

Theoretische Chemie / Computerchemie

(MNF-chem1004D)

Version vom Sommersemester 2011;
mit Änderungen/Ergänzungen vom 12. April 2016

Prof. Dr. Bernd Hartke

Theoretische Chemie

Christian-Albrechts-Universität Kiel
Institut für Physikalische Chemie
Max-Eyth-Straße 2
Erdgeschoß, Raum 29

Tel.: 0431/880-2753

`hartke@pctc.uni-kiel.de`

`http://ravel.pctc.uni-kiel.de`

Sprechstunde: nach Vereinbarung jederzeit!

Theoretische Chemie im Masterstudiengang

Modul MNF-chem1004D:

- Vorlesung Hartke (Sommersemester):
 - Wiederholung Quantenchemie, mit Ergänzung einiger theoretisch-mathematischer Grundlagen und technischer Details
 - Ausführliche Einführung in die quantenmechanische Wellenpaketpropagation der Atomkerne
- Vorlesung Egorova (Wintersemester): wechselnde Inhalte, von quantenmechanischen Grundlagen bis MCTDH
- Vorlesung Herges (Wintersemester): klassisch-mechanische MD ausführlicher und mit Anwendungen (kleine Moleküle bis Proteine)
- Praktikum/Seminar (nach Vereinbarung irgendwann); Anteil Egorova separat; Inhalte des Anteils Hartke:
 - crash-Kurs Programmieren
 - crash-Kurs numerische Mathematik am Computer (Integration, Differentialgleichungen, Matrix-Eigenwertproblem, etc.)
 - eigene Arbeiten am Computer:
 - * selbstgeschriebene Programme für
 - klassisch-mechanische MD
 - Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung durch Basisfunktionsentwicklung (Integration, Matrixdiagonalisierung)
 - quantenmechanische Wellenpaketpropagation (Kernbewegung)
 - * Arbeit mit fertigen Programmpaketen:
 - Quantenchemie (Geometrieoptimierung, Frequenzen, Reaktionswege, etc.; DFT, Korrelationsmethoden)
 - semiklassische surface-hopping-MD-Simulation photochemischer Dynamik
 - mehrdimensionale quantenmechanische Wellenpaketpropagation für die Kernbewegung
 - globale Geometrieoptimierung atomarer/molekularer Cluster

Modul MNF-chem3005D: Vertiefungs-/Profilierungsmodul Theoretische Chemie / Computerchemie = Forschungspraktikum in einer TC/CC-Arbeitsgruppe

Modul MNF-chem4001: Masterarbeit

Inhalt

- mathematischer Hintergrund zur Quantenchemie:
 - Born-Oppenheimer-Separation
 - Herleitung Hartree-Fock-Gleichungen
 - analytischer Gradient der HF-Energie
 - Normalkoordinatenanalyse
 - Koopmans Theorem
 - MP2, CC
- stationäre Eigenfunktionen in beliebigen Potentialen:
 - Phänomenologie
 - Berechnungsverfahren in 1D
 - Erweiterungen auf nD, Fluch der Dimensionen
- zeitabhängige Schrödingergleichung:
 - naive Separation von Ort und Zeit
 - nicht-triviale Zeitabhängigkeit, Superposition stationärer Zustände
 - Phänomenologie
 - Zeitpropagation: formale Aspekte, Algorithmen
 - E_{kin} -Koordinatenproblem, absorbierende Potentiale
 - MCTDH
 - Propagation in adiabatischer/diabatisher Darstellung
 - Eigenzustände durch Propagation in imaginärer Zeit
 - zeitabhängige Spektrensimulation
 - zeitabhängige Streurechnung
 - quantenmechanische Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

Literaturempfehlungen Quantenchemie:

- I. N. Levine: „Quantum Chemistry“, 6. Ausgabe, Prentice-Hall, 2008: 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 and R. S. Friedman: „Molecular Quantum Mechanics“, 5. Auflage, Oxford University Press, 2010: Standard-Lehrbuch; Versuch eines Rundumschlags von Grundlagen der Quantenmechanik bis Streutheorie, daher überall zu kurz; in vorigen Auflagen mit Lösungsbuch zu Übungen.
- J. Simons and J. Nichols: „Quantum Mechanics in Chemistry“, Oxford University Press, New York, 1997: gute Grundlagen und umfangreiches Aufgabenmaterial mit(!) Lösungen; viele nicht-Standard-Themen, läßt aber auch einiges aus oder führt es nicht weit genug.
- 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 einiger Korrelationsmethoden; ansonsten veraltet. (inzwischen als Taschenbuch-Nachdruck bei Dover für ca. 15 Euro zu haben).
- E. G. Lewars: “Computational Chemistry”, Springer, 2. Auflage, 2011: ausführliche Darstellung der Grundlagen-Methoden (HF, DFT, Semiempirie); sehr viele, explizit durchgeführte Rechnungen in schrittweiser Darstellung, viele illustrative Beispiele.
- W. Koch und M. C. Holthausen: „A chemist’s guide to density functional theory“, Wiley, 2001: gutes, leicht zugängliches Werk für DFT-Anwender
- J. H. Jensen: “Molecular Modeling Basics”, CRC Press / Taylor&Francis, 2010: relativ dünnes (160 S.) aber empfehlenswertes Buch; guter Spagat zwischen Erläuterung von Grundlagen (inkl. Formeln) und praktischen Tips für reale Rechnungen (bis hin zu konkretem input/output, für GAMESS)

- L. Piela: “Ideas of Quantum Chemistry”, Elsevier, 2007:
sehr dickes Buch (1087 Seiten), das einen bemerkenswerten Spagat zwischen prinzipiellen Grundlagen der Quantenmechanik (inkl. deren historischer Entstehung, Relativistik, usw.), vielen Details und Beispielen sowie Grundlagen der wichtigsten Quantenchemiemethoden schafft; sehr empfehlenswert, auch wenn der Stil etwas unkonventionell ist und die (englische) Sprache stellenweise etwas holprig.
- C. Trindle und D. Shillady: “Electronic structure modeling — connection between theory and software”, CRC Press / Taylor&Francis, 2008:
behandelt alles von QM-Grundlagen bis CCSD(T); Illustration vieler Dinge mit output-listings von realen Rechnungen, von simplen SCF-Demo-Programmen (herunterladbar) bis zu Gaussian und ADF.
- F. Jensen: „Introduction to Computational Chemistry“, Wiley, 2007:
sehr aktuelles und sehr umfassendes Werk, mit einigen Informationen zu modernen Methoden; setzt Grundlagen voraus; vielleicht stellenweise etwas knapp; definitiv nur für Fortgeschrittene.
- T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen: „Molecular Electronic-Structure Theory“, Wiley, 201X: (X=2,3,...?)
extrem umfassendes und detailliertes Monumentalwerk (960 Seiten) über HF, MCSCF, CI, CC, MPn, CASPTn; die 2.Auflage beseitigt zwei Fehler der ersten: sie enthält auch Kapitel zu DFT und linear-response-theory, und der Preis sinkt von 400 € auf <100 €
- D. B. Cook: “Quantum Chemistry – a unified approach”, Imperial College Press, 2008:
ein Theoriebuch der ganz anderen Art: interessanter und z.T. gelungener Versuch, in anschaulicher Weise die Konzepte der Organik und Anorganik (Bindungsstriche usw.) mit denen der Theorie (Orbitale, Elektronenverteilungen) zu verbinden.

Literaturempfehlungen Quantendynamik:

- D. J. Tannor: „Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective“, University Science Books, Sausalito (CA), 2007:
weltweit erstes Lehrbuch zur Wellenpaketdynamik; für Anfänger leider zu mathematisch-formalistisch
- R. Schinke: “Photodissociation dynamics“, Cambridge University Press, Cambridge, 1993 (Taschenbuchausgabe von 1995 noch erhältlich):
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 und zu knappe Darstellung, 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

Erinnerung: N -Elektronen-Hamiltonoperator

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für beliebige Moleküle lautet:

$$\hat{H}\Psi^{(k)} = \mathcal{E}_k\Psi^{(k)} \quad (1)$$

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

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

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{kinetische Energie der Elektronen} \quad (3)$$

$$+\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen} \quad (4)$$

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{Coulomb-Anziehung Elektronen-Kerne} \quad (5)$$

$$+\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Coulomb-Abstoßung zwischen Kernen} \quad (6)$$

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.

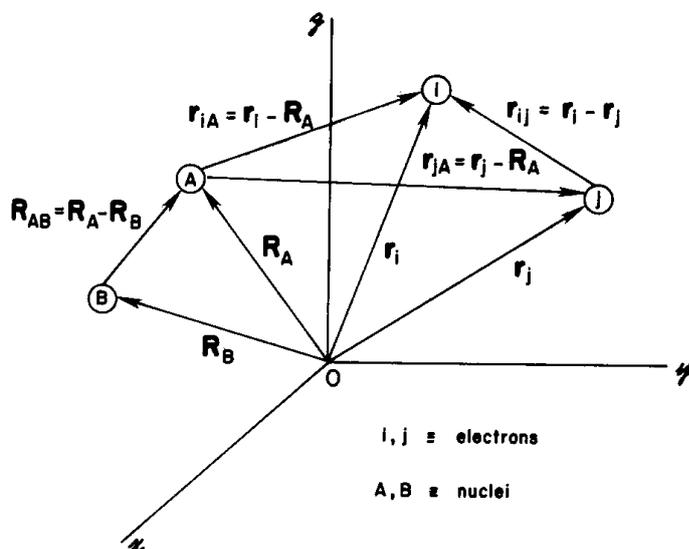


Figure 2.1 A molecular coordinate system: $i, j = \text{electrons}$; $A, B = \text{nuclei}$.

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)
- Resultate unabhängig von Genauigkeit der Maßeinheiten-Bestimmung
- höhere Genauigkeit in numerischen Berechnungen (typische Zwischenresultate variieren nicht über mehrere Dutzend Größenordnungen)

Achtung:

- Masse: praktischere Umrechnung:
1 amu = 1 u = $m(^{12}\text{C})/12 = 1822.88734 m_e$
- atomare Längeneinheit:
1 bohr = 1 a₀ = $5.2917742924 \cdot 10^{-11}$ m = $0.52917742924 \text{ \AA}$
- atomare Energieeinheit:
1 hartree = 1 E_h

Energieumrechnungstabelle:

	cm ⁻¹	kJ/mol	kcal/mol	eV	E _h
1 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 kJ/mol =	83.59347	1.0	$2.390057 \cdot 10^{-1}$	$1.036436 \cdot 10^{-2}$	$3.808798 \cdot 10^{-4}$
1 kcal/mol =	349.7551	4.184	1.0	$4.336445 \cdot 10^{-2}$	$1.593601 \cdot 10^{-3}$
1 eV =	8065.479	96.48455	23.06036	1.0	$3.674902 \cdot 10^{-2}$
1 E _h =	219474.7	2625.5	627.5095	27.211608	1.0
1 K =	0.695009	0.00831433	0.00198717	$8.61707 \cdot 10^{-5}$	$3.16669 \cdot 10^{-6}$

- für Chemiker: 1 mE_h ≈ 3 kJ/mol ≈ 0.5 kcal/mol
- für Physiker: 1 E_h ≈ 25 eV
- Chemiker ↔ Physiker: 1 eV ≈ 100 kJ/mol ≈ 25 kcal/mol

Born-Oppenheimer-Separation und -Näherung

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

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) \quad (7)$$

zerlegt werden (=Born-Oppenheimer-Separation) in eine rein elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (8)$$

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

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})] \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) + \sum_n [2\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) + \hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})] \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (9)$$

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.

< Herleitung siehe Appendix! >

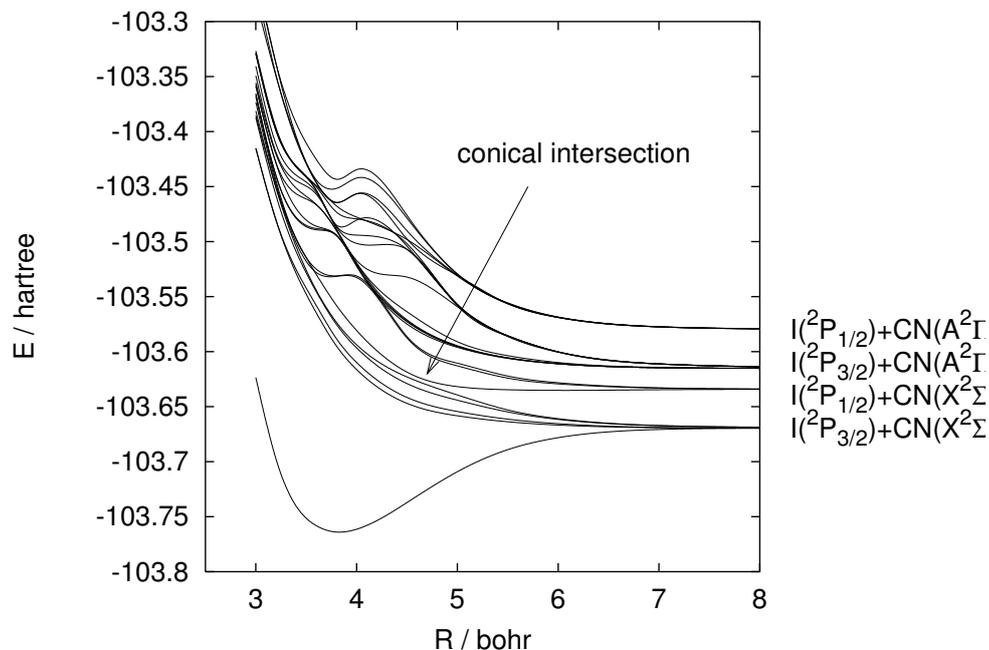


Abbildung 1: Einige Potentialflächen $E_m(\mathbf{R})$ von ICN als Funktion des I–CN-Abstands

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

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})]\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (10)$$

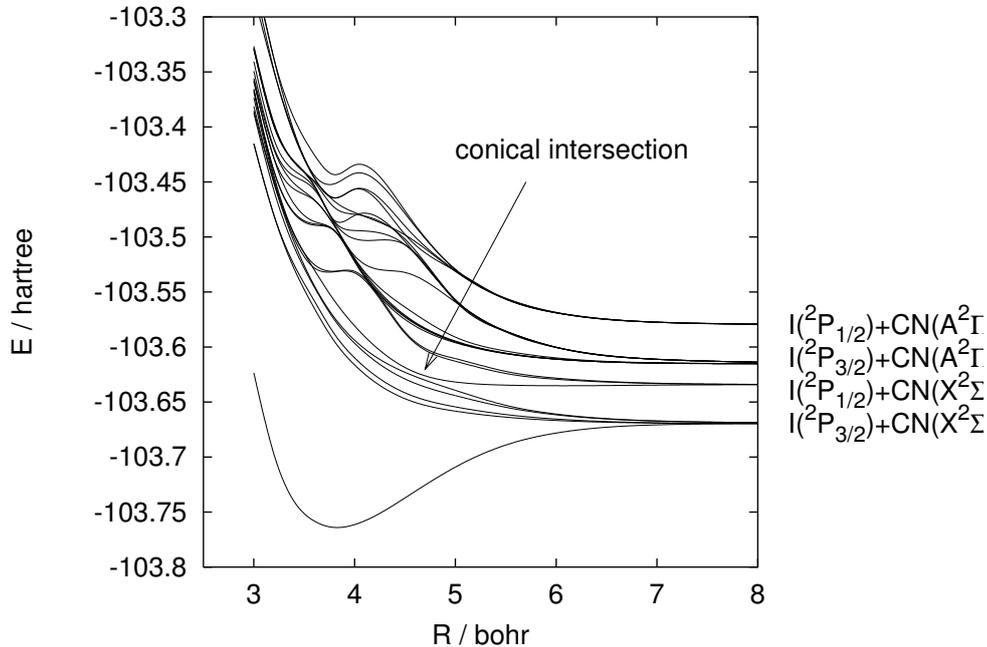


Abbildung 2: Einige Potentialflächen $E_m(\mathbf{R})$ von ICN als Funktion des I-CN-Abstands

Faustregel: 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.

Qualitative Veranschaulichung dieser Faustregel:
zeitunabhängiges 2-Zustands-Problem: s. nächste Seiten

2-Zustands-Problem

In der Basis der Funktionen $\{\phi_1, \phi_2\}$ sei eine Hamiltonmatrix gegeben:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W} = \begin{pmatrix} E_1 & W_{12} \\ W_{12} & E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{12} & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

mit reellen Parametern E_1 , E_2 und W_{12} . Es gelte:

$$\hat{H}_0|\phi_1\rangle = E_1|\phi_1\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_0|\phi_2\rangle = E_2|\phi_2\rangle \quad (12)$$

\mathbf{W} ist die Störungs- oder Kopplungsmatrix. Die Eigenwerte E_+ und E_- von \mathbf{H} ergeben sich wie üblich via die Säkular determinante:

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & W_{12} \\ W_{12} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

$$(E_1 - E)(E_2 - E) - W_{12}^2 = 0 \quad (14)$$

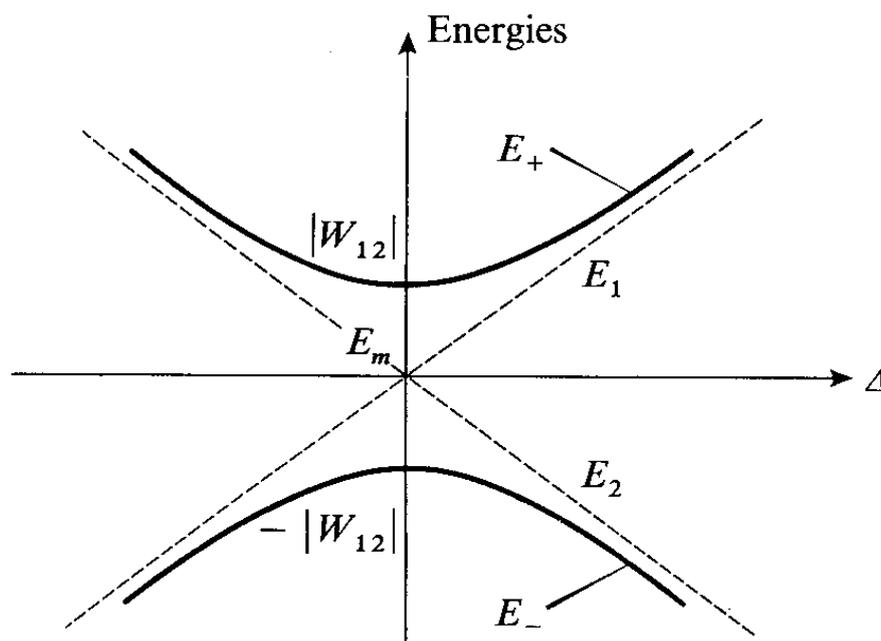
$$E_{\pm} = E_m \pm \sqrt{\Delta^2 + W_{12}^2} \quad (15)$$

mit $\Delta = (E_1 - E_2)/2$ und $E_m = (E_1 + E_2)/2$. Für $E_+ = E_-$ braucht man also:

$$E_1 = E_2 \quad \text{und gleichzeitig(!)} \quad W_{12} = 0 \quad (16)$$

$W_{12} = 0$ kann zufällig eintreten, insbes. aber auch durch Symmetrie: Zustände verschiedener Symmetrie können sich kreuzen (weil dann i.d.R. $W_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = 0$), Zustände gleicher Symmetrie können sich nicht kreuzen (weil dann i.d.R. $W_{12} \neq 0$ ist).

Für die Energie als Funktion der Hilfsgröße Δ erhält man folgendes Schaubild:



An der Stelle, an der sich die *diabatischen* Zustände E_1, E_2 kreuzen ($\Delta = 0$), bilden die *adiabatischen* Zustände E_-, E_+ eine *vermiedene Kreuzung* aus, weil die Kopplung W_{12} dort nicht Null ist und sich die adiabatischen Zustände dadurch quasi “abstoßen”. Ganz generell gilt:

1. Durch die Kopplung entfernen sich die Eigenwerte voneinander.
2. Der Effekt der Kopplung ist viel wichtiger, wenn die ungestörten Eigenwerte gleich sind.

Die Berechnung der zu E_+, E_- gehörigen Eigenvektoren ist nicht prinzipiell schwierig, aber umständlich; das Resultat ist:

$$\psi_+ = \cos \frac{\theta}{2} \phi_1 + \sin \frac{\theta}{2} \phi_2 \quad (17)$$

$$\psi_- = -\sin \frac{\theta}{2} \phi_1 + \cos \frac{\theta}{2} \phi_2 \quad (18)$$

wobei der Winkel θ definiert ist über:

$$\tan \theta = \frac{2W_{12}}{E_1 - E_2} \quad (19)$$

Damit gilt u.a.:

3. Bei schwacher Kopplung sind die gestörten Eigenzustände den ungestörten sehr ähnlich; bei starker Kopplung (insbes. auch in der Nähe vermiedener Kreuzungen) werden sie durch Beimischung des jeweils anderen Zustands sehr unterschiedlich.

⟨ alle 3 Behauptungen werden im Appendix gezeigt! ⟩

1 Mathematische Ergänzungen zur Quantenchemie:

Spin in der nicht-relativistischen Quantenmechanik

- formale Spinkoordinate ω :
jedes Teilchen vollständig beschrieben durch 4 Koordinaten:

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\} \quad (20)$$

- formale Spinfunktionen: $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)$ oder $\beta(\omega)$
(wichtig: Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen haben *nur* diese beiden Möglichkeiten!)
- wesentliche Eigenschaften dieser Spinfunktionen:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad , \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (21)$$

- Spinorbitale:

$$\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\omega) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) & \text{oder} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (22)$$

- Integration über Spinorbitale bei einem Teilchen:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (23)$$

$$= \int \int \psi_i^*(\mathbf{r})\sigma_i^*(\omega)\psi_j(\mathbf{r})\sigma_j(\omega)d\mathbf{r}d\omega \quad (24)$$

$$= \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \int \sigma_i^*(\omega)\sigma_j(\omega)d\omega \quad (25)$$

Orthogonalität $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0$ kann durch Orts- oder Spinanteil alleine zustande kommen!

- Integration über Spinorbitale bei mehreren Teilchen: analog;
z.B.: Integration über Spinfunktionen zweier Teilchen (beachte Reihenfolgenkonvention):

$$\langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (26)$$

$$\langle \alpha\beta | \alpha\alpha \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (27)$$

1e⁻- und 2e⁻-Integralnotationen

(χ, ψ keine Slaterdeterminanten, sondern nur Orbitalfunktionen!)

Spinorbitale:

$$[i|h|j] = \langle i|h|j \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}(1) \chi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$$

Physikernotation:

$$\langle ij|k\ell \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_\ell \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_\ell(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = [ik|jl]$$

Chemikernotation:

$$[ij|kl] = [\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_\ell] = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_\ell(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle ik|j\ell \rangle$$

$$\langle ij||k\ell \rangle = \langle ij|k\ell \rangle - \langle ij|\ell k \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (\hat{1} - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_\ell(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

Ortsorbitale:

$$(i|h|j) = h_{ij} = (\psi_i|h|\psi_j) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(1) \psi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$(ij|k\ell) = (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_\ell) = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k^*(\mathbf{x}_2) \psi_\ell(\mathbf{x}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Spezielle Abkürzungen:

$$J_{ij} = (ii|jj)$$

Coulomb-Integral

$$K_{ij} = (ij|ji)$$

Austausch-Integral

Erinnerung: Orbitale, Hartree-Produkt

- **Definition:** *Orbital* = Wellenfunktion für ein einzelnes Teilchen (Elektron)
- Orbital ψ_n ist Eigenfunktion des Einteilchen-Hamiltonoperators $\hat{h}(i)$ (für Elektron Nr. i), mit *Orbitalenergie* ϵ_n :

$$\hat{h}(i)\psi_n(\mathbf{r}_i) = \epsilon_n\psi_n(\mathbf{r}_i) \quad (28)$$

wobei

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (29)$$

- Für ein System aus N Elektronen ist das einfache *Hartree-Produkt*

$$\Psi^{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_\ell(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_m(\mathbf{r}_N) \quad (30)$$

Eigenfunktion der Summe der Einteilchen-Hamiltonoperatoren, seine Eigenenergie ist die Summe der Orbitalenergien:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{HP} = E^{(0)}\Psi^{HP} \quad (31)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (32)$$

$$E^{(0)} = \epsilon_k + \epsilon_\ell + \cdots + \epsilon_m \quad (33)$$

Gesamtenergie $E^{(0)}$ hängt nur von Teilchen*konfiguration* ab, nicht davon, welches Teilchen in welchem Orbital ist.

- Der N -Teilchenoperator $\hat{H}^{(0)}$ entspricht dem elektronischen Anteil des molekularen Hamiltonoperators ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung (und ohne Kern-Kern-Wechselwirkung, die in der Born-Oppenheimer-Separation eine triviale Konstante ist):

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}^{(0)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N g(i, j) \quad (34)$$

$$= \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (35)$$

$$= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (36)$$

Erinnerung: Fehler des Hartree-Produkts: Korrelation

Im Hartree-Produkt sind die Elektronen *unkorreliert* (unabhängig voneinander), denn die Gesamt-Wahrscheinlichkeitsdichte ist ein einfaches Produkt der Einzel-Wahrscheinlichkeitsdichten:

$$|\Psi^{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \cdots |\psi_k(\mathbf{r}_N)|^2 \quad (37)$$

Dieser Defekt bleibt im Folgenden zunächst (teilweise) bestehen!

Erinnerung: Fehler des Hartree-Produkts: Ununterscheidbarkeit

Numerierung $1, 2, \dots, N$ der Teilchen ist falsch: Elementarteilchen sind *ununterscheidbar*. Unmittelbare Folgen:

- Gesamtwellenfunktion muß symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Teilchennumerierung sein:

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = \pm \Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) \quad (38)$$

- diese Symmetrie ändert sich nicht mit der Zeit; Klassifizierung:

symmetrisches Ψ	:	Bosonen
antisymmetrisches Ψ	:	Fermionen

- aus relativistischer Quantenfeldtheorie folgt (Pauli 1940):
Bosonen haben ganzzahligen Spin, Fermionen halbzahligen.

Nachträgliche Reparatur für Bosonen: *Symmetrisierung*:

- addiere alle $N!$ möglichen Permutationen der Numerierung
- normiere mit Faktor $1/\sqrt{N!}$

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} (\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_k(\mathbf{r}_N) \\ &\quad + \psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_k(\mathbf{r}_N) + \cdots) \end{aligned} \quad (39)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} (\psi_i\psi_j \cdots \psi_k + \psi_j\psi_i \cdots \psi_k + \cdots) \quad (40)$$

(Notation in Gl. 40: Reihenfolgenkonvention)

Erinnerung: Slaterdeterminanten

Gesamtwellenfunktion für N Fermionen: *Antisymmetrisierung* des Hartree-Produkts der Spinorbitale

= Linearkombination der Permutationen mit Vorzeichen

- + für gerade Permutationen
- für ungerade Permutationen

Das ist nichts anderes als eine Determinante (*Slaterdeterminante*). Notationen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (41)$$

$$= ||\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)|| \quad (42)$$

$$= |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle_{\mathcal{A}} \quad (43)$$

$$= |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (44)$$

$$= |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle \quad (45)$$

- es gibt keine(!) antisymmetrische Spineigenfunktion für 3 Elektronen, weil Elektronen nur zwei mögliche Spinfunktionen haben
 \Rightarrow das dritte Elektron muß eine andere Ortsfunktion haben!
- allgemeiner: *Pauli-Prinzip*: Ein Spinorbital kann nur von einem Elektron besetzt werden (bzw. ein Ortsorbital nur von maximal zwei Elektronen). Dies gilt insbes. auch für das energetisch tiefste Orbital im Grundzustand des N -Fermionen-Systems. (vgl.: im Grundzustand eines N -Bosonen-Systems sind *alle* Teilchen im energetisch tiefsten Orbital)
 \Rightarrow Periodensystem der Elemente
- eine Slaterdeterminante enthält *Fermi-* oder *Austauschkorrelation*: Elektronen mit parallelem Spin sind korreliert, *Fermi-Loch* um jedes Elektron.
- die Slaterdeterminante ist immer noch Eigenfunktion von $\sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$
- auch wenn $\hat{h}(i)\chi_n(\mathbf{r}_i) = \epsilon_n\chi_n(\mathbf{r}_i)$ nicht gilt (s.u.: Optimierung von χ : Hartree-Fock), ist Ψ Eigenfunktion einer Summe von Einteilchenoperatoren
 \Rightarrow in einer Slaterdeterminante sind Elektronen mit entgegengesetztem Spin unkorreliert, sie enthält niemals *Coulomb-Korrelation* (kein *Coulomb-Loch*);
 < siehe Appendix: Unabhängigkeit und Korrelation in einer Slaterdeterminante >

$\Rightarrow \Psi$ in Form einer einzigen Slaterdeterminante kann keine exakte Eigenfunktion des N -Teilchen-Hamiltonoperators sein!

Matrixelemente zwischen Slaterdeterminanten: Slater-Condon-Regeln

0e⁻-Operator: $\mathcal{O}_0 = \hat{1}$

Fall 1: kein Spinorbital Unterschied:

$$\langle K|K\rangle = 1 \quad (46)$$

1e⁻-Operatoren: $\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$

Fall 1: kein Spinorbital Unterschied: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle = |L\rangle$

$$\langle K|\mathcal{O}_1|K\rangle = \sum_m^N [m|h|m] = \sum_m^N \langle m|h|m\rangle \quad (47)$$

Fall 2: ein Spinorbital Unterschied: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$
 $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$

$$\langle K|\mathcal{O}_1|L\rangle = [m|h|p] = \langle m|h|p\rangle \quad (48)$$

2e⁻-Operatoren: $\mathcal{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{12}}$

Fall 1: kein Spinorbital Unterschied: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle = |L\rangle$

$$\langle K|\mathcal{O}_2|K\rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \{[mm|nn] - [mn|nm]\} = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn||mn\rangle \quad (49)$$

Fall 2: ein Spinorbital Unterschied: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$
 $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$

$$\langle K|\mathcal{O}_2|L\rangle = \sum_n^N \{[mp|nn] - [mn|np]\} = \sum_n^N \langle mn||pn\rangle \quad (50)$$

Fall 3: zwei Spinorbitale Unterschied: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$
 $|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$

$$\langle K|\mathcal{O}_2|L\rangle = [mp|nq] - [mq|np] = \langle mn||pq\rangle \quad (51)$$

Alle anderen Fälle ergeben Null!

Energie einer Slaterdeterminante

Mit Slater-Condon-Regeln folgt sofort:

$$E_0 = \langle K | \hat{H}_{el} | K \rangle = \langle K | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | K \rangle \quad (52)$$

$$= \sum_m^N \langle m | h | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn | | mn \rangle \quad (53)$$

Wegen $\langle mm | | mm \rangle = 0$ und $\langle mn | | mn \rangle = \langle nm | | nm \rangle$ kann man dies auch schreiben als:

$$E_0 = \langle K | \hat{H}_{el} | K \rangle = \sum_m^N \langle m | h | m \rangle + \sum_m^N \sum_{n>m}^N \langle mn | | mn \rangle \quad (54)$$

$$= \sum_m^N [m | h | m] + \sum_m^N \sum_{n>m}^N \{ [mm | nn] - [mn | nm] \} \quad (55)$$

Da \hat{H}_{el} nicht auf die Spinkoordinaten wirkt, kann die Spinintegration sehr einfach ausgeführt werden. Im Spezialfall

- $N/2$ Elektronen α -Spin und $N/2$ Elektronen β -Spin,
- alle Spins gepaart (*closed-shell*),
- gleiche Ortsorbitale für α - und β -Elektronen (*restricted*)

führt dies zur *closed-shell-restricted*-Energie:

$$E_0 = 2 \sum_m^{N/2} (m | h | m) + \sum_m^{N/2} \sum_n^{N/2} \{ 2(mm | nn) - (mn | nm) \} \quad (56)$$

Man beachte die etwas anderen Vorfaktoren! Die Integrale enthalten hier nur Ortsorbitale, die über Ortskoordinaten integriert werden; die Summen laufen jeweils über die $N/2$ besetzten Orbitale.

Variationelle Optimierung der Orbitale in Gl. 56 führt zum *closed-shell*-Hartree-Fock-Verfahren, s.u.

Andere Festlegungen über die Spins liefern etwas kompliziertere Energieausdrücke für die Fälle *restricted open-shell* und *unrestricted*. Orbitaloptimierung führt analog zum ROHF- bzw. UHF-Verfahren.

Coulomb- und Austauschintegrale

Interpretation der Terme in Gl. 56:

- Einelektronenintegral über *core-Hamiltonian* $\hat{h}(1)$:

$$(m|h|m) = h_{mm} = \int \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \psi_m(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (57)$$

Erwartungswert der kinetischen und Kern-Anziehungsenergie eines Elektrons in Ortsorbital ψ_m .

- Zweielektronenintegrale: *Coulomb-Integral* $J_{mn} := (mm|nn) = \langle mn|mn \rangle$

$$J_{mn} = \iint \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (58)$$

$$= \iint |\psi_m(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (59)$$

klassische Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Ladungswolken $|\psi_m(\mathbf{r}_1)|^2$ und $|\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2$.

Definiere den lokalen *Coulomb-Operator* $\hat{j}_n(1)$ als

$$\hat{j}_n(1)\psi_m(1) = \left\{ \int \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right\} \psi_m(\mathbf{r}_1) \quad (60)$$

mit Erwartungswert

$$\langle \psi_m | \hat{j}_n | \psi_m \rangle = (mm|nn) \quad (61)$$

- Zweielektronenintegrale: *Austausch-Integral* $K_{mn} := (mn|nm) = \langle mn|nm \rangle$

$$K_{mn} = \iint \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (62)$$

$$= \iint \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \hat{\mathcal{P}}_{12} \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (63)$$

aus Antisymmetrisierung und Spin 1/2, *keine* klassische Interpretation.

Definiere den nicht-lokalen *Austausch-Operator* $\hat{k}_n(1)$ als

$$\hat{k}_n(1)\psi_m(1) = \left\{ \int \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right\} \psi_n(\mathbf{r}_1) \quad (64)$$

mit Erwartungswert

$$\langle \psi_m | \hat{k}_n | \psi_m \rangle = (mn|nm) \quad (65)$$

Damit können wir Gl. 56 schreiben als:

$$E_0 = 2 \sum_m^{N/2} h_{mm} + \sum_m^{N/2} \sum_n^{N/2} \{2J_{mn} - K_{mn}\} \quad (66)$$

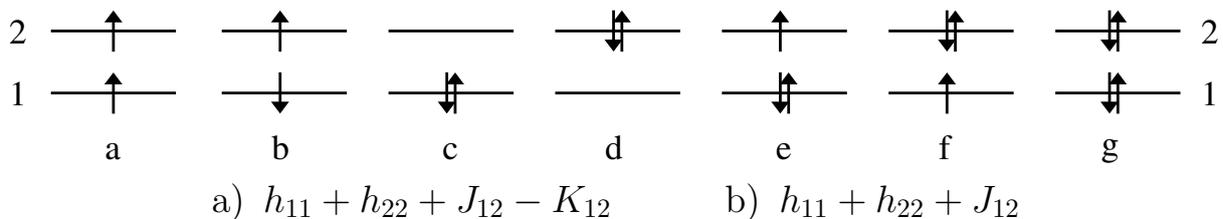
Übersetzung von Orbitalbesetzungsschemata in Energien:

Die Gesamtenergie ist die Summe aus diesen Beiträgen:

- Unabhängig von seinem Spin trägt *jedes* Elektron im Ortsorbital ψ_i einen Term $+h_{ii}$ bei.
- Jedes Elektronenpaar in den Ortsorbitalen ψ_i und ψ_j trägt *unabhängig* von den Spins einen Term $+J_{ij}$ bei.
- Jedes solche Elektronenpaar mit *parallelem* Spin trägt einen Term $-K_{ij}$ *zusätzlich* bei.

Beachte dabei:

- die Reihenfolge der Elektronen ist irrelevant, die Paare (12) und (21) werden also nur als ein Paar gezählt;
- für diese Regeln ist es egal, ob die Ortsorbitale gleich ($i = j$) oder unterschiedlich ($i \neq j$) sind.



Es gibt keine Austausch"kraft"!

Eine einzelne Slaterdeterminante ist *keine* (exakte) Lösung der N -Teilchen-Schrödingergleichung (keine exakte Eigenfunktion von \hat{H}_{el}). \Rightarrow Die von K_{ij} repräsentierte „Austausch-Wechselwirkung“ ist in diesem Sinne kein vollständig korrektes Abbild der physikalischen Wechselwirkung. Korrekt ist der (spinunabhängige!) $1/r_{12}$ -Operator in \hat{H}_{el} und der Spin-1/2-Charakter der Elektronen.

(siehe Appendix: Wann und warum treten Austauschintegrale auf?)

closed-shell-Hartree-Fock-Gleichungen

Minimierung der Energie einer Slaterdeterminante im *closed-shell-restricted*-Fall

$$E_0 = 2 \sum_m^{N/2} (m|h|m) + \sum_m^{N/2} \sum_n^{N/2} \{2(mm|nn) - (mn|nm)\} \quad (67)$$

durch Variation der Ortsorbitale ψ_m liefert mit der Definition des *Fock-Operators*

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_n \{2\hat{j}_n(1) - \hat{k}_n(1)\} \quad (68)$$

nach einigen technischen Tricks (siehe Appendix: Herleitung der HF-Gleichungen) letztlich die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}|\psi_m\rangle = \epsilon_m|\psi_m\rangle \quad (69)$$

Deren Lösungen sind die optimierten Orbitale ψ_m als Eigenfunktionen des Fock-Operators mit den dazugehörigen Eigenenergien als *Orbitalenergien*:

$$\epsilon_m = \langle \psi_m | \hat{f} | \psi_m \rangle \quad (70)$$

Beachte:

- Orbitale sind nur Hilfsgrößen, trotzdem haben die Orbitalenergien eine gewisse "Bedeutung": Koopmans' Theorem (siehe Appendix)
- Orbitale sind nicht eindeutig, sie können beliebig unitär transformiert werden: Lokalisierung
- Gl. 69 sieht aus wie eine einfache Eigenwertgleichung eines linearen Operators, aber \hat{f} hängt über \hat{j} und \hat{k} von seinen eigenen Eigenfunktionen ab und ist daher nicht-linear. \Rightarrow iterative Lösung nötig!
- Gl. 69 ist zwar eine Einteilchengleichung, aber eine effektive: In \hat{f} ist der exakte WW-Term $1/r_{12}$ ersetzt durch mittelwertartige WW mit allen anderen Teilchen via \hat{j} und \hat{k} (s.o.: Coulomb- und Austauschsterme)
- in Gl. 68 müßte eigentlich über $n \neq m$ summiert werden, da $(mm|mm)$ eine unphysikalische *Elektron-Selbstwechselwirkung* darstellt. Per Definition gilt jedoch

$$\left[\hat{j}_m - \hat{k}_m \right] \psi_m = 0 \quad (71)$$

so daß dieser Term schadlos in der Summe erscheinen kann. Dieses hier lediglich technische Detail ist ein echtes Problem in der Dichtefunktionaltheorie: Nur *exakter Austausch* hebt die Elektron-Selbstwechselwirkung exakt auf.

Der Hartree-Fock-Hamiltonoperator

Im HF-Verfahren haben wir $\hat{H}_{el}\Psi = \mathcal{E}\Psi$ nicht exakt gelöst:

- \hat{H}_{el} ist exakt, aber
- Ψ ist approximativ, da eine einzelne Slaterdeterminante.

Andere, aber äquivalente Sicht der Dinge:

- Ψ ist eine Slaterdeterminante und daher *exakte* Eigenfunktion
- eines *approximativen* Gesamt-Hamiltonoperators \hat{H}_0 , der eine Summe von Einteilchenoperatoren sein muß.

Dieser approximative Operator ist der Hartree-Fock-Operator:

$$\hat{H}_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \hat{f}(i) \quad (72)$$

und es gilt exakt:

$$\hat{H}_0\Psi = E^{(0)}\Psi \quad \text{mit} \quad E^{(0)} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i \quad (73)$$

Diese Energie nullter Ordnung ist also die Summe der Orbitalenergien, sie ist aber *nicht* identisch zur im Hartree-Fock-Verfahren ermittelten (ebenfalls approximativen) Gesamtenergie E : Nach den Slater-Condon-Regeln gilt:

$$E = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\} \quad (74)$$

Die Orbitalenergie ϵ_i ergibt sich jedoch als Erwartungswert des Fock-Operators für das Orbital ψ_i , und damit gilt:

$$E^{(0)} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ h_{ii} + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right\} = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + 2 \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\} \quad (75)$$

Wir haben also:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = E^{(0)} - \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \{2J_{ij} - K_{ij}\} \quad (76)$$

Diese Energie $E^{(1)}$ erster Ordnung korrigiert formal die Doppelzählung der Elektron-Elektron-WW in $E^{(0)}$.

Störungstheorien (s.u.) ermitteln $E^{(2)}$ und weitere additive Korrekturen höherer Ordnung, mit Hoffnung auf Konvergenz dieser Reihe zur exakten Energie \mathcal{E} .

Die LCAO-Näherung

Die (Molekül-)Orbitale ψ_i werden in Basisfunktionen entwickelt:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} |\phi_\nu\rangle \quad (77)$$

Die Basisfunktionen sind typischerweise nicht orthogonal:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \neq \delta_{\mu\nu} \quad (78)$$

Einsetzen der Basisentwicklung in Gl. 69 liefert:

$$\hat{f} \sum_{\nu} C_{\nu i} |\phi_\nu\rangle = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} |\phi_\nu\rangle \quad (79)$$

Nach Multiplikation von links mit $\langle \phi_\mu |$ ergibt sich:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \langle \phi_\mu | \hat{f} | \phi_\nu \rangle = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (80)$$

was zu folgender Matrix-Gleichung äquivalent ist:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (81)$$

Die Matrix ϵ ist eine Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Die Fock-Matrix \mathbf{F} ist gemäß Definition des Fock-Operators:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k \{2(\mu\nu|kk) - (\mu k|k\nu)\} \quad (82)$$

Durch erneutes Einsetzen der Basisentwicklung für ψ_k erhalten wir einen Ausdruck für die Fock-Matrix in der AO-Basis:

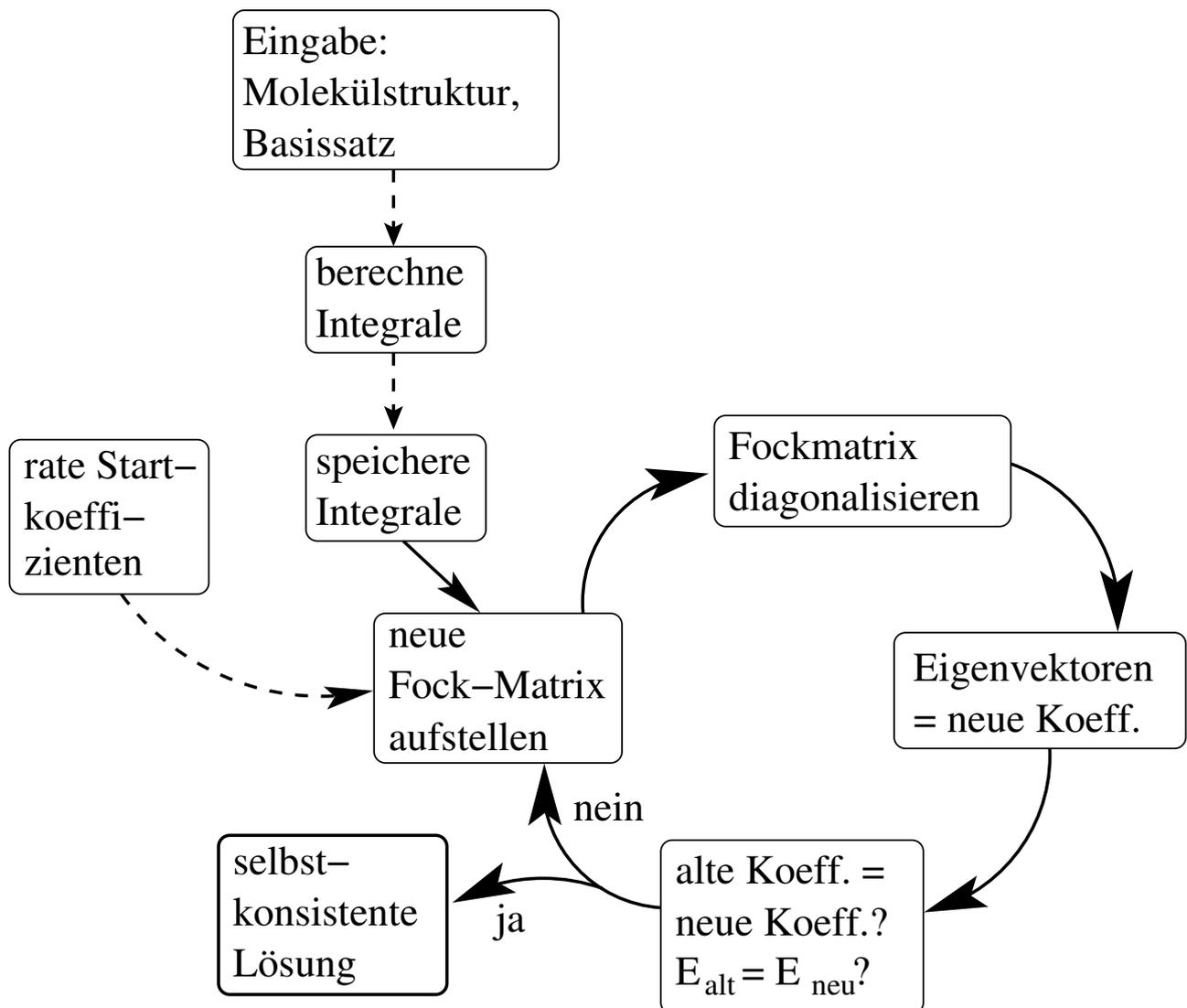
$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k \sum_{\rho\sigma} C_{\rho k} C_{\sigma k} \{2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)\} \quad (83)$$

$$= h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left\{ (\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu) \right\} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (84)$$

Dabei haben wir die *Dichtematrix* \mathbf{D} definiert:

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} C_{\mu k} C_{\nu k} \quad (85)$$

die mit der (Ein-)Elektronendichte in Zusammenhang steht und bei der Berechnung von Moleküleigenschaften verwendet werden kann.

Erinnerung: Ablauf einer LCAO-HF-SCF-Rechnung:

typische hardware-Anforderungen:

- bei *jedem* Zyklus muß die Fockmatrix aus Koeffizienten und Integralen neu aufgebaut werden:
 - riesiges Integralfile wird 1-mal geschrieben und n -mal gelesen;
 - nach der Rechnung ist das Integralfile (fast) wertlos.
 ⇒ schneller (lokaler!), großer, temporärer Plattenplatz.
- Permanentspeicherplatzbedarf fast Null.
- Parallelisierbarkeit begrenzt ⇒ wenige Prozessoren/-kerne.
- viele Integrale und Matrixdiagonalisierung im Speicher ⇒ großer Hauptspeicher.

complete-basis-set-(CBS)-Extrapolation

Nach theoretischen Indizien gilt für die Energie im Basissatz-Limit:

$$E_{lim} = E_X + aX^{-3} \quad (86)$$

wobei X die Kardinalzahl der cc-pVXZ-Basen ist, E_X die entsprechende Energie und a eine (unbekannte) Proportionalitätskonstante.

⇒ mit lediglich zwei Rechnungen für verschiedene Werte von X kann man zum Basissatzlimit extrapolieren:

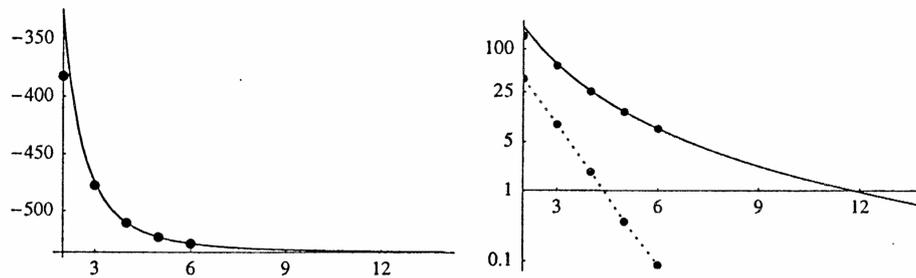
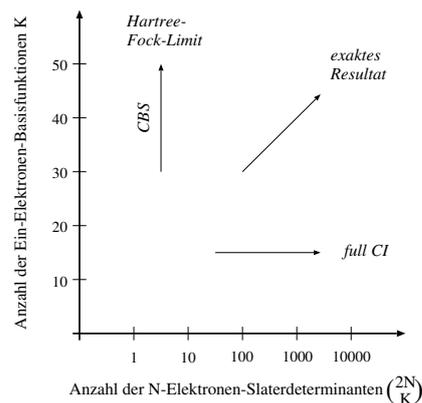


Fig. 8.19. The convergence of the MP2 correlation energy (full line) and the Hartree-Fock energy (dotted line) in mE_h for N_2 calculated using the cc-pCVXZ basis sets. On the left, we have plotted the correlation energies superimposed on a fit of the form (8.4.3) with the horizontal axis representing the asymptotic limit of $-537 mE_h$. On the right, we have plotted the errors in the correlation energy superimposed on the fitted form (8.4.3) (full line) as well as the errors in the Hartree-Fock energy (dotted line) on a logarithmic scale.

- Hartree-Fock konvergiert deutlich schneller als Korrelationsmethoden
- cc-pVDZ-Rechnungen liegen oft etwas neben der Extrapolationskurve
- andere Extrapolationsvorschriften werden diskutiert
- andere Korrekturen werden bei hohem X ähnlich wichtig:
 - core-Valenz-Korrelation bei $X > 5$
 - relativistische Effekte für Atome der 1. Periode bei $X > 6$
 - nicht-Born-Oppenheimer-Effekte bei $X > 7$.
- CBS-Extrapolation bringt nicht mehr Korrelation:



basis set superposition error (BSSE)

Es sei \mathcal{A} die Basis an „Monomer“ A , \mathcal{B} die Basis an Monomer B , $\mathcal{AB}(R)$ die Vereinigung dieser beiden Basissätze bei einem Abstand R der Monomere und $E(X|\mathcal{X})$ die Energie des Systems X berechnet in der Basis \mathcal{X} .

Korrekte Berechnung der Dissoziationsenergie eines „Dimers“ AB in die Monomere A und B in einer *vollständigen* Basis \mathcal{C} :

$$-D = E(AB|\mathcal{C}) - E(A|\mathcal{C}) - E(B|\mathcal{C}) \quad (87)$$

Mit unvollständigen Basissätzen berechnen wir tatsächlich:

$$-\tilde{D} = E(AB|\mathcal{AB}(R = R_e)) - E(A|\mathcal{A}) - E(B|\mathcal{B}) \quad (88)$$

Dabei kann Monomer A bei der Berechnung von $E(AB|\mathcal{AB}(R = R_e))$ an den Basisfunktionen in \mathcal{B} partizipieren, bei der Berechnung von $E(A|\mathcal{A})$ jedoch nicht; analog für Monomer B . Dies ist der *Basissatzüberlagerungsfehler (BSSE)*. Er ist von derselben Größenordnung wie die Dissoziationsenergie von van-der-Waals-Komplexen und wirkt sich bei Korrelationsrechnungen stärker aus als bei HF- und DFT-Rechnungen. Mögliche Abhilfen:

- *counterpoise-Korrektur (CPC)* von Boys und Bernardi: Man definiert

$$CPC_A = E(A|\mathcal{A}) - E(A|\mathcal{AB}(R = R_e)) \quad (89)$$

$$CPC_B = E(B|\mathcal{B}) - E(B|\mathcal{AB}(R = R_e)) \quad (90)$$

wobei $E(A|\mathcal{AB}(R = R_e))$ genauso berechnet wie $E(AB|\mathcal{AB}(R = R_e))$, nur daß die Elektronen und Kernladungen von B fehlen; die Basis \mathcal{A} wird dabei um die *ghost basis* \mathcal{B} erweitert, ohne daß das Monomer B selbst vorhanden ist. Die CPC-korrigierte Dissoziationsenergie ist dann:

$$\begin{aligned} -D_{CPC} &= -\tilde{D} + CPC_A + CPC_B \quad (91) \\ &= E(AB|\mathcal{AB}(R = R_e)) - E(A|\mathcal{AB}(R = R_e)) - E(B|\mathcal{AB}(R = R_e)) \end{aligned}$$

Das ist konzeptuell einfach aber nicht ganz unumstritten:

- CPC = BSSE gilt nicht streng,
- nicht trivial: echten Monomer-WW \leftrightarrow Basissatzartefakten
- CPC ist bei der Berechnung von Potentialflächen aufwendig, weil Dimer-Basis $\mathcal{AB}(R)$ von R abhängt \Rightarrow Monomer-Korrekturrechnungen müssen für jedes R erneut durchgeführt werden.
- Verwendung größerer Basissätze
- Verwendung von Methoden, die BSSE per Konstruktion vermeiden oder vermindern: z.B. lokale Korrelationsmethoden oder SAPT (symmetry-adapted perturbation theory)

Analytische 1. Ableitung der closed-shell-HF-Energie

Die closed-shell-HF-Gesamtenergie Gl. 56 mit der Abkürzung

$$(\mu\nu||\rho\sigma) = (\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu) \quad (92)$$

lautet in LCAO-Entwicklung:

$$E = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} (\mu\nu||\rho\sigma) + V_{NN} \quad (93)$$

Traditionell wird dabei die Kern-Kern-Abstoßung

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (94)$$

mitgenommen, weil dieser Term sehr einfach ist.

Wenn wir Gl. 93 nach X_A ableiten, erhalten wir unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die SCF-Koeffizienten und damit auch die Dichtematrix $D_{\mu\nu}$ mit der Geometrie ebenfalls ändern, den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial X_A} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \frac{\partial (\mu\nu||\rho\sigma)}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial X_A} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial X_A} D_{\rho\sigma} (\mu\nu||\rho\sigma) \end{aligned} \quad (95)$$

Die letzten beiden Terme dieser Gleichung können wie folgt umgeformt werden:

$$= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i^{\text{occ}} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} h_{\mu\nu} C_{\nu i} + 4 \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_i^{\text{occ}} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} D_{\rho\sigma} (\mu\nu||\rho\sigma) C_{\nu i} \quad (96)$$

$$= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i^{\text{occ}} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} \left[h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} (\mu\nu||\rho\sigma) \right] C_{\nu i} \quad (97)$$

$$= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i^{\text{occ}} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} F_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (98)$$

$$= 4 \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (99)$$

Die Orthonormalitätsbedingung $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ der MO's ψ_i und ψ_j lautet mit Hilfe der LCAO-Basisentwicklung und der Überlappungsmatrix

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} |\phi_\nu\rangle \quad \text{und} \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (100)$$

in AOs wie folgt:

$$\mathbf{CSC}^\dagger = \mathbf{1} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} S_{\mu\nu} C_{\nu j} = \delta_{ij} \quad (101)$$

Ableitung dieser Beziehung nach X_A liefert:

$$2 \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} S_{\mu\nu} C_{\nu i} = - \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A} \quad (102)$$

Mit der Definition einer modifizierten Dichtematrix

$$Q_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (103)$$

wird daher aus Gl. 95 schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial X_A} = & \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \frac{\partial(\mu\nu||\rho\sigma)}{\partial X_A} \\ & - \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A} \end{aligned} \quad (104)$$

Dieser Ausdruck enthält keine Ableitungen $\partial C_{\mu i}/\partial X_A$ der MO-Entwicklungskoeffizienten, obwohl wir für die Ableitung der Energie eigentlich allgemein hätten schreiben müssen

$$\frac{\partial E}{\partial X_A} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial X_A} + \sum_{\mu k} \frac{\partial E}{\partial C_{\mu k}} \frac{\partial C_{\mu k}}{\partial X_A} \quad (105)$$

Die Lösung der HF-Gleichungen (die wir verwendet haben), entspricht jedoch gerade der Bedingung $\partial E/\partial C_{\mu k} = 0$. Zur analytischen Ermittlung von höheren Ableitungen muß man diese Terme aber berechnen (mit Hilfe der *coupled perturbed HF-Gleichungen (CPHF)*).

Die verbleibenden Ableitungen von 1- und 2-Elektronenintegralen sind mit GTOs nicht schwierig: Die Ableitung eines kartesischen GTOs ist die Summe zweier kartesischer GTOs mit erhöhter und erniedrigter Rotationsquantenzahl

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X_A} (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n e^{-\alpha_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} = \\ \{-l(x - X_A)^{l-1} + 2\alpha_\mu(x - X_A)^{l+1}\} (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n e^{-\alpha_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} \end{aligned} \quad (106)$$

und ist mit den ohnehin vorhandenen Integralberechnungsroutinen kein grundsätzliches Problem. Daher ist die Gradientenberechnung nach Gl. 104 sehr einfach und i.Vgl. zum numerischen Gradienten (viele zusätzliche SCF-Zyklen!) hocheffizient.

Normalkoordinatenanalyse

In einer hinreichend kleinen Umgebung des Punktes \mathbf{x} kann die potentielle Energie V in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)^\dagger (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^\dagger \left(\frac{d^2V}{d\mathbf{x}^2}\right) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots \quad (107)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann $V(\mathbf{x}_0)$ immer Null gewählt werden. Wenn \mathbf{x}_0 ein stationärer Punkt ist, entfällt der Term 1. Ordnung. Dort gilt dann näherungsweise(!):

$$V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\Delta\mathbf{x}^\dagger \mathbf{F}\Delta\mathbf{x} \quad (108)$$

Dabei ist \mathbf{F} identisch zu der oben mit \mathbf{H} bezeichneten Hesseschen Matrix der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome. In diesen Koordinaten lautet die Schrödingergleichung für das Molekül aus N Atomen:

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{x}^\dagger \mathbf{F}\Delta\mathbf{x} \right\} \Psi = E\Psi \quad (109)$$

Aus formalen Gründen transformiert man nun auf (verallgemeinerte) massengewichtete Auslenkungskoordinaten:

$$y_i = \sqrt{M_i} \Delta\mathbf{x}_i \quad , \quad \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{M_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (110)$$

was man mit Hilfe der Matrizen \mathbf{G} oder \mathbf{M} ausdrücken kann:

$$\mathbf{F}\mathbf{G} = \tilde{\mathbf{F}} = (\mathbf{M}^{-1/2})^\dagger \mathbf{F}\mathbf{M}^{-1/2} \quad (111)$$

Offensichtlich ist $G_{ij} = 1/\sqrt{M_i M_j}$. Damit wird aus Gl. 109:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2}\mathbf{y}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}\mathbf{y} \right\} \Psi = E\Psi \quad (112)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{y}}^\dagger \dot{\mathbf{y}} + \frac{1}{2}\mathbf{y}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}\mathbf{y} \right\} \Psi = E\Psi \quad (113)$$

Da der Operator der potentiellen Energie hermitesch ist, kann man eine unitäre Transformation \mathbf{U} angeben, die ihn zur Diagonalmatrix \mathbf{f} diagonalisiert:

$$\mathbf{U}\tilde{\mathbf{F}}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{f} \quad (114)$$

Diese Transformation überführt die Koordinaten \mathbf{y} in die Normalkoordinaten \mathbf{q} :

$$\mathbf{y} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{q} \quad , \quad \mathbf{y}^\dagger = \mathbf{q}^\dagger \mathbf{U} \quad , \quad \mathbf{q} = \mathbf{U}\mathbf{y} \quad (115)$$

Damit wird der Term der potentiellen Energie in Gl. 113 diagonal:

$$\frac{1}{2}\mathbf{y}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}\mathbf{y} = \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{U}\tilde{\mathbf{F}}\mathbf{U}^\dagger \mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}\mathbf{q} \quad (116)$$

Der Term der kinetischen Energie bleibt diagonal:

$$-\frac{1}{2}\dot{\mathbf{y}}^\dagger \dot{\mathbf{y}} = -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger \dot{\mathbf{q}} = -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}} \quad (117)$$

Mithin wird aus Gl. 113:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}\mathbf{q} \right\} \Psi = E\Psi \quad (118)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} f_i q_i^2 \right\} \Psi = E\Psi \quad (119)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \hat{h}(i) \Psi = E\Psi \quad (120)$$

Der Gesamt-Hamiltonoperator des Systems ist also eine Summe aus 1-„Teilchen“-Operatoren $\hat{h}(i)$. Deshalb muß die Gesamtwellenfunktion Ψ ein Produkt aus 1-„Teilchen“-Funktionen ψ sein:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \cdots \psi_{3N}(q_{3N}) \quad (121)$$

Dieses nicht-antisymmetrisierte Hartree-Produkt ist hier eine akzeptable Wellenfunktion, da es sich bei den „Teilchen“ um „Schwingungs-Teilchen“ (*Phononen*) handelt, die keine Fermionen, sondern Bosonen sind.

Jeder der 1-Phononen-Operatoren $\hat{h}(i)$ hat die Form eines harmonischen Oszillators (was angesichts der quadratischen Approximation Gl. 108 wenig verwundert). Aus den Eigenwerten f_i kann man die Schwingungsfrequenzen dieser harmonischen Oszillatoren gewinnen:

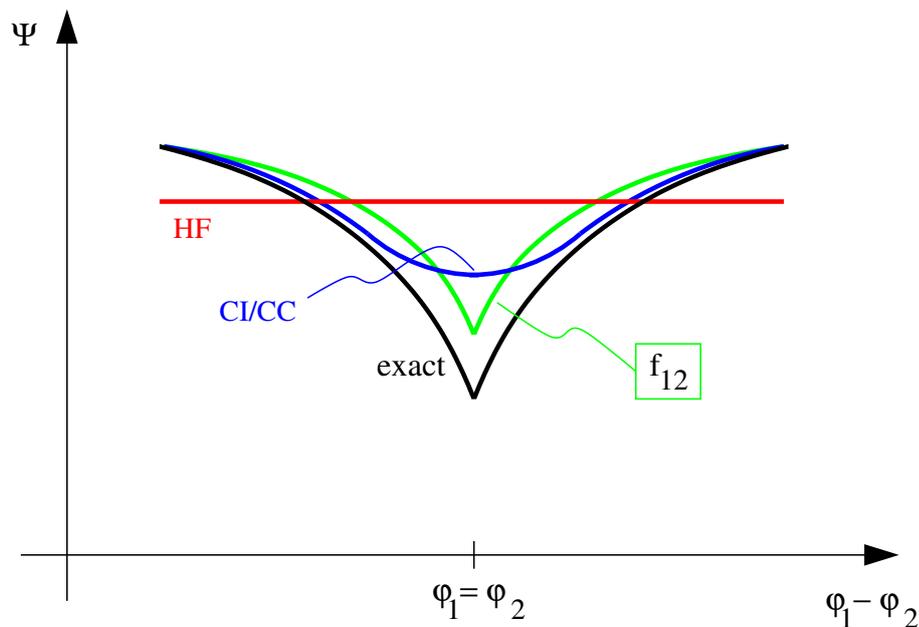
$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f_i} \quad (122)$$

f12-Verfahren in der Elektronenkorrelation

Grundidee: nicht nur Funktionen von einzelnen Elektronenkoordinaten \mathbf{r}_i in den Basisfunktionen, sondern auch Funktionen des Abstands zwischen zwei Elektronen $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$

- historisch alt: Variationsrechnung von Hylleraas (1928-1930) mit solchen Funktionen liefert Fehler von nur 0.01 eV für He-Atom-Grundzustand
- Hauptproblem: durch r_{12} -Terme (oder $f_{12} = f(r_{12})$ -Terme) kompliziertere Integrale \Rightarrow praktikabel erst durch jüngere Entwicklungen
- Hauptstärke: qualitativ richtige Beschreibung des 2e-cusps.
(siehe Appendix: cusp conditions)

grobe Skizze der He-Atom-Wellenfunktion in Polarkoordinaten, als Funktion der Differenz der Winkel ϕ_1, ϕ_2 der beiden Elektronen (bei festem, gleichem Kernabstand):



HF: konstant(!) wegen Mittelung über Elektron2

CI/CC in konventioneller Form (ohne f_{12}): 2e-cusp wird nur schlecht genähert, trotz Addition sehr vieler Slaterdeterminanten

f12: bereits einfache f_{12} -Term(e) liefern bessere Näherung an 2e-cusp; CI- bzw. CC-Entwicklung muß nur noch die verbleibende Differenz darstellen.

- bei CC-f12-Rechnungen in cc-pVXZ-Basisätzen gewinnt man ca. 1–2 Kardinalzahlwerte X , also Resultate von konventioneller cc-pVQZ-Qualität bei tatsächlichem Einsatz lediglich einer cc-pVDZ- oder cc-pVTZ-Basis.

Erinnerung: full configuration interaction (FCI)

Die HF-Grundzustandswellenfunktion sei

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_i\psi_j\cdots\psi_N\rangle \quad (123)$$

Besetzte Spinorbitale haben also die Indices i, j, k, ℓ, \dots , virtuelle Orbitale erhalten die Indices a, b, c, \dots .

Dann ist eine einfach substituierte Determinante (*einfach angeregte Konfiguration, single*)

$$|\Phi_i^a\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_a\psi_j\cdots\psi_N\rangle \quad (124)$$

Analog gibt es zweifach substituierte Determinanten (*doubles*), usw.:

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_a\psi_b\cdots\psi_N\rangle \quad (125)$$

Die exakte Wellenfunktion kann dann geschrieben werden als:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (126)$$

Variationelle Optimierung der linearen Entwicklungskoeffizienten $c_i^a, c_{ij}^{ab}, \dots$ liefert ein Matrix-Eigenwertproblem. Lösungen: CI-Vektoren und Energien (Grundzustand, angeregte Zustände).

Diese Darstellung ist

- exakt, wenn die AO-Basis vollständig ist.
- bei unvollständiger AO-Basis exakt im Unterraum, der von dieser Basis aufgespannt wird; Eigenwerte sind obere Schranken zu den exakten Energien des Grundzustands und der angeregten Zustände.

Brillouins Theorem

Nach den Slater-Condon-Regeln gilt:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = \langle i | h | a \rangle + \sum_j \langle ij || aj \rangle \quad (127)$$

Das ist nichts anderes als ein Außerdiagonalelement der Fock-Matrix:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = \langle i | h | a \rangle + \sum_j \langle ij || aj \rangle = \langle i | f | a \rangle \quad (128)$$

Zur Berechnung von Φ_0 wurde das HF-Problem gelöst, was äquivalent ist zu einer Transformation in einen Satz von Orbitalen, in dem gilt:

$$\langle i | f | a \rangle = 0 \quad , \quad i \neq a \quad (129)$$

⇒ Einfach angeregte Determinanten (singles) wechselwirken nicht direkt mit dem HF-Grundzustand:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0 \quad (130)$$

Struktur der FCI-Matrix

In einer vereinfachten Schreibweise der FCI-Entwicklung

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots \quad (131)$$

hat die symmetrische FCI-Matrix mit Brillouins Theorem und den Slater-Condon-Regeln ($\langle S | H | Q \rangle = 0$, usw.) diese Form:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle & \dots \\ & & & \langle T | H | T \rangle & \langle T | H | Q \rangle & \dots \\ & & & & \langle Q | H | Q \rangle & \dots \\ & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (132)$$

Wegen den Slater-Condon-Regeln sind auch die hier von Null verschiedenen Blöcke nur dünn besetzt: z.B. ist ein Matrixelement

$$\langle D | H | Q \rangle \equiv \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{klmn}^{cdef} \rangle \quad (133)$$

nur dann verschieden von Null, wenn

$$i, j \in \{k, l, m, n\} \quad \wedge \quad a, b \in \{c, d, e, f\} \quad (134)$$

und das trifft bei den allermeisten D- und Q-Determinanten nicht zu.

FCI von H₂ in Minimalbasis

H₂ in der Minimalbasis aus zwei 1s-STOs ϕ_1 und ϕ_2 hat die beiden MOs

$$\psi_1 \sim (\phi_1 + \phi_2) \quad , \quad \psi_2 \sim (\phi_1 - \phi_2) \quad (135)$$

Damit lautet der in dieser Basis „exakte“ FCI-Ansatz:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + c_1^2|2\bar{1}\rangle + c_1^{\bar{2}}|1\bar{2}\rangle + c_1^2|12\rangle + c_1^{\bar{2}}|\bar{2}\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle \quad (136)$$

Der exakte Grundzustand ist ein Singulett \Rightarrow nur Singulett in der Entwicklung nötig: $|\Phi_0\rangle$ und $|2\bar{2}\rangle$. Linearkombinationen der verbleibenden Determinanten liefern drei Triplets und ein weiteres Singulett:

$$|^1\Phi_1^2\rangle = 2^{-1/2} (|1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle) = 2^{-1/2} (|1\bar{2}\rangle - |\bar{1}2\rangle) = 2^{-1/2}(\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1)(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (137)$$

Der Ortsanteil davon enthält ψ_1 mit räumlich gerader Symmetrie und das ungerade $\psi_2 \Rightarrow$ insgesamt ungerade \Rightarrow Matrixelemente mit der geraden Funktion Φ_0 sind Null.

\Rightarrow der FCI-Ansatz für den elektronischen Grundzustand lautet tatsächlich:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle = |\Phi_0\rangle + c|2\bar{2}\rangle \quad (138)$$

Die FCI-Grundzustandsenergie ist also der kleinste Eigenwert von

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle & \langle\Phi_0|H|2\bar{2}\rangle \\ \langle 2\bar{2}|H|\Phi_0\rangle & \langle 2\bar{2}|H|2\bar{2}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = \mathcal{E} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} \quad (139)$$

Mit $\mathcal{E} - E_0 = E_{corr}$ ($E_0 =$ HF-Energie) und nach Subtraktion von

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} \quad (140)$$

von beiden Seiten erhalten wir die Form

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} , \quad (141)$$

wobei wir die Integrale ausgewertet haben:

$$\langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle = E_0 = 2h_{11} + J_{11} \quad (142)$$

$$\langle\Phi_0|H|2\bar{2}\rangle = \langle 2\bar{2}|H|\Phi_0\rangle = K_{12} \quad (143)$$

$$\langle 2\bar{2}|H - E_0|2\bar{2}\rangle = 2\Delta = 2h_{22} + J_{22} - E_0 = 2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11}) \quad (144)$$

Aus Gl. 141 erhalten wir sofort $cK_{12} = E_{corr}$ sowie $c = K_{12}/(E_{corr} - 2\Delta)$ und daraus den unteren Eigenwert:

$$E_{corr} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} \quad (145)$$

Im Rahmen der gegebenen Basis lautet die exakte Energie von H_2 also:

$$\mathcal{E} = E_0 + E_{corr} = 2h_{11} + J_{11} + \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} \quad (146)$$

Bei $R \rightarrow \infty$ wird der Unterschied zwischen ϕ_1 und ϕ_2 irrelevant; daher gilt:

$$J_{11} = K_{12} \quad , \quad \Delta = 0 \quad , \quad h_{11} = h_{22} = E(H) \quad (147)$$

\Rightarrow bei FCI kompensiert die Korrelationsenergie den Term J_{11} und wir erhalten das richtige Dissoziationslimit:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \mathcal{E} = 2E(H) \quad (148)$$

Bei der HF-Lösung bleibt J_{11} unkompensiert \Rightarrow falsches Limit (ionische Anteile).

Alternative Sicht auf FCI

In sog. intermediär normierter Form lautet die FCI-Entwicklung:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (149)$$

Wegen

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1 + \sum_{ia} (c_i^a)^2 + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} (c_{ij}^{ab})^2 + \dots \quad (150)$$

ist dieses Ψ nicht im üblichen Sinn normiert. Stattdessen gilt jedoch:

$$\langle\Phi_0|\Psi\rangle = 1 \quad (151)$$

Die Korrelationsenergie E_{corr} sei die Differenz zwischen der exakten Energie \mathcal{E} und der HF-Energie E (im Limit einer vollständigen Basis):

$$E_{corr} = \mathcal{E} - E \quad (152)$$

Multiplikation der Gleichung

$$(H - E)|\Psi\rangle = E_{corr}|\Psi\rangle \quad (153)$$

von links mit $\langle\Phi_0|$ ergibt unter Ausnutzung von Gl. 151:

$$\langle\Phi_0|H - E|\Psi\rangle = E_{corr}\langle\Phi_0|\Psi\rangle = E_{corr} \quad (154)$$

Einsetzen der Entwicklung Gl. 149 liefert mit Brillouins Theorem und den Slater-Condon-Regeln

$$E_{corr} = \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} \langle\Phi_0|H|\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (155)$$

\Rightarrow scheinbar wird die Korrelationsenergie nur von den doubles bestimmt!

