

QUANTENDYNAMIK GRÖßERER MOLEKÜLE  
ANHAND REDUZIERT-DIMENSIONALER MODELLE:  
METHODEN UND ANWENDUNGEN EINES  
UNIVERSELLEN ZUGANGS



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorgelegt von  
Hermann Frank von Horsten

Kiel 2008

Referent: ..... Prof. Dr. B. Hartke

Korreferent: ..... Prof. Dr. F. Temps

Dritte Gutachterin: ..... Prof. Dr. L. González

Tag der mündlichen Prüfung: ..... 29.04.2008

Zum Druck genehmigt: ..... 29.04.2008

Der Dekan:

---

Prof. Dr. J. Grotemeyer

*Für meine Eltern  
und für Ama*



---

## ABSTRACT

The exact quantum mechanical treatment of molecular systems with more than three or four atoms is still a challenging task. This is due to the nonlocal character of quantum mechanics which implies an exponential scaling of the numerical expense with the number of degrees of freedom (DOFs). Reduced dimensional models are a powerful tool to circumvent this problem, because they allow to focus on the DOFs most relevant to a chemical or physical process. However, most programs in this field are not universal but need to be rewritten for each new system under consideration.

In this work a general program was developed to solve the time-dependent and time-independent Schrödinger equation for arbitrary systems. In particular there is no restriction concerning the number and kind of DOFs which are treated explicitly and exactly. For larger systems three reduced dimensional models of different accuracy can be applied. Moreover, the geometry of a molecule can be described very conveniently by means of a Z-matrix, as it is common in most quantum chemical programs. Further features of this program are the implementation of the four most important propagation algorithms and a variety of methods to represent the Hamiltonian and the wavefunction.

In order to test the correctness of the new program, its results were compared to those of other well-established programs and to results in the published literature. These comparisons included the photoelectron spectrum of  $\text{FH}_2^-$ , the nonadiabatic dynamics of pyrazine, and highly excited vibrational levels of HCN.

As an application, the double proton transfer reaction in the pyrazole-guanidine cluster was investigated. The potential energy surface of this system shows an unusual plateau-like shape of almost constant energy in the interaction region instead of e.g. a well-defined transition state. Up to now, these *plateau reactions* have been studied only by means of classical mechanics where they showed characteristic features in their dynamics. However, the very light masses of the exchanging particles demand a quantum dynamical treatment to answer the question if and in how far quantum effects are important. The answer to this question could be given within this work by employing different methods, e.g. by calculating the cumulative reaction probability. The results show that also quantum mechanically plateau reactions cannot be grouped into the standard textbook cases of a concerted or a stepwise mechanism.

Furthermore the intramolecular proton transfer in malonaldehyde (MA) was studied intensively. The aim was to calculate the tunneling splitting and to compare the result to the experimentally determined values of  $21.59\text{ cm}^{-1}$  for MA and  $2.91\text{ cm}^{-1}$  for the deuterated isotope. At first, several one dimensional calculations were carried out including different reduced dimensional models. The failure of the latter made clear that the tunneling process in MA is a multidimensional one, which cannot be described by a single reaction coordinate. Finally, after incorporating more DOFs explicitly, tunneling splittings of  $22.6\text{ cm}^{-1}$  for MA and  $3.3\text{ cm}^{-1}$  for the isotope were obtained which are in very good agreement with experiment.



---

## KURZFASSUNG

Die exakte quantenmechanische Behandlung molekularer Systeme mit mehr als drei oder vier Atomen ist noch heute eine große Herausforderung. Die Ursache dafür liegt in dem nicht-lokalen Charakter der Quantenmechanik, der eine exponentielle Skalierung des numerischen Aufwands mit der Anzahl der Freiheitsgrade bewirkt. Reduziert-dimensionale Modelle sind ein hervorragendes Mittel, um dieses Problem zu umgehen, da sie es erlauben, sich lediglich auf die Freiheitsgrade zu konzentrieren, die entscheidend an einer Reaktion beteiligt sind. Allerdings sind die meisten Programme in diesem Forschungsgebiet nicht universell einsetzbar, sondern müssen für jedes neu betrachtete System umgeschrieben werden.

In dieser Arbeit wurde ein allgemeines Programm zur Lösung der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Schrödingergleichung beliebiger Systeme entwickelt. Insbesondere existiert keine Einschränkung bezüglich der Anzahl und Art der Freiheitsgrade, die exakt behandelt werden. Für größere Systeme können drei reduziert-dimensionale Modelle unterschiedlicher Güte eingesetzt werden. Des Weiteren kann die Geometrie des Moleküls sehr komfortabel über eine Z-Matrix angegeben werden, wie es auch in vielen Quantenchemie-Programmen üblich ist.

