rightarrow der lineare Gesamtimpuls und der Gesamt-Drehimpuls des Moleküls sind Erhaltungsgrößen (zeitinvariant). \Rightarrow direkte Propagation in kartesischen Koordinaten ist möglich, aber etwas problematisch:

- es werden 6 Freiheitsgrade zuviel behandelt;
- diese lassen sich in kartesischen Koordinaten nicht direkt abseparieren;
- numerische Fehler führen zu verfälschendem Energiefluß von den internen Freiheitsgraden in die Gesamttranslation und -rotation.

Abseparation der Translation des Molekül-Schwerpunkts \mathbf{r}_{cm} ist durch Transformation auf entsprechende Relativkoordinaten $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}$ leicht möglich. Die Transformation des Operators der kinetischen Energie auf ein mit dem Molekül mitrotierendes Koordinatensystem (molekülfeste Koordinaten, body-fixed (BF)) ist ein erhebliches Problem¹⁷: z.B. benötigt man dazu bereits für 4–5 Atome Computeralgebraprogramme und muß jeden Fall erneut bearbeiten. Allerneueste Entwicklungen scheinen Verallgemeinerungen und Vereinfachungen zu bringen:

- erheblich vereinfachte Herleitung: Aufstellung des Hamiltonoperators auch für größere Moleküle inzwischen „rein mechanisch“ möglich, also durch Computeralgebraprogramme¹⁸
- Verzicht auf analytische Darstellung des Hamiltonoperators \Rightarrow Koeffizienten der einzelnen Terme für gegebene Kernkonfiguration nur numerisch berechnen: ermöglicht Aufstellung von Hamiltonoperatoren mit „inaktiven Koordinaten“ (eingefroren oder adiabatisch) auch für größere Moleküle¹⁹; war bisher schlicht unmöglich kompliziert.

¹⁷ H. Meyer, Annu. Rev. Phys. Chem. 53 (2002) 141.

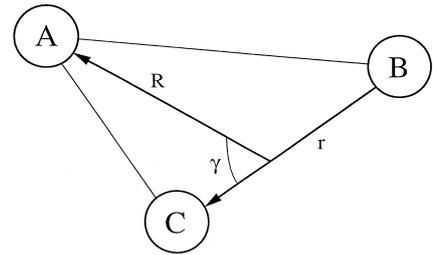
¹⁸ T. J. Lukka, J. Chem. Phys. 102 (1995) 3945; S. M. Colwell und N. C. Handy, Mol. Phys. 92 (1997) 317; M. Mladenović, J. Chem. Phys. 112 (2000) 1070, 1082.

¹⁹ D. Lauvergnat und A. Nauts, J. Chem. Phys. 116 (2002) 8560.

Bei 3-atomigen Molekülen verschiedene einfache Koordinaten in Gebrauch,
z.B. Jacobi-Koordinaten:

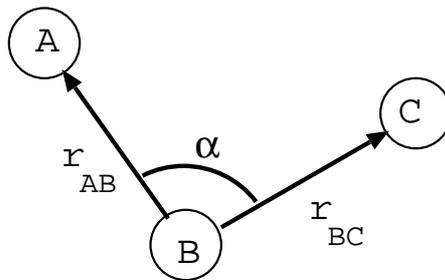
$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{j}^2}{2mr^2} \quad (213)$$

$$+ \frac{1}{2mR^2} (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ - 2\hat{J}_z^2) + V(R, r, \gamma)$$



Bei anderen Koordinatensystemen treten i.A. gemischte Impulsterme auf,
z.B. bei Bindungskoodinaten (mit eingefrorenem Bindungswinkel):

$$H = \frac{1}{2\mu_{AB}} \vec{p}_{AB}^2 - \frac{1}{m_B} \vec{p}_{AB} \vec{p}_{BC} + \frac{1}{2\mu_{BC}} \vec{p}_{BC}^2 + V(\vec{r}_{AB}, \vec{r}_{BC}) \quad (214)$$



Komplexe absorbierende Potentiale

Die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \quad (215)$$

hat bei gegebener Anfangsbedingung $\Psi(t=0)$ und explizit zeitunabhängigem Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ die formale Lösung

$$\Psi(t) = \hat{U}(t,0) \Psi(0) \quad \text{mit} \quad \hat{U}(t,0) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \quad (216)$$

Wir addieren nun zum Hamiltonoperator \hat{H} ein rein imaginäres Potential:

$$\hat{H}_{mod} = \hat{H} - i\hat{W} = \hat{T} + \hat{V}(R) - i\hat{W}(R) \quad (217)$$

Da \hat{T} und \hat{W} nicht kommutieren, machen jetzt wir einen Fehler der Größenordnung $\exp([\hat{T}, \hat{W}])$, schreiben aber trotzdem zur Anschauung:

$$\hat{U}_{mod} \approx \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \exp(-i\hat{W}(R)t/\hbar) \quad (218)$$

Daraus sehen wir: Bei Propagation mit diesem modifizierten Hamiltonoperator wird die Wellenfunktion $\Psi(R,t)$ im dem Bereich, in dem $\hat{W}(R)$ verschieden von Null und positiv ist, mit der Zeit immer kleiner; numerisch bis zum völligen Verschwinden.

Beachte: \hat{H}_{mod} ist nicht hermitesch $\Rightarrow \hat{U}_{mod}$ ist nicht unitär \Rightarrow Norm von Ψ bleibt *nicht* erhalten (sonst könnte Ψ auch nicht verschwinden).

Beschränke $W(R)$ auf Gitterende = „auslaufende Randbedingungen“: *Vorteile:*

- endliche Gitter (bzw. quadratintegrale Basisfunktionen) verwendbar; keine Artefakte durch Reflexionen bzw. Potentialsprünge am Gitterende;
- uninteressante Reaktionskanäle können ausgeblendet werden.

Nachteile:

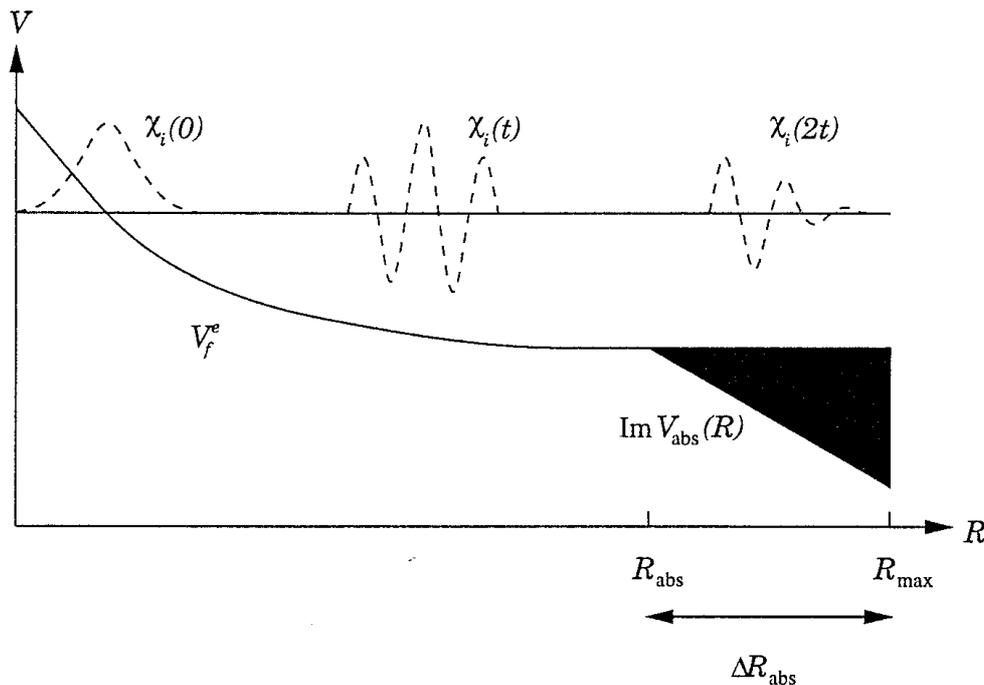
- \hat{H}_{mod} ist nicht hermitesch \Rightarrow ggf. andere Numerik;
- man kann abstrakt beweisen, daß es ein \hat{W} gibt, das Ψ vollständig absorbieren kann, aber dieses exakte \hat{W} ist nicht-lokal, energieabhängig und in seiner Form unbekannt. Reale \hat{W} s sind also immer nur Näherungen und absorbieren nicht vollständig.

Form von absorbierenden Potentialen: einfache rein imaginäre und lineare Formen:

$$W(R) = -i a_I x = -i a_I \frac{R - R_{abs}}{\Delta R} \quad \text{mit} \quad \Delta R = R_{max} - R_{abs} \quad (219)$$

können bereits mindestens 99% der Anteile des Wellenpaketes mit Translationsenergien E_t im folgenden Bereich absorbieren:²⁰

$$(a_I/d)^{2/3} \leq E_t \leq (d a_I)^2 \quad \text{mit} \quad d = (2\mu_R/\hbar^2)^{1/2} (\Delta R)/10 \quad (220)$$



Probleme und Lösungen:

- Anfangssteigung sollte Null sein, sonst Reflexion; Endwert a_I muß trotzdem groß genug bleiben \rightarrow verwende bessere funktionale Formen wie etwa $b \times \exp(-c/x)$
- Für Form von Gl. 219 kann die Bedingung Gl. 220 erfüllt werden, wenn ΔR größer als die de-Broglie-Wellenlänge bei E_t ist:

$$\Delta R \geq (5/\pi)\lambda \quad \text{mit} \quad \lambda = h/(2\mu_R E_t)^{1/2} \quad (221)$$

Mit den notwendigerweise in der Praxis begrenzt breiten absorbierenden Potentialen sind also paradoxerweise die langsamen Wellenpaketkomponenten (mit großem λ) schwierig zu absorbieren; gerade diese können aber besonders interessant sein (Langlebigkeit, Schwellenphänomene). \rightarrow Abhilfe: addiere ein negatives, *reales* Potential ähnlicher Form, das die langsamen Komponenten innerhalb des absorbierenden Potentials beschleunigt, so daß sie vom imaginären Teil doch noch absorbiert werden können:

$$W(R) = -a_R e^{-cR x} - i a_I e^{-cI x} \quad (222)$$

²⁰ D. Neuhauser und M. Baer, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4351; M. S. Child, Mol. Phys. 72 (1991) 89; T. Seideman und W. H. Miller, J. Chem. Phys. 96 (1992) 4412.

Dynamik jenseits der Born-Oppenheimer-Approximation

- Zeitpropagation auf nur einer Potentialfläche ist eine Näherung; gerechtfertigt wenn die nicht-adiabatischen Kopplungsterme $\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R})$ und $\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})$ klein sind.
- Propagation auf einigen wenigen Potentialflächen ist gerechtfertigt, wenn deren elektronische Eigenfunktionsanteile zusammen den größten Teil der elektronischen Gesamtfunktion ausmachen.

(siehe Born-Oppenheimer-Separation und -Näherung). Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern (Laser usw.) führt ebenfalls zu Kopplungen zwischen Potentialflächen.

Die Potentialflächen entsprechen den elektronischen Eigenfunktionen \Rightarrow in dieser **adiabatischen** Darstellung ist der *Potentialterm* des Kern-Hamiltonoperators *diagonal*. Gleichzeitig ist durch die kinetischen Kopplungsterme $\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R})$ und $\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})$ der Term der *kinetischen Energie nicht-diagonal*.

Ergebnisse elektronischer Strukturrechnungen fallen üblicherweise in dieser adiabatischen Darstellung an, da dort der elektronische Hamiltonoperator diagonalisiert und elektronische Eigenenergien und -funktionen berechnet werden.

Beispiel: LiF (zweiatomiges Molekül, nicht der LiF-Kristall)

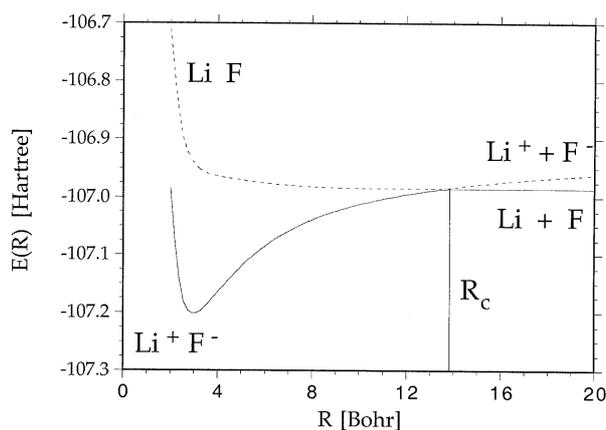


Abbildung 12.1: Potentialkurven für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

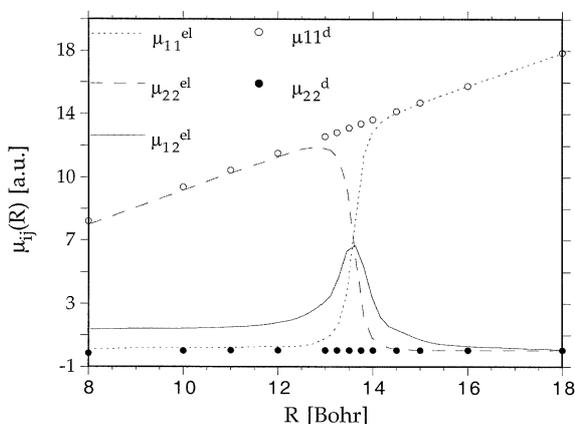
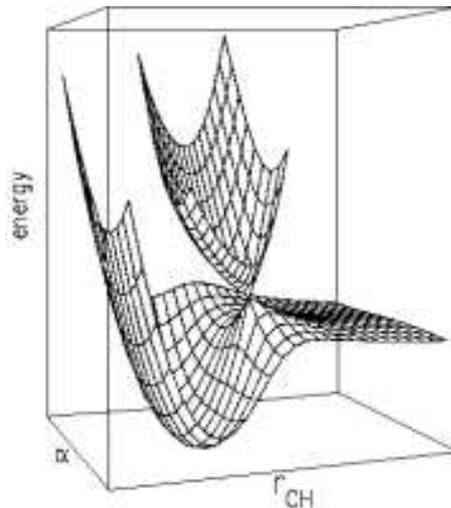


Abbildung 12.2: Adiabatische Dipolmomentkurven und diabatische Dipolmomente für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

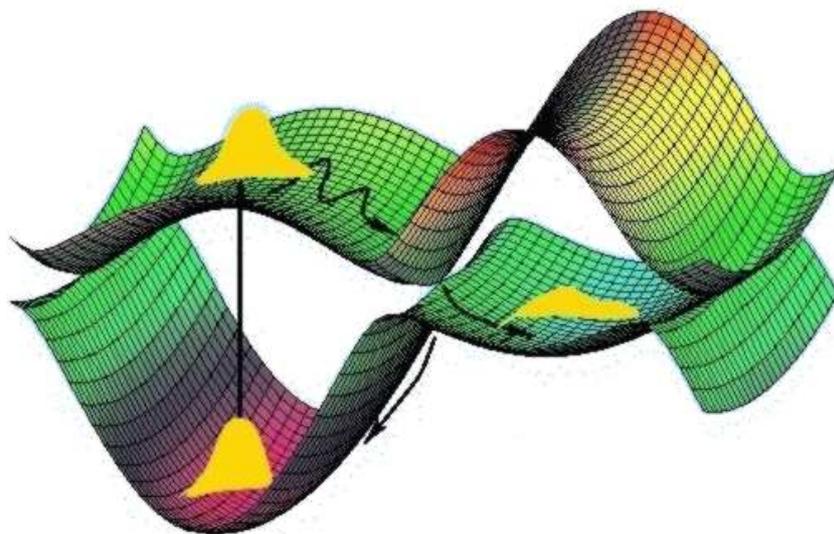
Einschub: Nichtüberkreuzungsregel

Adiabatische Potentialflächen gleicher Symmetrie dürfen sich nicht kreuzen, sondern bilden höchstens sog. *vermiedene Kreuzungen* aus; Flächen verschiedener Symmetrie oder diabatische Flächen dürfen sich kreuzen. (Herleitung/Begründung: siehe Übung zum 2-Zustands-Problem, sowie Standard-Lehrbücher)

⇒ typische Situation: Bei wenigen, bestimmten Konfigurationen hat das Molekül eine höhere Symmetrie als bei den (meisten) anderen. In der Situation höherer Symmetrie gibt es mehr Symmetrierassen, die in den Situationen niedrigerer Symmetrie zu (deutlich) weniger Symmetrierassen kollabieren. ⇒ In der Situation höherer Symmetrie können sich Potentialflächen kreuzen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft im Konfigurationsraum nicht mehr kreuzen dürfen = **konische Durchschneidung**:



Elektronische Desaktivierungsprozesse (z.B. nach Photo-Anregung) verlaufen bevorzugt über konische Durchschneidungen.



Übergang adiabatische \rightarrow diabatische Darstellung

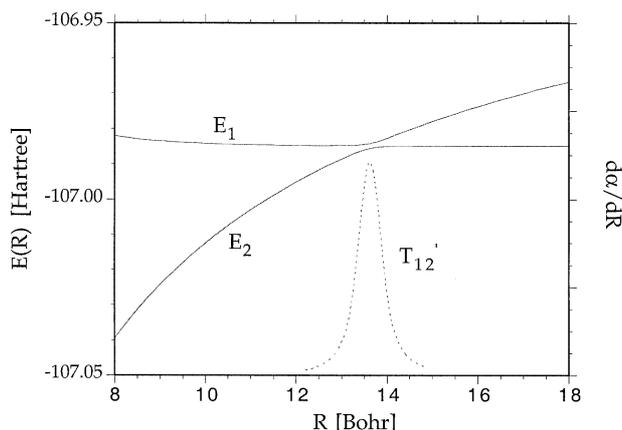


Abbildung 12.3: Adiabatische Potentialkurven und nicht-adiabatische Kopplung für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

Eng lokalisierte, starke Variation von $\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R})$ und $\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})$ mit \mathbf{R} (wie u.a. bei konischen Durchschneidungen) ist für Dynamik ungünstig.