Multiplikation von Gl. 153 von links mit $\langle\Phi_i^a|$ liefert jedoch analog:

$$E_{corr}c_i^a = \sum_{jb} c_j^b \langle\Phi_i^a|H - E|\Phi_j^b\rangle + \sum_{\substack{j<k \\ b<c}} c_{jk}^{bc} \langle\Phi_i^a|H|\Phi_{jk}^{bc}\rangle + \sum_{\substack{j<k \\ b<c}} c_{ijk}^{abc} \langle\Phi_i^a|H|\Phi_{ijk}^{abc}\rangle \quad (156)$$

\Rightarrow Die doubles-Koeffizienten werden also durch die Koeffizienten der singles und triples beeinflusst \Rightarrow indirekter Einfluß anderer Anregungsgrade auf die Korrelationsenergie.

Multiplikation von Gl. 153 mit $\langle\Phi_{ij}^{ab}|$, $\langle\Phi_{ijk}^{abc}|$ usw. erzeugt eine Hierarchie von gekoppelten Gleichungen, die simultan gelöst werden müssen. Ihre Struktur ist identisch mit der FCI-Matrixstruktur.

coupled-cluster-Verfahren (CC): 1.Sichtweise

Ohne ungerade Anregungen lautet die FCI-Wellenfunktion:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i<j<k<l \\ a<b<c<d}} c_{ijkl}^{abcd} |\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle + \dots \quad (157)$$

Wie oben liefert Einsetzen dieser Entwicklung in den Ausdruck

$$(\hat{H} - E)|\Psi\rangle = E_{corr}|\Psi\rangle \quad (158)$$

und Multiplikation mit $\langle\Phi_0|$, $\langle\Phi_{ij}^{ab}|$, $\langle\Phi_{ijkl}^{abcd}|$, usw., die Hierarchie der gekoppelten CI-Gleichungen:

$$\begin{aligned} E_{corr} &= \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} c_{kl}^{cd} \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle \quad (159) \\ E_{corr}c_{ij}^{ab} &= \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} c_{kl}^{cd} \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E|\Phi_{kl}^{cd}\rangle + \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} c_{ijkl}^{abcd} \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|\Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle \\ &\vdots \end{aligned}$$

Ohne Abbruch der Hierarchie ist das FCI. Mit Abbruch durch $c_{ijkl}^{abcd} = 0$ erhält man CID. Andere Art des Abbruchs: Approximation der Vierfach-Koeffizienten durch Produkte aus Zweifach-Koeffizienten:

$$c_{ijkl}^{abcd} \approx c_{ij}^{ab} c_{kl}^{cd} + \{c_{ij}^{ab} * c_{kl}^{cd}\} \quad (161)$$

Man erhält schließlich die CCD-Gleichung:

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} c_{kl}^{cd} \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H} - E|\Phi_{kl}^{cd}\rangle + \sum_{\substack{k<l \\ c<d}} \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle \{c_{ij}^{ab} * c_{kl}^{cd}\} = 0 \quad (162)$$

Mit Berücksichtigung der singles hätten wir hier CCSD erhalten.

coupled-cluster-Verfahren (CC): 2.Sichtweise

formale Definition eines “Anregungsoperators”: $\hat{T}_n\Phi_0$ erzeugt aus der HF-Determinante Φ_0 eine (alle) n -fach angeregte(n) Determinante(n).

Dann erhalten wir z.B. typische CISD-Konstruktionen durch

$$(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Phi_0 = \hat{T}_1\Phi_0 + \hat{T}_2\Phi_0 \quad (163)$$

was offensichtlich lediglich singles und doubles enthält.

Bei CCSD verwenden wir dagegen $\exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)$ und definieren wir die Bedeutung von “e-hoch-Operator” durch eine formale Erweiterung der Taylorreihe

$$e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \frac{1}{3!}\hat{A}^3 + \dots \quad (164)$$

erhalten wir diesen Ausdruck

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \frac{1}{3!}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^3 + \dots \quad (165)$$

$$= 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \hat{T}_1\hat{T}_2) + (\frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1^2\hat{T}_2) + \dots \quad (166)$$

der offensichtlich beliebig hohe Anregungstypen enthält, allerdings zusammengesetzt nur aus Kombinationen von \hat{T}_1 und \hat{T}_2 . In diesem Sinne bedeutet “SD” in CCSD (auf subtile aber wichtige) Weise etwas anderes als in CISD. Man kann zeigen, daß Gl. 166 genau die zur Größenkonsistenz führenden Terme enthält.

Abstrakte Vielteilchen-Störungstheorie (MBPT)

Die Wellenfunktionen und Energien für ein ungestörtes Problem seien bekannt:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (167)$$

nicht jedoch für ein durch einen linearen Störterm erweiterten Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} \quad (168)$$

Wir zerlegen die (noch unbekannt) exakte Energie und Wellenfunktion formal gemäß

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (169)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad (170)$$

Einsetzen der Entwicklungen Gln. 168, 169, 170 in die Schrödingergleichung ergibt nach Zusammenfassung der Terme gleicher Ordnung in λ die Hierarchie der Störgleichungen:

$$0 = \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(0)}\rangle \quad (171)$$

$$0 = \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(1)}\rangle + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right) |\Psi^{(0)}\rangle \quad (172)$$

$$0 = \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(2)}\rangle + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right) |\Psi^{(1)}\rangle - E^{(2)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (173)$$

$$0 = \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(3)}\rangle + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right) |\Psi^{(2)}\rangle - E^{(2)}|\Psi^{(1)}\rangle - E^{(3)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (174)$$

⋮

$$0 = \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(n)}\rangle + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right) |\Psi^{(n-1)}\rangle - \sum_{m=2}^n E^{(m)}|\Psi^{(m-n)}\rangle \quad (175)$$

Operation mit $\langle\Psi^{(0)}|$ von links auf diese Gleichungen liefert unter Beachtung von $\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) |\Psi^{(0)}\rangle = 0 = \langle\Psi^{(0)}| \left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right)$ bei intermediärer Normierung:

$$E^{(0)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (176)$$

$$E^{(1)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (177)$$

$$E^{(2)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\Psi^{(1)}\rangle \quad (178)$$

$$E^{(3)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\Psi^{(2)}\rangle \quad (179)$$

⋮

$$E^{(n)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\Psi^{(n-1)}\rangle \quad (180)$$

Mit einigen Manipulationen kann man jedoch zeigen:

$$E^{(2n+1)} = \langle\Psi^{(n)}|\hat{H}^{(1)}|\Psi^{(n)}\rangle - \sum_{k,\ell=1}^n E^{(2n+1-k-\ell)}\langle\Psi^{(k)}|\Psi^{(\ell)}\rangle \quad (181)$$

Zur Bestimmung von $E^{(2n+1)}$ genügt also die Wellenfunktion $\Psi^{(n)}$.

Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2)

Bei der Møller-Plesset-Störungstheorie wählt man als $\hat{H}^{(0)}$ die Summe der Einteilchen-Fockoperatoren

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{f}(i) = \sum_i \left(\hat{h}(i) + \hat{g}(i) \right) \quad (182)$$

also lautet der Störoperator:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{g}(i), \quad (183)$$

Dadurch ist

- die Störung nicht wirklich „klein“, aber
- dies ist die einzige größenkonsistente/-extensive Wahl, und
- die ungestörten Funktionen Φ_I sind exakt(!) bekannt: die HF-Determinante $\Phi_0 = \Psi^{(0)}$, deren Einfachanregungen Φ_i^a , Zweifachanregungen Φ_{ij}^{ab} , usw.

Diese Φ_I bilden eine vollständige Basis \Rightarrow die Störfunktionen können in diese Basis entwickelt werden:

$$\Psi^{(1)} = \sum_I c_I^{(1)} \Phi_I \quad (184)$$

$$\Psi^{(2)} = \sum_I c_I^{(2)} \Phi_I \quad (185)$$

Der Energieerwartungswert der Wellenfunktion nullter Ordnung (mit $\lambda = 1$) ergibt sich aus den Gln. 176 und 177; es ist die Hartree-Fock-Energie E_0 :

$$\langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} + E^{(1)} = E_0 \quad (186)$$

Die Koeffizienten der Wellenfunktion erster Ordnung erhält man durch Projektion von Gl. 172 von links mit Φ_I ($\neq \Phi_0 = \Psi^{(0)}$):

$$0 = \sum_J \langle \Phi_I | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_J \rangle c_J^{(1)} + \langle \Phi_I | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (187)$$

$$= \sum_J \langle \Phi_I | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_J \rangle c_J^{(1)} + \langle \Phi_I | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle \quad (188)$$

Da die Φ_I Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ sind und da verschiedene Slaterdeterminanten orthogonal zueinander sind, folgt sofort:

$$\sum_J \langle \Phi_I | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_J \rangle c_J^{(1)} = \sum_J \left(\langle \Phi_I | \underbrace{\hat{H}^{(0)} | \Phi_J \rangle}_{E_J | \Phi_J \rangle} - E^{(0)} \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \right) c_J^{(1)} \quad (189)$$

$$= \sum_J (E_I - E^{(0)}) \delta_{IJ} c_J^{(1)} = (E_I - E^{(0)}) c_I^{(1)} = \langle \Phi_I | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_I \rangle c_I^{(1)} \quad (190)$$

und wir erhalten schließlich für die Entwicklungskoeffizienten:

$$c_I^{(1)} = -\frac{\langle \Phi_I | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_I | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_I \rangle} \quad (191)$$

Jede Slaterdeterminante ist Eigenfunktion von $\hat{H}^{(0)}$ mit leicht anzugebender Energie, z.B. bei einer Zweifachanregung:

$$\hat{H}^{(0)} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = (E^{(0)} - \epsilon_i - \epsilon_j + \epsilon_a + \epsilon_b) | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (192)$$

In der Basis der Slaterdeterminanten sind die in Gl. 191 benötigten Diagonalelemente einfach Summen und Differenzen der Hartree-Fock-Eigenwerte:

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_i^a \rangle = \epsilon_a - \epsilon_i \quad (193)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j \quad (194)$$

Da zur Störfunktion erster Ordnung nur die doppelt angeregten Konfigurationen beitragen (alle anderen Matrixelemente $\langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ sind Null, s.o. Brillouins Theorem und CI), lautet die explizite Form von Gl. 191:

$$c_{ab}^{ij(1)} = -\frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (195)$$

Damit ergibt sich die Energiekorrektur zweiter Ordnung:

$$E^{(2)} = \langle \Phi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (196)$$

$$= \sum_I c_I^{(1)} \langle \Phi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_I \rangle \quad (197)$$

$$= \sum_{i>j}^{occ} \sum_{a>b}^{vir} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (198)$$

$$= \sum_{i>j}^{occ} \sum_{a>b}^{vir} \frac{[(ai|bj) - (aj|bi)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (199)$$

mit verallgemeinerten Austauschintegralen $K_{ab}^{ij} = (ai|bj)$.

Für höhere Ordnungen ergeben sich zunehmend kompliziertere Ausdrücke für Energiekorrekturen und Stör-Wellenfunktionen. Zwar läßt sich alles immer noch mit Matrixelementen von $\hat{H}^{(1)}$ in den Funktionen Φ_I ausdrücken, aber in diese Φ_I -Entwicklungen gehen immer höhere Anregungstypen ein \Rightarrow viel mehr Determinanten \Rightarrow bedeutend höherer Aufwand.

MP2 für H₂ in Minimalbasis

Die FCI-Korrelationsenergie für H₂ in Minimalbasis lautet:

$$E_{corr} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} = \Delta - \Delta \sqrt{1 + \frac{K_{12}^2}{\Delta^2}} \quad (200)$$

mit den Größen

$$\Delta = \frac{1}{2} \langle 2\bar{2} | \hat{H} - E_0 | 2\bar{2} \rangle \quad , \quad K_{12} = \langle 2\bar{2} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (201)$$

In der Nähe des Gleichgewichtsabstands gilt in guter Näherung

$$\Delta \gg K_{12} . \quad (202)$$

Also können wir die Wurzel in eine Reihe entwickeln:

$$E_{corr} \approx \Delta - \Delta \left(1 + \frac{1}{2} \frac{K_{12}^2}{\Delta^2} - \frac{1}{8} \frac{K_{12}^4}{\Delta^4} \dots \right) \quad (203)$$

$$\approx -\frac{K_{12}^2}{2\Delta} \quad (204)$$

$$= -\frac{|\langle 2\bar{2} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle|^2}{\langle 2\bar{2} | \hat{H} - E_0 | 2\bar{2} \rangle} \quad (205)$$

$$\approx -\frac{|\langle 2\bar{2} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle|^2}{\langle 2\bar{2} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | 2\bar{2} \rangle} \quad (206)$$

$$= E_{MP}^{(2)} \quad (207)$$

⇒ in diesem Fall ist MP2 eine gute Näherung an das exakte Resultat!

Wegen

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Delta = 0 \quad , \quad \lim_{R \rightarrow \infty} K_{12} = const. \neq 0 \quad (208)$$

gilt weiter vom Gleichgewichtsabstand entfernt:

$$\Delta < K_{12} \quad (209)$$

⇒ die implizite Reihenentwicklung divergiert;

⇒ bei großen Kernabständen wird die MP2-Energie meist sehr schlecht.

(anderes Symptom: bei wachsendem Abstand entarten Orbitale und bei $\epsilon_a + \epsilon_b \approx \epsilon_i + \epsilon_j$ geht der Energienenner gegen Null.)

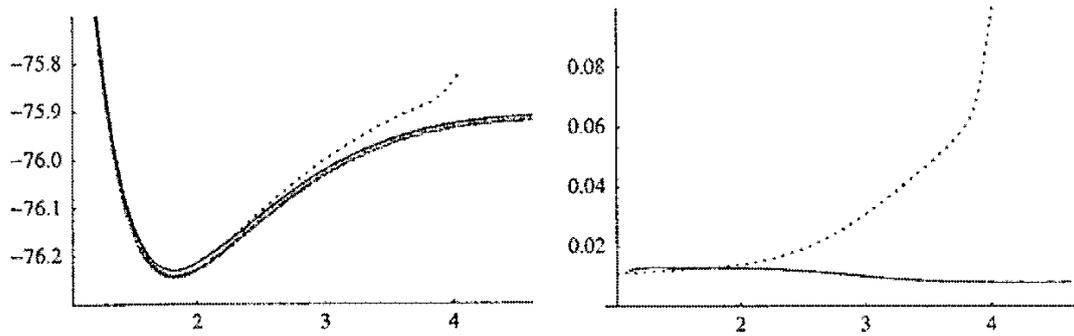


Fig. 14.13. The CASPT2 dissociation of the C_{2v} water molecule in the cc-pVDZ basis (in atomic units) for a fixed HOH bond angle of 110.565° . On the left, we have plotted the CASPT2 potential-energy curve (black line) together with the corresponding FCI (grey line) and MP2 (dotted line) curves; on the right, we have plotted the difference between the CASPT2 and FCI energies (black line) and the MP2 and FCI energies (dotted line).

Andere Formulierung derselben Sache: Bei Bindungsauslenkung wird die (R)HF-Referenzfunktion schlechter. \Rightarrow formale Auswege (wie bei RHF):

- restricted oder unrestricted open-shell MP (ROMP, UMP, ...)
- besser: Multireferenz-Störungstheorie (CASPT2, RS2, etc.)

Divergenz bei

- Multireferenz-Problemen;
- höhere Ordnungen der MP-Reihe;
- großen, diffusen Basissätzen.

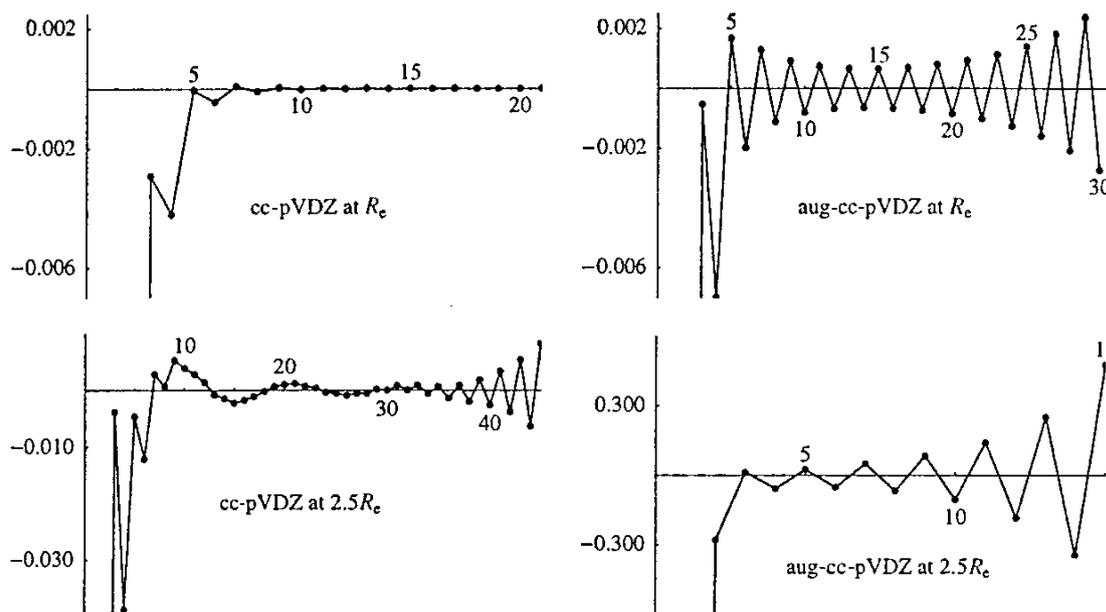


Fig. 14.6. Møller-Plesset expansions for the HF molecule. For each order in the perturbation series, we have plotted the difference between the Møller-Plesset energy and the corresponding FCI energy (in E_h).

Graphische Lösung der Schrödingergleichung

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

$$\hat{H}\Psi(x) := -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E_{tot}\Psi(x) \quad (210)$$

Durch einfache Umformungen ergibt sich:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = [E_{tot} - V(x)]\Psi(x) \quad (211)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}[E_{tot} - V(x)]\Psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}E_{kin}\Psi(x) \quad (212)$$

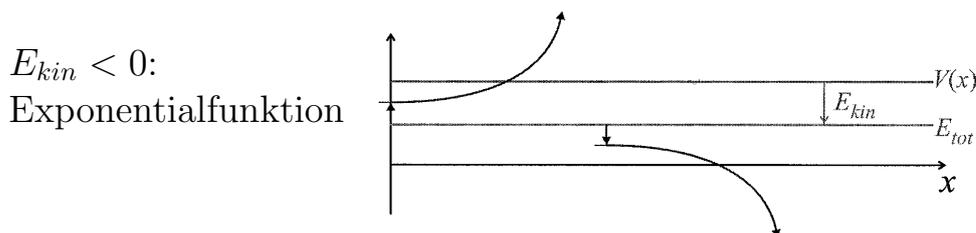
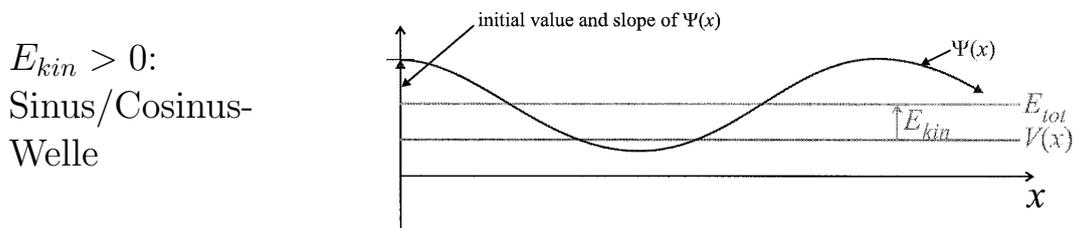
⇒ **Konstruktionsvorschrift** für $\Psi(x)$ in *beliebigen* 1D-Potentialen $V(x)$:

- 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 $\Psi(x) = 0$.

„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:

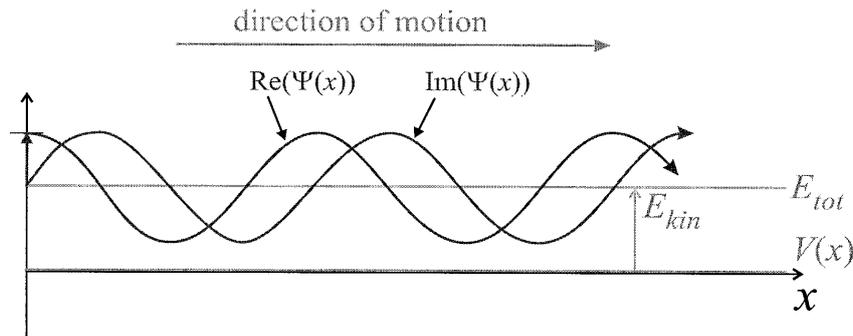


$\Psi(x) = \sin(x)$ und $\Psi(x) = \cos(x)$ sind keine physikalisch akzeptablen Funktionen für ein freies Teilchen, weil $\Psi^2(x) \neq \text{const.}$

Verbesserte Funktion:

$$\Psi(x) = A[\cos(kx) + i \sin(kx)] = Ae^{ikx} \quad (213)$$

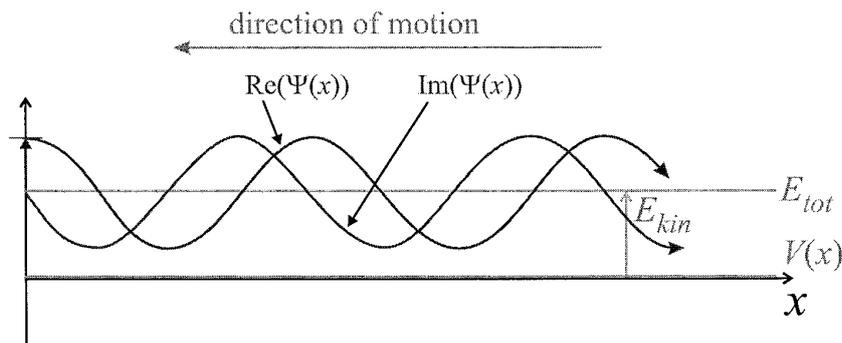
Dabei ist der Impuls $p = \hbar k$ positiv, also bewegt sich das Teilchen zu höheren x -Werten.



Für negativen Impuls (entgegengesetzte Bewegungsrichtung) ergibt sich:

$$\Psi(x) = Ae^{-ikx} = A[\cos(-kx) + i \sin(-kx)] = A[\cos(kx) - i \sin(kx)] \quad (214)$$

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



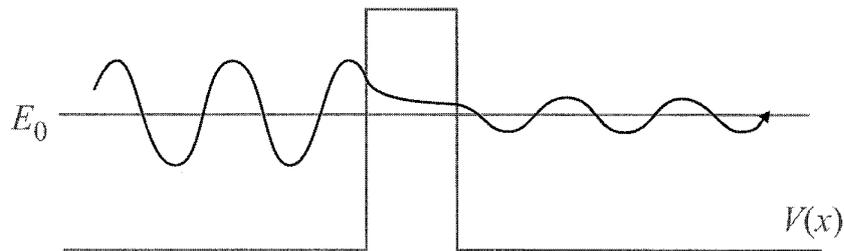
In beiden Fällen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte konstant:

$$P(x) = |\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x) = A^2[\cos^2(kx) + \sin^2(kx)] = A^2 = \text{const.} \quad (215)$$

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

$$\Psi(x) = Ae^{\beta x} \quad , \quad \text{mit} \quad \beta = ik = \sqrt{-2mE_{kin}} \quad (216)$$

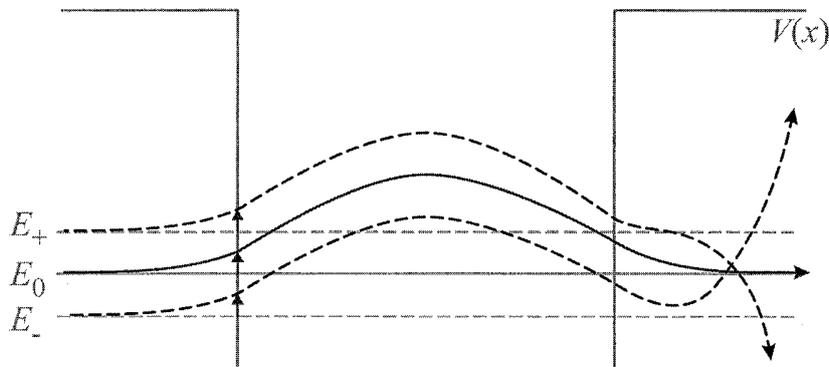
2: Tunneleffekt



Tunnelwahrscheinlichkeit hängt ab von: Barrierenbreite, Barrierenhöhe, Teilchenmasse. *Aber Achtung: Skizze ist nur ein Cartoon = enthält echte FEHLER!*

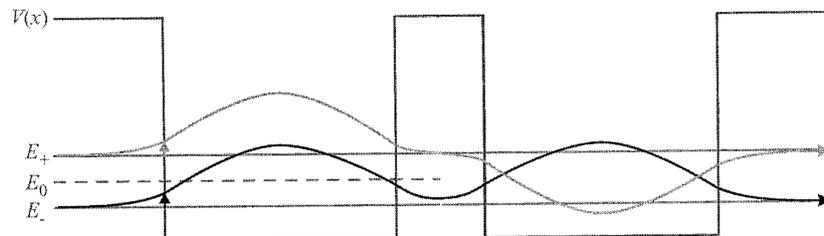
3: gebundene Zustände: Quantisierung!

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



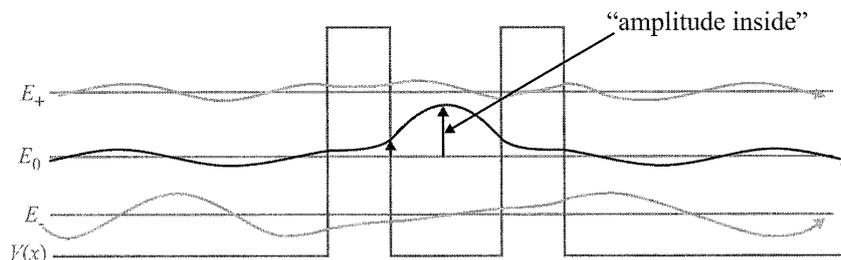
4: Doppelminimumpotential: Tunnelaufspaltung

Grundzustand des Einzelminimums spaltet auf in einen energetisch tieferen und einen höheren Zustand, deren Eigenfunktionen *näherungsweise(!)* plus/minus-Linear kombinationen 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“.

Aber Achtung: Skizze ist nur ein Cartoon = enthält echte FEHLER!

Numerische Umsetzung:

Wir betrachten wiederum die umgeformte Schrödingergleichung Gl. 212:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = \Psi^{(2)}(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi(x) \quad (217)$$

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

$$Y_{i+1} - 2Y_i + Y_{i-1} = (\Delta x)^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi_i \quad (218)$$

$$\text{mit } Y_i = \Psi_i - \frac{(\Delta x)^2}{12} \Psi_i^{(2)} \quad (219)$$

⇒ Berechnung reeller Eigenfunktionen *ungebundener* Zustände für beliebige 1D-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 bis zum selben „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 $\Psi'_{in}(x_m) = \Psi'_{out}(x_m)$.

In Verwendung: selbes Prinzip mit weiteren technischen Verfeinerungen: renormalized Numerov und log-derivative-Methode ³.

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. 212 lautet:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + \frac{p^2(x)}{\hbar^2} \Psi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad p(x) = \sqrt{2m [E_{tot} - V(x)]} \quad (220)$$

Für den Spezialfall eines *konstanten* Potentials $V = const. \neq V(x)$ 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):

$$\Psi(x) = \Psi(x_0) e^{\pm ipx/\hbar} = \Psi(x_0) e^{\pm ikx} \quad (221)$$

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:

$$\lambda(x) = \frac{2\pi\hbar}{p(x)} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m [E - V(x)]}} \quad (222)$$

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

$$\Psi(x) = \Psi(x_0) \sqrt{\frac{p(x_0)}{p(x)}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx' \right] \quad (223)$$

Diese Beziehung heißt WKB-Näherung nach Wentzel, Kramers und Brillouin. (Herleitung siehe \langle Appendix \rangle)

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.

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

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 2\pi \quad (224)$$

Bei klassischen Umkehrpunkten $E_{tot} = V$ wird der Impuls Null (Gl. 220) und damit ist nach Gl. 222 die Wellenlänge nicht definiert. An diesen Stellen divergiert die WKB-Approximation. Durch geeignete „Verbindungsformeln“ (connection formulae)⁴ lassen sich diese Stellen jedoch überbrücken.

FBR (finite basis representation)

⟨Appendix:⟩ Lösung der Schrödingergleichung durch Basisfunktionsentwicklung, heißt hier **FBR** (finite basis representation = Galerkin-Methode)

Nachteile gegenüber Numerov:

- Eigenfunktion ψ wird nicht “direkt” aus Schrödingergleichung berechnet, sondern Umweg über Matrixdiagonalisierung, gefolgt von Rekonstruktion der Eigenfunktion aus dem Basisfunktionsentwicklungsansatz;
- vor Matrixdiagonalisierung Berechnung aller Matrixelemente nötig = Integrale $\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle$, für alle Kombinationen (m, n) ;
- zusätzliche Approximationen durch nicht-vollständige Basis:
 - begrenzte Anzahl Basisfunktionen
 - Flexibilität ggf. nicht ausreichend (Basisfunktionsformen)
- weit mehr Basisfunktionen als zu berechnende Eigenfunktionen nötig;
- ungebundene Eigenfunktionen problematisch (s.u.: Beispiel!).

Vorteile gegenüber Numerov:

- gebundene Eigenfunktionen unproblematisch;
- Erweiterung auf nD prinzipiell/formal einfach: höherdimensionale Basisfunktionen \Rightarrow höherdimensionale Integrale;
- alle Eigenwerte/-funktionen auf einmal.

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:

$$\phi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left\{ \frac{k\pi}{b-a}(x-a) \right\} \quad (225)$$

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:

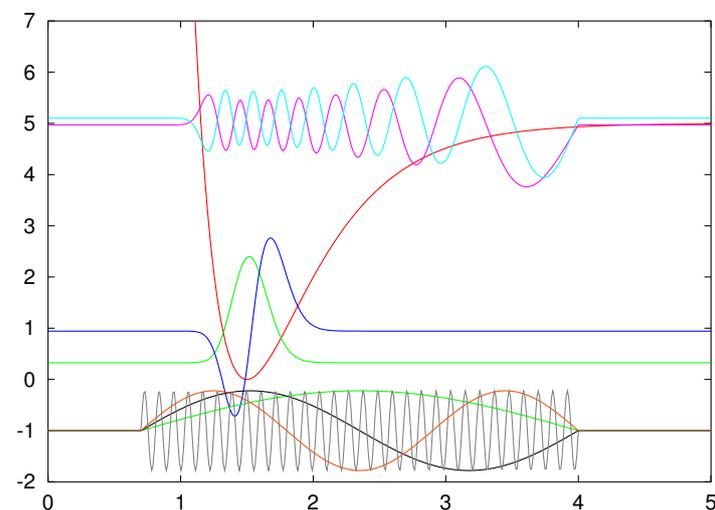
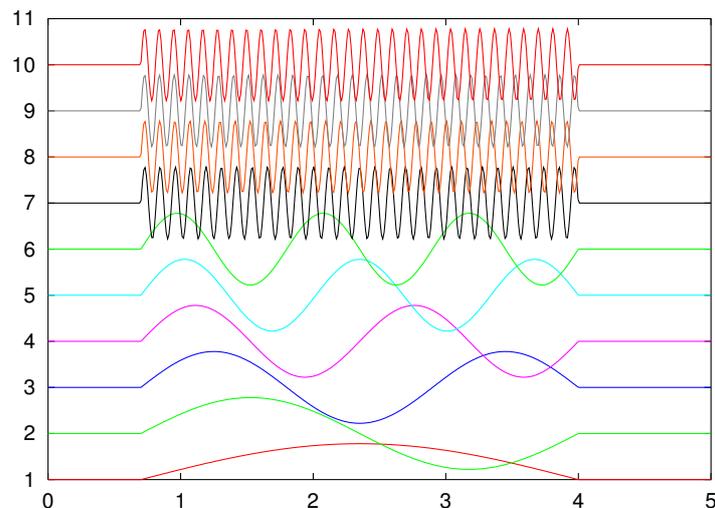
- Anzahl der Basisfunktionen muß groß genug sein;
- sie müssen mindestens den gesamten Ortsraumbereich der gewünschten Eigenfunktionen abdecken;
- sie müssen mindestens den gesamten Impulsraumbereich der gewünschten Eigenfunktionen abdecken;
- sie müssen passende Randbedingungen haben.

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 (a.u.): $D_e = 5.0$, $\beta = 2.0$, $x_e = 1.5$, $\mu = 0.05$ 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:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (226)$$

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:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (227)$$

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

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

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{U}^\dagger \quad (228)$$

denn dann gilt:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}^0 = \mathbf{1} \quad (229)$$

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

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (230)$$

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

$$\mathbf{H}\mathbf{X}\mathbf{C}' = \mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}'\mathbf{E} \quad (231)$$

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

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (232)$$

Dabei definiert $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{X} = \mathbf{H}'$ die entsprechend transformierte Hamilton-Matrix. Mit Gl. 227 ergibt sich schließlich ein Standard-Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (233)$$

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

Gauß-Funktionen mit Zentren auf Ortsraumgitter: distributed Gaussian basis ⁵

$$\phi_i(x) = \left(\frac{2A_i}{\pi}\right)^{1/4} \exp[-A_i(x - x_i)^2] \quad (234)$$

Möglichkeiten für Wahl der Zentren x_i und Breiten A_i :

- plazierte Zentren x_i semiklassisch: $A_i \sim 1/(x_{i+1} - x_{i-1})^2$
- 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):

$$S_{ij} = \sqrt{\pi} \frac{A_{ij}}{B_{ij}} \exp(-C_{ij}) \quad , \quad T_{ij} = -2S_{ij} \frac{A_i A_j}{B_{ij}^2} (1 - 2C_{ij}) \quad (235)$$

mit den Abkürzungen

$$A_{ij} = \left(\frac{4A_i A_j}{\pi^2}\right)^{1/4} \quad , \quad B_{ij} = (A_i + A_j)^{1/2} \quad , \quad C_{ij} = \frac{A_i A_j}{B_{ij}^2} (x_i - x_j)^2 \quad (236)$$

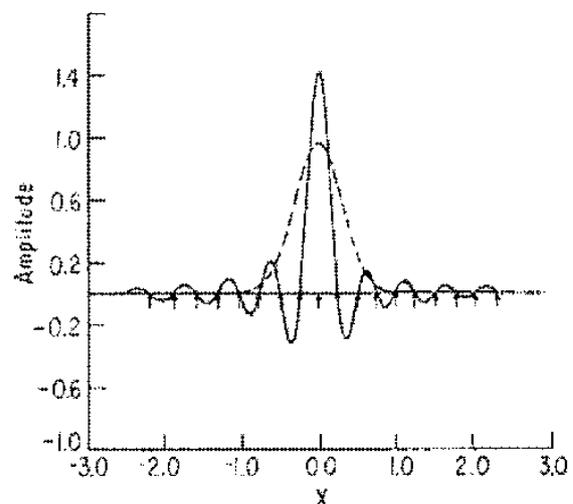
Weitere Standard-Möglichkeit zur Einsparung von Rechenzeit: Für hinreichend nicht-pathologische Operatoren \mathcal{O} gilt

$$\langle \phi_i | \mathcal{O} | \phi_j \rangle \approx 0 \quad (237)$$

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

Basis-Qualitätskriterien wie bei Sinus-Basis.

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



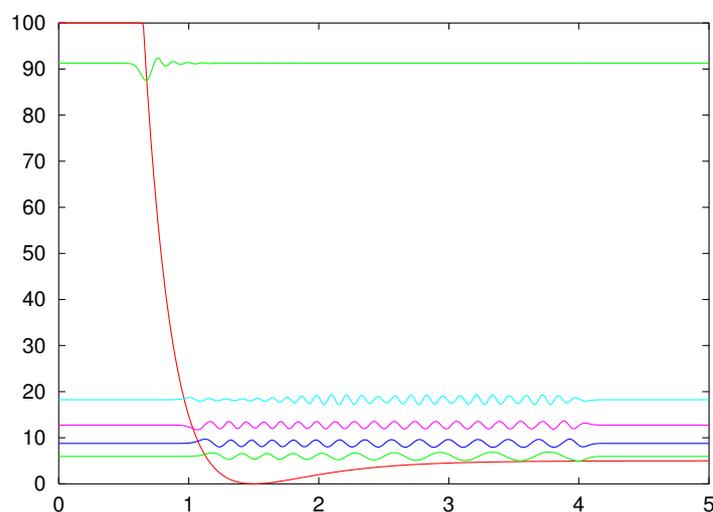
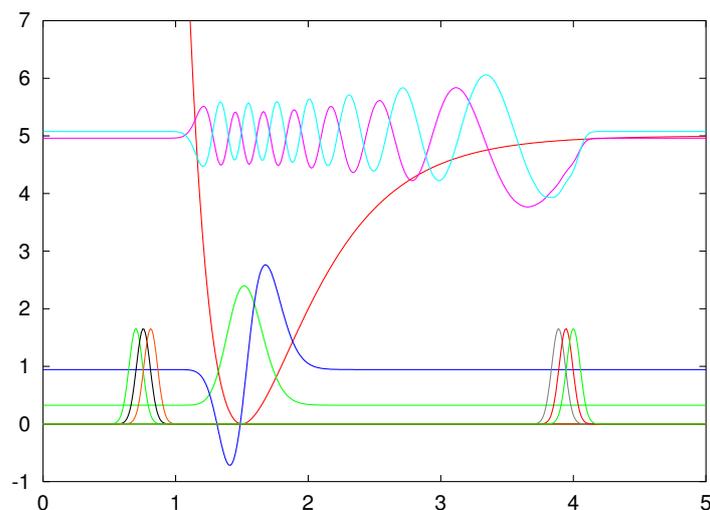
⁵ I. P. Hamilton und J. C. Light, J. Chem. Phys. 84 (1986) 306; Z. Bačić und J. C. Light, J. Chem. Phys. 85 (1986) 4594; Z. Bačić, D. Watt und J. C. Light, J. Chem. Phys. 99 (1988) 947.

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 (a.u.): $D_e = 5.0$, $\beta = 2.0$, $x_e = 1.5$, $\mu = 0.05$ 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



Discrete Variable Representation (DVR) ^{6 7}

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

$$\psi(x) = \sum_i a_i \phi_i(x) \quad (238)$$

Ist die Basis orthonormal, ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten durch:

$$a_i = \int \phi_i^*(x) \psi(x) dx \quad (239)$$

Dieses Integral kann numerisch durch Gauß-Integration approximiert werden:

$$a_i = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) \psi(x_{\alpha}) \quad (240)$$

(siehe <Appendix>). Einsetzen in Gl. 238 liefert

$$\psi(x) = \sum_i \sum_{\alpha} w_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) \psi(x_{\alpha}) \phi_i(x) \quad (241)$$

$$= \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} \delta_{\alpha}(x) \quad (242)$$

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

$$\delta_{\alpha}(x) = \sqrt{w_{\alpha}} \sum_i \phi_i^*(x_{\alpha}) \phi_i(x) \quad (243)$$

sowie Entwicklungskoeffizienten

$$\psi_{\alpha} = \sqrt{w_{\alpha}} \psi(x_{\alpha}) \quad (244)$$

Gl. 243 kann man auch schreiben als

$$\delta_{\alpha}(x) = \sum_i \phi_i(x) L_{i\alpha}^{\dagger} \quad \text{mit} \quad L_{i\alpha}^{\dagger} = \sqrt{w_{\alpha}} \phi_i^*(x_{\alpha}) \quad (245)$$

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 <Appendix>

⇒ Die DVR-Basis ist orthonormal, da auch die FBR-Basis orthonormal ist.

⁶ 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.

⁷Tannor, Kap. 11.1 – 11.6.4

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:

$$\delta_\alpha^*(x_\beta) = \langle \delta_\alpha | x_\beta \rangle \quad (246)$$

$$= \sum_i \phi_i(x_\alpha) \phi_i^*(x_\beta) \sqrt{w_\alpha} \quad (247)$$

$$= \Delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_\beta} \quad (248)$$

$$= \delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_\beta} \quad (249)$$

Mit dieser Beziehung ergibt sich für die DVR-Koeffizienten als Projektion der Wellenfunktion auf die DVR-Basis wiederum Gl. 244:

$$\psi_\alpha = \langle \delta_\alpha | \psi \rangle \quad (250)$$

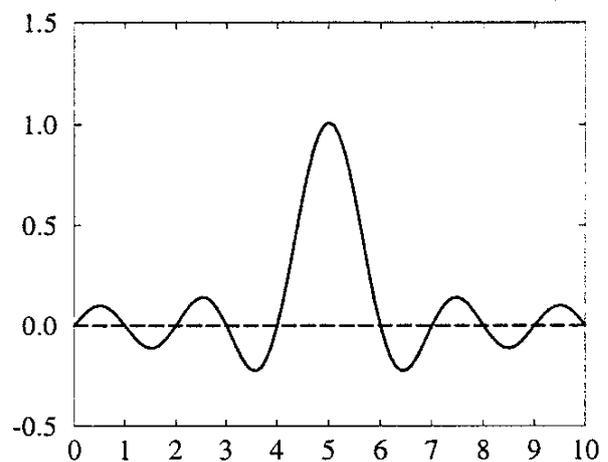
$$= \int \delta_\alpha^*(x) \psi(x) dx \quad (251)$$

$$= \sum_\beta w_\beta \delta_\alpha^*(x_\beta) \psi(x_\beta) \quad (252)$$

$$= \sqrt{w_\alpha} \psi(x_\alpha) \quad (253)$$

Andere Interpretation der Gln. 246–249 und 250–253: 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:

$$\langle \delta_\alpha | \hat{x} | \delta_\beta \rangle = \int \delta_\alpha^*(x) \hat{x} \delta_\beta(x) dx \quad (254)$$

$$= \sum_\gamma w_\gamma \delta_\alpha^*(x_\gamma) x_\gamma \delta_\beta(x_\gamma) \quad (255)$$

$$= x_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (256)$$

⇒ alternativer, allgemeinerer Zugang zu DVR-Darstellungen für eine gegebene FBR: ⁸

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 .

Der Hamiltonoperator in DVR-Darstellung

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

$$\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(x) V(x) \phi_j(x) dx \quad (257)$$

$$\approx \sum_{\alpha} w_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) V(x_{\alpha}) \phi_j(x_{\alpha}) \quad (258)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} \sqrt{w_{\alpha}} \phi_i^*(x_{\alpha}) V(x_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \sqrt{w_{\beta}} \phi_j(x_{\beta}) \quad (259)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} L_{i\alpha}^{\dagger} V_{\alpha\beta}^{DVR} L_{\beta j} \quad (260)$$

$$= (L^{\dagger} V^{DVR} L)_{ij} \quad (261)$$

wobei eine diagonale Potentialmatrix definiert wurde:

$$V_{\alpha\beta}^{DVR} = V(x_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \quad (262)$$

Damit ergibt sich die Hamiltonmatrix in DVR-Darstellung:

$$H^{DVR} = L H^{FBR} L^{\dagger} \quad (263)$$

$$= L T^{FBR} L^{\dagger} + L V^{FBR} L^{\dagger} \quad (264)$$

$$= L T^{FBR} L^{\dagger} + L L^{\dagger} V^{DVR} L L^{\dagger} \quad (265)$$

$$= L T^{FBR} L^{\dagger} + V^{DVR} \quad (266)$$

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.

⁸ 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.

Fourier-Grid-Hamiltonian-(FGH)-Methode ⁹

Spezialfall von DVR, mit $\exp(ikx)$ als FBR-Basisfunktionen

⇒ äquidistante Gitterpunkte und alle Gewichte = 1.

Weitere wichtige Grundlage: Fouriertransformation, siehe <Appendix>.

Hamiltonoperator in der FGH-Methode

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

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(x)\delta(x-x') \quad (267)$$

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

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k-k') := T_k\delta(k-k') \quad (268)$$

Die Matrixelemente der Transformationsmatrix zwischen beiden Darstellungen sind

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx} \quad (269)$$

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

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k|dk \quad (270)$$

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

$$\langle x|\hat{H}|x'\rangle = \langle x|\left\{\int_{-\infty}^{\infty} |k'\rangle\langle k'|dk'\right\}\hat{T}\left\{\int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k|dk\right\}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') \quad (271)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k'\rangle\langle k'|\hat{T}|k\rangle\langle k|x'\rangle dk dk' + V(x)\delta(x-x') \quad (272)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle T_k \langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \quad (273)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} T_k dk + V(x)\delta(x-x') \quad (274)$$

⁹ C. C. Marston und G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. 91 (1989) 3571.

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

$$x_i = i\Delta x \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (275)$$

Damit lauten die Matrixelemente der Hamiltonmatrix in diskreter Ortsraumdarstellung:

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \sum_{n=-N}^N \frac{e^{i2\pi(i-j)n/N}}{N} T_n + V(x_i)\delta_{ij} \right\} \quad (276)$$

mit

$$T_n = \frac{\hbar}{2m}(n\Delta k)^2 \quad , \quad \Delta k = \frac{2\pi}{N\Delta x} \quad (277)$$

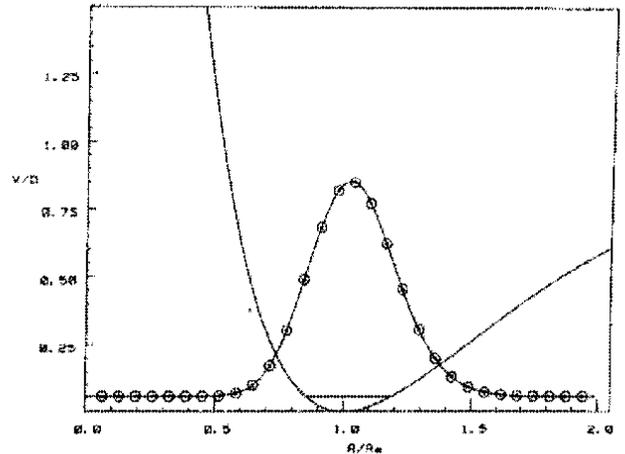
Beachte: Diagonalisierung der Hamiltonmatrix liefert als Eigenvektoren direkt die Werte der Eigenfunktionen auf den Gitterpunkten.

Beispiel: 1D-Morse-Oszillator:

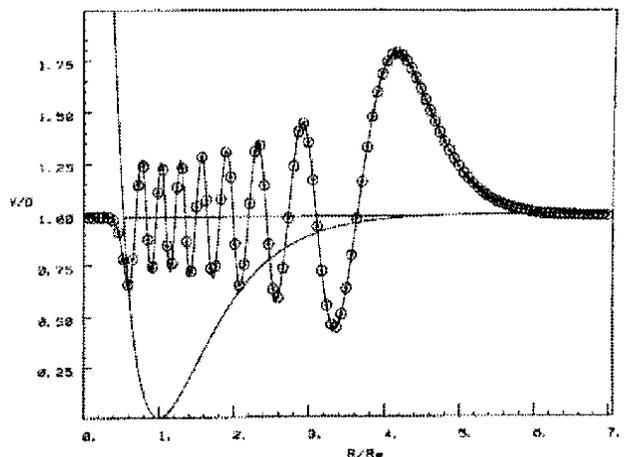
TABLE II. Comparison of eigenvalues calculated using the Fourier grid Hamiltonian method and exact analytic formula for a Morse potential representing H_2 . The full set of bound state eigenvalues are listed.

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

$v = 0$



$v = 15$



Basissätze in mehr als einer Dimension

Mehrdimensionale Basis ist ein **direktes Produkt** aus 1D-Basen; ¹⁰
analog zum direkten Produkt (Tensorprodukt, Kroneckerprodukt) von Vektoren:

$$\text{Skalarprodukt: } \vec{a} \cdot \vec{b} := (a_1 \ a_2 \ a_3) \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 \quad (278)$$

$$\text{Vektorprodukt: } \vec{a} \times \vec{b} := \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_1 b_2 - a_2 b_1 \end{pmatrix} \quad (279)$$

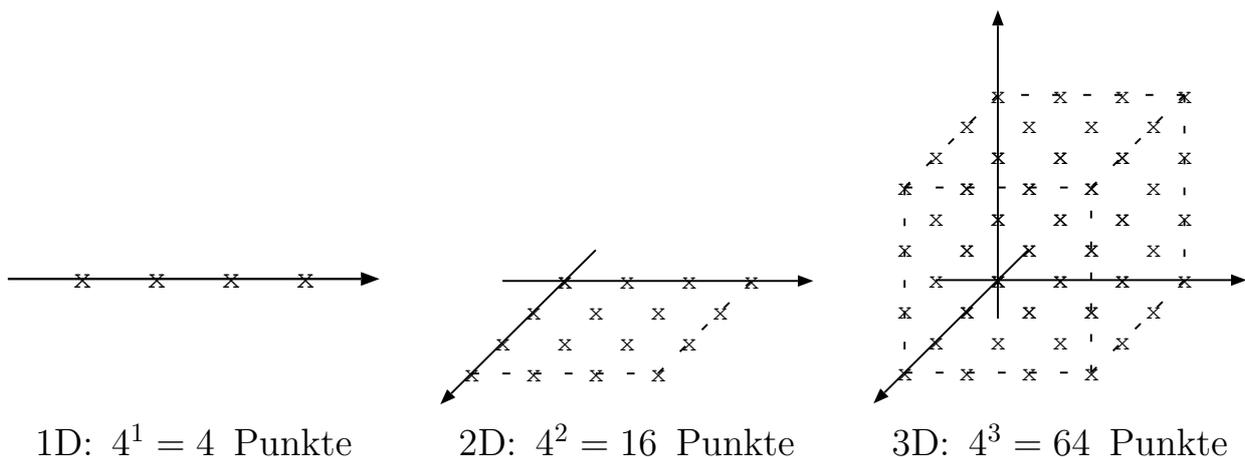
$$\begin{aligned} \text{direktes Produkt: } \vec{a} \otimes \vec{b} &:= \left(a_1 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \ a_2 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \ a_3 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \right) \\ &= \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_2 b_1 & a_3 b_1 \\ a_1 b_2 & a_2 b_2 & a_3 b_2 \\ a_1 b_3 & a_2 b_3 & a_3 b_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (280)$$

Eigenschaften¹⁰: 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:

$$\langle \phi_i(1)\psi_j(2) | \phi_k(1)\psi_\ell(2) \rangle = \langle \phi_i(1) | \phi_k(1) \rangle \langle \psi_j(2) | \psi_\ell(2) \rangle = \delta_{ik} \delta_{j\ell} \quad (281)$$

Problem: Fluch der Dimensionen

direktes Produkt = *exponentielle Skalierung!* :



Beispiel: 10–100 Punkte pro Freiheitsgrad; \Rightarrow 1 Atom mehr bedeutet Erhöhung des Rechenaufwands um Faktor 10^3 – 10^6

\Rightarrow *maximal Moleküle mit 4–5 Atomen behandelbar!*

¹⁰ C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë: „Quantum Mechanics“, Wiley, New York, 1977; Band 1, Kap. II F und Complements G_{II}, D_{III}, E_{III}, D_{IV}

Banne den Fluch der Dimensionen:

- Verkleinerung der direkten Produktbasis durch *Kontraktion* möglich: ¹¹

$$\Psi(R, r) = \sum_{ij} c_{ij} \phi_i(R) \chi_j(r) = \sum_i a_i \phi_i(R) \sum_j b_j \chi_j(r) \quad (282)$$

- 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.

- Vermeide die direkte Produktform: sehr viel aktuelle Forschung ... (hier nicht behandelt)
- Lerne aus der elektronischen Strukturtheorie: eine *exakte* Behandlung (FCI/CBS) skaliert (mind.) exponentiell, *aber*:
 - Hartree-Produktansatz aus Einteilchenfunktionen \rightarrow gemitteltetes Einteilchenproblem;
 - Fehler bei Elektronen „klein“, weil nur gegeben durch $1/r_{12}$, also 2-Teilchen-Operator \rightarrow vergleichsweise „einfach“, mit Tricks wie MP2 bis CCSD(T) „Korrelation“ hinzuzufügen.

Problem bei Kernbewegung: viel mehr Kopplung der Koordinaten/DOFs, keine eingebaute Beschränkung auf 2-DOF-Kopplung.

trotzdem wurde Hartree-Produktidee auch fürs Schwingungsproblem verwendet; mittlerweile gut etabliert:

- zeitunabhängig: VSCF, VMP2, VCI, VCC, ... (hier nicht behandelt) (Anwendung: z.B. Berechnung anharmonischer Schwingungsspektren)
- zeitabhängig:
 - * TDSCF bzw. TDH \approx „zeitabhängiges HF“ (s.u.)
 - * MCTDH \approx „zeitabhängiges CASSCF“ (s.u.)

¹¹ z.B.: Z. Bačić und J. C. Light, J. Chem. Phys. 85 (1986) 4594.

Ort-Zeit-Separation der zeitabhängigen Schrödingergleichung

Zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m in einer Raumdimension x :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) =: \hat{H} \Psi(x, t) \quad (283)$$

Versuche üblichen Produkt-Separationsansatz zur Trennung von x und t :

$$\Psi(x, t) = a(t) \psi(x) \quad (284)$$

Einsetzen in Gl. 283 und Division durch $a(t)\psi(x)$:

$$i\hbar \frac{1}{a(t)} \frac{da(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) \quad (285)$$

Weil x und t unabhängige Variable sind (insbes. auch voneinander), ist das nur erfüllbar, wenn beide Seiten gleich $E = \text{const.}$ sind \Rightarrow zwei getrennte Gleichungen, in x bzw. in t .

Achtung: funktioniert *nur*, wenn Potential V unabhängig von t (oder von x)!
 \Rightarrow geht *nicht* bei elektromagnetischen Feldern (Laser), bei (MC)TDH (s.u.),...

Rechte Seite von Gl. 285 = zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (286)$$

Die linke Seite von Gl. 285 lautet:

$$i\hbar \frac{da(t)}{dt} = E a(t) \quad (287)$$

Das ist eine sehr einfache Differentialgleichung zur Bestimmung von $a(t)$ (separierbar, gewöhnlich, 1.Ordnung, linear, konstante Koeffizienten). Lösung durch Separation (von a und t ; x und t wurden oben separiert):

$$\Rightarrow \frac{da(t)}{a(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt \quad (288)$$

$$\Rightarrow \int \frac{da(t)}{a(t)} = -\frac{iE}{\hbar} \int dt \quad (289)$$

$$\Rightarrow \ln a(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C \quad (290)$$

$$\Rightarrow a(t) = A e^{-iEt/\hbar} \quad (291)$$

(Der konstante Vorfaktor $A = a(t=0)$ kann in $\psi(x)$ absorbiert werden.)

Die Zeitunabhängigkeit stationärer Zustände

Hat man eine Lösung $\psi(x)$ der zeitunabhängigen Schrödingergleichung gefunden,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (292)$$

müßte man sie gemäß dem Separationsansatz auf eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung erweitern:

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \quad (293)$$

Diese Zeitabhängigkeit ist jedoch physikalisch folgenlos:

Mittelwerte von Meßwerten sind Erwartungswerte $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ von Operatoren \hat{A} :

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dx \quad (294)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} \psi^*(x) \hat{A} e^{-iEt/\hbar} \psi(x) dx \quad (295)$$

$$= e^{i(Et-Et)/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx \quad (296)$$

$$= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (297)$$

Das Resultat ist eine zeitunabhängige Zahl!

$\Rightarrow \psi(x)$ (bzw. auch $\Psi(x, t)$ in Gl. 293) ist ein *stationärer Zustand*:

- $|\Psi(x, t)|$ und alle Erwartungswerte $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ sind zeitunabhängig,
- wiederholte Messungen von Erwartungswerten liefern immer wieder denselben Wert.

In der Chemie geht es aber um *zeitlich veränderliche* Größen!

\Rightarrow entgegen anderen Eindrücken aus Lehrbüchern ist der Separationsansatz

$$\Psi(x, t) = a(t)\psi(x) \quad (298)$$

nicht allgemein genug! Er führt *nur* zu stationären Zuständen, aber die meisten Zustände sind nicht-stationär.

(nebenbei: damit sind alle Schlußfolgerungen aus der Betrachtung stationärer Zustände mit Vorsicht zu genießen. s.u.)

Superpositionszustände

Um zu zeigen, daß die trivial-zeitabhängige Wellenfunktion

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (299)$$

eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in 1 Dimension

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) =: \hat{H} \Psi(x, t) \quad (300)$$

ist, differenzieren wir Gl. 299 partiell nach der Zeit:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \psi(x) \frac{\partial}{\partial t} e^{-iEt/\hbar} = \frac{-iE}{\hbar} e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (301)$$

Damit wird aus Gl. 300:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = E e^{-iEt/\hbar} \psi(x) = \hat{H} \Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \hat{H} \psi(x) \quad (302)$$

Das ist eine Identität, sobald gilt:

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x) \quad (303)$$

Genauso läßt sich jedoch zeigen, daß eine Superposition wie etwa

$$\Psi(x, t) = c_1 \psi_1(x, t) + c_2 \psi_2(x, t) = c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \psi_1(x) + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \psi_2(x) \quad (304)$$

ebenfalls eine Lösung von Gl. 300 ist. Partielle Differentiation nach der Zeit liefert:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -c_1 \frac{iE_1}{\hbar} e^{-iE_1 t/\hbar} \psi_1(x) - c_2 \frac{iE_2}{\hbar} e^{-iE_2 t/\hbar} \psi_2(x) \quad (305)$$

Damit wird aus Gl. 300:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = c_1 E_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \psi_1(x) + c_2 E_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \psi_2(x) \quad (306)$$

$$= \hat{H} \Psi(x, t) \quad (307)$$

$$= c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \hat{H} \psi_1(x) + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \hat{H} \psi_2(x) \quad (308)$$

was bereits erfüllt ist, wenn nur gilt:

$$\hat{H} \psi_1(x) = E_1 \psi_1(x) \quad \text{und} \quad \hat{H} \psi_2(x) = E_2 \psi_2(x) \quad (309)$$

Die Werte der Koeffizienten c_1 und c_2 sind dabei offensichtlich belanglos.

Also lautet die allgemeinste Lösung dieser Art:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad (310)$$

wobei sich E_n und $\psi_n(x)$ ergeben aus:

$$\hat{H} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (311)$$

Zeitabhängigkeit durch Superposition

Die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ des hermiteschen Operators \hat{H} bilden eine vollständige Basis. Also können wir eine allgemeinere Lösung $\Psi(t)$ der zeitabhängigen Schrödingergleichung durch Linearkombination erzeugen:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) = \sum_n c_n a_n(t) \psi_n(x) \quad (312)$$

Betrachte Erwartungswert für einfachsten Fall:

$$\Psi(x, t) = a_1(t)\psi_1(x) + a_2(t)\psi_2(x) \quad \text{mit} \quad c_1 = c_2 = 1 \quad (313)$$

Dann erhalten wir als Erwartungswert:

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle a_1\psi_1 + a_2\psi_2 | \hat{A} | a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \rangle \quad (314)$$

$$= \langle a_1\psi_1 | \hat{A} | a_1\psi_1 \rangle + \langle a_1\psi_1 | \hat{A} | a_2\psi_2 \rangle + \langle a_2\psi_2 | \hat{A} | a_1\psi_1 \rangle + \langle a_2\psi_2 | \hat{A} | a_2\psi_2 \rangle \quad (315)$$

$$= a_1^* a_1 \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_1 \rangle + a_1^* a_2 \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle + a_2^* a_1 \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle + a_2^* a_2 \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_2 \rangle \quad (316)$$

Zwar gilt nach wie vor

$$a_n^* a_n = e^{i(E_n - E_n)t/\hbar} = e^0 = 1 \quad \text{für} \quad n = 1, 2 \quad (317)$$

also sind der erste und letzte Term in Gl. 316 immer noch zeitunabhängig, *aber* beim 2. und 3. Term haben wir:

$$a_m^* a_n = e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \neq e^0 \quad \text{für} \quad m = 1, n = 2 \quad \text{und} \quad m = 2, n = 1 \quad (318)$$

Also ist der Erwartungswert $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ zeitabhängig.

Zwei kleine Fußnoten:

- Diese nicht-triviale = physikalisch hoch relevante Zeitabhängigkeit kommt durch die Vorfaktoren $\exp(-iE_n t/\hbar)$ zustande, die im stationären Fall physikalisch irrelevant waren!
- Nur die Superposition $a_1(t)\psi_1(x) + a_2(t)\psi_2(x)$ (also *mit* diesen Vorfaktoren!) ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (s.o. Gln. 304 bis 309), die Superposition $\psi_1(x) + \psi_2(x)$ jedoch nicht!

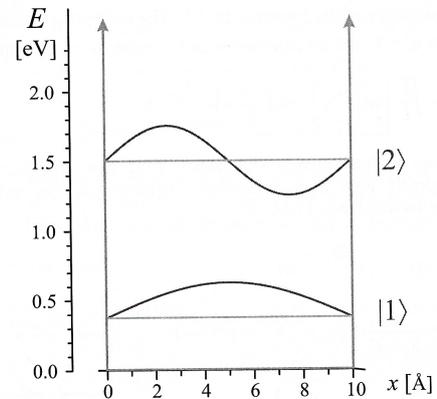
Zeitabhängigkeit durch Superposition: Illustration

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

Eigenenergien und -funktionen:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma} \quad (319)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (320)$$



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

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(x, t) + \psi_2(x, t) \} \quad (321)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{a}} \left\{ \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-iE_1 t/\hbar} + \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-iE_2 t/\hbar} \right\} \quad (322)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-iE_1 t/\hbar} \left\{ \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right\} \quad (323)$$

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.:

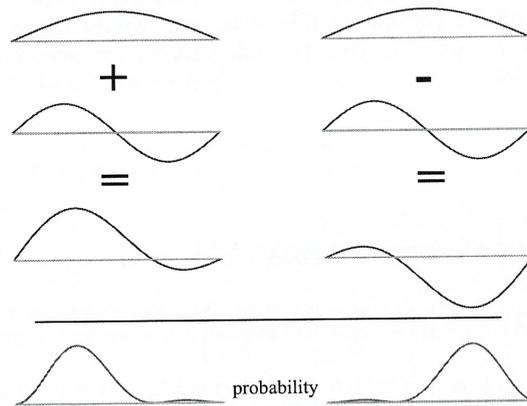
$$\text{für } t = t_0 = 0 : \quad e^{-i(E_2 - E_1)t_0/\hbar} = 1 \quad (324)$$

$$\text{für } t = t_{1/2} = \frac{\pi\hbar}{E_2 - E_1} : \quad e^{-i(E_2 - E_1)t_{1/2}/\hbar} = e^{-i\pi} = -1 \quad (325)$$

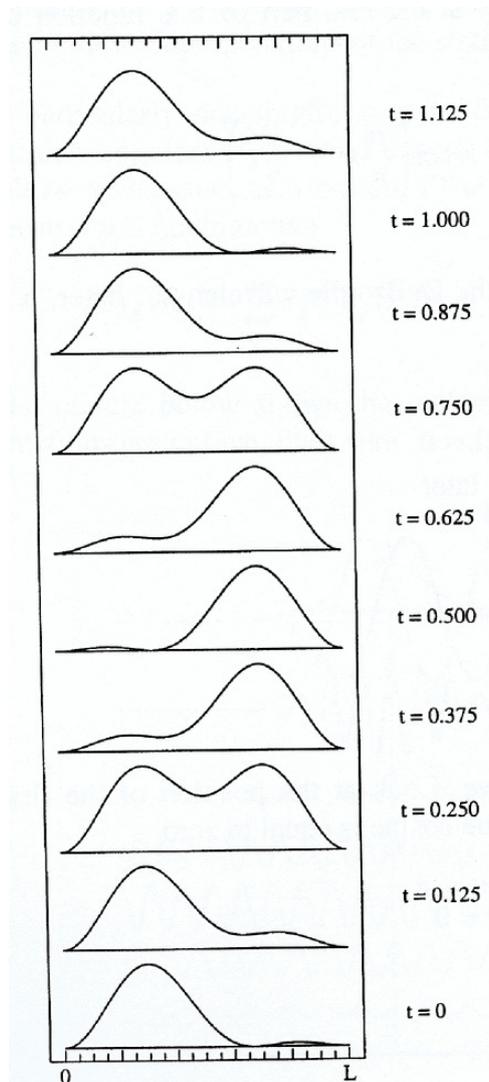
Zu diesen Zeiten ergeben sich also diese Superpositionen:

$$t = t_0 : \quad \Psi(x, t_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(x) + \psi_2(x) \} \quad (326)$$

$$t = t_{1/2} : \quad \Psi(x, t_{1/2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(x) - \psi_2(x) \} \quad (327)$$



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



Die **Energie** dieses Zustands ist aus Gl. 316 mit $\hat{A} = \hat{H}$ berechenbar:

Wegen $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ und $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{mn}$ erhalten wir (mit korrekter Normierung des Gesamtzustands):

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) = \frac{1}{2}E_1 + \frac{1}{2}E_2 \quad (328)$$

⇒ Grundpostulat der Quantenmechanik sagt: jede Einzelmessung liefert

- mit 50% Wahrscheinlichkeit den Wert E_1 , und
- mit 50% Wahrscheinlichkeit den Wert E_2 .

Eine erneute Messung danach liefert immer wieder nur denselben Wert (Kollaps der Wellenfunktion). Diese Meßvorgänge werden *nicht* durch die Schrödingergleichung beschrieben! Mit der Schrödingergleichung berechnbar sind nur die Meßwertwahrscheinlichkeiten (hier 1/2 und 1/2).

In *diesem* Sinne sind also

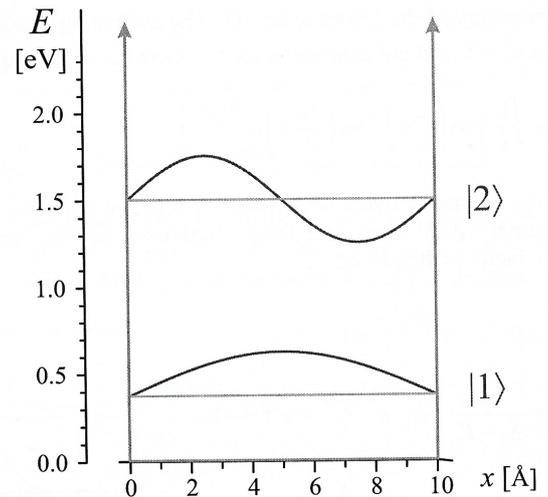
- gequantelte Eigenenergien in gebundenen Potentialen die einzig erlaubten (= die einzig meßbaren);
- *aber* die zugehörigen stationären Zustände sind *nicht* die einzig erlaubten.

Es gibt zusätzlich eine unendliche Vielfalt weiterer Zustände, die jedoch alle zeitlich veränderlich sind.

Unbedingt empfehlenswert ist die interaktive Demonstration solcher Superpositionen (mit 1:1-Gewichtung, aber auch beliebigen anderen Gewichten) unter: <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html>, dort: → „Quantum superposition in one dimension“ → „Superposition of two stationary states – Another view“

Fangfrage:

Wie kommt das Teilchen im Kasten im 1. angeregten Zustand von links nach rechts, über den Knoten mit $|\Psi|^2 = 0$ hinweg?



Diese Frage ist falsch gestellt!

- **1. Teilantwort:** (stationär, zeitunabhängig)

- In stationären Zuständen gibt es keine physikalisch relevante Bewegung.
- Im Gegensatz zur klassischen Mechanik ist $x(t)$ keine zwangsläufig eindeutige Grundgröße; stattdessen sind x und t un(!)abhängige Variable in $\Psi(x, t)$.
- Die Frage verlangt eine Antwort der Art: „Zur Zeit t ist das Teilchen sicher am Ort X und nicht am Ort Y “; eine Information dieser Art ist im stationären Zustand $\Psi(x, t)$ aber *nicht* enthalten. \Rightarrow die Frage, wie es von X nach Y kam, ist sinnlos, weil es nie *nur* an X und nie *nur* an Y ist.
- Das Teilchen ist “gleichzeitig(!)” an X und Y (exakter: mit Wahrscheinlichkeiten, die sich aus Ψ^2 ergeben).
- Beste klassische Analogie: 1.Oberton einer rechts und links eingespannten Saite: “Wie kommt die Schwingung von links nach rechts?” Legitime Antworten: (1) gar nicht, (2) sie ist gleichzeitig links und rechts.

- **2. Teilantwort:** (zeitabhängig)

- In einem geeignet gewählten *nicht*-stationären Zustand ist das Teilchen (nahezu) sicher in der Umgebung des Ortes X und nicht in der Umgebung des Ortes Y – was sich aber mit der Zeit ändert (s.o.);
- dabei können sich ggf. vorhandene Stellen mit $|\Psi|^2 = 0$ oder $|\Psi|^2 \approx 0$ mitbewegen oder erscheinen und verschwinden (s.o.);
- in jedem Fall ist das *nicht* mehr der ursprünglich betrachtete stationäre Zustand, sondern ein zeitabhängiges Wellenpaket (s.u.)

Wie klassisch ist quantenmechanische Dynamik?

Das Ehrenfestsche Theorem besagt:

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

Aus der Herleitung (siehe \langle Appendix \rangle) wird klar, daß dies jedoch nur gilt für

- konstante, lineare oder quadratische (harmonische) Potentiale
- ansonsten nur für hinreichend kurze Zeiten (= kompakte Wellenpakete).

Aber selbst in einem 1D-harmonischen Oszillator ist für kompliziertere Startwellenpakete die Ehrenfest-Trajektorie nicht mehr hilfreich, siehe Beispiele in <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html> !