Um die korrekte Arbeitsweise des neuen Programms zu überprüfen, wurden dessen Ergebnisse mit denen anderer, bereits etablierter Programme und mit Ergebnissen der veröffentlichten Literatur verglichen. Die Vergleiche beinhalteten das Photoelektronenspektrum von  $\text{FH}_2^-$ , die nicht-adiabatische Dynamik von Pyrazin und hoch angeregte Schwingungszustände von HCN.

Als Anwendungsbeispiel wurde der Doppelprotonentransfer im Pyrazol-Guanidinsystem untersucht. Die Potentialenergiefläche dieses Systems zeigt eine sehr ungewöhnliche plateauartige Region nahezu konstanter Energie in der Wechselwirkungsregion anstelle eines wohldefinierten Übergangszustands. Bis dato wurden diese sogenannten *Plateauaktionen* nur im Rahmen klassisch-dynamischer Rechnungen untersucht. Im Zuge dieser Arbeit konnten diese Rechnungen auf die quantenmechanische Ebene erweitert werden, wozu u.a. die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit berechnet wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass sich diese Systeme auch im quantenmechanischen Bild von den Lehrbuchfällen ein- und mehrstufiger Reaktionsmechanismen unterscheiden.

Des Weiteren wurde der intramolekulare Protonentransfer von Malonaldehyd (MA) untersucht, um die Ergebnisse der berechneten Tunnelaufspaltung mit den experimentell bestimmten Werten von  $21.59 \text{ cm}^{-1}$  für MA und  $2.91 \text{ cm}^{-1}$  für das deuterierte Isotop zu vergleichen. Dazu wurden zunächst mehrere eindimensionale Rechnung unter Verwendung verschiedener reduziert-dimensionaler Modelle durchgeführt. Das Versagen der Modelle zeigte, dass es sich um einen mehrdimensionalen Tunnelprozess handelt, der nicht nur durch eine Reaktionskoordinate beschrieben werden kann. In Konsequenz wurden mehr Freiheitsgrade exakt behandelt und die berechneten Tunnelaufspaltungen ergaben sich zu  $22.6 \text{ cm}^{-1}$  für MA und  $3.3 \text{ cm}^{-1}$  für das Isotop. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem Experiment überein.



---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>5</b>
2.1	Born-Oppenheimer-Separation und -Approximation . . . . .	6
2.1.1	Übergang von der adiabatischen zur diabatischen Darstellung . . .	8
2.1.2	Quantenchemische Methoden . . . . .	10
2.2	Darstellungen der Wellenfunktion und des Hamiltonoperators . . . . .	11
2.2.1	Spektrale Darstellung . . . . .	12
2.2.2	Kollokation . . . . .	13
2.2.3	Orthogonale vs. nichtorthogonale Projektion . . . . .	14
2.2.4	Orthogonale Kollokation . . . . .	15
2.2.5	Definition der pseudospektralen Basis . . . . .	17
2.2.6	Discrete Variable Representation . . . . .	19
2.2.7	Die Fourier-Methode . . . . .	21
2.2.8	Der Fluch der Dimensionalität . . . . .	22
2.3	Zeitentwicklungsoperator und Propagationsalgorithmen . . . . .	23
2.3.1	Split-Operator . . . . .	24
2.3.2	Symplektische Integratoren . . . . .	25
2.3.3	Chebyshev-Propagation . . . . .	26