\Rightarrow Übergang zur **diabatischen** Darstellung. Das ist eine geeignete Linearkombination der (adiabatischen) elektronischen Funktionen Eigenfunktionen. \Rightarrow *Potentialterm nicht-diagonal!* Dazu fordern wir

$$\frac{\partial \Psi}{\partial R} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial R} = \min. \quad (223)$$

Dadurch minimieren wir die nicht-adiabatischen, kinetischen Kopplungsterme $\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R})$ und $\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})$ (siehe Definition) \Rightarrow *kinetischer Energieterm* wird im Idealfall *diagonal*. Gleichzeitig wird dadurch sichergestellt, daß die diabatischen Zustände ihren elektronischen Charakter nicht abrupt ändern, sondern i.A. über den ganzen Koordinatenbereich beibehalten.

Die beiden Darstellungen sind theoretisch völlig äquivalent. In der Praxis zeigen aber die (Potential-)Kopplungen der diabatischen Darstellung eine einfachere, glattere Ortsabhängigkeit als die (kinetischen) Kopplungen der adiabatischen Darstellung.

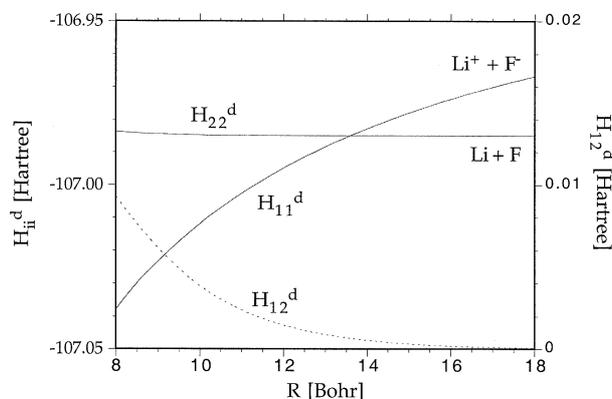


Abbildung 12.4: Diabatische Potentialkurven und nicht-diagonal Element für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

Beachte: Die adiabatische Darstellung ist immer wohldefiniert; die diabatische aber nicht (außer für 2-atomige Moleküle).

Diabatisierung am 2-Zustands-Beispiel LiF:

Die adiabatischen, elektronischen Wellenfunktionen $\Psi_{1,2}^{ad}$ können durch Linearkombination der diabatischen Funktionen $\Psi_{1,2}^d$ dargestellt werden (oder auch umgekehrt):

$$\Psi_1^{ad} = \cos \alpha(R) \Psi_1^d - \sin \alpha(R) \Psi_2^d \quad (224)$$

$$\Psi_2^{ad} = \sin \alpha(R) \Psi_1^d + \cos \alpha(R) \Psi_2^d \quad (225)$$

Dies kann man auch als Matrix-Vektor-Gleichung mit einer unitären Transformationsmatrix \mathbf{U} schreiben:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1^{ad} \\ \Psi_2^{ad} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & -\sin \alpha(R) \\ \sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1^d \\ \Psi_2^d \end{pmatrix} \quad (226)$$

In diesem Spezialfall kann man \mathbf{U} durch Diagonalisierung der Dipolmatrix erhalten:

$$\begin{pmatrix} \mu_{11}^d & 0 \\ 0 & \mu_{22}^d \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} \mu_{11}^{ad} & \mu_{12}^{ad} \\ \mu_{21}^{ad} & \mu_{22}^{ad} \end{pmatrix} \mathbf{U} \quad (227)$$

und erzeugt dabei einen diabatischen Zustand mit möglichst großem Dipolmoment (den ionischen) und einen mit möglichst kleinem (den kovalenten). Mit der dabei gewonnenen Transformationsmatrix \mathbf{U} kann man dann aus den adiabatischen Potentialen die diabatischen Potentiale und Kopplungen erzeugen:

$$\begin{pmatrix} V_{11}^d & V_{12}^d \\ V_{21}^d & V_{22}^d \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} E_1(R) & 0 \\ 0 & E_2(R) \end{pmatrix} \mathbf{U} \quad (228)$$

Alternativ kann man aus der Annahme, daß die diabatischen Wellenfunktionen orthogonal sind, $\langle \Psi_i^d | \Psi_j^d \rangle = \delta_{ij}$, und der Forderung, daß sie sich mit der Geometrie nicht ändern sollen, $\partial \Psi_i^d / \partial R = 0$, einen Zusammenhang zwischen dem unbekanntem Mischungswinkel α und den nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelementen herleiten:

$$\langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle = \frac{\partial \alpha(R)}{\partial R} \quad (229)$$

Ausgehend von einer geeigneten Referenzgeometrie R_0 (an der man z.B. die adiabatischen und die diabatischen Zustände gleich setzen kann), kann man damit den Mischungswinkel an allen Koordinaten R durch Integration der nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelemente erhalten:

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \int_{R_0}^R \langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle dR \quad (230)$$

Bei mehr als zwei elektronischen Zuständen gelten diese einfachen Beziehungen nicht mehr und man muß kompliziertere, näherungsweise Prozeduren zur Diabatisierung verwenden. Diese können die Forderung $\partial \Psi_i^d / \partial R = 0$ nicht exakt realisieren. Daher sind diabatische Darstellungen in der Praxis eine Näherung; und diese kann mehr oder weniger gut sein.

Propagation auf mehreren Potentialflächen

Für zwei gekoppelte Zustände lauten die Propagationsgleichungen im adiabatischen Fall:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 = \hat{T}_N \chi_1 + \sum_{m=1}^2 \left[2\hat{T}'_{m,1} + \hat{T}''_{m,1} \right] \chi_m + E_1(R) \chi_1 \quad (231)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_2 = \hat{T}_N \chi_2 + \sum_{n=1}^2 \left[2\hat{T}'_{1,n} + \hat{T}''_{1,n} \right] \chi_n + E_2(R) \chi_2 \quad (232)$$

Kopplungen zwischen den adiabatischen Potentialflächen erscheinen also in der kinetischen Energie, während die potentielle Energie diagonal ist.

In der diabatischen Darstellung lauten die Propagationsgleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 = \hat{T}_N \chi_1 + V_{11}^d \chi_1 + V_{12}^d \chi_2 \quad (233)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_2 = \hat{T}_N \chi_2 + V_{21}^d \chi_1 + V_{22}^d \chi_2 \quad (234)$$

Während hier die kinetische Energie (i.A. nur näherungsweise) diagonal ist, gibt es hier Kopplungen in der potentiellen Energie.

In jedem Fall wird die Schrödingergleichung von einer skalaren Gleichung auf mehrere gekoppelte skalare Gleichung oder äquivalent auf eine Matrix-Vektor-Gleichung (mit z.T. nicht-diagonalen Matrizen) erweitert. Der Speicheraufwand für die Darstellung und der Rechenaufwand für die Propagation steigen *quadratisch* bzw. linear mit der Anzahl der Potentialflächen, was gegenüber dem exponentiell skalierenden Dimensionalitätsproblem keine echte Beschränkung darstellt. Das eigentliche Praxisproblem ist hier die (zeitunabhängige) Berechnung der Potentialflächen selber sowie deren Kopplungen:

- Berechnung einer ausreichend hohen Anzahl von Punkten: in 3D bei 10 Punkten pro Freiheitsgrad bereits 1000 ab-initio-Rechnungen nötig;
- Berechnung angeregter Zustände ist teurer, weil bessere Berücksichtigung der Elektronenkorrelation nötig;
- Berechnung der Kopplungsmatrixelemente nicht in allen Quantenchemie-Programmen Standard;
- Diabatisierung ist eine Kunst: viel Handarbeit; Beschränkung auf nur wenige angeregte Zustände erfordert u.U. einige Tricks und Glück...

Die Propagation selber ist ebenfalls unproblematisch: Matrix-Propagationsgleichungen sind von den meisten Propagationsalgorithmen problemlos verarbeitbar. Lediglich beim Split-Operator-Verfahren braucht man Operatoren der Form $\exp(i\hat{A})$, was eine Diagonalisierung der Matrixdarstellung von \hat{A} erfordert. Das ist jedoch in der diabatischen Darstellung kein prinzipielles Problem, da der kinetische Term bereits diagonal ist und der Potentialterm durch (temporäre) Rücktransformation zur adiabatischen Darstellung unter Verwendung der bereits bekannten unitären Matrix \mathbf{U} diagonal wird. In der adiabatischen Darstellung könnte man mit den nicht-diagonalen Kopplungstermen \hat{T}'_{mn} und \hat{T}''_{mn} genauso verfahren, wenn man die Transformationsmatrix \mathbf{U} bereits kennt; tatsächlich entfallen dann diese Terme jedoch (zumindest näherungsweise), während der Term mit \hat{T}_N unverändert bleibt. Mithin könnte man auch mit dem Split-Operator-Verfahren direkt in der adiabatischen Darstellung propagieren, wenn man die Matrix \mathbf{U} nicht kennt.

Eigenfunktionen durch Zeitpropagation:

I: Propagation in imaginärer Zeit ²¹

Die normale zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (235)$$

hat die formale Lösung

$$\Psi(x, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(x, t=0) \quad (236)$$

bzw. nach einer Entwicklung in stationäre Eigenfunktionen $\psi_n(x)$:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad (237)$$

Als rein mathematischen Trick kann man eine imaginäre Zeit $\tau = it$ einführen. Die zeitabhängige Schrödingergleichung in dieser neuen Variablen τ lautet dann:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(x, \tau) = \hat{H} \Psi(x, \tau) \quad (238)$$

Die formale Lösung dieser neuen Gleichung lautet analog zu oben:

$$\Psi(x, \tau) = e^{-\hat{H}\tau/\hbar} \Psi(x, \tau=0) \quad (239)$$

bzw. wiederum in Eigenfunktions-Entwicklung:

$$\Psi(x, \tau) = \sum_n c_n e^{-E_n \tau/\hbar} \psi_n(x) \quad (240)$$

Propagiert man eine beliebige Anfangswellenfunktion

$$\Psi(x, \tau=0) = \sum_n a_n \psi_n(x) \quad (241)$$

in imaginärer Zeit τ , ist nach Gl. 240 der Anteil der i -ten Eigenfunktion ψ_i nach der Propagations„zeit“ $\Delta\tau$ um $\exp[-(E_i - E_0)\Delta\tau/\hbar]$ gegenüber dem Grundzustand ψ_0 zurückgegangen. ψ_0 selbst klingt ebenfalls exponentiell ab (wenn auch am langsamsten); dem kann man mit periodischer Renormierung von $\Psi(x, \tau)$ entgegenwirken. \Rightarrow nach ausreichend langer Propagation einer beliebigen Startfunktion in imaginärer Zeit nach Gl. 239 erhält man also die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands – ohne vorherige Kenntnis irgendeiner der Eigenfunktionen $\psi_n(x)$, also ohne Matrixdiagonalisierung.

Ist die Schwingungswellenfunktion des Grundzustands ψ_0 bekannt, kann man die Funktion des 1. angeregten Zustands ganz analog erzeugen, indem man bei jedem Propagationsschritt in imaginärer Zeit zusätzlich die bereits bekannte Funktion ψ_0 von der aktuellen Wellenfunktion abzieht („herausprojiziert“). Dadurch kann man sukzessive den gesamten Eigenfunktionensatz $\{\psi_n(x)\}$ erzeugen. Die zugehörigen Eigenenergien folgen jeweils trivial aus $E_i = \langle \psi_i(x) | \hat{H} | \psi_i(x) \rangle$.

²¹ R. Kosloff und H. Tal-Ezer, Chem. Phys. Lett. 127 (1986) 223.

Vorteile:

- niedrigste Eigenfunktionen schnell und billig:
 - ohne Ballast der höheren (i.Ggs. zur Matrixdiagonalisierung)
 - Eigenfunktion ist direktes Resultat der Propagation in imaginärer Zeit; keine weiteren Operationen nötig;
- Startfunktion $\Psi(x, \tau = 0)$ beliebig, z.B. Deltafunktion auf einem Gitterpunkt;
- auch noch praktikabel, wenn Hamiltonmatrix zu groß für Computer (nur Matrixzeile \times Vektor nötig);
- Eigenfunktionen werden in Darstellung erzeugt, die direkt für Propagationen weiterverwendet werden kann.

Nachteile:

- Ergebnis ist nicht das ganze Eigenfunktionsspektrum; für jede Eigenfunktion neue Rechnung nötig;
- energetisch höhere Funktionen nicht direkt zugänglich; alle(!) tieferen müssen zuvor bekannt sein;
- Fehler der energetisch tieferen Funktionen akkumulieren sich in den höheren.

Eigenfunktionen durch Zeitpropagation:

II: Propagation in realer Zeit

Im Prinzip gilt (vgl. Fourier-Reihe und -Transformation!):

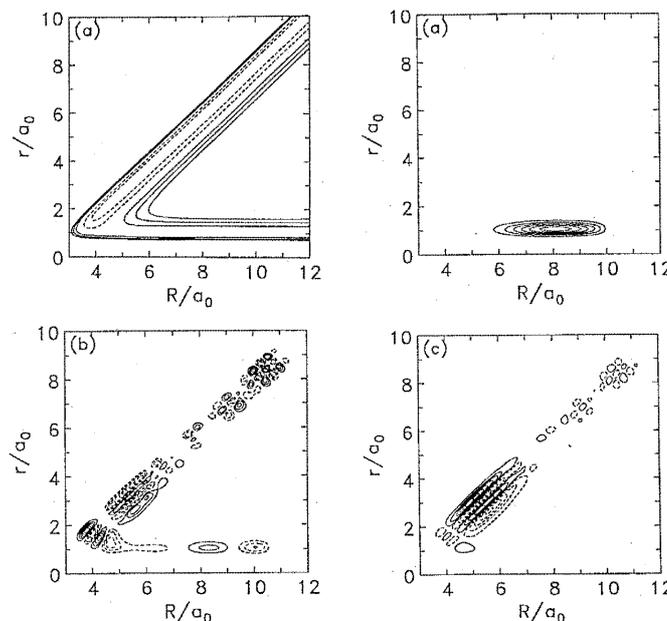
Fourier-Transformation der zeitabhängigen Wellenfunktion $\psi(x, t)$ von der Zeit- in die Energiedomäne, mit Energiewert E im Fouriertransformationskern, ergibt direkt die Eigenfunktion zum Energieeigenwert E :

$$\psi(x, E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (242)$$

Damit sind Kontinuumsfunktionen zu vorgegebenem E direkt berechenbar.

Die Lebensdauer der Kontinuumsfunktion $\psi(x, t)$ ist endlich = nach endlicher Zeit verläßt die Funktion das „Wechselwirkungsgebiet“ und läuft gegen unendliche Koordinatenwerte („Dissoziation“) \Rightarrow Das uneigentliche Integral in Gl. 242 konvergiert.

Beispiel: Resonanzzustände²² in der Reaktion $F + H_2 \rightarrow FH + H$



Gebundene Zustände sind dagegen problematischer:

- erlaubte Energien E zunächst unbekannt;
- Funktion bleibt gebunden und dissoziiert nicht \Rightarrow uneigentliches Integral Gl. 242 scheint divergent (= nicht-existent) zu sein.
 Abhilfe: in t rasch auf Null abfallende, symmetrische Funktion als „Konvergenzfaktor“ („window function“, „filter function“) in den Integranden aufnehmen.

Weiteres generelles Problem: Wegen der üblichen Reziprozitätsbeziehungen der Fouriertransformation („Unschärferelation“) braucht man zur Trennung („Auflösung“) zweier energetisch eng benachbarter Zustände bei E_n und E_m eine lange Propagationszeit von $T \gg 1/(E_n - E_m)$.

²² C. L. Russel and D. E. Manolopoulos, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 465.

Filter-Diagonalisierung ²³

Die drei genannten Probleme können durch folgende Strategie überwunden werden:

- propagiere eine beliebige Startfunktion $\psi(x, t)$ über eine reale, endliche Zeit, bis eine geeignet gewählte Filterfunktion $g(t)$ bei $t = T$ numerisch auf Null abgeklungen ist; z.B. sei $g(t)$ eine symmetrisch abklingende e-Funktion:

$$g(t) \propto e^{-\alpha|t|} \quad , \quad G(E) \propto \frac{\alpha}{\alpha^2 + E^2} \quad (243)$$

Deren Fouriertransformierte ist eine Lorentzfunktion $G(E)$, mit einer (Band)Breite $[E_1, E_2]$;

- führe mehrere Fouriertransformationen von $\psi(x, t)$ durch:

$$\psi(x, E_n) \propto \int_{-T}^T \psi(x, t) g(t) e^{iE_n t / \hbar} dt \quad (244)$$

Wähle dazu mehrere verschiedene Energiewerte E_n , die mindestens die Bandbreite von $G(E)$ abdecken;

- stelle die Hamiltonmatrix in der Basis dieser Funktionen $\psi(x, E_n)$ auf und diagonalisiere sie.
- Resultat (bei geeigneter Parameterwahl):
Alle Eigenenergien und -funktionen im (beliebig gewählten) Intervall $[E_1, E_2]$.

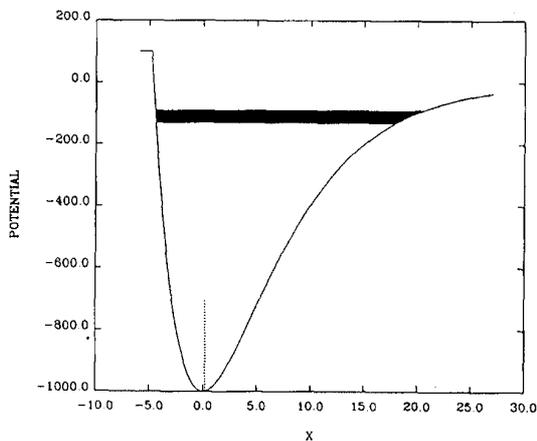


FIG. 1. The Morse potential $V = D(e^{-2bx} - 2e^{-bx})$ is drawn for $D = 1000$, $b = 0.15$ (solid line) on the grid ($x_{\min} \approx -6$, $x_{\max} \approx 27$). Note the cut at $V_{\max} = 100$. Also shown is the analyzed region of energies, $-130 < E < -90$ (darkened area). The dotted spike denotes the initial Kronecker-delta wave function, $\delta_{x-0.2}$.