Wellenpakete beim freien Teilchen

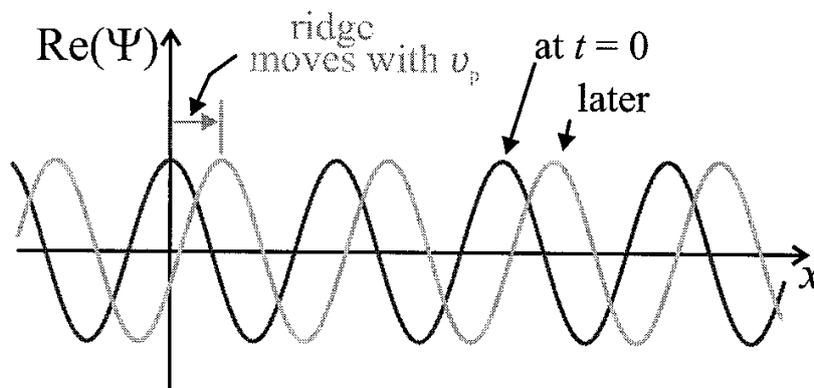
Die Eigenfunktion eines freien Teilchens mit Impuls p lautet zeitabhängig:

$$\Psi(x, t) = A e^{-iEt/\hbar} e^{ipx/\hbar} = A e^{i(px - Et)/\hbar} \quad (329)$$

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

$$\operatorname{Re}\{\Psi(x, t)\} = A \cos\{(px - Et)/\hbar\} \quad (330)$$

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:

$$(px - Et)/\hbar = 0 \quad \Rightarrow \quad x = Et/p \quad (331)$$

Dieser Punkt bewegt sich also mit der Geschwindigkeit

$$v_p = x/t = E/p \quad (332)$$

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:

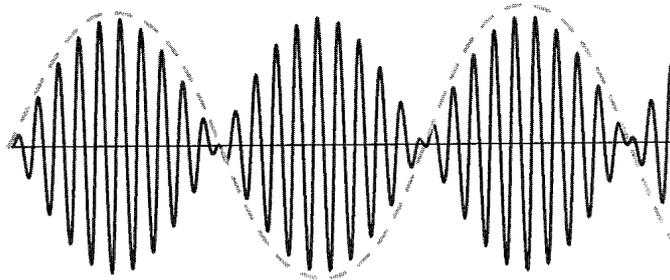
$$|\Psi(x, t)|^2 = A^2 |\exp\{i(px - Et)/\hbar\}|^2 = A^2 e^0 = A^2 \quad (333)$$

Wie beim Teilchen im Kasten, erhalten wir auch hier erst dann zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, wenn wir Linearkombinationen aus mehreren stationären Zuständen bilden. Im einfachsten Fall der Überlagerung von nur zwei stationären Zuständen erhalten wir:

$$\Psi(x, t) = A \left\{ e^{i(p_1 x - E_1 t)/\hbar} + e^{i(p_2 x - E_2 t)/\hbar} \right\} \quad (334)$$

$$= 2A e^{i[(p_1 + p_2)x - (E_1 + E_2)t]/2\hbar} \cos \left\{ [(p_1 - p_2)x - (E_1 - E_2)t]/2\hbar \right\} \quad (335)$$

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:

$$|\Psi(x, t)|^2 = 4A^2 \cos^2 \left\{ [(p_1 - p_2)x - (E_1 - E_2)t]/2\hbar \right\} \quad (336)$$

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

$$(p_1 - p_2)x - (E_1 - E_2)t = 0 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{E_1 - E_2}{p_1 - p_2} t \quad (337)$$

Also bewegt sich das Wellenpaket mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$v_g = \frac{x}{t} = \frac{E_1 - E_2}{p_1 - p_2} = \frac{\Delta E}{\Delta p} \quad (338)$$

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

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

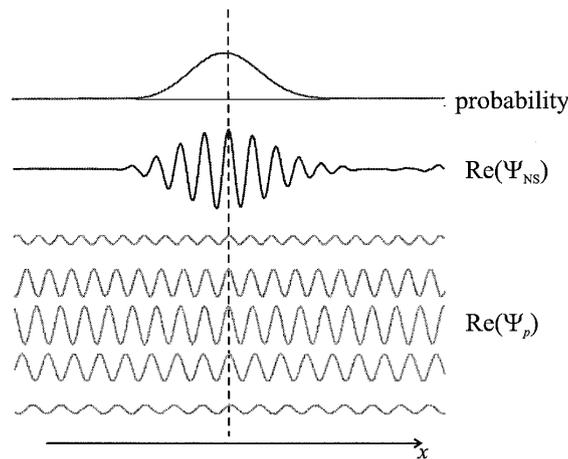
$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (339)$$

Daraus ergibt sich die Geschwindigkeit v durch:

$$\frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \frac{p^2}{2m} = \frac{2p}{2m} = \frac{mv}{m} = v \quad (340)$$

Das Wellenpaket bewegt sich also mit der Geschwindigkeit eines klassischen Teilchens (keine Überraschung: s.o. Ehrenfest!)

Realistische Wellenpakete ergeben sich erst bei Überlagerung vieler stationärer Zustände:



Ein repräsentativer Grenzfall ist das Gaußsche Wellenpaket:

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx} dk = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right) e^{ik_0 x} e^{-x^2/a^2} \quad (341)$$

$$\Psi(x, t) = \frac{\sqrt{a}}{(2\pi)^{3/4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i[kx - E(k)t/\hbar]} dk \quad (342)$$

Man kann zeigen¹², 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:

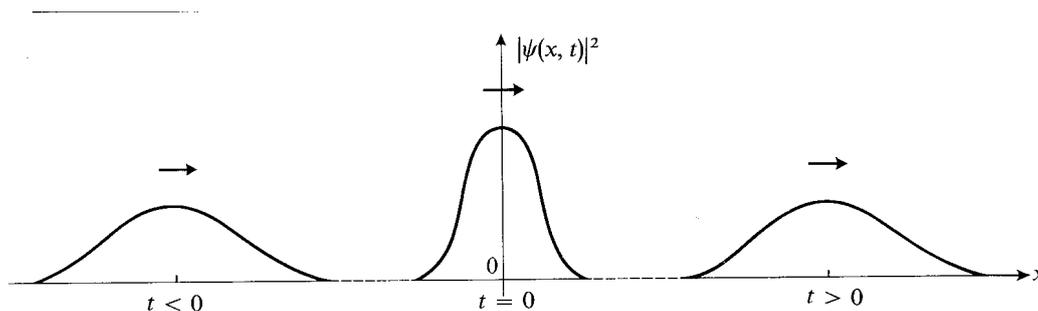


FIGURE 1

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.

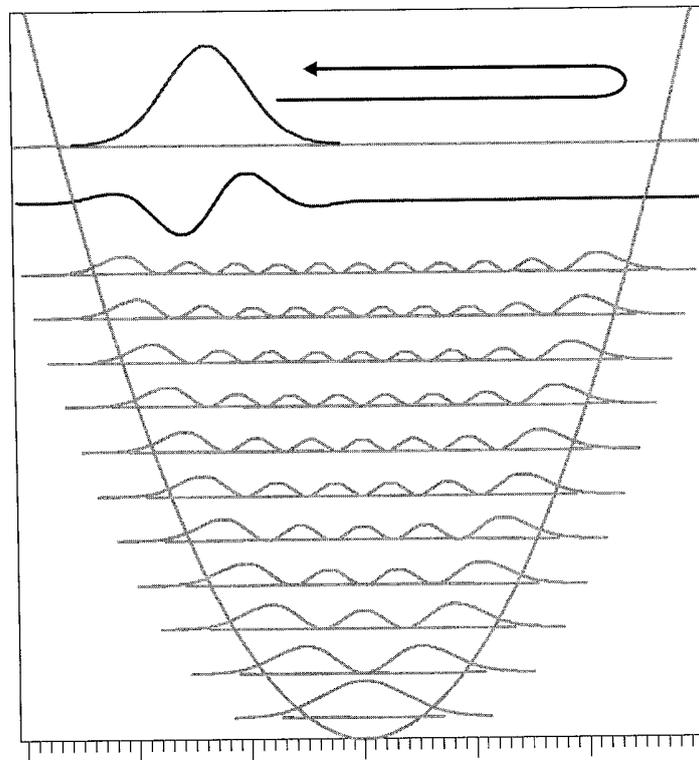
¹² C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Lalöe: „Quantum Mechanics“, Wiley, New York, 1977; Band 1, complement G_I.

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/ma/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.

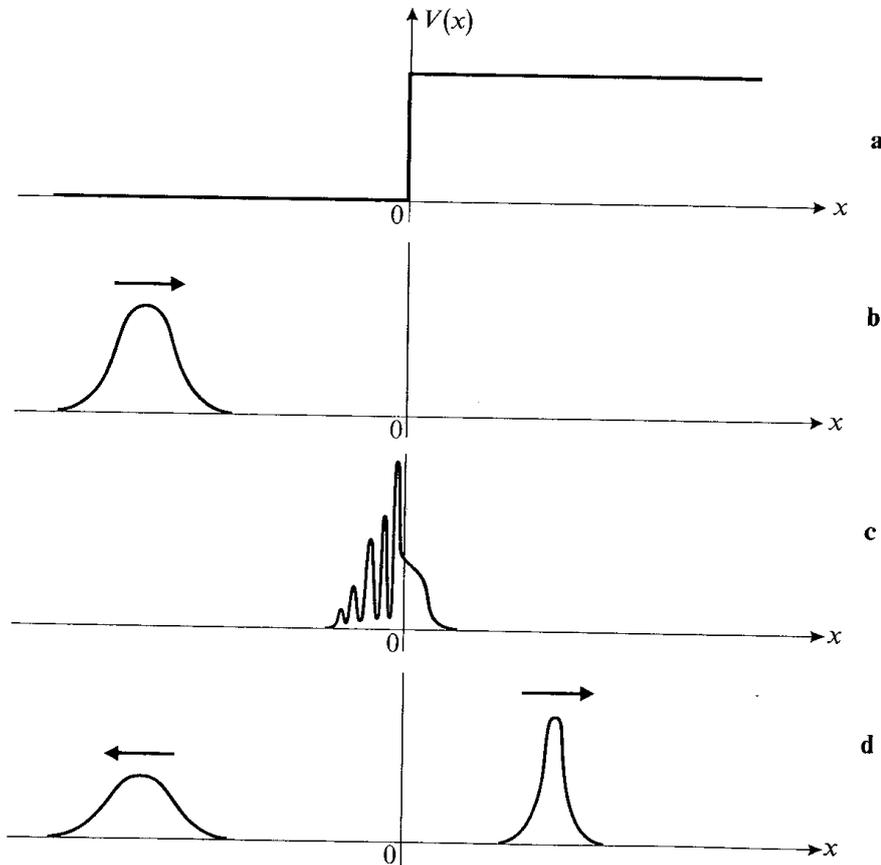


FIGURE 1

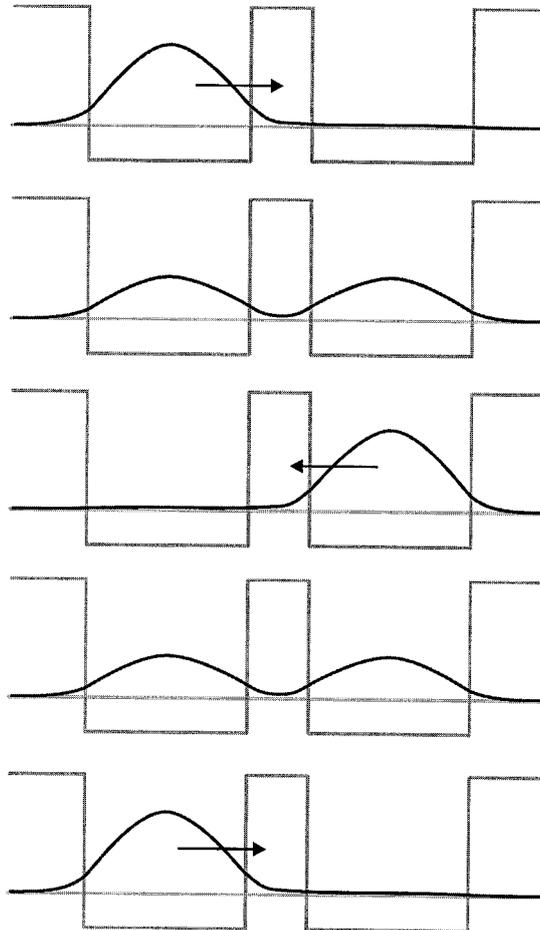
Behavior of a wave packet at a potential step, in the case $E > V_0$. The potential is shown in figure a. In figure b, the wave packet is moving towards the step. Figure c shows the wave packet during the transitory period in which it splits in two. Interference between the incident and reflected waves 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:

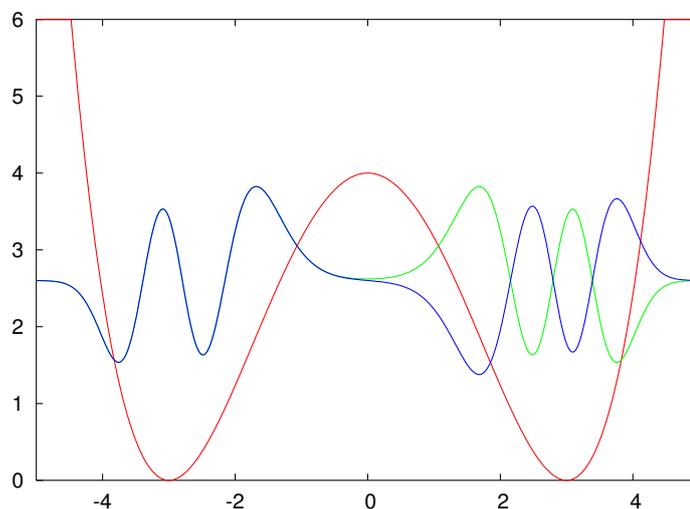
Unter <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html> gibt es dazu eine provokante Animation: → „Quantum superposition in one dimension“ → „NH₃ oscillations“.

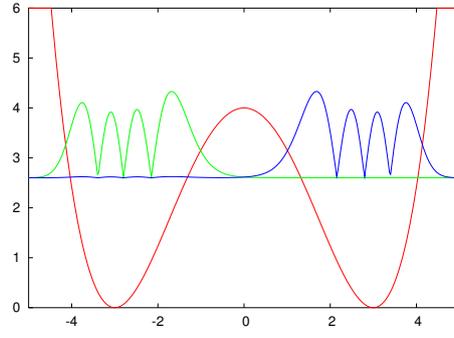
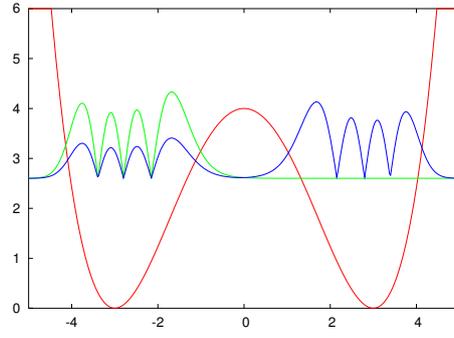
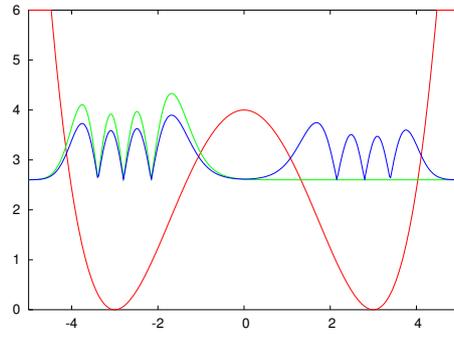
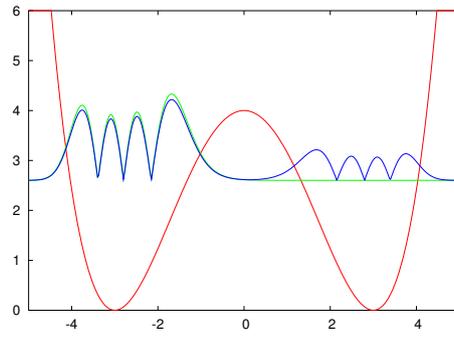
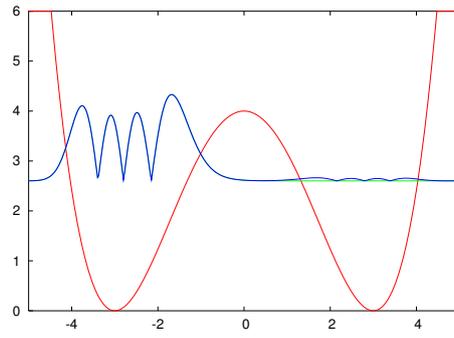
In Analogie zum obigen Sketch wird dort behauptet:

- 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.

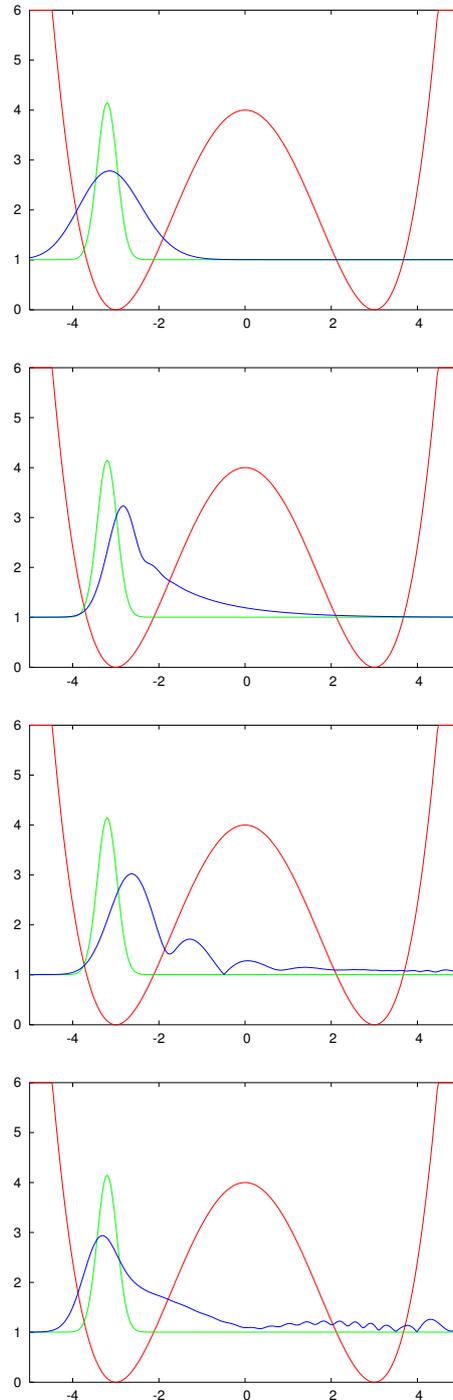
Richtiger ist jedoch:

- 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. 321 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:





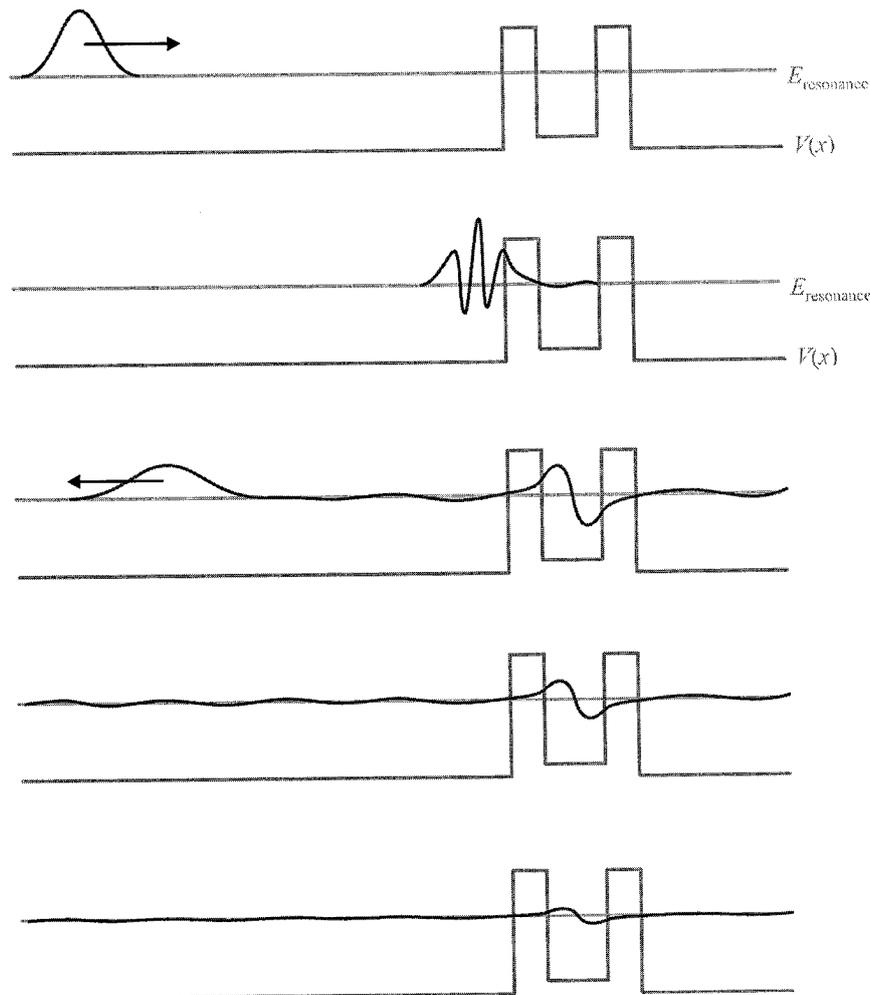
- **Im Regelfall** sind Wellenpakete aus mehr Komponenten zusammengesetzt und enthalten auch Anteile von Eigenzuständen, die energetisch über der Barriere liegen und damit in der Barriere signifikant verschieden von Null sind. Das dann stattfindende Tunneln ist *kein* Verschwinden und Wiederauftauchen, 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

Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

s.o.: Diese Superposition

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) = \sum_n c_n a_n(t) \psi_n(x) \quad (343)$$

mit den stationären(!) Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ aus

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad (344)$$

ist bereits eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung!
(wie allgemein sie ist: s.u.!))

Praxisprobleme dabei:

- 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.

⇒ Gln. 343,344 sind *keine* geeignete Standardstrategie zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung!

Trotzdem gilt: *Wenn* in gewissen Ausnahmefällen

- alle(!) Eigenfunktionen schon berechnet wurden
- oder Zeitverhalten nur im begrenzten Unterraum weniger (schon vorliegender) Eigenzustände gewünscht ist (surface hopping!)

dann ist obige Strategie sinnvoll und evtl. sogar optimal (weil *sehr* einfach!).

Sonst: andere, “direktere” Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung nötig!

Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung: Übersicht

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (345)$$

unter Ignorierung der Ortsabhängigkeit von Ψ direkt und einfach integriert werden (Appendices Operatoralgebra und Propagator), mit dem Resultat:

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(t=0) \quad (346)$$

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

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(t_0) \quad \text{mit} \quad \hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (347)$$

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, und siehe (Appendix)):

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_i e^{-iE_i(t-t_0)/\hbar} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (348)$$

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. 347:

$$\hat{U}(t+dt, t) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) dt \quad (349)$$

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. (Appendices)

Wenn \hat{H} explizit zeitabhängig ist, wird der Formalismus komplizierter (Appendices); eine iterative Lösung der sich ergebenden Integralgleichung liefert die formale Lösung¹³

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right] \right\} \quad (350)$$

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

¹³ 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

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \approx \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \quad (351)$$

resultiert in der Propagationsvorschrift

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t) - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \Psi(t) \quad (352)$$

Dieses Schema ist numerisch instabil und verletzt die Zeitumkehrsymmetrie. Ein besseres Verfahren resultiert aus folgendem Trick: Wir betrachten einen Vorwärts- und einen Rückwärts-Propagationsschritt:

$$\Psi(t + dt) = \hat{U}(t + dt, t) \Psi(t) \quad (353)$$

$$\Psi(t - dt) = \hat{U}(t - dt, t) \Psi(t) \quad (354)$$

Die Differenz dieser beiden Gleichungen ist:

$$\Psi(t + dt) - \Psi(t - dt) = [\hat{U}(t + dt, t) - \hat{U}(t - dt, t)] \Psi(t) \quad (355)$$

$$= \left[\hat{1} - \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} - \left(\hat{1} + \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \right) \right] \Psi(t) \quad (356)$$

$$= -2 \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \Psi(t) \quad (357)$$

Naive Diskretisierung liefert jetzt:

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t - \Delta t) - 2 \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \Psi(t) \quad (358)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \approx \frac{\Psi(t + \Delta t) - \Psi(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (359)$$

Das resultierende Schema Gl. 358 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:

$$\langle \Psi(t - \Delta t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \Psi(t - \Delta t) \rangle \approx \text{const.} \quad (360)$$

$$\langle \Psi(t - \Delta t) | \hat{H} | \Psi(t) \rangle \approx \text{const.} \quad (361)$$

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

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{-i(\hat{T}+\hat{V})t/\hbar} \quad (362)$$

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

$$e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\lambda^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (363)$$

Besser: second-order splitting

$$e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}/2}e^{\lambda\hat{B}}e^{\lambda\hat{A}/2} + \frac{1}{24}[\hat{A} + 2\hat{B}, [\hat{A} + \hat{B}]]\lambda^3 + \mathcal{O}(\lambda^4) \quad (364)$$

Aufspaltung höherer Ordnung wurden als effizienter vorgeschlagen, werden aber nicht allgemein verwendet.¹⁴

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.

¹⁴ bei Physikern heißen solche Aufspaltungen "Trotter factorization", bei Mathematikern "Strang splitting".

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:

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar)\Psi(x, t=0) \approx \sum_{k=0}^{p-1} \frac{(-it/\hbar)^k}{k!} \hat{H}^k \Psi(x, t=0) \quad (365)$$

$$= \sum_{k=0}^{p-1} \frac{(-it/\hbar)^k}{k!} \psi_k(x) \quad (366)$$

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

$$\phi_{-1} = 0 \quad , \quad \phi_0 = \Psi(t) \quad (367)$$

kann man mit der Lanczos-Iteration

$$\beta_{n+1}\phi_{n+1} = (\hat{H} - \alpha_n)\phi_n - \beta_n\phi_{n-1} \quad (368)$$

$$\text{wobei} \quad \alpha_n = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad , \quad \beta_n = \langle \phi_{n-1} | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad (369)$$

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

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & \alpha_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \alpha_{p-2} & \beta_{p-2} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \beta_{p-2} & \alpha_{p-1} \end{pmatrix} \quad (370)$$

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:

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar) \approx \sum_n^N a_n P_n(-i\hat{H}t/\hbar) \tag{371}$$

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,

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad , \quad T_n(\cos \theta) = \cos(n \theta) \tag{372}$$

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

$$\int_{-1}^1 \frac{T_n(x)T_m(x)dx}{\sqrt{1-x^2}} = 0 \quad , \quad n \neq m \tag{373}$$

sondern die komplexen Chebyshev-Polynome

$$\phi_n(\omega) = i^n T_n(-i\omega) \quad , \quad \omega \in [-i, i] \tag{374}$$

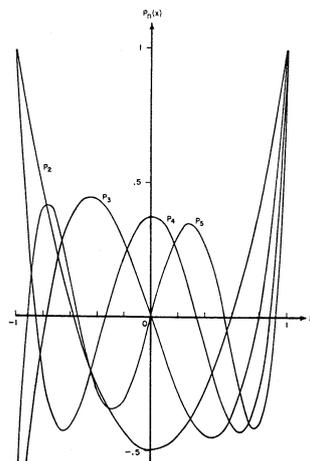


FIGURE 22.5. Legendre Polynomials $P_n(x)$, $n=2(1)5$.

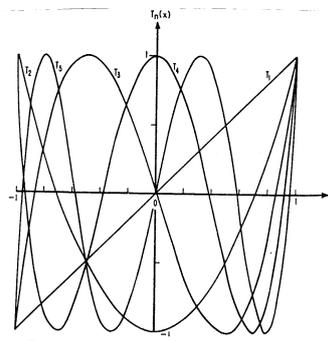
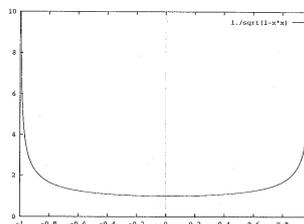


FIGURE 22.6. Chebyshev Polynomials $T_n(x)$, $n=1(1)5$.



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:

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - (\Delta E/2 + E_{min})\hat{1}}{\Delta E/2} \quad (375)$$

Damit lautet nun die Entwicklung:

$$\Psi(t) \approx \exp\{-i(\Delta E/2 + E_{min})t/\hbar\} \sum_{n=0}^N a_n(\Delta E t/2\hbar) \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(t=0) \quad (376)$$

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

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \quad (377)$$

Diese Rekursion beginnt mit

$$\phi_0 = \hat{1} \quad , \quad \phi_1 = -i\hat{H}_{norm} \quad (378)$$

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:

$$a_n(\Delta E t/2\hbar) = \int_{-i}^i \frac{\exp(i\Delta E \omega t/2\hbar) \phi_n(\omega) d\omega}{\sqrt{1 - \omega^2}} \quad (379)$$

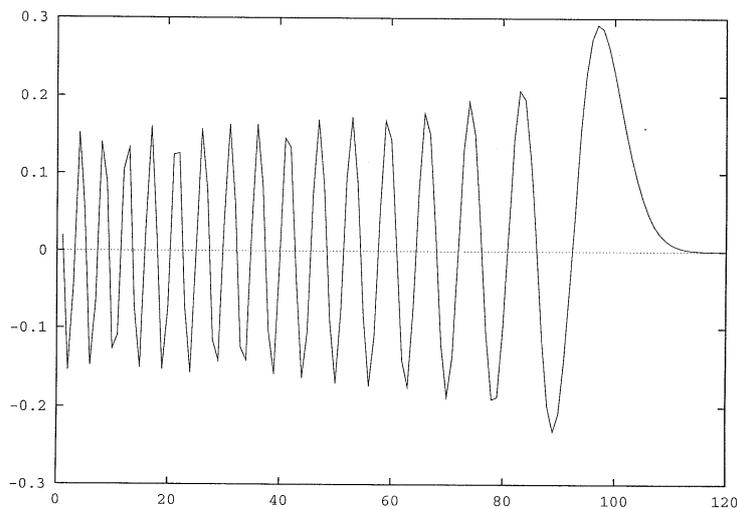
$$= \begin{cases} 2J_n(\Delta E t/2\hbar) & , n > 0 \\ J_n(\Delta E t/2\hbar) & , n = 0 \end{cases} \quad (380)$$

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

$$N \gtrsim \Delta E t / 2\hbar \quad (381)$$

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. 380 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.

Taylor-Propagation

(...noch zu ergänzen ...)

Symplektische Propagatoren

In einer Orthonormalbasis (FBR, DVR,...) lautet die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = \mathbf{H} \mathbf{c}(t) \quad (382)$$

Per ad-hoc-Definition zweier Hilfsvektoren

$$\mathbf{q}(t) = \sqrt{2\hbar} \operatorname{Re} \mathbf{c}(t) \quad , \quad \mathbf{p}(t) = \sqrt{2\hbar} \operatorname{Im} \mathbf{c}(t) \quad (383)$$

und einer Hilfsfunktion H (die dieselbe Form hat wie die klassisch-mechanische Hamiltonfunktion für gekoppelte harmonische Oszillatoren)

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2\hbar} (\mathbf{p}^T \mathbf{H} \mathbf{p} + \mathbf{q}^T \mathbf{H} \mathbf{q}) = \frac{1}{2\hbar} \sum_{ij} H_{ij} (p_i p_j + q_i q_j) \quad (384)$$

kann man die quantenmechanische Bewegungsgleichung Gl. 382 formal genauso aussehen lassen wie die Hamiltonsche Form der klassisch-mechanischen Bewegungsgleichungen: ¹⁵

$$\frac{d}{dt} \mathbf{q}(t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{H} \mathbf{p} \quad (385)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{p}(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = -\mathbf{H} \mathbf{q} \quad (386)$$

In der Approximation finiter Differenzen lauten diese Gleichungen:

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_{i-1} - b_i \Delta t \mathbf{H} \mathbf{q}_{i-1} \quad (387)$$

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_{i-1} + a_i \Delta t \mathbf{H} \mathbf{p}_i \quad (388)$$

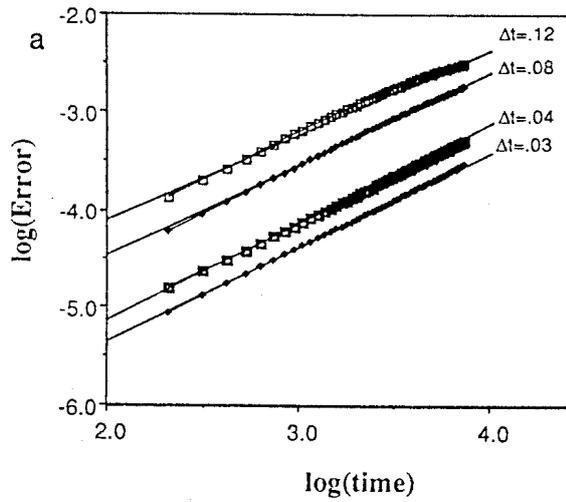
für $i = 1, 2, \dots, m$. Durch Vergleich mit dem exakten Propagator kann man die Koeffizienten a_i, b_i so bestimmen, daß nach m Iterationen \mathbf{q}_m und \mathbf{p}_m Approximationen an $\mathbf{q}(t + \Delta t)$ und $\mathbf{p}(t + \Delta t)$ sind, mit einem Fehler der Ordnung $\mathcal{O}(\Delta t^{n+1})$, mit vielen unterschiedlichen Wahlmöglichkeiten für m, n ¹⁶

(Symplektizität ist verwandt mit Unitarität, erstere ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für letztere. Faktisch ist es trotz der Freiheiten bei der Koeffizientenwahl a_i, b_i nicht möglich, symplektische Propagatoren exakt unitär zu machen.)

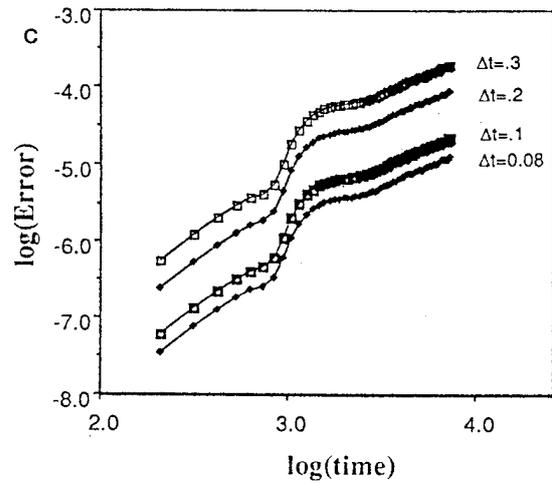
¹⁵ diese erfüllen gewisse Erhaltungsbedingungen im Phasenraum, wofür wiederum die Erfüllung der sogenannten *symplektischen Bedingung* notwendig und hinreichend ist, siehe Physik-Lehrbücher über theoretische klassische Mechanik.

¹⁶ viele Varianten in S. K. Gray und D. E. Manonopoulos, J. Chem. Phys. 104 (1996) 7099.

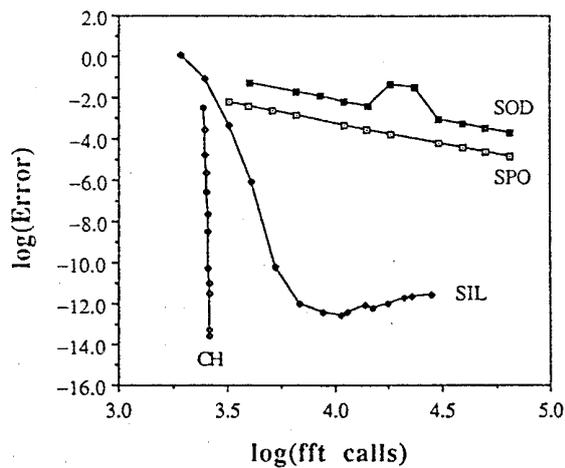
Methodenvergleich



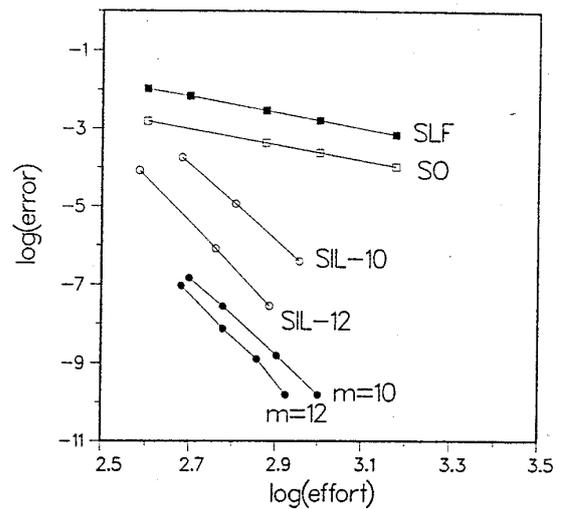
Fehlerverhalten SOD



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)

Methodenvergleich

SOD

- einfachstes Schema, sehr einfach zu programmieren
- etwas aus der Mode; besser und ebenso einfach: 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“:
 - nicht möglich: weniger genaue Resultate mit weniger Aufwand
 - 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!

Komplexe absorbierende Potentiale

Die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \quad (389)$$

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

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, 0) \Psi(0) \quad \text{mit} \quad \hat{U}(t, 0) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \quad (390)$$

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

$$\hat{H}_{mod} = \hat{H} - i\hat{W} = \hat{T} + \hat{V}(R) - i\hat{W}(R) \quad (391)$$

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

$$\hat{U}_{mod} \approx \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \exp(-\hat{W}(R)t/\hbar) \quad (392)$$

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).

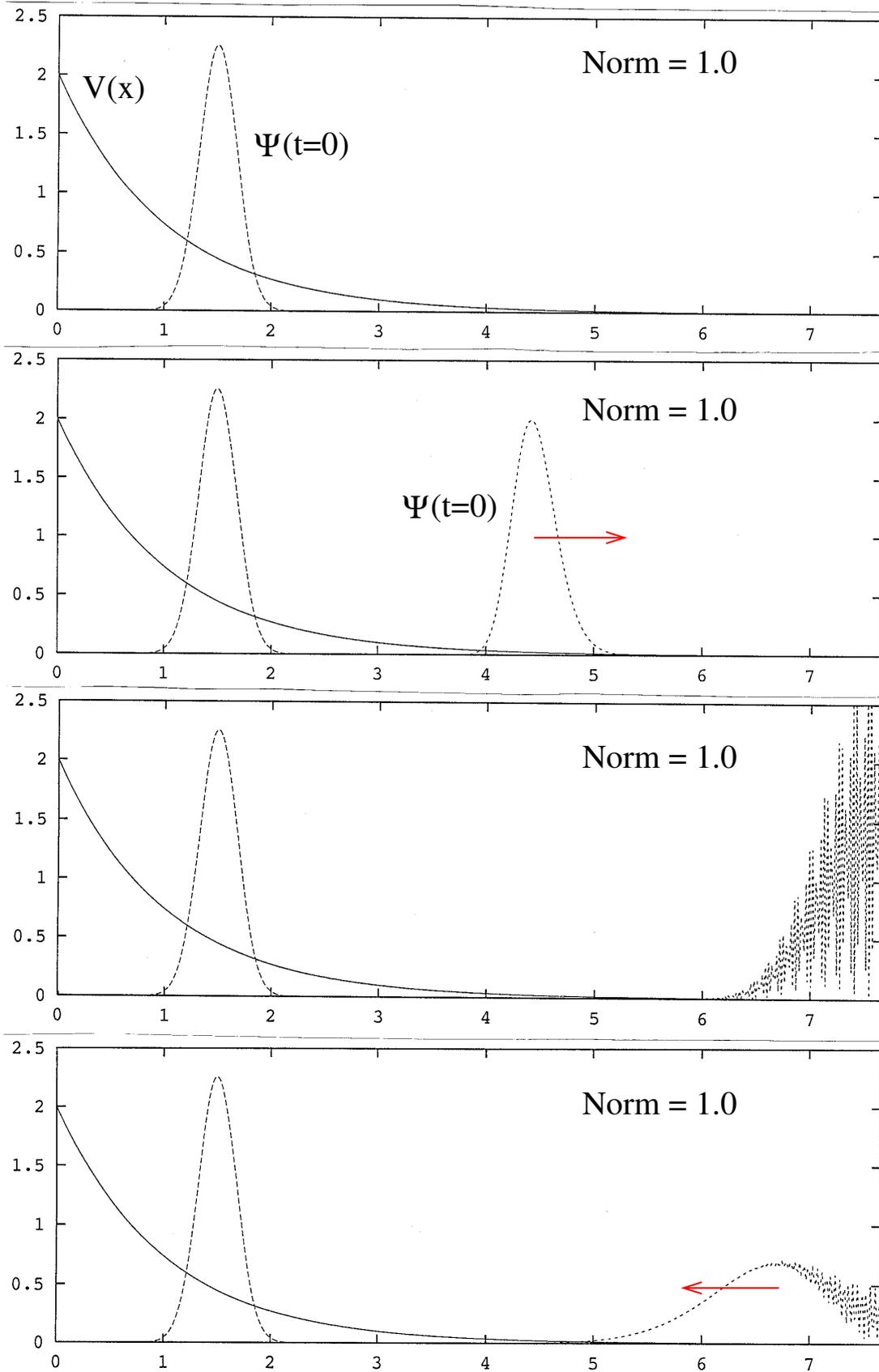
Beschränke $W(R)$ auf Gitterende = „auslaufende Randbedingungen“: *Vorteile:*

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

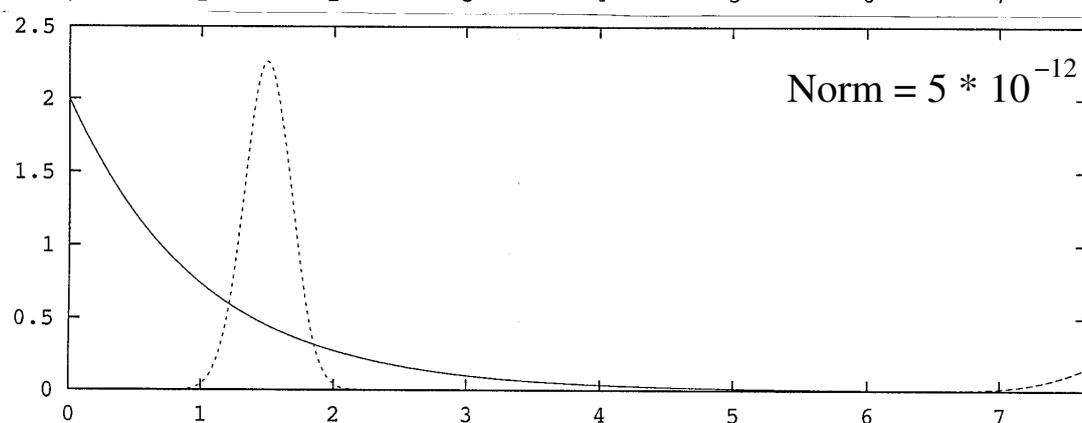
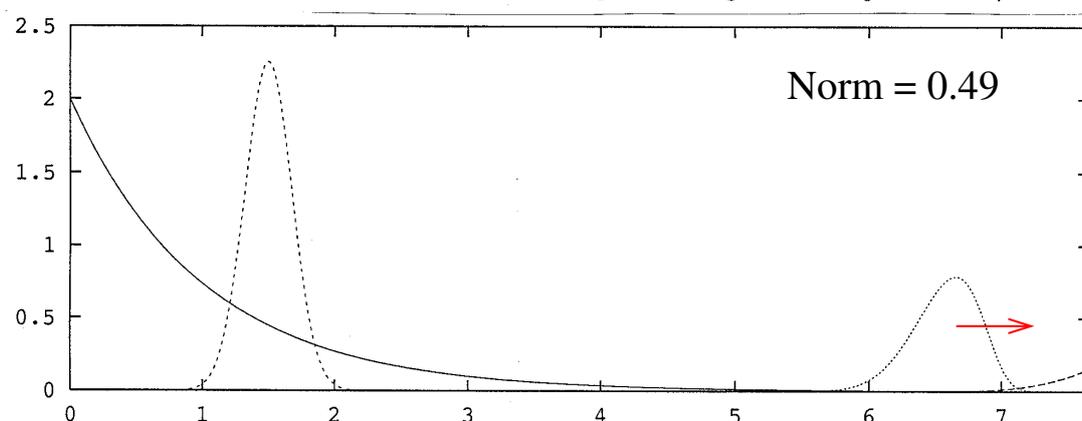
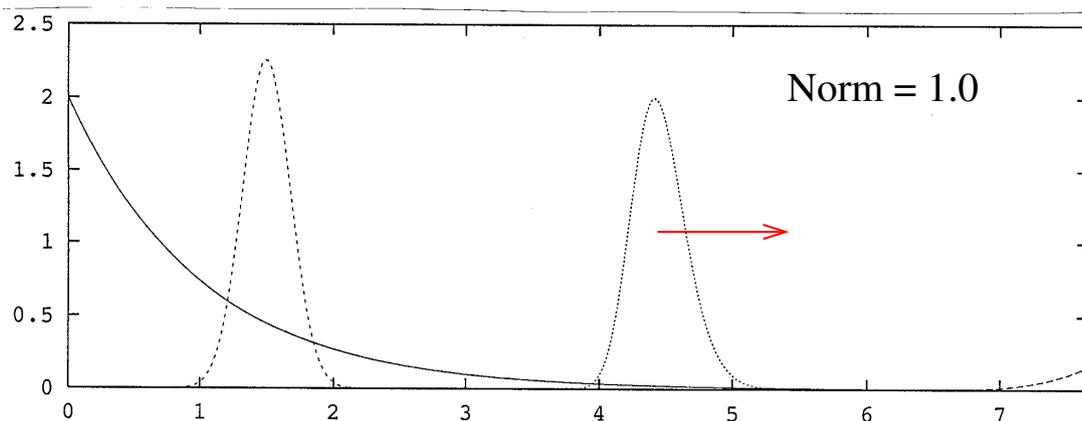
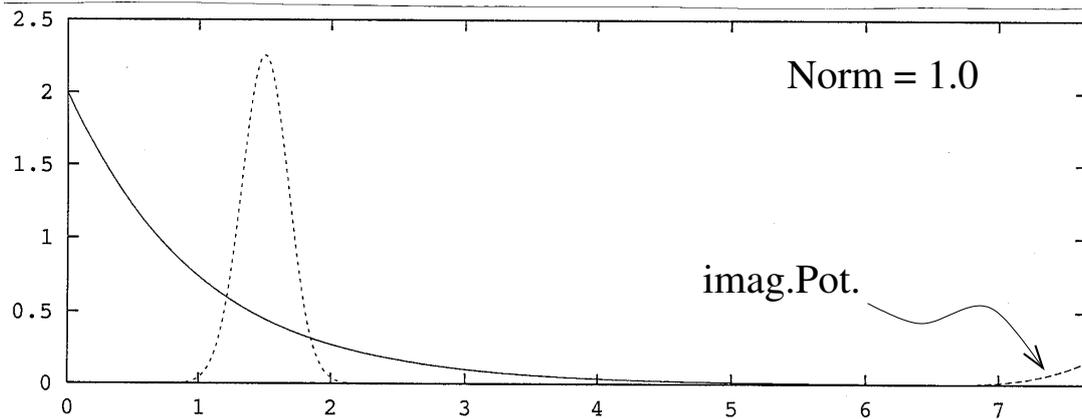
Nachteile:

- \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.

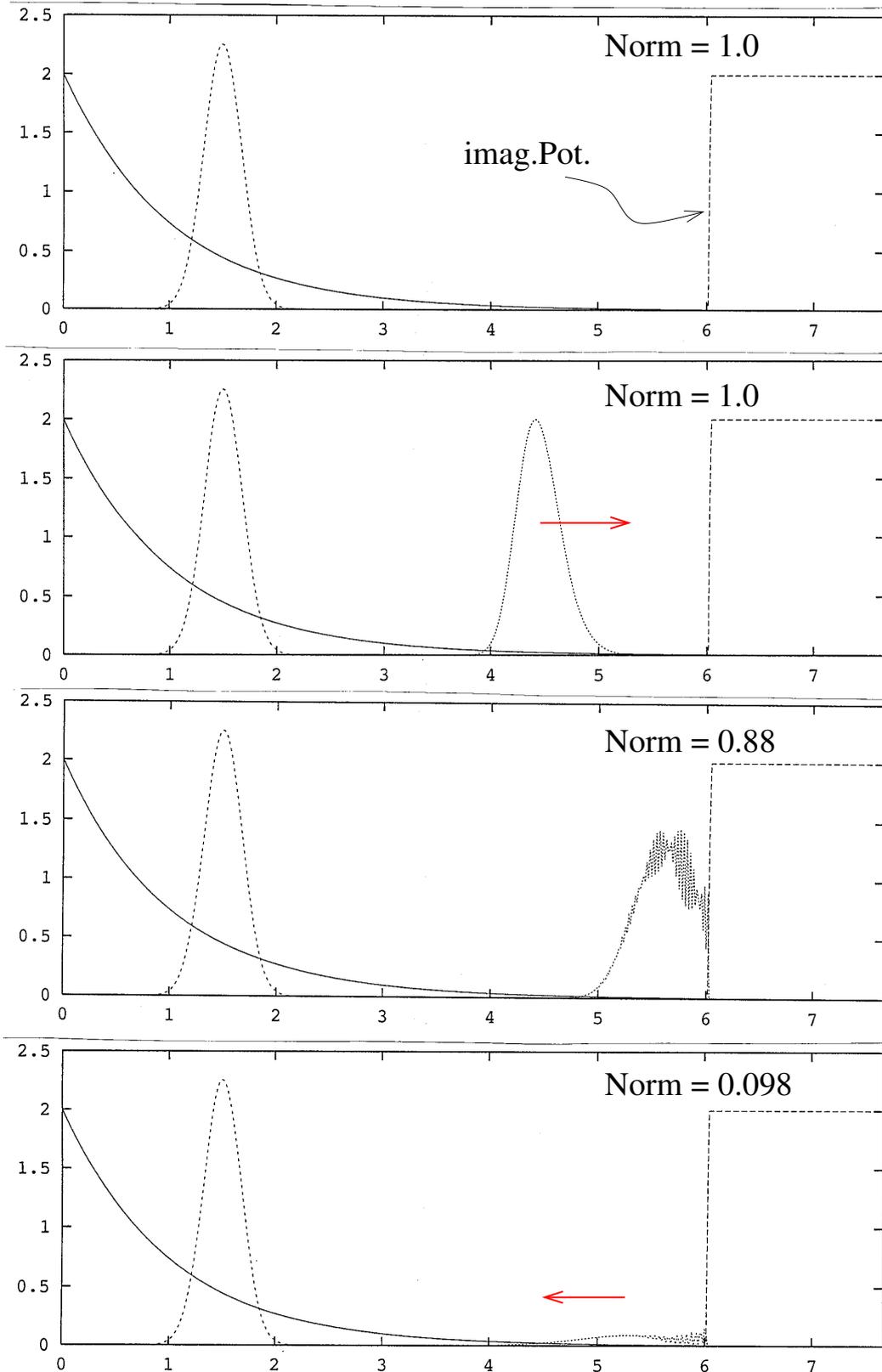
kein absorbierendes Potential



ideale Absorption



imaginäres Potential zu steil

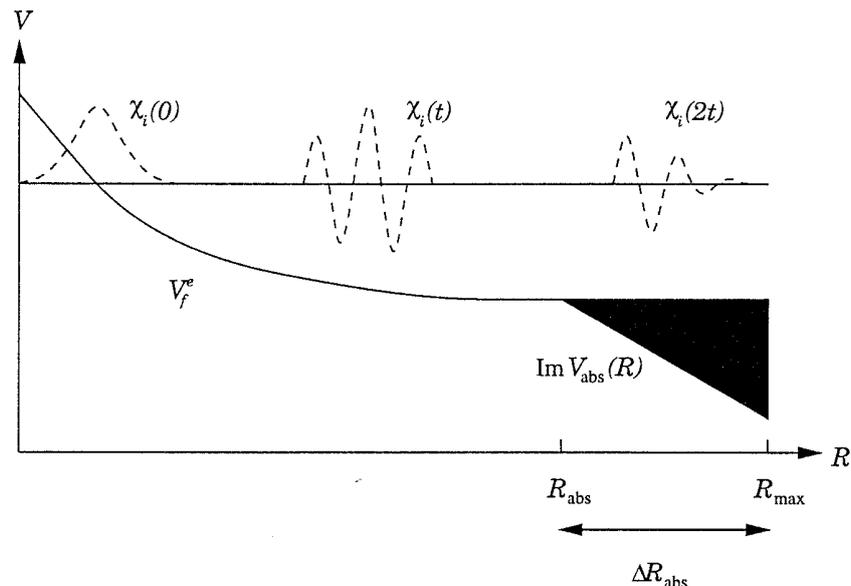


Form von absorbierenden Potentialen: einfache rein imaginäre und lineare Formen:

$$W(R) = -i a_I x = -i a_I \frac{R - R_{abs}}{\Delta R} \quad \text{mit} \quad \Delta R = R_{max} - R_{abs} \quad (393)$$

können bereits mindestens 99% der Anteile des Wellenpaketes mit Translationsenergien E_t im folgenden Bereich absorbieren:¹⁷

$$(a_I/d)^{2/3} \leq E_t \leq (d a_I)^2 \quad \text{mit} \quad d = (2\mu_R/\hbar^2)^{1/2} (\Delta R)/10 \quad (394)$$



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. 393 kann die Bedingung Gl. 394 erfüllt werden, wenn ΔR größer als die de-Broglie-Wellenlänge bei E_t ist:

$$\Delta R \geq (5/\pi)\lambda \quad \text{mit} \quad \lambda = h/(2\mu_R E_t)^{1/2} \quad (395)$$

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:

$$W(R) = -a_R e^{-cR} - i a_I e^{-cI} \quad (396)$$

¹⁷ 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)

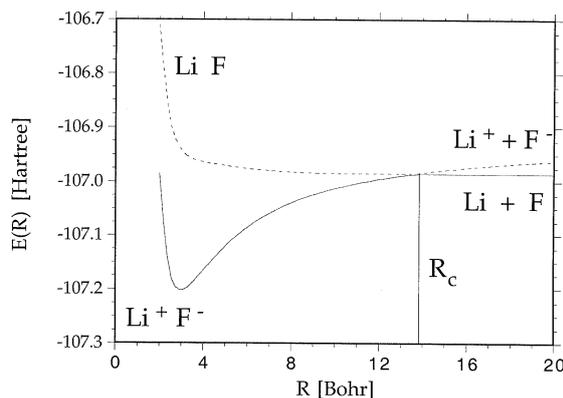


Abbildung 12.1: Potentialkurven für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

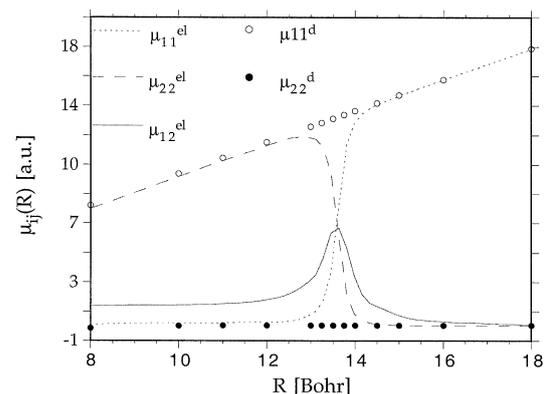
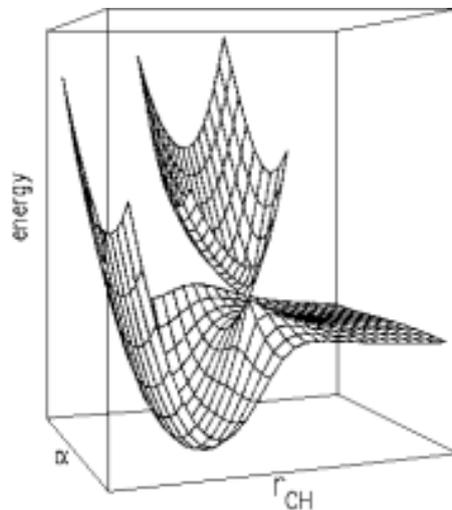


Abbildung 12.2: Adiabatische Dipolmomentkurven und diabatische Dipolmomente für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

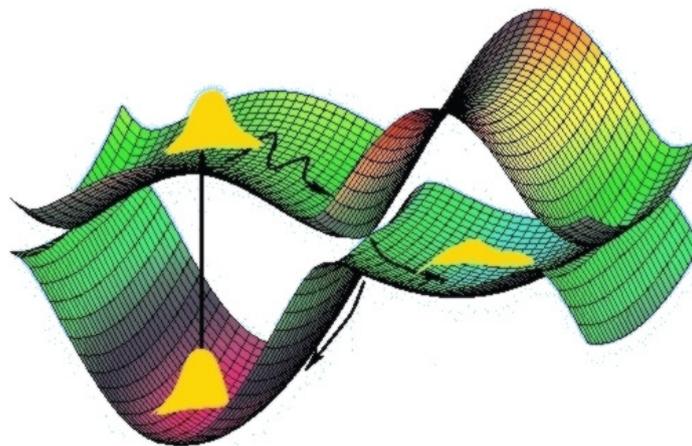
Einschub: Nichtüberkreuzungsregel

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

⇒ eine von mehreren möglichen Situationen: 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 → diabatische Darstellung

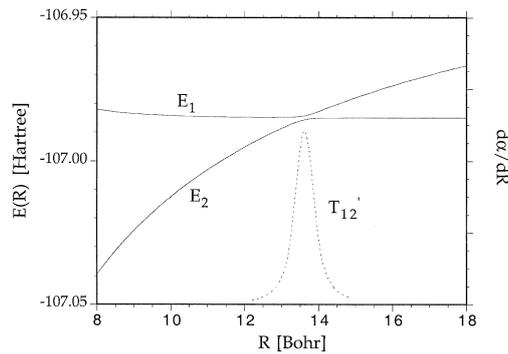


Abbildung 12.3: Adiabatische Potentialkurven und nicht-adiabatische Kopplung für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

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.

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

$$\frac{\partial \Psi}{\partial R} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial R} = \min. \quad (397)$$

Dadurch minimieren wir die nicht-adiabatischen, kinetischen Kopplungsterme $\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R})$ und $\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})$ (siehe Definition) ⇒ *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.

Diese 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.

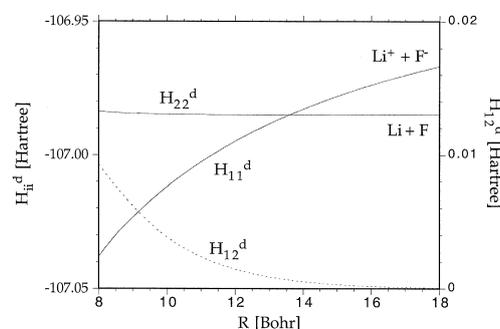


Abbildung 12.4: Diabatische Potentialkurven und nicht-diagonal Element für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

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 $\Psi_{1,2}^{ad}$ sind Linearkombination der diabatischen Funktionen $\Psi_{1,2}^d$ (oder umgekehrt):

$$\Psi_1^{ad} = \cos \alpha(R) \Psi_1^d - \sin \alpha(R) \Psi_2^d \quad (398)$$

$$\Psi_2^{ad} = \sin \alpha(R) \Psi_1^d + \cos \alpha(R) \Psi_2^d \quad (399)$$

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

$$\begin{pmatrix} \Psi_1^{ad} \\ \Psi_2^{ad} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & -\sin \alpha(R) \\ \sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1^d \\ \Psi_2^d \end{pmatrix} \quad (400)$$

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

$$\begin{pmatrix} \mu_{11}^d & 0 \\ 0 & \mu_{22}^d \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} \mu_{11}^{ad} & \mu_{12}^{ad} \\ \mu_{21}^{ad} & \mu_{22}^{ad} \end{pmatrix} \mathbf{U} \quad (401)$$

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:

$$\begin{pmatrix} V_{11}^d & V_{12}^d \\ V_{21}^d & V_{22}^d \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} E_1(R) & 0 \\ 0 & E_2(R) \end{pmatrix} \mathbf{U} \quad (402)$$

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 (Appendix):

$$\langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle = \frac{\partial \alpha(R)}{\partial R} \quad (403)$$

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:

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \int_{R_0}^R \langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle dR \quad (404)$$

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 (Appendix):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 = \hat{T}_N \chi_1 + \sum_{m=1}^2 \left[2\hat{T}'_{m,1} + \hat{T}''_{m,1} \right] \chi_m + E_1(R) \chi_1 \quad (405)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_2 = \hat{T}_N \chi_2 + \sum_{n=1}^2 \left[2\hat{T}'_{1,n} + \hat{T}''_{1,n} \right] \chi_n + E_2(R) \chi_2 \quad (406)$$

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

In der diabatischen Darstellung erhält man (Appendix):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 = \hat{T}_N \chi_1 + V_{11}^d \chi_1 + V_{12}^d \chi_2 \quad (407)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_2 = \hat{T}_N \chi_2 + V_{21}^d \chi_1 + V_{22}^d \chi_2 \quad (408)$$

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

Eigentliche Praxisprobleme: (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...
- *on-the-fly*-Diabatisierung problematisch.

Adiabatisches Theorem

Mit abstrakter Argumentation (Appendix) kann allgemein gezeigt werden:

Ein physikalisches System bleibt in seinem instantanen Eigenzustand, wenn eine Störung das System hinreichend langsam verändert und sich der Eigenwert hinreichend von den übrigen Eigenwerten unterscheidet.

oder formaler ausgedrückt:

Wenn $\Psi(t=0)$ eine Eigenfunktion von $\hat{H}(t=0)$ ist, bleibt im Limit eines unendlich langsam veränderlichen $\hat{H}(t)$ die Wellenfunktion $\Psi(t)$ immer eine Eigenfunktion von $\hat{H}(t)$.

Im Spezialfall eines *lokalisierten*, zeitabhängigen Wellenpakets der Kernbewegung auf mehreren (gekoppelten) elektronischen Potentialflächen kann man die sich unter der Wellenpaketbewegung ändernden Potentialflächen mit der Zeitabhängigkeit von \hat{H} äquivalent setzen und erhält die Aussage:

Im Limit unendlich langsamer Kernbewegung verbleibt das System im anfänglichen adiabatischen Zustand, auch durch (vermiedene) Kreuzungen und konische Durchschneidungen hindurch.

Landau-Zener-Formel

Im 2-Zustands-Problem (s.S. 11) ist Adiabaticität die (ungefähre) Gleichheit der gestörten Eigenwerte E_{\pm} mit den ungestörten $E_{1,2}$. In Kombination mit Gl. 859 läßt sich daraus die folgende Adiabaticitätsbedingung herleiten:

$$\frac{2W_{12}^2}{\hbar v |\Delta F|} \gg 1 \quad (409)$$

mit der (konstanten) Geschwindigkeit v der Bewegung des Systems durch den Kreuzungspunkt ($\Delta = 0$) und dem Unterschied ΔF der Steigungen der Potentialkurven am Kreuzungspunkt.

Die Form der Bedingung 409 ergibt sich auch aus folgenden Argumenten:

- Zeit-Energie-Unschärfe: $\Delta E \times \tau \gg 2\pi\hbar$, interpretiert als: ist die Aufenthaltszeit τ im Kreuzungsbereich klein genug, kann das System auf einen Zustand mit um ΔE anderer Energie wechseln.
- an Kreuzung gilt: $\Delta E = 2W_{12}$ (s.S. 11)
- $\tau =$ Kreuzungsbreite a / Geschwindigkeit v ;
Kreuzungsbreite kann aus Taylorreihen für die Potentiale (Terme 0. und 1.Ordnung) abgeschätzt werden zu: $a \approx \Delta E / |\Delta F|$

Aus einer zeitabhängigen Betrachtung leiteten Landau und Zener 1932 folgende Wahrscheinlichkeit für den Wechsel des Systems von einem adiabatischen Zustand zum anderen her, beim Durchgang durch eine (vermeidene) Kreuzung:

$$p = \exp\left(\frac{-2\pi W_{12}^2}{\hbar v |\Delta F|}\right) \quad (410)$$

(die traditionelle Herleitung davon ist länglich und obskur ¹⁸, kürzlich erschien eine kürzere ¹⁹, die aber auch nicht ganz einfach ist. Die einfachste mir bekannte Herleitung ist ²⁰.)

In jedem Fall folgen diese Faustregeln:

- bei kleiner Geschwindigkeit und/oder starker (diabatischer!) Kopplung folgt das System dem adiabatischen Zustand;
- bei großer Geschwindigkeit und/oder schwacher Kopplung folgt das System dem diabatischen Zustand.

¹⁸ referiert z.B. in E.-M. Graefe, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, 2005.

¹⁹ C. Wittig, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8428.

²⁰ A. C. Vutha, Eur. J. Phys. 31 (2010) 389.

Eigenfunktionen durch Zeitpropagation:

I: Propagation in imaginärer Zeit ²¹

Die normale zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (411)$$

hat die formale Lösung

$$\Psi(x, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(x, t=0) \quad (412)$$

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

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad (413)$$

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

$$\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(x, \tau) = \hat{H} \Psi(x, \tau) \quad (414)$$

Die formale Lösung dieser neuen Gleichung lautet analog zu oben:

$$\Psi(x, \tau) = e^{-\hat{H}\tau/\hbar} \Psi(x, \tau=0) \quad (415)$$

bzw. wiederum in Eigenfunktions-Entwicklung:

$$\Psi(x, \tau) = \sum_n c_n e^{-E_n \tau/\hbar} \psi_n(x) \quad (416)$$

Propagiert man eine beliebige Anfangswellenfunktion

$$\Psi(x, \tau=0) = \sum_n a_n \psi_n(x) \quad (417)$$

in imaginärer Zeit τ , ist nach Gl. 416 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. 415 erhält man also die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands – ohne vorherige Kenntnis irgendeiner der Eigenfunktionen $\psi_n(x)$, also ohne Matrixdiagonalisierung.

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

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 $E_i = \langle \psi_i(x) | \hat{H} | \psi_i(x) \rangle$.

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 Eigenfunktionenspektrum; 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:

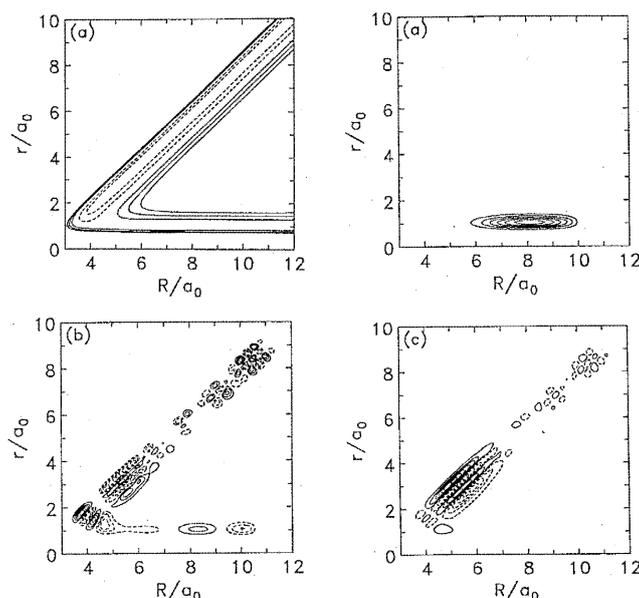
II: Propagation in realer Zeit

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 :

$$\psi(x, E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (418)$$

Damit sind Kontinuumsfunktionen zu vorgegebenem E direkt berechenbar. Lebensdauer der Kontinuumsfunktion $\psi(x, t)$ endlich \Rightarrow nach endlicher Zeit verläßt $\psi(x, t)$ das „Wechselwirkungsgebiet“ und läuft gegen unendliche Koordinatenwerte („Dissoziation“) \Rightarrow Das uneigentliche Integral in Gl. 418 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 \Rightarrow uneigentliches Integral Gl. 418 divergent. Abhilfe: in t rasch auf Null abfallende, symmetrische Funktion als „Konvergenzfaktor“ („window function“, „filter function“) in den Integranden aufnehmen.
- Wegen „Unschärferelation“ braucht Trennung zweier energetisch eng benachbarter Zustände 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:

$$g(t) \propto e^{-\alpha|t|} \quad , \quad G(E) \propto \frac{\alpha}{\alpha^2 + E^2} \quad (419)$$

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

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

$$\psi(x, E_n) \propto \int_{-T}^T \psi(x, t) g(t) e^{iE_n t/\hbar} dt \quad (420)$$

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 $[E_1, E_2]$.

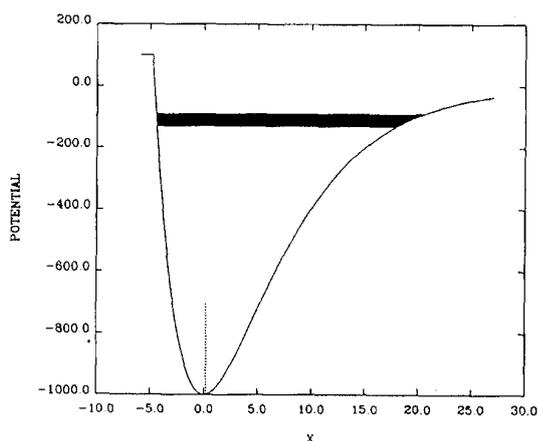


FIG. 1. The Morse potential $V = D(e^{-2bx} - 2e^{-bx})$ is drawn for $D = 1000$, $b = 0.15$ (solid line) on the grid ($x_{\min} \approx -6$, $x_{\max} \approx 27$). Note the cut at $V_{\max} = 100$. Also shown is the analyzed region of energies, $-130 < E < -90$ (darkened area). The dotted spike denotes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

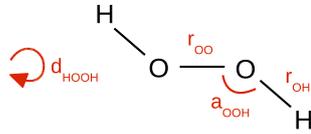
TABLE I. The quality of Morse potential eigenvalues as obtained by wave packet resolution. Column 1 shows the Morse level, column 2 the calculated eigenvalues, and column 3 the difference with the analytic eigenvalues.

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.

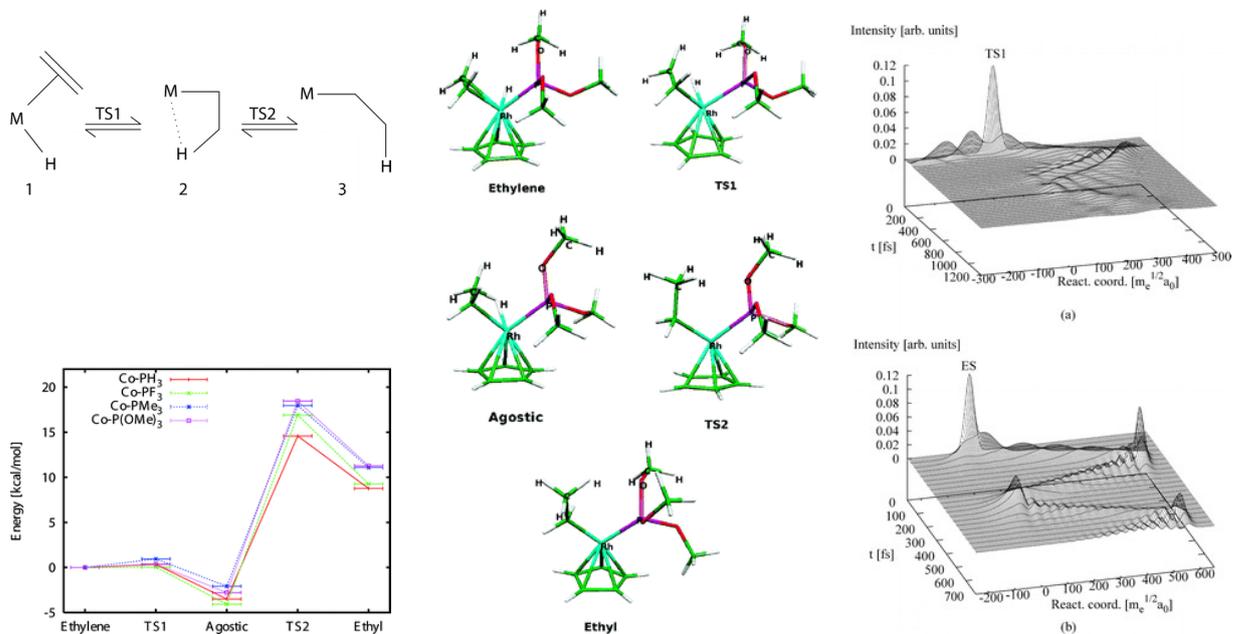
exemplarische Anwendungen:

- J. Sielk, H. F. von Horsten, B. Hartke und G. Rauhut, Chem. Phys. 380 (2011) 1: 1D-6D-Tunnelaufspaltung der OO-Torsion in HOOH; unterste Schwingungs-Eigenzustände berechnet mit Propagation in imaginärer Zeit.