2.3.4	Short Iterative Lanczos . . . . .	28
2.4	Der Operator der kinetischen Energie der Kerne . . . . .	29
2.4.1	Notationen und Definitionen . . . . .	30
2.4.2	Die Podolskymethode . . . . .	33
2.4.3	Der allgemeine $\hat{\mathbf{T}}$ -Operator . . . . .	35
2.4.4	Nichteuklidische Normierungen und Extrapotentialterme . . . . .	38
2.5	Reduziert-dimensionale Modelle . . . . .	40
2.5.1	Starre Zwangsbedingungen . . . . .	41
2.5.2	Adiabatisches Modell . . . . .	41
2.5.3	Harmonische Adiabatische Approximation . . . . .	42
2.6	Reaktionswahrscheinlichkeiten und -geschwindigkeitskonstanten . . . . .	47
2.6.1	Der Flussoperator . . . . .	48
2.6.2	Transition state wave packet Methode . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Vorstellung und Validierung des Propagationsprogramms</b>	<b>53</b>
3.1	Das MrPropa-Programm . . . . .	53
3.1.1	Unterstützte Compiler und Bibliotheken . . . . .	54
3.1.2	Programmablauf und wichtige Eingabedateien . . . . .	55
3.1.3	Analyse des Speicherplatzbedarfs . . . . .	62
3.2	Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur . . . . .	64
3.2.1	Photoelektronenspektrum von $\text{FH}_2^-$ . . . . .	64
3.2.2	Nicht-adiabatische Dynamik von Pyrazin . . . . .	72
3.2.3	Hochangeregte Schwingungseigenzustände von HCN . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Doppelprotonentransfer im Pyrazol-Guanidinsystem</b>	<b>83</b>
4.1	Plateaureaktionen . . . . .	83
4.2	Ab-initio- und Modell-Potentialenergiefläche . . . . .	85
4.3	Retention auf der Barriere . . . . .	87
4.3.1	Plateau vs. Eckart . . . . .	89
4.3.2	Quanten- vs. klassische Mechanik . . . . .	91
4.3.3	Starre Zwangsbedingungen vs. adiabatisches Modell . . . . .	93

---

4.4	Kumulative Reaktionswahrscheinlichkeiten . . . . .	94
4.4.1	Numerische Details und Parameter . . . . .	95
4.4.2	Numerische Resultate . . . . .	96
4.5	Zusammenfassung . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Tunnelaufspaltung in Malonaldehyd</b>	<b>101</b>
5.1	Reaktionsweg und Wahl der Koordinaten . . . . .	103
5.1.1	KS-I: Jacobiartige Koordinaten . . . . .	103
5.1.2	KS-II: Kartesische Koordinaten . . . . .	107
5.2	Mehrdimensionale Betrachtungen . . . . .	111
5.2.1	Relaxationsmethode . . . . .	111
5.2.2	Numerische Ergebnisse in 2D . . . . .	112
5.2.3	Numerische Ergebnisse in 3D . . . . .	114
5.3	Résumé . . . . .	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Numerische Integration</b>	<b>121</b>
A.1	Newton-Cotes . . . . .	122
A.2	Gauß-Quadratur . . . . .	122
A.3	Basisfunktionen . . . . .	123
A.3.1	Legendre-Polynome . . . . .	123
A.3.2	Hermite-Polynome . . . . .	124
<b>B</b>	<b>Graphische Benutzeroberfläche</b>	<b>127</b>
B.1	Ausgewählte Bildschirmfotos . . . . .	127
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>143</b>
	<b>Vita</b>	<b>145</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>147</b>



---

---

# KAPITEL 1

---

## Einleitung

*„Es gibt ein großes und doch ganz alltägliches Geheimnis. Alle Menschen haben daran teil, jeder kennt es, aber die wenigsten denken je darüber nach. Die meisten Leute nehmen es einfach so hin und wundern sich kein bisschen darüber. Dieses Geheimnis ist die Zeit.“*

— Michael Ende, Momo

In der klassischen Physik werden die Bewegungen von Planeten bis hinunter zu Molekülen und einzelnen Atomen durch die Newtonschen Gesetze oder die Relativitätstheorie beschrieben. Auf der atomaren und subatomaren Längenskala treten allerdings Effekte auf, die nicht mehr durch diese klassischen Theorien beschrieben werden können. In diesen Bereichen werden die Eigenschaften und das Verhalten der Teilchen durch sogenannte Quantentheorien bestimmt. Hier ist auch die Chemie anzusiedeln. Eine große Herausforderung in dem Zweig der Theoretischen Chemie ist es, die molekulare Schrödingergleichung zu lösen, um so genaue Vorhersagen über den Aufbau der Moleküle und den Ablauf von Reaktionen machen zu können. Dabei wird eine große Vereinfachung der Situation durch die Tatsache erreicht, dass sich die leichten Elektronen sehr viel schneller als die schweren Atomkerne bewegen, und es somit möglich ist, diese beiden Bewegungen getrennt voneinander zu betrachten. An diesem Punkt spaltet sich die Theoretische Chemie in zwei Teilgebiete auf: In die sogenannte Quantenchemie, die das Ziel hat, die elektronische Schrödingergleichung zu lösen. Die Lösung dieses Problems, resultiert in Potentialenergieflächen, auf denen die Bewegung der Kerne erfolgt. Die Beschreibung der Kernbewegung stellt das zweite Forschungsgebiet der Theoretischen Chemie dar.