TABLE I. The quality of Morse potential eigenvalues as obtained by wave packet resolution. Column 1 shows the Morse level, column 2 the calculated eigenvalues, and column 3 the difference with the analytic eigenvalues.

n	E_n^{calc}	$E_n^{\text{calc}} - E_n^{\text{analytic}}$
191	-127.941 773	-0.000 013
192	-125.553 561	-0.000 005
193	-123.187 852	0.000 000
194	-120.844 648	0.000 000
195	-118.523 944	0.000 000
196	-116.225 740	0.000 000
197	-113.950 036	0.000 000
198	-111.696 832	0.000 000
199	-109.466 128	0.000 000
200	-107.257 924	0.000 000
201	-105.072 221	0.000 000
202	-102.909 017	0.000 000
203	-100.768 313	0.000 000
204	-98.650 109	0.000 000
205	-96.554 405	0.000 000
206	-94.481 201	0.000 000
207	-92.430 497	0.000 001
208	-90.402 290	0.000 004

²³ D. Neuhauser, J. Chem. Phys. 93 (1990) 2611; K. Takatsuka und N. Hashimoto, J. Chem. Phys. 103 (1995) 6057.

Zeitabhängige Spektrensimulation

Ein gegebener Hamiltonoperator habe die Eigenfunktionen $\{\phi_n\}$. Dann kann jede Anfangswellenfunktion $\psi(0)$ in der Basis der Eigenfunktionen ausgedrückt werden:

$$\psi(0) = \sum_n c_n \phi_n \quad \text{mit} \quad c_n = \langle \phi_n | \psi(0) \rangle \quad (245)$$

Die Lösung $\psi(t)$ der zeitabhängige Schrödingergleichung kann dann geschrieben werden als (s.o.):

$$\psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(0) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n \quad (246)$$

Die *Autokorrelationsfunktion* $A(t)$ von $\psi(0)$ sei definiert durch

$$A(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi(0) \rangle \quad (247)$$

In der Basis der Eigenfunktionen $\{\phi_n\}$ kann $A(t)$ geschrieben werden als:

$$A(t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi(0) | \phi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 e^{-iE_n t/\hbar} \quad (248)$$

In dieser Darstellung kann die Fouriertransformierte von $A(t)$ analytisch berechnet werden:

$$S(E) = \frac{1}{T} \operatorname{Re} \int_0^T e^{iEt/\hbar} \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle dt \quad (249)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \frac{1}{T} \operatorname{Re} \int_0^T e^{i(E-E_n)t/\hbar} dt \quad (250)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \frac{\hbar}{(E-E_n)T} \sin \frac{(E-E_n)T}{\hbar} \quad (251)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \operatorname{sinc} \frac{(E-E_n)T}{\hbar} \quad (252)$$

Die Funktion $S(E)$ ist also eine Superposition von Funktionen $\operatorname{sinc}(x) = (\sin x)/x$, die je nach dem Wert von E_n gegeneinander verschoben sind. Jede dieser Funktionen $(\sin x)/x$ hat einen „peak“ bei $x = 0$ und an den anderen Stellen kleinere, oszillierende Werte. Im Limit $T \rightarrow \infty$ geht die sinc-Funktion gegen die Delta-Funktion $\delta(x)$.

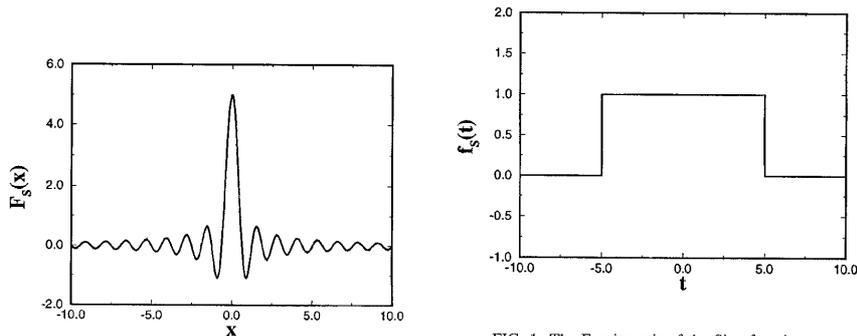
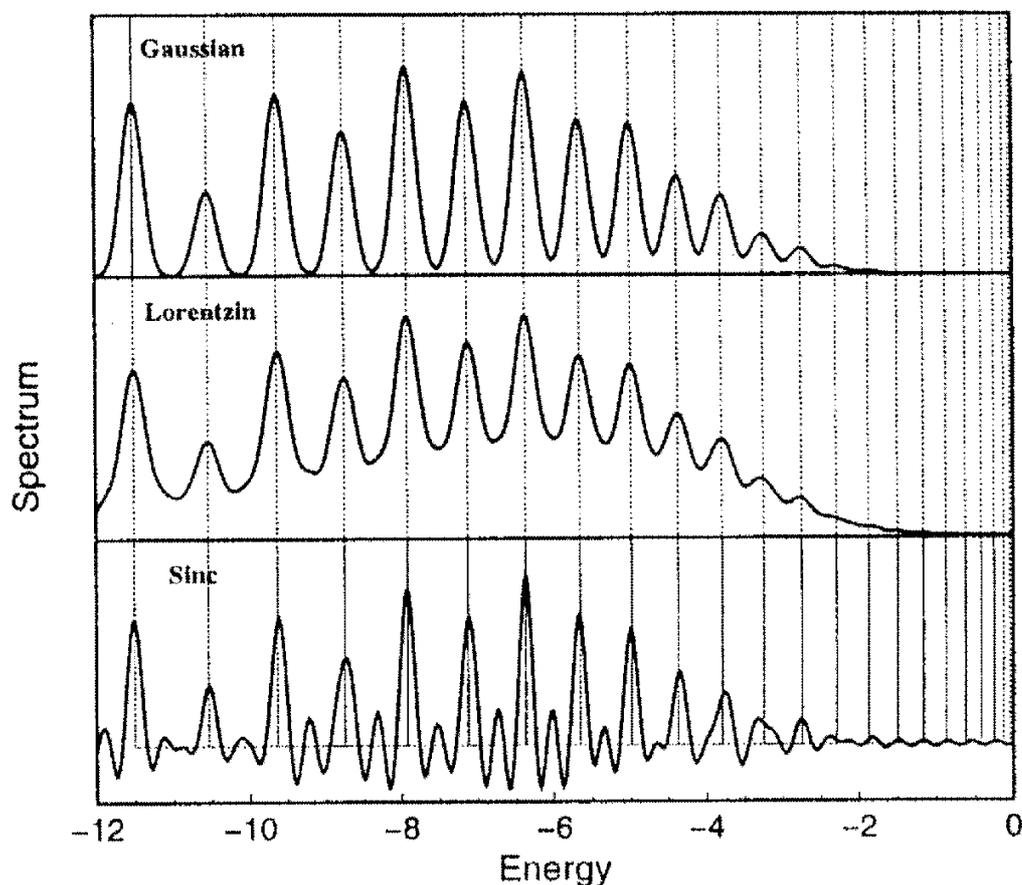


FIG. 1. The Fourier pair of the Sinc function.

$\Rightarrow S(E)$ ist ein *Spektrum* auf der Energie-Achse, mit „peaks“ an den Eigenwerten von \hat{H} . Die Größe von T bestimmt die Auflösung des Spektrums: Bei $T \rightarrow \infty$ ist das Spektrum maximal aufgelöst (*stick spectrum*). Bei finitem aber großem T befindet sich mehr oder weniger „Rauschen“ zwischen den einzelnen Spektralpeaks. Bei finitem, zu kleinem T werden die sinc-Funktionen ggf. so breit, daß einige Spektralpeaks nicht mehr voneinander getrennt erscheinen („Unschärferelation“).

Das Limit T statt ∞ im Fouriertransform-Integral entspricht einer Multiplikation der Autokorrelationsfunktion mit einer Stufenfunktion bis T . Die Fouriertransformierte davon ist gerade die sinc-Funktion.

Verwenden wir stattdessen andere Fouriertransform-Funktionenpaare, z.B. von Lorentz- oder Gaußkurven, ergibt sich ein auch bei kurzen Integrationszeiten rauschfreies Spektrum $S(E)$, bei dem jeder peak einem Eigenwert entspricht; hier gezeigt für die gebundenen Zustände eines Morseoszillators: ²⁴



²⁴ J. Dai und J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. 103 (1995) 1491.

Zusammenhang mit traditionellen Methoden der Berechnung von Spektren

Fermis „Goldene Regel“ (Herleitung: Standard-PC-Lehrbücher) ist eine Vorschrift zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts bei einem elektronischen Übergang von einem gebundenen Schwingungs-Rotations-Zustand ψ_i zu einem anderen gebundenen Zustand ψ_f , die über das elektrische Dipolübergangsmatrixelement μ_{fi} gekoppelt sind:

$$\sigma_i(\omega) = \frac{\pi\omega}{\hbar\epsilon_0 c} \sum_f \delta(\omega - \omega_{fi}) |\langle \psi_f | \mu_{fi} \cdot \mathbf{e} | \psi_i \rangle|^2 \quad (253)$$

Umformung der Deltafunktion mit $E = \hbar\omega$ liefert

$$\sigma_i(\omega) = \frac{\pi\omega}{\epsilon_0 c} P_i(E) \quad (254)$$

mit dem Absorptionsspektrum

$$P_i(E) = \sum_f \langle \chi_i | \psi_f \rangle \delta(E - E_f) \langle \psi_f | \chi_i \rangle \quad (255)$$

Dabei wurde E_i als Nullpunkt der Energieskala gewählt, das Absolutquadrat ausgeschrieben und außerdem gesetzt:

$$|\chi_i\rangle = \mu_{fi} \cdot \mathbf{e} |\psi_i\rangle \quad (256)$$

Für „normale“ Funktionen $f(H)$ (mit konvergenter Potenzreihenentwicklung) gilt (mit Einschieben der Vollständigkeitsrelation):

$$f(H) = f(H) \sum_f |\psi_f\rangle \langle \psi_f| = \sum_f |\psi_f\rangle f(E_f) \langle \psi_f| \quad (257)$$

Die Deltafunktion ist eigentlich keine normale Funktion, kann aber als Grenzwert einer geeigneten Folge von normalen Funktionen geschrieben werden:

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta_\epsilon(x) \quad (258)$$

Mit Gl. 257 und 258 wird aus Gl. 255:

$$P_i(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_f \langle \chi_i | \psi_f \rangle \delta_\epsilon(E - E_f) \langle \psi_f | \chi_i \rangle \quad (259)$$

Wiederum unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation ergibt sich:

$$P_i(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle \chi_i | \delta_\epsilon(E - H) | \chi_i \rangle \quad (260)$$

Gl. 260 enthält keinen Bezug zu Endzuständen ψ_f mehr und gilt daher sowohl für elektronische Spektren zwischen gebundenen Zuständen als auch für Spektren, die bei Photodissoziation von gebundenen in ungebundene Zustände entstehen.

Die konkrete Wahl von δ_ϵ steht uns frei. Eine Möglichkeit ist

$$\delta_\epsilon(E - H) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G^-(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E - i\epsilon - H} \quad (261)$$

mit der einlaufenden Greensfunktion $G^-(E)$ der Streutheorie. Einsetzen in Gl. 260 liefert die üblichen zeitunabhängigen Absorptionsspektren-Formel mit Energie-Nenner (siehe Lehrbücher).

Eine andere mögliche Wahl für δ_ϵ ist:

$$\delta_\epsilon(E - H) = \frac{1}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty \exp\{+i(E + i\epsilon - H)t/\hbar\} dt \quad (262)$$

Einsetzen in Gl. 260 liefert die Formel für die zeitabhängige Absorptionsspektrensimulation (vgl. Gl. 249!):

$$P_i(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{+iEt/\hbar} C_i(t) dt \quad (263)$$

Das ist im wesentlichen eine (halbe) Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion:

$$C_i(t) = \langle \chi_i | e^{-i(H-i\epsilon)t/\hbar} | \chi_i \rangle \quad (264)$$

Der Term $-i\epsilon$ im Propagator kann entweder als Konvergenzfaktor für das Integral oder als Ortskoordinaten-abhängiges absorbierendes Potential aufgefaßt werden

$$V_{abs} = -i\epsilon \quad (265)$$

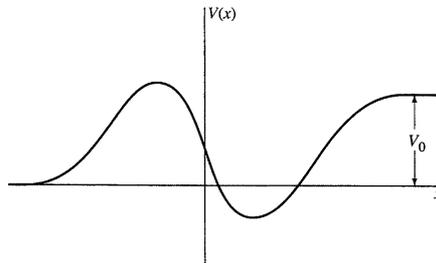
das so konstruiert werden kann, daß es auslaufende Teile der Wellenfunktion absorbiert, bevor sie von den Gitterenden reflektiert werden (s.u.).

Beispiel: Spektroskopie des Übergangszustands von FH_2

Grundlagen der Streutheorie

Quantenmechanische Streuung in einer Dimension:

Ein Teilchen der Masse m bewege sich unter Einfluß dieses Potentials:



Beachte: $V(x) = \text{const.}$ für $x \rightarrow \pm\infty$.

Wenn das Teilchen zur Zeit $t \rightarrow -\infty$ bei $x \rightarrow -\infty$ mit Energie E nach rechts läuft, mit welcher Wahrscheinlichkeit P finden wir es zur Zeit $t \rightarrow +\infty$ bei $x \rightarrow +\infty$, immer noch nach rechts laufend?

Klassische Antwort:

$$P(E) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } V(x) \geq E \text{ für irgendein } x \\ 1 & \text{wenn } V(x) < E \text{ für alle } x \end{cases} \quad (266)$$

Quantenmechanische Antwort komplizierter:

- Schrödingergleichung \Rightarrow Tunneln, Interferenzen, Resonanzen, usw.
- Unschärferelation \Leftrightarrow „Lokalisierung“ eines Teilchens.

In den Orts-Asymptoten ist $V(x) = \text{const.}$ \Rightarrow freies Teilchen mit

$$\Psi_k(x, t) = e^{-iEt/\hbar} e^{ikx} \quad \text{mit} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{und} \quad p = \hbar k \quad (267)$$

Energie und Impuls sind exakt bekannt \Rightarrow Ort völlig unbestimmt.

Lokalisierung im Ort möglich durch Bildung eines Wellenpakets = Superposition vieler Funktionen $\Psi_k(x, t)$:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) \Psi_k(x, t) dk = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) e^{ikx} e^{-iEt/\hbar} dk \quad (268)$$

mit bei k_0 zentrierter Funktion $C(k)$, z.B. Gaußfunktion

$$C(k) = \sqrt{\frac{a}{2\pi^{3/2}}} \exp\left[-\frac{a^2(k - k_0)^2}{2}\right] \quad (269)$$

Damit ergibt sich:

$$\Psi(x, t) = \pi^{-1/4} \left[a \left(1 + \frac{i\hbar t}{ma^2} \right) \right]^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x - \hbar k_0 t/m)^2}{2a^2(1 + i\hbar t/ma^2)} + ik_0 x - \frac{i\hbar t}{2ma^2} \right] \quad (270)$$

Generell ist

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) \psi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar} dk \quad (271)$$

mit geeignetem $C(k)$ eine allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung, wobei $\psi_k(x)$ eine Lösung der zugehörigen zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist:

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (272)$$

Im Gegensatz zu gebundenen Problemen muß die Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ bei einem Streuproblem auch die geforderten Randbedingungen bei $x \rightarrow \pm\infty$ bzw. $t \rightarrow \pm\infty$ erfüllen:

- bei $t \rightarrow -\infty$ soll ein Gauß-Wellenpaket (mit $\psi_k = \exp(ikx)$ und einer Gaußfunktion für $C(k)$) bei $x \rightarrow -\infty$ mit positivem Impuls (Bewegung nach rechts) vorliegen;
- nach der Streuung soll bei $t \rightarrow +\infty$ ein Teil des Wellenpakets bei $x \rightarrow +\infty$ nach rechts laufen (Transmission) und der andere Teil bei $x \rightarrow -\infty$ nach links (Reflexion).

Beide Forderungen können erfüllt werden durch

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \psi_k(x) = e^{ikx} + R e^{-ikx} \quad (273)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \psi_k(x) = T e^{i\bar{k}x} \quad (274)$$

mit noch unbekanntem Koeffizienten R und T .

Einsetzen von Gl. 273 in Gl. 271 liefert im wesentlichen:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \Psi(x, t) \approx e^{-(x - \hbar k_0 t/m)^2/2a^2} + R e^{-(x + \hbar k_0 t/m)^2/2a^2} \quad (275)$$

Im Limit $t \rightarrow -\infty$ hat nur der erste der beiden Terme im Bereich $x \rightarrow -\infty$ einen „peak“, er entspricht einem nach rechts laufenden Wellenpaket; der zweite ist effektiv Null (er hat einen peak bei $x \rightarrow +\infty$, aber dort gilt diese Gleichung gar nicht).

Im Limit $t \rightarrow +\infty$ trägt analog nur der zweite Term zum Limit $x \rightarrow -\infty$ bei, der einem nach links laufenden Wellenpaket entspricht (Reflexion).

Analog liefert Einsetzen von Gl. 274 in Gl. 271 als wesentlichen Term:

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \Psi(x, t) \approx e^{-(x - \hbar \bar{k}_0 t/m)^2/2a^2} \quad (276)$$

Das entspricht einem nach rechts laufenden Wellenpaket, zentriert bei $x = \hbar \bar{k}_0 t/m$. Für $t \rightarrow -\infty$ ist der Ausdruck in der rechten Orts-Asymptote vernachlässigbar, also ist die Wellenfunktion dort zu diesem Zeitpunkt wie gewünscht Null. Für $t \rightarrow +\infty$ und $x \rightarrow +\infty$ ist dieses Wellenpaket jedoch groß und entspricht dem transmittierten Anteil.