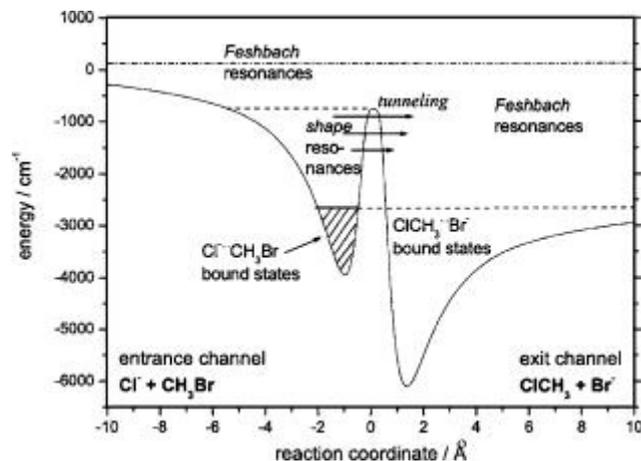


exp.: 11.4 cm^{-1} ,
 theor.: $8.6 \cdots 12.8 \text{ cm}^{-1}$ (je nach Modell)

- R. Xu, M. Bittner, G. Klatt, B. Hartke und H. Köppel, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 13139: Wellenpaketdynamik in einem 1D-Reaktionswegmodell zu den Anfangsschritten der Co/Rh-Komplex-katalysierten Olefinpolymerisation; Filterdiagonalisierung zur Lebensdauerbestimmung von Resonanzen



- S. Schmatz, J. Chem. Phys. 122 (2005) 234306: 4D-Wellenpaketdynamik mit Filterdiagonalisierung zur Lebensdauerbestimmung von Resonanzen in der S_N2 -Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$



Zeitabhängige Spektrensimulation

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

$$\psi(0) = \sum_n c_n \phi_n \quad \text{mit} \quad c_n = \langle \phi_n | \psi(0) \rangle \quad (421)$$

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

$$\psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(0) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n \quad (422)$$

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

$$A(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi(0) \rangle \quad (423)$$

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

$$A(t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \langle \psi(0) | \phi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 e^{-iE_n t/\hbar} \quad (424)$$

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

$$S(E) = \frac{1}{T} \operatorname{Re} \int_0^T e^{iEt/\hbar} \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle dt \quad (425)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \frac{1}{T} \operatorname{Re} \int_0^T e^{i(E-E_n)t/\hbar} dt \quad (426)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \frac{\hbar}{(E-E_n)T} \sin \frac{(E-E_n)T}{\hbar} \quad (427)$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \operatorname{sinc} \frac{(E-E_n)T}{\hbar} \quad (428)$$

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, oszillative Werte. Im Limit $T \rightarrow \infty$ geht die sinc-Funktion gegen die Delta-Funktion $\delta(x)$.

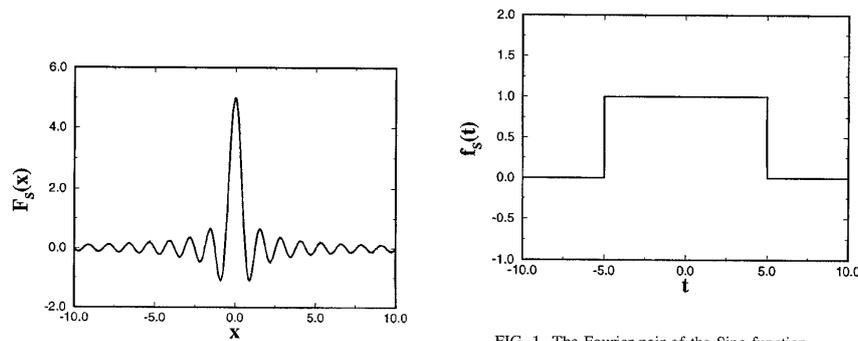
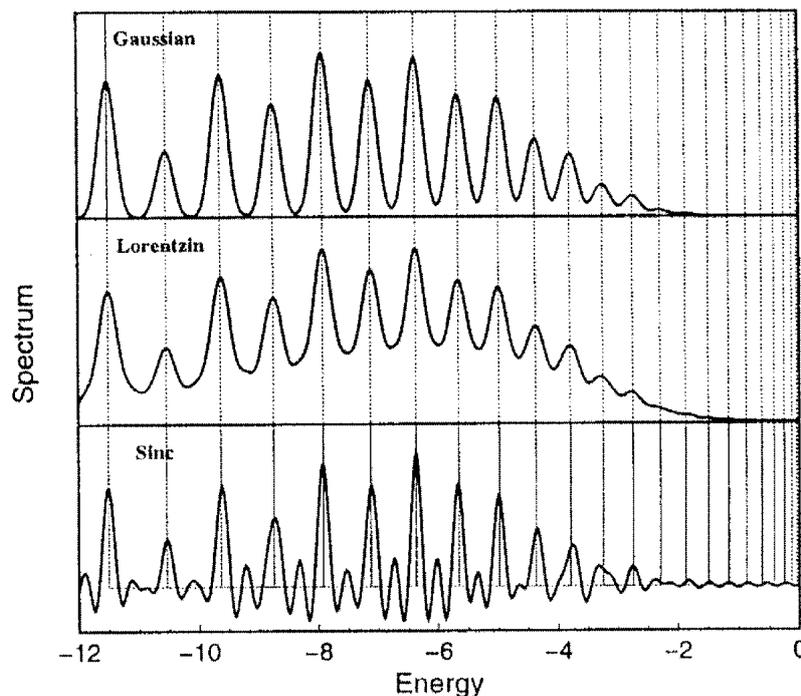


FIG. 1. The Fourier pair of the Sinc function.

$\Rightarrow S(E)$ 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:

$$\sigma_i(\omega) = \frac{\pi\omega}{\hbar\epsilon_0c} \sum_f \delta(\omega - \omega_{fi}) |\langle \psi_f | \mu_{fi} \cdot \mathbf{e} | \psi_i \rangle|^2 \quad (429)$$

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

$$\sigma_i(\omega) = \frac{\pi\omega}{\epsilon_0c} P_i(E) \quad (430)$$

mit dem Absorptionsspektrum

$$P_i(E) = \sum_f \langle \chi_i | \psi_f \rangle \delta(E - E_f) \langle \psi_f | \chi_i \rangle \quad (431)$$

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

$$|\chi_i\rangle = \mu_{fi} \cdot \mathbf{e} |\psi_i\rangle \quad (432)$$

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

$$f(H) = f(H) \sum_f |\psi_f\rangle \langle \psi_f| = \sum_f |\psi_f\rangle f(E_f) \langle \psi_f| \quad (433)$$

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

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta_\epsilon(x) \quad (434)$$

Mit Gln. 433 und 434 wird aus Gl. 431:

$$P_i(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_f \langle \chi_i | \psi_f \rangle \delta_\epsilon(E - E_f) \langle \psi_f | \chi_i \rangle \quad (435)$$

Wiederum unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation ergibt sich:

$$P_i(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle \chi_i | \delta_\epsilon(E - H) | \chi_i \rangle \quad (436)$$

Gl. 436 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

$$\delta_\epsilon(E - H) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G^-(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{E - i\epsilon - H} \quad (437)$$

mit der einlaufenden Greensfunktion $G^-(E)$ der Streutheorie. Einsetzen in Gl. 436 liefert die üblichen zeitunabhängigen Absorptionsspektren-Formel mit Energie-Nenner (siehe Lehrbücher).

Eine andere mögliche Wahl für δ_ϵ ist:

$$\delta_\epsilon(E - H) = \frac{1}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty \exp\{+i(E + i\epsilon - H)t/\hbar\} dt \quad (438)$$

Einsetzen in Gl. 436 liefert die Formel für die zeitabhängige Absorptionsspektrensimulation (vgl. Gl. 425!):

$$P_i(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{+iEt/\hbar} C_i(t) dt \quad (439)$$

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

$$C_i(t) = \langle \chi_i | e^{-i(H-i\epsilon)t/\hbar} | \chi_i \rangle \quad (440)$$

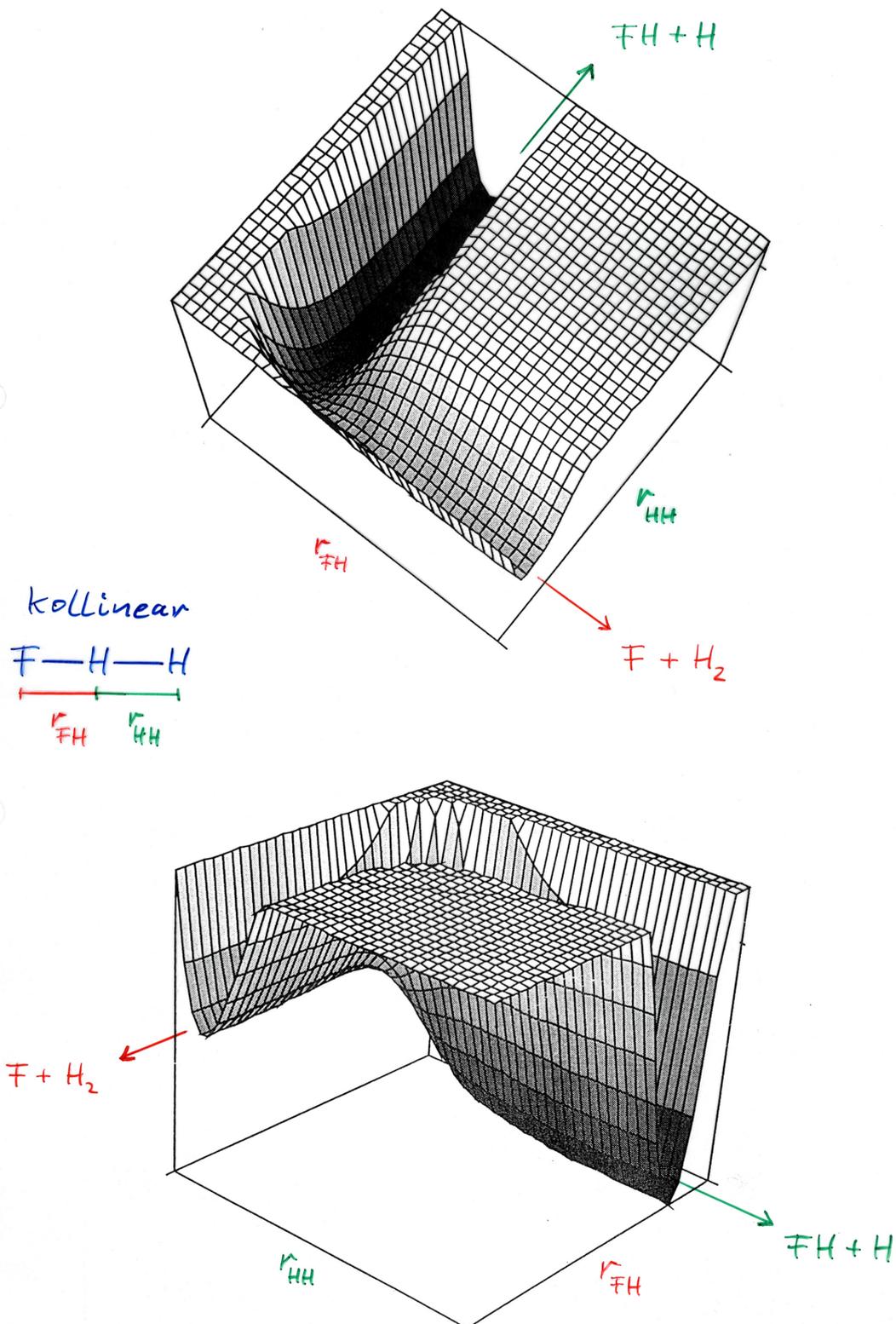
Der Term $-i\epsilon$ im Propagator kann entweder als Konvergenzfaktor für das Integral oder als Ortskoordinaten-abhängiges absorbierendes Potential aufgefaßt werden

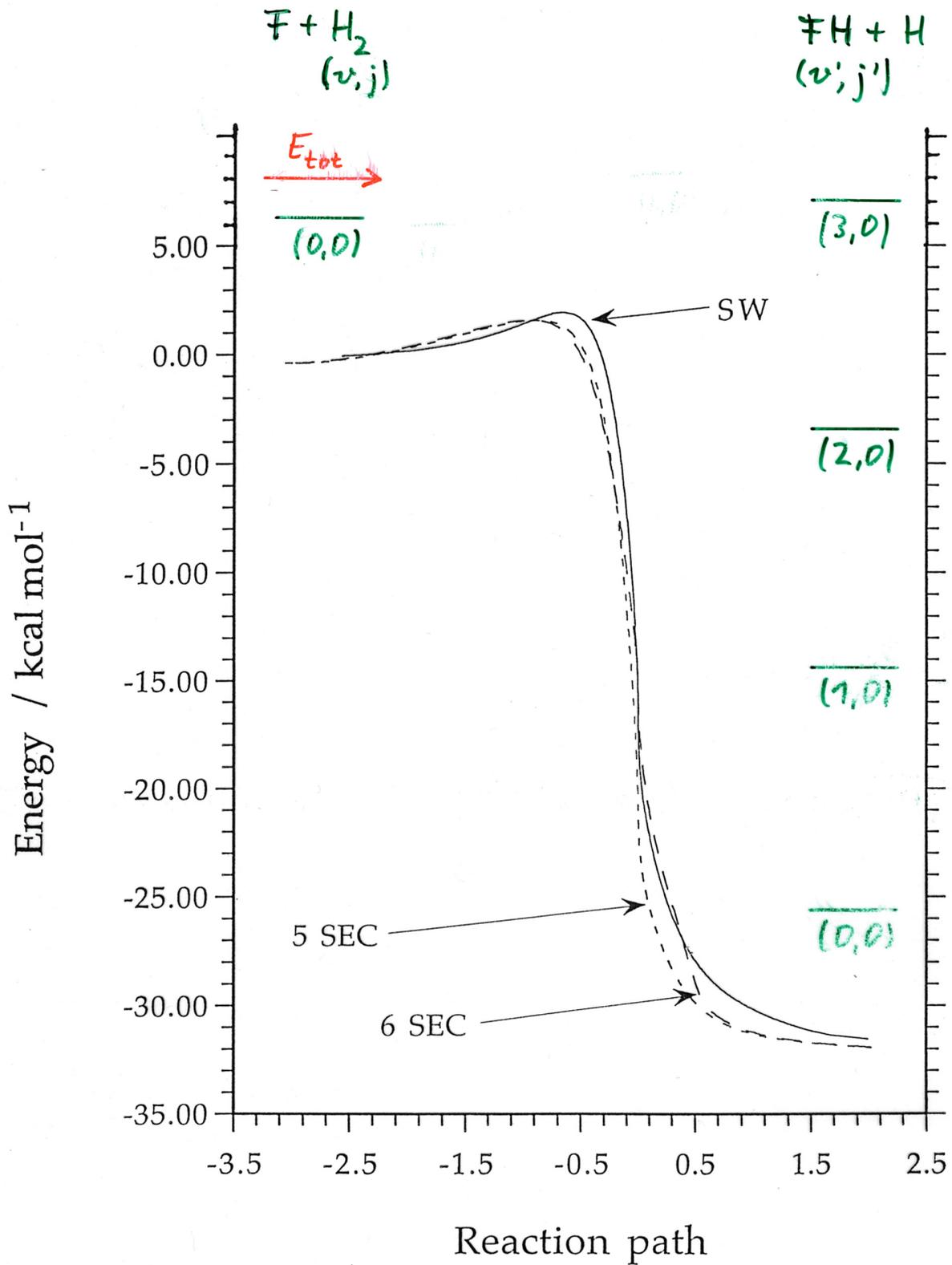
$$V_{abs} = -i\epsilon \quad (441)$$

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

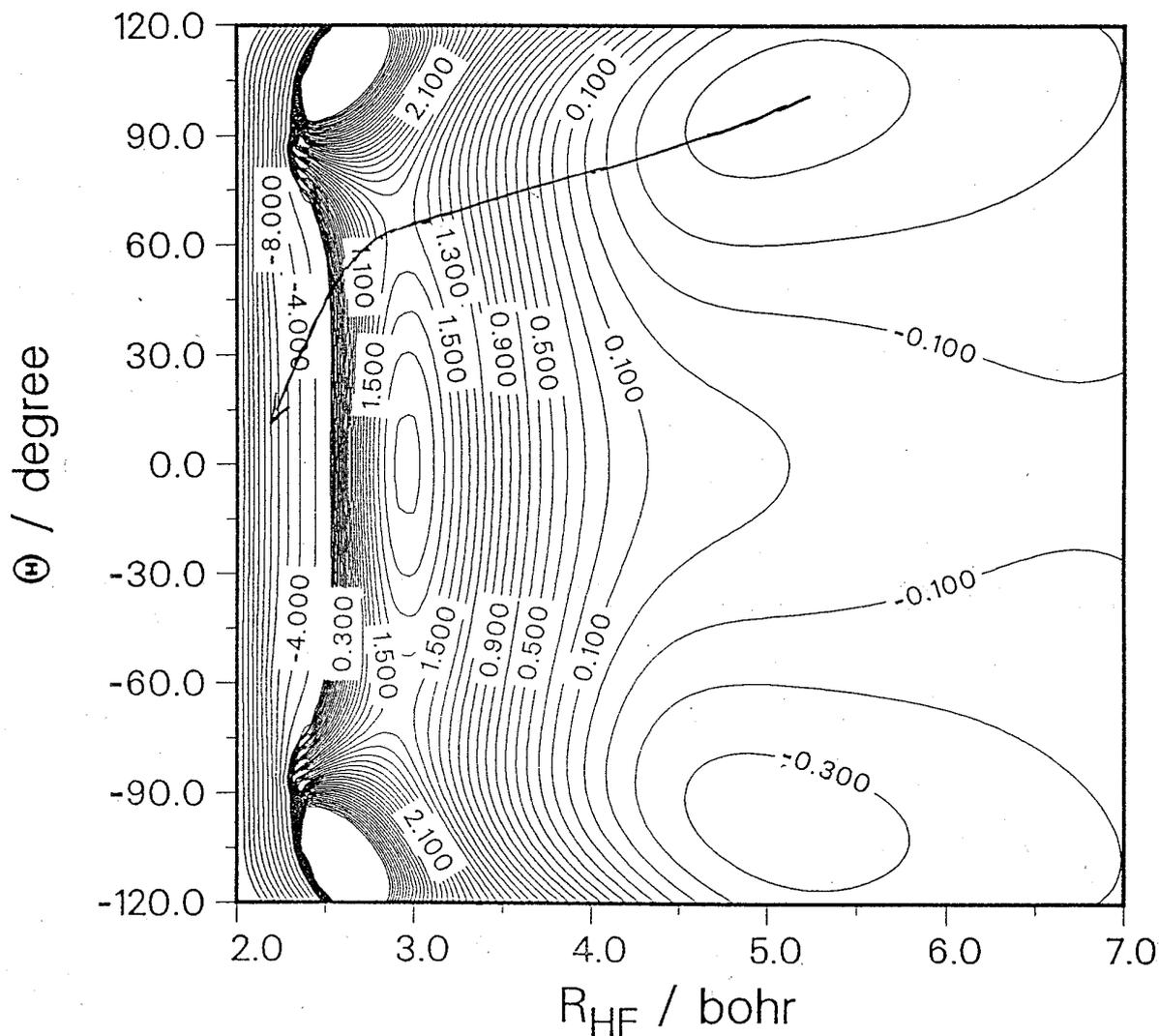
B. Hartke und H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 280 (1997) 430.





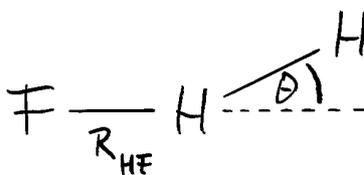
Weg minimaler Energie
 für kollineareres F-H-H

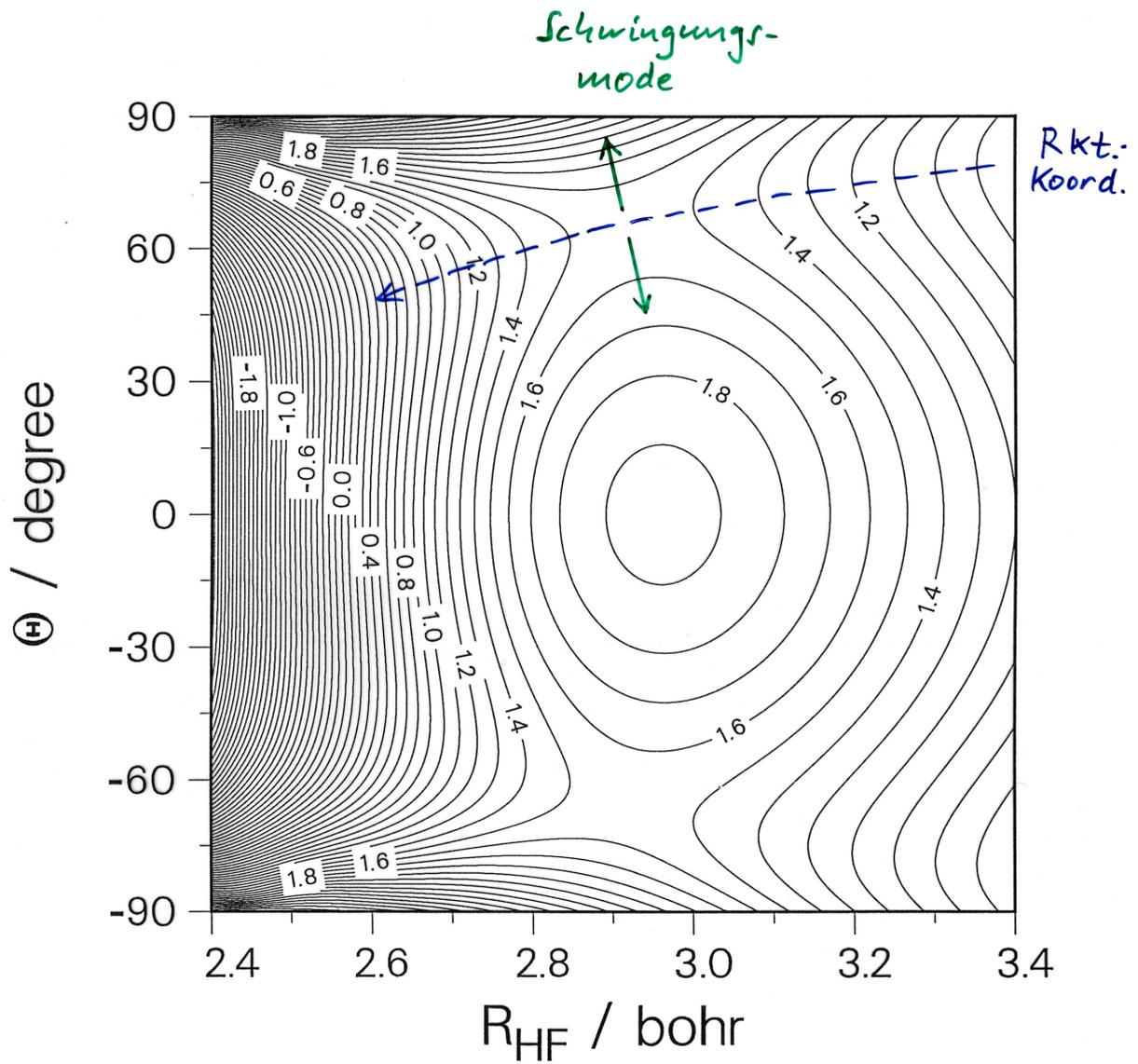
F + H₂ entrance channel



H₂ distance optimized

contours in steps of 2.0 kcal/mol from -20 to -2 kcal/mol
 contours in steps of 0.1 kcal/mol from -0.5 to 4 kcal/mol

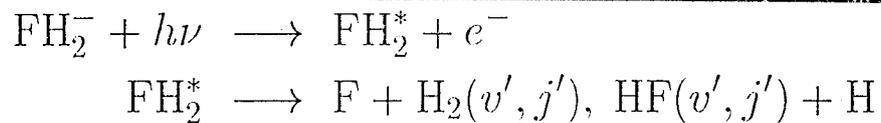




H₂-Abstand optimiert

lineare Barrierenhöhe: 1.95 kcal/mol
 gewinkelte "- : 1.54 kcal/mol

Simulation von Photoelektronenspektren



Die kinetische Energie eKE des Photoelektrons e^- spiegelt die im neutralen FH_2 deponierte interne Energie E wider (relativ zum klassischen Minimum des $\text{F} + \text{H}_2$ Tals), da diese Größen per Energieerhaltung miteinander verknüpft sind:

$$eKE = h\nu - D_0 - EA + ZPE - E \quad (1)$$

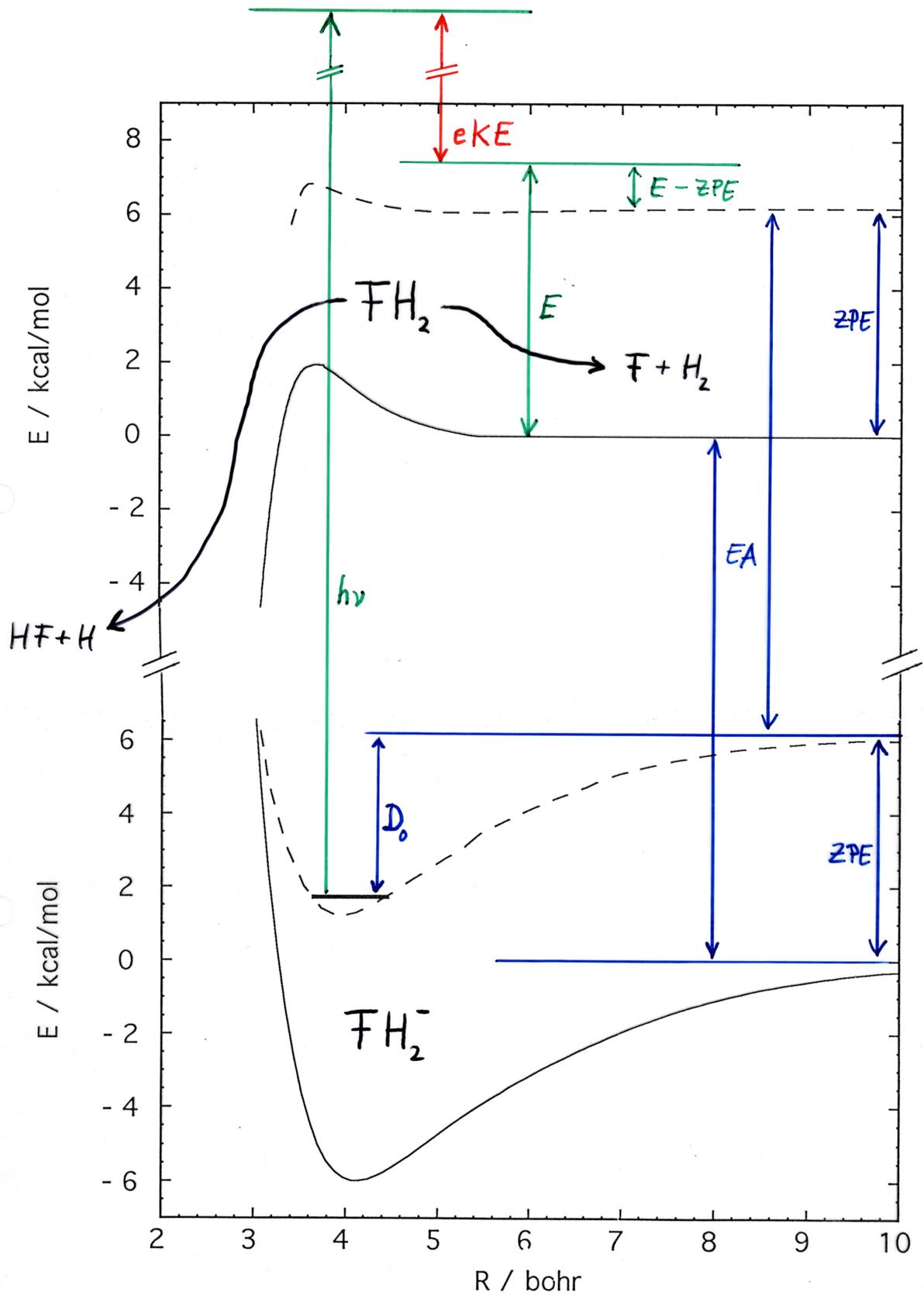
mit

- $h\nu$: Energie des einfallenden Photons
- D_0 : Dissoziationsenergie von FH_2^-
- EA : Elektronenaffinität des F-Atoms
- ZPE : Nullpunktsenergie von H_2

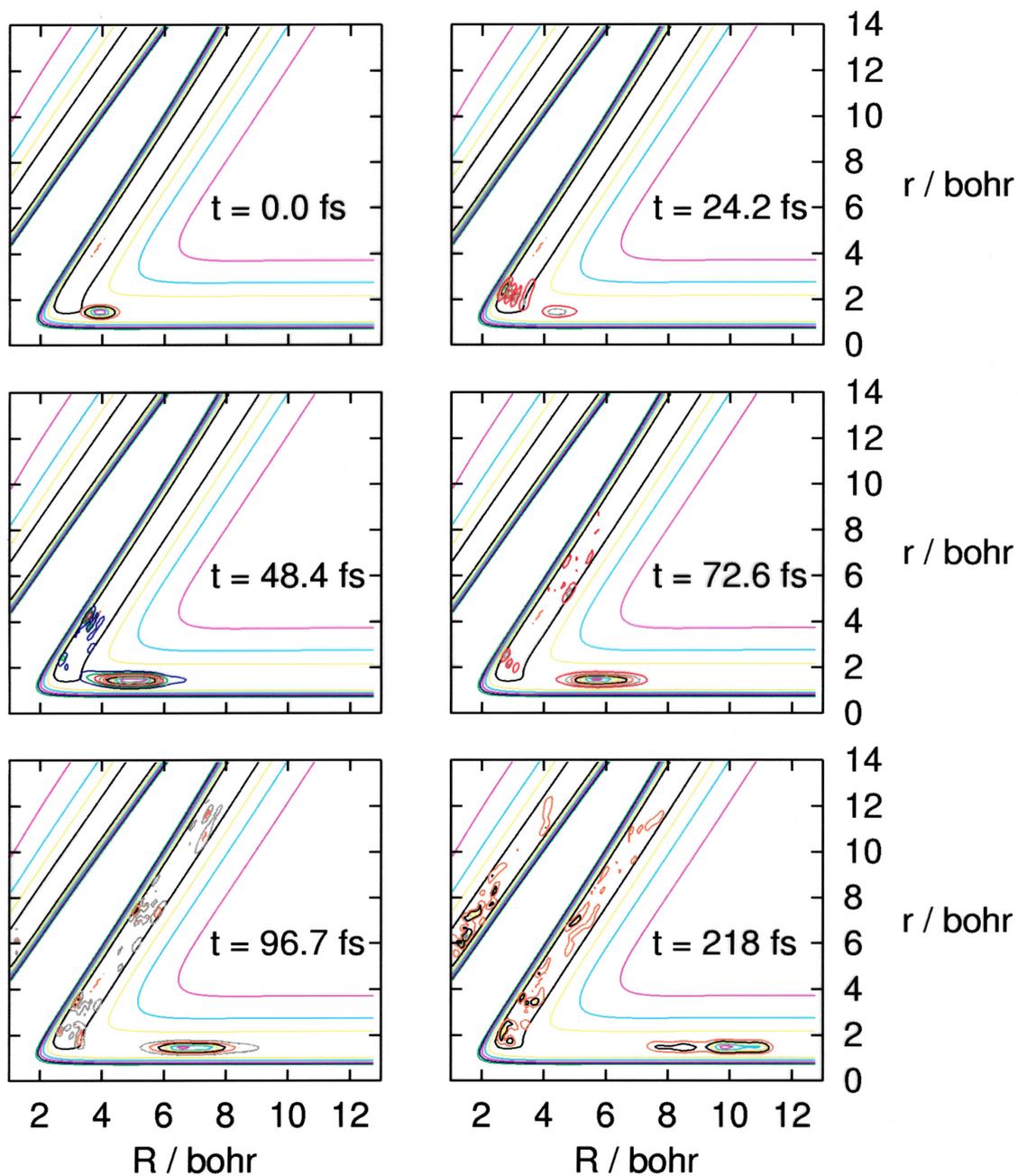
Daher wird das eKE -Spektrum Peaks an denjenigen Stellen zeigen, die Energien resonanter Zustände entsprechen, insbesondere:

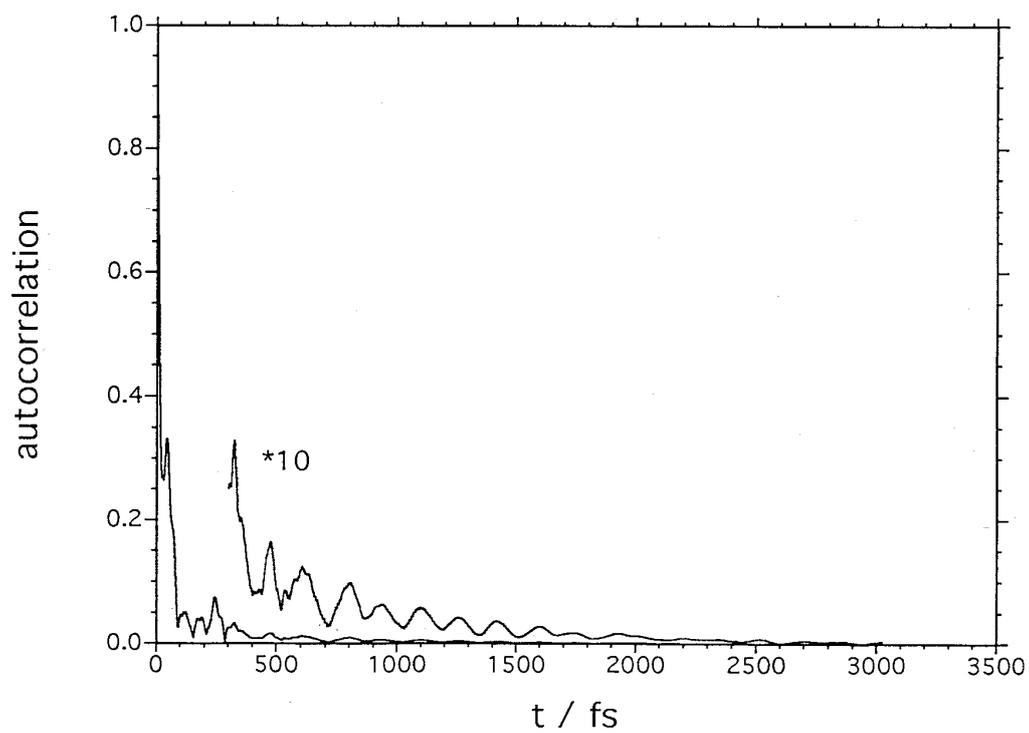
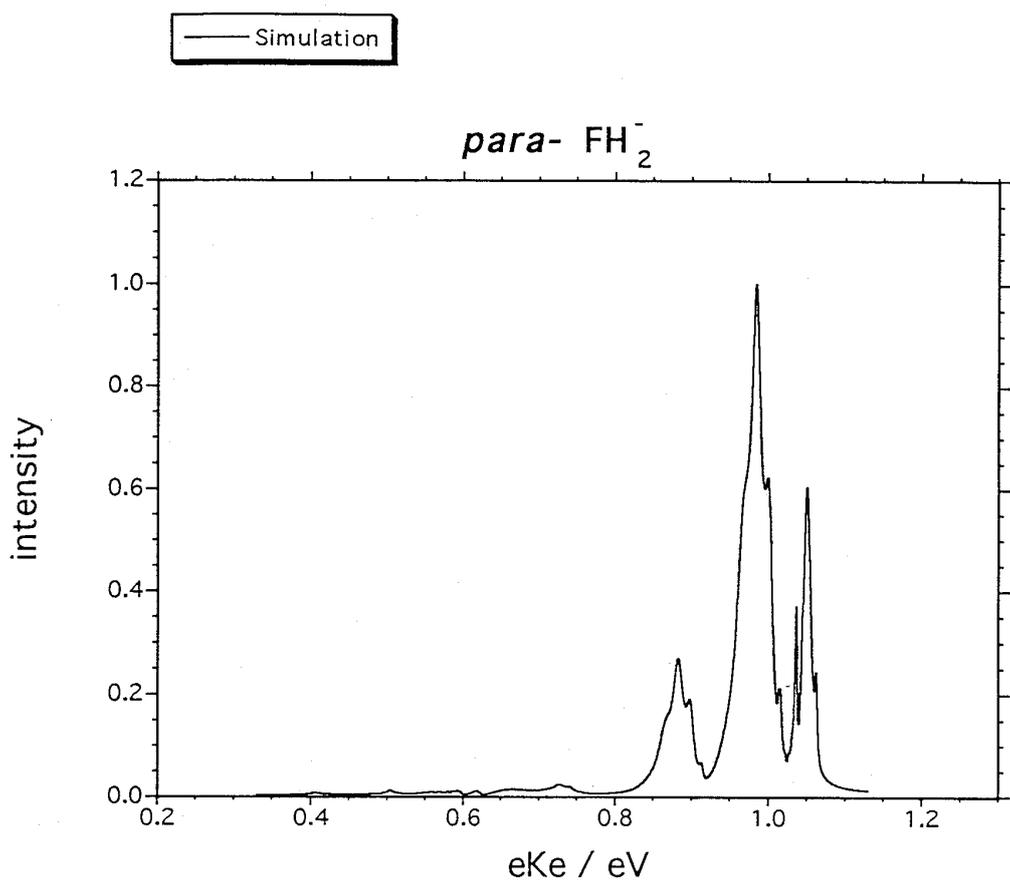
- quasi-gebundene Zustände der van-der-Waals-Töpfe im Eingangs- und Ausgangstal
- direkte Streuzustände, delokalisiert über Barriere und Asymptoten.

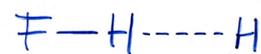
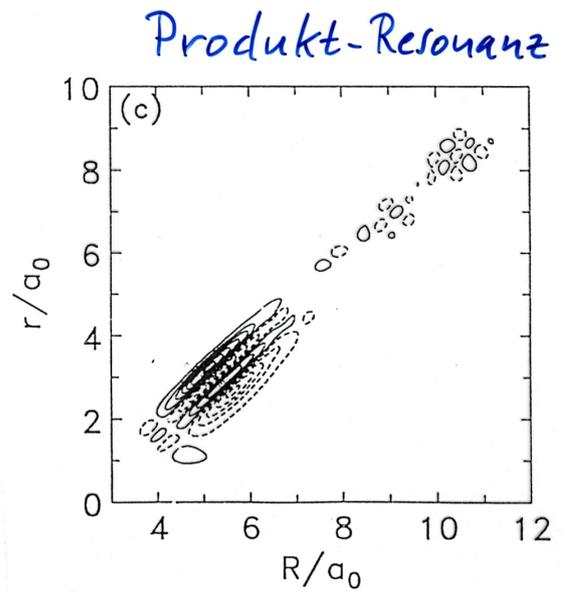
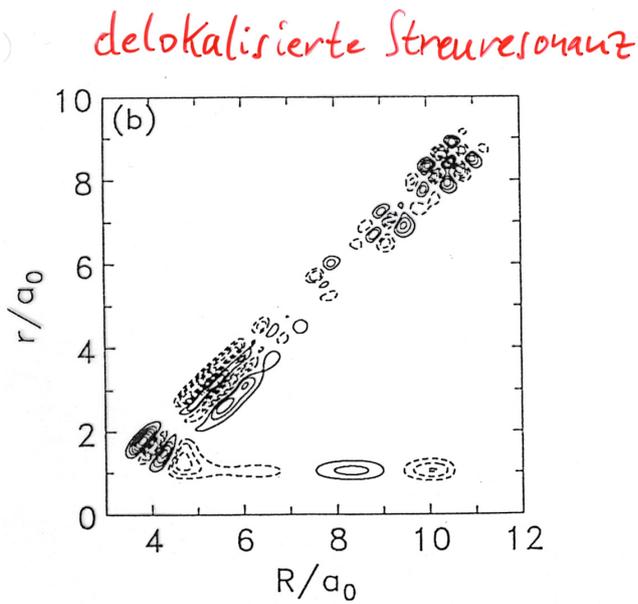
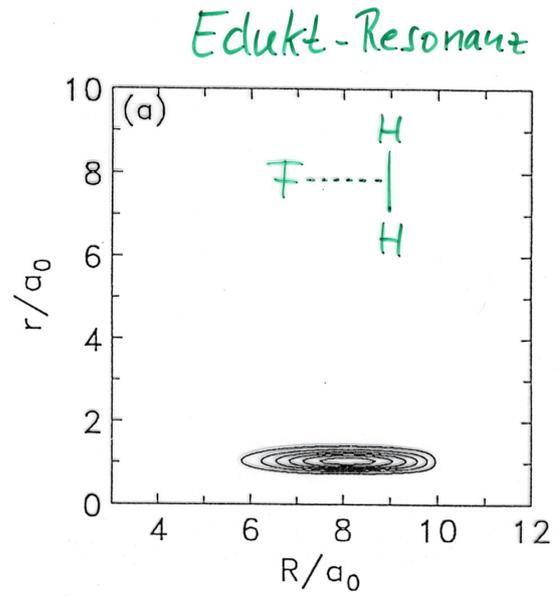
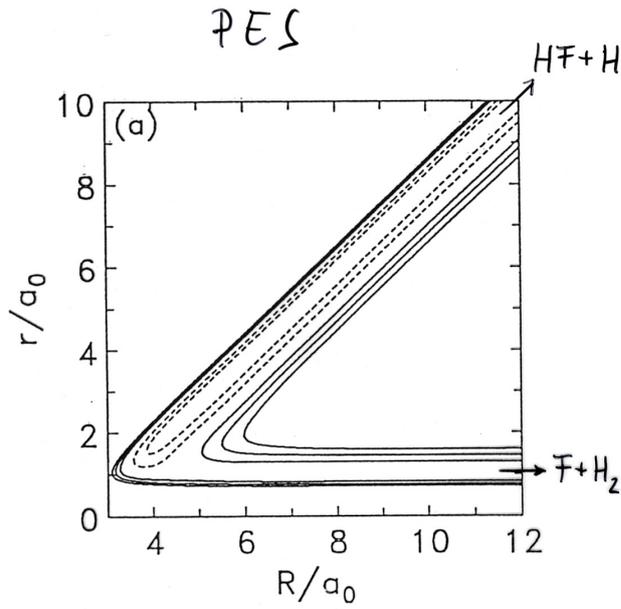
Die Peakhöhen sind dabei proportional zum Franck-Condon-Faktor zwischen diesen Zuständen und dem Anfangszustand des Anions.



Wellenpaketpropagation für $F + H_2 \rightarrow FH + H$





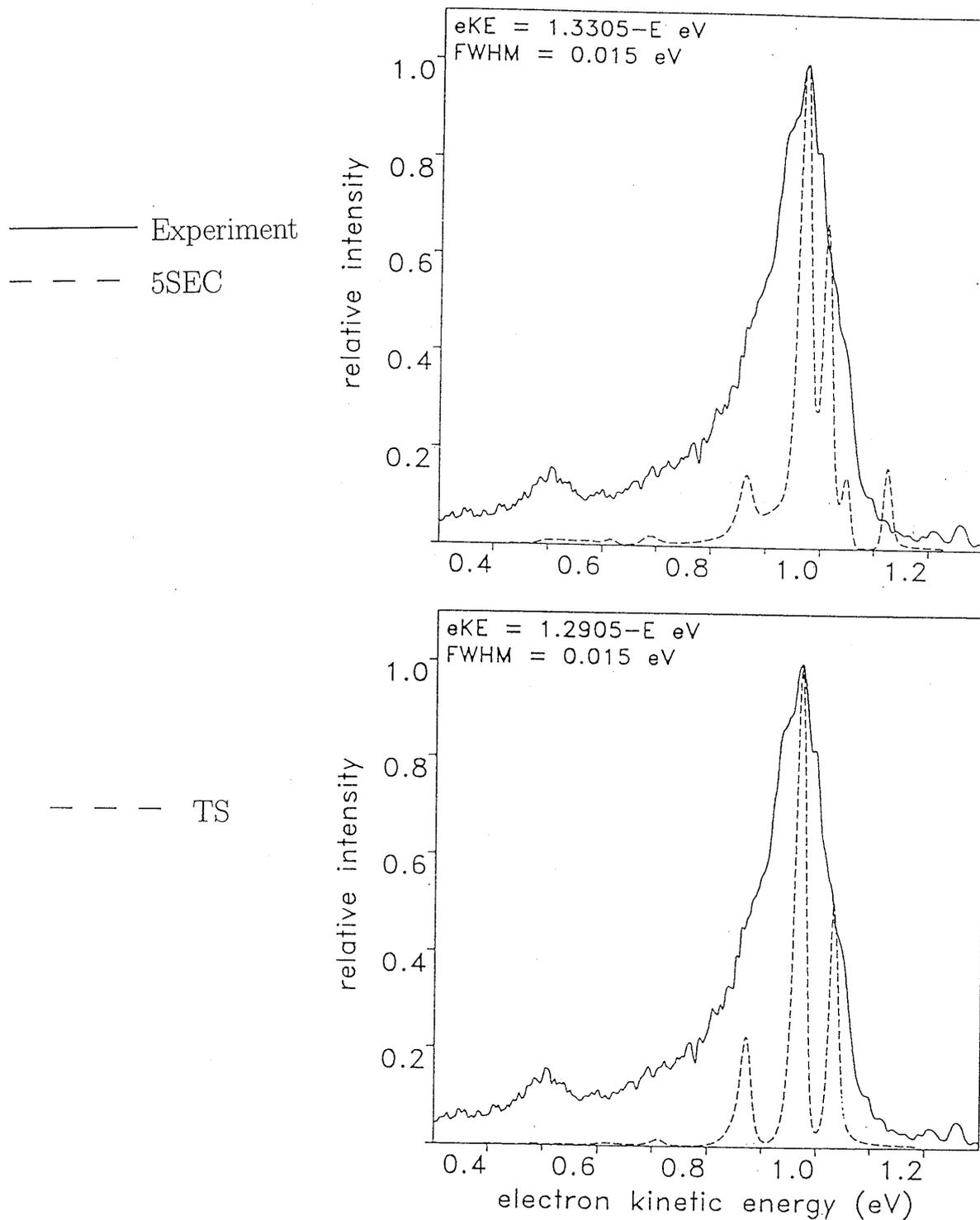


Assignment of the high resolution FH_2^- photodetachment spectra in figs. 1 and 2.

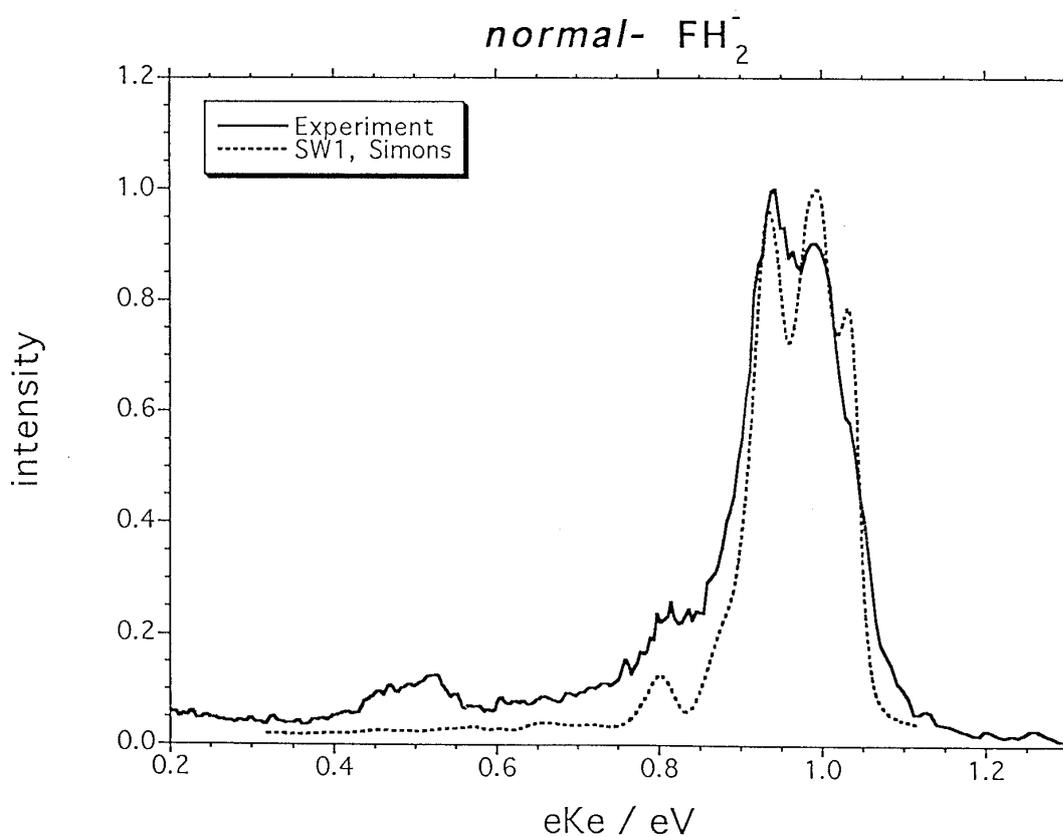
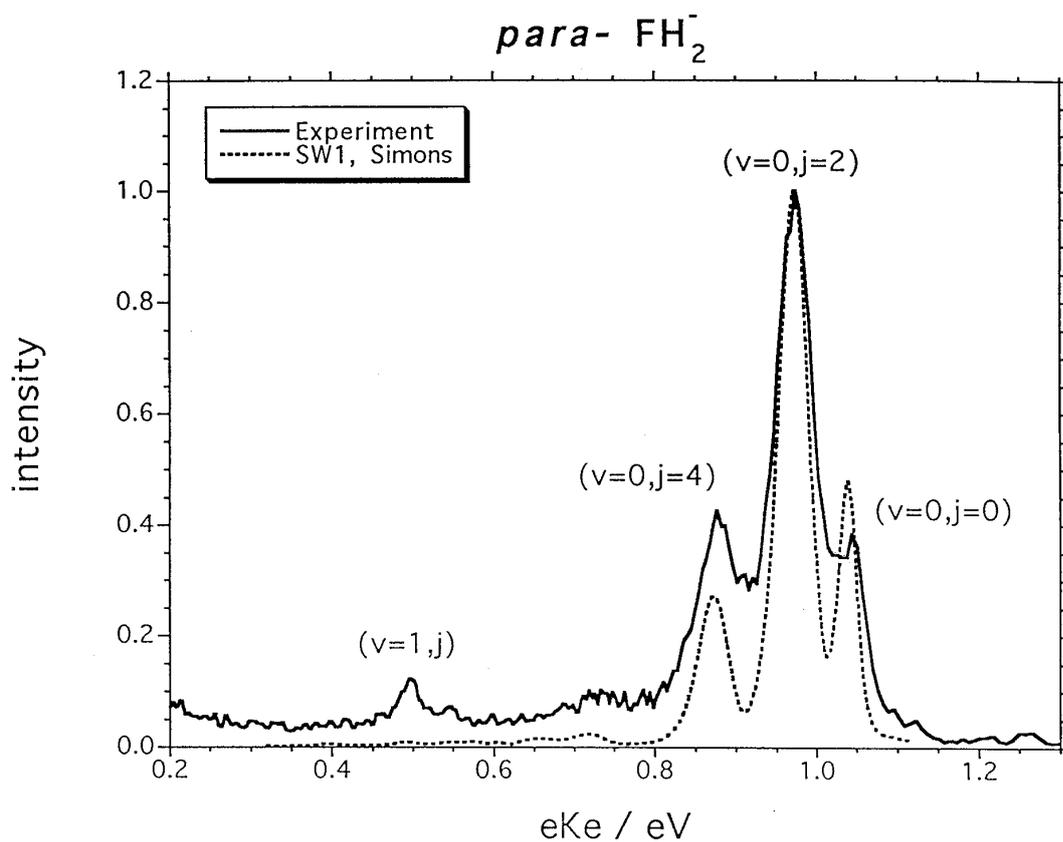
Peak position/eV		Assignment	Quantum numbers
para FH_2^-	ortho FH_2^-		
0.268		reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 0, 0)$
0.280		direct scattering	$(v, j) = (0, 0)$
	0.283	direct scattering	$(v, j) = (0, 1)$
0.294	0.294	product resonance	$(v', j', t') = (3, 0, 0)$
0.315	0.315	product resonance	$(v', j', t') = (3, 2, 0)$
	0.318	product resonance	$(v', j', t') = (3, 2, 1)$
0.331	0.331	product resonance	$(v', j', t') = (3, 3, 0)$
0.346		direct scattering	$(v, j) = (0, 2)$
	0.359	reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 3, 0/1)^{(a)}$
	0.374	reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 3, 1/2)^{(a)}$
	0.389	direct scattering	$(v, j) = (0, 3)$
0.417		reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 4, 0/1)^{(a)}$
0.432		reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 4, 1/2)^{(a)}$
0.448		direct scattering	$(v, j) = (0, 4)$
	0.489	reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 5, 0/1)^{(a)}$
	0.504	reactant resonance	$(v, j, t) = (0, 5, 1/2)^{(a)}$
	0.519	direct scattering	$(v, j) = (0, 5)$

^(a) The assignment of the F-H₂ van der Waals stretch quantum number t is ambiguous in this case because of a large background contribution to $|\psi_i''(E)\rangle$ from the neighbouring direct scattering peak.

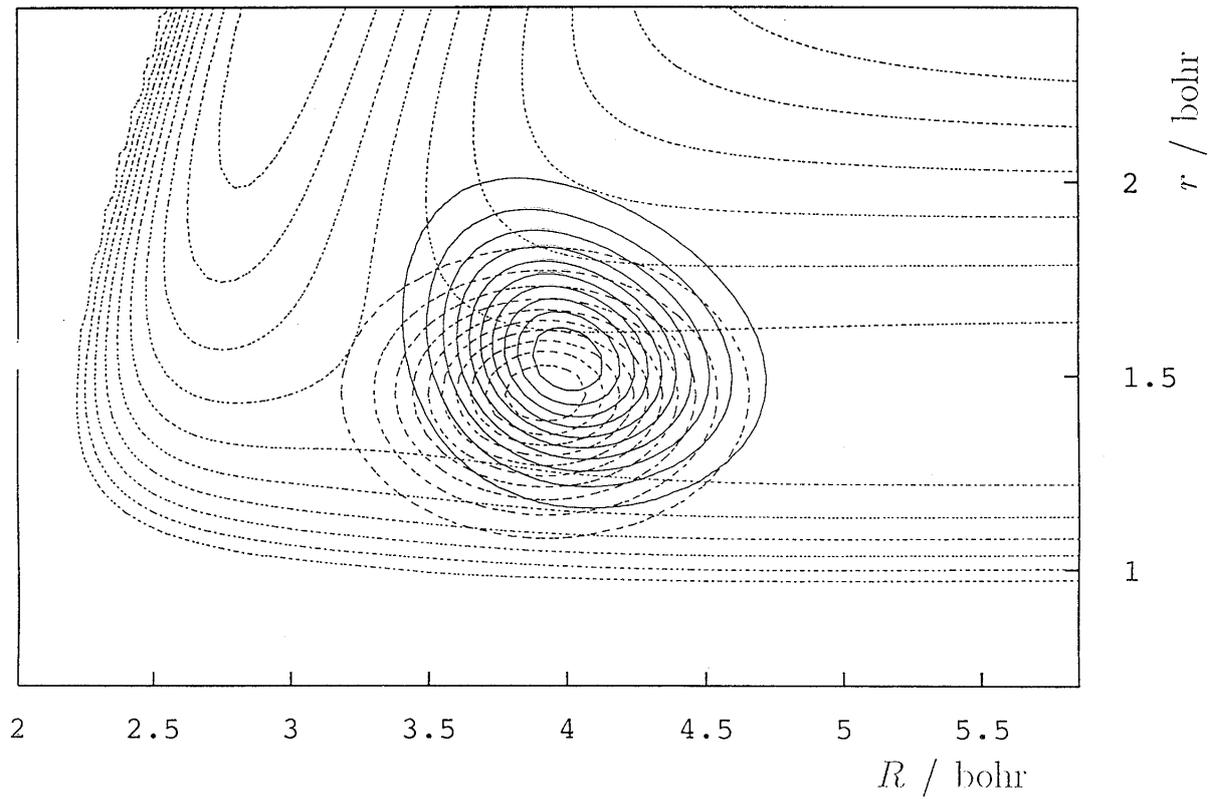
para FH2- Simulation



S. E. Bradforth, D. W. Arnold, D. M. Neumark und D. E. Manolopoulos,
 J. Chem. Phys. 99 (1993) 6345.



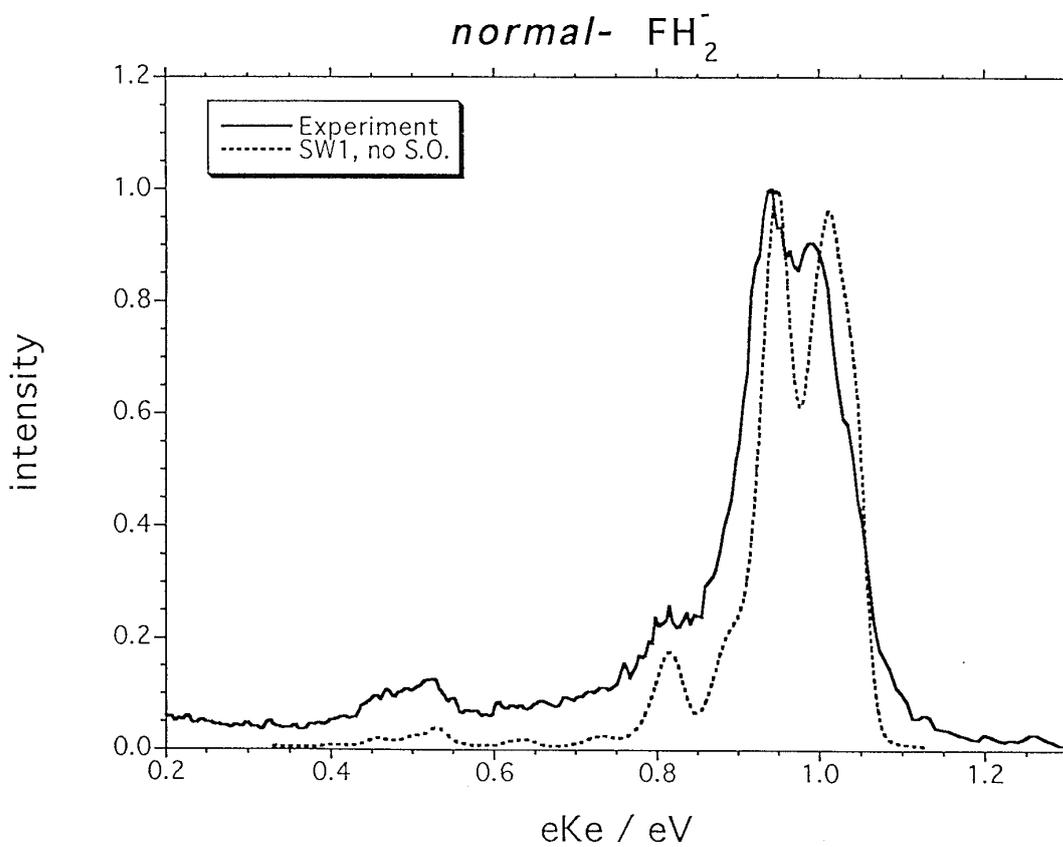
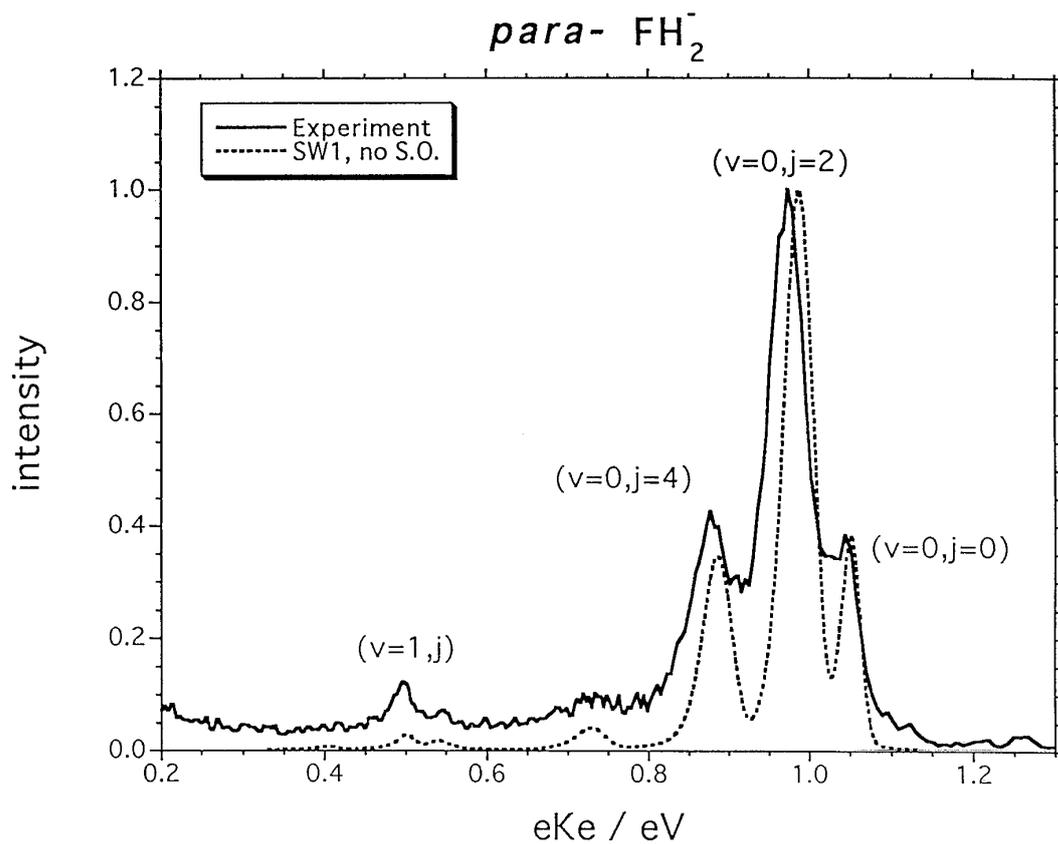
D. E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, D. W. Arnold, S. E. Bradforth und D. M. Neumark, Science 262 (1993) 1852.



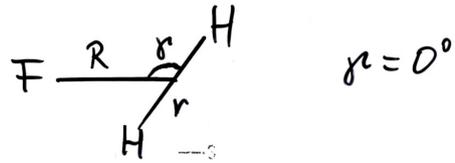
— — — — Simons Anion ¹
————— SW-Anion ²
- - - - - SW1-Neutralfläche

¹ J. A. Nichols, R. A. Kendall, S. J. Cole und J. Simons, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1074.

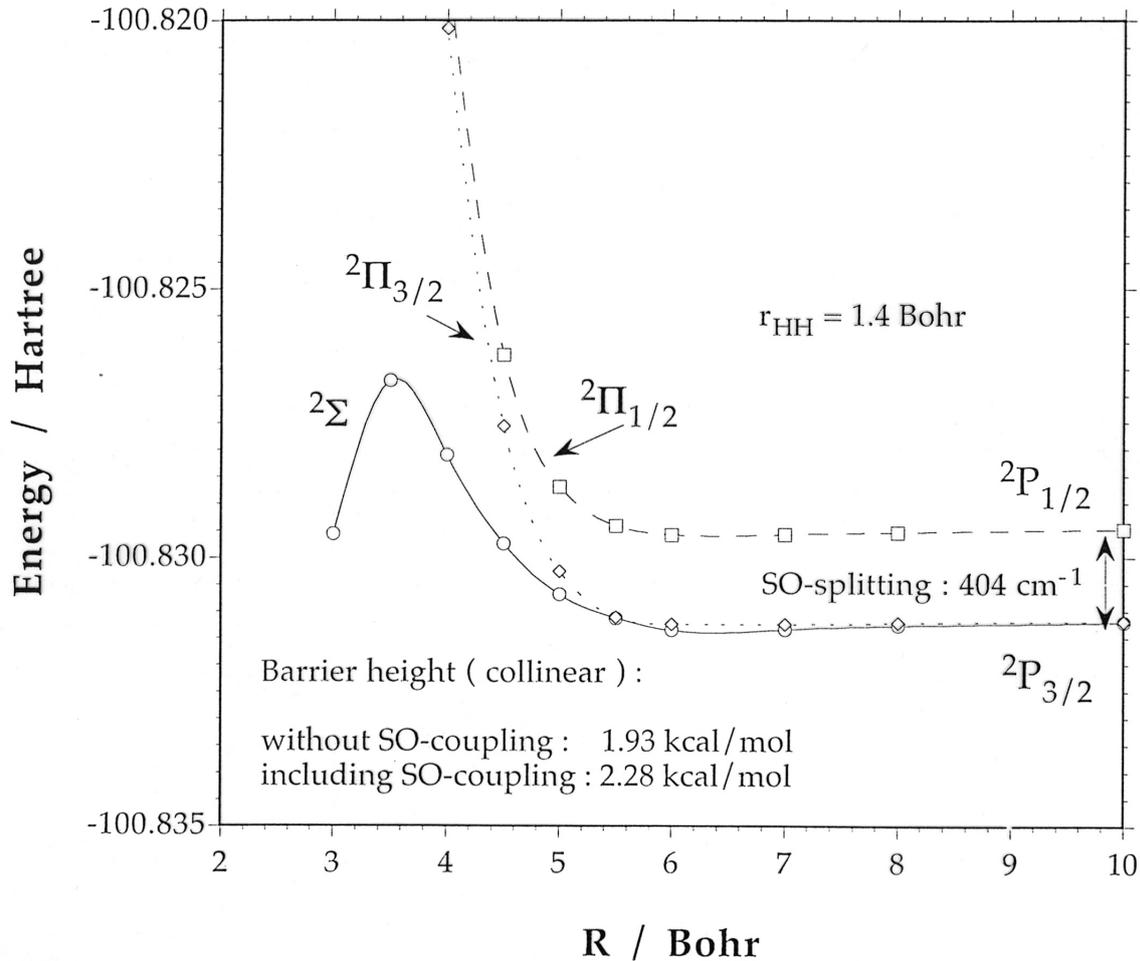
² B. Hartke und H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 280 (1997) 430.