Spätestes seit der Vergabe des Nobelpreises für Chemie im Jahr 1998 an den Entwickler des Quantenchemie-Programms GAUSSIAN, John Pople, ist die Unentbehrlichkeit der

Methodenentwicklung in der Theoretischen Chemie bestätigt. Zur Lösung des elektronischen Problems existiert mittlerweile eine Vielzahl an sehr allgemeinen Methoden und Programmen, die auch die Behandlung größerer Systeme erlauben. Demgegenüber sind die Programme zur quantenmechanischen Behandlung der Kerndynamik vergleichsweise wenig weit entwickelt. Die Gründe hierfür sind vielfältiger Natur. Das Hauptproblem liegt im nicht-lokalen Charakter der Quantenmechanik, d.h. eine globale Beschreibung des gesamten Phasenraums eines molekularen Systems ist notwendig. Im traditionellen Zugang muss daher die Kernwellenfunktion über Basis- oder Gitterdarstellungen in Form eines direkten Produkts beschrieben werden. Dabei skaliert der numerische Aufwand exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade. Die Konsequenz dieses sogenannten „Fluchs der Dimensionalität“ ist, dass selbst heute die exakte Lösung der zeitabhängigen oder zeitunabhängigen Kernschrödingergleichung nur für drei- bis vieratomige Moleküle möglich ist.

Zwar können bei der Berechnung der Dynamik die Kerne oft als klassisch-mechanisch zu behandelnde Punktteilchen angesehen werden, jedoch ist es mit dieser Näherung nicht möglich, Quanteneffekte, wie z.B. die Nullpunktsenergie, das Tunneln oder Interferenzeffekte eines Wellenpakets auf verschiedenen Reaktionswegen zu erfassen. Diese Effekte haben in vielen Fällen – insbesondere bei leichteren Kernen – qualitative oder sogar quantitative Auswirkungen. Als Beispiel seien Protonentransferreaktionen, wie sie in der Biochemie häufig vorkommen, genannt. Ebenso lassen sich photochemische Prozesse mittels quantenmechanischer Dynamik besser beschreiben, da auf weitere Näherungen, wie z.B. das sogenannte „surface hopping“, verzichtet werden kann.

Eine quantenmechanische Behandlung der Kerndynamik ist aus diesen Gründen oft erstrebenswert. Die dafür existierenden Spezialprogramme sind allerdings meist nur mit erheblichen Vorkenntnissen zu bedienen und erfordern oft eine umfassende Vorbereitung der Rechnung. Dies liegt an dem zweiten großen Problem des quantenmechanischen Zugangs. Aufgrund des Fluchs der Dimensionalität ist es in der Praxis oft notwendig, die sechs Koordinaten, die die Gesamttranslation und -rotation des Moleküls beschreiben, gesondert von den restlichen Freiheitsgraden zu behandeln, welche die Form und Gestalt des Systems bestimmen. Dazu ist der Übergang von kartesischen zu krummlinigen Koordinaten notwendig. Allerdings wird der Ausdruck des Operators der kinetischen Energie für Moleküle mit mehr als drei Atomen in krummlinigen Koordinaten sehr kompliziert, so dass der Einsatz von Computeralgebraprogrammen zu dessen Herleitung meistens unumgänglich ist.

Das Problem der Aufstellung des Operators der kinetischen Energie konnte in jüngerer Vergangenheit durch Lauvergnat und Nauts gelöst und in Form eines Programms (TNUM) implementiert werden. Dabei werden die benötigten Terme numerisch aber exakt für nahezu beliebige Molekülgeometrien berechnet. Ein weiterer Vorteil dieses Zugangs ist, dass damit der Einsatz verschiedener reduziert-dimensionaler Modelle erheblich vereinfacht wird. Diese Modelle bieten die Möglichkeit, nur die Freiheitsgrade zu betrachten,

die entscheidend an einem physikalischen oder chemischen Prozess beteiligt sind. So wird die Behandlung größerer Moleküle in vielen Fällen überhaupt erst möglich.