Das tatsächlich physikalisch meßbare an diesem Streuvorgang sind die Transmissions- und Reflexionswahrscheinlichkeiten. Diese können berechnet werden aus

$$\text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{|\text{auslaufender Fluß des interessierenden Vorgangs}|}{|\text{gesamter einlaufender Fluß}|} \quad (277)$$

mit Fluß $I = \text{Anzahl Teilchen, die pro Zeiteinheit einen gegebenen Punkt (gegebene Fläche in 3D) kreuzen, integriert über den Raum:}$

- klassisch: $I = \rho v$, mit Teilchendichte ρ (Teilchenanzahl pro Längeneinheit, in 1D) und Teilchengeschwindigkeit v
- quantenmechanisch: $I = \text{Re}(\Psi^* v \Psi)$, mit dem Geschwindigkeitsoperator $v = (-i\hbar/m)(\partial/\partial x)$.

Das einlaufende Gaußpaket hat die Form von Gl. 270. Einsetzen in die Definition des Flusses I liefert (bei vernachlässigbarem Auseinanderlaufen des Pakets, also bei $\hbar t/m a^2 \ll 1$):

$$I = \frac{\hbar k_0}{m} \pi^{-1/2} a^{-1} \exp \left[\frac{-(x - \hbar k_0 t/m)^2}{a^2} \right] \quad (278)$$

Der gesamte einlaufende Fluß (integriert über den Ort x) ist dann einfach $v_0 = \hbar k_0/m$.

Für den reflektierten Anteil nach Gl. 273 ist der gesamte auslaufende Fluß $I = |R|^2 v_0$, also ist die Reflexionswahrscheinlichkeit:

$$P_R = |R|^2 \quad (279)$$

Analog ergibt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit zu

$$P_T = \frac{\bar{v}_0}{v_0} |T|^2 \quad \text{mit} \quad \bar{v}_0 = \frac{\hbar \bar{k}_0}{m} \quad (280)$$

Beachte: Damit ist die physikalisch relevante Information allein gegeben durch die Koeffizienten R und T in der zeitunabhängigen Wellenfunktion Gln. 273 und 274. \Rightarrow Die eigentlich dynamische Streurechnung kann auch zeitunabhängig ausgeführt werden. Das zeitliche und das energetische Bild hängen letztlich über eine Fourier-Transformation zusammen.

Die Bedingungen Gln. 273 und 274 können auch geschrieben werden als:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \psi_k(x) = e^{ikx} + S_{11} e^{-ikx} \quad (281)$$

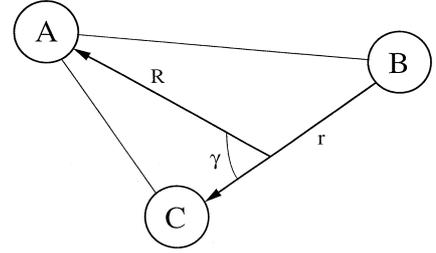
$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \psi_k(x) = S_{12} \frac{k}{\bar{k}} e^{i\bar{k}x} \quad (282)$$

Die Koeffizienten R und T werden dabei als zwei Elemente einer Matrix aufgefaßt, der *S-Matrix* (Streumatrix, scattering matrix). Aus den Elementen der S-Matrix können alle physikalisch relevanten Informationen über den Streuprozess berechnet werden.

Zeitunabhängige Berechnung der reaktiven A+BC-Streuung in Jacobi-Koordinaten:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{j}^2}{2mr^2} \quad (283)$$

$$+ \frac{1}{2mR^2} (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ - 2\hat{J}_z^2) + U(R, r, \gamma)$$



Ansatz der allgemeinen Form $\zeta(R, r) Y_{j\Omega}(\gamma)$ für χ in $(E - H)\chi = V\Psi_0$ und operieren mit $\langle Y_{j\Omega}(\gamma) |$ liefert sog. *close-coupling-(CC)-Gleichungen* für $\zeta(R, r)$:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} j(j+1) - \right. \quad (284)$$

$$\left. \frac{\hbar^2}{2mR^2} \{J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2\} \right] \zeta_{j\Omega}(R, r)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2mR^2} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)} \sqrt{j(j+1) - \Omega(\Omega+1)} \zeta_{j\Omega+1}(R, r)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2mR^2} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)} \sqrt{j(j+1) - \Omega(\Omega-1)} \zeta_{j\Omega-1}(R, r)$$

$$- \sum_{j'} 2\pi \int_0^\pi \sin\gamma d\gamma U(R, r, \gamma) Y_{j\Omega}^*(\gamma, 0) Y_{j'\Omega}(\gamma, 0) \zeta_{j'\Omega}(R, r)$$

$$= \delta_{\Omega\Omega_0} \phi_{n_0, j_0}(r) \xi_{J n_0 j_0 \Omega_0}(R) 2\pi \int_0^\pi \sin\gamma d\gamma V(R, r, \gamma) Y_{j\Omega_0}^*(\gamma, 0) Y_{j_0 \Omega_0}(\gamma, 0)$$

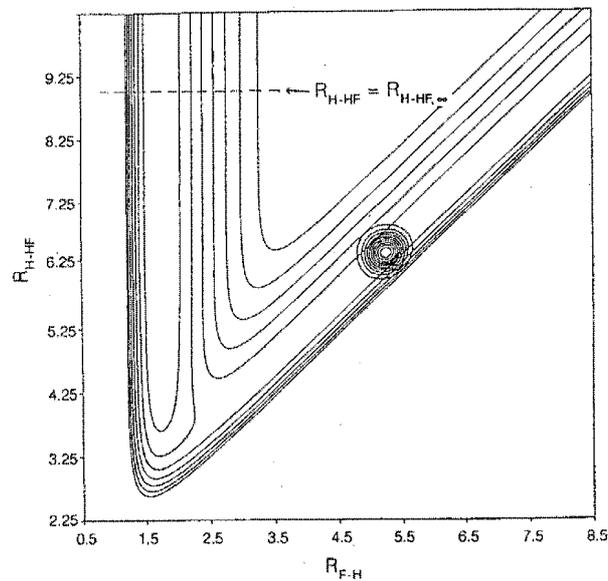
Mit einer Basisentwicklung der Art $\zeta(R, r) = \sum_{nm} f_n(R) g_m(r)$ erhalten wir die CC-Gleichungen in algebraischer Matrixform.

Lösung des resultierenden inhomogenen linearen Gleichungssystems liefert die Funktionen χ , die zusammen mit den Randbedingungs-Funktionen Ψ_0 zur Berechnung von S-Matrix-Elementen verwendet werden \Rightarrow differentielle/integrale Streuquerschnitte \Rightarrow ggf. weiter bis $k(T)$.

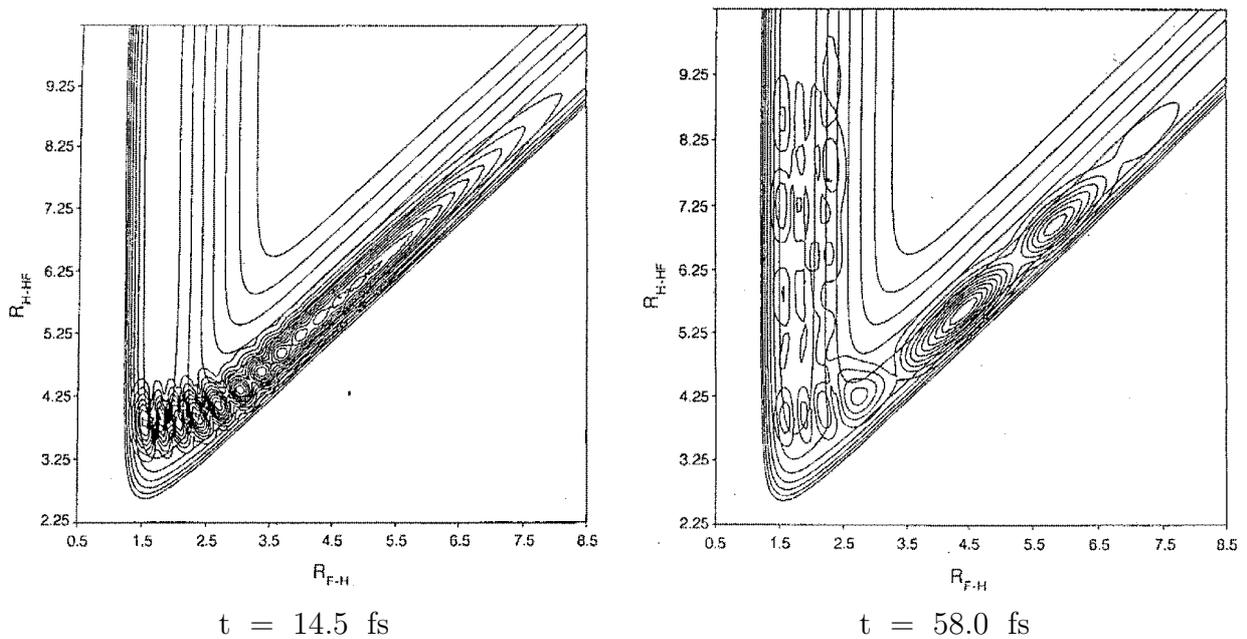
zeitabhängige Berechnung:²⁵

- Anfangswellenfunktion in Reaktanden-Jacobi-Koordinaten aufstellen (zur Vereinfachung: kollinear Fall: $\gamma = 0 = \text{const.}$):

$$\Psi(R_r, r_r, t = 0) = \phi_v(r_r) \exp[-\alpha(R_r - R_{r,0})^2] \exp[-ik(R_r - R_{r,0})] \quad (285)$$



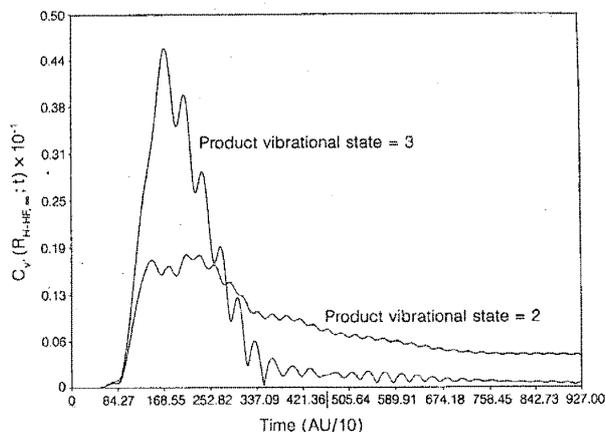
- transformiere zu Produkt-Jacobi-Koordinaten R_p, r_p
- propagiere Anfangswellenpaket ins Produkttal



²⁵ C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti und R. N. Dixon, Theor. Chem. Acc. 79 (1991) 313.

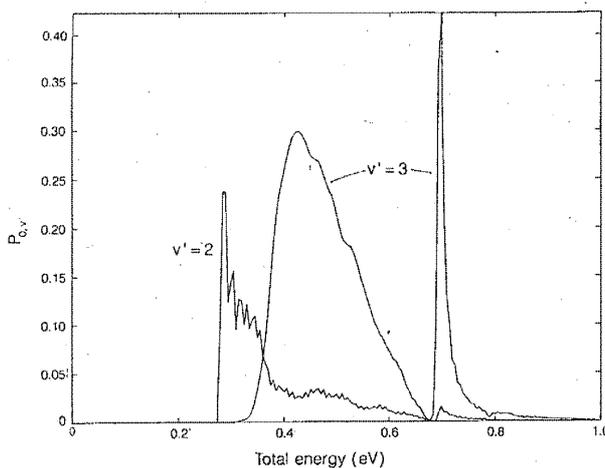
- analysiere $\Psi(R_p, r_p, t)$ durch Projektion auf gewünschte Produkt-Schwingungswellenfunktion $\phi_{v'}(r_p)$ bei festem $R_p = R_{p,\infty}$:

$$c_{v'}(R_{p,\infty}, t) = \int_0^{\infty} \phi_{v'}(r_p) \Psi(R_{p,\infty}, r_p, t) dr_p \quad (286)$$



- Zeit-Energie-Fouriertransformation der resultierenden zeitabhängigen Koeffizienten $c_{v'}$ liefert energieabhängige Koeffizienten $a_{v'}$:

$$a_{v'}(R_{p,\infty}, E) = \int_0^{\infty} c_{v'}(R_{p,\infty}, t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (287)$$



- längere Herleitung zeigt, daß diese Koeffizienten $a_{v'}$ mit den S-Matrix-Elementen zusammenhängen:

$$S_{v'v}^* = \frac{8\pi\hbar}{\mu'} \sqrt{k_v k_{v'}} \frac{a_{v'}(R_{p,\infty}, E)}{e^{ik_v R_{p,\infty}} f(|k_v|)} \quad (288)$$

wobei $f(|k_v|)$ die Impulsverteilung im Anfangswellenpaket ist.

Vor-/Nachteile zeitunabhängiger Zugang:

- komplette S-Matrix aus einer Rechnung
- nur eine Energie pro Rechnung
- interne Kontrolle der Rechnung schwierig
- viele Parameter; aufwendige numerische Integrationen

Vor-/Nachteile zeitabhängiger Zugang:

- nur eine Spalte/Zeile der S-Matrix aus einer Rechnung
(nur ein Anfangszustand wird propagiert)
- aber bei vielen Energien
- Wellenpaketpropagation ermöglicht Kontrolle der Rechnung
- Koordinatenwechsel $r \rightarrow p$ numerisch heikel bzw. aufwendig

ab-initio-Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

Erinnerung: Statistische Thermodynamik

Die Zustandssumme z eines Moleküls involviert eine Summation über alle Quantenzustände i bzw. deren Eigenenergien ϵ_i (jeder Zustand kann dabei g_i -fach entartet sein):

$$z = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (289)$$

Für N unterscheidbare Teilchen ist die System-Zustandssumme Z gegeben durch z^N , für N ununterscheidbare durch $z^N/N!$.

Aus der Zustandssumme können alle Größen der Thermodynamik berechnet werden, z.B. die Enthalpie und die Entropie:

$$H = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (290)$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Z \quad (291)$$

Die Energie ϵ eines Moleküls kann man näherungsweise(!) separieren in Translation, Rotation, Vibration und elektronische Anregung:

$$\epsilon = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{el} \quad (292)$$

Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs faktorisiert dadurch die Zustandssumme:

$$z = z_{trans} z_{rot} z_{vib} z_{el} \quad (293)$$

Zustandssumme der Translation:

Die Translation ist in die drei kartesischen Komponenten separierbar. Für jede Komponente nimmt man näherungsweise(!) die Energiezustände eines Teilchens im Kasten (Kastenlänge a) an:

$$\epsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (294)$$

Gegenüber $k_B T$ liegen diese Zustände so dicht, daß man die Summe in Gl. 289 durch ein Integral ersetzen kann. Dieses kann man analytisch auswerten und erhält so für die 1D-Translation:

$$z_{trans} = \frac{a}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (295)$$

Zustandssumme der Rotation:

Die Rotationsniveaus eines zweiatomigen starren Rotators sind

$$\epsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (296)$$

mit dem Trägheitsmoment $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ und der Quantenzahl J . Über die zusätzliche Quantenzahl m (Projektion von J auf die z -Achse = Orientierung des Rotators im Raum) sind diese Zustände $(2J+1)$ -fach entartet. Daher haben wir

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I k_B T}\right) \quad (297)$$

Wiederum liegen (außer bei extrem leichten Molekülen wie H_2) die Energieniveaus so dicht, daß man die Summation durch eine Integration ersetzen kann, die analytisch ausführbar ist. Man erhält:

$$z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (298)$$

(mit $\sigma = 2$ für homonukleare Moleküle bzw. $\sigma = 1$ für heteronukleare).

Bei polyatomaren Molekülen hat man drei Hauptträgheitsmomente I_1 , I_2 und I_3 (durch Diagonalisierung einer 3×3 -Matrix). Die Rotationsniveaus lassen sich nicht mehr in einfacher Form hinschreiben. Eine klassische Näherung liefert jedoch mit ausreichender Genauigkeit:

$$z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (299)$$

Dabei ist σ die Ordnung der Rotations-Untergruppe der molekularen Punktgruppe, also z.B. 2 für H_2O , 3 für NH_3 und 12 für Benzol.

Zustandssumme der Schwingung:

Die Normalkoordinatenanalyse (lokale quadratische Approximation des Potentials und Diagonalisierung der massengewichteten Hesseschen Matrix der 2. Ableitungen) liefert separierte, harmonische Schwingungen polyatomarer Moleküle, die bei kleinen Anregungen und Abwesenheit niedriger Energiebarrieren gute Näherungen an die eigentlichen (anharmonischen, gekoppelten) Molekülschwingungen sein können. Jeder dieser harmonischen Oszillatoren hat die Energieniveaus

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (300)$$

Bei $T = 300$ K ist $RT = 0.6$ kcal/mol; damit sind typische Energiedifferenzen zwischen Schwingungsniveaus *nicht* klein gegenüber $k_B T \Rightarrow$ Ersetzung der Summation durch Integration ist nicht gerechtfertigt. Aufgrund der immer gleichen Abstände der angeregten harmonischen Schwingungsniveaus kann die Summe in Gl. 289 trotzdem analytisch ausgeführt werden, da sie hier einer geometrischen Reihe entspricht:

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/k_B T} \quad (301)$$

$$= e^{-h\nu/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T} \quad (302)$$

$$= e^{-h\nu/2k_B T} (1 + e^{-h\nu/k_B T} + e^{-2h\nu/k_B T} + e^{-3h\nu/k_B T} + \dots) \quad (303)$$

$$= \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (304)$$

Die Gesamt-Schwingungsenergie des Moleküls ist die Summe der Energien dieser einzelnen harmonischen Normalschwingungsozillatoren. Daher ist die molekulare Zustandssumme das Produkt der einzelnen Zustandssummen:

$$z_{vib,tot} = \prod_{i=1}^{3N-(5)6(7)} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \quad (305)$$

Zustandssumme der elektronischen Anregung:

Bereits die Energiedifferenz zwischen elektronischem Grundzustand und erstem elektronisch angeregtem Zustand ist meist viel größer als $k_B T$, weshalb nur der erste Term in Gl.