B. Hartke und H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 280 (1997) 430.



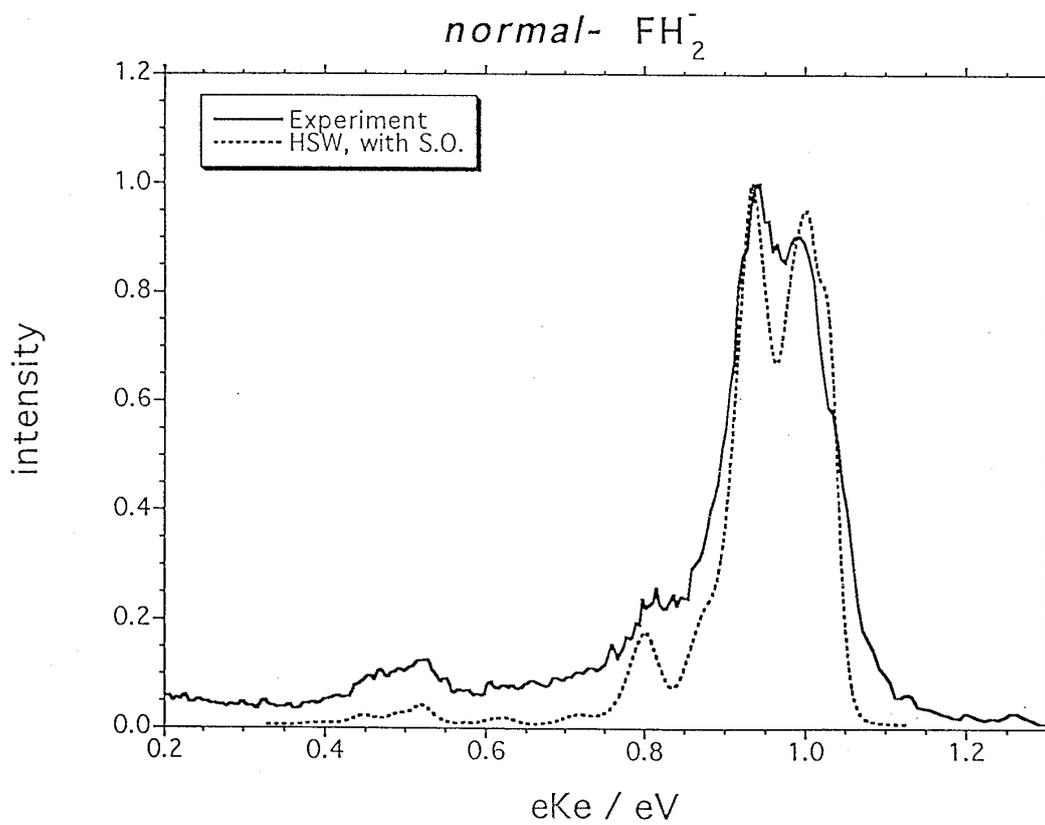
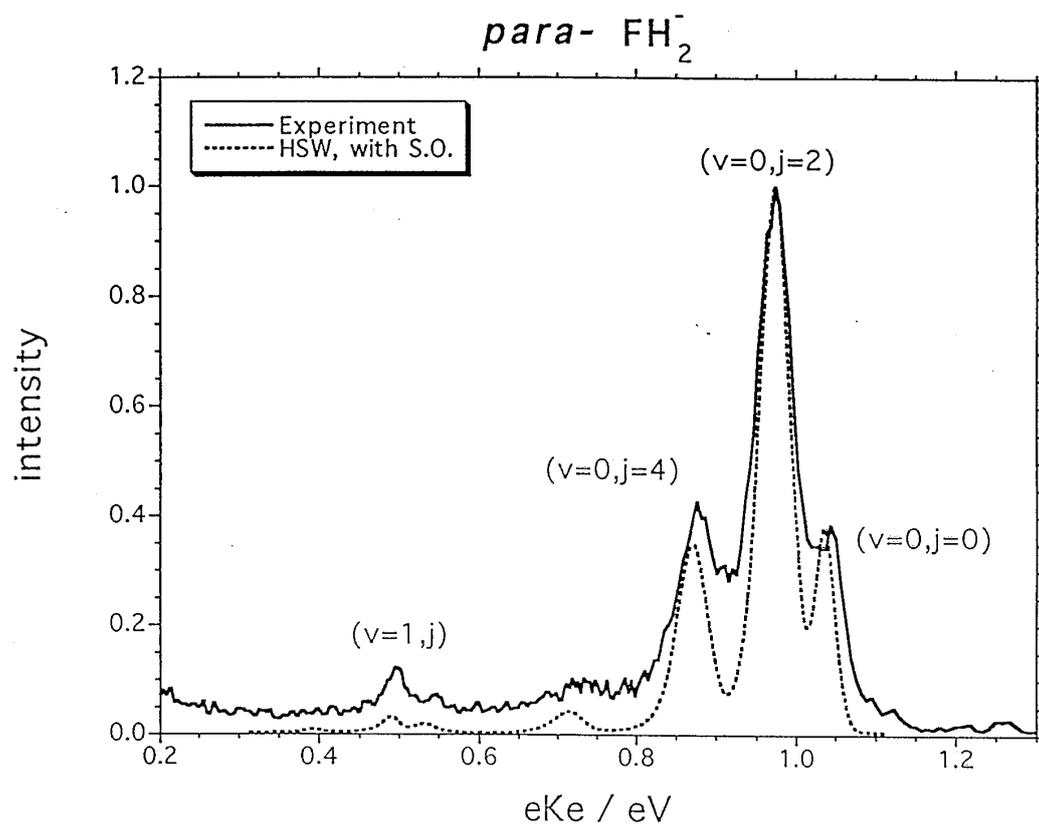
Adiabatic F+H₂ potentials in the entrance channel



small effect of S.D. coupling near barrier: $0.03 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

$F(^2P_{3/2})$ lowered by $\sim 735 \text{ cm}^{-1} = 0.385 \text{ kcal/mol}$

net effect on barrier height : $+ 0.35 \text{ kcal/mol}$

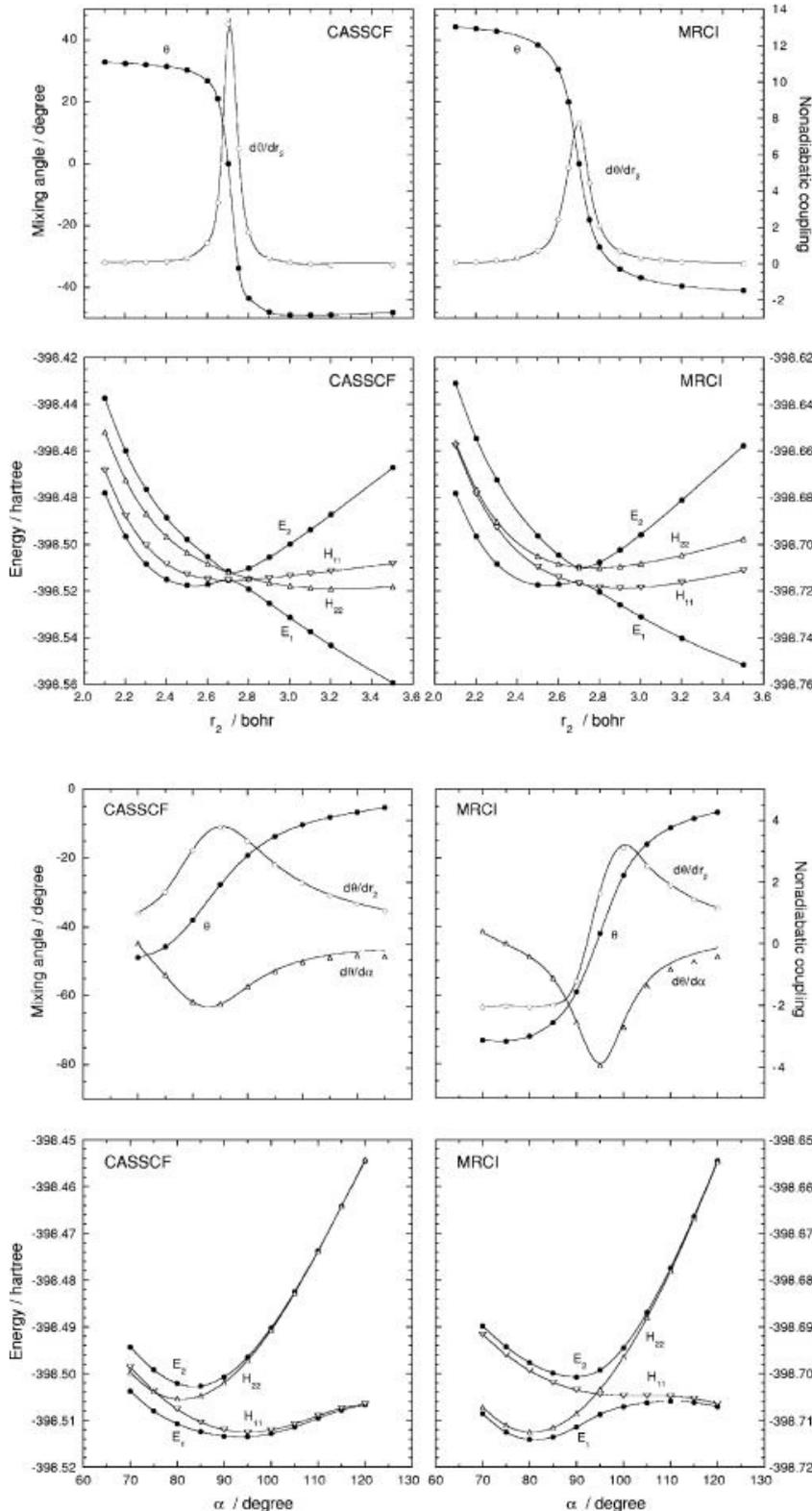
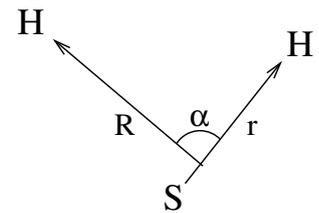


B. Hartke und H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 280 (1997) 430.

Beispiel: Photodissoziationsdynamik von H₂S

D. Simah, B. Hartke und H.-J. Werner,
J. Chem. Phys. 111 (1999) 4523.

D. Skouteris, B. Hartke und H.-J. Werner,
J. Phys. Chem. A 105 (2001) 2458.



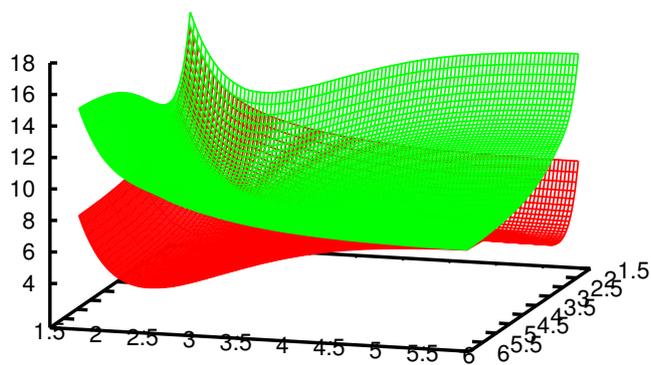
nicht-adiabatische Kopplung
und Mischungswinkel

adiabatische und diabatische
1./2. angeregte Zustände
als Funktion von r

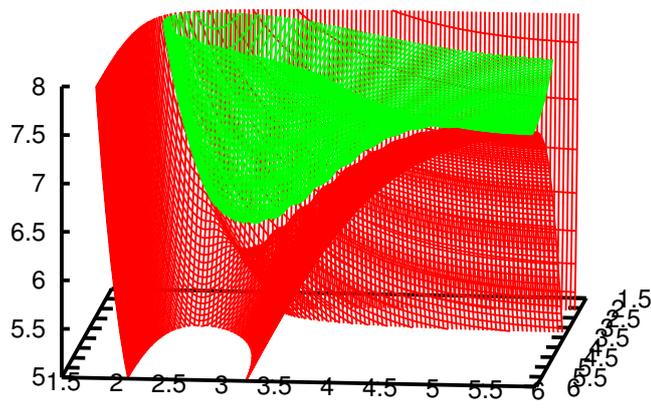
nicht-adiabatische Kopplung
und Mischungswinkel

adiabatische und diabatische
1./2. angeregte Zustände
als Funktion von α

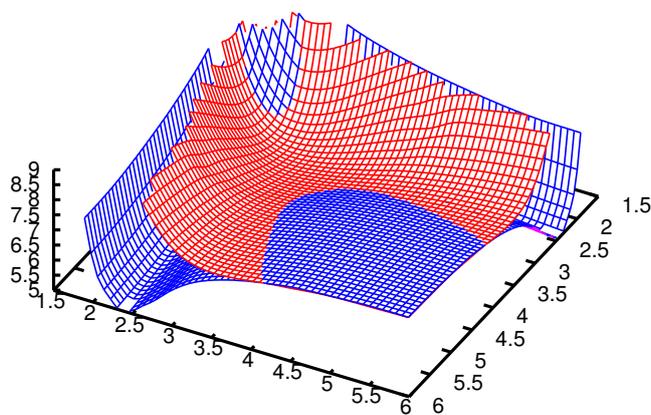
adiabatic(r_1, r_2), $\gamma = 92^\circ$



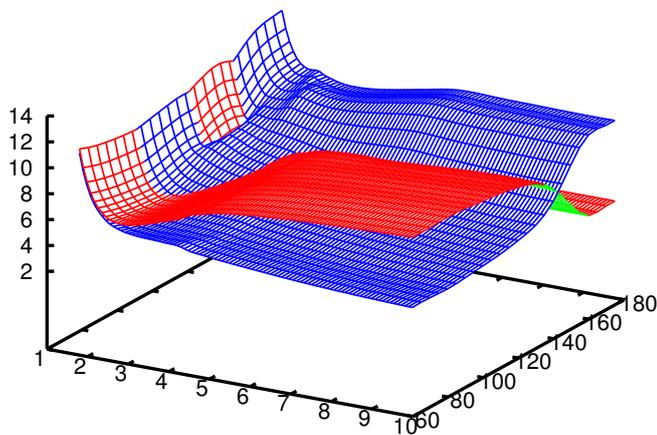
adiabatic(r_1, r_2), $\gamma = 92^\circ$



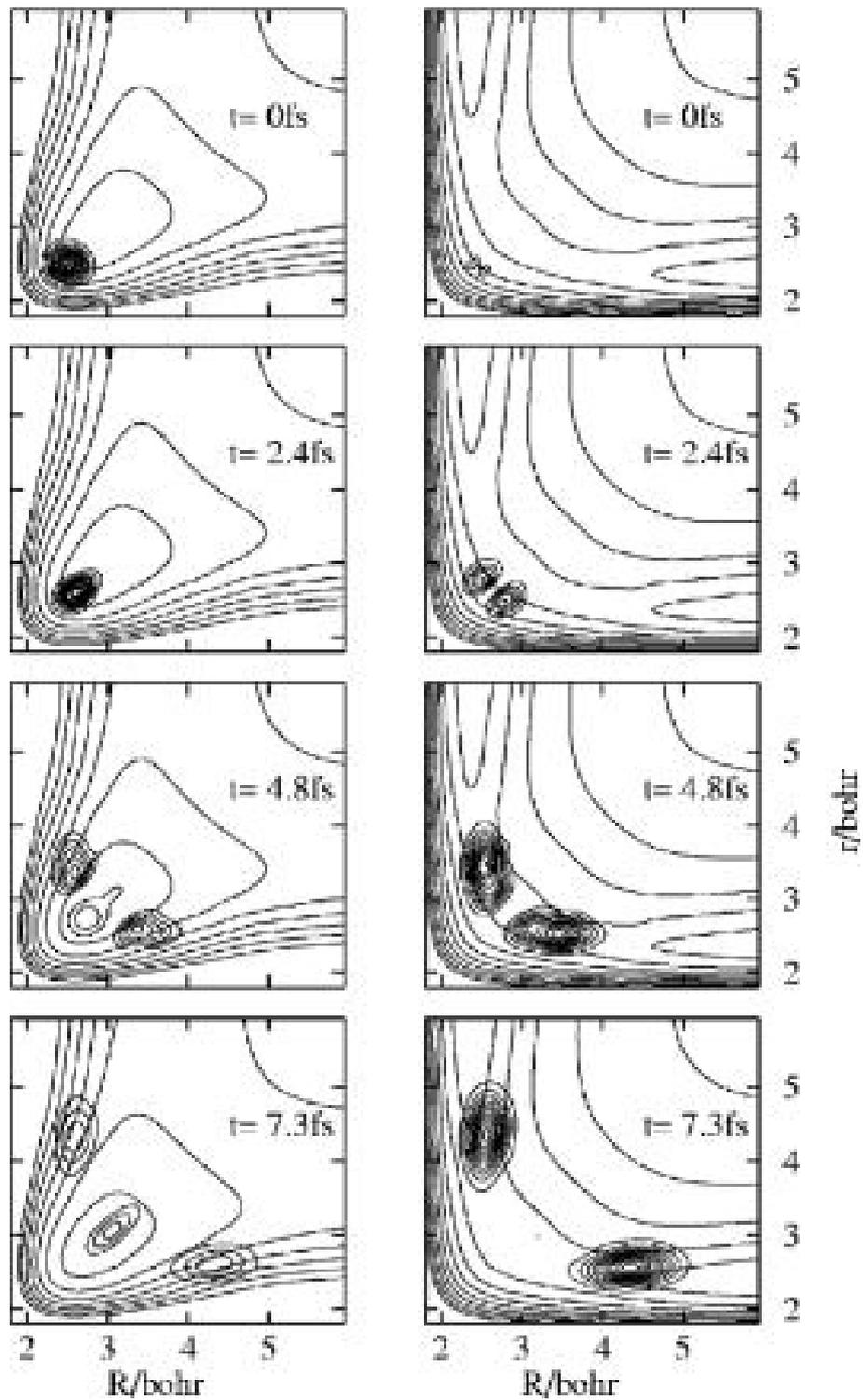
diabatic(r_1, r_2), $\gamma = 92^\circ$



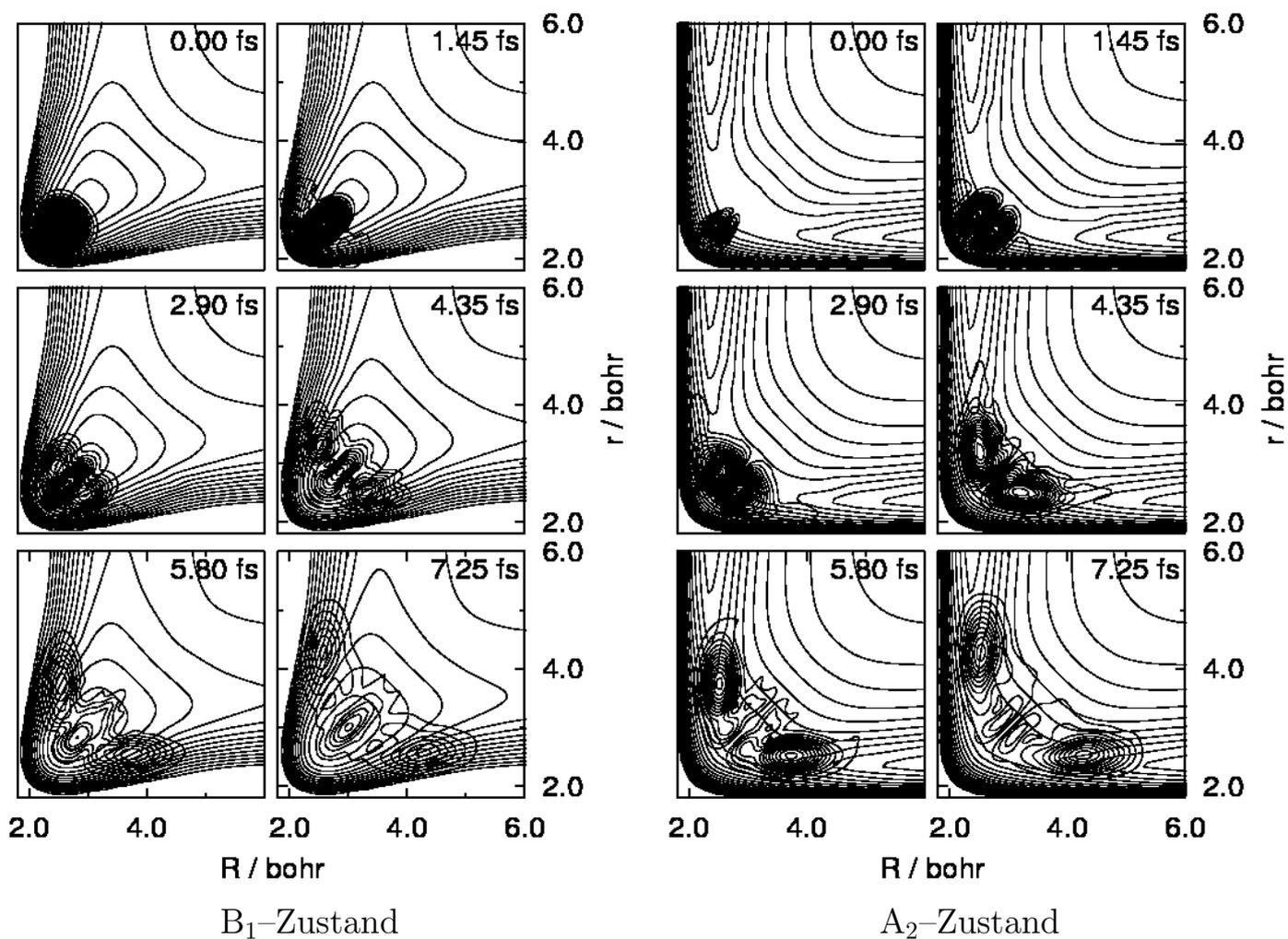
diabatic(r_1, γ), $r_2 = 2.5a_0$



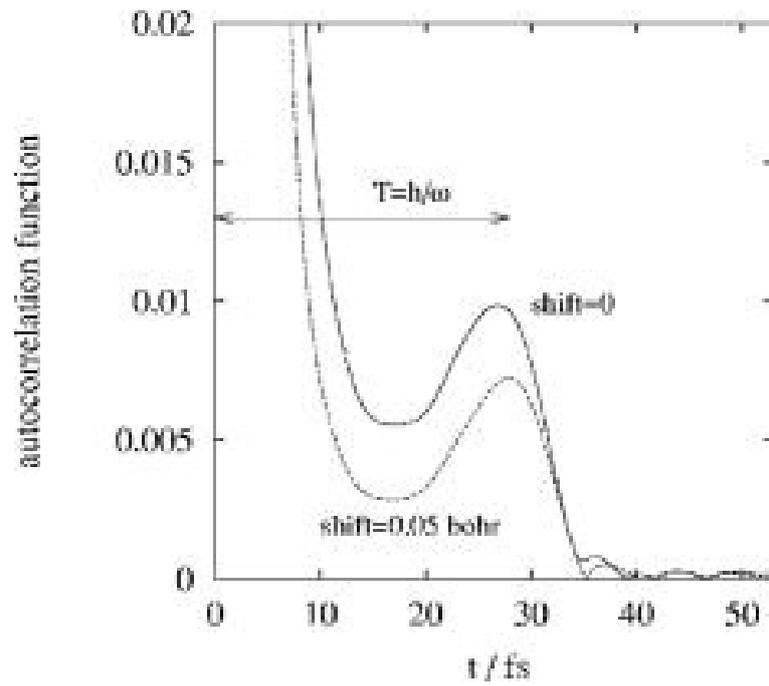
Wellenpaketpropagation auf den gekoppelten diabatischen Zuständen:



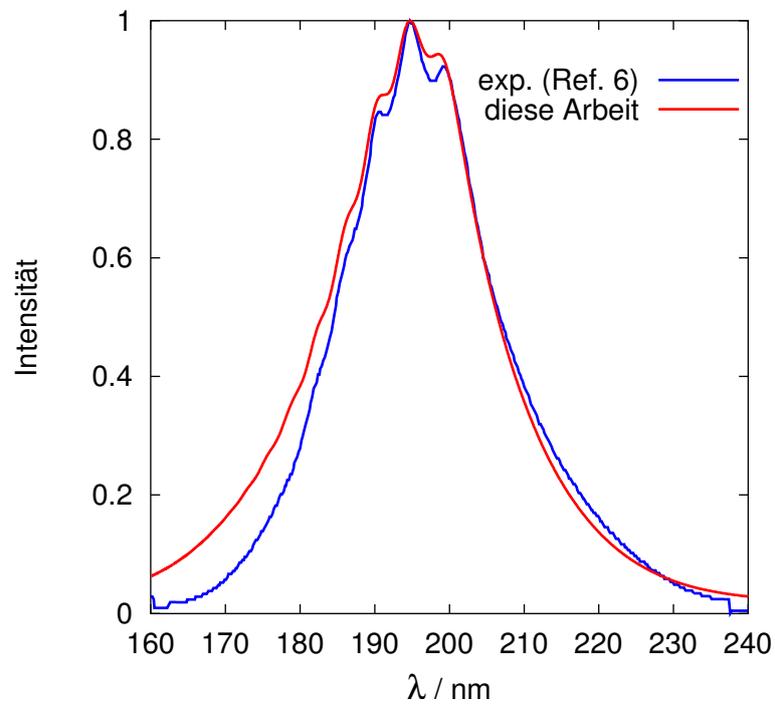
Wellenpaketpropagation auf den gekoppelten diabatischen Zuständen:



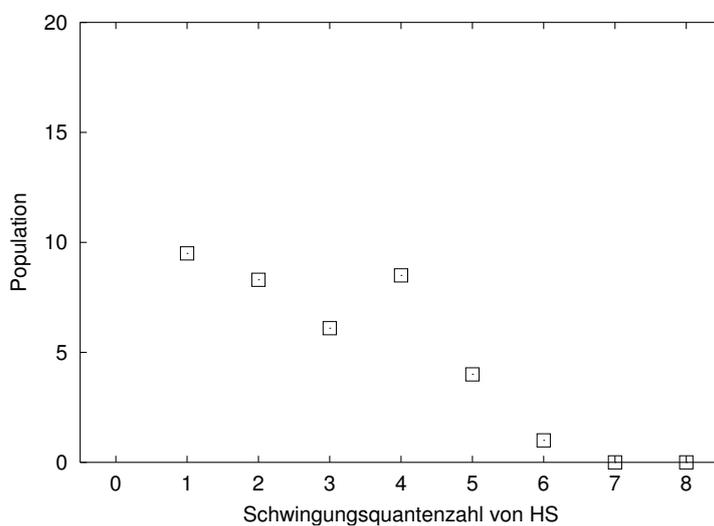
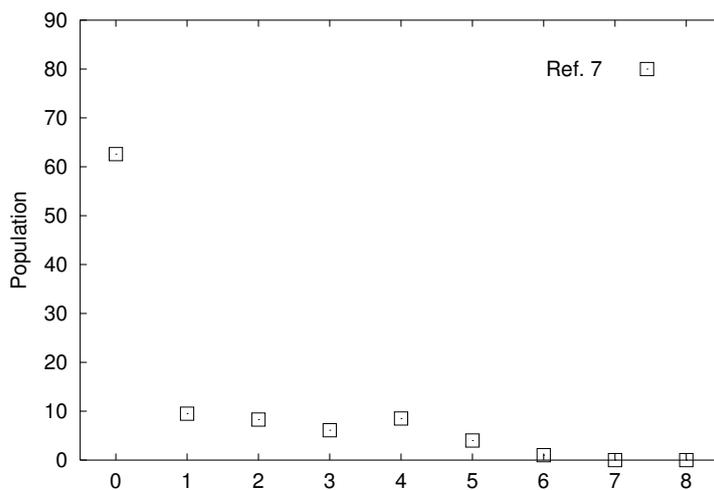
Autokorrelationsfunktion (original und “modifiziert”):



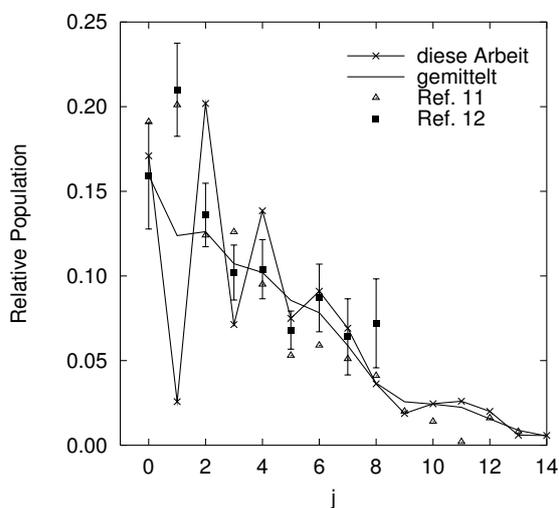
Absorptionsspektrum i.Vgl. zum Experiment:



Schwingungs-Produktverteilung (ausgefüllt: theor., leer: exp.):



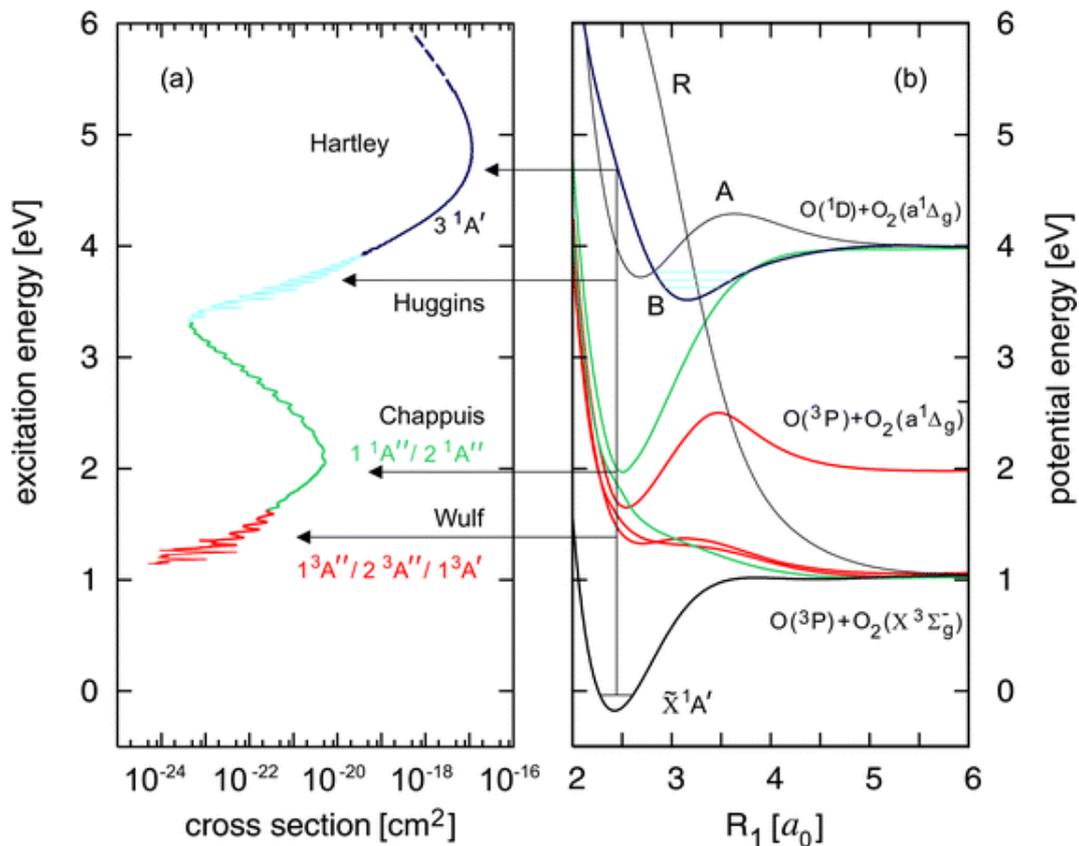
Rotations-Produktverteilung i.Vgl. zu Experimenten:



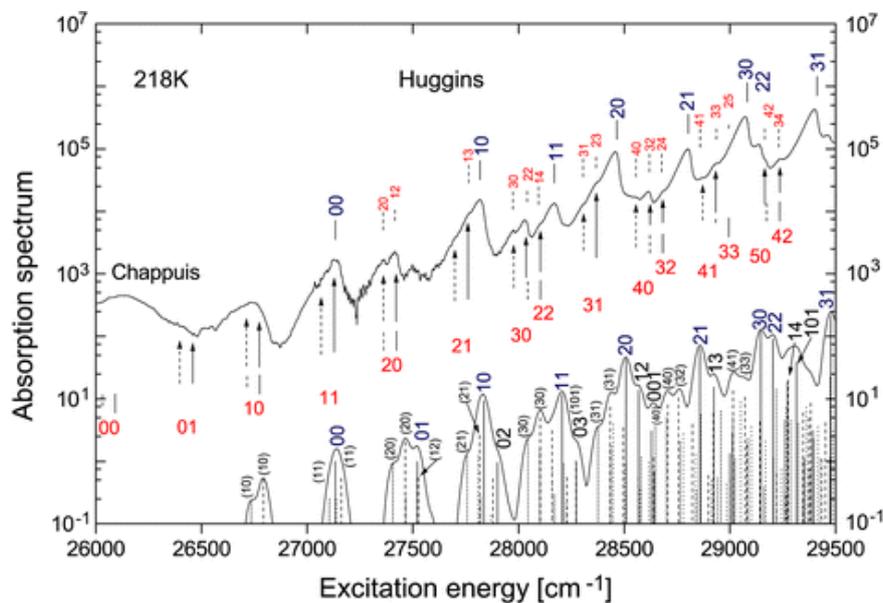
Beispiel: Photodissoziationsdynamik von O₃

Dutzende sehr detaillierter Arbeiten von Grebenshchikov/Schinke und anderen:
 S. Yu. Grebenshchikov, Z.-W. Qu, H. Zhu und R. Schinke,
 Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 2044.

Übersicht spektrale Banden / angeregte Zustände:



Vergleich Theorie – Experiment für die Huggins-Bande:



Banne den Fluch der Dimensionen (2): KEO

Operator der kinetischen Energie in (externen) kartesischen Koordinaten einfach:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 = -\frac{\hbar}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_K^2} \right) \quad (442)$$

aber 3 Gesamtsystem-Translationen und -Rotationen in dieser Form kaum abtrennbar. \Rightarrow Übergang zu molekülinternen Koordinaten.

Transformation des Laplaceoperators $\Delta = \nabla^2$ in andere Koordinaten erfordert formal "lediglich" die (verallgemeinerte) Kettenregel.

Tatsächlich werden die Ausdrücke sehr schnell sehr umfangreich:

- Laplaceoperator in 3D-Polarkoordinaten: ²⁵

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (443)$$

- für 4- bis 5-atomige Moleküle sind bereits Computeralgebraprogramme nötig, um Herleitungsfehler zu vermeiden (Appendix Colwell/Handy)
- auch heute noch ganze paper zur Herleitung von Operatoren der kinetischen Energie ²⁶, für Systeme wie H+CH₄ oder H₅O₂⁺, und Übersichtsartikel ²⁷

Alternative: allgemeine Form von \hat{T} (nach X. Chapuisat, A. Nauts *et al.*)

$$\hat{T}(\vec{Q}) = \sum_{i,j=1}^{3N} f_2^{ij}(\vec{Q}) \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} + \sum_{i=1}^{3N} f_1^i(\vec{Q}) \frac{\partial}{\partial Q_i} \quad (444)$$

Mit dem Programm TNUM von D. Lauvergnat und A. Nauts können die Koeffizienten $f_1^i(\vec{Q})$, $f_2^{ij}(\vec{Q})$ als Funktionen der aktuellen Molekülstruktur \vec{Q} numerisch aber näherungsfrei berechnet werden.

Vorteile: keine komplizierte, fehleranfällige Herleitungsalgebra (für jeden Molekültyp neu und jeweils neu zu implementieren!)

Nachteile: fehlende analytische Form erlaubt kaum Vereinfachungen, und Gl. 444 ist stark gekoppelt \Rightarrow hochdimensionale Integrale nötig.

²⁵ Herleitung in jedem besseren PC-Lehrbuch

²⁶ G.Schiffel/U.Manthe, JCP 132 (2010) 084103; Vendrell/Gatti/Meyer, JCP 127 (2007) 184302.

²⁷ Gatti/Iung, Physics Reports 484 (2009) 1–69.

Banne den Fluch der Dimensionen (3): Semiklassik

Eric Heller²⁸ konnte zeigen: Die Anfangswellenfunktion habe die Form dieser verallgemeinerten Gaußfunktion:

$$\Psi(x, t) = \exp[\{\alpha(x - q)^2 + p(x - q) + \gamma\}i/\hbar] \quad \text{mit} \quad q, p \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad \alpha, \gamma \in \mathbb{C} \quad (445)$$

wobei q, p, α, γ zeitabhängige Parameter sind. Entwickle außerdem das (beliebige) Potential $V(x)$ in eine Taylorreihe bis zur 2.Ordnung um q :

$$V(x) \approx V_0 + \frac{dV}{dx}(x - q) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2}(x - q)^2 \quad (446)$$

(Achtung: wegen $q = q(t)$ ist diese Näherung zeitabhängig!)
Einsetzen in die zeitabhängige 1D-Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi \quad (447)$$

und Koeffizientenvergleich in Potenzen von $(x - q)$ liefert dann folgende Bewegungsgleichungen:

$$\dot{q} = \frac{p}{m} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (448)$$

$$\dot{p} = -\frac{dV}{dq} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad (449)$$

$$\dot{\alpha} = -\frac{2}{m}\alpha^2 - \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2} \quad (450)$$

$$\dot{\gamma} = i\hbar \frac{\alpha}{m} + p\dot{q} - E \quad (451)$$

- Phasenfaktor γ ist irrelevant für nur eine Gaußfunktion.
- Breite α ist i.A. zeitabhängig (für $V(x)$ =harmonischerOszillator und für eine spezielle Wahl von $\alpha(t=0)$ ist α konstant: “coherent state”)
- Gln. 448,449 entsprechen exakt den klassisch-mechanischen Bewegungsgleichungen für Position q und Impuls p in Hamiltonscher Form \Rightarrow Verbindung zu einigen semiklassischen Theorien...
- Erheblich reduzierter Aufwand: statt einem (ggf. langen) Vektor für Ψ (Gitterpunkte, Entwicklungskoeffizienten) nur 3–4 Parameter.
- ähnliche Vereinfachungen und z.T. klassisch-mechanisch aussehende Bewegungsgleichungen auch für Gaußfunktionen als Basisfunktionen.

²⁸ J.Chem.Phys. 62 (1975) 1544.

Banne den Fluch der Dimensionen (4): TDSCF/MCTDH

Annahme: zwei Teilsysteme 1 und 2 (Koordinaten, Teilchen, ...).
Dann läßt sich der Hamiltonoperator immer schreiben als:

$$\hat{H}(1, 2) = \hat{h}_1(1) + \hat{h}_2(2) + \hat{h}_c(1, 2) \quad (452)$$

Mache Produkt-Separationsansatz (Hartree-Produkt!):

$$\Psi(1, 2, t) = \phi_1(1, t) \times \phi_2(2, t) \quad (453)$$

Einsetzen von Gl. 453 in die zeitabhängige Schrödingergleichung und Projektion auf $\langle \phi_i |$, $i = 1, 2$, liefert (Achtung: Punkt = Zeitableitung):

$$i\hbar\dot{\phi}_1 = \hat{h}_1\phi_1 + \langle \phi_2 | \hat{h}_c | \phi_2 \rangle \phi_1 + \left(\langle \phi_2 | \hat{h}_2 | \phi_2 \rangle - i\hbar \langle \phi_2 | \dot{\phi}_2 \rangle \right) \phi_1 \quad (454)$$

(und eine ähnliche Gleichung mit Vertauschung von 1 und 2). Für $\hat{h}_c = 0$ wäre dies einfach:

$$i\hbar\dot{\phi}_i = \hat{h}_i\phi_i \quad \text{for } i = 1, 2 \quad (455)$$

d.h. wir hätten Separation in zwei unabhängige Bewegungsgleichungen für 1 und 2 erreicht. Für $\hat{h}_c \neq 0$ sind 1 und 2 aber gekoppelt. Mit dem Phasenansatz

$$\phi_i(t) = \psi_i(t) \exp(-i\sigma_i(t)) \quad \text{for } i = 1, 2 \quad (456)$$

erhält man in einigen einfachen Schritten diese Bewegungsgleichungen:

$$i\hbar\dot{\psi}_1 = \hat{h}_1\psi_1 + \langle \psi_2 | \hat{h}_c | \psi_2 \rangle \psi_1 \quad (457)$$

$$i\hbar\dot{\psi}_2 = \hat{h}_2\psi_2 + \langle \psi_1 | \hat{h}_c | \psi_1 \rangle \psi_2 \quad (458)$$

$$\hbar(\dot{\sigma}_1 + \dot{\sigma}_2) = \langle \psi_1 | \hat{h}_1 | \psi_1 \rangle - i\hbar \langle \psi_1 | \dot{\psi}_1 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{h}_2 | \psi_2 \rangle - i\hbar \langle \psi_2 | \dot{\psi}_2 \rangle \quad (459)$$

Wichtige Beobachtungen:

- Gln. 457,458 sind Bewegungsgleichungen für die Subsysteme 1 und 2, gekoppelt über “mean-field-Operatoren” (nicht-separierbarer Anteil von \hat{H} , gemittelt über das andere Subsystem) \Rightarrow Name TDSCF²⁹ (Analogie zu HF-SCF)
- Im Gegensatz zu HF keine Fermionen \Rightarrow keine Antisymmetrisierung
- N -dimensionales Problem wird auf N 1-dimensionale heruntergebrochen.

²⁹ E.J. Heller, JCP 64 (1976) 63; R.B. Gerber, V. Buch and M. A. Ratner, JCP 77 (1982) 3022.

Problem: ein einziges Hartree-Produkt (eine “Konfiguration”) ist oft nicht ausreichend (wie auch bei HF-SCF!)

⇒ erweiterter Ansatz mit Summe über viele Konfigurationen (wie bei MCSCF bzw. CI): MC-TDSCF ³⁰

Historisch durchgesetzt hat sich die Variante **MCTDH** von Meyer *et al.* ³¹ Ansatz einer Summe von Hartree-Produkten Φ_J aus “Einteilchenfunktionen” ϕ_i

$$\Psi(1, 2, \dots, t) = \sum_J A_J(t) \Phi_J(t) \quad (460)$$

In einfachster Form (2 Freiheitsgrade, 2 Einteilchenfunktionen $\phi^{(\kappa)}$ für jeden Freiheitsgrad κ) also:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, t) &= A_{11}(t) \phi_1^{(1)}(t) \phi_1^{(2)}(t) + A_{12}(t) \phi_1^{(1)}(t) \phi_2^{(2)}(t) \\ &+ A_{21}(t) \phi_2^{(1)}(t) \phi_1^{(2)}(t) + A_{22}(t) \phi_2^{(1)}(t) \phi_2^{(2)}(t) \end{aligned} \quad (461)$$

Mit diesem Ansatz kann man folgende Bewegungsgleichungen herleiten: ³²

$$i\hbar \dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \hat{h}_c | \Phi_L \rangle A_L \quad (462)$$

$$i\hbar \dot{\phi}_i^{(\kappa)} = \hat{h}_\kappa \phi_i^{(\kappa)} + (1 - \hat{P}^{(\kappa)}) (\rho^{(\kappa)})^{-1} \langle \hat{h}_c \rangle^{(\kappa)} \phi_i^{(\kappa)} \quad (463)$$

mit einem Projektor $\hat{P}^{(\kappa)}$ auf die Einteilchenbasis im Freiheitsgrad κ , einer Dichtematrix ρ und mean-field-Operatoren $\langle \hat{h}_c \rangle$

Wichtige Beobachtungen:

- MCTDH lohnt sich nur, wenn (1) Anzahl nötiger Konfigurationen klein, und (2) hochdimensionale Integrale in $\langle \hat{h}_c \rangle$ vermeidbar.
- Dann kann MCTDH 2–3 Größenordnungen CPU-Zeit und Speicherplatz einsparen und schwächt das Problem der exponentiellen Skalierung ab, beseitigt es aber letztlich nicht.
- Bewegungsgleichungen nichtlinear ⇒ Standardpropagatoren nicht verwendbar, Spezialkonstruktionen und -tricks nötig.
- Zeitabhängige Einteilchenfunktionen ϕ_i brauchen eine weitere Darstellungsebene (stationäre Basisfunktionen bzw. Gitter).

³⁰ N. Makri und W.H. Miller, JCP 87 (1987) 5781; A.D. Hammerich, R. Kosloff und M.A. Ratner, CPL 171 (1990) 97; R.B. Gerber und R. Alimi, CPL 184 (1991) 69; etc.

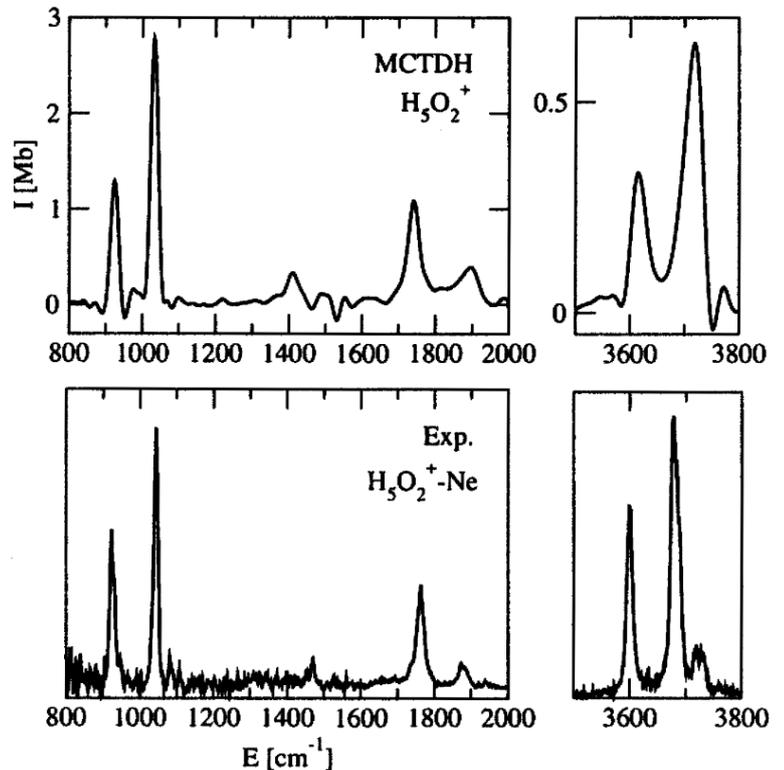
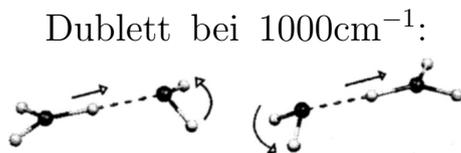
³¹ Idee: H.-D. Meyer, U. Manthe and L.S. Cederbaum, CPL 165 (1990) 73; Anwendung: JCP 97 (1992) 3199.

³² M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth and H.-D. Meyer, Phys. Rep. 324 (2000) 1–105.

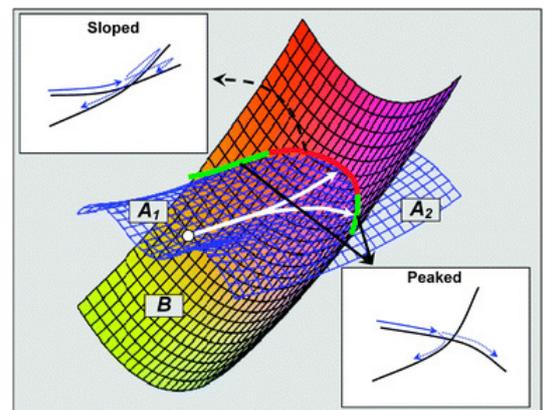
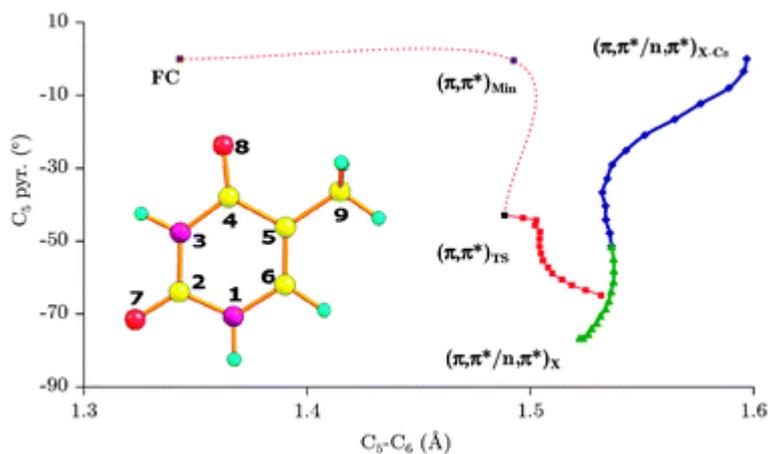
exemplarische Anwendungen:

- O. Vendrell, F. Gatti und H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 127 (2007) 184303: 15D-MCTDH-Rechnungen fürs protonierte Wasserdimer H_5O_2^+

IR-Spektren theor./exp.:

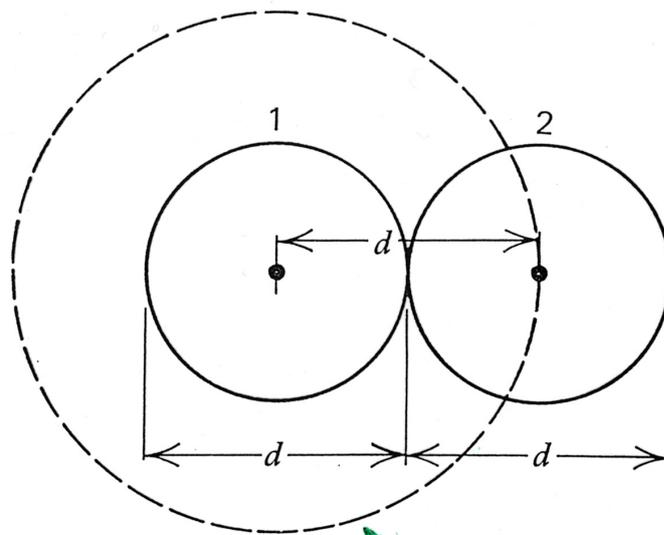
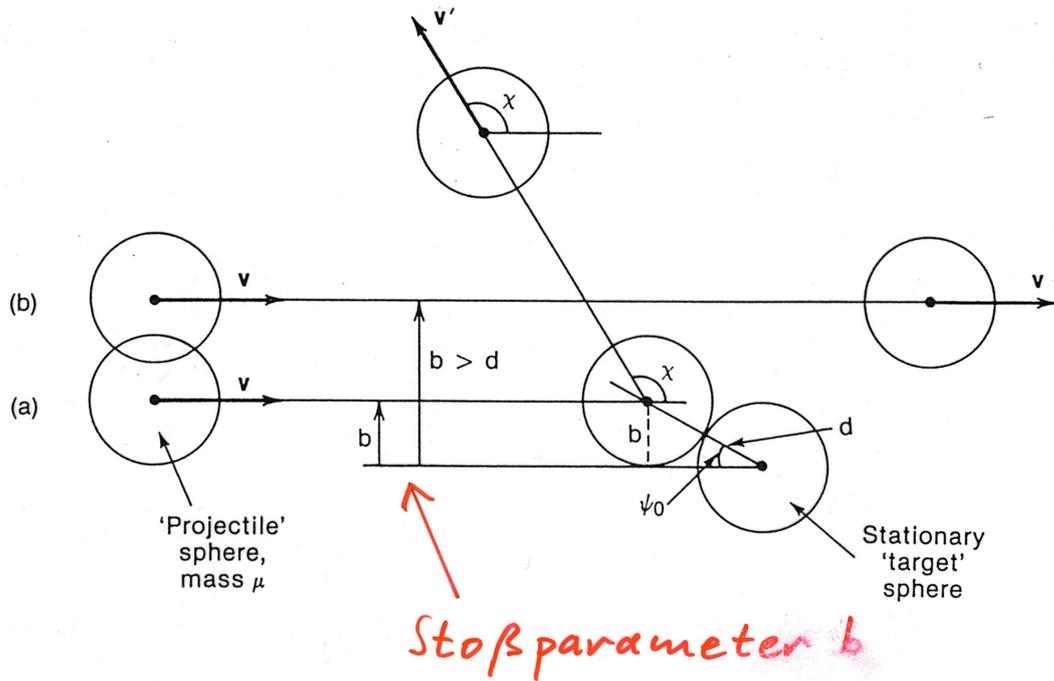


- D. Asturiol, B. Lasorne, G. A. Worth, M. A. Robb und L. Blancafort, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 4949: volldimensionale (39D) direkte ab-initio-Dynamik, Gaußfunktions-MCTDH, CASSCF(8,6)/6-31G*: Photodynamik von Thymin; indirekte Annäherung an den konischen Durchschneidungssaum und Rolle der dortigen Topologie



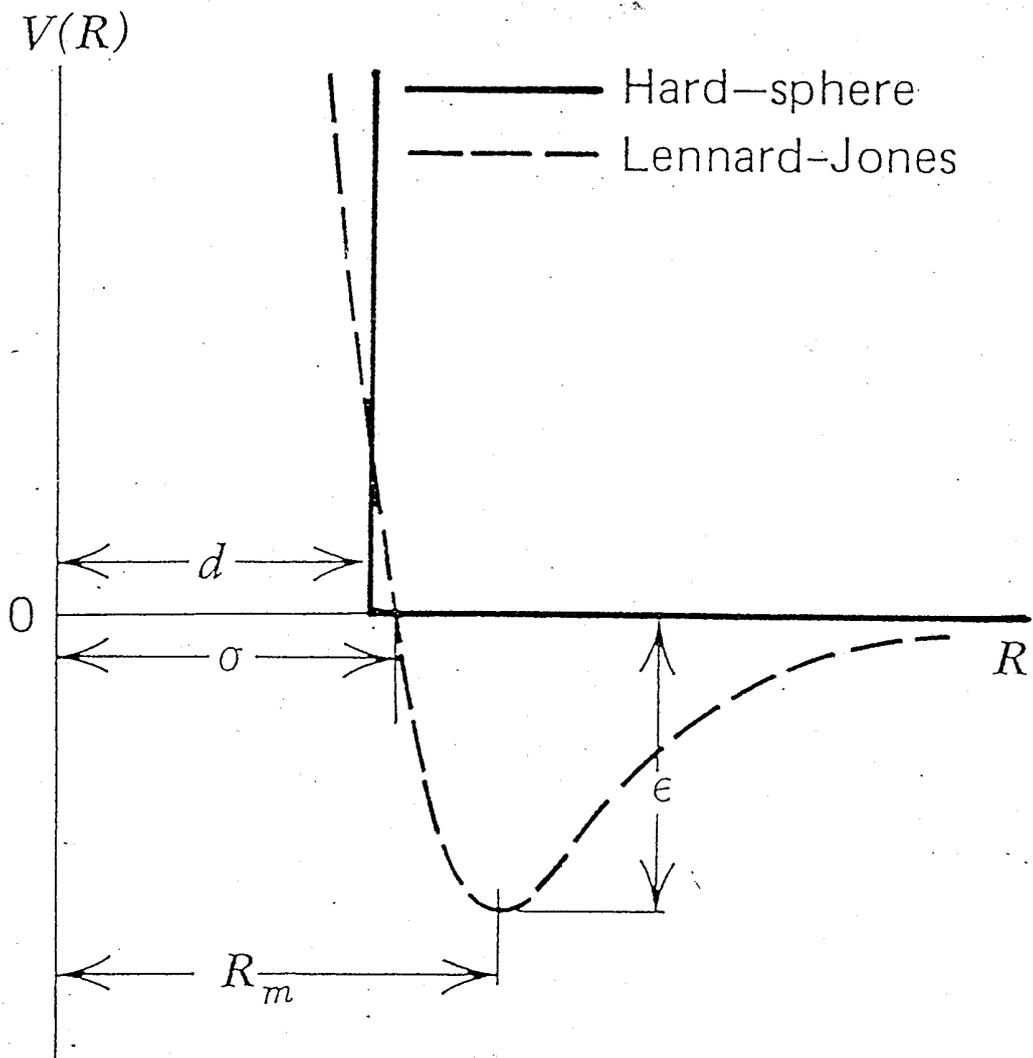
klassisch-mechanische Streutheorie

Streuung starrer Kugeln

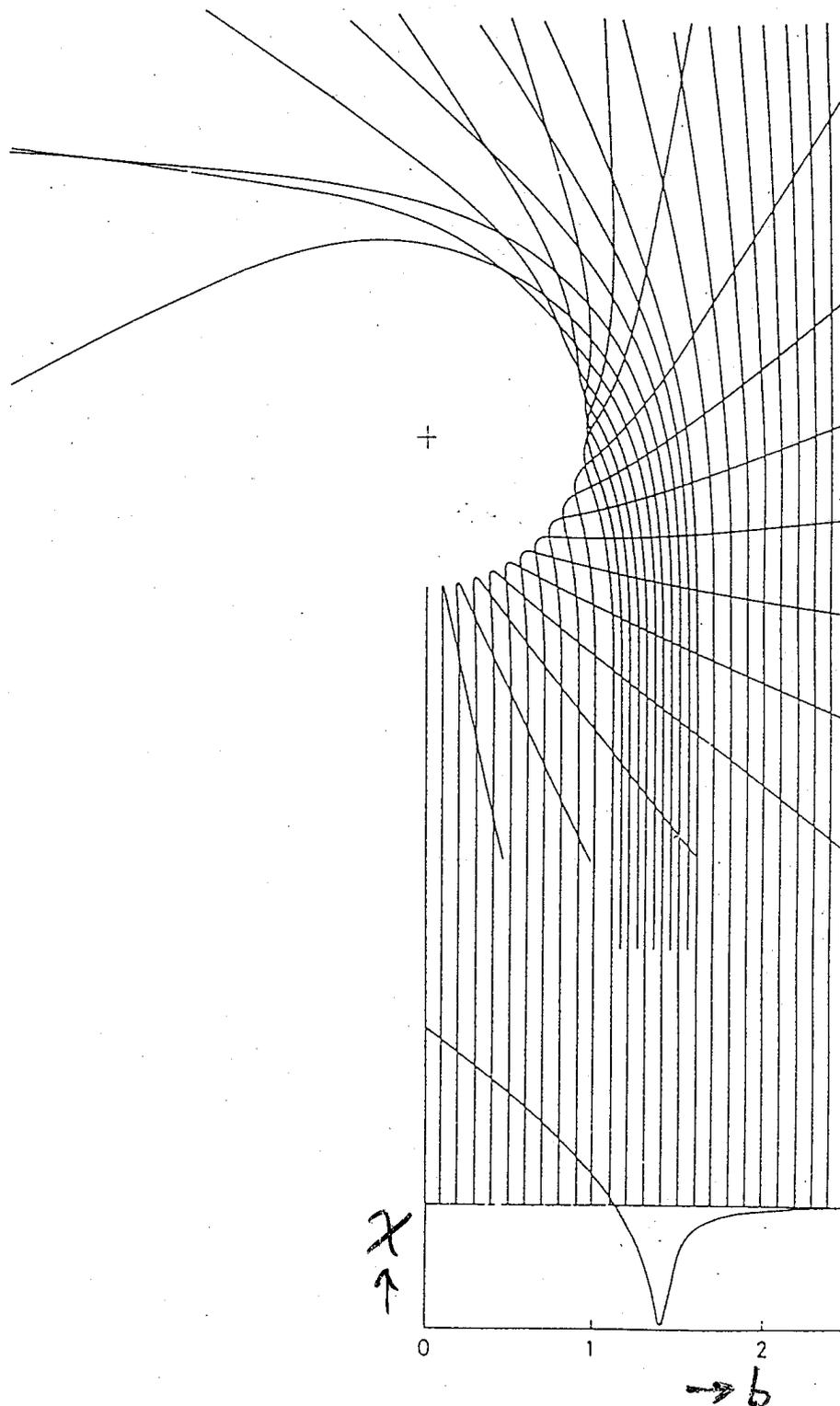


Streuquerschnitt
 $\sigma = \pi d^2$

realistischeres Potential



Streuung an realistischerem Potential



Vom Stoßparameter b und der Ablenkungsfunktion χ zum differentiellen Streuquerschnitt (Winkelverteilung der Streuung):

$$I(\theta) = \frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{d\sigma}{2\pi \sin \theta d\theta} = \frac{b}{\sin \theta |d\chi/db|} \quad (7)$$

und zum Gesamt-Streuquerschnitt:

$$\sigma = \int d\sigma = \int I(\theta) d\omega = 2\pi \int_0^\pi I(\theta) \sin \theta d\theta \quad (8)$$

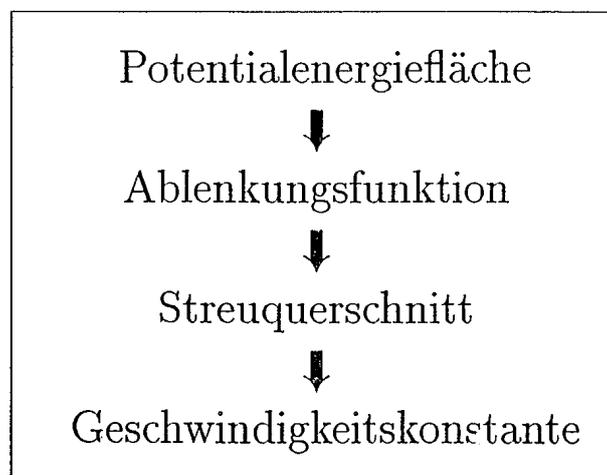
Vom Gesamt-Streuquerschnitt zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k(v) = v \sigma(v) \quad (9)$$

wenn alle reagierenden Teilchen dieselbe Relativgeschwindigkeit v hätten. Bei Reaktionen in der Gasphase zu berücksichtigen: Geschwindigkeitsverteilungen $f(v)$ der Teilchen (z.B.: Maxwell)

$$k[f(v)] = \int_0^\infty v f(v) \sigma(v) dv \quad (10)$$

Mit gegebener Geschwindigkeitsverteilung in Temperaturabhängigkeit umrechenbar: $k(T)$



quantenmechanische Streutheorie

Entwickle Anfangs- und Endzustände (vor und nach Streuung) in Eigenfunktionen $\hat{H}_{0,i/f}$ der asymptotischen Edukte/Produkte :

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |i\rangle = \sum_i c_i |\Psi_{0,i}\rangle \quad (464)$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} |f\rangle = \sum_f c_f |\Psi_{0,f}\rangle \quad (465)$$

Dann ist die sog. S-Matrix gegeben als unitäre Transformationsmatrix zwischen diesen Sätzen von Entwicklungskoeffizienten:

$$c_f = \sum_i S_{i,f} c_i \quad (466)$$

Übergangswahrscheinlichkeiten sind proportional zu $|S_{i,f}|^2$. Die S-Matrix ist das Analogon zur Ablenkungsfunktion.

Daher brauche ich

entweder Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit Anfangs- und Endzuständen als Randbedingungen: **zeitunabhängiger Zugang**

oder Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit den Anfangszuständen als Anfangsbedingung, projiziert auf die Endzustände bei $t \rightarrow \infty$: **zeitabhängiger Zugang**

zeitunabhängig:

einfachste Variante von S-Matrixelementen: Reflexions-/Transmissionswahrscheinlichkeit R, T an einer 1D-Barriere (siehe PC-Lehrbücher):

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \psi_k(x) = e^{ikx} + R e^{-ikx} = e^{ikx} + S_{11} e^{-ikx} \quad (467)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \psi_k(x) = T e^{i\bar{k}x} = S_{12} \frac{k}{\bar{k}} e^{i\bar{k}x} \quad (468)$$

zeitunabhängige Schrödingergleichung mit Randbedingung:

zeitunabhängige Streurechnung nach Baer/Neuhauser:

Die asymptotischen Randbedingungen (= Zustände der Edukte und Produkte) seien gegeben durch:

$$H_0\Psi_0 = E\Psi_0 \quad (469)$$

Im sog. Wechselwirkungsbereich (= alles außer diesen Asymptoten) ist allerdings die Gesamtwellenfunktion $\Psi = \Psi_0 + \chi$ durch den Gesamthamiltonoperator $H = H_0 + V$ bestimmt. Einsetzen dieser Aufteilungen in $H\Psi = E\Psi$ liefert

$$(H_0 + V)(\Psi_0 + \chi) = E(\Psi_0 + \chi) \quad (470)$$

bzw. nach leichten Umformungen inkl. Ausnutzung von Gl. 469:

$$(H_0 + V - E)(\Psi_0 + \chi) = 0 \quad (471)$$

$$\underbrace{(H_0 - E)\Psi_0}_{=0} + (H_0 + V - E)\chi = -V\Psi_0 \quad (472)$$

$$(E - H)\chi = V\Psi_0 \quad (473)$$

Ohne die rechte Seite wäre dies also $(E - H)\chi = 0$, also eine normale zeitunabhängige Schrödingergleichung $H\chi = E\chi$ zur Bestimmung von χ . In der tatsächlichen Form von Gl. 473 tritt also nur die rechte Seite $V\Psi_0$ hinzu, die einerseits die Randbedingung Ψ_0 einbringt und andererseits deren Interaktion mit dem Wechselwirkungsbereich via das Wechselwirkungspotential V .

Man kann zeigen, daß dann die S-Matrixelemente diese Form haben:

$$S_{if} = \langle \Psi_{0,f} | V_f | \Psi_{0,i} + \chi_i \rangle \quad (474)$$

Aus der S-Matrix lassen sich differentielle

$$\frac{d\sigma}{d\theta}(i \rightarrow f, \theta) = \frac{\pi}{k_i^2(2j_i + 1)} \sum_{\Omega} \left| \sum_J (2J + 1) S_{if,\Omega}^J P_J(\cos \theta) \right|^2 \quad (475)$$

und integrale Streuquerschnitte

$$\sigma(i \rightarrow f) = \frac{\pi}{k_i^2(2j_i + 1)} \sum_J (2J + 1) \sum_{|\Omega| \leq \alpha} |S_{if,\Omega}^J|^2 \quad (476)$$

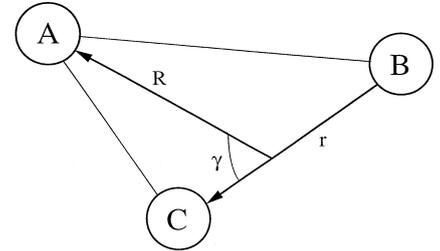
bestimmen; daraus wiederum Geschwindigkeitskonstanten (Standardformeln).

Schwierigkeiten: Aufstellen und Lösen von $(E - H)\chi = V\Psi_0$ in hinreichend großer Basis auf hinreichend großem Gitter (bei $J \neq 0$ gekoppelte Gleichungen, eine für jeden J -Wert; typische Werte für J_{max} : 40–80 oder mehr).

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

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{j}^2}{2mr^2} \quad (477)$$

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



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 $\zeta(R, r)$:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} j(j+1) - \right. \quad (478)$$

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

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

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

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

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

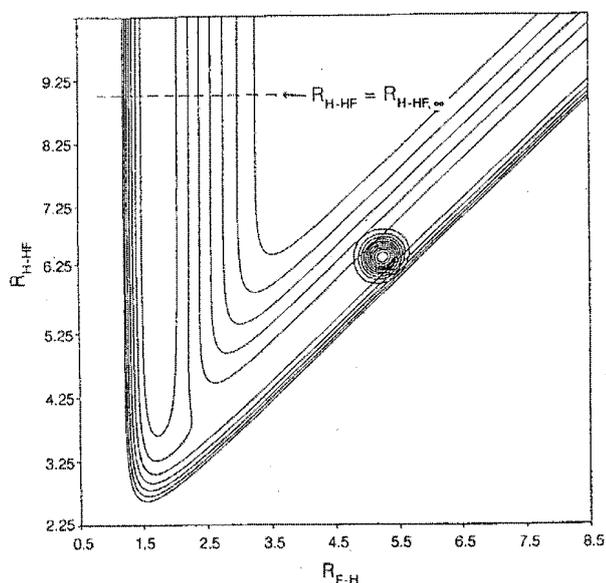
Mit einer Basisentwicklung der Art $\zeta(R, r) = \sum_{nm} f_n(R) g_m(r)$ erhalten wir die CC-Gleichungen in algebraischer Matrixform.

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 können.

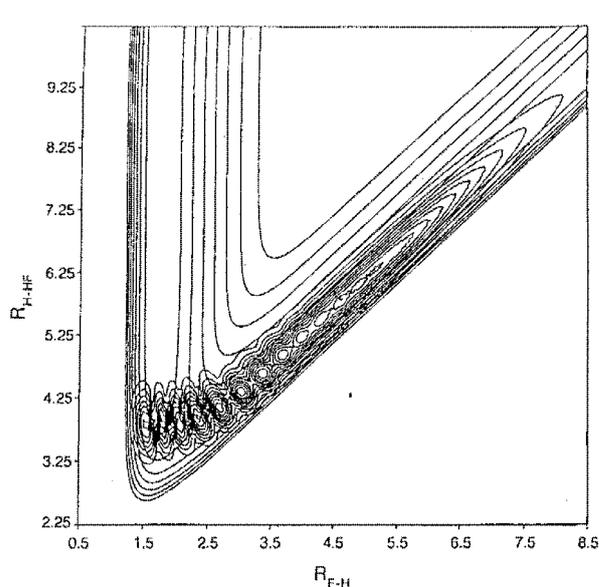
zeitabhängige Berechnung:³³

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

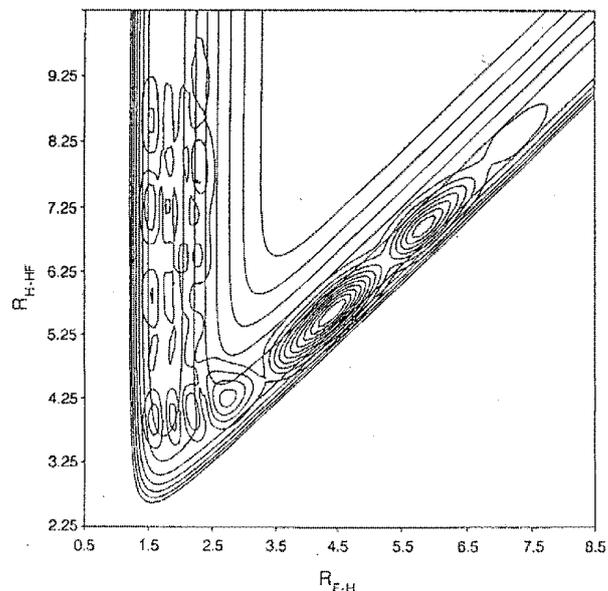
$$\Psi(R_r, r_r, t = 0) = \phi_v(r_r) \exp[-\alpha(R_r - R_{r,0})^2] \exp[-ik(R_r - R_{r,0})] \quad (479)$$



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



$t = 14.5 \text{ fs}$

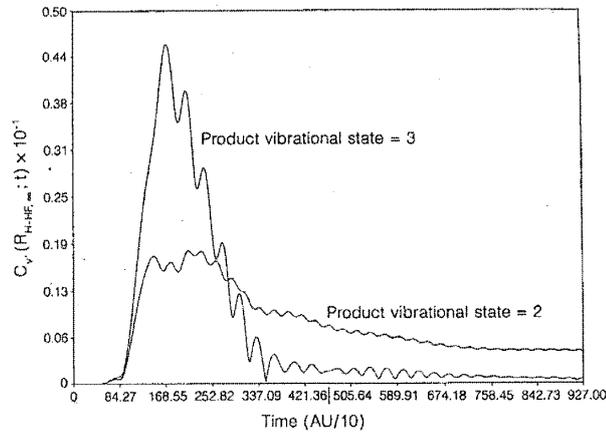


$t = 58.0 \text{ fs}$

³³ C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti und R. N. Dixon, Theor. Chem. Acc. 79 (1991) 313.

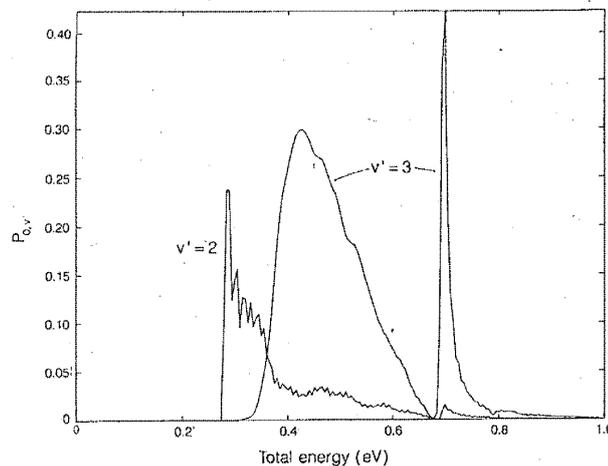
- analysiere $\Psi(R_p, r_p, t)$ durch Projektion auf gewünschte Produkt-Schwingungswellenfunktion $\phi_{v'}(r_p)$ bei festem $R_p = R_{p,\infty}$:

$$c_{v'}(R_{p,\infty}, t) = \int_0^\infty \phi_{v'}(r_p) \Psi(R_{p,\infty}, r_p, t) dr_p \quad (480)$$



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

$$a_{v'}(R_{p,\infty}, E) = \int_0^\infty c_{v'}(R_{p,\infty}, t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (481)$$



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

$$S_{v'v}^* = \frac{8\pi\hbar}{\mu'} \sqrt{k_v k_{v'}} \frac{a_{v'}(R_{p,\infty}, E)}{e^{ik_v R_{p,\infty}} f(|k_v|)} \quad (482)$$

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

Vor-/Nachteile zeitunabhängiger Zugang:

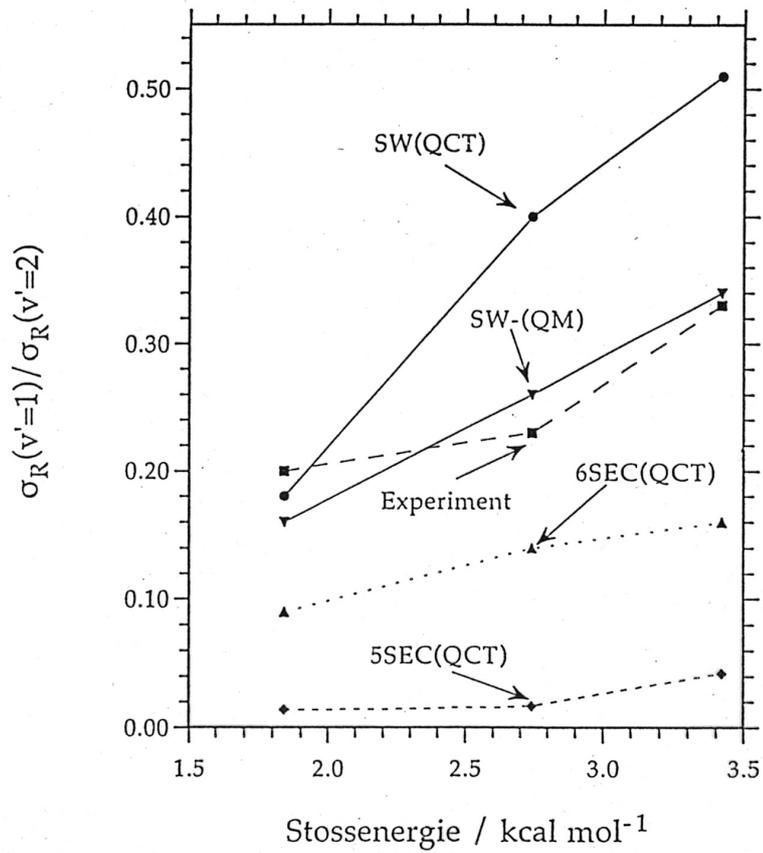
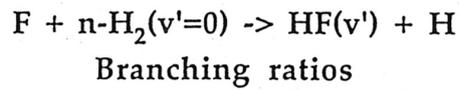
- komplette S-Matrix aus einer Rechnung
- nur eine Energie pro Rechnung
- interne Kontrolle der Rechnung schwierig
- viele Parameter; aufwendige numerische Integrationen

Vor-/Nachteile zeitabhängiger Zugang:

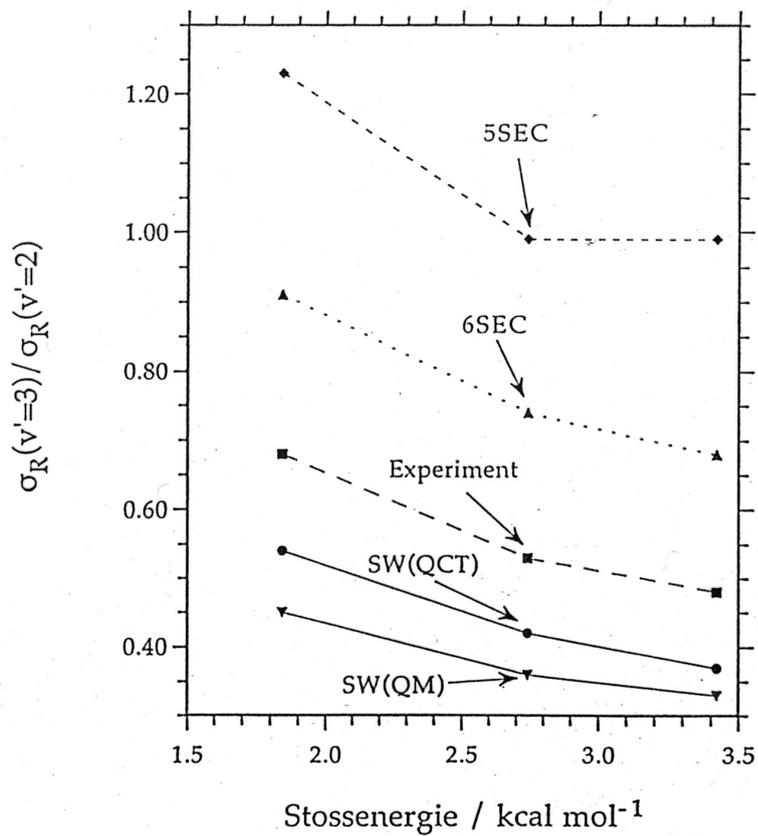
- nur eine Spalte/Zeile der S-Matrix aus einer Rechnung
(nur ein Anfangszustand wird propagiert)
- aber bei vielen Energien
- Wellenpaketpropagation ermöglicht Kontrolle der Rechnung
- Koordinatenwechsel $r \rightarrow p$ numerisch heikel bzw. aufwendig

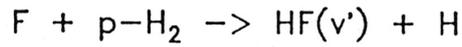
Anwendungsbeispiele

$$\frac{v'=1}{v'=2}$$

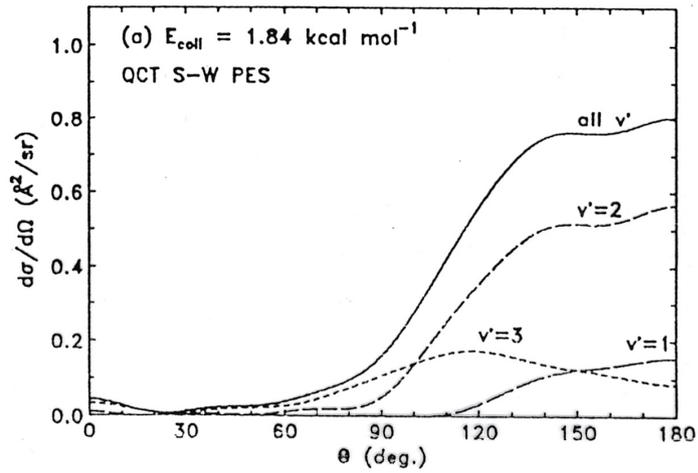


$$\frac{v'=3}{v'=2}$$



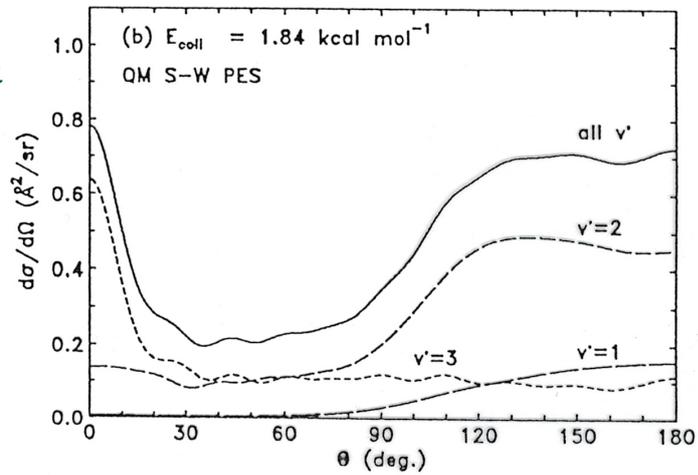


quasi-klassische
Simulation
auf SW1



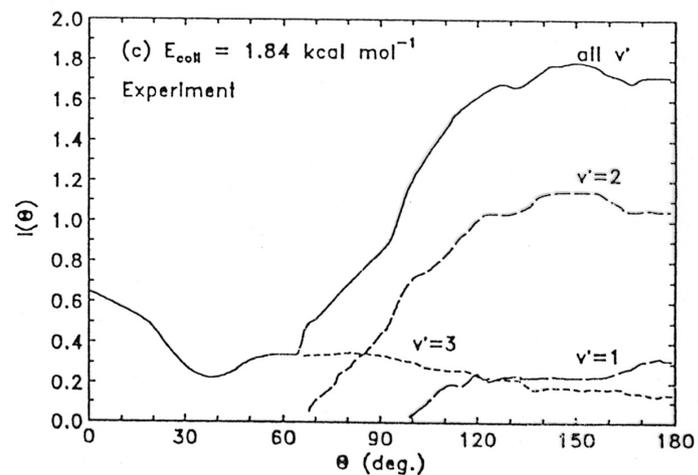
*

quantenmechanische
Simulation
auf SW1



†

Experiment

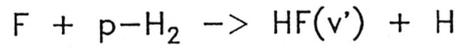


§

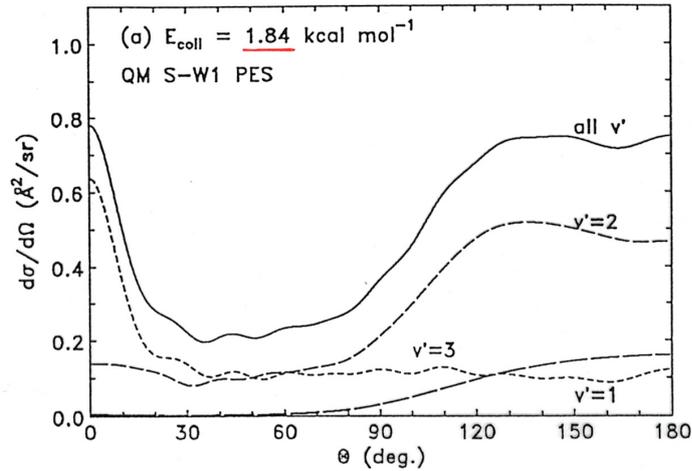
* Aoiz, Bañares, Herrero, Sáez Rábanos, Stark, Werner, Chem. Phys. Lett. 223 (1994) 215.