Der weitere Verlauf der Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die verwendeten theoretischen Konzepte und Methoden vorgestellt. Die Ausführungen beschränken sich dabei, bis auf wenige Ausnahmen, die dem generellen Verständnis dienen, auf die Herleitung der implementierten Gleichungen des während dieser Arbeit neu entwickelten Programmpakets. Dieses wird in Kapitel 3 detailliert vorgestellt. Außerdem werden dort erste Testrechnungen an kleineren Systemen mit bekannter Dynamik durchgeführt und die Ergebnisse mit denen der veröffentlichten Literatur und anderen etablierten Programmen verglichen. Das folgende Kapitel 4 widmet sich dem Doppelprotonenaustausch im Pyrazol-Guanidinsystem. Im 5. Kapitel wird als weiteres Anwendungsbeispiel der intramolekulare Protonentransfer in Malonaldehyd untersucht. Abschließend werden in Kapitel 6 die wesentlichen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten gegeben.



---

---

# KAPITEL 2

---

## Theoretischer Hintergrund

„*The deepest part of Theoretical Chemistry must end up in Quantum Mechanics.*“

— Richard P. Feynman, The Feynman Lectures on Physics

Dieses Kapitel gibt eine Einführung in die theoretischen Konzepte und Methoden, welche im Zuge der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Der Schlüssel zur theoretischen Betrachtung molekularer Systeme liegt dabei in der sogenannten Born-Oppenheimer-Separation, welche in Abschnitt 2.1 diskutiert wird. Die größte *prinzipielle* Schwierigkeit des hier verfolgten exakten quantenmechanischen Zugangs liegt, im Gegensatz zur klassischen Mechanik, im nicht-lokalen Charakter der Quantenmechanik. Um diese Nicht-Lokalität zu überwinden, muss eine geeignete Darstellung konstruiert werden. In Abschnitt 2.2 werden die populärsten Möglichkeiten zur (numerischen) Darstellung der Wellenfunktion und des Hamiltonoperators behandelt. Dies ist das notwendige „Handwerkszeug“, um die in Abschnitt 2.3 auftretenden Methoden zur zeitlichen Propagation der Wellenfunktion anzuwenden.

Bis zu diesem Punkt beschränken sich die Ausführungen zum Hamiltonoperator der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber auf kartesische Koordinatensysteme und zumeist auf den eindimensionalen Fall. In Abschnitt 2.4 werden die Betrachtungen zum Operator der kinetischen Energie auf allgemeine Koordinatensysteme erweitert. Da für viele chemisch interessante Systeme eine exakte quantenmechanische Beschreibung aufgrund der vielen Freiheitsgrade nicht mehr möglich ist, werden in Abschnitt 2.5 einige populäre Modelle zur approximativen Behandlung von Molekülen vorgestellt.

Abschließend wird in Abschnitt 2.6 auf die Theorie zur zeitabhängigen, quantenmechanischen Berechnung von Reaktionswahrscheinlichkeiten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eingegangen.

## 2.1 Born-Oppenheimer-Separation und -Approximation

Zu einer gegebenen Zeit  $t_0$  ergeben sich die *stationären* Eigenzustände  $|\Psi^{(k)}\rangle$  eines molekularen Systems aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (*time independent Schrödinger Equation*, TISE) [1, 2]

$$\hat{H}_{\text{mol}}(t_0) |\Psi^{(k)}\rangle = E^{(k)} |\Psi^{(k)}\rangle. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $E^{(k)}$  die Gesamtenergie des Systems im  $k$ -ten Quantenzustand und  $\hat{H}_{\text{mol}}$  den molekularen Hamiltonoperator, welcher die (elektromagnetischen) Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen beschreibt. Da eine analytische Lösung der TISE für alle chemisch relevanten Systeme *in praxi* unmöglich ist, wurden eine Reihe von numerischen Methoden entwickelt, um Gl. (2.1) zu lösen. Eine wesentliche Vereinfachung der Situation wird dabei durch die Annahme ermöglicht, dass die Bewegung der Kerne aufgrund ihrer sehr viel größeren Masse wesentlich langsamer als die der Elektronen erfolgt und somit separiert betrachtet werden kann. Diese Vorgehensweise ist unter dem Namen Born-Oppenheimer-Separation [3] bekannt und soll im Folgenden kurz näher erläutert werden.