289 einen Beitrag liefert. Ggf. ist noch eine Entartung über den Gesamt-Spinzustand der Elektronen (Singulett, Dublett, usw.) oder über die räumliche Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion zu berücksichtigen. In den meisten Fällen haben stabile Moleküle im Grundzustand jedoch keine derartigen Entartungen; dann ist $g = 1$. Setzt man außerdem den Nullpunkt der Energieskala auf die elektronische Energie des Grundzustands, ist auch insgesamt $z_{el} = 1$ und liefert daher keinen Beitrag.

Enthalpie- und Entropiebeiträge:

Bei bekannten Zustandssummen lassen sich alle thermodynamischen Größen berechnen, z.B. nach Gln. 290 und 291 die Beiträge der verschiedenen Anregungsarten zur Enthalpie und Entropie, hier für 1 Mol:

$$H_{trans} = \frac{5}{2}RT \quad (306)$$

$$S_{trans} = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (307)$$

$$H_{rot} = \frac{3}{2}RT \quad (308)$$

$$S_{rot} = \frac{1}{2}R \left\{ 3 + \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \right] \right\} \quad (309)$$

$$H_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-(5)6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{2k_B} + \frac{h\nu_i}{k_B} \frac{1}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1} \right) \quad (310)$$

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-(5)6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{1}{1 - e^{h\nu_i/k_B T}} - \ln(1 - e^{h\nu_i/k_B T}) \right) \quad (311)$$

$$H_{el}^{reactant} = 0 \quad (312)$$

$$H_{el}^{TS} = \Delta E^\ddagger \quad (313)$$

$$S_{el}^{reactant} = S_{el}^{TS} = R \ln g \quad (314)$$

Für lineare Moleküle sind die Rotationsbeiträge etwas unterschiedlich:

$$H_{rot}^{linear} = RT \quad (315)$$

$$S_{rot}^{linear} = R \left[1 + \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right] \quad (316)$$


Table 12.1 Diels–Alder reaction of butadiene and ethylene to form cyclohexene

	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	$-T\Delta S^\ddagger$	ΔH_0	ΔS_0	$-T\Delta S_0$
electronic	17.9	0	0	-52.5	0	0
vibrational	3.4	5.3	-1.6	7.6	1.5	-0.5
rotational	-0.9	-11.4	3.4	-0.9	-13.3	4.0
translational	-1.5	-34.7	10.4	-1.5	-34.7	10.4
total	18.9	-40.8	12.2	-47.3	-46.5	13.9
Exp.	~33	-41	12.3	-39.7	-44.8	13.4

Table 12.2 S_N2 reaction of OH^- with CH_3F to form CH_3OH and F^-

	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	$-T\Delta S^\ddagger$	ΔH_0	ΔS_0	$-T\Delta S_0$
electronic	5.1	0	0	-25.0	0	0
vibrational	2.1	6.8	-2.1	2.5	1.3	-0.4
rotational	-0.6	-0.4	0.1	-0.6	-4.3	1.3
translational	-1.5	-27.1	8.1	0	0	0
total	5.1	-20.7	6.1	-23.1	-3.0	0.9

Table 12.3 Claisen rearrangement of allyl vinyl ether to form 5-hexenal

	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	$-T\Delta S^\ddagger$	ΔH_0	ΔS_0	$-T\Delta S_0$
electronic	23.4	0	0	-23.5	0	0
vibrational	-1.3	-8.6	2.6	0.3	-0.2	0.1
rotational	0	-0.3	0.1	0	0.4	-0.1
translational	0	0	0	0	0	0
total	22.1	-8.9	2.7	-23.2	0.2	0.0
Exp.	29.8	-7.7	2.3			

Erinnerung: Theorie des Übergangszustands (TST)

Wir betrachten abstrakt eine bimolekulare Reaktion $A + B \rightarrow M^\ddagger \rightarrow C + D$. Im Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion wird der Übergangszustand M^\ddagger ebenso oft von links nach rechts wie von rechts nach links durchquert. Also ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gleich der halben Konzentration $[M^\ddagger]$ dividiert durch die Zeit t , die im Übergangszustand verbracht wird:

$$r = \frac{1}{2} \frac{[M^\ddagger]}{t} \quad (317)$$

Die Konzentration $[M^\ddagger]$ läßt sich durch die Gleichgewichtskonstante K des Gleichgewichts zwischen Edukten A,B und Übergangszustand M^\ddagger (TS) ausdrücken:

$$r = \frac{K}{2t} [A][B] \quad (318)$$

Andererseits gilt aber nach der üblichen Kinetik für die Reaktion $A + B \rightarrow M^\ddagger$ der Ausdruck

$$r = k[A][B] \quad (319)$$

Also ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k im Vergleich der Gln. 318 und 319 gegeben durch:

$$k = \frac{K}{2t} \quad (320)$$

Sowohl K als auch t werden jetzt durch Ausdrücke der statistischen Thermodynamik bestimmt. Nach der Boltzmann-Statistik ist die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} der Moleküle eines Gases gegeben durch (m^\ddagger : effektive Masse der Bewegung durch den TS):

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty \exp(-m^\ddagger v^2/2k_B T) v dv}{\int_0^\infty \exp(-m^\ddagger v^2/2k_B T) dv} \quad (321)$$

Die Integrale lassen sich analytisch auswerten, mit dem Resultat:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m^\ddagger}} \quad (322)$$

Mit $\bar{v} = \delta/t$ (wobei δ : räumliche Ausdehnung des TS) ist daher die Zeit t , die im TS verbracht wird:

$$t = \frac{\delta}{\bar{v}} = \delta \sqrt{\frac{\pi m^\ddagger}{2k_B T}} \quad (323)$$

Ganz allgemein läßt sich die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ mit Hilfe der zugehörigen Zustandssummen z und der Reaktionsenthalpie ΔH_0 ausdrücken:

$$K = \frac{z_C z_D}{z_A z_B} e^{-\Delta H_0/RT} \quad (324)$$

Im vorliegenden Fall ist die Reaktionsenthalpie gleich der Aktivierungsenergie E_0^\ddagger und das Reaktionsprodukt ist M^\ddagger . Dabei ist jedoch zu beachten, daß im Gegensatz zu einem Molekül im Gleichgewichtszustand (Minimum auf der PES) die Spezies M^\ddagger (Sattelpunkt 1. Ordnung) einen Schwingungsfreiheitsgrad weniger hat, da dieser zur Translation durch den TS hindurch entartet ist. Also ist die Zustandssumme z_M des TS zu schreiben als

Produkt aus einer Zustandssumme z_M^* mit einem Schwingungsfreiheitsgrad zuwenig und der Zustandssumme z_{trans} für einen Translationsfreiheitsgrad. Letztere ist

$$z_{trans} = \frac{x}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (325)$$

Die Strecke x , längs derer die Bewegung erfolgen kann, ist hier δ . Zusammen mit Gl. 324 und den obigen Überlegungen haben wir also:

$$K = \frac{z_M^*(\delta/h) \sqrt{2\pi m k_B T}}{z_A z_B} e^{-E_0^\ddagger/RT} \quad (326)$$

In Zusammenfassung der Gln. 320, 323 und 326 ergibt sich also für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z_M^*}{z_A z_B} e^{-E_0^\ddagger/RT} = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (327)$$

mit einer Pseudo-Gleichgewichtskonstante K^\ddagger für den Reaktionsschritt $A + B \rightarrow M^\ddagger$. Damit kann man auch eine Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{0^\ddagger} = -RT \ln K^\ddagger$ und eine Aktivierungsenthalpie und -entropie $\Delta G^{0^\ddagger} = \Delta H^{0^\ddagger} - T \Delta S^{0^\ddagger}$ definieren und daher schreiben:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{0^\ddagger}/RT} \quad (328)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{0^\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{0^\ddagger}/RT} \quad (329)$$

Genauigkeitsanforderungen:

Elektronische Energiedifferenz Reaktanden–TS bzw. Reaktanden–Produkte ist typischerweise wichtiger als die anderen Beiträge (s.o. Beispiele); deren genaue Berechnung ist gleichzeitig am schwierigsten. Typische Fehlerbereiche in $\Delta E^\ddagger/\Delta E_0$:

10 kcal/mol: Berechnung von vib-, rot-, trans-Beiträgen ist sinnlos;

1 kcal/mol: vib-, rot-, trans-Beiträge wichtig, aber z.B. Korrekturen für Anharmonizitäten unwichtig;

0.1 kcal/mol: explizite Berechnung von Zustandssummen für anharmonische Schwingungen und interne Rotationen evtl. wichtig, aber auch: VTST, „recrossing“ und Tunneln (Quantenmechanik)

⇒ Anharmonizitätskorrekturen in Praxis selten.

Andererseits: Ein Fehler von 0.1 kcal/mol in $\Delta E^\ddagger/\Delta E_0$ ist nur möglich für kleine Moleküle. Dies entspricht etwa einem Fehler von 0.2 kcal/mol in $\Delta G^\ddagger/\Delta G_0$, was bei $T = 300$ K einem Fehler von 40% (! exponentieller Zusammenhang!) in Gleichgewichtskonstanten K bzw. Geschwindigkeitskonstanten k entspricht.

Für Moleküle realistischer Größe sind Fehler von 1 kcal/mol realistischer. Dies entspricht Fehlern in K bzw. k von einem Faktor 10. Das ist i.A. nur in Abwesenheit sonstiger Zugänge zu diesen Größen brauchbar.

Dies gilt jedoch nur für Absolutwerte. Relativberechnungen von k -Werten für verwandte Reaktionen sind weniger kritisch ⇒ Vorhersage von Produktverteilungen bei Konkurrenzreaktionen realistisch.

Kritische Grundannahmen von TST:

- es gibt eine Hyperfläche, die den Bereich der Reaktanden von dem der Produkte eindeutig trennt;
- insbesondere: ein Molekül, das diese Trennfläche einmal durchquert hat, tut das kein zweites Mal (no recrossings);
- direkter Widerspruch zur Annahme eines Gleichgewichts zwischen Edukten und TS;
- die Reaktion erfolgt längs des Reaktionswegs;
- insbesondere: der geometrische Übergangszustand (Sattelpunkt) auf der Potentialenergiefläche liegt auf dem Reaktionsweg und auf der Reaktanden-Produkte-Trennfläche;
- die Bewegung entlang des Reaktionswegs erfolgt klassisch (kein Tunneln) (*beachte:* alle anderen Freiheitsgrade werden quantenstatistisch behandelt);
- auf dem gesamten Reaktionsweg ist nur eine Born-Oppenheimer-Fläche wichtig;
- ...

Variational transition state theory (VTST)

Die mikrokkanonische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (als Funktion der Energie E statt der Temperatur T) hängt von der Zustandsdichte bei E^* und der Anzahl der Zustände zwischen E_0 und E^* ab. Man kann zeigen, daß diese Anzahl bei der kritischen Molekülgeometrie zwischen Reaktanden und Produkten minimal wird.

⇒ bei VTST wird die Annahme fallengelassen, daß diese kritische Geometrie gleich dem Sattelpunkt der PES ist; stattdessen wird diese kritische Geometrie entlang des Reaktionswegs dadurch gesucht, daß man die genannte Zustandsanzahl minimiert bzw. ΔG maximiert.

⇒ erheblich höherer Aufwand (Reaktionsweg, Frequenzen entlang des Reaktionswegs), aber oft deutlich bessere Resultate als normale TST:

Table 6.1. Ratios of rate constants calculated by conventional transition-state theory (TST), canonical variational TST (CVTST), and microcanonical variational TST (μ VTST) to rate constants from trajectory calculations at 300 K (upper entry) and 2400 K (lower entry).

Reaction	TST	CVTST	μ VTST
H + H ₂	1.0	1.0	1.0
	1.5	1.5	1.2
Cl + HD	1.1	1.1	1.0
	5.0	2.8	2.5
F + H ₂	1.0	1.0	1.0
	2.0	1.8	1.8
Br + H ₂	1.1	1.1	1.1
	4.2	3.9	3.7
I + H ₂	1.7	1.0	1.0
	2.1	1.0	1.0
H + Cl ₂	1.0	1.0	1.0
	1.3	1.3	1.1

TST ist im Limit niedriger Energien *klassisch exakt* und liefert immer eine Obergrenze zur tatsächlichen Reaktionswahrscheinlichkeit bzw. Geschwindigkeitskonstante (wg. systematischer Überschätzung aufgrund des „no recrossing“):

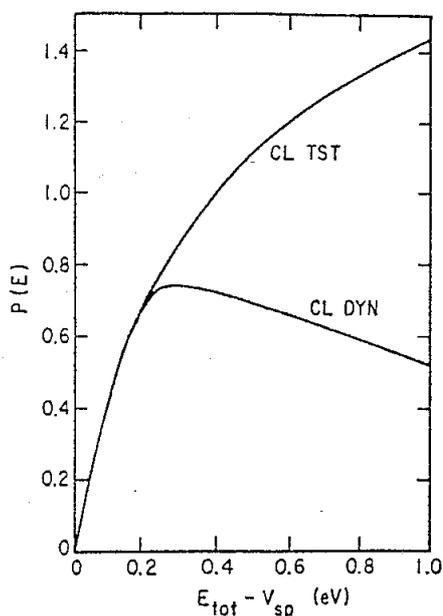


Figure 2 Reaction probability for the collinear $\text{H} + \text{H}_2$ reaction on the Porter-Karplus potential surface from a microcanonical classical trajectory calculation (CLDYN) and microcanonical classical transition state theory (CLTST) as a function of total energy above the barrier height (1 eV = 23.06 kcal/mole).

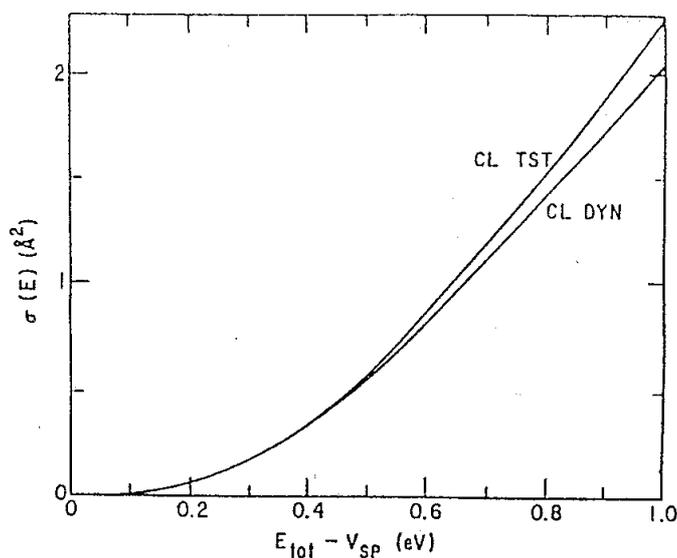


Figure 3 Same as Fig. 2, except that $\sigma(E)$ is the microcanonical reactive cross section for the *three-dimensional* $\text{H} + \text{H}_2$ reaction.

Gerade im Limit niedriger Energien sind jedoch Quanteneffekte (Tunneln) am wichtigsten.

Traditionelle Berechnung von $k(T)$:

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(E)$ als Funktion der Energie (mikrokanonisch) oder $k(T)$ als Funktion der Temperatur (kanonisch; nach Boltzmann-Gewichtung der bei Temperatur T besetzten Zustände der Energie E) kann nach der Streutheorie berechnet werden, wenn die volle Information über die Reaktion vorliegt, z.B. in Form von Streuquerschnitten σ (Truhlar/Muckerman, S. 519, 524):

Beim Stoßparameter b_{max} sei der Abstand zwischen Target und Projektil so groß, daß keine Reaktion mehr stattfinden kann. Wenn bei allen Stoßparametern $b < b_{max}$ die Reaktion mit Sicherheit stattfindet (Reaktionswahrscheinlichkeit $P_r = 1$), ist der Streuquerschnitt einfach die entsprechende Kreisfläche:

$$\sigma = \pi b_{max}^2 \quad (330)$$

$k(E)$ bzw. $k(T)$ ergeben sich dann im wesentlichen (abgesehen von Normierungsfaktoren) zu (siehe Stoßtheorie harter Kugeln; v_{rel} : Relativgeschwindigkeit Target–Projektil):

$$k(E) \propto v_{rel} \sigma(E_{rel}) \quad (331)$$

$$k(T) = \langle v_{rel} \sigma(E_{rel}) \rangle_T \quad (332)$$

In realen Reaktionen ist $P_r(E_{rel}, \vec{q}_i, \vec{p}_i)$ entweder 0 oder 1, was für die jeweiligen Anfangsbedingungen \vec{q}_i, \vec{p}_i durch Propagation klassischer Trajektorien ermittelt werden kann. Dann ist der Streuquerschnitt:

$$\sigma(E_{rel}) = \pi b_{max}^2 \langle P_r(E_{rel}) \rangle \quad (333)$$

mit Mittelung $\langle \rangle$ über alle möglichen Anfangsbedingungen mit Relativenergie E_{rel} und Stoßparametern $b < b_{max}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich dann zu:

$$k(T) \propto \int_{E_{rel}=0}^{\infty} \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\tau=\tau_0}^{\tau_{max}} P_r(E_{rel}) E_{rel} e^{-E_{rel}/kT} dE_{rel} b db d\tau \quad (334)$$

abgesehen von Normierungsfaktoren, und mit ausgeschriebener Mittelung über alle internen Koordinaten τ .

Das hochdimensionale Integral über τ in Gl. 334 kann durch Monte-Carlo-Integration numerisch näherungsweise berechnet werden. Dazu wählt man N Zufallspunkte \vec{x}_i im Integrationsgebiet. Dann gilt für beliebige Funktionen $f(\vec{x})$:

$$I = \int \cdots \int f(\vec{x}) d\vec{x} \approx \epsilon(I) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) \quad (335)$$

Für Boolesche Funktionen (mit Funktionswerten von 0 oder 1) gilt offenbar:

$$\epsilon(I) = \frac{N_r}{N} \quad (336)$$

wobei N_r die Anzahl der Punkte ist, für die $f = 1$ gilt (für alle anderen Punkte gilt $f = 0$).