† Castillo, Manolopoulos, Stark, Werner, J. Chem. Phys. 104 (1996) 6531.

§ Neumark, Wodtke, Robinson, Hayden, Lee, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3045.

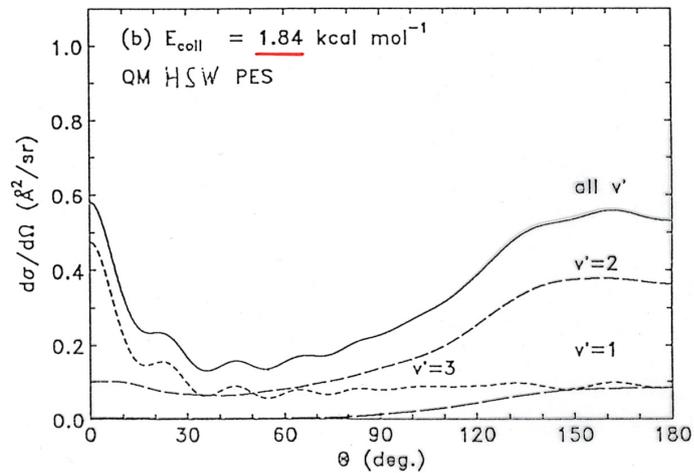


q.m. Simulation
auf SW1
ohne S.O.



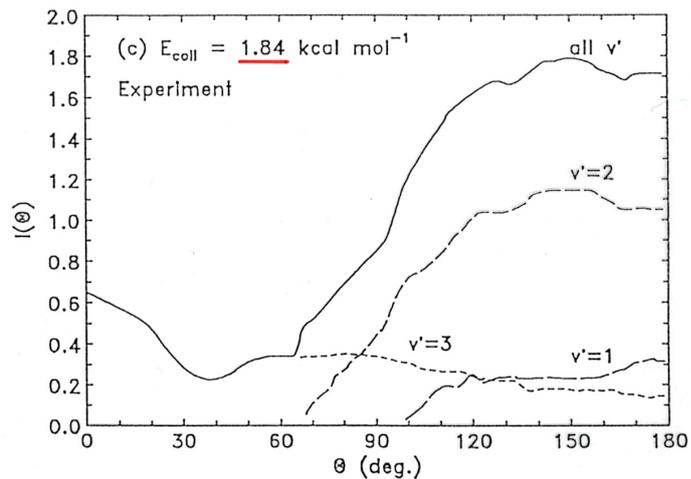
†

q.m. Simulation
auf SW1
mit S.O.



†

Experiment



§

† Castillo, Manolopoulos, Stark, Werner, J. Chem. Phys. 104 (1996) 6531.

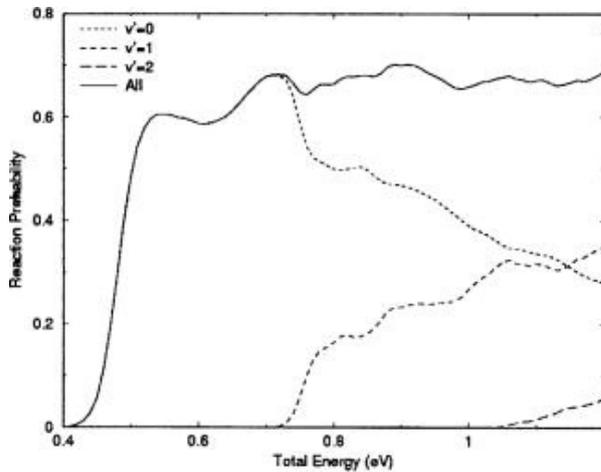
‡ Castillo, Hartke, Werner, Aoiz, Bañares, B. Martínez-Haya, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7224.

§ Neumark, Wodtke, Robinson, Hayden, Lee, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3045.

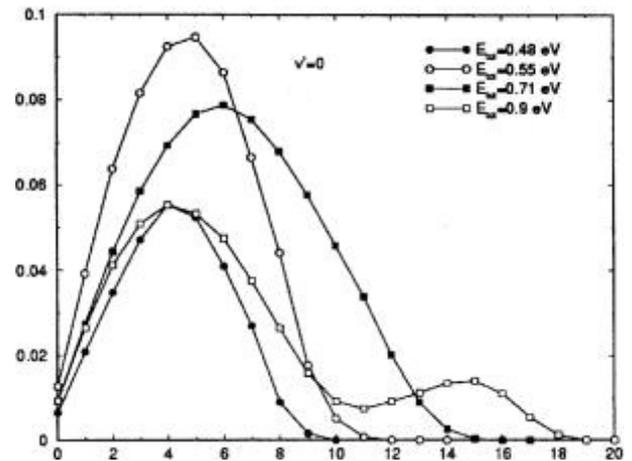
Anwendungsbeispiele

- Y. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang und J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. 115 (2001) 8455:

$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$, zeitabhängige Rechnungen für $J = 0$

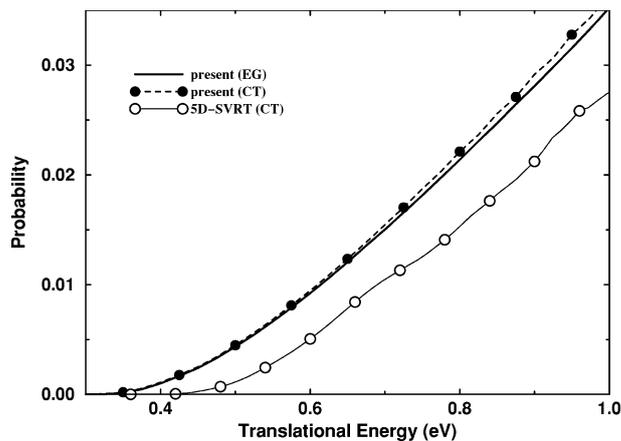


Reaktionswahrscheinlichkeit in Produkt-Schwingungszustände

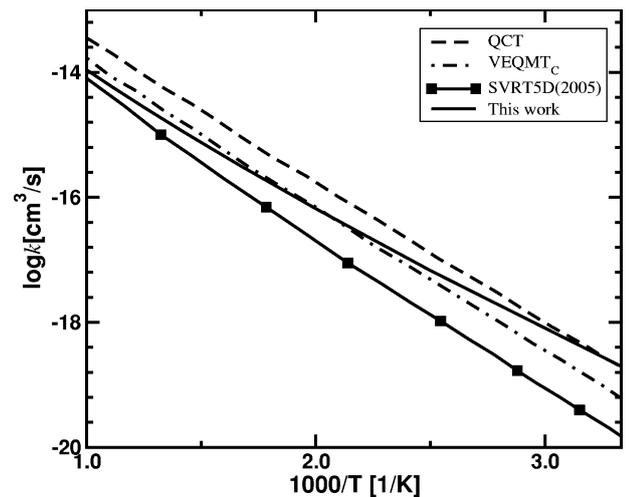


Produkt-Rotationsverteilung für Schwingungszustand $v' = 0$

- M. Yang, S.-Y. Lee und D. H. Zhang, J. Chem. Phys. 126 (2007) 064303: 7D-Modell für $\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$ (nicht-reaktive CH₃-Gruppe beschränkt auf C_{3v}-Symmetrie, mit starren CH-Bindungslängen), zeitabhängig, bis $J = 120$



Gesamt-Reaktionswahrsch. für aus Grundzustand (div.PES/Methoden)



anfangszustandsspezifisches $k(T)$ im Vgl. zu Quasiklassik

Traditionelle Berechnung von $k(T)$

klassisch-mechanisch exakt:

Explizite Berechnung aus klassisch-mechanischer MD liefert (Appendix):

$$k(T) \propto \int_{E_{rel}=0}^{\infty} \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\tau=\tau_0}^{\tau_{max}} P_r(E_{rel}) E_{rel} e^{-E_{rel}/kT} dE_{rel} b db d\tau \quad (483)$$

Dabei verbirgt sich hinter der Reaktionswahrscheinlichkeit $P_r(E_{rel})$ eine komplette Trajektorienberechnung Eduktasymptote \rightarrow Produktasymptote; die Integrale mitteln u.a. über alle möglichen Anfangsbedingungen.

approximativ (TST):

Die *transition state theory* (TST) zeigt (Appendix):

$$k(T) = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{0\neq}/RT} \quad (484)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{0\neq}/R} e^{-\Delta H^{0\neq}/RT} \quad (485)$$

Dabei ergeben sich alle wichtigen Größen (freie Aktivierungsenthalpien etc.) aus der statistischen Thermodynamik (Appendix), also insbes. ohne(!) jegliche explizite Berechnung irgendeiner Dynamik.

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 Edukten \leftrightarrow 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;
- ...

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“):

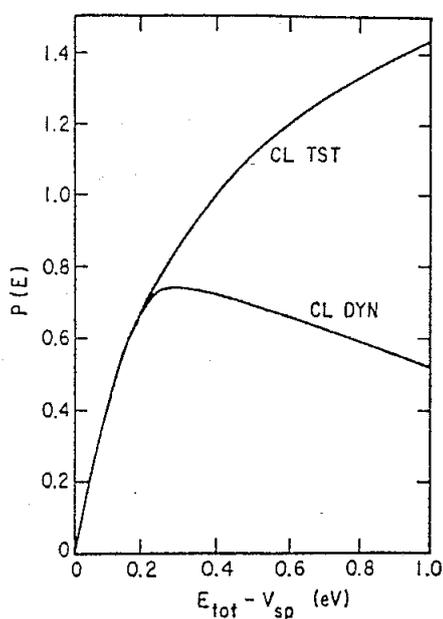


Figure 2 Reaction probability for the collinear H + H₂ reaction on the Porter-Karplus potential surface from a microcanonical classical trajectory calculation (CLDYN) and microcanonical classical transition state theory (CLTST) as a function of total energy above the barrier height (1 eV = 23.06 kcal/mole).

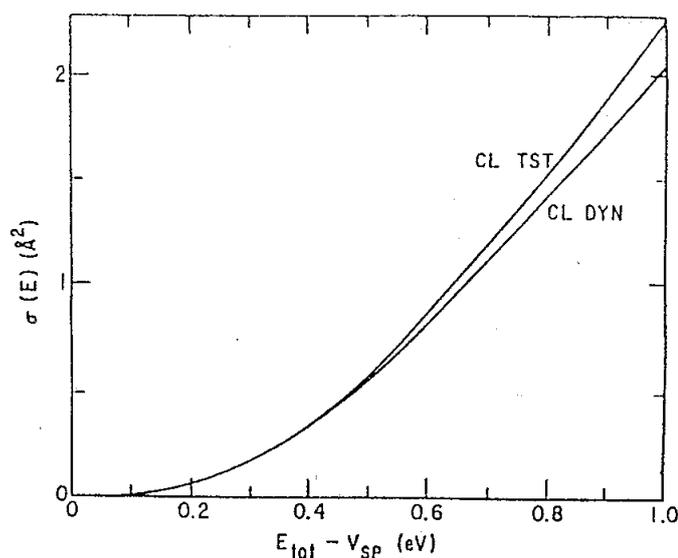


Figure 3 Same as Fig. 2, except that $\sigma(E)$ is the microcanonical reactive cross section for the three-dimensional H + H₂ reaction.

Gerade im Limit niedriger Energien sind jedoch Quanteneffekte (Tunneln) am wichtigsten.

Variational transition state theory (VTST)

Die mikrokanonische 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.

(wegen der systematischen Überschätzung von $k(T)$ in TST ist es auch sinnvoll, durch geeignete dividing-surface-Wahl $k(T)$ direkt zu minimieren)

⇒ 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

$k(T)$ -Berechnung via Fluß-Fluß-Autokorrelation

Nach Miller (siehe \langle Appendix \rangle) läßt sich der exakte(!), klassisch-mechanische Ausdruck zur $k(T)$ -Berechnung schreiben als Boltzmann-gewichtete Mittelung (über die Anfangsbedingungen \vec{q}_i, \vec{p}_i der Trajektorien) eines Flusses F durch eine Edukt-Produkt-Trennfläche, wobei der Wahrscheinlichkeitsfaktor P_r daraus nur die reaktiven Trajektorien ausschneidet:

$$k^{MD}(T) = \frac{1}{Z(T) h^N} \iint e^{-\beta H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} F(\vec{q}_i, \vec{p}_i) P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) d\vec{q}_i d\vec{p}_i \quad (486)$$

Mit einigen Manipulationen (siehe \langle Appendix \rangle) kann man diesen Ausdruck formal in eine Fluß-Fluß-Autokorrelation umformen:

$$k^{MD}(T) = \frac{1}{Z(T) h^N} \int_0^\infty dt \iint e^{-\beta H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} F(\vec{q}_i, \vec{p}_i) F(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) d\vec{q}_i d\vec{p}_i \quad (487)$$

Diese Ausdrücke sind hauptsächlich interessant als klassische Analoga zur weiter unten gezeigten direkten quantenmechanischen Berechnung von $k(T)$.

Außerdem kann man aus diesen exakten Gleichungen den üblichen approximativen TST-Ausdruck herleiten \langle Appendix \rangle , wobei sich zeigt, daß letztlich nur zwei Näherungsannahmen wichtig sind:

1. Die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate ist entkoppelt von allen anderen Koordinaten.
2. Die Edukt-Produkt-Trennfläche wird maximal einmal gekreuzt \Rightarrow Alle Trajektorien, die dort ankommen, werden als reaktiv gewertet (und müssen daher nicht weiter verfolgt werden).

Beide Bedingungen, insbes. auch Bedingung (2), werden in den Millerschen Ausdrücken *nicht* gemacht. Umgekehrt sorgen Verstöße gegen Bedingung (2) dafür, daß TST immer eine Obergrenze zum klassisch-mechanisch wahren $k(T)$ -Wert liefert (s.o.).

$k(T)$ als limes einer zeitabhängigen Größe

Längere Herleitungen (Chandler, Keck1, Keck2, Hänggi, Frenkel/Smit, Literatur s. (Appendix)) auf Basis der *linear response theory* führen auf folgenden exakten, klassisch-mechanischen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k^{MD}(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\xi(t) - \xi^*] \rangle}{\langle \theta[\xi^* - \xi] \rangle} \quad (488)$$

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. 916.

Der Zähler entspricht dem Rest von Gl. 916: 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. 488 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:

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} k^{MD}(t) = k^{TST} = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\dot{\xi}] \rangle}{\langle \theta[\xi^* - \xi] \rangle} \quad (489)$$

Eine etwas andere Schreibweise dieser Formel ist (Eyring, Chandler, Hänggi, Otter/Briels1):

$$\begin{aligned} k^{TST} &= (\text{TS-Kreuzungsrate zum Produkt}) \cdot (\text{Wahrsch. zum TS zu kommen}) \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \left| \frac{d\xi}{dt} \right| \right\rangle_{\xi^\ddagger} \frac{P(\xi^\ddagger)}{\int_{-\infty}^{\xi^\ddagger} P(\xi) d\xi} \end{aligned} \quad (490)$$

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 Gesamt-Wahrscheinlichkeit, 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 (bzw. κ) korrigiert werden, mit $0 \leq \tau \leq 1$:

$$k^{MD} = \tau k^{TST} \quad (491)$$

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. 488 und 489 folgt direkt (Otter/Briels1, Otter/Briels2):

$$\kappa(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\xi(t) - \xi^*] \rangle}{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\dot{\xi}] \rangle} \quad (492)$$

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 = MD-Zeitskala!):

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 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 $T = 210 \text{ K}$.

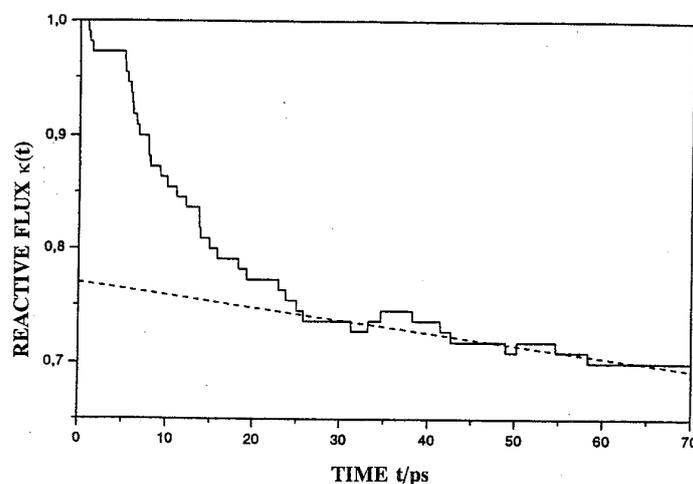


Figure 2. Time dependence of the normalized reactive-flux correlation function $\kappa(t)$ for cage-to-cage jumps of xenon in zeolite NaY (a, top) for temperatures in the range 77–180 K and (b, bottom) at 210 K. The determination of the transmission coefficient κ by extrapolation of the LAL to $t = 0$ ps is indicated for the results at 210 K.

Traditionelle quantenmechanische Berechnung von $k(T)$

Die S-Matrix enthält in komprimierter Form alle Informationen über eine chemische Reaktion. Daher ist es möglich, aus ihr u.a. auch $k(T)$ zu berechnen (Appendix):

$$k(T) = \frac{(2\pi\hbar)^2}{Z_{int}(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \int_0^\infty e^{-E_i/k_B T} \sum_J (2J+1) \sum_f |S_{if}^J|^2 dE_i \quad (493)$$

Offensichtlich geht dabei sehr viel Detailinformation durch Mittelung (Summation, Integration) verloren. \Rightarrow Es könnte möglich sein, $k(T)$ ohne Umweg über die S-Matrix zu berechnen. Ein wichtiger erster Schritt dazu ist das Konzept der *kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit* P_{cum} :

$$P_{cum}(E) = \sum_J (2J+1) \sum_i \sum_f |S_{if}^J|^2 \quad (494)$$

womit sich Gl. 493 darstellt als:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{Z_{int} Z_{trans}} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} P_{cum}(E) \frac{1}{k_B T} dE \quad (495)$$

Entscheidender Unterschied zwischen Gln. 493 und 945: Die Quantenzahlen i und f der inneren Reaktanden- und Produktzustände sowie der Gesamttotation 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.

Fußnote: Auch an dieser Stelle gelingt ein direkter Kontakt mit TST (Appendix), über die Approximationen:

- Trennung “reaktiv” \leftrightarrow “nicht reaktiv” via eine kritische Energie (\sim Trennflächenkonzept);
- diese liegt am Sattelpunkt der PES;
- Energiekontinuum statt diskrete Zustände (für Übergang QM \rightarrow klassische Mechanik).

Direkte quantenmechanische Berechnung von $k(T)$

Mit längeren Herleitungen (Appendix) konnten Miller und andere zeigen, daß sich $k(T)$ in Analogie zum klassischen Ausdruck Gl. 487 auch quantenmechanisch exakt via eine Fluß-Fluß-Autokorrelation berechnen läßt:

$$k(T) = Z^{-1} \int_0^{\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} \bar{F} e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) dt \quad (496)$$

Von diesem Ausdruck existieren zahlreiche Varianten. Insbesondere kann man über die Fouriertransformation der Delta-Funktion

$$\delta(\hat{H} - E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\hat{H}-E)t} dt \quad (497)$$

und den Zusammenhang zwischen der kanonischen und mikrokanonischen Darstellung

$$k(T) = \frac{1}{2\pi Z} \int_0^{\infty} P(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (498)$$

einen zeitunabhängigen Ausdruck für die energieabhängige, kumulative Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen:

$$P(E) = 2\pi^2 \text{tr}(\bar{F} \delta(\hat{H} - E) \bar{F} \delta(\hat{H} - E)) \quad (499)$$

In einer Basis von Flußoperator-Eigenzuständen ϕ_i^+ und mit der Definition

$$\psi_i(E) = 2\pi\sqrt{\lambda} \delta(E - \hat{H}) |\phi_i^+\rangle \quad (500)$$

$$= \sqrt{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\hat{H})t} |\phi_i^+\rangle dt \quad (501)$$

läßt sich dies auch schreiben als (Appendix):

$$P(E) = \sum_i \langle \psi_i(E) | \bar{F} | \psi_i(E) \rangle = \sum_i P_i(E) \quad (502)$$

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 Miller, Zhang/Light oder ähnlichen Formulierungen sind damit:

- 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 Produktasymptoten sind nicht erforderlich.

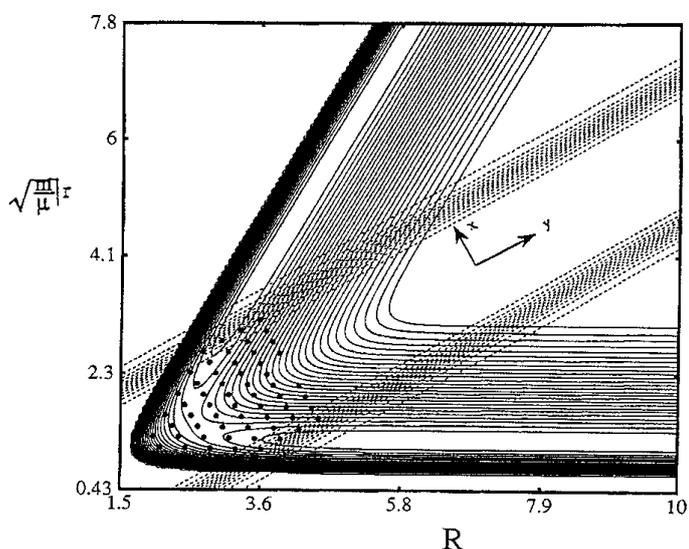


Figure 1. Contour diagram of the potential energy surface for the collinear $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction. The dashed lines are contours of the absorbing potential $\epsilon(\mathbf{q})$ (which is zero in the interaction region) for three different choices of it; they all work essentially equally well. The points are the coordinate grid for the discrete variation representation of the Hamiltonian and other operators.

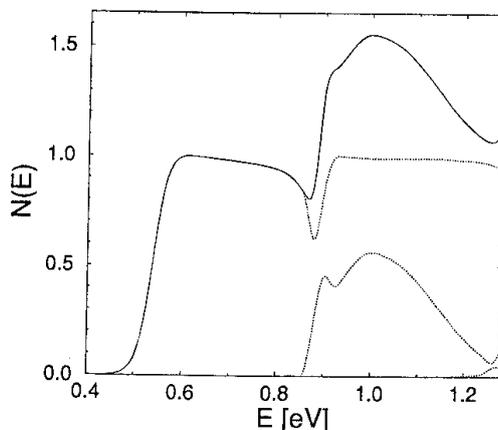


Figure 2. The cumulative reaction probability $N(E)$ (solid line) and the individual eigenvalues of \hat{P} (dotted lines) as a function of energy (in electronvolts) for the collinear $\text{H} + \text{H}_2$ reaction.

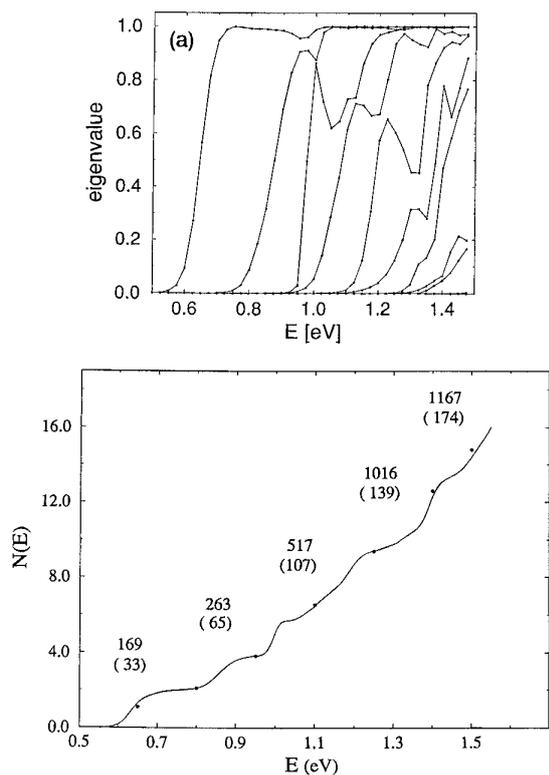


Figure 3. (a) Eigen reaction probabilities $\{p_k(E)\}$ for the three-dimensional $\text{H} + \text{H}_2$ reaction (for $J=0$), as a function of total energy. (b) The cumulative reaction probability $N(E) = \sum_k p_k(E)$.

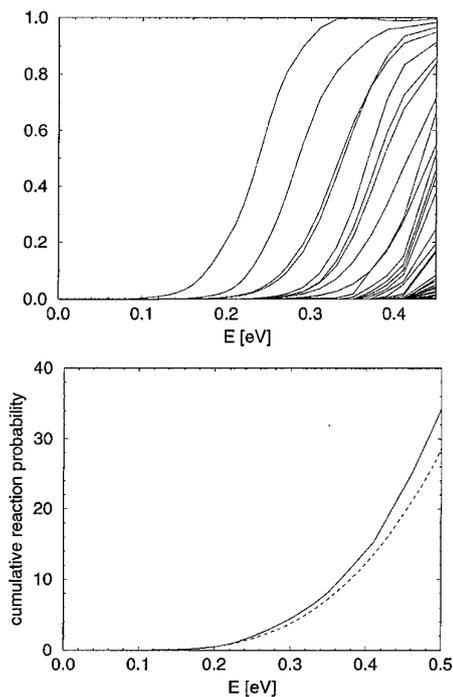


Figure 4. (a) Eigen reaction probabilities $\{p_k(E)\}$ for the three-dimensional $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reaction (for $J=0$), as a function of energy. (b) The cumulative reaction probability $N(E) = \sum_k p_k(E)$ for this reaction.

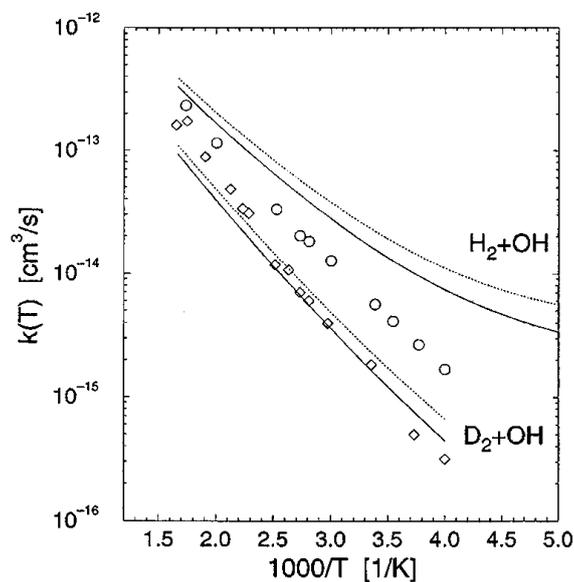


FIG. 5. Thermal rate constants for the $\text{H}_2 + \text{OH}$ and $\text{D}_2 + \text{OH}$ reaction: experimental data is shown with circles ($\text{H}_2 + \text{OH}$) and diamonds ($\text{D}_2 + \text{OH}$). The calculated data for both reactions is presented by full lines [the partition function of eq. (18)] and dotted lines [the partition function of eq. (17)].

12-dimensionale Rechnungen zu $\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$;
im Vergleich zum Experiment, zu TST und zu reduziert-dimensionalen Modellen:

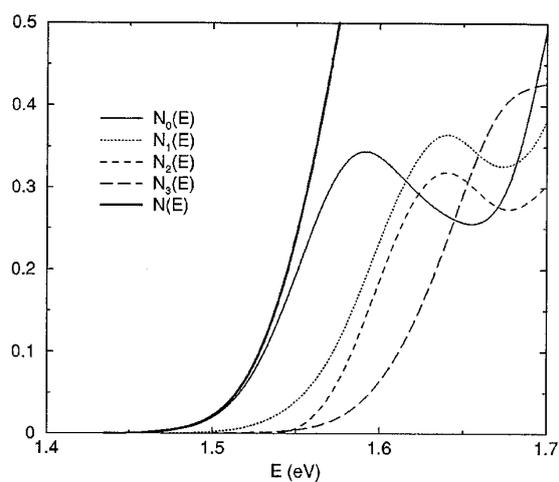


FIG. 1. Cumulative reaction probability, $N(E)$ and contribution of the different vibrational states of the activated complex.

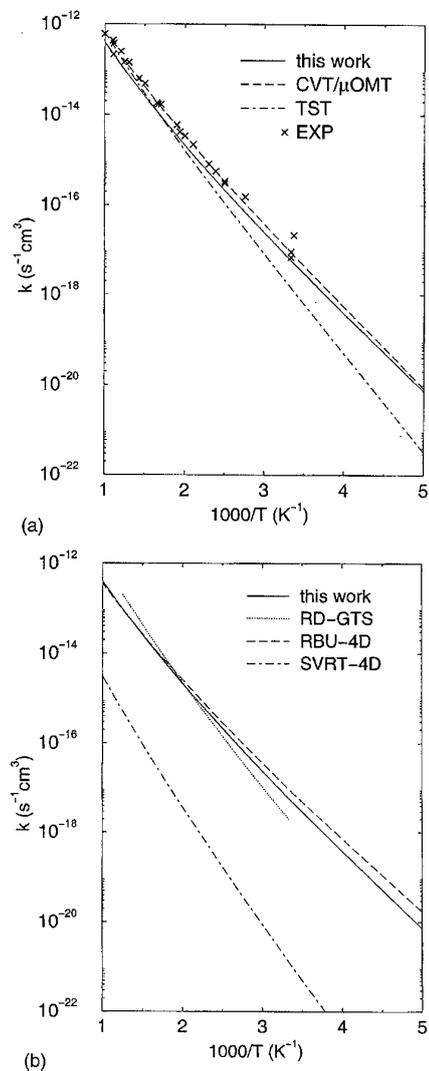


FIG. 2. Arrhenius plot of the thermal rate constant. (a) Full-dimensional QM results are shown together with experimental points and transition state theory models. (b) Full- D rate constant values and several reduced dimensionality (4D) calculations.

Elektromagnetisches Feld

Klassisch-mechanische Behandlung des elektromagnetischen Feldes \rightarrow Maxwell-Gleichungen. Ersatz der darin auftretenden Größen elektrisches Feld \mathbf{E} und magnetisches Feld \mathbf{B} durch ein Vektorpotential \mathbf{A} und ein Skalarpotential ϕ :

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (503)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (504)$$

- Reduktion der Anzahl der Vektorkomponenten (von 6 (für \mathbf{E} und \mathbf{B}) auf 4 (3 für \mathbf{A} , 1 für ϕ))
- zwei der Maxwell-Gleichungen sind durch Def. 503,504 bereits gelöst.

Die anderen beiden werden zur Bestimmung von \mathbf{A} und ϕ verwendet. Dies gelingt jedoch nicht ganz eindeutig, es verbleibt eine freie Wahl von f und g :

$$\tilde{\phi} = \phi + f(t) \quad , \quad \tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A} + \nabla g \quad (505)$$

Coulomb-Eichung: Wähle f so, daß $\phi = 0$ gilt. Mit der Lorentz-Konvention

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \epsilon\mu\epsilon_0\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \phi = 0 \quad (506)$$

gilt dann auch $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Aus den verbleibenden Maxwell-Gleichungen erhält man (im ladungsfreien Vakuum) zur Bestimmung von \mathbf{A} die klassische Wellengleichung und ihre Lösung:

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} \quad (507)$$

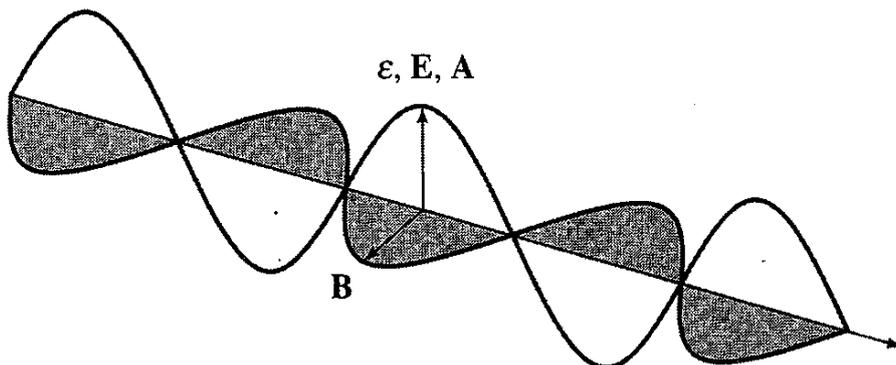
$$\Rightarrow \mathbf{A}(r, t) = \mathbf{A}_0 \left(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right) \quad (508)$$

Wegen $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ gilt

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = -2\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = 0 \quad (509)$$

Dies kann nur dann überall Null sein, wenn $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0$. Mit $2|\mathbf{A}_0| = A_0$ und dem Einheitsvektor \mathbf{e} (es gelte $\mathbf{e} \cdot \mathbf{k} = 0$) ergibt sich:

$$\mathbf{A}(r, t) = A_0 \mathbf{e} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = A_0 \mathbf{e} \left(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right) \quad (510)$$



Wechselwirkung zwischen EM-Feld und Materie

Ein Teilchen mit Ladung q erfährt im EM-Feld die Kraft

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (511)$$

Eine umständliche Herleitung ergibt, daß folgende klassische Hamiltonfunktion zu dieser Kraft führt (beachte: ohne Coulomb-Eichung hier ein weiterer additiver Term $q\phi$):

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 \quad (512)$$

Mit der üblichen Ersetzung $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ erhält man den quantenmechanischen Hamiltonoperator (inkl. intramolekularem Potential V):

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q\mathbf{A})^2 + V \quad (513)$$

$$= \frac{1}{2m} (-\hbar^2\nabla^2 + i\hbar q(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + q^2\mathbf{A}^2) + V \quad (514)$$

$$= \frac{1}{2m} (-\hbar^2\nabla^2 + 2i\hbar q\mathbf{A} \cdot \nabla + q^2\mathbf{A}^2) + V \quad (515)$$

Im letzten Schritt wurde ausgenutzt:

$$(\nabla \cdot \mathbf{A}\psi) = (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi + (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi \quad (516)$$

wobei die letzte Gleichheit aus der Coulomb-Eichung folgt: $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

In *schwachen Feldern*³⁴ kann man den \mathbf{A}^2 -Term gegenüber dem $\mathbf{A} \cdot \nabla$ -Term vernachlässigen und erhält:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-\hbar^2\nabla^2 + 2i\hbar q\mathbf{A} \cdot \nabla) + V \quad (517)$$

Für \mathbf{A} in der Form von Gl. 510 ergibt sich für Hamiltonoperator-Matrixelemente der Art $\langle f|\mathbf{A} \cdot \nabla|i\rangle$ (Übergang von einem Anfangszustand i zu einem Endzustand f) eine weitere Vereinfachung. Nach der Auftrennung

$$\langle f|\mathbf{A} \cdot \nabla|i\rangle = A_0 \mathbf{e}^{-i\omega t} \langle f|e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla|i\rangle \quad (518)$$

können wir die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln und nach dem ersten Glied abbrechen:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{k^2}{2} r^2 \pm \dots \approx 1 \quad (519)$$

³⁴ Schatz/Ratner S.84-85: "schwach" reicht hier bis 10^{16} W/cm².

Weil auch für UV-Licht die Wellenlänge noch groß ist gegenüber typischen Molekülabmessungen, ist diese sog. *Dipolnäherung* einigermaßen gut. Wir erhalten also:

$$\langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla | i \rangle \approx \langle f | \nabla | i \rangle \quad (520)$$

Dies läßt sich mit einem Trick weiter vereinfachen: Nach Gl. 736 (siehe Herleitungsappendix Ehrenfest-Theorem) gilt (vereinfachend in einer Dimension notiert):

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{m}{\hbar^2} [\hat{H}, \hat{x}] \quad (521)$$

Mithin erhalten wir (unter Verwendung von $\hat{H}|i\rangle = E_i|i\rangle$, $\hat{H}|f\rangle = E_f|f\rangle$ und $\hbar(E_f - E_i) = \omega_{fi}$):

$$\langle f | \frac{\partial}{\partial x} | i \rangle = -\frac{m}{\hbar^2} \langle f | \hat{H} \hat{x} - \hat{x} \hat{H} | i \rangle \quad (522)$$

$$= -\frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f | \hat{x} | i \rangle \quad (523)$$

$$= -\frac{m}{\hbar q} \omega_{fi} \langle f | \hat{\mu} | i \rangle \quad (524)$$

wobei der Dipolmomentoperator $\hat{\mu} = q\hat{x}$ eingeführt wurde.

Eingesetzt in den Hamiltonoperator Gl. 517 kürzen sich einige Konstanten heraus und mit $\omega \mathbf{A} = \mathbf{E}$ erhalten wir schließlich:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V - iE_0 e^{i\omega t} \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (525)$$

bzw. unter Vernachlässigung der Vektoraspekte (wichtig nur bei linear polarisiertem Licht und orientierten Molekülen) und für allgemeinere Zeitabhängigkeit des EM-Felds:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V - i\boldsymbol{\mu} E(t) \quad (526)$$

starke Felder, explizite Laserpulsmodellierung

Die Hamiltonoperatoren Gln. 517,525,526 kann man in einen explizit zeitunabhängigen molekularen Teil und in einen explizit zeitabhängigen (EM-Feld-)Teil zerlegen. Letzterer ist eine kleine Störung

- wenn die EM-Feldstärke sehr gering ist
- oder (effektiv äquivalent) dadurch nur sehr wenig Population transferiert wird ($< 1\%$).

Unter *dieser* Voraussetzung kann dieser Störterm in der üblichen zeitabhängigen Störungstheorie verwendet werden (s. Lehrbücher) und liefert z.B. Fermis Goldene Regel für Absorptionsspektren Gl. 429. Wie auf S.114 gezeigt, gilt dies genauso für die zeitabhängigen Spektrenberechnungsformeln der Art von Gl. 439 (!)

Zeitabhängige Spektrenberechnungsformeln wie Gl. 439 sehen auf den ersten Blick so aus, als würden dort deltaförmige Laserpulse angenommen (instantaner Transfer eines Wellenpakets in einen angeregten Zustand, gefolgt von Zeitpropagation dort). Tatsächlich ist das jedoch nur ein rechnerisches Rezept und *nicht* Teil der Modellannahmen. Eigentlich wird cw-Anregung vorausgesetzt, wie man an Termen für exakte Energieerhaltung (wie $\delta(\omega - \omega_{fi})$) sehen kann.

Man kann jedoch auch die Hamiltonoperatoren Gln. 517,525,526 direkt verwenden, ohne weitere störungstheoretische Behandlungen/Annahmen. Dadurch werden u.a. Simulationen möglich

- mit hohem Populationstransfer (starke EM-Felder, jedoch Feldstärke $< 10^{16}$ W/cm², s.S.171)
- und/oder expliziter Modellierung der Zeit- und Frequenzabhängigkeit (ultrakurzer) Laserpulse.

Das theoretische Rüstzeug dafür ist einfach. Bsp.: UV-vis-Anregung eines elektronischen Übergangs $a \rightarrow b$ in einem Molekül. Die molekulare Gesamtwellenfunktion sei (vgl. B.-O.-Separation)

$$\Psi = \psi_a \chi_a + \psi_b \chi_b \quad (527)$$

mit elektronischen Funktionen ψ und Kernwellenfunktionen χ . Der Hamiltonoperator sei

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N - \mu_e E(t) - \mu_N E(t) \quad (528)$$

mit elektronischem Anteil e und Kernanteil N , wobei gelten soll:

$$\hat{H}_e\psi_a = E_a\psi_a \quad , \quad \hat{H}_e\psi_b = E_b\psi_b \quad , \quad \langle\psi_a|\psi_b\rangle = \delta_{ab} \quad (529)$$

Ein Matrixelement des Hamiltonoperators

$$\langle\psi_a\chi_a + \psi_b\chi_b|\hat{H}_e + \hat{T}_N - \mu_e E(t) - \mu_N E(t)|\psi_a\chi_a + \psi_b\chi_b\rangle \quad (530)$$

besteht aus 16 Termen, von denen aber einige verschwinden:

$$\langle\psi_a\chi_a|\hat{H}_e|\psi_b\chi_b\rangle = \langle\psi_a|\hat{H}_e|\psi_b\rangle\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}\langle\chi_a|E_b|\chi_b\rangle \quad (531)$$

$$\langle\psi_a\chi_a|\hat{T}_N|\psi_b\chi_b\rangle = \delta_{ab}\langle\chi_a|\hat{T}_N|\chi_b\rangle + \underbrace{T'_{ab} + T''_{ab}}_{\text{NAC}} \quad (532)$$

$$\langle\psi_a\chi_a|\mu_e|\psi_b\chi_b\rangle = \underbrace{\langle\psi_a|\mu_e|\psi_b\rangle}_{M_{ab}}\langle\chi_a|\chi_b\rangle = (1 - \delta_{ab})\langle\chi_a|M_{ab}|\chi_b\rangle \quad (533)$$

$$\langle\psi_a\chi_a|\mu_N|\psi_b\chi_b\rangle = \delta_{ab}\langle\chi_a|\mu_N|\chi_b\rangle = 0 \quad (534)$$

Dabei gilt in Gl. 533 aus Symmetriegründen (μ_e ist ungerade):

$$\langle\psi_a|\mu_e|\psi_a\rangle = \langle\psi_b|\mu_e|\psi_b\rangle = 0 \quad (535)$$

Die verbleibenden Kern-Dipolmomentintegrale $\langle\chi_a|\mu_N|\chi_a\rangle$, $\langle\chi_b|\mu_N|\chi_b\rangle$ in Gl. 534 kann man im vorliegenden Beispiel eliminieren, weil sie IR-Übergängen innerhalb eines einzigen elektronischen Zustands entsprechen und damit in einer zeitabhängigen Wellenpaketbehandlung ohnehin schon enthalten sind.

Mit der Abkürzung $\hat{H}_a = \hat{T}_n + E_a$ erhält man also insgesamt eine zeitabhängige Schrödingergleichung in dieser Matrix-Vektor-Form:

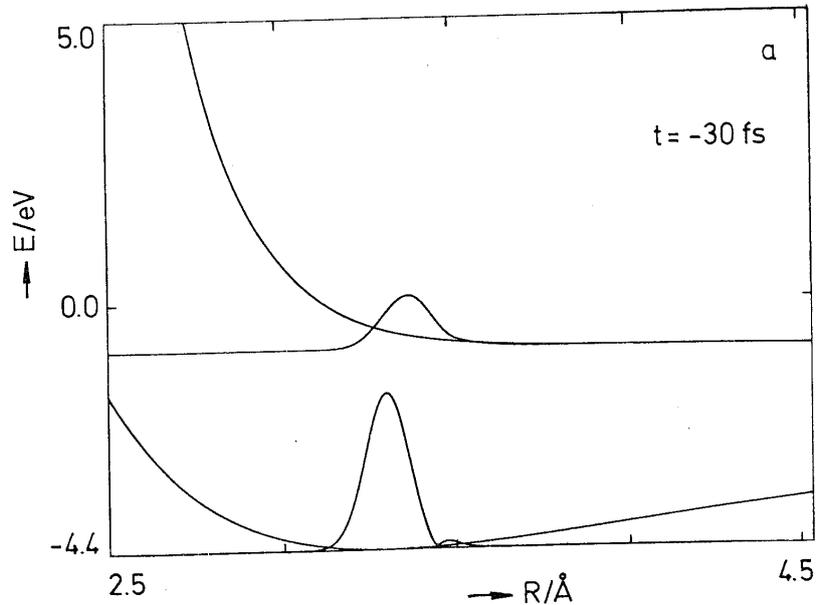
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\chi_a \\ \chi_b\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\hat{H}_a & -M_{ab}E(t) \\ -M_{ab}E(t) & \hat{H}_b\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\chi_a \\ \chi_b\end{pmatrix} \quad (536)$$

wobei auf der Diagonalen aber hauptsächlich auch außerdiagonal auch noch nicht-adiabatische Kopplungsterme NAC hinzukommen. Damit ist dieser Zugang sehr ähnlich zur Mehrflächenpropagation ohne explizite Laserpulsmodellierung (s.o.).

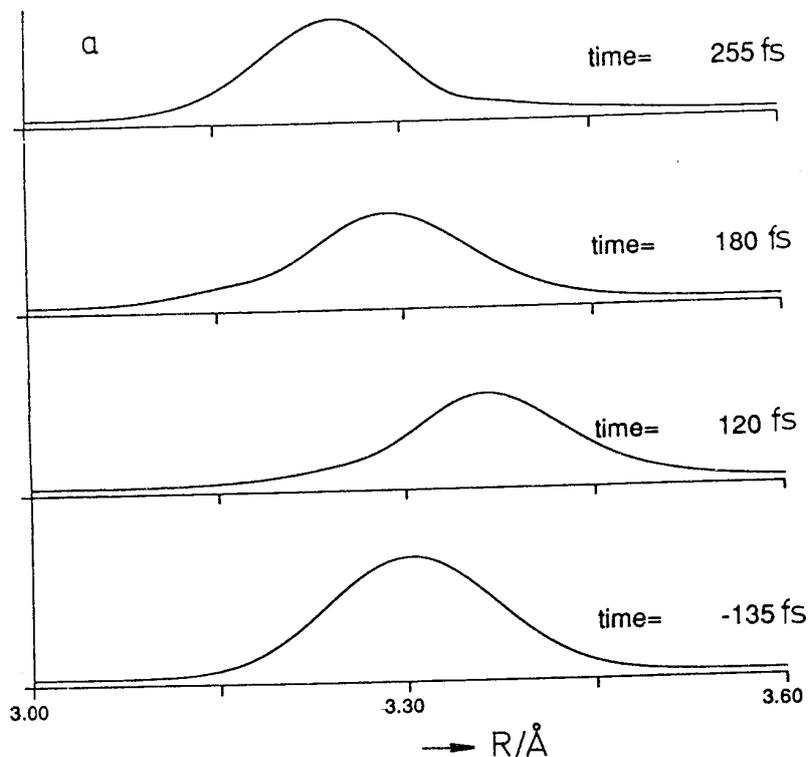
exemplarische Anwendung:

theoretische Vorhersage: B. Hartke, R. Kosloff und S. Ruhman, "Large amplitude vibrational coherence induced by impulsive absorption in CsI - a computer simulation", Chem. Phys. Lett. 158 (1989) 238.

Populationstransfer kurz vor Impulsmaximum (bei $t=0$):



Grundzustandswellenpaket vor und nach Anregungsimpuls:



experimentelle Verwirklichung (für I_2^-): U. Banin, R. Kosloff und S. Ruhman, Chem. Phys. 183 (1994) 289.

Laserkontrolle chemischer Reaktionen

Zwei Grundideen:

- 1.) **coherent control:** manipulierte Interferenz zwischen mehreren Reaktions-/Anregungswegen von Edukten zu Produkten (inkl. Mehrphotonenprozesse mit unterschiedlicher Anzahl an Photonen) so, daß die Ausbeute des gewünschten Produkts maximiert wird (M. Shapiro und P. Brumer, “Principles of the quantum control of molecular processes”, Wiley, 2003)
- 2.) **pulse shaping:** nutze Laserpulse geeigneter Form (und Anzahl), um den zeitlichen Verlauf einer Reaktion so zu steuern, daß die Ausbeute des gewünschten Produkts maximiert wird.

Beispiel für (2): *optimal control theory* (OCT, H. Rabitz u.a. ³⁵)

- maximiere Überlappung zwischen End-Wellenpaket $\Psi(t_{final})$ und gewünschtem Zielzustand,
- unter der Nebenbedingung, daß $\Psi(t)$ eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung Gl. 536 ist,
- durch Optimierung des darin enthaltenen Laserfelds $E(t)$.

⇒ iterativer Prozeß, ausgehend von einem geratenen Startfeld $E(t)$; eine komplette Lösung (Propagation) von Gl. 536 pro Iteration nötig (aufwendig!).

Experimentelle Techniken zur Pulsformung und erste experimentelle Realisierungen vorhanden (s. Reviews: M. Dantus und V. V. Lozovoy, Chem. Rev. 104 (2004) 1813; D. Goswami, Physics Reports 374 (2003) 385.)

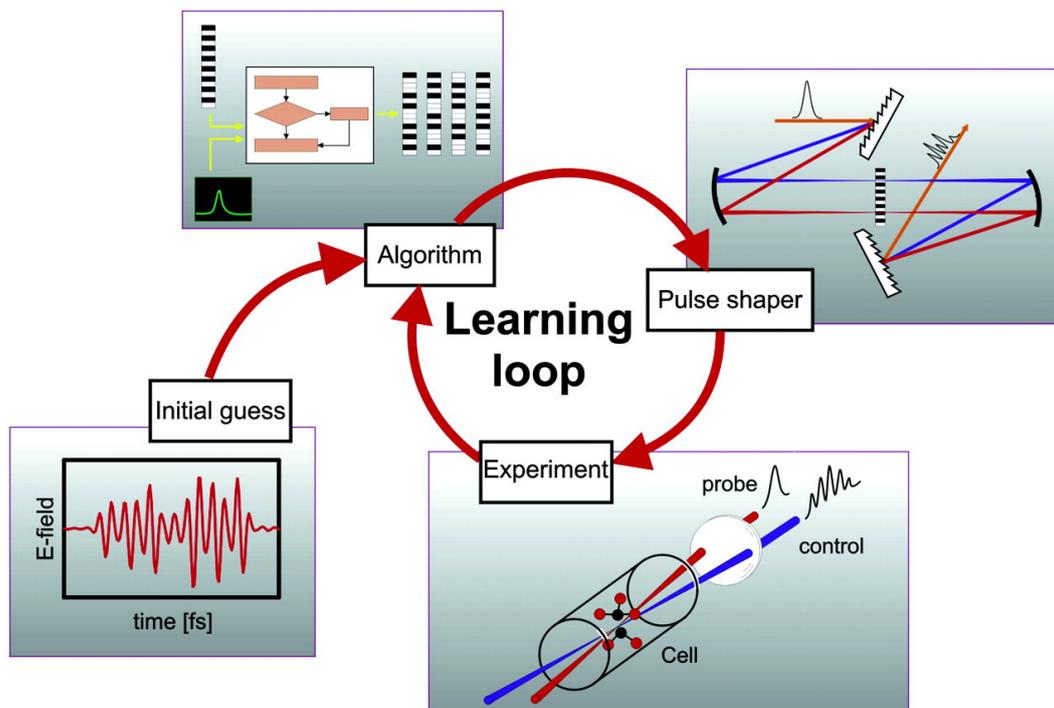
³⁵ S. Shi, A. Woody und H. Rabitz, J. Chem. Phys. 88 (1988) 6870.

Praxisprobleme von OCT:

- optimale Pulsformen extrem kompliziert → einfachere Formen durch zusätzliche Randbedingungen erreichbar;
- Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung wird sehr aufwendig für realistische Moleküle (Fluch der Dimensionen!);
- und selbst dann gilt noch:
 1. reale Materialien sind Ensembles sehr vieler Moleküle in unterschiedlichsten Orientierungen und Zuständen,
 2. kleinste Abweichungen Theorie↔Experiment machen das optimierte $E(t)$ -Feld unwirksam ⇒ Theorie müßte auch berücksichtigen: Lösungsmittel, endliche Temperatur, Verunreinigungen, etc.

ad-hoc-Lösungen für Probleme 1 und 2:

- 1:** zumindest proof-of-concept möglich mit Techniken der Einzelmolekülspektroskopie (D. Brinks et al., Nature 465 (2010) 905.)
- 2:** Theorie bleibt außen vor; das Experiment “lernt” in einer geschlossenen Schleife die optimale Pulsform selber; dabei bereits im (rein theoretischen!) Originalvorschlag globale Optimierung via Genetische Algorithmen (R. S. Judson und H. Rabitz, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1500.):



Erste experimentelle Realisierungen: Wilson et al., Chem. Phys. Lett. 280 (1997) 151; Gerber et al., Science 282 (1998) 919.

Anwendungsbeispiele:

T. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, *Science* 282 (1998) 919: optimierte Laserpulse zur bevorzugten Dissoziation bestimmter Bindungen in $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$

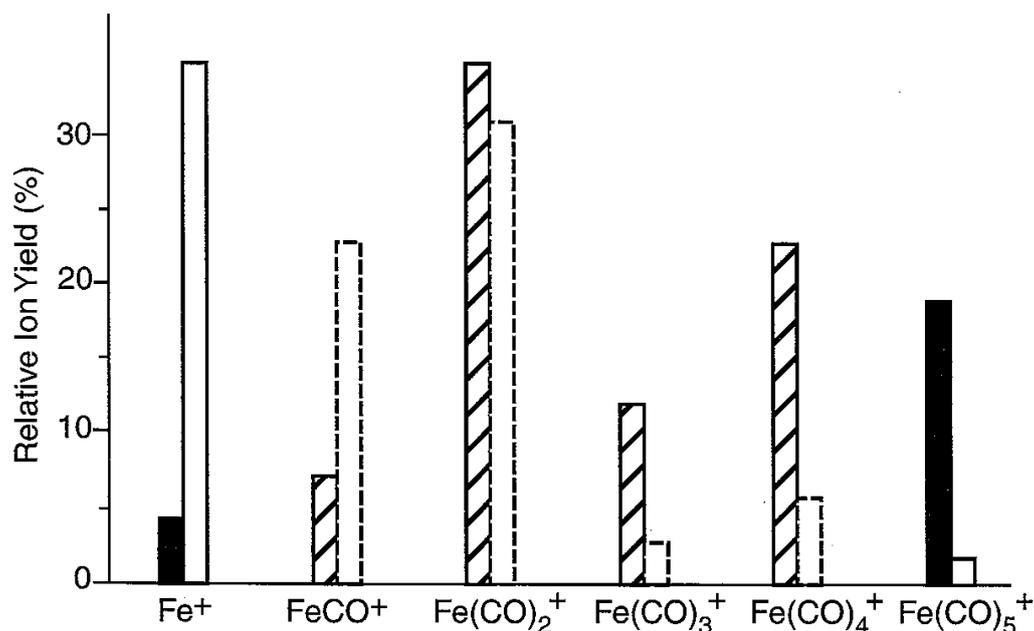


Figure 13.7 Relative $\text{Fe}(\text{CO})_5$ photodissociation product yields. Yields are derived from relative peak heights of the mass spectra. Ratio of $\text{Fe}(\text{CO})_5^+/\text{Fe}^+$ is maximized (solid blocks) as well as minimized (open blocks) by optimization algorithm, yielding a significantly different abundance of Fe^+ and $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ in the two cases. Peak heights of all other masses [$\text{Fe}(\text{CO})^+$ up to $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$] have not been included in the optimization procedure. (Taken from Fig. 2, Ref. [43].)

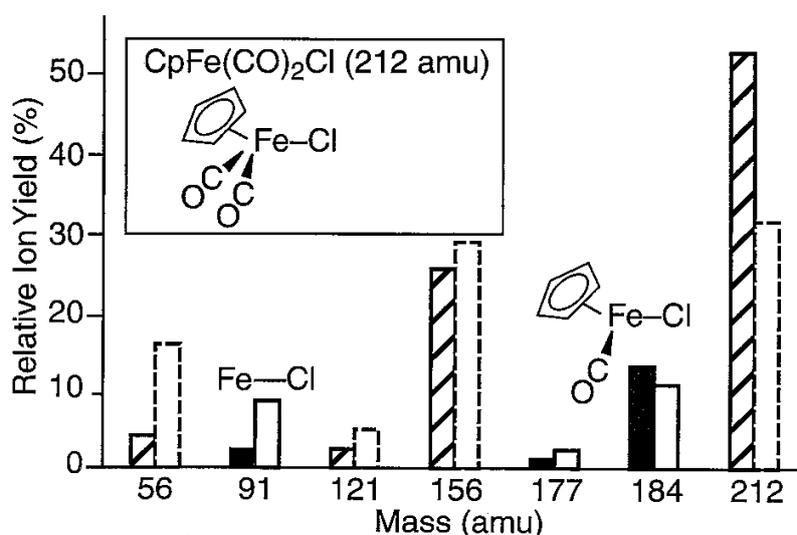


Figure 13.8 Adaptive feedback control over products of photodissociation: $\text{CO} + \text{CpFe}(\text{CO})\text{Cl}(\text{mass } 184) \leftarrow \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}(\text{mass } 91) + \dots$. Ratio of $\text{CpFeCOCl}^+/\text{FeCl}^+$ is either maximized (solid blocks at masses 91 and 184) or minimized (open blocks at mass 91

P. Nuernberger, D. Wolpert, H. Weiss und G. Gerber, Proc. Natl. Acad. Sci. 107 (2010) 10366: Bindungsbildung durch optimierte Laserpulse, Beispiel: Ausgangsmaterial: H_2 und CO co-adsorbiert auf $\text{Pd}(100)$ -Oberfläche, Ziel: bevorzugte Bildung bestimmter Assoziationsprodukte wie H_2O , CH , CH_2 , ...

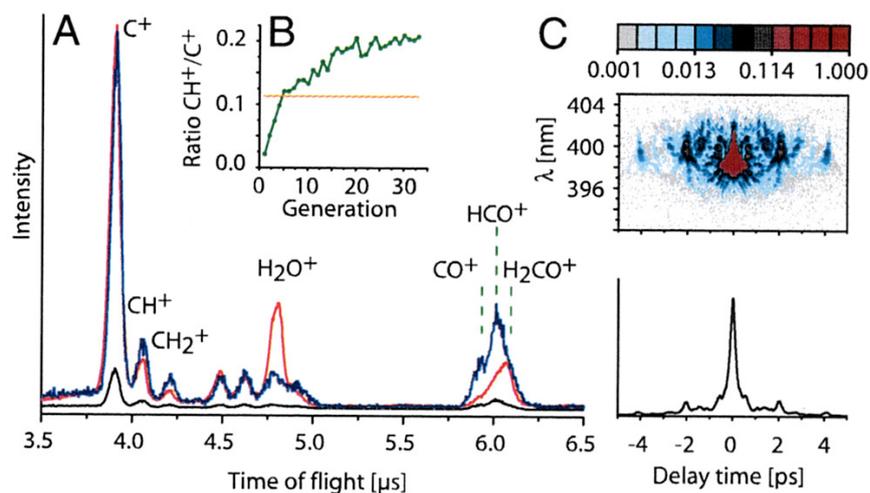


Fig. 4. (A) Ion spectra for the maximization of the ratio CH^+/C^+ with 4 sccm CO and 4 sccm H_2 , obtained with unmodulated (Red) and optimal pulse (Black). For comparison, the blue curve shows the latter ion spectrum rescaled by a factor such that the C^+ peaks for unmodulated and optimal pulse match. (B) The green curve shows the development of the fitness (the average of the ten best individuals per generation), whereas the signal level of the unmodulated pulse is indicated by an orange line. (C) SHG-FROG trace (Top) and autocorrelation (Bottom) of the optimal pulse.

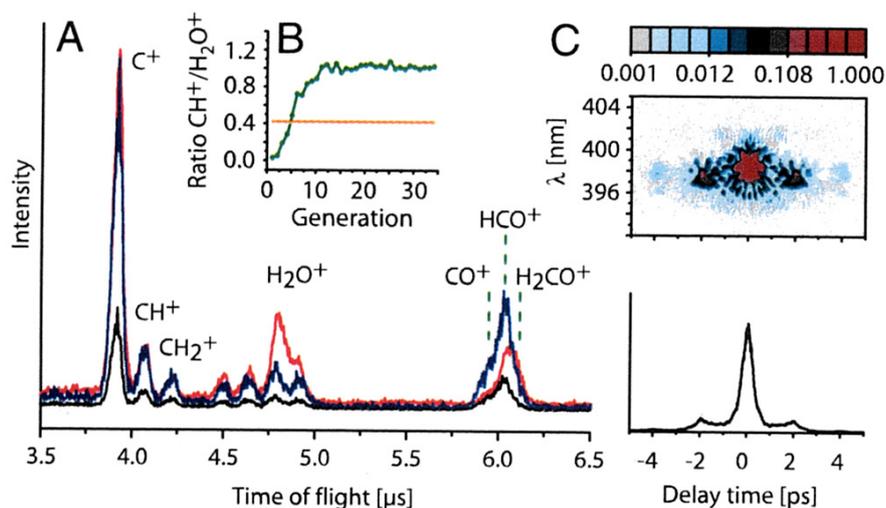


Fig. 5. (A) Ion spectra for the maximization of the ratio $\text{CH}^+/\text{H}_2\text{O}^+$ with 4 sccm CO and 4 sccm H_2 , obtained with unmodulated (Red) and optimal pulse (Black). For comparison, the blue curve shows the latter ion spectrum rescaled by a factor such that the C^+ peaks for unmodulated and optimal pulse match. (B) The green curve shows the development of the fitness (the average of the ten best individuals per generation), whereas the signal level of the unmodulated pulse is indicated by an orange line. (C) SHG-FROG trace (Top) and autocorrelation (Bottom) of the optimal pulse.

Appendix/Erinnerung: Lösung der Schrödingergleichung durch Basisfunktionsentwicklung:

Die Schrödingergleichung in Operator/Funktionen-Form

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (537)$$

kann durch Entwicklung von ψ in eine Funktionen-Basis $\{\phi_i\}$ endlicher Größe

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (538)$$

in eine Matrix-Vektor-Eigenwertgleichung überführt werden:

Einsetzen der Entwicklung Gl. 538 in Gl. 537 liefert:

$$\sum_i c_i \hat{H} \phi_i = E \sum_i c_i \phi_i \quad (539)$$

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

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = E \sum_i c_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle \quad (540)$$

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

$$S_{ji} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (541)$$

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

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = \sum_i c_i H_{ji} = E c_j \quad (542)$$

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

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \quad (543)$$

wobei die H_{ij} die Elemente der Matrix \mathbf{H} sind und die c_i die Elemente des Vektors \vec{c} .

Appendix: Herleitung B.-O.-Separation

Der molekulare Hamiltonoperator hat die Form:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \quad (544)$$

Dabei ist

$$\hat{T}_N = - \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2 \quad (545)$$

der Operator der kinetischen Energie der Kerne; die Summe läuft über alle Kerne K (zur Vereinfachung nehmen wir hier an, daß es nur einen einzigen Kern gibt³⁶, und können dann auf das Summenzeichen und den Index K verzichten. Stattdessen schreiben wir den Nabla-Operator als ∇_N um anzudeuten, daß er nur auf die Kernkoordinaten wirkt). Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} beschreibt die Bewegung der Elektronen bei festen Kernlagen und enthält verschiedene Terme (kinetische Energie der Elektronen, Elektronenabstoßung, Kern-Elektron-Anziehung sowie Kern-Kern-Abstoßung), deren genaue Form hier ohne Belang ist. Stattdessen nehmen wir an, daß das elektronische Problem für jeden interessierenden Wert der Kernkoordinaten \mathbf{R} bereits gelöst ist³⁷:

$$\hat{H}_{el} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (546)$$

Die elektronischen Eigenfunktionen ψ sind dabei natürlich Funktionen der Elektronenkoordinaten $\mathbf{r} = (x, y, z)$; aufgrund der Vorgabe eines festen aber beliebigen Werts $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ der Kernkoordinaten in \hat{H}_{el} sind aber alle Größen in Gl. 546 auch Funktionen von \mathbf{R} (was für \hat{H}_{el} selbst nicht explizit notiert wird, da es ohnehin klar ist). Dies ist eine typische *adiabatische* Separationsannahme, die auch bei anderen Gelegenheiten gemacht wird (vgl. Schinkes Buch: *adiabatische und diabatische Separationen in der Dynamik!*). Beachte, daß damit die eigentliche Separation in gewissem Sinne bereits durchgeführt ist, da man stillschweigend annimmt, daß die Lösung der rein elektronischen Gleichung Gl. 546 bei festgehaltenen Kernen überhaupt sinnvoll und machbar ist. Alles Folgende sind in diesem Sinne nur die Konsequenzen davon. Offenbar ist dieser Separationsansatz dann sinnvoll, wenn die Elektronen sich viel schneller bewegen als die Kerne, sodaß aus der Sicht der Elektronen die Kerne quasi-statisch sind.

Da \hat{H}_{el} ein hermitescher Operator ist, stellen die elektronischen Wellenfunktionen $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ einen vollständigen, orthogonalen Funktionensatz dar. Jede molekulare Wellenfunktion $\Psi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ läßt sich daher in der Basis dieser Funktionen

³⁶Dies erscheint aus der Sicht der Quantendynamik der Kerne merkwürdig, da dort i.A. nur Relativbewegungen verschiedener Kerne interessieren, ist aber nicht falsch und ändert vor allem nichts am Prinzip der folgenden Herleitung.

³⁷Der Index n numeriert die verschiedenen Eigenwerte und -funktionen von \hat{H}_{el} .

entwickeln:

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) \quad (547)$$

(Im Prinzip könnte man die Wellenfunktion auch in einem von \mathbf{R} unabhängigen Basissatz $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ entwickeln. Dies hat jedoch zwei gravierende Nachteile: Zum einen ist \hat{H}_{el} dann nur an der Stelle $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ diagonal, zum anderen sind an Stellen $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_0$ unter Umständen sehr viele Entwicklungsterme nötig.)

Einsetzen dieses Ansatzes Gl.547 in die molekulare Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi^{(k)} = \mathcal{E}_k\Psi^{(k)} \quad (548)$$

liefert (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Koordinatenabhängigkeit von $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und $\chi^{(n,k)}(\mathbf{R})$ im Folgenden nicht explizit mit notiert):

$$\sum_n (\hat{T}_N + \hat{H}_{el})\psi^{(n)}\chi^{(n,k)} = \mathcal{E}_k \sum_n \psi^{(n)}\chi^{(n,k)} \quad (549)$$

$$\sum_n (\hat{T}_N\psi^{(n)}\chi^{(n,k)} + \chi^{(n,k)}\hat{H}_{el}\psi^{(n)}) = \mathcal{E}_k \sum_n \psi^{(n)}\chi^{(n,k)} \quad (550)$$

$$\sum_n (\hat{T}_N\psi^{(n)}\chi^{(n,k)} + \chi^{(n,k)}E_n\psi^{(n)}) = \mathcal{E}_k \sum_n \psi^{(n)}\chi^{(n,k)} \quad (551)$$

wobei zunächst berücksichtigt wurde, daß der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} nicht auf die Kernwellenfunktion $\chi(\mathbf{R})$ wirkt, und danach Gl. 546 verwendet wurde.