Betrachtet man ein beliebiges Molekül bestehend aus  $N_{\text{nuk}}$  Kernen mit Massen  $\mathbf{M} = (M_1, \dots, M_{N_{\text{nuk}}})$  und Ladungen  $\mathbf{Z} = (Z_1, \dots, Z_{N_{\text{nuk}}})$  an den kartesischen Koordinaten  $\mathbf{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_{\text{nuk}}})$  und  $N_{\text{el}}$  Elektronen der Masse  $m_e$  mit Koordinaten  $\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_{\text{el}}})$ , so kann der vollständige Hamiltonoperator dieses Systems als

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_{\text{nuk}} + \hat{H}_{\text{el}} \quad (2.2)$$

geschrieben werden. Bei dem Term  $\hat{T}_{\text{nuk}}$  handelt es sich um den Operator der kinetischen Energie der Kerne, welcher durch

$$\hat{T}_{\text{nuk}}(\partial_{\mathbf{R}}) = - \sum_{n=1}^{N_{\text{nuk}}} \frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_n = - \sum_{n=1}^{N_{\text{nuk}}} \frac{\hbar^2}{2M_n} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right), \quad (2.3)$$

gegeben ist. Der Index  $n$  am Laplaceoperator soll andeuten, dass sich die Ableitungen auf die Kernkoordinaten  $\vec{R}_n = (x_n, y_n, z_n)^\top$  beziehen.

Der zweite Term in Gl. (2.2) definiert einen elektronischen Hamiltonoperator als

$$\hat{H}_{\text{el}} \equiv \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} + \hat{V}_{\text{el,nuk}} + \hat{V}_{\text{nuk,nuk}}. \quad (2.4)$$

Dieser umfasst die kinetische Energie der Elektronen

$$\hat{T}_{\text{el}}(\partial_{\mathbf{r}}) = - \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i, \quad (2.5)$$

die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen

$$\hat{V}_{\text{el,nuk}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{n=1}^{N_{\text{nuk}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \frac{Z_n e^2}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|}, \quad (2.6)$$

sowie die Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Abstoßungen

$$\hat{V}_{\text{el,el}}(\mathbf{r}) = \sum_{i<j}^{N_{\text{el}}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{und} \quad \hat{V}_{\text{nuk,nuk}}(\mathbf{R}) = \sum_{m<n}^{N_{\text{nuk}}} \frac{Z_m Z_n e^2}{|\vec{R}_m - \vec{R}_n|}. \quad (2.7)$$

Mit dieser Aufteilung sind alle Ableitungen nach den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  im Operator  $\hat{T}_{\text{nuk}}$  enthalten und der elektronische Hamiltonoperator hängt nur noch parametrisch von  $\mathbf{R}$  ab. In der so genannten *adiabatischen Darstellung* werden die molekularen Wellenfunktionen gemäß

$$\langle \mathbf{R}, \mathbf{r} | \Psi^{(k)} \rangle = \Psi^{(k)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{\infty} \Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

entwickelt. Dabei sind die Entwicklungsfunktionen  $\Psi_{\text{el}}^{(i)}$  durch die Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (i = 0, \dots, \infty) \quad (2.9)$$

an den festgehaltenen Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  gegeben. Die elektronischen Energien  $E_{\text{el}}^{(i)}$  hängen ebenfalls parametrisch von den Kernkoordinaten ab und werden im Folgenden als Potentialenergieflächen (*potential energy surface*, PES) bezeichnet. Der Index  $i$  nummeriert die einzelnen elektronischen Zustände des Moleküls.

Einsetzen von Gl. (2.8) in die molekulare Schrödingergleichung (2.1) resultiert in dem Ausdruck (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Argumente der Funktionen verzichtet)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}} |\Psi^{(k)}\rangle &= \sum_{i=0}^{\infty} (\hat{T}_{\text{nuk}} + \hat{H}_{\text{el}}) |\Psi_{\text{el}}^{(i)}\rangle |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}\rangle \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} (\hat{T}_{\text{nuk}} + E_{\text{el}}^{(i)}) |\Psi_{\text{el}}^{(i)}\rangle |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}\rangle \\ &= E^{(k)} \sum_{i=0}^{\infty} |\Psi_{\text{el}}^{(i)}\rangle |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}\rangle, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei lediglich von den Tatsachen Gebrauch gemacht wurde, dass der elektronische Hamiltonoperator nur multiplikativ auf die Kern-Wellenfunktion wirkt, und dass die elektronischen Wellenfunktionen exakte Eigenfunktionen von  $\hat{H}_{\text{el}}$  sind (also Gl. (2.9) gilt).