Im vorliegenden Fall ist P_r eine Boolesche Funktion. Wird Gl. 334 nach dem MC-Verfahren berechnet, reduziert sich die Integration auf die Bestimmung des Verhältnisses

$$\frac{N_r}{N} = \frac{\text{Anzahl reaktive Trajektorien}}{\text{Anzahl aller Trajektorien}} \quad (337)$$

durch MD-Propagation von Trajektorien. Dieses Verhältnis geht dann als wesentliche Größe in alle folgenden Gleichungen ein, wie z.B.:

$$\sigma = \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N} \quad (338)$$

Dieses Verfahren heißt dann verwirrenderweise „Monte-Carlo-Trajektorienverfahren“ (dabei werden nicht etwa „MC-Trajektorien“ berechnet, sondern MD-Trajektorien, kombiniert mit einer MC-Integration über Anfangsbedingungen).

Bereits in den 70er Jahren war klar, daß die damit erzielte Genauigkeit begrenzt ist, und verschiedene „importance sampling“-Methoden wurden diskutiert. Trotzdem konnten typische Anwendungen (Karplus/Porter/Sharma: $\text{H} + \text{H}_2$, Jaffe/Anderson: $\text{F} + \text{H}_2$) mit mehreren 100 Trajektorien pro Anfangsenergie und Anfangs-Quantenzustand keinen Anspruch auf quantitative Genauigkeit erheben.

Erinnerung: klassisch-mechanische Boltzmann-Verteilung:

In der klassischen Mechanik ist ein System vollständig durch die Angabe seiner Orts- und Impuls-(bzw. Geschwindigkeits-)Koordinaten \vec{q} und \vec{p} gegeben (also durch einen Punkt im Phasenraum). Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Koordinaten Werte zwischen \vec{q} und $\vec{q} + d\vec{q}$ bzw. zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d\vec{p}$ annehmen, ist nach Boltzmann gegeben durch:

$$P(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = A e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} \quad (339)$$

(dabei ist H die klassische Hamiltonfunktion, die die Gesamtenergie des Systems angibt, außerdem wird die gebräuchliche Abkürzung $\beta = k_B T$ verwendet.)

Da das System irgendwo im gesamten Phasenraumgebiet R sein muß, gilt

$$1 = A \int_R e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} \quad (340)$$

und der Normierungsfaktor A ergibt sich zu

$$1/A = \int_R e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} = Z_R \quad (341)$$

und ist damit das klassisch-mechanische Analogon zur Zustandssumme.

Der Boltzmann-gewichtete Mittelwert einer Funktion $f(\vec{q}, \vec{p})$ ist damit gegeben durch:

$$\langle f \rangle = Z^{-1} \int f(\vec{q}, \vec{p}) e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} \quad (342)$$

Direkte klassisch-mechanische Berechnung von $k(T)$

Bei einer mit Geschwindigkeit v strömenden Flüssigkeit der Dichte ρ schiebt sich in der Zeit dt ein Flüssigkeitsvolumen $Svdt$ durch eine Fläche S , die senkrecht zur Strömungsrichtung steht. Der *Fluß* Φ ist die durchtretende Flüssigkeitsmenge pro Zeiteinheit, also

$$\Phi = \frac{\rho v S dt}{dt} = \rho v S \quad (343)$$

Der Fluß durch eine beliebig gekrümmte Fläche \vec{S} ist dann:

$$\Phi = \int \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad (344)$$

Dabei ist \vec{j} die Stromdichte.

Eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist klassisch-mechanisch exakt gegeben als *Fluß* durch eine Fläche, die die Edukte von den Produkten trennt (Miller):

$$k^{MD}(T) = \frac{1}{Z(T) h^N} \iint e^{-\beta H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} F(\vec{q}_i, \vec{p}_i) P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) d\vec{q}_i d\vec{p}_i \quad (345)$$

Dieser Fluß ist Boltzmann-gewichtet über die Anfangsbedingungen der Orte \vec{q}_i und Impulse \vec{p}_i der MD-Trajektorien. $H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ ist wieder die klassische Hamiltonfunktion.

Die Trennfläche zwischen Edukten und Produkten ist formal gegeben durch

$$s(\vec{q}) = 0 \quad (346)$$

Die Funktion s wird typischerweise negativ gewählt, wenn der Punkt \vec{q} auf der Eduktseite liegt, und positiv auf der Produktseite.

Mit Hilfe der *Heaviside-Stufenfunktion* $h(x)$, die definiert ist als

$$h(x) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } x \geq 0 \\ 0 & \text{wenn } x < 0 \end{cases} \quad (347)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Punkt \vec{q} auf der Produktseite der Trennfläche liegt, angegeben als: $h(s(\vec{q}))$. Im Folgenden ergibt dies sozusagen die „Mikro-Reaktionswahrscheinlichkeit“, die angibt, ob eine Trajektorie reaktiv ist oder nicht.

$F(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ ist ein Flußfaktor, der die Rate angibt, mit der Trajektorien die Trennfläche kreuzen. Als Faktor unter dem Integral in Gl. 345 ist er also gegeben durch:

$$F(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{d}{dt} h(s(\vec{q})) \quad (348)$$

$$= \delta(s(\vec{q})) \frac{\partial s}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} \quad (349)$$

$$= \delta(s(\vec{q})) \frac{\partial s}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \quad (350)$$

(Beachte: Dabei projiziert die Delta-„Funktion“ unter dem Integral in Gl. 345 aus dem Integral über den vollen \vec{q} -Raum die Edukt-Produkt-Trennfläche heraus. Der Rest des Flußfaktors in Gl. 350 entspricht dem Flußausdruck in Gln. 343,344.)

An dieser Stelle läßt sich eine Verbindung zur quantenmechanischen Behandlung (s.u.) anbringen:

Der Faktor P_r in Gl. 345 enthält die eigentliche dynamische Information: $P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = 1$, wenn sich die bei \vec{q}_i, \vec{p}_i gestartete Trajektorie bei $t \rightarrow \infty$ auf der Produktseite befindet, und $P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = 0$ sonst. Das kann man algebraisch ausdrücken als:

$$P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \lim_{t \rightarrow \infty} h[s(\vec{q}(t))] \quad (351)$$

(wobei $\vec{q}(t) = \vec{q}(t; \vec{q}_i, \vec{p}_i)$).

Alternativ kann man auch schreiben:

$$P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} h[s(\vec{q}(t))] dt \quad (352)$$

$$= \int_0^{\infty} \delta[s(\vec{q}(t))] \frac{\partial s}{\partial \vec{q}} \cdot \dot{\vec{q}}(t) dt \quad (353)$$

$$= \int_0^{\infty} F(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) dt \quad (354)$$

Setzt man den letzten Ausdruck in Gl. 345 ein und vertauscht die Reihenfolge der Integrationen, ergibt sich:

$$k^{MD}(T) = \frac{1}{Z(T)} \int_0^{\infty} C_f(t) dt \quad (355)$$

mit

$$C_f(t) = \frac{1}{h^N} \iint e^{-\beta H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} F(\vec{q}_i, \vec{p}_i) F(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) d\vec{q}_i d\vec{p}_i \quad (356)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erweist sich also als Zeitintegral einer (Boltzmann-gemittelten) Fluß-Fluß-Autokorrelationsfunktion.

Verbindung zurück zu TST:

Wenn wir von den Koordinaten \vec{q}, \vec{p} (kartesische oder verallgemeinerte Koordinaten und zugehörige Impulse) übergehen zu einer Reaktionskoordinate s und den $N - 1$ übrigen Koordinaten:

$$\vec{q}, \vec{p} \rightarrow s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u \quad (357)$$

und die Reaktionskoordinate so definieren, daß die Edukt-Produkt-Trennfläche bei $s = 0$ liegt, wird der Flußfaktor zu:

$$F(\vec{q}, \vec{p}) = \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \quad (358)$$

Mit folgenden (*kritischen!*) Annahmen/Näherungen

- In der Hamiltonfunktion ist der Term der kinetischen Energie entlang der Reaktionskoordinate s separierbar vom Rest:

$$H(s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u) = \frac{p_s^2}{2m_s} + T(\vec{p}_u) + V(s, \vec{u}) \quad (359)$$

- Alle Trajektorien, die die Edukt-Produkt-Trennfläche kreuzen, sind reaktiv:

$$P_r(s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u) = \theta(p_s) \quad (360)$$

ergibt sich aus Gl. 345 der übliche TST-Ausdruck:

$$k^{TST}(T) = \frac{1}{Z(T) h^N} \iiint e^{-\beta H(s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u)} \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \theta(p_s) ds dp_s d\vec{u} d\vec{p}_u \quad (361)$$

$$= \frac{1}{Z} \underbrace{\left\{ \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{p_s}{m_s} e^{-\beta p_s^2 / 2m_s} dp_s \right\}}_{k_B T / h} \underbrace{\left\{ \frac{1}{h^{N-1}} \iint e^{-\beta(T(\vec{p}_u) + V(0, \vec{u}))} d\vec{u} d\vec{p}_u \right\}}_{Z^\ddagger e^{-\beta V(0, \vec{u}_0)}} \quad (362)$$

Dabei definieren wir das klassische Pendant zur Zustandssumme am Übergangszustand ($s = 0, \vec{u} = \vec{u}_0$) als

$$Z^\ddagger = \frac{1}{h^{N-1}} \iint e^{-\beta(T(\vec{p}_u) + V(0, \vec{u}) - V(0, \vec{u}_0))} d\vec{u} d\vec{p}_u \quad (363)$$

Damit haben wir die übliche TST-Formel:

$$k^{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z} e^{-\beta V(0, \vec{u}_0)} \quad (364)$$

(Beachte: Diese „dynamische“ Herleitung kommt ohne die Annahme eines thermischen Gleichgewichts zwischen Edukten und TS-Komplex aus. Diese Annahme wurde früher häufig als falsch kritisiert, gilt aber mittlerweile als unstrittig richtig; siehe Anderson.)

(Im Bild der Fluß-Fluß-Autokorrelationsfunktion (Miller) kann man zeigen, daß $F(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) = \delta(s(t)) \dot{s}(t)$ für alle $t > 0$ Null ist, weil die Trajektorie per Annahme nie zur Trennfläche zurückkehrt, und daß der verbleibende Restbeitrag bei $t = 0$ zum Integral der Korrelationsfunktion gerade wiederum im obigen TST-Ausdruck resultiert.)

Zeitabhängige Ausdrücke für $k(T)$:

Längere Herleitungen (Chandler, Keck1, Keck2, Hänggi, Frenkel/Smit) auf Basis der *linear response theory* führen auf folgenden exakten, klassisch-mechanischen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k^{MD}(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\xi(t) - \xi^*] \rangle}{\langle \theta[\xi^* - \xi] \rangle} \quad (365)$$

Dabei ist $\xi(t) = \xi(\vec{q}(t))$ eine (nicht notwendigerweise separable) Reaktionskoordinate, die am TS den Wert ξ^* annimmt; für Edukte gilt $\xi < \xi^*$, für Produkte $\xi > \xi^*$; eckige Klammern $\langle \rangle$ bedeuten Boltzmann-Mittelung.)

Der Nenner ist die (Boltzmann-)Wahrscheinlichkeit, das System in der Eduktkonfiguration zu finden, da die θ -Funktion die Ortsintegration auf diesen Bereich beschränkt. Dies entspricht dem Z^{-1} -Vorfaktor von Gl. 345.

Der Zähler entspricht dem Rest von Gl. 345: Das Produkt aus δ -Funktion (= Wahrscheinlichkeit, bei $t=0$ das System am Punkt ξ^* zu finden) und $\dot{\xi} = d\xi/dt$ ist der Flußfaktor; die θ -Funktion ist P_r (= 1, wenn die Trajektorie zur Zeit t im Produktbereich ist, sonst Null).

Grob betrachtet ist dies die Fluß-Fluß-Autokorrelationsformulierung ohne die Zeitintegration. Tatsächlich gilt Gl. 365 nur im Limit genügend langer Zeiten und ergibt dann $k(T)$ als Plateau-Wert.

Verfolgt man nicht die Trajektorien bis zum Produkt, sondern behauptet, dass alle den TS vorwärts kreuzenden tatsächlich zum Produkt weiterlaufen werden, bekommt man daraus direkt k^{TST} , wobei alle Größen am TS (bzw. zur Zeit $t=0$) berechnet werden, womit die Zeitabhängigkeit verschwindet:

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} k^{MD}(t) = k^{TST} = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\dot{\xi}] \rangle}{\langle \theta[\xi^* - \xi] \rangle} \quad (366)$$

Eine etwas andere Schreibweise dieser Formel ist (Eyring, Chandler, Hänggi, Otter/Briels1):

$$k^{TST} = (\text{TS-Kreuzungsrate zum Produkt}) \cdot (\text{Wahrsch. zum TS zu kommen}) \quad (367)$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle \left| \frac{d\xi}{dt} \right| \right\rangle_{\xi^\ddagger} \frac{P(\xi^\ddagger)}{\int_{-\infty}^{\xi^\ddagger} P(\xi) d\xi} \quad (368)$$

Der erste Faktor ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Moleküle am TS dividiert durch 2 (die andere Hälfte läuft von Produkten zu Edukten).

Der zweite Faktor ist die Wahrscheinlichkeit, am TS zu sein, dividiert durch die Gesamtwahrscheinlichkeit, irgendwo auf der Eduktseite des TS zu sein.

Der Transmissionskoeffizient

Weil in TST auch zu den Reaktanden zurückkreuzende Trajektorien zu $k(T)$ in Vorwärtsrichtung beitragen, ist die TST-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (TST-Rate) immer zu groß. Dies kann durch Einführung eines *Transmissionskoeffizienten* τ korrigiert werden, mit $0 \leq \tau \leq 1$:

$$k^{MD} = \tau k^{TST} \quad (369)$$

Der resultierende k -Wert ist klassisch-mechanisch exakt; verbleibende Fehler sind Quanteneffekte. τ wird manchmal als empirische ad-hoc-Korrektur von TST dargestellt; tatsächlich läßt sich aber τ auch exakt berechnen, weil man k^{MD} und k^{TST} exakt berechnen kann:

Aus den Gln. 365 und 366 folgt direkt (Otter/Briels1, Otter/Briels2):

$$\kappa(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\xi(t) - \xi^*] \rangle}{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\dot{\xi}] \rangle} \quad (370)$$

Dabei steht im Nenner die durchschnittliche Geschwindigkeit der Moleküle, die den TS zur Zeit $t = 0$ in positive Richtung kreuzen.

Im Zähler steht die durchschnittliche Geschwindigkeit der Moleküle, die den TS zur Zeit $t = 0$ in beliebige Richtung kreuzen, aber sich dann zur Zeit t im Produktbereich befinden.

Im Limit $t \rightarrow 0+$ gilt $\kappa = 1$ (dort ist TST sozusagen exakt). Später verringern rückkreuzende Trajektorien dies zu $\kappa < 1$. Bei Zeiten, die länger als typische Molekülschwingungen aber kürzer als die Zeitkonstante der Reaktion sind, erreicht $\kappa(t)$ einen Plateauwert, der dem wahren Transmissionskoeffizienten entspricht.

Modifizierte Strategie zur $k(T)$ -Berechnung:

\Rightarrow Man kann die klassisch-mechanisch korrekte Rate k auch dadurch berechnen, daß man (irgendwie!, z.B. statisch: mit statistisch-thermodynamischen Formeln für die Moleküle in Edukt- und TS-Konfiguration) k^{TST} ermittelt und dann τ mit einer Trajektorienrechnung bestimmt. Das ist mit einem Zusatztrick tatsächlich *erheblich weniger* aufwendig als die direkte Trajektorienberechnung von k selber, s.u. "Start am TS".

Effizienzerhöhung: Start am TS

Technisches Problem bei Reaktionen mit Anregungsenergien $\gg 0$ (alle thermisch aktivierten Reaktionen): Überquerung des TS ist ein *seltenes Ereignis* (im Vergleich zur Frequenz von Molekülschwingungen, auf deren Zeitskala man MD machen muß!):

Überquerungen eines TS mit einer Barriere von $0.5 \text{ eV} \approx 50 \text{ kJ/mol}$ und einem typischen Wert des Arrhenius-Vorfaktors passieren 1000 Mal pro Sekunde. Eine direkte MD-Simulation davon würde 10^{12} Schritte (eine Kraftberechnung pro Schritt!) und damit mehrere 1000 CPU-Jahre benötigen, nur um die Zeit zwischen zwei solchen TS-Überquerungen zu überbrücken.

Für eine “gute Statistik” (akzeptabler Fehler bei der MC-Mittelung über die verschiedenen möglichen Anfangsbedingungen) braucht man aber mindestens mehrere 100–1000 Trajektorien, die den TS überqueren ...

Daher: Starte einfach am TS selber!

Der Trick, daß damit die κ -Berechnung einfacher wird, besteht darin, daß man nur das recrossing herauszukriegen versucht. Die eigentliche „Verbindung“ vom Geschehen im Edukt-Minimum zum Geschehen am Sattelpunkt (also die „rare events“, daß eine Trajektorie die TS-Gegend erreicht) geschieht im k^{TST} -Teil, den man dann anders (nicht-dynamisch) berechnen kann (s.o.).

Dann braucht man nur noch den Anteil reaktiver Trajektorien richtig und möglichst effizient zu zählen (ausführlich erläutert in Anderson!), um κ zu ermitteln.

Beispiel: Bestimmung des Transmissionskoeffizienten κ aus dem Plateauwert einer MD-Simulation des Übergangs von Xenon-Atomen von einem Käfig in Zeolith NaY zu einem anderen (Brickmann et al., J. Phys. Chem. 100 (1996) 4571) bei $T = 210 \text{ K}$.