Multiplikation von Gl. 551 von links mit $\psi^{(m)*}$, Integration über die Elektronenkoordinaten \mathbf{r} und Berücksichtigung der Orthonormalität der elektronischen Funktionen $\psi^{(n)}$

$$\langle \psi^{(m)} | \psi^{(n)} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{(m)*} \psi^{(n)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \delta_{nm} \quad (552)$$

liefert:

$$\sum_n \left(\langle \psi^{(m)} | \hat{T}_N | \psi^{(n)} \rangle \chi^{(n,k)} + E_n \chi^{(n,k)} \delta_{nm} \right) = \mathcal{E}_k \sum_n \chi^{(n,k)} \delta_{nm} \quad (553)$$

$$\sum_n \langle \psi^{(m)} | \hat{T}_N | \psi^{(n)} \rangle \chi^{(n,k)} + E_m \chi^{(m,k)} = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)} \quad (554)$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Beziehung

$$\nabla^2 fg = f \nabla^2 g + 2 \nabla f \cdot \nabla g + g \nabla^2 f \quad (555)$$

die sich für zwei Funktionen f und g direkt aus den Definitionen des Nabla-Operators ∇ und des Laplace-Operators $\Delta = \nabla^2$ unter Verwendung der Produktregel ergibt, folgt für den ersten Term von Gl. 554:

$$\sum_n \langle \psi^{(m)} | \hat{T}_N | \psi^{(n)} \rangle \chi^{(n,k)} \quad (556)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_n \left(\underbrace{\langle \psi^{(m)} | \psi^{(n)} \rangle}_{\delta_{nm}} \nabla_N^2 + 2 \langle \psi^{(m)} | \nabla_N | \psi^{(n)} \rangle \cdot \nabla_N + \langle \psi^{(m)} | \nabla_N^2 | \psi^{(n)} \rangle \right) \chi^{(n,k)} \\ &= \hat{T}_N \chi^{(m,k)} + \sum_n (2\hat{T}'_{mn} + \hat{T}''_{mn}) \chi^{(n,k)} \end{aligned} \quad (557)$$

wobei die *nicht-adiabatischen Kopplungen* gegeben sind durch:

$$\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \langle \psi^{(m)} | \nabla_N | \psi^{(n)} \rangle \cdot \nabla_N \quad (558)$$

$$\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \langle \psi^{(m)} | \nabla_N^2 | \psi^{(n)} \rangle \quad (559)$$

Damit wird aus Gl. 554 schließlich:

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})] \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) + \sum_n [2\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) + \hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})] \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (560)$$

Dies ist ein System von $n = 1, 2, \dots, \infty$ gekoppelten Schrödingergleichungen für die Kernwellenfunktionen $\chi^{(n,k)}$. Die Eigenenergien E_m des elektronischen Problems Gl. 546, die ja Funktionen der Kernkoordinaten \mathbf{R} sind, übernehmen hier in Gl. 560 die Rolle des Potentials.

Mithin ist es durch diese *Born-Oppenheimer-Separation* gelungen, die Gesamt-Schrödingergleichung Gl. 548 für das molekulare Problem, in der Elektronen- und Kernkoordinaten gemeinsam vorkommen, in ein rein elektronisches Problem Gl. 546, in dem die Kernkoordinaten nur noch *parametrisch* auftauchen, und ein reines Kernproblem Gl. 560, in dem die Elektronenkoordinaten nicht explizit auftauchen (über sie wird in den Termen der Gln. 558,559 integriert), zu zerlegen. Trotz dieser formalen Separation stellt dies noch keine Näherung da; Gln. 546 und 560 sind formal äquivalent zu Gl. 548. Dennoch stellt diese Separation in der Praxis eine konzeptuelle und rechentechnische Vereinfachung dar.

In der Quantenchemie im engeren Sinne wird das elektronische Problem Gl. 546 gelöst und das Gleichungssystem Gl. 560 für die Kerndynamik ignoriert. In gewissem Maße erlaubt bereits die quasi-statische Betrachtung der *Potentialhyperflächen* $E_m(\mathbf{R})$, die sich aus der Lösung von Gl. 546 ergeben, Deduktionen über die zu erwartende Kerndynamik. Eine tatsächliche theoretische Behandlung

chemischer Reaktionen ist jedoch nur möglich, wenn auch das Gleichungssystem Gl. 560 von n_{max} gekoppelten Gleichungen gelöst wird. Das wird in der modernen theoretischen Reaktionsdynamik auch tatsächlich gemacht; natürlich ist dies nur für finite Werte von n_{max} möglich, was eine Näherung darstellt (die aber noch nicht die eigentliche Born-Oppenheimer-Näherung ist). Tatsächlich rechtfertigen sich die ad-hoc erscheinende Aufstellung der elektronischen Gleichung Gl. 546 und die sich daraus ergebende adiabatische Separation a posteriori dann, wenn in guter Näherung nur sehr wenige Werte von n nötig sind, also bei Kernbewegungen nur wenige elektronische Zustände signifikant miteinander koppeln. Anderenfalls ist offensichtlich die Annahme, daß die Elektronen quasi-instantan allen Kernbewegungen folgen können, nicht gerechtfertigt. (Weitere technische Vereinfachungen wie die Transformation zu einer *diabatischen* Darstellung, bei der die Kopplungen nicht in der kinetischen, sondern in der potentiellen Energie auftreten, werden auf S. 102 angesprochen).

Zur weiteren Vereinfachung kann man jedoch auch das Gleichungssystem Gl. 560 näherungsweise völlig entkoppeln. In dieser *Born-Oppenheimer-Näherung* werden die nicht-adiabatischen Kopplungselemente \hat{T}'_{mn} (Gl. 558) und \hat{T}''_{mn} (Gl. 559) gegenüber dem Term \hat{T}_N vernachlässigt, und man erhält die Schrödingergleichung für die Kernbewegung in jeweils einem isolierten elektronischen Zustand m :

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})]\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (561)$$

Mehrere unabhängige Gleichungen sind natürlich einfacher zu lösen und zu verstehen als ein Satz gekoppelter Gleichungen; außerdem spart man sich so die explizite Berechnung der Kopplungselemente an allen Kernkonfigurationen \mathbf{R} . (In der sogenannten *adiabatischen Näherung* behält man wenigstens noch die Diagonalelemente \hat{T}''_{mm} bei ($\hat{T}'_{mm} = 0$ gilt ohnehin), aber diese sind typischerweise um einen Faktor, der in etwa dem Verhältnis zwischen Elektronen- und Kernmassen entspricht, kleiner als der eigentliche Potentialterm $E_m(\mathbf{R})$ und zudem nur schwach veränderliche Funktionen der Kernkoordinaten.)

In manchen Lehrbüchern wird die Vernachlässigung dieser Terme damit begründet, daß sie umgekehrt proportional zur Kernmasse M sind, und daß Kernmassen wesentlich größer sind als die Elektronenmasse. Dies ist jedoch offensichtlich unzureichend, da der Term \hat{T}_N nicht etwa umgekehrt proportional zur Elektronenmasse ist, sondern ebenfalls umgekehrt proportional zur Kernmasse. Eine einfache Abschätzung aller drei Terme \hat{T}_N , \hat{T}'_{mn} und \hat{T}''_{mn} zeigt, daß das Verhältnis des zweiten zum ersten bzw. des dritten zum ersten maximal etwa 0.2 bzw. 0.04 betragen sollte³⁸. Am einfachsten ist jedoch die Begründung, daß der zweite und dritte Term im Gegensatz zum ersten die erste bzw. zweite Ableitung

³⁸I. N. Levine: „Quantum Chemistry“, Allyn and Bacon, Boston, 3. Auflage 1983, S.317. Interessanterweise fehlt diese Diskussion in der 4. Auflage.

der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten enthält. Damit ist die Näherung gut, solange sich die elektronischen Wellenfunktionen nur wenig mit den Kernkoordinaten ändern. Dies ist in vielen Situationen gut erfüllt, vor allem für elektronische Grundzustände in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie, in einigen anderen jedoch nur schlecht oder überhaupt nicht, z.B. in der Nähe von Übergangszuständen oder bei dicht benachbarten oder gar sich (tatsächlich oder „vermieden“) kreuzenden elektronischen Zuständen (siehe: Zwei-Zustands-Problem).

Quantitativeres Argument zur Kopplungsstärke:

Multiplikation von Gl. 546 von links mit $\nabla_N = \nabla$ ergibt unter Beachtung von Produktregel und Operatorreihenfolge:

$$\hat{H}_{el}(\nabla\psi^{(n)}) + (\nabla\hat{H}_{el})\psi^{(n)} = \psi^{(n)}\nabla E_n + E_n\nabla\psi^{(n)} \quad (562)$$

Durch Multiplikation von links mit $\langle\psi^{(m)}|$ und Ausnutzung der Hermitizität von \hat{H}_{el} folgt:

$$\underbrace{\langle\psi^{(m)}|\hat{H}_{el}|\nabla\psi^{(n)}\rangle}_{E_m\langle\psi^{(m)}|} + \langle\psi^{(m)}|(\nabla\hat{H}_{el})|\psi^{(n)}\rangle = \underbrace{\langle\psi^{(m)}|\psi^{(n)}\rangle}_{=0}\nabla E_n + E_n\langle\psi^{(m)}|\nabla\psi^{(n)}\rangle \quad (563)$$

Dies vereinfacht sich zu:

$$\langle\psi^{(m)}|(\nabla\hat{H}_{el})|\psi^{(n)}\rangle = (E_n - E_m)\underbrace{\langle\psi^{(m)}|\nabla\psi^{(n)}\rangle}_{\mathbf{F}'_{mn}} \quad (564)$$

Und wir erhalten schließlich:

$$\mathbf{F}'_{mn}(\mathbf{R}) = \frac{\langle\psi^{(m)}|(\nabla\hat{H}_{el})|\psi^{(n)}\rangle}{E_n(\mathbf{R}) - E_m(\mathbf{R})} \quad (565)$$

Allein wegen des Nenners ist die Kopplung zwischen den adiabatischen Zuständen daher

- klein, wenn diese weit voneinander entfernt sind,
- divergent, sobald $E_n = E_m$ (z.B. an konischen Durchschneidungen).

Appendix: 2-Zustands-Problem

Behauptung 1: Für beliebige Werte von $\Delta = (E_1 - E_2)/2$ ist

$$|E_+ - E_-| = |\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4W_{12}^2}| \quad (566)$$

$$> |E_1 - E_2| \quad \text{wegen } W_{12}^2 > 0 \quad (567)$$

Behauptung 2: Für $|\Delta| \gg |W_{12}|$ kann man mit Hilfe der Standardtaylorreihe $\sqrt{1+x} = 1 + x/2 - x^2/8 \pm \dots$ schreiben:

$$E_{\pm} = E_m \pm \Delta \left(1 + \frac{1}{2} \frac{W_{12}^2}{\Delta^2} - + \dots \right) \quad (568)$$

In diesem Ausdruck taucht die Kopplung in 2. Ordnung auf.

Für $\Delta = 0 \Leftrightarrow E_1 = E_2$ ist jedoch

$$E_{\pm} = E_m \pm W_{12} \quad (569)$$

Hier geht die Kopplung in 1. Ordnung ein, ist also erheblich wichtiger (unabhängig von der Größe von W_{12} selber). Das ist Behauptung 2.

Behauptung 3: Mit $\tan \theta = W_{12}/\Delta$ gilt:

$$\text{bei } \Delta \ll W_{12} : \theta \approx \pi/2 \quad (570)$$

$$\text{bei } \Delta \gg W_{12} : \theta \approx 0 \quad (571)$$

Bei $\Delta \gg W_{12}$ geht also $\theta \rightarrow 0$. Dann können wir aufgrund der Standardtaylorreihen $\cos x = 1 - x^2/2! \pm \dots$ und $\sin x = x - x^3/3! \pm \dots$ die Näherungen $\cos \theta/2 \approx 1$ und $\sin \theta/2 \approx \theta/2 = W_{12}/(2\Delta)$ machen und damit schreiben:

$$\psi_+ \approx \phi_1 + \frac{W_{12}}{2\Delta} \phi_2 \quad (572)$$

$$\psi_- \approx \phi_2 - \frac{W_{12}}{2\Delta} \phi_1 \quad (573)$$

Da nach wie vor $\Delta \gg W_{12}$ angenommen wird, sind die Zustände ψ_+ bzw. ψ_- sehr ähnlich den ungestörten Funktionen ϕ_1 bzw. ϕ_2 (im Grenzfall $\Delta \rightarrow \infty$ sogar identisch).

Bei $\Delta = 0$ geht dagegen $\theta \rightarrow \pi/2$ und mithin $\sin \theta/2 = \sin \pi/4 = \cos \theta/2 = \cos \pi/4 = 1/\sqrt{2}$, also gilt:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \quad (574)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\phi_1 + \phi_2) \quad (575)$$

Im Vergleich zu den ungestörten Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 sind die Zustände ψ_+ und ψ_- hier also stark (sogar maximal) gestört.

Damit ist auch Behauptung 3 gezeigt.

Unabhängigkeit und Korrelation in einer Slaterdeterminante

Eine aus der Sicht der Antisymmetrieforderung akzeptable Wellenfunktion für ein System aus zwei Elektronen ist folgende Slaterdeterminante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle \quad (576)$$

Fall 1: Die beiden Elektronen haben entgegengesetzten Spin und besetzen verschiedene Ortsorbitale:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (577)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \quad (578)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich Elektron 1 im Koordinatenbereich $d\mathbf{x}_1$ und Elektron 2 im Koordinatenbereich $d\mathbf{x}_2$ aufhält, ergibt sich aus dem Erwartungswert (Absolutquadrat) der Gesamtwellenfunktion, also unter Auswertung der Determinante:

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (579)$$

Integration dieses Ausdrucks über die beiden Spinkoordinaten liefert unter Beachtung der üblichen Orthonormalität der Spinfunktionen:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \left(\iint |\Psi|^2 d\omega_1 d\omega_2 \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \quad (580)$$

$$= \frac{1}{2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \iint (\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))^* (\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) d\omega_1 d\omega_2 \quad (581)$$

$$= \frac{1}{2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle - \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle - \psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2) \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle + |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle \} \quad (582)$$

$$= \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (584)$$

Dies ist die übliche (spinunabhängige) Wahrscheinlichkeit dafür, Elektron 1 im Volumenelement $d\mathbf{r}_1$ um \mathbf{r}_1 und gleichzeitig Elektron 2 im Volumenelement $d\mathbf{r}_2$ um \mathbf{r}_2 zu finden. Im ersten Summanden befindet sich Elektron 1 im Ortsorbital ψ_1 und Elektron 2 im Ortsorbital ψ_2 , im zweiten Summanden ist es umgekehrt. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist offenbar der Mittelwert aus diesen beiden Termen, was der Ununterscheidbarkeit der Elektronen korrekt Rechnung trägt. Beide Terme sind jedoch einfache Produkte aus den jeweiligen Einzelwahrscheinlichkeiten, ganz genauso wie im einfachen (nicht antisymmetrisierten) Hartree-Produkt. Dies ist im Spezialfall $\psi_1 = \psi_2$ besonders offensichtlich:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (585)$$

Ganz allgemein gibt es in einer N -Elektronen-Wellenfunktion der Form einer einzigen Slaterdeterminante *keine* Korrelation zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Insbesondere ist $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq 0$; die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin am selben Punkt im Raum zu finden, ist also nicht Null, es gibt kein Coulomb-Loch. Dies kann unter Einfluß des N -Teilchen-Hamiltonoperators nicht mehr richtig sein, da er den $1/r_{12}$ -Operator enthält, der für Coulomb-Abstoßung zwischen den negativ geladenen Elektronen führt. Allein deshalb kann eine N -Elektronen-Wellenfunktion in Form einer einzigen Slaterdeterminante bei Auftreten entgegengesetzter Spins niemals eine exakte Lösung einer N -Elektronen-Schrödingergleichung sein (unglücklicherweise gibt es in der Praxis fast immer entgegengesetzte Spins, durch Spinpaarung in den energetisch tiefsten Ortsorbitalen).

Fall 2: Die beiden Elektronen haben parallelen Spin und besetzen verschiedene Ortsorbitale, zum Beispiel:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (586)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) \quad (587)$$

Nach zu oben völlig analogem Vorgehen erhalten wir jetzt jedoch:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 - \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2) \right\} \quad (588)$$

Hier ist die Gesamtwahrscheinlichkeit kein Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten mehr (weder in einfachem Sinne noch als Mittelwert zweier Terme aufgrund der Antisymmetrie), sondern die gemischten Terme, die oben aufgrund der Orthogonalität der Spinfunktionen α und β wegfielen, bleiben hier erhalten, da für alle hier auftretenden Spinintegrale gilt: $\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle = 1$.

Ganz allgemein gibt es in einer N -Elektronen-Wellenfunktion der Form einer einzigen Slaterdeterminante (*Fermi*-)Korrelation zwischen Elektronen mit parallelem Spin. In Gl. 588 wird $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$, aufgrund der Minuszeichen in dieser Gleichung, die letztlich aus der Determinantenform der Wellenfunktion und damit aus der Antisymmetrisierung herrühren. Die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Elektronen mit parallelem Spin am selben Punkt im Raum zu finden, ist also Null; um jedes Elektron gibt es ein *Fermi-Loch*, Elektronen mit parallelem Spin gehen sich also aus dem Weg, allein aufgrund der Antisymmetrisierung in der Konstruktion der Wellenfunktion (ohne jeglichen Einfluß der Coulomb-Abstoßung der negativen Ladungen).

Beachte, daß wir weder $\psi_1 = \psi_2$ noch $\psi_1 \neq \psi_2$ (noch $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$ oder $= 1$) verwendet haben; daher ist dieser Befund unabhängig von den beteiligten Ortsfunktionen. In einer solchen N -Elektronen-Wellenfunktion gehen sich Elektronen

mit parallelem Spin also immer aus dem Weg, sowohl „innerhalb eines Ortsorbitals als auch außerhalb“ (Vorsicht: saloppe Sprechweise, im Widerspruch zur Ununterscheidbarkeit der Elektronen!).

Wann und warum treten Austauschintegrale auf?

Als Beispiel bilden wir die Energien der in einem der vorigen Beispiele auftretenden Slaterdeterminanten für zwei Elektronen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (589)$$

mit zwei verschiedenen Spin-Konfigurationen:

$$\text{Fall 1: } \begin{cases} \chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) =: \psi_1(\mathbf{r}_1) \\ \chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) =: \bar{\psi}_2(\mathbf{r}_2) \end{cases} \quad (590)$$

$$\text{Fall 2: } \begin{cases} \chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) =: \psi_1(\mathbf{r}_1) \\ \chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) =: \psi_2(\mathbf{r}_2) \end{cases} \quad (591)$$

Mit der üblichen Gleichung

$$E = \langle K | \hat{H}_{el} | K \rangle = \sum_m^N [m|h|m] + \sum_m^N \sum_{n>m}^N \{[mm|nn] - [mn|nm]\} \quad (592)$$

für die Energie einer Slaterdeterminante in Spinorbitalen (also *vor* Spinintegration) erhalten wir im **Fall 1**:

$$E_1 = [\psi_1|h|\psi_1] + [\bar{\psi}_2|h|\bar{\psi}_2] + [\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_2\bar{\psi}_2] - [\psi_1\bar{\psi}_2|\bar{\psi}_2\psi_1] \quad (593)$$

Mit Faktorisierung der Integrale in Orts- und Spinkoordinaten und den üblichen Resultaten formaler Spinintegration für zwei Elektronen (Vorsicht: hier Physiker-Notation!)

$$\langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle = 1 \quad , \quad \langle \alpha(1)\beta(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle = 0 \quad (594)$$

wird daraus

$$E_1 = (1|h|1) + (2|h|2) + (11|22) - 0 \quad (595)$$

$$= h_{11} + h_{22} + J_{12} \quad (596)$$

Wie im obigen Beispiel anhand der Wahrscheinlichkeiten schon diagnostiziert, gibt es hier keine (Fermi-)Korrelation zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin; die Slaterdeterminante verhält sich also in dieser Hinsicht nicht anders als das einfache Hartree-Produkt. Daher tritt im Energieausdruck neben den Eielektronenintegralen auch nur ein Coulombintegral als Vertreter der klassischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen verschmierten Ladungswolken auf.

Anders im **Fall 2**: Hier liefert die Verwendung des Energieausdrucks das Resultat

$$E_2 = [\psi_1|h|\psi_1] + [\psi_2|h|\psi_2] + [\psi_1\psi_1|\psi_2\psi_2] - [\psi_1\psi_2|\psi_2\psi_1] \quad (597)$$

Bei Spinintegration sind hier alle Spinintegrale trivial Eins, und wir erhalten:

$$E_2 = (1|h|1) + (2|h|2) + (11|22) - (12|21) \quad (598)$$

$$= h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} \quad (599)$$

Hier gibt es Fermi-Korrelation zwischen den beiden Elektronen mit parallelem Spin, und es tritt zusätzlich zum obigen Resultat ein Austauschintegral auf. Sein Auftreten ist also Ausdruck eben dieser Fermi-Korrelation zwischen parallelen Spins, die ihrerseits aus der Kombination von Antisymmetrisierung und lediglich zwei Spinfunktionen herrührt. Das Austauschintegral K_{12} ist positiv, daher ist $E_2 < E_1$; Fall 2 ist also energetisch günstiger als Fall 1, was man intuitiv als Abschirmung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen durch die Austausch-, „wechselwirkung“ verstehen kann.

Appendix: Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Im *closed-shell-restricted*-Fall ist die Energie einer Slaterdeterminante gegeben durch:

$$E_0 = 2 \sum_m^{N/2} (m|h|m) + \sum_m^{N/2} \sum_n^{N/2} \{2(mm|nn) - (mn|nm)\} \quad (600)$$

Wir wollen diesen Ausdruck durch Variation der Orbitale ψ_m minimieren. Dabei wollen wir allerdings die Nebenbedingung berücksichtigen, daß die Orbitale orthonormal bleiben sollen:

$$\langle m|n \rangle = \delta_{mn} \quad (601)$$

Dies ergibt schlicht einfachere Ausdrücke. Außerdem ist eine weitere Energieminimierung durch das Aufgeben dieser Bedingung im *closed-shell*-Fall ohnehin nicht möglich, da dort die „Fermi-WW“ in der Slaterdeterminante die Nicht-Orthogonalitäten beseitigt.

Im Sinne einer Lagrange-Minimierung mit Nebenbedingungen minimieren wir daher das Funktional:

$$\mathcal{L}[\{\psi_m\}] = E_0[\{\psi_m\}] - 2 \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_{mn} (\langle m|n \rangle - \delta_{mn}) \quad (602)$$

(Der Faktor 2 vor der Doppelsumme ist ein Trick, um weiter unten eine 2 ohne Notationsänderung herauskürzen zu können.) Dabei muß die Matrix ϵ der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch sein:

$$\epsilon_{nm} = \epsilon_{mn}^* \quad (603)$$

wie sich leicht zeigen läßt: Da \mathcal{L} , E_0 und δ_{mn} reell sind und per Definition $\langle m|n \rangle = \langle n|m \rangle^*$ gilt (d.h.: ohne $m > n$ in der Doppelsumme sind die Nebenbedingungen nicht alle unabhängig voneinander), lautet das konjugiert Komplexe von Gl. 602:

$$\mathcal{L} = E_0 - 2 \sum_m \sum_n \epsilon_{mn}^* (\langle n|m \rangle - \delta_{mn}) \quad (604)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung muß daher mit der rechten Seite von Gl. 602 selbst identisch sein. Vertauschen wir zusätzlich noch die Namen der Summationsindices in einer der Doppelsummen, erhalten wir für jeden Summationsterm:

$$\epsilon_{mn} (\langle m|n \rangle - \delta_{mn}) = \epsilon_{nm}^* (\langle n|m \rangle - \delta_{nm}) \quad (605)$$

woraus sich direkt die Behauptung Gl. 603 ergibt.

Wir wollen nun die Orbitale funktionsmäßig variieren, wir machen also die Ersetzung

$$\psi_m \rightarrow \psi_m + \delta\psi_m \quad (606)$$

Für beliebige Wellenfunktionen Ψ und Hamiltonoperatoren \hat{H} gilt:

$$E(\Psi + \delta\Psi) = \langle \Psi + \delta\Psi | H | \Psi + \delta\Psi \rangle \quad (607)$$

$$= E(\Psi) + \{ \langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta\Psi \rangle \} + \dots \quad (608)$$

$$= E(\Psi) + \delta E + \dots \quad (609)$$

und wir sind bei einem Extremum der Energie, wenn die erste Variation der Energie verschwindet:

$$\delta E = 0 \quad (610)$$

(Dies reicht eigentlich nicht zur Ermittlung eines Minimums, aber in der Praxis erreicht man mit Hartree-Fock typischerweise keine Maxima.)

Daher setzen wir hier die erste Variation von \mathcal{L} gleich Null. Unter Berücksichtigung diverser technischer Feinheiten wie dieser:

$$\delta(\delta_{mn}) = 0 \quad (611)$$

$$\langle \psi_m | h | \delta\psi_m \rangle = \langle \delta\psi_m | h | \psi_m \rangle^* \quad (612)$$

$$\langle \psi_m \delta\psi_m | \psi_n \psi_n \rangle = (\delta\psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n)^* \quad (613)$$

$$\sum_{mn} \langle \psi_m \psi_m | \delta\psi_n \psi_n \rangle = \sum_{mn} \langle \psi_n \psi_n | \delta\psi_m \psi_m \rangle \quad (614)$$

$$= \sum_{mn} \langle \delta\psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n \rangle \quad (615)$$

erhalten wir dafür:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & 2 \sum_m \langle \delta\psi_m | h | \psi_m \rangle + 2 \sum_{mn} \{ 2(\delta\psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n) - (\delta\psi_m \psi_n | \psi_n \psi_m) \} \\ & - 2 \sum_{mn} \epsilon_{mn} \langle \delta\psi_m | \psi_n \rangle + c.c. = 0 \end{aligned} \quad (616)$$

Da die Variationen $\delta\psi_m$ für verschiedene m unabhängig sind, muß jeder Term in der Summe über m für sich verschwinden. In ähnlicher Weise sind die Variationen im eigentlichen Ausdruck und die im konjugiert Komplexen „unabhängig“ (Real- und Imaginärteil einer komplexen Zahl sind unabhängige Größen, aber die Darstellung als komplexe Zahl und die dazu konjugiert komplexe Zahl ist zur Darstellung in Real- und Imaginärteil äquivalent und entspricht ebenfalls zwei „Freiheitsgraden“) und müssen einzeln verschwinden. Mit etwas Umordnung erhalten wir somit:

$$\langle \delta\psi_m | h | \psi_m \rangle + \sum_n \{ 2(\delta\psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n) - (\delta\psi_m \psi_n | \psi_n \psi_m) \} = \sum_n \epsilon_{mn} \langle \delta\psi_m | \psi_n \rangle \quad (617)$$

Mit der üblichen Definition des closed-shell-Fock-Operators

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_n \{ 2\hat{j}_n(1) - \hat{k}_n(1) \} \quad (618)$$

können wir dies verkürzt schreiben als:

$$\langle \delta\psi_m | f | \psi_m \rangle = \sum_n \epsilon_{mn} \langle \delta\psi_m | \psi_n \rangle \quad (619)$$

$$= \langle \delta\psi_m | \sum_n \epsilon_{mn} | \psi_n \rangle \quad (620)$$

Da dies für beliebige Variationen $\langle \delta\psi_m |$ gelten muß, muß diese Gleichung für die „kets“ alleine gelten, und wir erhalten:

$$\hat{f} | \psi_m \rangle = \sum_n \epsilon_{mn} | \psi_n \rangle \quad (621)$$

Dies sind bereits „fast“ die Hartree-Fock-Gleichungen; diese Variante in Gl. 621 wird oft als nicht-kanonische HF-Gleichungen bezeichnet. Multiplikation dieser Gleichung von links mit $\langle \psi_n |$ liefert

$$\epsilon_{mn} = \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle \quad (622)$$

wodurch sich die Matrix ϵ als Fock-Matrix in der Basis der Orbitale ψ_m erweist. Da nach Gl. 603 die Matrix ϵ der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch ist, muß es eine unitäre Transformationsmatrix U geben, die die Matrix ϵ durch Transformation der Basisfunktionen ψ_m diagonalisiert. Durch eine solche Transformation wird ψ_m in eine Linearkombination aller Funktionen ψ_n überführt. Die Gesamtwellenfunktion des N -Elektronensystems ist jedoch eine (Slater-)Determinante dieser Orbitale und als solche invariant gegenüber solchen Transformationen (siehe Mathematik für Chemiker). Mithin ist die Gesamtenergie $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ auch invariant gegenüber solchen Transformationen. Es muß also einen Satz von transformierten Orbitalen geben, in denen die Matrix ϵ diagonal ist. In diesem Orbitalsatz erhalten die HF-Gleichungen ihre „kanonische“ Form:

$$\hat{f} | \psi_m \rangle = \epsilon_m | \psi_m \rangle \quad (623)$$

Beachte, daß diese unitäre Transformationsmatrix U hier (scheinbar) eine reine Formalität ist: In der Praxis lösen wir natürlich direkt die kanonischen HF-Gleichungen. Wegen der Invarianz von Ψ und E gegenüber unitären Transformationen können wir jedoch *nach* der Ermittlung der kanonischen Orbitale, die i.A. delokalisierten Charakter haben, diese nach Gutdünken unitär transformieren und z.B. einen äquivalenten Satz von Orbitalen erzeugen, der eher der chemischen Vorstellung von lokalisierten Bindungen und „Elektronenpaaren“ entspricht.

Appendix: Koopmans Theorem

Die Energie einer Slaterdeterminante für N Elektronen ist:

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (624)$$

Die Energie einer Slaterdeterminante für $N-1$ Elektronen, bei der ein Elektron aus Orbital k entfernt wurde, lautet:

$$E_{N-1}^k = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (625)$$

Die Differenz beider Ausdrücke ist gerade die Orbitalenergie von Orbital k :

$$E_N - E_{N-1}^k = h_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (J_{ik} - K_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{kj} - K_{kj}) \quad (626)$$

$$= h_{kk} + \sum_{i=1}^N (J_{ik} - K_{ik}) = \epsilon_k \quad (627)$$

⇒ Ionisierungsenergie ist gegeben durch:

$$\text{IP} = E_{N-1}^k - E_N = -\epsilon_k \quad (628)$$

Analoge Überlegung führt zur Elektronenaffinität:

$$\text{EA} = E_N - E_{N+1}^a = -\epsilon_a \quad (629)$$

Implizite Voraussetzung dabei: Die MOs bleiben unverändert bei Änderung der Elektronenzahl. ⇐ sicherlich falsch! Relaxation der Orbitale im System mit $N-1$ bzw. $N+1$ Elektronen würde zu einer Energieerniedrigung führen.

Die im HF vernachlässigte Elektronenkorrelation ergibt weitere Energieerniedrigung, stärker für Systeme mit mehr Elektronen als für solche mit weniger Elektronen.

⇒ Fehlerkompensation bei IPs, aber Fehlerverstärkung bei EAs.

Appendix: cusp conditions

Für ein He-artiges Atom (2 Elektronen mit Koordinaten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 , Kernladung Z) lautet der elektronische Hamiltonoperator in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) + \left(-\frac{Z}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{Z}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) = \hat{T} + \hat{V} \quad (630)$$

Die exakte Grundzustandswellenfunktion erfüllt

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (631)$$

Offensichtlich gibt es aber Singularitäten in \hat{V} bei $\mathbf{r}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{r}_2 = \mathbf{0}$ und $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Damit die "lokale Energie"

$$\epsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \quad (632)$$

trotzdem konstant (und gleich dem Eigenwert E) sein kann, müssen die Unendlichkeitsstellen in $\hat{V}\Psi$ durch andere Unendlichkeitsstellen in $\hat{T}\Psi$ kompensiert werden. (Ψ im Nenner kommt dafür kaum in Frage, da es quadratintegrierbar sein muß.) Da \hat{T} Ableitungen beinhaltet, ist dies gewährleistet, wenn Ψ zwar stetig aber bei $\mathbf{r}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{r}_2 = \mathbf{0}$ und $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ nicht differenzierbar ist, also Spitzen (*cusps*) aufweist.

Weitere Details ergeben sich, wenn man \hat{H} in den drei Abstandskordinaten r_1 , r_2 und r_{12} ausdrückt: ³⁹

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{2Z}{r_i} \right) \\ & - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} - \frac{1}{r_{12}} \right) - \left(\frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_1 r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_{21}}{r_2 r_{21}} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}} \end{aligned} \quad (633)$$

In dieser Form wird sichtbar, daß die Terme der kinetischen Energie mit den Vorfaktoren $1/r$ für die nötige Kompensation sorgen können. Gleichsetzen des zweiten und dritten Summanden im ersten Klammerterm liefert für die Singularitäten an den Kernorten die Forderung (*nuclear cusp condition*):

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right|_{r_i=0} = -Z\Psi(r_i=0) \quad (634)$$

Für Elektron1 ($i = 1$, unter der Bedingung $\Psi(r_1 = 0, r_2, r_{12}) \neq 0$) ist Gl. 634 erfüllt, wenn für kleine r_1 gilt:

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = (1 - Zr_1 \pm \dots)\Psi(0, r_2, r_{12}) \quad (635)$$

$$= \exp(-Zr_1)\Psi(0, r_2, r_{12}) \quad (636)$$

³⁹ E. A. Hylleraas, Adv. Quantum Chem. 1 (1964) 1.

Für Elektron Nr. i in Kernnähe sollte die Wellenfunktion also exponentiell von r_i abhängen. Dies entspricht der Beobachtung, daß 1s-artige Slater-type orbitals (STOs) das physikalisch richtige Verhalten in Kernnähe zeigen.

Analog ergibt sich aus dem zweiten Klammerterm in Gl. 633 folgende *electronic (Coulomb) cusp condition*:⁴⁰

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \Psi(r_{12} = 0) \quad (637)$$

Für eine kollineare Anordnung des He-Atomkerns und der beiden Elektronen läßt sich Ψ um $r_2 = r_1$ und $r_{12} = 0$ entwickeln:

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = \Psi(r_1, r_1, 0) + (r_2 - r_1) \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_2} \right|_{r_2=r_1} + r_{12} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_2=r_1} + \dots \quad (638)$$

Einsetzen der cusp-condition Gl. 637 liefert:

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = \Psi(r_1, r_1, 0) + (r_2 - r_1) \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_2} \right|_{r_2=r_1} + \frac{1}{2} |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \Psi(r_1, r_1, 0) + \dots \quad (639)$$

Der dritte Term auf der rechten Seite zeigt, daß Ψ bei r_{12} zwar stetig ist, aber unstetige erste Ableitungen hat, also dort eine Spitze aufweist. Aufgrund des Pluszeichens in Gl. 637 zeigt diese allerdings nach unten (Coulomb hole) und nicht wie beim nuclear cusp Gl. 634 nach oben.

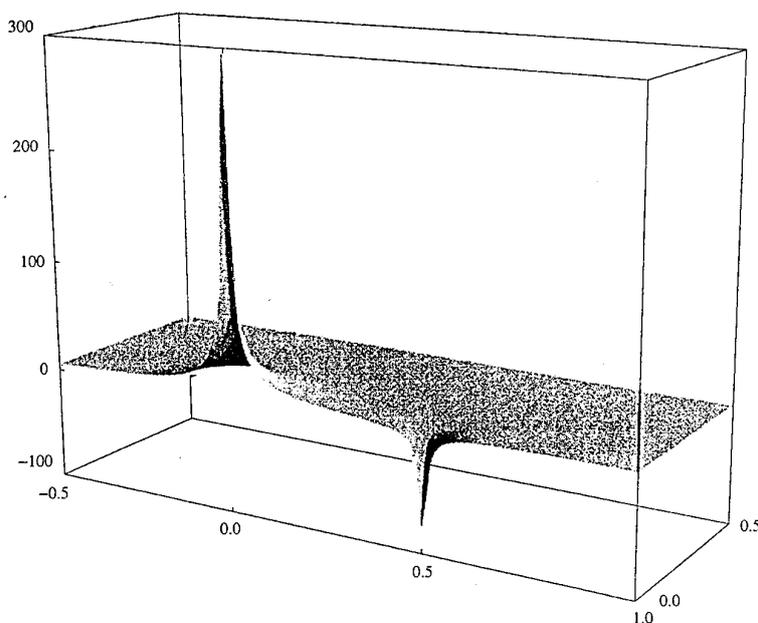


Fig. 7.4. The local kinetic energy (7.2.4) of an electron in the ground state of the helium atom. The local kinetic energy is plotted in a plane that contains the nucleus at the origin and the second electron fixed at a position $0.5a_0$ from the nucleus. Atomic units are used.

⁴⁰ J. C. Slater, Phys. Rev. 31 (1928) 333; T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. 10 (1957) 151.

Appendix: Herleitung Numerov-Methode:

Wir betrachten die etwas umgeformte zeitunabhängige Schrödingergleichung in einer Raumdimension x für ein Teilchen der Masse m :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) =: \Psi^{(2)}(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi(x) \quad (640)$$

Auf einem regelmäßigen Gitter x_i mit Punktabstand Δx können wir mit der Abkürzung $\Psi_i = \Psi(x_i)$ Taylorentwicklungen für Ψ_{i+1} und Ψ_{i-1} um x_i schreiben:

$$\Psi_{i+1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta x)^k}{k!} \Psi_i^{(k)} \quad , \quad \Psi_{i-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\Delta x)^k}{k!} \Psi_i^{(k)} \quad (641)$$

Addition dieser beiden Reihen ergibt:

$$\Psi_{i+1} + \Psi_{i-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2(\Delta x)^{2k}}{(2k)!} \Psi_i^{(2k)} \quad (642)$$

$$= 2\Psi_i + (\Delta x)^2 \Psi_i^{(2)} + \frac{2(\Delta x)^4}{24} \Psi_i^{(4)} + \frac{2(\Delta x)^6}{720} \Psi_i^{(6)} + \dots \quad (643)$$

$$\approx 2\Psi_i + (\Delta x)^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi_i \quad (644)$$

In Gl. 644 wurde die Entwicklung nach der Ordnung $(\Delta x)^2$ abgebrochen und die Schrödingergleichung Gl. 640 verwendet, um $\Psi^{(2)}$ durch Ψ zu ersetzen.

Mit einem Fehler $\mathcal{O}((\Delta x)^4)$ ergibt sich diese Propagationsgleichung:

$$\Psi_{i+1} - 2\Psi_i + \Psi_{i-1} = (\Delta x)^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi_i \quad (645)$$

Die eigentliche Numerov-Methode ergibt sich daraus durch Wiederholung des gleichen Tricks: In völliger Analogie zu Gl. 642 können wir bilden:

$$\Psi_{i+1}^{(2)} + \Psi_{i-1}^{(2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2(\Delta x)^{2k}}{(2k)!} \Psi_i^{(2k+2)} \quad (646)$$

$$= 2\Psi_i^{(2)} + (\Delta x)^2 \Psi_i^{(4)} + \frac{2(\Delta x)^4}{24} \Psi_i^{(6)} + \dots \quad (647)$$

Durch Multiplikation dieser Reihe mit $(\Delta x)^2/12$ und Subtraktion von Gl. 643 (mit Abbruch jeweils nach der Ordnung $(\Delta x)^6$) fallen die Glieder der Ordnung $(\Delta x)^4$ heraus und wir erhalten:

$$Y_{i+1} - 2Y_i + Y_{i-1} = (\Delta x)^2 \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E_{tot}] \Psi_i \quad (648)$$

$$\text{mit } Y_i = \Psi_i - \frac{(\Delta x)^2}{12} \Psi_i^{(2)} \quad (649)$$

Dabei machen wir einen Fehler, der ungefähr dem ersten weggelassenen Glied entspricht, also $-(\Delta x)^6/240\Psi_i^{(6)}$.

Appendix: Herleitung der WKB-Näherung

Zur Lösung der Schrödingergleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + \frac{p^2(x)}{\hbar^2} \Psi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad p(x) = \sqrt{2m [E_{tot} - V(x)]} \quad (650)$$

machen wir den hinreichend allgemeinen Ansatz

$$\Psi(x) = e^{iS(x)/\hbar} \quad \text{mit} \quad S(x) \in \mathbb{C} \quad (651)$$

$$\text{also} \quad \frac{d\Psi}{dx} = e^{iS/\hbar} \frac{i}{\hbar} S' \quad (652)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = e^{iS/\hbar} \left(\frac{i}{\hbar} S'' - \frac{1}{\hbar^2} S'^2 \right) \quad (653)$$

Einsetzen in Gl. 650 liefert:

$$-S'^2 + p^2(x) + i\hbar S'' = 0 \quad (654)$$

Diese Gleichung ist nichtlinear und daher nicht leichter lösbar als die ursprüngliche Gleichung Gl. 650.

Man kann jetzt jedoch die Funktion S in Potenzen von \hbar entwickeln. Der Hintergedanke dieser Entwicklung ist, daß im klassischen Limit $\hbar \rightarrow 0$ die Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/p$ gegen Null geht. In diesem Limit ist dann jedes nicht-pathologische Potential auf der Längenskala von λ langsam veränderlich. Dies verbessert die Genauigkeit des Grundgedankens der WKB-Approximation. Umgekehrt können dann jegliche Korrekturen zu den erhaltenen Formeln darauf zurückgeführt werden, daß \hbar nicht wirklich Null ist. Solange jedoch \hbar als klein behandelt werden kann, kann man hoffen, daß Korrekturen in Potenzen von \hbar berechenbar sind.

Also schreiben wir

$$S = S_0 + \hbar S_1 + \hbar^2 S_2 + \dots \quad (655)$$

$$\text{und mithin} \quad S' = S'_0 + \hbar S'_1 + \hbar^2 S'_2 + \dots \quad (656)$$

$$\text{sowie} \quad S'^2 = S_0'^2 + \hbar^2 S_1'^2 + \hbar^4 S_2'^2 + \dots \\ + 2\hbar S_0' S_1' + 2\hbar^2 S_0' S_2' + 2\hbar^3 S_1' S_2' + \dots \quad (657)$$

$$\text{und} \quad S'' = S_0'' + \hbar S_1'' + \hbar^2 S_2'' + \dots \quad (658)$$

Einsetzen in Gl. 654 und Sortieren nach Potenzen von \hbar liefert:

$$[-S_0'^2 + p^2(x)] + \hbar[-2S_0' S_1' + iS_0''] + \hbar^2[-2S_0' S_2' - S_1'^2 + iS_1''] + \dots = 0 \quad (659)$$

Durch Koeffizientenvergleich der \hbar^n , $n = 0, 1, 2, \dots$, links und rechts erhalten wir für $n = 0$:

$$S_0'^2 = p^2(x) \quad (660)$$

sowie für $n = 1$:

$$S'_1 = i \frac{S''_0}{2S'_0} \quad (661)$$

Betrachten wir nur diese beiden Gleichungen, entspricht das einem Abbruch der Reihenentwicklung Gl. 655 nach dem zweiten Glied, was im (semi)klassischen Limit $\hbar \rightarrow 0$ gerechtfertigt erscheint.

Gl. 660 kann sofort integriert werden und liefert:

$$S_0 = \pm \int_{x_0}^x p(x') dx' \quad (662)$$

Die Integration von Gl. 661 ist nur unwesentlich schwieriger:

$$S_1 = \frac{i}{2} \int \frac{1}{S'_0} \frac{dS'_0}{dx} dx = \frac{i}{2} \int \frac{1}{S'_0} dS'_0 = \frac{i}{2} \ln |S'_0| \quad (663)$$

Zur Elimination von $|S'_0|$ auf der rechten Seite kann Gl. 660 verwendet werden, sodaß sich schließlich ergibt:

$$S_1 = \frac{i}{2} \ln |p(x)| \quad (664)$$

Nach Gl. 655 ergibt sich S in unserer abgebrochenen Reihenentwicklung aus S_0 und S_1 ; und der ursprüngliche Ansatz Gl. 651 liefert schließlich die Wellenfunktion in der WKB-Approximation:

$$\ln \Psi(x) = \frac{i}{\hbar} S = \frac{i}{\hbar} S_0 + i S_1 = -\frac{1}{2} \ln |p(x)| \pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx' \quad (665)$$

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx' \right] \quad (666)$$

Eine notwendige Voraussetzung für die Konvergenz der Reihe Gl. 655 ist, daß der Betrag der Reihenglieder mit wachsender Potenz von \hbar kleiner wird, also hier insbesondere:

$$|S_0| \gg |\hbar S_1| \quad (667)$$

Bildung der ersten Ableitung auf beiden Seiten dieser Beziehung und Verwendung der Gln. 660 und 661 zur Ersetzung von S'_0 , S'_1 und S''_0 liefert:

$$|p(x)| \gg \left| \frac{\hbar S''_0}{2S'_0} \right| = \left| \frac{\hbar}{2p(x)} \frac{dp(x)}{dx} \right| \quad (668)$$

Die erste Ableitung der de-Broglie-Beziehung $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ lautet jedoch:

$$\frac{d\lambda}{dx} = 2\pi\hbar \frac{d}{dx} \frac{1}{p(x)} = 2\pi\hbar \frac{-1}{p^2(x)} \frac{dp(x)}{dx} \quad (669)$$

Also wird aus Gl. 668:

$$1 \gg \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \quad (670)$$

und wir erhalten schließlich:

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 2\pi \quad (671)$$

als Voraussetzung der (näherungsweisen) Gültigkeit der WKB-Approximation.

Appendix: numerische Integration

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

$$\int_a^b f(x)w(x)dx \approx \sum_{k=1}^n A_k f(x_k) \quad (672)$$

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

$$f(x) \approx P_{n-1}(x) = \sum_{k=1}^n \frac{\alpha(x)}{(x - x_k)\alpha'(x_k)} f(x_k) \quad (673)$$

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

$$\alpha(x) = (x - x_1)(x - x_2) \cdots (x - x_n) \quad (674)$$

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

$$\lim_{x \rightarrow x_k} \frac{\alpha(x)}{(x - x_k)\alpha'(x_k)} = 1 \quad (675)$$

Damit wird aus dem Integral:

$$\int_a^b f(x)w(x)dx \approx \sum_{k=1}^n f(x_k) \int_a^b \frac{\alpha(x)}{(x - x_k)\alpha'(x_k)} w(x)dx = \sum_{k=1}^n A_k f(x_k) \quad (676)$$

Dies 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:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{\Delta x}{3} \{f(a) + 4f(a + \Delta x) + 2f(a + 2\Delta x) + \cdots + 4f(b - \Delta x) + f(b)\} \quad (677)$$

Weitere Verbesserung: Gauß-Integration (*Gaussian quadrature*)

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. ⁴¹

⁴¹ Beweis: G. Arfken: „Mathematical methods for physicists“, Academic Press, San Diego, 1985, 3. Auflage, Appendix 2.

Appendix: Die FBR-DVR-Transformation

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

$$\psi(x) = \sum_i a_i \phi_i(x) \quad (678)$$

Daraus ergibt sich die DVR-Basis durch Transformation mit der Matrix L :

$$\delta_\alpha(x) = \sum_i \phi_i(x) L_{i\alpha}^\dagger \quad \text{mit} \quad L_{i\alpha}^\dagger = \sqrt{w_\alpha} \phi_i^*(x_\alpha) \quad (679)$$

Wenn die FBR-Basis orthonormal ist, lauten ihre Überlappungsmatrixelemente:

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (680)$$

Mit diskreter Gauß-Integration wird aus diesem Integral folgendes:

$$S_{ij} = \sum_\alpha w_\alpha \phi_i^*(x_\alpha) \phi_j(x_\alpha) \quad (681)$$

$$= \sum_\alpha \sqrt{w_\alpha} \phi_i^*(x_\alpha) \sqrt{w_\alpha} \phi_j(x_\alpha) \quad (682)$$

$$= (L^\dagger L)_{ij} \quad (683)$$

$$= \delta_{ij} \quad (684)$$

Deshalb sind die Spaltenvektoren der Matrix L orthonormal.

Um zu zeigen, daß L unitär ist, muß noch demonstriert werden, daß die Zeilenvektoren ebenfalls orthonormal sind. Dazu betrachten wir Elemente der Überlappungsmatrix Δ der DVR-Basis:

$$\Delta_{\alpha\beta} = \int \delta_\alpha^*(x) \delta_\beta(x) dx \quad (685)$$

Einsetzen der Definition Gl. 679 und erneute Verwendung der Orthonormalität der FBR-Basis liefert:

$$\Delta_{\alpha\beta} = \int \left(\sqrt{w_\alpha} \sum_i \phi_i(x_\alpha) \phi_i^*(x) \right) \left(\sqrt{w_\beta} \sum_j \phi_j^*(x_\beta) \phi_j(x) \right) dx \quad (686)$$

$$= \sum_{ij} \sqrt{w_\alpha} \phi_i(x_\alpha) \sqrt{w_\beta} \phi_j^*(x_\beta) \underbrace{\int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx}_{\delta_{ij}} \quad (687)$$

$$= \sum_i \sqrt{w_\alpha} \phi_i(x_\alpha) \sqrt{w_\beta} \phi_i^*(x_\beta) \quad (688)$$

$$= (LL^\dagger)_{\alpha\beta} \quad (689)$$

Aufgrund der Orthonormalität der Spaltenvektoren von L ist die Matrix Δ idempotent:

$$\Delta^2 = (LL^\dagger)^2 = LL^\dagger LL^\dagger = L(L^\dagger L)L^\dagger = LL^\dagger = \Delta \quad (690)$$

Bei idempotenten Matrizen sind alle Eigenwerte 0 oder 1. Wegen $L^\dagger L = 1$ muß gelten $\text{tr}(L^\dagger L) = N$ (Anzahl der Basisfunktionen oder Gitterpunkte). Wegen der Invarianz der Spur eines Matrixprodukts bezüglich zyklischer Vertauschung im Produkt gilt dann auch $\text{tr}(LL^\dagger) = N$. Wegen Invarianz der Spur unter unitären Transformationen ist die Summe der Eigenwerte einer Matrix gleich ihrer Spur. Daher muß die Matrix $\Delta = LL^\dagger$ genau N Eigenwerte vom Wert 1 haben und kann deshalb nur die Einheitsmatrix sein. Also ist nicht nur $S = L^\dagger L = 1$ sondern auch $\Delta = LL^\dagger = 1$, und daher ist L unitär.

Appendix/Erinnerung: Die Fourierreihe

Entwicklung eines beliebigen Vektors in ein Orthonormalsystem (ONS) von Basisvektoren entspricht der Entwicklung einer beliebigen Funktion in ein ONS 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

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_a^b \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx \quad (691)$$

Bei einem ONS gilt $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Das Funktionensystem $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \right\}$ ist ein ONS im Intervall $x \in [-\pi, \pi]$. Die Darstellung einer Funktion $f(x)$ in diesem ONS heißt *Fourierreihe*:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{ikx} \quad (692)$$

$$c_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-ikx} f(x) dx \quad (693)$$

Mit $\exp(ikx) = \cos(kx) + i \sin(kx)$ (Euler) umschreibbar in:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2} a_0 + a_1 \cos(x) + a_2 \cos(2x) + a_3 \cos(3x) + \dots \right. \\ \left. + b_1 \sin(x) + b_2 \sin(2x) + b_3 \sin(3x) + \dots \right) \quad (694)$$

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx \quad (695)$$

$$b_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(nx) dx \quad (696)$$

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.

Appendix/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. 692 bzw. 694 Integrale und der diskrete Raum der c_k -Koeffizienten wird zu einer kontinuierlichen k -Koordinate. Man erhält so die *Fouriertransformation*:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk \quad \text{Fouriertransformation} \quad (697)$$

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad \text{inverse Fouriertransformation} \quad (698)$$

(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

$$\text{var}(f) \text{var}(g) \geq 1 \quad (699)$$

(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 :

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} [g(k) e^{ikx}] dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (ik) g(k) e^{ikx} dx \quad (700)$$

Entsprechend erhält man die 2. Ableitung durch:

$$f(x) \xrightarrow{IFT} g(k) \longrightarrow -k^2 g(k) \xrightarrow{FT} \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) \quad (701)$$

Appendix: Diskrete Fouriertransformation (DFT) ⁴²

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

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{i2\pi\omega x} dx = \int_{-A/2}^{A/2} f(x) e^{i2\pi\omega x} dx \quad (702)$$

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

$$x_{-N/2} = -A/2, \dots, x_0 = 0, \dots, x_{N/2} = A/2 \quad (703)$$

kann man das Integral Gl. 702 nach der Trapezregel berechnen:

$$g(\omega) \approx \Delta x \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi\omega x_n} = \frac{A}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi\omega x_n} \quad (704)$$

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 $\omega_k = k\Delta\omega$:

$$\omega_{-N/2} = -\Omega/2, \dots, \omega_0 = 0, \dots, \omega_{N/2} = \Omega/2 \quad (705)$$

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

$$A\Omega = N \quad , \quad \Delta x \Delta\omega = \frac{1}{N} \quad (706)$$

Mit der Umformung

$$x_n \omega_k = (n\Delta x)(k\Delta\omega) = \frac{nA}{N} \frac{k}{A} = \frac{nk}{N} \quad (707)$$

ergibt sich schließlich:

$$g(\omega_k) = \frac{A}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi\omega_k x_n} = \frac{A}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f(x_n) e^{i2\pi nk/N} = AF_k \quad (708)$$

Die inverse Transformation lautet:

$$f(x_n) = \sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} F_k e^{-i2\pi nk/N} \quad (709)$$

⁴² 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

$$\Delta x \leq \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{N\Delta\omega} \quad (710)$$

(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.

Appendix: 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

$$e^{i4\pi nk/N} = e^{i2\pi nk/(N/2)} \quad , \quad \text{abgekürzt: } \omega_N^{2nk} = \omega_{N/2}^{nk} \quad (711)$$

kann eine DFT eines Vektors der Länge N

$$X_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n \omega_N^{nk} \quad (712)$$

nach Aufspaltung auf Teilvektoren der gerade und ungerade numerierten Einträge

$$X_k = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} \left(y_n \omega_N^{2nk} + z_n \omega_N^{(2n+1)k} \right) \quad (713)$$

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

$$X_k = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} y_n \omega_{N/2}^{nk} + \omega_N^k \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} z_n \omega_{N/2}^{nk} \quad (714)$$

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“.

Appendix: Fouriertransformation in der Quantenmechanik

Die Fouriertransformation

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{ipx/\hbar} dx \quad (715)$$

kann mit der Definition

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \quad (716)$$

umgeschrieben werden zu

$$\phi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} v_p^*(x) \psi(x) dx = \langle p | \psi \rangle \quad (717)$$

Dadurch werden die ebenen Wellen $v_p(x)$ als Basisfunktionen des Impulsraums uminterpretiert. Gl. 717 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:

$$\xi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \quad (718)$$

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

$$\psi(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \xi_{x_0}^*(x) \psi(x) dx = \langle x | \psi \rangle \quad (719)$$

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

Ortsraum:

Operatoren:

$$\hat{x} = x \quad , \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (720)$$

Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) \quad (721)$$

Der Potentialoperator ist diagonal im Ortsraum.

Impulsraum:

Operatoren:

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \quad , \quad \hat{p} = p \quad (722)$$

Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \phi(p, t) + \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \bar{V}(p - p') \phi(p', t) dp \quad (723)$$

Der Operator der kinetischen Energie ist diagonal im Impulsraum.

Einige prinzipielle und praktische **Folgerungen:**

- Die Orts-Impuls-Unschärferelation (Heisenberg)

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (724)$$

ist nichts anderes als der mathematisch ganz normale Zusammenhang Gl. 699 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: ⁴³

$$\psi(x) \xrightarrow{IFT} \phi(k) \longrightarrow -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi(k) \xrightarrow{FT} \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) \longrightarrow \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) + V(x) \psi(x) = \hat{H} \psi(x) \quad (725)$$

Dabei können wir ausnutzen: ⁴³

- die gesamte Theorie der numerischen, diskreten Fouriertransformation, insbes. z.B. die Reziprozitätsbeziehungen Gl. 706, mit denen sich das Impulsraumgitter direkt aus der Wahl des Ortsraumgitters ergibt, und das sampling-Theorem Gl. 710, das den Gitterpunkt Abstand im Ortsraum mit dem maximal darstellbaren Impuls verbindet:

$$\Delta x \leq \frac{\pi\hbar}{p_{max}} \quad (726)$$

(*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.

⁴³ D. Kosloff und R. Kosloff, J. Comput. Phys. 52 (1983) 35; R. Kosloff, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2087.

Einzig bisher bekannte Einschränkungen:

- geht manchmal 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)

Appendix: Herleitung Ehrenfest-Theorem

Für den Erwartungswert $\langle A \rangle$ eines beliebigen Operators \hat{A}

$$\langle A \rangle := \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (727)$$

ergibt sich die zeitliche Veränderung zu

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \frac{d\Psi}{dt} \left| \hat{A} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{A} \right| \frac{d\Psi}{dt} \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{A}}{dt} \right| \Psi \right\rangle \quad (728)$$

Mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung und ihrem komplex konjugierten

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad , \quad -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H} \Psi^* \quad (729)$$

wird daraus ⁴⁴

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle -\hat{H} \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{A} | \hat{H} \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{A}}{dt} \right| \Psi \right\rangle \quad (730)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \Psi \rangle + \left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle \quad (731)$$

Ist der Operator \hat{A} nicht explizit zeitabhängig, verbleibt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \Psi \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \quad (732)$$

Für den Ortsoperator \hat{q} und den zugehörigen Impulsoperator \hat{p} ist das:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle q \rangle = \langle [\hat{q}, \hat{H}] \rangle \quad (733)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle p \rangle = \langle [\hat{p}, \hat{H}] \rangle \quad (734)$$

Für einen generischen Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{q})$ erhält man für den ersten dieser Kommutatoren:

$$[\hat{q}, \hat{H}] = [\hat{q}, \frac{\hat{p}^2}{2m}] + \overbrace{[\hat{q}, V(\hat{q})]}^{=0} \quad (735)$$

$$= \frac{1}{2m} [\hat{q}, \hat{p}^2] = \frac{i\hbar}{2m} 2\hat{p} = i\hbar \frac{\hat{p}}{m} \quad (736)$$

⁴⁴ nicht zufällig ergibt sich eine Ähnlichkeit zum Heisenberg-Bild: zeitunabhängige Wellenfunktion, zeitabhängige Operatoren, Bewegungsgleichung mit Kommutator

Dabei wurde in der letzten Zeile neben $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ folgender Satz verwendet:

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}]f'(\hat{B}) \quad (737)$$

der u.a. für Operatoren gilt, deren Kommutator eine Konstante ist (Herleitung siehe \langle Appendix-Appendix \rangle).

In ähnlicher Weise ergibt sich für den zweiten Kommutator:

$$[\hat{p}, \hat{H}] = \overbrace{[\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m}] = 0} + [\hat{p}, V(\hat{q})] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial \hat{q}} \quad (738)$$

wobei $[\hat{p}, \hat{q}] = -[\hat{q}, \hat{p}] = -i\hbar$ und eine gefährlich laxen Notation verwendet wurde.

Für die Erwartungswerte in den Gln. 733,734 ergibt sich also:

$$\frac{d}{dt}\langle q \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m} \quad (739)$$

$$\frac{d}{dt}\langle p \rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial q} \right\rangle \quad (740)$$

Dieses Resultat ist die eigentliche Form des Ehrenfest-Theorems (*beachte*: es wurden keine Näherungen gemacht!). Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit zur Hamiltonschen Form der Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m} \quad (741)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial q} \quad (742)$$

(die ineinander eingesetzt das bekannte $d^2q/dt^2 = a = F/m$ ergeben).

Der Unterschied zwischen Gln. 739,740 und Gln. 741,742 verschwindet nicht einfach nur durch Übergang von Erwartungswerten $\langle q \rangle, \langle p \rangle$ über die “verschmierte” Wellenfunktion zu “scharfen” klassischen Variablen q, p , sondern Gl. 740 enthält noch eine Subtilität:

$$\langle V'(q) \rangle \neq V'(\langle q \rangle) \quad (743)$$

Enthielte Gl. 740 $V'(\langle q \rangle)$, könnte man alleine aus $\Psi(t=0)$ mit den Gln. 739,740 die komplette Zeitabhängigkeit von $\langle q \rangle, \langle p \rangle$ ausrechnen. Tatsächlich wird wegen $\langle V'(q) \rangle$ aber $\Psi(t)$ zu *allen* Zeiten t benötigt.

Entwickelt man $V'(\hat{q})$ in eine Taylorreihe um $\langle q \rangle$

$$V'(\hat{q}) = V'(\langle q \rangle) + (\hat{q} - \langle q \rangle)V''(\langle q \rangle) + \frac{1}{2}(\hat{q} - \langle q \rangle)^2V'''(\langle q \rangle) + \dots \quad (744)$$

sieht man, daß sich für den Erwartungswert ergibt:

$$\langle V'(\hat{q}) \rangle = V'(\langle q \rangle) + \langle q \rangle V''(\langle q \rangle) - \langle q \rangle V''(\langle q \rangle) + \frac{1}{2} \langle (\hat{q}^2 - 2\hat{q}\langle q \rangle + \langle q \rangle^2) V'''(\langle q \rangle) \rangle + \dots \quad (745)$$

$$= V'(\langle q \rangle) + \frac{1}{2} (\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2) V'''(\langle q \rangle) + \dots \quad (746)$$

Für *harmonische Potentiale* ist $V'''(q) = 0$, und damit ist das gewünschte

$$\langle V'(q) \rangle = V'(\langle q \rangle) \quad (747)$$

streng gültig und damit auch die “verschärfte” Ehrenfest-Form

$$\frac{d}{dt} \langle q \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m} \quad (748)$$

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = -V'(\langle q \rangle) \quad (749)$$

bei der $\Psi(t=0)$ die gesamte Zeitentwicklung von $\langle q \rangle, \langle p \rangle$ determiniert.

Einerseits ist das

- eine verblüffende Parallele zur klassischen Mechanik,
- die offenbar bis zu harmonischen Potentialen strenger gilt als jenseits.

Andererseits

- gilt bei einem *kompakten* Startwellenpaket für *kurze* Zeiten $\langle V'(q) \rangle = V'(\langle q \rangle)$ ohnehin recht gut, auch für beliebige Potentiale,
- und auch bei harmonischen Potentialen muß $\langle q \rangle(t), \langle p \rangle(t)$ kein gutes Maß für die Bewegung des Gesamtwellenpakets sein.

Appendix-Appendix: Kommutatoren von Funktionen von Operatoren

Trivialerweise gilt für jeden Operator \hat{A}

$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0 \quad (750)$$

Für als Taylorreihe darstellbare Funktionen $F(\cdot)$ gilt dann auch

$$[\hat{A}, F(\hat{A})] = 0 \quad (751)$$

d.h. jeder Operator \hat{A} kommutiert mit jeder Funktion F desselben Operators. Offensichtlich muß ebenfalls gelten:

$$[\hat{B}, \hat{A}] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{B}, F(\hat{A})] = 0 \quad (752)$$

Schwieriger ist der letzte Fall, wenn $[\hat{B}, \hat{A}] \neq 0$. Zur Vereinfachung betrachten wir lediglich den Spezialfall

$$[\hat{A}, \hat{B}] = a \quad \text{mit} \quad a \in \mathbb{C} \quad \text{und} \quad a \neq 0 \quad (753)$$

(typisches Beispiel: Ortsoperator \hat{x} und Impulsoperator \hat{p}_x ; dann ist $a = i\hbar$. Im allgemeineren Fall könnte das Resultat des Kommutators auch wieder ein Operator und keine einfache Zahl sein.)

Für diesen Spezialfall beweisen wir durch vollständige Induktion die Beziehung

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = aF'(\hat{B}) \quad (754)$$

(wobei F' die erste Ableitung der Funktion F ist). Daher betrachten wir zunächst den Fall $[\hat{A}, \hat{B}^2]$. Mit Hilfe der allgemeinen Kommutatorbeziehung $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$ ergibt sich:

$$[\hat{A}, \hat{B}^2] = [\hat{A}, \hat{B}\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}] = 2a\hat{B} \quad (755)$$

also genau die zu zeigende Beziehung Gl. 754, für den Fall $F(\hat{B}) = \hat{B}^2$.

Wenn wir nun annehmen, daß

$$[\hat{A}, \hat{B}^n] = an\hat{B}^{n-1} \quad (756)$$

für einen Wert von n gezeigt ist, können wir demonstrieren, daß eine analoge Beziehung auch für den nächsthöheren Wert $n+1$ gilt:

$$[\hat{A}, \hat{B}^{n+1}] = [\hat{A}, \hat{B}\hat{B}^n] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B}^n + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}^n] = a\hat{B}^n + an\hat{B}\hat{B}^{n-1} = a(n+1)\hat{B}^n \quad (757)$$

Daraus und aus Gl. 755 folgt per Induktion die Behauptung Gl. 756.

Wiederum nach einer Taylorentwicklung ist jedoch die linke Seite unserer eigentlichen Zielbehauptung Gl. 754 nichts anderes als:

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = \sum_n [\hat{A}, f_n \hat{B}^n] = \sum_n a n f_n \hat{B}^{n-1} \quad (758)$$

In der rechten Seite dieser Gleichung erkennen wir aber die Reihenentwicklungs-Definition der Ableitungsfunktion $F'(\hat{B})$ und es ergibt sich unmittelbar die Gültigkeit der Behauptung

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = a F'(\hat{B}) \quad (759)$$

Wie in einigen ähnlichen Fällen kann auch dieser Satz von der Voraussetzung $[\hat{A}, \hat{B}] = a$ zu der etwas schwächeren Voraussetzung $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ (beide Operatoren kommutieren mit ihrem Kommutator) verallgemeinert werden. Die Argumentation ist dabei sehr ähnlich zu der gerade vorgeführten und liefert:

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] F'(\hat{B}) \quad (760)$$

Appendix Operatoralgebra: Funktionen von Operatoren

\hat{A} sei ein beliebiger linearer Operator. Wenn der Operator invertierbar ist, ist der inverse Operator definiert über

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1} \quad (761)$$

Noch einfacher sind ganzzahlige, positive Potenzen von \hat{A} :

$$\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A}\hat{A}\cdots\hat{A}}_{n\text{mal}} \quad (762)$$

Sie entsprechen einfach einer n -maligen Anwendung von \hat{A} .

Andere Funktionen von \hat{A} sind schwieriger zu definieren. Wie beim Übergang von Funktionen einer reellen Variablen zu Funktionen einer komplexen Variablen kann man sich auch hier der Taylorreihe bedienen: Die Funktion $F(x)$ sei (innerhalb eines gewissen Konvergenzintervalls) in eine Taylorreihe entwickelbar:

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n x^n \quad (763)$$

Dann definieren wir die Funktion $F(\hat{A})$ als folgende Reihe

$$F(\hat{A}) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n \hat{A}^n \quad (764)$$

mit denselben Koeffizienten f_n wie in Gl. 763. Die rechte Seite von Gl. 764 bereitet dann keine Schwierigkeiten mehr, weil ja ganzzahlige, positive Potenzen von \hat{A} sehr einfach gegeben sind.

Beispiel: Die Operatorfunktion $e^{\hat{A}}$ ist definiert durch

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} = \hat{1} + \hat{A} + \hat{A}^2/2 + \cdots + \hat{A}^n/n! + \cdots \quad (765)$$

Beachte: Wenn $F(x)$ eine reelle Funktion ist, sind auch die Koeffizienten f_n reell. Wenn außerdem der Operator \hat{A} hermitesch ist, ist nach Gl. 764 auch $F(\hat{A})$ hermitesch.

ψ_a sei eine Eigenfunktion von \hat{A} mit Eigenwert a :

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a \quad (766)$$

n -malige Anwendung von \hat{A} liefert dann:

$$\hat{A}^n\psi_a = a^n\psi_a \quad (767)$$

Damit können wir $F(\hat{A})$ nach Gl. 764 auf ψ_a wirken lassen und erhalten:

$$F(\hat{A})\psi_a = \sum_{n=1}^{\infty} f_n a^n \psi_a = F(a)\psi_a \quad (768)$$

Mit anderen Worten: Wenn ψ_a eine Eigenfunktion von \hat{A} mit Eigenwert a ist, dann ist ψ_a auch Eigenfunktion von $F(\hat{A})$, allerdings mit Eigenwert $F(a)$.

Daraus wird klar, wie wir auf einfache Weise Funktionen eines Operators bestimmen können, wenn dieser als Matrix (also in einer Basisdarstellung) gegeben ist: Wir transformieren in die Basis, in der der Operator diagonal ist. Diese Basis ist die Basis der Eigenfunktionen des Operators. Dort können wir also Gl. 768 anwenden; dadurch wird aus jedem Eigenwert a auf der Diagonalen der entsprechende Wert $F(a)$. Dann transformieren wir wieder zurück in die ursprüngliche Basis. Wenn wir die Transformationsmatrix (= Matrix der Eigenvektoren von \hat{A}) mit \mathbf{U} bezeichnen und die Diagonalmatrix der Eigenwerte mit \mathbf{a} , haben wir also folgende Vorschrift:

$$F(\mathbf{A}) = \mathbf{U}F(\mathbf{a})\mathbf{U}^\dagger \quad (769)$$

Im hier betrachteten Zusammenhang sind Operatoren im Exponenten interessant, wie sie beim Propagator auftreten. Dabei ist insbesondere zu beachten: Die sogenannte Haupteigenschaft der Exponentialfunktion ($e^a e^b = e^{a+b}$), die für Zahlen immer gültig ist (z.B. auch für komplexe Zahlen), gilt für Operatoren i.A. nur, wenn diese kommutieren:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \Rightarrow \quad e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} \quad (770)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 \quad \Rightarrow \quad e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \neq e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} \neq e^{\hat{A}+\hat{B}} \quad (771)$$

Das wird klarer, wenn wir die entsprechenden Taylorreihen betrachten:

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = \sum_m \frac{\hat{A}^m}{m!} \sum_n \frac{\hat{B}^n}{n!} = \sum_{m,n} \frac{\hat{A}^m \hat{B}^n}{m! n!} \quad (772)$$

$$e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} = \sum_n \frac{\hat{B}^n}{n!} \sum_m \frac{\hat{A}^m}{m!} = \sum_{m,n} \frac{\hat{B}^n \hat{A}^m}{m! n!} \quad (773)$$

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = \sum_m \frac{(\hat{A} + \hat{B})^m}{m!} \quad (774)$$

Zum Beispiel ergeben sich im Term 2. Ordnung in Gl. 774 (unter Voraussetzung, daß die Operatoren linear sind) die Terme $(\hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} + \hat{B}^2)/2$. In Gl. 772 erhalten wir jedoch $\hat{A}^2/2$, $\hat{B}^2/2$ sowie $\hat{A}\hat{B}/1$. Dabei fehlt offensichtlich ein Term der Art $\hat{B}\hat{A}$, und die Koeffizienten sind unterschiedlich. Sobald jedoch $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gilt, haben wir $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ und beide Fälle stimmen überein.

Appendix Operatoralgebra: Ableitungen von Operatoren

Ein Operator $\hat{A}(t)$ hänge von einer beliebigen Variablen t ab. Die Matrixelemente A_{ij} dieses Operators in einer Matrixdarstellung mit beliebigen Basisfunktionen ϕ_i sind dann ebenfalls zeitabhängig: $A_{ij}(t)$. Wenn diese Basisfunktionen zeitunabhängig sind, gilt

$$\frac{d}{dt}A_{ij} = \langle \phi_i | \frac{d\hat{A}}{dt} | \phi_j \rangle = \frac{d}{dt} \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle \quad (775)$$

da $d\phi_n/dt = 0$ per Voraussetzung. In einer ansonsten nicht näher spezifizierten, zeitunabhängigen Basisdarstellung ergeben sich die Matrixelemente des abgeleiteten Operators also ganz einfach als Ableitungen der Matrixelemente des ursprünglichen Operators.

Mit diesem Trick kann man in einer Basisdarstellung zeigen, daß z.B. die üblichen Summen- und Produktregeln der Differentiation auch für Operatoren gelten (dies bleibt dem Leser als *wirklich* leichte Übung selbst überlassen). Da dabei keinerlei Eigenschaften der Basisfunktionen ausgenützt werden müssen, folgen die allgemeinen Operatorgleichungen:

$$\frac{d}{dt}(\hat{A} + \hat{B}) = \frac{d\hat{A}}{dt} + \frac{d\hat{B}}{dt} \quad (776)$$

$$\frac{d}{dt}(\hat{A}\hat{B}) = \frac{d\hat{A}}{dt}\hat{B} + \hat{A}\frac{d\hat{B}}{dt} \quad (777)$$

Daraus und wiederum mit Rückgriff auf die Taylorreihen-Definition lassen sich dann weitere Ableitungen elementarer Operator-Funktionen konstruieren, z.B. die Ableitung von

$$e^{\hat{A}t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\hat{A}t)^n}{n!} \quad (778)$$

(beachte: die Zeitabhängigkeit ist hier auf das explizite Auftreten von t im Exponenten beschränkt; der Operator \hat{A} soll in diesem Beispiel explizit zeitunabhängig sein!)