Multiplikation der Gleichung (2.10) von links mit  $\langle \Psi_{\text{el}}^{(j)} |$  und Ausnutzung der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen (welche durch die Hermitizität von  $\hat{H}_{\text{el}}$  gegeben ist), ergibt mit Hilfe der Produktregel und Gl. (2.9)

$$(\hat{T}_{\text{nuk}} + E_{\text{el}}^{(j)}) |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,j)}\rangle + \sum_{i=0}^{\infty} [2\hat{T}'_{ji} + \hat{T}''_{ji}] |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}\rangle = E^{(k)} |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,j)}\rangle, \quad (2.11)$$

mit den so genannten *nicht-adiabatischen* Kopplungstermen

$$\hat{T}'_{ji}(\mathbf{R}) = - \sum_{n=1}^{N_{\text{nuk}}} \frac{\hbar^2}{2M_n} \langle \Psi_{\text{el}}^{(j)} | \nabla_n | \Psi_{\text{el}}^{(i)} \rangle \nabla_n, \quad (2.12)$$

$$\hat{T}''_{ji}(\mathbf{R}) = - \sum_{n=1}^{N_{\text{nuk}}} \frac{\hbar^2}{2M_n} \langle \Psi_{\text{el}}^{(j)} | \Delta_n | \Psi_{\text{el}}^{(i)} \rangle. \quad (2.13)$$

Bei Gleichung (2.11) handelt es letztendlich um ein unendlichdimensionales System aus gekoppelten Schrödingergleichungen, welches in der Praxis natürlich nur in endlicher Größe gelöst werden kann.

Die Born-Oppenheimer-Näherung besteht in der Vernachlässigung der Kopplungsterme  $\hat{T}'_{ji}$  und  $\hat{T}''_{ji}$ , was auf Kern-Schrödingergleichungen des Typs

$$(\hat{T}_{\text{nuk}} + E_{\text{el}}^{(j)}) |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,j)}\rangle = E^{(k)} |\Psi_{\text{nuk}}^{(k,j)}\rangle \quad (2.14)$$

führt, bei denen die Bewegung der Kerne auf voneinander isolierten elektronischen Potentialenergieflächen  $E_{\text{el}}^{(j)}$  erfolgt. Diese Näherung ist wegen den Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten in Gl. (2.12) bzw. (2.13) so lange gerechtfertigt, wie sich die Funktionen  $\Psi_{\text{el}}^{(i)}$  nur wenig mit den Kernkoordinaten ändern. Dies ist z.B. im elektronischen Grundzustand nahe der Gleichgewichtsgeometrie gegeben, aber nicht bei eng benachbarten oder gar sich überschneidenden Zuständen.

### 2.1.1 Übergang von der adiabatischen zur diabatischen Darstellung

In der soeben diskutierten adiabatischen Darstellung erfolgt der Übergang einer Kernwellenfunktion von einem elektronischen Zustand zu einem anderen über die nicht-adiabatischen Kopplungsterme des Operators der kinetischen Energie, wohingegen die Matrix der Potentialenergieflächen in dieser Darstellung diagonal ist. Der Nachteil dieser Darstellung ist, dass sich die Kopplungsterme  $T'_{ji}(\mathbf{R})$  und  $T''_{ji}(\mathbf{R})$  in der Umgebung eng benachbarter Zustände bei kleiner Änderung der Kerngeometrie  $\mathbf{R}$  sehr stark ändern bzw. an der Stelle einer konischen Durchschneidung sogar singular werden [4]. Für numerische Rechnungen ist dieses quasi un stetige Verhalten ungeeignet. Deshalb kann als Alternative zur adiabatischen Darstellung eine sogenannte *diabatische Darstellung*

gesucht werden, in der die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten verschwinden, oder so klein wie möglich sind, d.h.

$$\nabla_{\mathbf{R}}\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = 0 \quad \text{oder} \quad \nabla_{\mathbf{R}}\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \min. \quad (2.15)$$

Eine (triviale) Möglichkeit, diese Bedingung zu erfüllen, ist, die elektronischen Wellenfunktionen so zu wählen, dass sie unabhängig von den Kernkoordinaten sind, d.h.  $\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \rightarrow \Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}_0)$ . Dabei ist  $\mathbf{R}_0$  eine beliebig gewählte Kerngeometrie. Die molekularen Wellenfunktionen aus Gl. (2.8) schreiben sich in dieser sogenannten „*crude adiabatic basis*“ als

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{\infty} \Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}(\mathbf{R})\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r},\mathbf{R}_0), \quad (2.16)$$

wobei die Funktionen  $\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\cdot, \mathbf{R}_0)$  die Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung (2.9) an der Referenzgeometrie  $\mathbf{R}_0$  sind:

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}_0) = \left(\hat{T}_{\text{el}}(\partial_{\mathbf{r}}) + v(\mathbf{r},\mathbf{R}_0)\right)\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}_0) = E_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{R}_0)\Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{r};\mathbf{R}_0) \quad (2.17)$$

mit

$$v(\mathbf{r},\mathbf{R}) \equiv \hat{V}_{\text{el,el}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{el,nuk}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{nuk,nuk}}(\mathbf{R}). \quad (2.18)$$