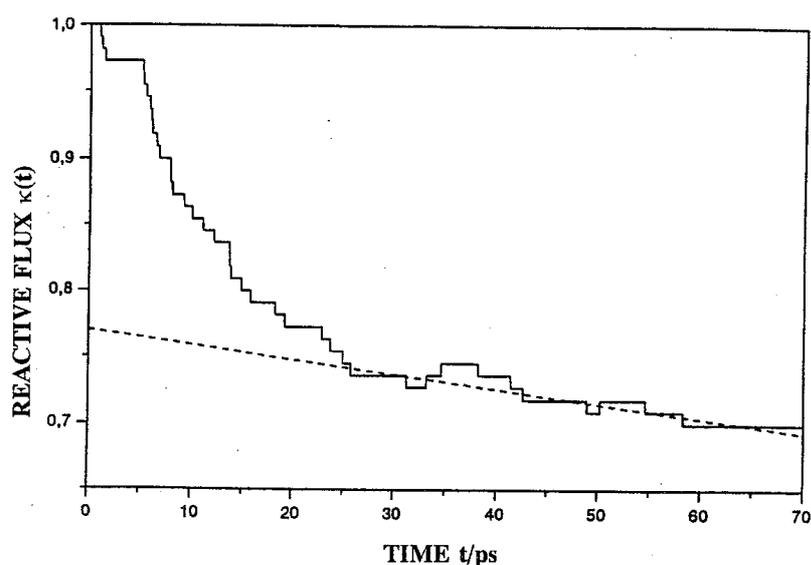


Figure 2. Time dependence of the normalized reactive-flux correlation function $\kappa(t)$ for cage-to-cage jumps of xenon in zeolite NaY (a, top) for temperatures in the range 77–180 K and (b, bottom) at 210 K. The determination of the transmission coefficient κ by extrapolation of the LAL to $t = 0 \text{ ps}$ is indicated for the results at 210 K.

Literatur zur klassischen $k(T)$ -Berechnung:

Anderson: J. B. Anderson, Adv. Chem. Phys. 91 (1995) 381.

Chandler: D. Chandler, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2959.

Eyring: H. Eyring, J. Chem. Phys. 3 (1935) 107.

Hänggi: P. Hänggi, P. Talkner und M. Borkovec, Rev. Mod. Phys. 62 (1990) 251.

Jaffe/Anderson: R. L. Jaffe und J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 54 (1971) 2224.

Karplus/Porter/Sharma: M. Karplus, R. N. Porter und R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3259.

Keck1: J. C. Keck, J. Chem. Phys. 32 (1960) 1035.

Keck2: J. C. Keck, Discuss. Faraday Soc. 33 (1962) 173.

Miller: W. H. Miller, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 793.

Otter/Briels1: W. K. den Otter und W. J. Briels, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 13167.

Otter/Briels2: W. K. den Otter und W. J. Briels, J. Chem. Phys. 106 (1997) 5494.

Truhlar/Muckerman: D. G. Truhlar und J. T. Muckerman, in: „Atom-molecule collision theory“, R. B. Bernstein (Ed.), Plenum, New York, 1979.

Quantenmechanische Berechnung von $k(T)$

In einer Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ sei v die Relativgeschwindigkeit der sich aufeinander zubewegenden Reaktanden A und B. \Rightarrow Der Gesamtfluß, mit dem sich die A-Moleküle auf die B-Moleküle zubewegen, ist dann $v[A]$ (Konzentration sei Anzahl pro Volumen). Wenn σ der integrale Reaktionsquerschnitt für die Reaktion ist (beim vorliegenden v), dann ist pro B-Molekül die Anzahl reaktiver Stöße pro Zeiteinheit $\sigma v[A]$, oder die Gesamtanzahl reaktiver Stöße pro Zeit- und Volumeneinheit $\sigma v[A][B]$; das ist gerade die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese ist andererseits $k[A][B]$, also gilt bei einer gegebenen Relativgeschwindigkeit v :

$$k = \sigma v \quad (371)$$

Tatsächlich ist diese Relativgeschwindigkeit gegeben durch eine (Boltzmann-)Geschwindigkeitsverteilung $P_B(v)$, also müssen wir $k = \sigma v$ darüber mitteln:

$$k(T) = \int_0^{\infty} P_B(v) v \sigma(v) dv \quad (372)$$

Außerdem haben die beteiligten Moleküle nicht nur eine Relativgeschwindigkeit, sondern auch innere Zustände (numeriert mit i für die Reaktanden und f für die Produkte), und der Reaktionsquerschnitt σ hängt von diesen Zuständen ab. Also muß die Boltzmannverteilung der Reaktandenzustände diese inneren Zustände berücksichtigen, und wir müssen über die inneren Zustände der Produkte summieren und erhalten so:

$$k(T) = \sum_i p_B(i) \int_0^{\infty} P_B(v_i) v_i \sum_f \sigma_{if}(v_i) dv_i \quad (373)$$

Dabei ist die Boltzmann-Verteilung $p_B(i)$ über innere Zustände i (mit der Zustandssumme Z_{int} des Reaktanden) wie üblich gegeben durch

$$p_B(i) = \frac{1}{Z_{int}} e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (374)$$

die Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung durch

$$P_B(v_i) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_i^2 \exp\left(\frac{-\mu v_i^2}{2k_B T} \right) \quad (375)$$

und der Reaktionsquerschnitt (mit $k_i = \mu v_i/\hbar$) durch

$$\sigma_{if} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J+1) |S_{if}^J|^2 \quad (376)$$

Nach Änderung der Integrationsvariablen von der zustandsspezifischen Relativgeschwindigkeit v_i auf die dazu korrespondierende Energie E_i lautet damit Gl. 373:

$$k(T) = \frac{(2\pi\hbar)^2}{Z_{int}(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \int_0^{\infty} e^{-E_i/k_B T} \sum_J (2J+1) \sum_f |S_{if}^J|^2 dE_i \quad (377)$$

Das ist die Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$ als Funktion der S-Matrix-Elemente, in maximal detaillierter Schreibweise und ohne Näherungen.

Der Ausdruck Gl. 377 läßt sich etwas vereinfachen, wenn wir (1.) erkennen, daß im Vorfaktor eine Zustandssumme der Translation steht

$$Z_{trans} = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (378)$$

(2.) von E_i als Integrationsvariable zur Gesamtenergie $E = E_i + \epsilon_i$ übergehen und (3.) die *kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit* P_{cum} einführen:

$$P_{cum}(E) = \sum_J (2J + 1) \sum_i \sum_f |S_{if}^J|^2 \quad (379)$$

Dann erhalten wir die viel einfacher erscheinende Gleichung:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{Z_{int} Z_{trans}} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} P_{cum}(E) \frac{1}{k_B T} dE \quad (380)$$

Entscheidender Unterschied zwischen Gln. 377 und 380: Die Quantenzahlen i und f der inneren Reaktanden- und Produktzustände sowie der Gesamtrotation J (von der die S-Matrix-Elemente abhängen!) erscheinen nicht mehr explizit, da in der kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit über sie summiert wird.

Damit ist die sehr aufwendige Berechnung von S-Matrix-Elementen für alle möglichen Werte und Kombinationen dieser Quantenzahlen überflüssig, wenn es gelingt, die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit P_{cum} auf anderem Wege direkt zu berechnen.

Einschub: Zusammenhang mit klassischer TST

Gl. 380 ist bereits sehr ähnlich zur Standardformel der TST. Mit einigen Näherungen können wir diese Verbindung explizit herstellen:

1. *Annahme:* Die Gesamt-Reaktionswahrscheinlichkeit $\sum_f |S_{if}|^2$ eines gegebenen Anfangszustands i sei Null für $E < E_i^\ddagger$ und 1 für $E \geq E_i^\ddagger$. Die kritische Energie kann dabei noch eine Funktion des inneren Zustands i der Edukte sein. Das können wir ausdrücken durch:

$$P_{cum}^\ddagger = \sum_J (2J+1) \sum_i h(E - E_i^\ddagger) \quad (381)$$

mit der Heaviside-Stepfunktion $h(x)$ (Null für $x < 0$ und Eins für $x \geq 0$).

2. *Annahme:* Dabei sei die kritische Energie E_i^\ddagger die Energie des Übergangszustands = Sattelpunkt auf der Potentialenergiefläche.

Gl. 381 ist ein Ausdruck für die Anzahl der Zustände, die am Übergangszustand energetisch zugänglich sind.

3. *Annahme:* Die Energiezustände bilden ein Kontinuum. Dann kann die $P_{cum}^\ddagger(E)$ mit Hilfe der entsprechenden Zustandsdichte ρ ausgedrückt werden:

$$P_{cum}^\ddagger(E) = \int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) d\epsilon \quad (382)$$

Einsetzen in den Integralterm von Gl. 380 und Vertauschung der Integrationsreihenfolge liefert:

$$\int_0^\infty e^{-E/k_B T} \left(\int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) d\epsilon \right) \frac{dE}{k_B T} = \int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) \left(\int_\epsilon^\infty e^{-E/k_B T} \frac{dE}{k_B T} \right) d\epsilon \quad (383)$$

$$= \int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon \quad (384)$$

$$= Z^\ddagger \quad (385)$$

Damit erweist sich dieser Term als die übliche Zustandssumme des Übergangszustands der TST (mit einem zur Translation entarteten Vibrationsfreiheitsgrad), und zusammen mit dem Rest von Gl. 380 erhalten wir tatsächlich eine Version der üblichen TST-Formel:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_{int} Z_{trans}} \quad (386)$$

Geschwindigkeitskonstante und Flußoperator

Zur Vereinfachung der Notation betrachten wir Gl. 380 im 1D-Fall:

$$P_{cum} = \sum_{if} |S_{if}|^2 \quad (387)$$

Ein Beitrag $|S_{if}|^2$ ist der auslaufende Fluß in Kanal f dividiert durch den einlaufenden Fluß v_i . Dieser auslaufende Fluß ergibt sich durch Projektion der Wellenfunktion ψ_i (die vollständige Streu-Wellenfunktion, die asymptotisch mit dem Zustand i korreliert) auf den inneren Zustand f , also $\langle f|\psi_i\rangle_{int} = \psi_{if}$ gefolgt von Anwendung der Flußformel $I = \text{Re}[\Psi^*\hat{v}\Psi]$. Damit erhalten wir:

$$|S_{if}|^2 = v_i^{-1} \text{Re}[\psi_{if}^* \hat{v} \psi_{if}] \quad (388)$$

Einsetzen in Gl. 387 und Ausnutzen der Vollständigkeitsrelation liefert:

$$\sum_f |S_{if}|^2 = v_i^{-1} \text{Re} \langle \psi_i | \sum_f |f\rangle \langle f| \hat{v} | \psi_i \rangle_{int} = v_i^{-1} \text{Re} \langle \psi_i | \hat{v} | \psi_i \rangle_{int} \quad (389)$$

Die bisherigen Integrationen über interne Koordinaten erfassen nicht die Translationskoordinate s , die zum Geschwindigkeitsoperator \hat{v} gehört. Es ist praktischer, über alle Koordinaten zu integrieren. Das kann man formal dadurch erreichen, daß man den Integranden um eine Deltafunktion $\delta(s)$ ergänzt; dadurch entsteht ein Flußoperator \hat{F} :

$$\langle \psi_i | \hat{v} | \psi_i \rangle_{int} = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle \quad \text{mit} \quad \hat{F} = \delta(s) \hat{v} = \frac{\delta(s) \hat{p}}{m} \quad (390)$$

Für ein gegebenes J und mit der Abkürzung $Z = Z_{int} Z_{trans}$ wird aus Gl. 380 damit:

$$k(T) = (hZ)^{-1} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} \sum_i v_i^{-1} \text{Re} \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle dE \quad (391)$$

Aus formalen Gründen (s.u.) wechseln wir nun von der Integrationsvariable E zu p_i , mit $E = p_i^2/2m + \epsilon_i$ und $p_i = mv_i$. Außerdem ziehen wir den Faktor $\exp(-E/k_B T)$ in das Flußoperator-Matrixelement und ersetzen darin E durch \hat{H} :

$$k(T) = (hZ)^{-1} \int_0^\infty \sum_i \text{Re} \langle \psi_i | e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} | \psi_i \rangle dp_i \quad (392)$$

Der Vorfaktor $h^{-1} = h^{-1/2} h^{-1/2}$ kann verwendet werden, um eine Möglichkeit der Normierung der Kontinuumswellenfunktionen ψ_i und ψ_i^* zu realisieren:

$$h^{-1} \langle \psi_i | \psi_{i'} \rangle = \delta(p_i - p_{i'}) \quad (393)$$

Für einen beliebigen Operator Ω und diskrete Zustände $|n\rangle$ ist die Spur (trace) definiert durch:

$$\text{tr} \Omega = \sum_n \langle n | \Omega | n \rangle \quad (394)$$

Bei Kontinuumszuständen wird die Summe zum Integral, z.B. bei Eigenzuständen des freien Teilchens:

$$\text{tr} \Omega = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} h^{-1} e^{-ikx} \Omega e^{ikx} dk dx \quad (395)$$

Die Integration in Gl. 392 hat damit fast die Form einer Spur, bis auf das untere Integrationslimit. Das kann formal durch Einführung eines Projektionsoperators \hat{P} repariert werden, der nur positive Impulsbestandteile herausprojiziert:

$$\hat{P}\psi_{p_i} = \begin{cases} \psi_{p_i} & \text{für } p_i \geq 0 \\ 0 & \text{für } p_i < 0 \end{cases} \quad (396)$$

Damit wird aus Gl. 392 schließlich:

$$k(T) = Z^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i \operatorname{Re} \langle \psi_i | e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} \hat{P} | \psi_i \rangle dp_i \quad (397)$$

$$= Z^{-1} \operatorname{Re} \left[\operatorname{tr} (e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} \hat{P}) \right] \quad (398)$$

$$= Z^{-1} \operatorname{Re} \left[\operatorname{tr} (e^{-\hat{H}/2k_B T} \hat{F} e^{-\hat{H}/2k_B T} \hat{P}) \right] \quad (399)$$

Gl. 398 ist eine zentrale Gleichung, die schon längere Zeit bekannt ist.²⁶ Sie drückt die Geschwindigkeitskonstante als Boltzmann-Mittelung über das Operatorprodukt $\hat{F}\hat{P}$ aus (beachte die perfekte Analogie dieser Gleichung zur exakten klassisch-mechanischen $k(T)$ -Berechnung Gl. 345!). Praktische Bedeutung erlangte diese Gleichung aber erst durch weitere technische Entwicklungen in den 90er Jahren.

Geschwindigkeitskonstante und Fluß-Fluß-Autokorrelation

Mit der Heaviside-Stufenfunktion $h(x)$ und der Vollständigkeitsrelation für die Funktionen $|\psi_{p_i}\rangle$ läßt sich der Projektionsoperator von Gl. 396 anders ausdrücken:

$$\hat{P} = h(p_i) = \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} h(p_i) |\psi_{p_i}\rangle \langle \psi_{p_i}| dp_i \quad (400)$$

ψ_{p_i} ist eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und hängt daher zusammen mit der zeitabhängigen Lösung $\psi_{p_i}(t)$ durch:

$$\psi_{p_i}(t) = e^{-iEt/\hbar} \psi_{p_i} = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi_{p_i} \quad (401)$$

Das kann umgestellt werden zu:

$$\psi_{p_i} = \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{-i\hat{H}t/\hbar} e^{iEt/\hbar} \psi_{p_i} \quad (402)$$

Dabei haben wir die Freiheit der Wahl des Zeitnullpunkts genutzt, um diesen Ausdruck im Limes $t \rightarrow -\infty$ auszuwerten. Dort sind die Funktionen $\psi_{p_i} = \phi_{p_i}$, wobei die ϕ_{p_i} den Impuls-Eigenfunktionen in der Edukt-Asymptote entsprechen. Einsetzen in Gl. 400 liefert (unter Umbenennung $t \rightarrow -t$):

$$\hat{P} = \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{i\hat{H}t/\hbar} e^{-iEt/\hbar} h(p_i) |\phi_{p_i}\rangle \langle \phi_{p_i}| e^{iEt/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} dp_i \quad (403)$$

²⁶ W. H. Miller, J. Chem. Phys. 61 (1974) 1823.