Unter der Annahme, daß wir auch hier die unendliche Reihe Term für Term differenzieren können, ergibt sich:

$$\frac{d}{dt}e^{\hat{A}t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n t^{n-1} \hat{A}^n}{n!} \quad (779)$$

$$= \hat{A} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\hat{A}t)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (780)$$

$$= \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\hat{A}t)^{n-1}}{(n-1)!} \right] \hat{A} \quad (781)$$

Mit der Indextransformation $p = n - 1$ ist der resultierende Summenausdruck wiederum identisch zur Definition von $\exp(\hat{A}t)$ in Gl. 778. Damit ergibt sich also:

$$\frac{d}{dt}e^{\hat{A}t} = \hat{A}e^{\hat{A}t} = e^{\hat{A}t}\hat{A} \quad (782)$$

Das ist wiederum dieselbe Ableitungsregel, wie sie auch für Funktionen von Zahlen gilt. Insbesondere muß man hier nicht auf die Reihenfolge der Operatoren achten: $\exp(\hat{A}t)$ und \hat{A} kommutieren.

Daraus ist nicht zu folgern, daß Ableitungen von Operatoren grundsätzlich unproblematisch sind. Schwierigkeiten ergeben sich bereits in nur marginal anderen Fällen, s.u.

Appendix: Der Propagator für zeitunabhängiges \hat{H}

Mit den gerade demonstrierten Ableitungsregeln können wir zeigen, daß bei zeitunabhängigem Hamiltonoperator \hat{H} der Operator

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (783)$$

tatsächlich der Propagator ist, also eine Anfangswellenfunktion $\Psi(t=0)$ von der Zeit $t=0$ zur Zeit t so vorwärts propagiert, daß $\Psi(t)$ immer noch eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(0) \right) \quad (784)$$

$$= i\hbar \left(\frac{-i\hat{H}}{\hbar} \right) e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(0) \quad (785)$$

$$= \hat{H} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(0) = \hat{H} \Psi(t) \quad (786)$$

Dabei haben wir keine Annahmen über $\Psi(t=0)$ gemacht oder verwendet, also gilt auch diese Operatorgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U} = \hat{H} \hat{U} \quad (787)$$

Etwas salopp formuliert, ist also der Propagator eine (*die*) Lösung der Schrödingergleichung (für zeitunabhängiges \hat{H}).

Man könnte versucht sein, den Propagator direkt aus der Schrödingergleichung herzuleiten, ähnlich wie bei der Zeit-Ort-Separation, hier jedoch mit einer Separation in die Variablen Ψ und t :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi \quad \rightarrow \quad \frac{d\Psi}{\Psi} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \quad (788)$$

Integration links und rechts liefert unter Ausnutzung von $\hat{H} \neq \hat{H}(t)$:

$$\int_{\Psi(t=0)}^{\Psi(t)} \frac{d\Psi}{\Psi} = \ln \Psi(t) - \ln \Psi(t=0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t=0}^t \hat{H} dt' = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \int_{t=0}^t dt' = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} t \quad (789)$$

und wir erhalten nach Exponentiation tatsächlich

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(t=0) = \hat{U} \Psi(t=0) \quad (790)$$

Trotz des richtigen Resultats ist der in Gl. 788 gezeigte Schritt strenggenommen im Allgemeinen illegal, weil der Operator \hat{H} nicht bedenkenlos von dem Objekt getrennt werden kann, auf das er wirkt.

Da \hat{H} ein hermitescher Operator ist, bilden seine (zeitunabhängigen) Eigenfunktionen $\{\psi_i\}$ aus

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (791)$$

eine vollständige Basis. Daher läßt sich jede Anfangswellenfunktion in dieser Basis darstellen:

$$\Psi(t=0) = \sum_i c_i \psi_i \quad (792)$$

Zu späteren Zeiten lautet die Wellenfunktion also:

$$\Psi(t) = \hat{U}(t)\Psi(t=0) = \sum_i c_i \hat{U}\psi_i = \sum_i c_i e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi_i \quad (793)$$

Mit Gl. 768 wird daraus:

$$\Psi(t) = \hat{U}(t)\Psi(t=0) = \sum_i c_i e^{-iE_i t/\hbar} \psi_i \quad (794)$$

Da die Eigenfunktionen orthonormal sind, gilt

$$c_i = \langle \psi_i | \Psi(t=0) \rangle \quad (795)$$

und wir erhalten

$$\hat{U}(t)\Psi(t=0) = \sum_i e^{-iE_i t/\hbar} |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \Psi(t=0) \rangle \quad (796)$$

Da wir über $\Psi(t=0)$ keine Annahmen gemacht haben, gilt die allgemeine Operatorgleichung

$$\hat{U}(t) = \sum_i e^{-iE_i t/\hbar} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (797)$$

Hiermit haben wir nicht nur gezeigt, daß dies die Entwicklung des Propagators in die Eigenfunktionsbasis ist, sondern auch, daß eine Superposition aller(!) stationärer Eigenfunktionen inkl. der zugehörigen Zeitvorfaktoren formal eine Form der allgemeinen Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist (wie weiter oben nur vermutet).

Appendix: Infinitesimale unitäre Operatoren

$\hat{U}(\epsilon)$ sei ein unitärer Operator, der von einer infinitesimalen, reellen Größe ϵ abhängt. Dann können wir \hat{U} in eine Potenzreihe in ϵ entwickeln:

$$\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} + \epsilon \hat{G} + \dots \quad (798)$$

Der erste Term ist der Einheitsoperator, weil für $\epsilon \rightarrow 0$ gelten muß $\hat{U} \rightarrow \hat{1}$, da \hat{U} per Voraussetzung unitär sein soll. Über den Operator \hat{G} im zweiten Term wissen wir noch nichts.

Zur Vereinfachung des Folgenden setzen wir

$$\hat{F} = -i\hat{G} \quad \text{bzw.} \quad \hat{G} = i\hat{F} \quad (799)$$

wodurch aus Gl. 798 wird:

$$\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} + i\epsilon\hat{F} + \dots \quad (800)$$

Das Adjungierte dieser Reihe lautet:

$$\hat{U}^\dagger(\epsilon) = \hat{1} - i\epsilon\hat{F}^\dagger + \dots \quad (801)$$

Durch Multiplikation dieser beiden Reihen Gln. 800 und 801 erhalten wir:

$$\hat{U}(\epsilon)\hat{U}^\dagger(\epsilon) = \hat{U}^\dagger(\epsilon)\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} + i\epsilon(\hat{F} - \hat{F}^\dagger) + \dots \quad (802)$$

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \hat{U}(\epsilon)\hat{U}^\dagger(\epsilon) = \hat{U}^\dagger(\epsilon)\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} \quad (803)$$

Damit folgt aus Gl. 802:

$$\hat{F} - \hat{F}^\dagger = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{F} = \hat{F}^\dagger \quad (804)$$

d.h.: \hat{F} ist hermitesch.

Diese Argumentation läßt sich auch umkehren:

Wenn \hat{F} ein hermitescher Operator ist und ein $\hat{U}(\epsilon)$ gegeben ist durch

$$\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} + i\epsilon\hat{F} \quad (805)$$

dann können wir diese Gleichung mit ihrer adjungierten Version

$$\hat{U}^\dagger(\epsilon) = \hat{1} - i\epsilon\hat{F}^\dagger \quad (806)$$

multiplizieren und erhalten

$$\hat{U}(\epsilon)\hat{U}^\dagger(\epsilon) = \hat{U}^\dagger(\epsilon)\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} + i\epsilon(\hat{F} - \hat{F}^\dagger) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (807)$$

Der Term der Ordnung ϵ^2 entfällt, wenn ϵ infinitesimal ist. Da \hat{F} per Voraussetzung hermitesch ist, ist der zweite Term Null. Also bleibt lediglich übrig:

$$\hat{U}(\epsilon)\hat{U}^\dagger(\epsilon) = \hat{U}^\dagger(\epsilon)\hat{U}(\epsilon) = \hat{1} \quad (808)$$

was nur richtig sein kann, wenn $\hat{U}(\epsilon)$ unitär ist.

Appendix: Der infinitesimale Propagator ist exakt

Der infinitesimale Propagator überführt $\Psi(t)$ in $\Psi(t + dt)$:

$$\Psi(t + dt) = \hat{U}(t + dt, t)\Psi(t) \quad (809)$$

Einsetzen der Definition von $\hat{U}(t + dt, t)$

$$\hat{U}(t + dt, t) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \quad (810)$$

liefert:

$$\Psi(t + dt, t) = \Psi(t) - \frac{i}{\hbar} dt \hat{H} \Psi(t) \quad (811)$$

$$i\hbar \frac{\Psi(t + dt) - \Psi(t)}{dt} = \hat{H} \Psi(t) \quad (812)$$

Da dt eine infinitesimale Größe ist, steht links schlicht die Definition des Differentialquotienten, und wir erhalten:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \quad (813)$$

also nichts anderes als die zeitabhängige Schrödingergleichung. Im Limit eines infinitesimalen Zeitschritts dt ist der Propagator nach Gl. 810 also exakt.

Appendix: $\hat{U}(t + dt)$ und $\hat{U}(t, t_0)$ sind unitär

Der infinitesimale Propagator ist unitär, weil er gegeben ist durch

$$\hat{U}(t + dt, t) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \quad (814)$$

mit dem hermiteschen Operator \hat{H} .

Propagation über den finiten Zeitschritt $t_0 \rightarrow t_1$ erfolgt durch:

$$\Psi(t_1) = \hat{U}(t_1, t_0)\Psi(t_0) \quad (815)$$

Analog gilt für Propagation von t_1 zu t_2 :

$$\Psi(t_2) = \hat{U}(t_2, t_1)\Psi(t_1) \quad (816)$$

$\Psi(t_1)$ ist aber nach Gl. 815 gegeben; daher ergibt sich für die Propagation von t_0 nach t_2 :

$$\Psi(t_2) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0)\Psi(t_0) \quad (817)$$

Im Grenzfall kann man auf diese Weise eine Propagation über ein finites Zeitintervall durch ein Produkt aus „unendlich vielen“ infinitesimalen Propagatoren darstellen. Jeder einzelne dieser infinitesimalen Propagatoren ist aber unitär, also ist auch der (finite) Gesamt-Propagator unitär.

Appendix: Erhaltungsgrößen bei Zeitpropagation

Bei der Herleitung des Ehrenfest-Theorems wurde allgemein gezeigt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(t), \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (818)$$

Bestimmte Größen ändern ihren Wert bei Zeitpropagation nicht (*Erhaltungsgrößen, constants of the motion*). Eine solche Größe liegt nach Gl. 818 offenbar vor, sobald für den zugehörigen Operator gilt:

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0 \quad (819)$$

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad (820)$$

Rein formal gilt beides für den Einheitsoperator $\hat{1}$; daraus folgt Erhaltung der Norm, was zur obigen (nicht wirklich unabhängigen) Herleitung paßt, daß $\hat{U}(t + dt)$ und $\hat{U}(t, t_0)$ unitär sind.

Strenggenommen lautet die zweite Forderung $[\hat{A}(t), \hat{H}(t')] = 0$ mit beliebigen, i.A. verschiedenen Zeiten t und t' . Für den Fall $\hat{A} = \hat{H}$ gilt diese (verschärfte) Forderung nicht notwendigerweise. Bei *konservativen* Systemen ist jedoch \hat{H} nicht explizit zeitabhängig, und dann ist $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$ trivial erfüllt. In diesem Fall ist also die Energie auch eine Erhaltungsgröße.

An dieser Stelle müßte die Verbindung zwischen Invarianzen bezüglich gewissen (Symmetrie-)Operationen (Raumtranslation, -rotation, Zeittranslation usw.) und den daraus sich ergebenden Erhaltungsgrößen (Impuls, Drehimpuls, Energie, usw.) in der klassischen Mechanik und in der Quantenmechanik gezeigt werden. Dies wird jedoch in zahlreichen Physik-Lehrbüchern abgehandelt, siehe z.B. H. Goldstein: „Classical Mechanics“, Addison-Wesley, Reading, 1981, Kap. 9-5, 12-7; R. Shankar: „Principles of Quantum Mechanics“, Plenum, New York, 1980, Kap. 11.

Wichtiger für die Praxis der quantenmechanischen Wellenpaketdynamik ist, daß Propagationsalgorithmen offenbar Norm und Energie (und weitere Erhaltungsgrößen) mit hinreichender Genauigkeit erhalten sollten, wenn sie es nicht schon per Konstruktion tun.

Appendix Operatoralgebra: Ableitungen von Operatoren Teil 2

Marginal schwierigere Operatorausdrücke erfordern Vorsicht bei der Ableitung. Nach Gln. 777 und Gl. 782 ergibt sich z.B.:

$$\frac{d}{dt}(e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t}) = \hat{A}e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t} + e^{\hat{A}t}\hat{B}e^{\hat{B}t} \quad (821)$$

Dies können wir offenbar umformen zu

$$\frac{d}{dt}(e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t}) = e^{\hat{A}t}\hat{A}e^{\hat{B}t} + e^{\hat{A}t}\hat{B}e^{\hat{B}t} \quad (822)$$

$$= e^{\hat{A}t}\hat{A}e^{\hat{B}t} + e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t}\hat{B} \quad (823)$$

Unter Beachtung des oben Hergeleiteten (Gln. 752 und 756) ist jedoch i.A.

$$\frac{d}{dt}(e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t}) \neq (\hat{A} + \hat{B})e^{\hat{A}t}e^{\hat{B}t} \quad (824)$$

Dies wird nur zu einer Gleichheit, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ (oder bei Funktionen von Zahlen statt Operatoren). Hier ist also die Reihenfolge der Operatoren entscheidend wichtig.

Derartige Schwierigkeiten ergeben sich jedoch nicht nur beim Auftreten mehrerer Operatoren im Exponenten. Bereits bei einem einzigen Operator $\hat{A}(t)$ mit beliebiger Zeitabhängigkeit kann man (ebenfalls über eine Taylorreihen-Entwicklung) zeigen, daß i.A. gilt

$$\frac{d}{dt}e^{\hat{A}(t)} \neq \frac{d\hat{A}}{dt}e^{\hat{A}(t)} \quad (825)$$

es sei denn, daß

$$[\hat{A}(t), \frac{d\hat{A}}{dt}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt}e^{\hat{A}(t)} = \frac{d\hat{A}}{dt}e^{\hat{A}(t)} \quad (826)$$

Diese Voraussetzung muß bei allgemeiner Zeitabhängigkeit jedoch keineswegs gegeben sein.

Appendix: Propagator bei zeitabhängigem \hat{H}

Aus genau diesem Grund ist auch der Zeitpropagator bei allgemeiner Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators sehr kompliziert. Bei zeitunabhängigem \hat{H} haben wir als Propagator

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (827)$$

Der scheinbar aus einer analogen Herleitung (\hat{H} muß in Gl. 789 unter dem Integral bleiben) im allgemein-zeitabhängigen Fall konstruierbare Operator

$$\hat{V}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'} \quad (828)$$

ist jedoch *nicht* der Propagator für diesen Fall, da wie gezeigt i.A. gilt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{V}(t, t_0) \neq \hat{H}(t) \hat{V}(t, t_0) \quad (829)$$

Als Ausweg kann man die zeitabhängige Schrödingergleichung formal auch ohne die in Gl. 788 gezeigte Variablentrennung durchführen und erhält:

$$\Psi(t) = \Psi(t=0) + \frac{i}{\hbar} \int_{t=0}^t \hat{H}(t') \Psi(t') dt' \quad (830)$$

Dies ist offensichtlich keine direkte Lösung unseres Problems; es ist sogar eine Gleichung ganz anderen Typs, nämlich statt einer Differentialgleichung nun eine Integralgleichung zur Bestimmung von $\Psi(t)$ (die Lippmann-Schwinger-Gleichung). Dabei taucht das zu bestimmende $\Psi(t)$ aber nicht nur auf der linken, sondern auch auf der rechten Seite auf, dort sogar unter dem Integral. Die Schwierigkeit besteht also darin, daß zur Bestimmung von $\Psi(t)$ zu einer Zeit t eben dieses $\Psi(t)$ bereits bekannt sein muß (sogar zu allen Zeiten zwischen $t=0$ und t).

Eine generelle Strategie zur Lösung solcher Gleichungen besteht in der Durchführung einer *Iteration*: Solange die Integrations-Endzeit t sich nur unwesentlich von der Integrations-Startzeit $t=0$ unterscheidet, ist $\Psi(t=0)$ eine akzeptable Lösung für den gesamten Integrationsbereich. Also setzen wir zunächst $\Psi(t) = \Psi(t=0)$ auf der rechten Seite der Gleichung ein. Dadurch ergibt sich aber eine (neue) Lösung $\Psi(t)$ auf der linken Seite. Diese kann nun wiederum rechts eingesetzt werden, wodurch dort allerdings ein Doppelintegral entsteht, usw.

Eine genaue Durchführung dieser Strategie⁴⁵ liefert nach unendlich vielen Schritten

$$\Psi(t) = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int \cdots \int_{t=0}^t \hat{T} \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n) dt_1 \cdots dt_n \right\} \Psi(t=0) \quad (831)$$

Dabei sind die Variablen t_i die Integrationsvariablen der einzelnen Integrale. Ein „magischer“ Zeitordnungsoperator \hat{T} sorgt dafür, daß das dahinterstehende Operatorprodukt in Reihenfolge abnehmender Zeiten von links nach rechts chronologisch geordnet wird (dieser Operator \hat{T} ist letztlich nur ein Trick, um die Notation der Integralgrenzen erheblich zu vereinfachen).

Dieses Resultat ist offenbar formal identisch zur Taylorreihe einer Exponentialfunktion, sodaß man auch schreiben kann (nur oberflächlich ähnlich zu Gl. 828, der unscheinbare Zeitordnungsoperator \hat{T} ist elementar wichtig!):

$$\Psi(t) = \hat{T} \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right] \right\} \Psi(t=0) \quad (832)$$

⁴⁵ 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

Vom nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelement zum adiabatisch-diabatischen Mischungswinkel

In der 2-Zustandsnäherung sei der Zusammenhang zwischen den adiabatischen und diabatischen Zuständen gegeben durch:

$$\Psi_1^{ad} = \cos \alpha(R) \Psi_1^d - \sin \alpha(R) \Psi_2^d \quad (833)$$

$$\Psi_2^{ad} = \sin \alpha(R) \Psi_1^d + \cos \alpha(R) \Psi_2^d \quad (834)$$

Damit können wir das nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelement schreiben als:

$$\langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle = \langle \Psi_1^d \cos \alpha - \Psi_2^d \sin \alpha | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_1^d \sin \alpha + \Psi_2^d \cos \alpha \rangle \quad (835)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_1^d \cos \alpha | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_1^d \sin \alpha \rangle - \langle \Psi_2^d \sin \alpha | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_1^d \sin \alpha \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_1^d \cos \alpha | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^d \cos \alpha \rangle - \langle \Psi_2^d \sin \alpha | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^d \cos \alpha \rangle \end{aligned} \quad (836)$$

Unter Beachtung von Produktregel und Kettenregel (der Mischungswinkel $\alpha(R)$ ist ortsabhängig!) und bei Verwendung der Forderung $\partial \Psi_i^d / \partial R = 0$ ergibt sich u.a.:

$$\frac{\partial}{\partial R} \Psi_1^d \sin \alpha = \sin \alpha \frac{\partial}{\partial R} \Psi_1^d + \Psi_1^d \frac{\partial}{\partial R} \sin \alpha = 0 + \Psi_1^d \frac{\partial \alpha}{\partial R} \cos \alpha \quad (837)$$

Analoges Vorgehen auch für die anderen Terme liefert:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle &= \langle \Psi_1^d \cos \alpha | \Psi_1^d \cos \alpha \rangle \frac{\partial \alpha}{\partial R} - \langle \Psi_2^d \sin \alpha | \Psi_1^d \cos \alpha \rangle \frac{\partial \alpha}{\partial R} \\ &\quad - \langle \Psi_1^d \cos \alpha | \Psi_2^d \sin \alpha \rangle \frac{\partial \alpha}{\partial R} + \langle \Psi_2^d \sin \alpha | \Psi_2^d \sin \alpha \rangle \frac{\partial \alpha}{\partial R} \end{aligned} \quad (838)$$

Wenn die diabatischen Wellenfunktionen orthonormal sind, ergibt sich daraus schließlich:

$$\langle \Psi_1^{ad} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_2^{ad} \rangle = \frac{\partial \alpha}{\partial R} (\langle \Psi_1^d | \Psi_1^d \rangle \cos^2 \alpha - \langle \Psi_2^d | \Psi_1^d \rangle \sin \alpha \cos \alpha - \langle \Psi_1^d | \Psi_2^d \rangle \sin \alpha \cos \alpha - \langle \Psi_2^d | \Psi_2^d \rangle \sin^2 \alpha) \quad (839)$$

$$= \frac{\partial \alpha}{\partial R} \quad (840)$$

Dies ist der gesuchte Zusammenhang zwischen dem nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelement und dem Mischungswinkel α , der die unitäre Transformation von der adiabatischen in die diabatische Darstellung (und umgekehrt) bestimmt.

Appendix: Propagation auf mehreren Potentialflächen

Die Gesamtwellenfunktion Ψ sei durch eine Entwicklung in elektronische Wellenfunktionen $\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ gegeben (hier im Beispiel $i = 1, 2$), wobei die Entwicklungskoeffizienten die Kernwellenfunktionen $\chi_i(\mathbf{R}, t)$ sind; also:

$$\Psi = \phi_1\chi_1 + \phi_2\chi_2 \quad (841)$$

Einsetzen in die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi \quad (842)$$

liefert:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\phi_1\chi_1 + \phi_2\chi_2) = \hat{H}(\phi_1\chi_1 + \phi_2\chi_2) \quad (843)$$

Zeitabhängig sind lediglich die Kernwellenfunktionen, nicht die elektronischen Wellenfunktionen; dies ergibt:

$$i\hbar \phi_1 \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 + i\hbar \phi_2 \frac{\partial}{\partial t} \chi_2 = \hat{T}_N(\phi_1\chi_1 + \phi_2\chi_2) + \hat{H}_{el}(\phi_1\chi_1 + \phi_2\chi_2) \quad (844)$$

Multiplikation von links mit $\langle \phi_1 |$ liefert unter Beachtung von $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 = \langle \phi_1 | \hat{T}_N | \phi_1 \rangle \chi_1 + \langle \phi_1 | \hat{T}_N | \phi_2 \rangle \chi_2 + \langle \phi_1 | \hat{H}_{el} | \phi_1 \rangle \chi_1 + \langle \phi_1 | \hat{H}_{el} | \phi_2 \rangle \chi_2 \quad (845)$$

Adiabatische Darstellung:

Hier sind die elektronischen Wellenfunktionen ϕ_i Eigenfunktionen von \hat{H}_{el} , mit Eigenwerten $E_i(\mathbf{R})$. Gleichzeitig hängen die Funktionen ϕ_i jedoch noch (parametrisch) von \mathbf{R} ab, und daher sind Matrixelemente von \hat{T}_N mit diesen Funktionen nicht Null. Unter Beachtung der Produktregel $\nabla^2 fg = f\nabla^2 g + 2\nabla f \cdot \nabla g + g\nabla^2 f$ erhalten wir vielmehr (vgl. Herleitung der Born-Oppenheimer-Separation!):

$$\langle \phi_1 | \hat{T}_N | \phi_1 \rangle \chi_1 = \hat{T}_N \chi_1 + (2\hat{T}'_{11} + \hat{T}''_{11}) \chi_1 \quad (846)$$

Aufgrund der Orthonormalität der Funktionen ϕ_i ist \hat{T}'_{mm} für alle m jedoch Null (Appendix-Appendix). Analog liefert der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. 845 zwei nicht-adiabatische Kopplungsterme \hat{T}'_{12} und \hat{T}''_{12} :

$$\langle \phi_1 | \hat{T}_N | \phi_2 \rangle \chi_2 = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \hat{T}_N \chi_2 + (2\hat{T}'_{12} + \hat{T}''_{12}) \chi_2 = 0 + (2\hat{T}'_{12} + \hat{T}''_{12}) \chi_2 \quad (847)$$

Damit erhalten wir letztlich folgende Propagationsgleichung für χ_1 :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1 = \hat{T}_N \chi_1 + \hat{T}''_{11} \chi_1 + (2\hat{T}'_{12} + \hat{T}''_{12}) \chi_2 + E_1(\mathbf{R}) \chi_1 \quad (848)$$

Multiplikation von Gl. 844 mit $\langle \phi_2 |$ ergibt eine analoge Propagationsgleichung für χ_2 . Beide Gleichungen sind über die Terme der kinetischen Energie gekoppelt, aber unabhängig voneinander (diagonal) in der potentiellen Energie.

Diabatische Darstellung:

Hier wurde (ggf. nur näherungsweise) dafür gesorgt, daß $\hat{T}_N\phi_i = 0$ gilt; daher überlebt nur der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 846 und es entstehen auch keine weiteren nicht-adiabatischen Kopplungsterme \hat{T}'_{mn} oder \hat{T}''_{mn} , da alle Terme in Gl. 847 Null werden. Gleichzeitig sind die elektronischen Funktionen ϕ_i nicht mehr Eigenfunktionen von \hat{H}_{el} ; die Matrixelemente $\langle\phi_i|\hat{H}_{el}|\phi_j\rangle$ sind also nicht mehr Elemente einer Diagonalmatrix (mit den Eigenwerten auf der Diagonalen), sondern sind die diabatischen Potentiale und Kopplungen $V_{ij}^d(\mathbf{R})$.

Daher erhalten wir als Propagationsgleichung für χ_1 :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\chi_1 = \hat{T}_N\chi_1 + V_{11}^d\chi_1 + V_{12}^d\chi_2 \quad (849)$$

Multiplikation von Gl. 844 mit $\langle\phi_2|$ ergibt eine analoge Propagationsgleichung für χ_2 . Beide Gleichungen sind über die potentielle Energie gekoppelt, während sie in den Termen der kinetischen Energie unabhängig (diagonal) sind.

Appendix-Appendix:

Die Orthonormalitätsbeziehung der elektronischen Wellenfunktionen lautet:

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (850)$$

Ableitung dieser Beziehung nach einer Kernkoordinate R liefert:

$$\frac{\partial}{\partial R}\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \langle\frac{\partial\phi_i}{\partial R}|\phi_j\rangle + \langle\phi_i|\frac{\partial\phi_j}{\partial R}\rangle = 0 \quad (851)$$

Also muß gelten:

$$\langle\frac{\partial\phi_i}{\partial R}|\phi_j\rangle = -\langle\phi_i|\frac{\partial\phi_j}{\partial R}\rangle \quad (852)$$

Dies gilt genauso nicht nur für eine einfache Ableitung nach einer Kernkoordinate, sondern auch für den Nabla-Operator ∇ und damit auch für die nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelemente \hat{T}'_{ij} , die im wesentlichen Matrixelemente des Nabla-Operators sind (nicht jedoch für die \hat{T}''_{ij} , die Matrixelemente des Laplace-Operators $\Delta = \nabla^2$ sind):

$$\hat{T}'_{ij} = -\hat{T}'_{ji} \quad (853)$$

Für den Fall $i = j$ muß daher gelten:

$$\hat{T}'_{ii} = 0 \quad (854)$$

Appendix: Adiabatisches Theorem

Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet allgemein

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H(t) \Psi(t) \quad (855)$$

mit den Zuständen a, b, \dots und dementsprechend

$$H(t) = \begin{pmatrix} E_a & V_{ab}(t) & \cdots \\ V_{ba}(t) & E_b & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (856)$$

An jedem einzelnen Zeitpunkt t kann die Hamiltonmatrix H diagonalisiert werden:

$$U^{-1}(t)H(t)U(t) = D(t) \quad \text{bzw.} \quad U^{-1}\Psi = \Psi' \quad (857)$$

Damit wird aus Gl. 855

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (U(t)\Psi'(t)) = i\hbar \left(U(t) \frac{\partial \Psi'(t)}{\partial t} + \frac{\partial U(t)}{\partial t} \Psi'(t) \right) = H(t)U(t)\Psi'(t) \quad (858)$$

oder nach Multiplikation mit U^{-1} von links und leichter Umformung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi'(t) = D(t)\Psi'(t) - i\hbar U^{-1}(t) \frac{\partial U(t)}{\partial t} \Psi'(t) \quad (859)$$

Wenn $H(t)$ langsam veränderlich ist, ist es auch $U(t)$ und $U^{-1}(t)$. Dann kann der zweite Summand auf der rechten Seite von Gl. 859 vernachlässigt werden. Die verbleibenden Terme enthalten keinerlei Zustandskopplungen mehr, also muß eine anfängliche Eigenfunktion auch im weiteren Zeitverlauf Eigenfunktion bleiben. Im Bild der Born-Oppenheimer-Separation zwischen Elektronen und Atomkernen beschreiben diese Terme eine (langsame!) Zeitevolution auf den ungekoppelten, adiabatischen Flächen.

MOLECULAR PHYSICS, 1997, VOL. 92, No. 2, 317–330

The derivation of vibration–rotation kinetic energy operators in internal coordinates. II

By SUSAN M. COLWELL and NICHOLAS C. HANDY

Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge CB2 1EW, UK

(Received 3 March 1997; revised version accepted 2 May 1997)

A new method of deriving vibration–rotation kinetic energy operators in internal coordinates is applied to tetratomic molecules. This method dispenses with the use of Euler angles, and is a great simplification of the previously used approach.

1. Introduction

The vibrational secular equation method is increasingly used to determine the ro–vibrational energy levels of three- and four-atom molecules. In this approach the equations have the form

$$\sum_s \langle \Psi_r | \hat{T} + \hat{V} - W | \Psi_s \rangle Y_s = 0, \quad (1)$$

where \hat{T} and \hat{V} are the kinetic and potential energy operators appropriate for the molecule. It is usual to use internal coordinates \mathbf{t} (t_i , $i = 1, 2, \dots, 3N - 6$), and the Euler angles α , β and γ which describe the rotation of the molecule. Therefore $\Psi_r \equiv \Psi_r(\mathbf{t}, \alpha, \beta, \gamma)$. The kinetic energy operator \hat{T} will be dependent on \mathbf{t} and the angular momentum operators $\hat{\mathbf{J}}$. The potential energy operator will be a function of the internal coordinates only, i.e. $\hat{V} \equiv \hat{V}(\mathbf{t})$, which will have some prescribed analytic form. In this paper we address again the derivation of \hat{T} , taking advantage of a significant development due to Lukka [1] since our original contribution [2] hereinafter called paper I. We refer the reader to the references in I which discuss earlier approaches to this problem. Since then there have been new contributions to the problem of finding the full vibration–rotation kinetic energy operator, in particular Chapuisat and co-workers [3, 4] who proceed by finding expressions for effective inverse moment of inertia matrices. The purpose of this paper is to give an approach for the derivation of the kinetic energy operator which is certainly more elegant and straightforward than our previous approach.

2. Kinetic energy operators

Consider a molecule as a system of N nuclei with masses m_i and Cartesian coordinates $x_{i\alpha}$, $i = 1 \dots n$, $\alpha = x, y, z$ in a laboratory fixed frame. Then the kinetic energy operator \hat{T} is:

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \sum_{\alpha} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_{i\alpha}^2}. \quad (2)$$

In practice one needs to use internal coordinates

$$q_k, \quad k = 1 \dots 3N - 6,$$

which are most appropriately bond lengths, bond angles, etc. if molecular vibrations are of interest. Molecule fixed axes can be defined in terms of the laboratory fixed coordinates of the particles giving

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1(\{x_{i\alpha}\}), \\ \mathbf{l}_2(\{x_{i\alpha}\}), \\ \mathbf{l}_3(\{x_{i\alpha}\}), \end{aligned}$$

the unit vectors along the molecule fixed axes. These molecule fixed axes can be described in terms of the laboratory fixed axes via the Euler angles, α , β , γ :

$$x_i = \mathbf{R} + \mathbf{S}(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{x}_i, \quad (3)$$

where \mathbf{R} is the origin of the molecule fixed frame in laboratory fixed coordinates, \tilde{x}_i are the coordinates of the particles in the molecule fixed frame, and \mathbf{S} is a rotation matrix. Hence the columns of the matrix \mathbf{S} are \mathbf{l}_1 , \mathbf{l}_2 , \mathbf{l}_3 . Now use coordinates $\{t_j; j = 1, 3N - 3\}$, where

$$t_j = q_j \quad j = 1, \dots, 3N - 6;$$

and

$$t_{3N-5} = \alpha,$$

$$t_{3N-4} = \beta,$$

$$t_{3N-3} = \gamma,$$

i.e. the internal coordinates and three rotational coordinates, taken to be the Euler angles. (The overall translational motion is of no interest here and so only $3N - 3$ coordinates are required.) Then equation (2) becomes (by elementary application of the chain rule):

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j \neq k}^{3N-3} \sum_{\alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial t_j}{\partial x_{i\alpha}} \frac{\partial t_k}{\partial x_{i\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial t_j \partial t_k} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j \neq k}^{3N-3} \sum_{\alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 t_j}{\partial x_{i\alpha}^2} \frac{\partial}{\partial t_j} \quad (4)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2} \left[\sum_{j \neq k}^{3N-3} g^{jk} \frac{\partial^2}{\partial t_j \partial t_k} + \sum_{\alpha}^{3N-3} h^{\alpha} \frac{\partial}{\partial t_j} \right], \quad (5)$$

where

$$g^{jk} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial t_j}{\partial x_{i\alpha}} \frac{\partial t_k}{\partial x_{i\alpha}} = \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_i} \nabla_{i t_j} \cdot \nabla_{i t_k}, \quad (6)$$

and

$$h^{\alpha} = \sum_{j \neq k}^N \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 t_j}{\partial x_{i\alpha}^2} = \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_i} \nabla_{i t_j}^2. \quad (7)$$

Once the g^{jk} and h^{α} have been found, the kinetic energy operator is determined. The matrix g^{jk} is the familiar Watson G matrix [5]. It is essentially determined from the scalar product of the gradient vectors of the internal coordinates with respect to the laboratory fixed coordinates. It is available for all the usual internal coordinates in a standard reference by Decius [6]. h^{α} is found from the Laplacian of the internal coordinates.

In the $J = 0$ case the rotational coordinates can just be ignored and the procedure is simple. For the triatomic case it is straightforward to derive the operator, whether valence, Radau or scattering coordinates are used. There are many applications in the literature using each of these. For the tetratomic case it is tedious, but straightforward, to determine the operator for the linearly connected (for example, H_2O_2) or centrally connected (for example, CH_2O) molecules [2].

The conventional approach to the $J \neq 0$ case as used by Sutcliffe [8, 9] and others is not so easy. One needs

$$\alpha(\{x_{j\alpha}\}), \beta(\{x_{j\alpha}\}), \gamma(\{x_{j\alpha}\}),$$

i.e. expressions for the Euler angles in the laboratory fixed frame, and also

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}, \frac{\partial}{\partial \beta}, \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta}$$

in terms of

$$\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z,$$

i.e. the angular momentum defined with respect to the molecule fixed axes. Classically one has:

$$\hat{J}_x = \frac{\partial T}{\partial \omega_x} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}} \frac{\partial \dot{\alpha}}{\partial \omega_x} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\beta}} \frac{\partial \dot{\beta}}{\partial \omega_x} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\gamma}} \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial \omega_x} \quad (8)$$

where ω_x is the component of the angular velocity of the molecule along the molecule fixed x axis. Then one defines the conjugate momenta

$$P_{\beta} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\beta}}$$

etc., and makes the correspondence

$$P_{\beta} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta},$$

etc. One obtains the relations:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \operatorname{cosec}(\beta) \cos(\gamma) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) - \sin(\gamma) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \\ &\quad - \cot(\beta) \cos(\gamma) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} \right), \\ \hat{J}_y &= -\sec(\beta) \sin(\gamma) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) - \cos(\gamma) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \\ &\quad + \cot(\beta) \sin(\gamma) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} \right), \\ \hat{J}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma}, \end{aligned} \quad (9)$$

and with use of the commutation relations

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hbar \hat{J}_z$$

(note the minus sign) these can be inverted to give an explicit kinetic energy operator. This is an extremely tedious procedure, and one must be extremely careful about the definition of the coordinate system, as the transformation matrix will become singular at certain molecular configurations.

The new approach gets round all this. The final operator must be rotationally invariant, and hence the Euler angles do not appear in the final expression. This prompted Lukka [1] to observe that it is not necessary to use coordinates that describe the orientation of the molecule fixed frame with respect to the laboratory fixed frame explicitly; it is only the change in that orientation that matters. Therefore he suggested using infinitesimal rotations as the rotational coordinates, and the correspondence:

$$\hat{J}_x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial \varepsilon_x}$$

etc. Here \hat{J} is the angular momentum operator around the three selected molecule fixed axes, and $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ are azimuthal angles of rotation about these three axes. The gradient vectors and Laplacians of these three angles are all that occur in the kinetic energy operator. Lukka

Vibration-rotation kinetic energy operators. II

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \phi} iJ_x: \mathcal{G}^{67} &= \cos(\phi/2) \left[\frac{1}{\mu_3 r_3^2} (-\cot(\theta_1) + \cot(\theta_2)) + \frac{\operatorname{cosec}(\theta_1)}{m_4 r_1 r_3} - \frac{\operatorname{cosec}(\theta_2)}{m_4 r_2 r_3} \right], \\ \frac{\partial}{\partial \phi} iJ_y: \mathcal{G}^{68} &= \sin(\phi/2) \left[\frac{1}{\mu_3 r_3^2} (\cot(\theta_1) + \cot(\theta_2)) - \frac{\operatorname{cosec}(\theta_1)}{m_4 r_1 r_3} - \frac{\operatorname{cosec}(\theta_2)}{m_4 r_2 r_3} \right], \\ \frac{\partial}{\partial \phi} iJ_z: \mathcal{G}^{69} &= -\operatorname{cosec}^2(\theta_1) \left[\frac{1}{2\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{2\mu_3 r_3^2} \right] + \operatorname{cosec}^2(\theta_2) \left[\frac{1}{2\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{2\mu_3 r_3^2} \right], \\ &+ \frac{1}{m_4 r_1 r_3} \cot(\theta_1) \operatorname{cosec}(\theta_1) - \frac{1}{m_4 r_2 r_3} \cot(\theta_2) \operatorname{cosec}(\theta_2).\end{aligned}$$

Vibration-vibration terms

These are the \mathcal{G}^j . The contribution to the Hamiltonian is twice this term for $i \neq j$.

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2}: \mathcal{G}^1 &= \frac{1}{\mu_1}, \\ \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_1}: \mathcal{G}^{21} &= \frac{1}{m_4} [\cos(\theta_1) \cos(\theta_2) + \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \cos(\phi)], \\ \frac{\partial^2}{\partial r_2^2}: \mathcal{G}^{22} &= \frac{1}{\mu_2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial r_3 \partial r_1}: \mathcal{G}^{31} &= \frac{1}{m_4} \cos(\theta_1), \\ \frac{\partial^2}{\partial r_3 \partial r_2}: \mathcal{G}^{32} &= \frac{1}{m_4} \cos(\theta_2), \\ \frac{\partial^2}{\partial r_3^2}: \mathcal{G}^{33} &= \frac{1}{\mu_3}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial r_1}: \mathcal{G}^{41} &= -\frac{1}{m_4 r_3} \sin(\theta_1), \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial r_2}: \mathcal{G}^{42} &= -\frac{1}{m_4 r_3} \sin(\theta_2) \cos(\phi) + \frac{1}{m_4 r_1} [\cos(\theta_1) \sin(\theta_2) \cos(\phi) - \sin(\theta_1) \cos(\theta_2)], \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial r_3}: \mathcal{G}^{43} &= -\frac{1}{m_4 r_1} \sin(\theta_1), \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_1^2}: \mathcal{G}^{44} &= \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} - \frac{2 \cos(\theta_1)}{m_4 r_1 r_3}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_2 \partial r_1}: \mathcal{G}^{51} &= -\frac{1}{m_4 r_3} \sin(\theta_1) \cos(\phi) + \frac{1}{m_4 r_2} [\cos(\theta_2) \sin(\theta_1) \cos(\phi) - \sin(\theta_2) \cos(\theta_1)], \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_2 \partial r_2}: \mathcal{G}^{52} &= -\frac{1}{m_4 r_3} \sin(\theta_2), \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_2 \partial r_3}: \mathcal{G}^{53} &= -\frac{1}{m_4 r_2} \sin(\theta_2), \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_2 \partial \theta_1}: \mathcal{G}^{54} &= \cos(\phi) \left[\frac{1}{\mu_3 r_3^2} - \frac{\cos(\theta_1)}{m_4 r_1 r_3} - \frac{\cos(\theta_2)}{m_4 r_2 r_3} \right] + \frac{1}{m_4 r_1 r_2} [\cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \cos(\phi) + \sin(\theta_1) \sin(\theta_2)], \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2}: \mathcal{G}^{55} &= \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} - \frac{2 \cos(\theta_2)}{m_4 r_2 r_3},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r_1}: \mathcal{G}^1 &= \sin(\phi)\sin(\theta_1)\left[-\frac{1}{m_4r_2}\operatorname{cosec}(\theta_2)+\frac{1}{m_4r_3}\cot(\theta_2)\right], \\ \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r_2}: \mathcal{G}^2 &= \sin(\phi)\sin(\theta_2)\left[-\frac{1}{m_4r_1}\operatorname{cosec}(\theta_1)+\frac{1}{m_4r_3}\cot(\theta_1)\right], \\ \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r_3}: \mathcal{G}^3 &= 0, \\ \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta_1}: \mathcal{G}^4 &= \sin(\phi)\left[-\frac{\cot(\theta_2)}{\mu_3r_3^2}+\frac{\operatorname{cosec}(\theta_2)}{m_4r_2r_3}-\frac{\cos(\theta_1)\operatorname{cosec}(\theta_2)}{m_4r_1r_2}+\frac{\cot(\theta_2)\cos(\theta_1)}{m_4r_1r_3}\right], \\ \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta_2}: \mathcal{G}^5 &= \sin(\phi)\left[-\frac{\cot(\theta_1)}{\mu_3r_3^2}+\frac{\operatorname{cosec}(\theta_1)}{m_4r_1r_3}-\frac{\cos(\theta_2)\operatorname{cosec}(\theta_1)}{m_4r_1r_2}+\frac{\cot(\theta_1)\cos(\theta_2)}{m_4r_2r_3}\right], \\ \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}: \mathcal{G}^6 &= \frac{1}{\mu_1r_1^2}\operatorname{cosec}^2(\theta_1)+\frac{1}{\mu_2r_2^2}\operatorname{cosec}^2(\theta_2)+\frac{1}{\mu_3r_3^2}[\cot^2(\theta_1)+\cot^2(\theta_2)-2\cot(\theta_1)\cot(\theta_2)\cos(\phi)] \\ &\quad + 2\cos(\phi)\left[-\frac{\operatorname{cosec}(\theta_1)\operatorname{cosec}(\theta_2)}{m_4r_1r_2}+\frac{\operatorname{cosec}(\theta_1)\cot(\theta_2)}{m_4r_1r_3}+\frac{\cot(\theta_1)\operatorname{cosec}(\theta_2)}{m_4r_2r_3}\right] \\ &\quad - \frac{2\operatorname{cosec}(\theta_1)\cot(\theta_1)}{m_4r_1r_3}-\frac{2\operatorname{cosec}(\theta_2)\cot(\theta_2)}{m_4r_2r_3}, \\ \frac{\partial}{\partial r_1}: \tilde{h}^1 &= -\frac{2}{m_4r_2}[\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)+\sin(\theta_1)\sin(\theta_2)\cos(\phi)]-\frac{2}{m_4r_3}\cos(\theta_1), \\ \frac{\partial}{\partial r_2}: \tilde{h}^2 &= -\frac{2}{m_4r_1}[\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)+\sin(\theta_1)\sin(\theta_2)\cos(\phi)]-\frac{2}{m_4r_3}\cos(\theta_2), \\ \frac{\partial}{\partial r_3}: \tilde{h}^3 &= -\frac{2}{m_4r_1}\cos(\theta_1)-\frac{2}{m_4r_2}\cos(\theta_2), \\ \frac{\partial}{\partial\theta_1}: \tilde{h}^4 &= \cot(\theta_1)\left[\frac{1}{\mu_1r_1^2}+\frac{1}{\mu_3r_3^2}\right]+\frac{2}{m_4r_1r_3}[2\sin(\theta_1)-\operatorname{cosec}(\theta_1)] \\ &\quad + \frac{2\cos(\phi)\sin(\theta_2)}{m_4r_2r_3}+\frac{2\sin(\theta_1)\cos(\theta_2)}{m_4r_1r_2}-\frac{2\cos(\phi)\cos(\theta_1)\sin(\theta_2)}{m_4r_1r_2}, \\ \frac{\partial}{\partial\theta_2}: \tilde{h}^5 &= \cot(\theta_2)\left[\frac{1}{\mu_2r_2^2}+\frac{1}{\mu_3r_3^2}\right]+\frac{2}{m_4r_2r_3}[2\sin(\theta_2)-\operatorname{cosec}(\theta_2)] \\ &\quad + \frac{2\cos(\phi)\sin(\theta_1)}{m_4r_1r_3}+\frac{2\sin(\theta_2)\cos(\theta_1)}{m_4r_1r_2}-\frac{2\cos(\phi)\cos(\theta_2)\sin(\theta_1)}{m_4r_1r_2}, \\ \frac{\partial}{\partial\phi}: \tilde{h}^6 &= \frac{2\sin(\phi)}{m_4}\left[\frac{\sin(\theta_1)\operatorname{cosec}(\theta_2)}{r_1r_2}-\frac{\sin(\theta_1)\cot(\theta_2)}{r_1r_3}+\frac{\sin(\theta_2)\operatorname{cosec}(\theta_1)}{r_1r_2}-\frac{\sin(\theta_2)\cot(\theta_1)}{r_2r_3}\right]. \end{aligned}$$

Appendix 4

The kinetic energy operator for acetylene

Rotation-rotation terms

$$\begin{aligned} -J_x^2: \mathcal{G}^7 &= \frac{1}{\mu_3r_3^2}, \\ -[J_x, J_y]^+: \mathcal{G}^8 &= 0, \\ -[J_x, J_z]^+: \mathcal{G}^9 &= \cos(\phi/2)\left[\frac{1}{2\mu_3r_3^2}(\cot(\theta_1)-\cot(\theta_2))+\frac{1}{2m_3r_2r_3}\operatorname{cosec}(\theta_2)-\frac{1}{2m_4r_1r_3}\operatorname{cosec}(\theta_1)\right], \end{aligned}$$

Appendix: 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:

$$\sigma = \pi b_{max}^2 \quad (860)$$

$k(E)$ bzw. $k(T)$ ergeben sich dann im wesentlichen (abgesehen von Normierungsfaktoren) zu (siehe Stoßtheorie harter Kugeln; v_{rel} : Relativgeschwindigkeit Target–Projektil):

$$k(E) \propto v_{rel} \sigma(E_{rel}) \quad (861)$$

$$k(T) = \langle v_{rel} \sigma(E_{rel}) \rangle_T \quad (862)$$

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:

$$\sigma(E_{rel}) = \pi b_{max}^2 \langle P_r(E_{rel}) \rangle \quad (863)$$

mit Mittelung $\langle \rangle$ über alle möglichen Anfangsbedingungen mit Relativenergie E_{rel} und Stoßparametern $b < b_{max}$ (siehe \langle Appendix-Appendix \rangle Boltzmann-Mittelung)

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich dann zu:

$$k(T) \propto \int_{E_{rel}=0}^{\infty} \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\tau=\tau_0}^{\tau_{max}} P_r(E_{rel}) E_{rel} e^{-E_{rel}/kT} dE_{rel} b db d\tau \quad (864)$$

abgesehen von Normierungsfaktoren, und mit ausgeschriebener Mittelung über alle internen Koordinaten τ .

Das hochdimensionale Integral über τ in Gl. 864 kann durch Monte-Carlo-Integration numerisch näherungsweise berechnet werden. Dazu wählt man N

Zufallspunkte \vec{x}_i im Integrationsgebiet. Dann gilt für beliebige Funktionen $f(\vec{x})$:

$$I = \int \cdots \int f(\vec{x}) d\vec{x} \approx \epsilon(I) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\vec{x}_i) \quad (865)$$

Für Boolesche Funktionen (mit Funktionswerten von 0 oder 1) gilt offenbar:

$$\epsilon(I) = \frac{N_r}{N} \quad (866)$$

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. 864 nach dem MC-Verfahren berechnet, reduziert sich die Integration auf die Bestimmung des Verhältnisses

$$\frac{N_r}{N} = \frac{\text{Anzahl reaktive Trajektorien}}{\text{Anzahl aller Trajektorien}} \quad (867)$$

durch MD-Propagation von Trajektorien. Dieses Verhältnis geht dann als wesentliche Größe in alle folgenden Gleichungen ein, wie z.B.:

$$\sigma = \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N} \quad (868)$$

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.

Appendix-Appendix: 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:

$$P(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = A e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} \quad (869)$$

(dabei ist H die klassische Hamiltonfunktion, die die Gesamtenergie des Systems angibt, außerdem wird die gebräuchliche Abkürzung $\beta = 1/k_B T$ verwendet.)

Da das System irgendwo im gesamten Phasenraumgebiet R sein muß, gilt

$$1 = A \int_R e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} \quad (870)$$

und der Normierungsfaktor A ergibt sich zu

$$1/A = \int_R e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} = Z_R \quad (871)$$

und ist damit das klassisch-mechanische Analogon zur Zustandssumme.

Der Boltzmann-gewichtete Mittelwert einer Funktion $f(\vec{q}, \vec{p})$ ist damit gegeben durch:

$$\langle f \rangle = Z^{-1} \int f(\vec{q}, \vec{p}) e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} d\vec{q} d\vec{p} \quad (872)$$

Appendix: 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):

$$z = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (873)$$

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:

$$H = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (874)$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Z \quad (875)$$

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

$$\epsilon = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{el} \quad (876)$$

Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs faktorisiert dadurch die Zustandssumme:

$$z = z_{trans} z_{rot} z_{vib} z_{el} \quad (877)$$

Zustandssumme der Translation:

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

$$\epsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (878)$$

Gegenüber $k_B T$ liegen diese Zustände so dicht, daß man die Summe in Gl. 873 durch ein Integral ersetzen kann. Dieses kann man analytisch auswerten und erhält so für die 1D-Translation:

$$z_{trans} = \frac{a}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (879)$$

Zustandssumme der Rotation:

Die Rotationsniveaus eines zweiatomigen starren Rotators sind

$$\epsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (880)$$

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

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2Ik_B T}\right) \quad (881)$$

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:

$$z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (882)$$

(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:

$$z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (883)$$

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

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (884)$$

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. 873 trotzdem analytisch ausgeführt werden, da sie hier einer

geometrischen Reihe entspricht:

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/k_B T} \quad (885)$$

$$= e^{-h\nu/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T} \quad (886)$$

$$= e^{-h\nu/2k_B T} \left(1 + e^{-h\nu/k_B T} + e^{-2h\nu/k_B T} + e^{-3h\nu/k_B T} + \dots \right) \quad (887)$$

$$= \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (888)$$

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

$$z_{vib,tot} = \prod_{i=1}^{3N-(5)6(7)} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \quad (889)$$

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. 873 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. 874 und 875 die Beiträge der verschiedenen Anre-

gungsarten zur Enthalpie und Entropie, hier für 1 Mol:

$$H_{trans} = \frac{5}{2}RT \quad (890)$$

$$S_{trans} = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (891)$$

$$H_{rot} = \frac{3}{2}RT \quad (892)$$

$$S_{rot} = \frac{1}{2}R \left\{ 3 + \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \right] \right\} \quad (893)$$

$$H_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-(5)6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{2k_B} + \frac{h\nu_i}{k_B} \frac{1}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1} \right) \quad (894)$$

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^{3N-(5)6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{1}{1 - e^{h\nu_i/k_B T}} - \ln(1 - e^{h\nu_i/k_B T}) \right) \quad (895)$$

$$H_{el}^{reactant} = 0 \quad (896)$$

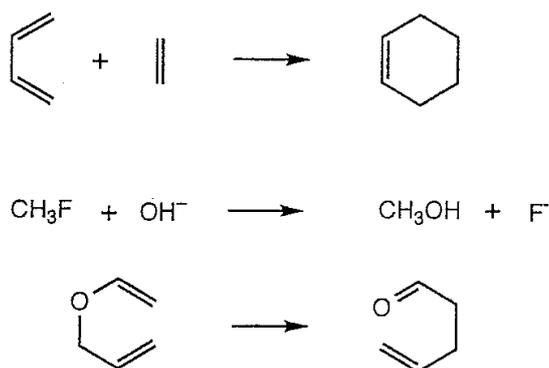
$$H_{el}^{TS} = \Delta E^\ddagger \quad (897)$$

$$S_{el}^{reactant} = S_{el}^{TS} = R \ln g \quad (898)$$

Für lineare Moleküle sind die Rotationsbeiträge etwas unterschiedlich:

$$H_{rot}^{linear} = RT \quad (899)$$

$$S_{rot}^{linear} = R \left[1 + \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right] \quad (900)$$

**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			

Appendix: 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:

$$r = \frac{1}{2} \frac{[M^\ddagger]}{t} \quad (901)$$

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

$$r = \frac{K}{2t} [A][B] \quad (902)$$

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

$$r = k[A][B] \quad (903)$$

Also ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k im Vergleich der Gln. 902 und 903 gegeben durch:

$$k = \frac{K}{2t} \quad (904)$$

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):

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty \exp(-m^\ddagger v^2/2k_B T) v \, dv}{\int_0^\infty \exp(-m^\ddagger v^2/2k_B T) \, dv} \quad (905)$$

Die Integrale lassen sich analytisch auswerten, mit dem Resultat:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m^\ddagger}} \quad (906)$$

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

$$t = \frac{\delta}{\bar{v}} = \delta \sqrt{\frac{\pi m^\ddagger}{2k_B T}} \quad (907)$$

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:

$$K = \frac{z_C z_D}{z_A z_B} e^{-\Delta H_0/RT} \quad (908)$$

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

$$z_{trans} = \frac{x}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (909)$$

Die Strecke x , längs derer die Bewegung erfolgen kann, ist hier δ . Zusammen mit Gl. 908 und den obigen Überlegungen haben wir also:

$$K = \frac{z_M^*(\delta/h) \sqrt{2\pi m k_B T}}{z_A z_B} e^{-E_0^\ddagger/RT} \quad (910)$$

In Zusammenfassung der Gln. 904, 907 und 910 ergibt sich also für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z_M^*}{z_A z_B} e^{-E_0^\ddagger/RT} = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (911)$$

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:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{0^\ddagger}/RT} \quad (912)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{0^\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{0^\ddagger}/RT} \quad (913)$$

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.

Appendix: Millersche Ausdrücke für $k(T)$

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

$$\Phi = \frac{\rho v S dt}{dt} = \rho v S \quad (914)$$

Der Fluß durch eine beliebig gekrümmte Fläche \vec{S} ist dann:

$$\Phi = \int \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad (915)$$

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):

$$k^{MD}(T) = \frac{1}{Z(T) h^N} \iint e^{-\beta H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} F(\vec{q}_i, \vec{p}_i) P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) d\vec{q}_i d\vec{p}_i \quad (916)$$

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

$$s(\vec{q}) = 0 \quad (917)$$

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

$$h(x) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } x \geq 0 \\ 0 & \text{wenn } x < 0 \end{cases} \quad (918)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Punkt \vec{q} auf der Produktseite der Trennfläche liegt, angeben 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. 916 ist er also

gegeben durch:

$$F(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{d}{dt} h(s(\vec{q})) \quad (919)$$

$$= \delta(s(\vec{q})) \frac{\partial s}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} \quad (920)$$

$$= \delta(s(\vec{q})) \frac{\partial s}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \quad (921)$$

(Beachte: Dabei projiziert die Delta-„Funktion“ unter dem Integral in Gl. 916 aus dem Integral über den vollen \vec{q} -Raum die Edukt-Produkt-Trennfläche heraus. Der Rest des Flußfaktors in Gl. 921 entspricht dem Flußausdruck in Gln. 914,915.)

An dieser Stelle läßt sich eine Verbindung zur quantenmechanischen Behandlung (s.u.) anbringen:

Der Faktor P_r in Gl. 916 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:

$$P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \lim_{t \rightarrow \infty} h[s(\vec{q}(t))] \quad (922)$$

(wobei $\vec{q}(t) = \vec{q}(t; \vec{q}_i, \vec{p}_i)$).

Alternativ kann man auch schreiben:

$$P_r(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \int_0^\infty \frac{d}{dt} h[s(\vec{q}(t))] dt \quad (923)$$

$$= \int_0^\infty \delta[s(\vec{q}(t))] \frac{\partial s}{\partial \vec{q}} \cdot \dot{\vec{q}}(t) dt \quad (924)$$

$$= \int_0^\infty F(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) dt \quad (925)$$

Setzt man den letzten Ausdruck in Gl. 916 ein und vertauscht die Reihenfolge der Integrationen, ergibt sich:

$$k^{MD}(T) = \frac{1}{Z(T)} \int_0^\infty C_f(t) dt \quad (926)$$

mit

$$C_f(t) = \frac{1}{h^N} \iint e^{-\beta H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)} F(\vec{q}_i, \vec{p}_i) F(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) d\vec{q}_i d\vec{p}_i \quad (927)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erweist sich also als Zeitintegral einer (Boltzmann-gemittelten) Fluß-Fluß-Autokorrelationsfunktion.

Appendix: 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:

$$\vec{q}, \vec{p} \rightarrow s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u \quad (928)$$

und die Reaktionskoordinate so definieren, daß die Edukt-Produkt-Trennfläche bei $s = 0$ liegt, wird der Flußfaktor zu:

$$F(\vec{q}, \vec{p}) = \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \quad (929)$$

Mit folgenden (*kritischen!*) Annahmen/Näherungen

- In der Hamiltonfunktion ist der Term der kinetischen Energie entlang der Reaktionskoordinate s separierbar vom Rest:

$$H(s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u) = \frac{p_s^2}{2m_s} + T(\vec{p}_u) + V(s, \vec{u}) \quad (930)$$

- Alle Trajektorien, die die Edukt-Produkt-Trennfläche kreuzen, sind reaktiv:

$$P_r(s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u) = \theta(p_s) \quad (931)$$

ergibt sich aus Gl. 916 der übliche TST-Ausdruck:

$$k^{TST}(T) = \frac{1}{Z(T) h^N} \iiint \int e^{-\beta H(s, p_s, \vec{u}, \vec{p}_u)} \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \theta(p_s) ds dp_s d\vec{u} d\vec{p}_u \quad (932)$$

$$= \frac{1}{Z} \underbrace{\left\{ \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{p_s}{m_s} e^{-\beta p_s^2 / 2m_s} dp_s \right\}}_{k_B T / h} \underbrace{\left\{ \frac{1}{h^{N-1}} \iint e^{-\beta(T(\vec{p}_u) + V(0, \vec{u}))} d\vec{u} d\vec{p}_u \right\}}_{Z^\ddagger e^{-\beta V(0, \vec{u}_0)}} \quad (933)$$

Dabei definieren wir das klassische Pendant zur Zustandssumme am Übergangszustand ($s = 0, \vec{u} = \vec{u}_0$) als

$$Z^\ddagger = \frac{1}{h^{N-1}} \iint e^{-\beta(T(\vec{p}_u) + V(0, \vec{u}) - V(0, \vec{u}_0))} d\vec{u} d\vec{p}_u \quad (934)$$

Damit haben wir die übliche TST-Formel:

$$k^{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z} e^{-\beta V(0, \vec{u}_0)} \quad (935)$$

(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.)

Appendix: 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.

Appendix: Traditionelle QM-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 :

$$k = \sigma v \quad (936)$$

Tatsächlich ist diese Relativgeschwindigkeit gegeben durch eine (Boltzmann)-Geschwindigkeitsverteilung $P_B(v)$, also müssen wir $k = \sigma v$ darüber mitteln:

$$k(T) = \int_0^{\infty} P_B(v) v \sigma(v) dv \quad (937)$$

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 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:

$$k(T) = \sum_i p_B(i) \int_0^{\infty} P_B(v_i) v_i \sum_f \sigma_{if}(v_i) dv_i \quad (938)$$

Dabei ist die Boltzmann-Verteilung $p_B(i)$ über innere Zustände i (mit der Zustandssumme Z_{int} des Reaktanden) wie üblich gegeben durch

$$p_B(i) = \frac{1}{Z_{int}} e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (939)$$

die Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung durch

$$P_B(v_i) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_i^2 \exp\left(\frac{-\mu v_i^2}{2k_B T} \right) \quad (940)$$

und der Reaktionsquerschnitt (mit $k_i = \mu v_i / \hbar$) durch

$$\sigma_{if} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J+1) |S_{if}^J|^2 \quad (941)$$

Nach Änderung der Integrationsvariablen von der zustandsspezifischen Relativgeschwindigkeit v_i auf die dazu korrespondierende Energie E_i lautet damit Gl. 938:

$$k(T) = \frac{(2\pi\hbar)^2}{Z_{int}(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \int_0^\infty e^{-E_i/k_B T} \sum_J (2J+1) \sum_f |S_{if}^J|^2 dE_i \quad (942)$$

Das ist die Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$ als Funktion der S-Matrix-Elemente, in maximal detaillierter Schreibweise und ohne Näherungen.

Der Ausdruck Gl. 942 läßt sich etwas vereinfachen, wenn wir (1.) erkennen, daß im Vorfaktor eine Zustandssumme der Translation steht

$$Z_{trans} = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (943)$$

(2.) von E_i als Integrationsvariable zur Gesamtenergie $E = E_i + \epsilon_i$ übergehen und (3.) die *kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit* P_{cum} einführen:

$$P_{cum}(E) = \sum_J (2J+1) \sum_i \sum_f |S_{if}^J|^2 \quad (944)$$

Dann erhalten wir die viel einfacher erscheinende Gleichung:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{Z_{int} Z_{trans}} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} P_{cum}(E) \frac{1}{k_B T} dE \quad (945)$$

Appendix: Zusammenhang mit klassischer TST

Gl. 945 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:

$$P_{cum}^\ddagger = \sum_J (2J + 1) \sum_i h(E - E_i^\ddagger) \quad (946)$$

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. 946 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:

$$P_{cum}^\ddagger(E) = \int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) d\epsilon \quad (947)$$

Einsetzen in den Integralterm von Gl. 495 und Vertauschung der Integrationsreihenfolge liefert:

$$\int_0^\infty e^{-E/k_B T} \left(\int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) d\epsilon \right) \frac{dE}{k_B T} = \int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) \left(\int_\epsilon^\infty e^{-E/k_B T} \frac{dE}{k_B T} \right) d\epsilon \quad (948)$$

$$= \int_0^E \rho^\ddagger(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon \quad (949)$$

$$= Z^\ddagger \quad (950)$$

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. 495 erhalten wir tatsächlich eine Version der üblichen TST-Formel:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_{int} Z_{trans}} \quad (951)$$

Appendix: Direkte QM-Berechnung von $k(T)$

Zur Vereinfachung der Notation betrachten wir Gl. 495 im 1D-Fall:

$$P_{cum} = \sum_{if} |S_{if}|^2 \quad (952)$$

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:

$$|S_{if}|^2 = v_i^{-1} \text{Re}[\psi_{if}^* \hat{v} \psi_{if}] \quad (953)$$

Einsetzen in Gl. 952 und Ausnutzen der Vollständigkeitsrelation liefert:

$$\sum_f |S_{if}|^2 = v_i^{-1} \text{Re} \langle \psi_i | \sum_f |f\rangle \langle f| \hat{v} | \psi_i \rangle_{int} = v_i^{-1} \text{Re} \langle \psi_i | \hat{v} | \psi_i \rangle_{int} \quad (954)$$

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} :

$$\langle \psi_i | \hat{v} | \psi_i \rangle_{int} = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle \quad \text{mit} \quad \hat{F} = \delta(s) \hat{v} = \frac{\delta(s) \hat{p}}{m} \quad (955)$$

Für ein gegebenes J und mit der Abkürzung $Z = Z_{int} Z_{trans}$ wird aus Gl. 495 damit:

$$k(T) = (hZ)^{-1} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} \sum_i v_i^{-1} \text{Re} \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle dE \quad (956)$$

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} :

$$k(T) = (hZ)^{-1} \int_0^\infty \sum_i \text{Re} \langle \psi_i | e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} | \psi_i \rangle dp_i \quad (957)$$

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:

$$h^{-1} \langle \psi_i | \psi_{i'} \rangle = \delta(p_i - p_{i'}) \quad (958)$$

Für einen beliebigen Operator Ω und diskrete Zustände $|n\rangle$ ist die Spur (trace) definiert durch:

$$\text{tr } \Omega = \sum_n \langle n | \Omega | n \rangle \quad (959)$$

Bei Kontinuumszuständen wird die Summe zum Integral, z.B. bei Eigenzuständen des freien Teilchens:

$$\text{tr } \Omega = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} h^{-1} e^{-ikx} \Omega e^{ikx} dk dx \quad (960)$$

Die Integration in Gl. 957 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 Impulskomponenten herausprojiziert:

$$\hat{P}\psi_{p_i} = \begin{cases} \psi_{p_i} & \text{für } p_i \geq 0 \\ 0 & \text{für } p_i < 0 \end{cases} \quad (961)$$

Damit wird aus Gl. 957 schließlich:

$$k(T) = Z^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i \text{Re} \langle \psi_i | e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} \hat{P} | \psi_i \rangle dp_i \quad (962)$$

$$= Z^{-1} \text{Re} \left[\text{tr} (e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} \hat{P}) \right] \quad (963)$$

$$= Z^{-1} \text{Re} \left[\text{tr} (e^{-\hat{H}/2k_B T} \hat{F} e^{-\hat{H}/2k_B T} \hat{P}) \right] \quad (964)$$

Gl. 963 ist eine zentrale Gleichung, die schon längere Zeit bekannt ist.⁴⁶ 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. 916!). 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. 961 anders ausdrücken:

$$\hat{P} = h(p_i) = \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} h(p_i) |\psi_{p_i}\rangle \langle \psi_{p_i}| dp_i \quad (965)$$

⁴⁶ W. H. Miller, J. Chem. Phys. 61 (1974) 1823.

ψ_{p_i} ist eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und hängt daher zusammen mit der zeitabhängigen Lösung $\psi_{p_i}(t)$ durch:

$$\psi_{p_i}(t) = e^{-iEt/\hbar}\psi_{p_i} = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\psi_{p_i} \quad (966)$$

Das kann umgestellt werden zu:

$$\psi_{p_i} = \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{-i\hat{H}t/\hbar} e^{iEt/\hbar} \psi_{p_i} \quad (967)$$

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. 965 liefert (unter Umbenennung $t \rightarrow -t$):

$$\hat{P} = \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{i\hat{H}t/\hbar} e^{-iEt/\hbar} h(p_i) |\phi_{p_i}\rangle \langle \phi_{p_i}| e^{iEt/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} dp_i \quad (968)$$

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:

$$\hat{P} = \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{i\hat{H}t/\hbar} h(\hat{p}) e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (969)$$

(beachte die perfekte Analogie zu Gl. 922 im Heisenberg-Bild!). Einsetzen in Gl. 964 liefert:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{Re} \left[\text{tr}(e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{F} e^{-\hat{H}/k_B T} e^{i\hat{H}t/\hbar} h(\hat{p}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}) \right] \quad (970)$$

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:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{Re} \left[\text{tr}(\hat{F} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar}) \right] \quad \text{mit} \quad \hat{G} = e^{-\hat{H}/k_B T} h(\hat{p}) e^{-\hat{H}/k_B T} \quad (971)$$

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 Komplexe ist (unter Beachtung der Eigenschaften der Spur, und der Hermitizität von \hat{G}):

$$\text{tr}(\hat{F} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar})^* = \text{tr}(e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{F}^\dagger) = \text{tr}(\hat{F}^\dagger e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar}) \quad (972)$$

Also erhalten wir:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{G} e^{-i\hat{H}t/\hbar}) \quad (973)$$

Dabei haben wir einen symmetrisierten Flußoperator eingeführt, der hermitesch ist und daher zum physikalisch meßbaren Fluß korrespondiert:

$$\bar{F} = \frac{1}{2} \left[\delta(s) \frac{\hat{p}}{m} + \frac{\hat{p}}{m} \delta(s) \right] \quad (974)$$

(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:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} h(\hat{p}) e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (975)$$

Mit einer längeren Argumentation kann man zeigen, daß man hier ersetzen kann $h(\hat{p}) = h(\hat{s}) = h(s)$, also erhalten wir schließlich:

$$k(T) = Z^{-1} \lim_{t \rightarrow -\infty} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} h(s) e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (976)$$

Da die Spur hier für $t = 0$ verschwindet, können wir in Gl. 976 statt des Zeit-Limes ein Zeit-Integral einführen:

$$k(T) = Z^{-1} \int_0^\infty C_f(t) dt \quad \text{mit} \quad C_f(t) = \frac{d}{dt} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} h(s) e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (977)$$

Im Heisenberg-Bild lautet die Zeitentwicklung eines Operators Ω :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Omega = [\Omega, \hat{H}] \quad (978)$$

also können wir für die oben definierte Korrelationsfunktion auch schreiben:

$$C_f(t) = \frac{i}{\hbar} \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} [\hat{H}, h(s)] e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (979)$$

Der dabei erscheinende Kommutator ist aber andererseits:

$$[\hat{H}, h(s)] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, h(s) \right] = \frac{-i\hbar}{2} \left\{ \frac{\hat{p}}{m} \delta(s) + \delta(s) \frac{\hat{p}}{m} \right\} = \frac{\hbar \bar{F}}{i} \quad (980)$$

Dadurch wird aus der Korrelationsfunktion eine Fluß-Fluß-Autokorrelationsfunktion:

$$C_f(t) = \text{tr}(\bar{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} \bar{F} e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}) \quad (981)$$

Nach Gl. 977 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

$$\delta(\hat{H} - E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\hat{H}-E)t} dt \quad (982)$$

und den Zusammenhang zwischen der kanonischen und mikrokanonischen Darstellung

$$k(T) = \frac{1}{2\pi Z} \int_0^{\infty} P(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (983)$$

einen zeitunabhängigen Ausdruck für die Energie-abhängige, kumulative Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen:

$$P(E) = 2\pi^2 \text{tr}(\bar{F} \delta(\hat{H} - E) \bar{F} \delta(\hat{H} - E)) \quad (984)$$

Eigen-Reaktions-Wahrscheinlichkeiten

In Gln. 977 und 984 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. 984 sehr einfach berechnen als

$$P(E) = \frac{(2\pi)^2}{2} \lambda \sum_i \left[\langle \phi_i^+ | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle - \langle \phi_i^- | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^- \rangle \right] \quad (985)$$

Mit $\bar{F}^* = -\bar{F}$ und $|-\rangle = |+\rangle^*$ ergibt sich:

$$\langle \phi_i^- | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^- \rangle = \langle \phi_i^- | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^- \rangle^* \quad (986)$$

$$= -\langle \phi_i^+ | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle \quad (987)$$

und wir erhalten:

$$P(E) = (2\pi)^2 \lambda \sum_i \langle \phi_i^+ | \delta(E - \hat{H}) \bar{F} \delta(E - \hat{H}) | \phi_i^+ \rangle \quad (988)$$

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:

$$\psi_i(E) = 2\pi\sqrt{\lambda} \delta(E - \hat{H})|\phi_i^+\rangle \quad (989)$$

$$= \sqrt{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\hat{H})t} |\phi_i^+\rangle dt \quad (990)$$

Die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit $P(E)$ kann dann geschrieben werden als Summe über "Eigenreaktionswahrscheinlichkeiten" $P_i(E)$:

$$P(E) = \sum_i \langle \psi_i(E) | \bar{F} | \psi_i(E) \rangle = \sum_i P_i(E) \quad (991)$$

Appendix: 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 $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$