Da ϕ_{p_i} eine Impulsoperator-Eigenfunktion ist, kann man schreiben $h(p_i)\phi_{p_i} = h(\hat{p})\phi_{p_i}$. Unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation für die ϕ_{p_i} ergibt sich dann:

$$\hat{P} = \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{i\hat{H}t/\hbar} h(\hat{p}) e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (404)$$

(beachte die perfekte Analogie zu Gl. 351 im Heisenberg-Bild!). Einsetzen in Gl. 399 liefert:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{Re} \left[\text{tr} \left(e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} e^{-\hat{H}/k_B T} e^{i\hat{H}t/\hbar} h(\hat{p}) e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right) \right] \quad (405)$$

Eine Spur ist invariant gegenüber zyklischen Vertauschungen ihrer Argumente, und hier kommutieren die Operatoren $\exp(i\hat{H}t/\hbar)$ und $\exp(-\hat{H}/k_B T)$; also kann man schreiben:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{Re} \left[\text{tr} \left(\hat{F} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right) \right] \quad \text{mit} \quad \hat{G} = e^{-\hat{H}/k_B T} h(\hat{p}) e^{-\hat{H}/k_B T} \quad (406)$$

Für jede komplexe Größe z gilt $2\text{Re}(z) = z + z^*$. Also können wir auch hier die Realteil-Operation eliminieren, wenn wir zum Argument dieser Operation dessen konjugiert Komplexes hinzuaddieren. Dieses konjugiert Komplexes ist (unter Beachtung der Eigenschaften der Spur, und der Hermitizität von \hat{G}):

$$\text{tr}(\hat{F} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar})^* = \text{tr}(e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{F}^\dagger) = \text{tr}(\hat{F}^\dagger e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar}) \quad (407)$$

Also erhalten wir:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar}) \quad (408)$$

Dabei haben wir einen symmetrisierten Flußoperator eingeführt, der hermitesch ist und daher zum physikalisch meßbaren Fluß korrespondiert:

$$\bar{F} = \frac{1}{2} \left[\delta(s) \frac{\hat{p}}{m} + \frac{\hat{p}}{m} \delta(s) \right] \quad (409)$$

(s ist die Koordinate senkrecht zu einer „dividing surface“ zwischen Reaktanden und Produkten, die bei $s = 0$ lokalisiert ist; p ist der dazu konjugierte Impuls. *Beachte:* In der vorliegenden exakten Formulierung ist der Fluß *unabhängig* von Lage und Form der „dividing surface“, solange diese nur Reaktanden und Produkte trennt; in der approximativen TST ist das nicht der Fall.) Definiert man noch eine komplexe Zeit $t_c = t - i\hbar/(2k_B T)$, kann man ohne Einführung des Operators \hat{G} abgekürzt schreiben:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} h(\hat{p}) e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (410)$$

Mit einer längeren Argumentation kann man zeigen, daß man hier ersetzen kann $h(\hat{p}) = h(\hat{s}) = h(s)$, also erhalten wir schließlich:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} h(s) e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (411)$$

Da die Spur hier für $t = 0$ verschwindet, können wir in Gl. 411 statt des Zeit-Limes ein Zeit-Integral einführen:

$$k(T) = Z^{-1} \int_0^\infty C_f(t) dt \quad \text{mit} \quad C_f(t) = \frac{d}{dt} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} h(s) e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (412)$$

Im Heisenberg-Bild lautet die Zeitentwicklung eines Operators Ω :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Omega = [\Omega, \hat{H}] \quad (413)$$

also können wir für die oben definierte Korrelationsfunktion auch schreiben:

$$C_f(t) = \frac{i}{\hbar} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} [\hat{H}, h(s)] e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (414)$$

Der dabei erscheinende Kommutator ist aber andererseits:

$$[\hat{H}, h(s)] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, h(s) \right] = \frac{-i\hbar}{2} \left\{ \frac{\hat{p}}{m} \delta(s) + \delta(s) \frac{\hat{p}}{m} \right\} = \frac{\hbar \bar{F}}{i} \quad (415)$$

Dadurch wird aus der Korrelationsfunktion eine Fluß-Fluß-Autokorrelationsfunktion:

$$C_f(t) = \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} \bar{F} e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (416)$$

Nach Gl. 412 ist die exakte(!) Geschwindigkeitskonstante das Zeitintegral dieser Fluß-Fluß-Autokorrelationsfunktion.

Von diesem Ausdruck existieren zahlreiche Varianten. Insbesondere kann man über die Fouriertransformation der Delta-Funktion

$$\delta(\hat{H} - E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\hat{H}-E)t} dt \quad (417)$$

und den Zusammenhang zwischen der kanonischen und mikrokanonischen Darstellung

$$k(T) = \frac{1}{2\pi Z} \int_0^{\infty} P(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (418)$$

einen zeitunabhängigen Ausdruck für die Energie-abhängige, kumulative Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen:

$$P(E) = 2\pi^2 \text{tr}(\bar{F} \delta(\hat{H} - E) \bar{F} \delta(\hat{H} - E)) \quad (419)$$

Eigen-Reaktions-Wahrscheinlichkeiten

In Gln. 412 und 419 treten Flußoperatoren auf. In jeder finiten Basis hat ein eindimensionaler Flußoperator (in der Koordinate s senkrecht zur „dividing surface“ zwischen Reaktanden und Produkten) nur zwei von Null verschiedene Eigenwerte, die denselben Betrag aber unterschiedliches Vorzeichen haben: $\pm\lambda$. Die zugehörigen Eigenfunktionen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ sind komplex konjugiert zueinander. Die Funktionen $\{\phi_i\}$ sollen eine vollständige Basis in den anderen Koordinaten (nicht s) bilden, und zur Abkürzung schreiben wir ϕ_i^\pm für das direkte Produkt zwischen ϕ_i und $|+\rangle$ bzw. $|-\rangle$. Dann können wir die Spur in Gl. 419 sehr einfach berechnen als

$$P(E) = \frac{(2\pi)^2}{2} \lambda \sum_i \left[\langle \phi_i^+ | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle - \langle \phi_i^- | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^- \rangle \right] \quad (420)$$

Mit $\bar{F}^* = -\bar{F}$ und $|-\rangle = |+\rangle^*$ ergibt sich:

$$\langle \phi_i^- | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^- \rangle = \langle \phi_i^- | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^- \rangle^* \quad (421)$$

$$= -\langle \phi_i^+ | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle \quad (422)$$

und wir erhalten:

$$P(E) = (2\pi)^2 \lambda \sum_i \langle \phi_i^+ | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle \quad (423)$$

Wenn wir $\lambda = \sqrt{\lambda} \sqrt{\lambda}$ gleichmäßig auf bra und ket verteilen und für $\delta(E - \hat{H})$ wieder den Fouriertransformations-Ausdruck verwenden, können wir definieren:

$$\psi_i(E) = 2\pi \sqrt{\lambda} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle \quad (424)$$

$$= \sqrt{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E - \hat{H})t} | \phi_i^+ \rangle dt \quad (425)$$

Die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit $P(E)$ kann dann geschrieben werden als:

$$P(E) = \sum_i \langle \psi_i(E) | \bar{F} | \psi_i(E) \rangle = \sum_i P_i(E) \quad (426)$$

Da es sich wiederum (bei der gegebenen Energie E) um eine Spurbildung handelt, ist das Resultat äquivalent zur Summation über die Eigenwerte eines „Reaktionswahrscheinlichkeitsoperators“. Man kann zeigen, daß diese Eigenwerte zwischen Null und Eins liegen, also als Wahrscheinlichkeiten („Eigenreaktionswahrscheinlichkeiten“) interpretiert werden können. Dieser Operator hat einen niedrigen Rang (= die Anzahl der signifikant von Null verschiedenen Eigenwerte ist klein gegenüber der Dimension seiner Matrixdarstellung). Die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte entspricht in etwa der Anzahl der bei der Energie E energetisch zugänglichen Zustände des „aktivierten Komplexes“.

Wesentliche Operationen zur Berechnung von $P(E)$ oder $k(T)$ nach Gl. 426 oder ähnlichen Formulierungen:

- ermittle Eigenzustände ϕ_i^+ des Flußoperators,
- propagiere diese je einmal, zur Erzeugung von $\psi_i(E)$ bei allen gewünschten Energien,
- berechne den Fluß für jedes $\psi_i(E)$ an einer „dividing surface“,
- addiere die resultierenden Beiträge $P_i(E)$.

Dabei genügt es, die Propagation in einer sehr engen Umgebung um den Übergangszustand auszuführen und die Wellenpakete dann zu absorbieren. Propagationen bis in die Produktsymptoten sind nicht erforderlich.

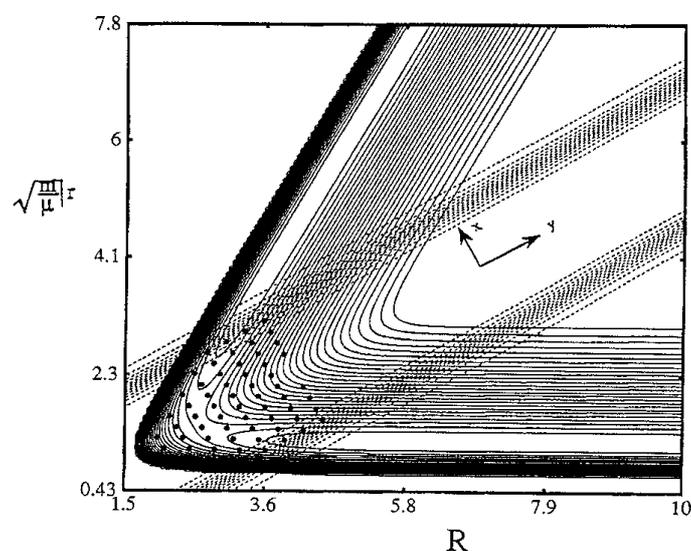


Figure 1. Contour diagram of the potential energy surface for the collinear $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction. The dashed lines are contours of the absorbing potential $\epsilon(\mathbf{q})$ (which is zero in the interaction region) for three different choices of it; they all work essentially equally well. The points are the coordinate grid for the discrete variation representation of the Hamiltonian and other operators.

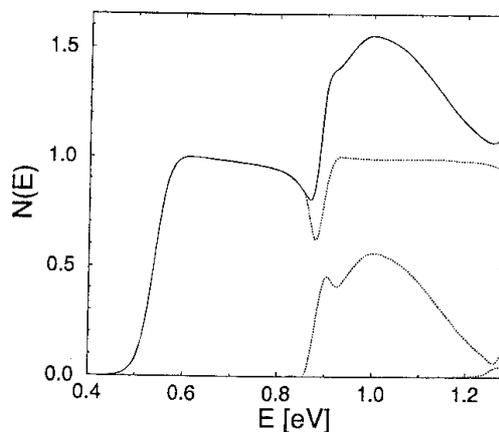


Figure 2. The cumulative reaction probability $N(E)$ (solid line) and the individual eigenvalues of \hat{P} (dotted lines) as a function of energy (in electronvolts) for the collinear $\text{H} + \text{H}_2$ reaction.

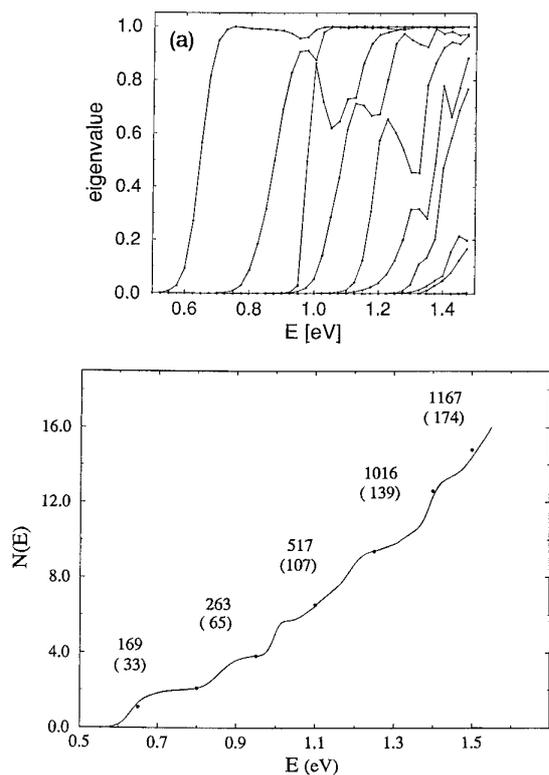


Figure 3. (a) Eigen reaction probabilities $\{p_k(E)\}$ for the three-dimensional $\text{H} + \text{H}_2$ reaction (for $J = 0$), as a function of total energy. (b) The cumulative reaction probability $N(E) = \sum_k p_k(E)$.

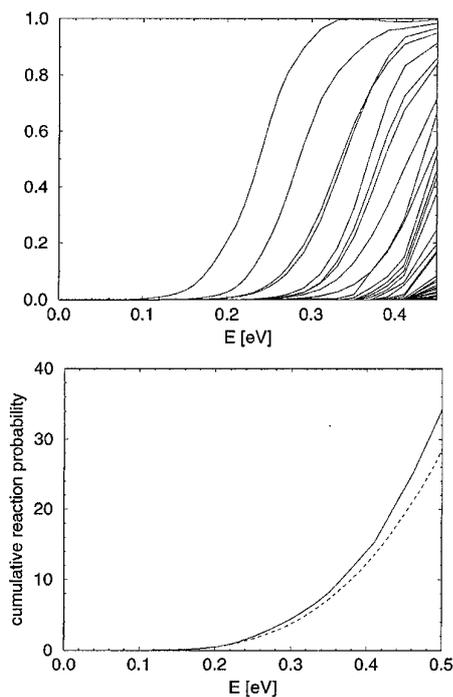


Figure 4. (a) Eigen reaction probabilities $\{p_k(E)\}$ for the three-dimensional $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reaction (for $J = 0$), as a function of energy. (b) The cumulative reaction probability $N(E) = \sum_k p_k(E)$ for this reaction.

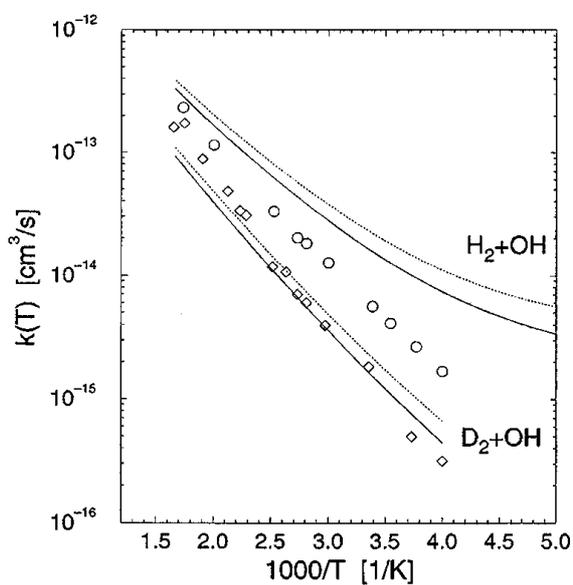


FIG. 5. Thermal rate constants for the $\text{H}_2 + \text{OH}$ and $\text{D}_2 + \text{OH}$ reaction: experimental data is shown with circles ($\text{H}_2 + \text{OH}$) and diamonds ($\text{D}_2 + \text{OH}$). The calculated data for both reactions is presented by full lines [the partition function of eq. (18)] and dotted lines [the partition function of eq. (17)].

12-dimensionale Rechnungen zu $O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$;
 im Vergleich zum Experiment, zu TST und zu reduziert-dimensionalen Modellen:

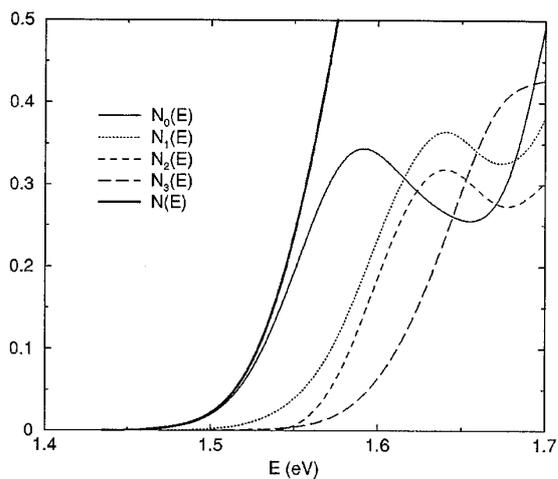


FIG. 1. Cumulative reaction probability, $N(E)$ and contribution of the different vibrational states of the activated complex.

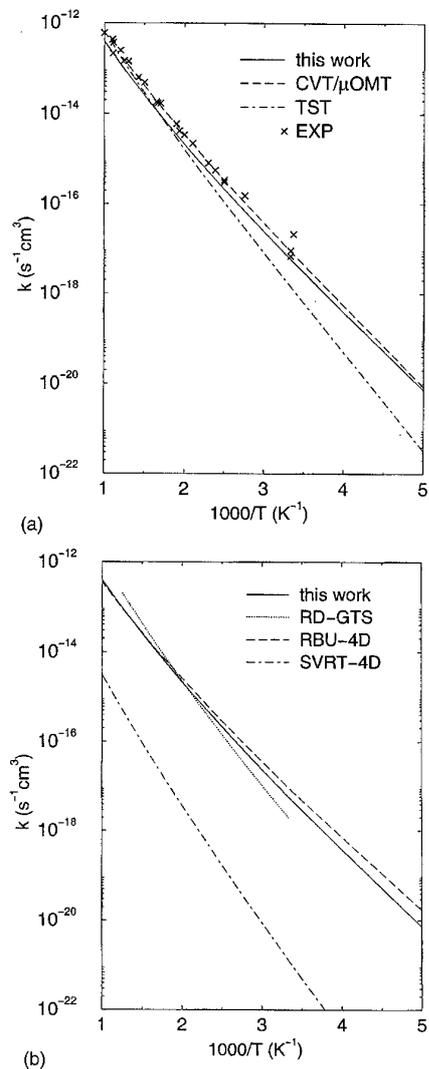


FIG. 2. Arrhenius plot of the thermal rate constant. (a) Full-dimensional QM results are shown together with experimental points and transition state theory models. (b) Full- D rate constant values and several reduced dimensionality (4D) calculations.

Literatur zur direkten Quanten-k(T)-Berechnung:

Übersichtsartikel:

- G. C. Schatz und M. A. Ratner: „Quantum Mechanics in Chemistry“, Prentice-Hall, 1993, bzw. Dover, 2002; Kapitel 8:
einzige(?) Behandlung des Themas in einem Lehrbuch
- W. H. Miller, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 793:
kurze Übersicht über Millers zentrale Beiträge zu Theorie und Anwendungen
- W. H. Miller, in: „Dynamics of Molecules and Chemical Reactions“, R. E. Wyatt und J. Z. H. Zhang (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1996:
etwas längere Version des obigen Artikels

ausgewählte Spezialliteratur:

- T. Seidemann und W. H. Miller, J. Chem. Phys. 97 (1992) 2499:
dieser Artikel und zwei darin zitierte Vorläufer waren die ersten funktionierenden Implementierungen der Millerschen Theorie
- U. Manthe und W. H. Miller, J. Chem. Phys. 99 (1993) 3411:
die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit als Eigenwertproblem
- D. H. Zhang und J. C. Light, J. Chem. Phys. 104 (1996) 6184:
Zhang/Light-Variante der Millerschen Theorie
- F. Matzkies und U. Manthe, J. Chem. Phys. 106 (1997) 2646, 108 (1998) 4828:
diese Artikel und die darin zitierten Vorläufer skizzieren die Manthesche Variante der Millerschen Theorie und vergleichen mit der Zhang/Light-Variante; 6D-Anwendungen auf $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$
- F. Huarte-Larrañaga und U. Manthe, J. Chem. Phys. 113 (2000) 5115:
erste 12D-Dynamik-Rechnung; zu $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$