Einsetzen von Gl. (2.16) in die TISE (2.1) und Multiplikation mit  $\Psi_{\text{el}}^{(j)}$  ergibt nach Integration über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  die Matrixgleichung

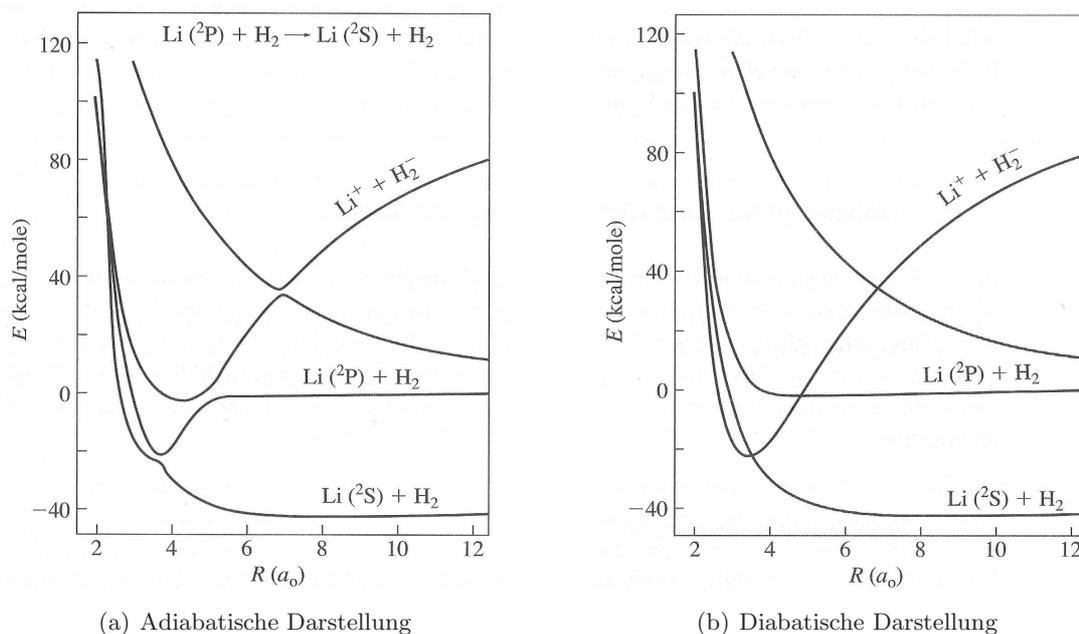
$$\hat{T}_{\text{nuk}}\Psi_{\text{nuk}}^{(k,j)}(\mathbf{R}) + \sum_{i=0}^{\infty} U_{ji}(\mathbf{R})\Psi_{\text{nuk}}^{(k,i)}(\mathbf{R}) = E^{(k)}\Psi_{\text{nuk}}^{(k,j)}(\mathbf{R}) \quad (2.19)$$

mit

$$U_{ji}(\mathbf{R}) \equiv \langle \Psi_{\text{el}}^{(j)}(\mathbf{R}_0) | v(\mathbf{r},\mathbf{R}) - v(\mathbf{r},\mathbf{R}_0) | \Psi_{\text{el}}^{(i)}(\mathbf{R}_0) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (2.20)$$

Damit ist die Matrix des Operators der kinetischen Energie diagonal, und die Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen haben sich in die Matrix der Potentialenergieflächen  $\mathbf{U}$  übertragen. Der Vorteil daran ist, dass die Nichtdiagonalelemente der Potentialmatrix normalerweise eine wesentlich glattere Ortsabhängigkeit als die kinetischen Kopplungsterme zeigen. Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den adiabatischen und diabatischen Potentialenergieflächen sind diese für die Reaktion  $\text{Li}(^2\text{P})+\text{H}_2 \rightarrow \text{Li}(^2\text{S})+\text{H}_2$  [5] in Abbildung 2.1 gezeigt.

Der Nachteil des Ansatzes der Wellenfunktion in (2.16) ist, dass, verglichen mit der adiabatischen Darstellung (2.8), sehr viele Entwicklungsfunktionen nötig sind. Dies ist letztendlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich die Wellenfunktion stark mit den Kernkoordinaten ändert. In der Praxis ist es daher meist günstiger, von der adiabatischen Darstellung auszugehen und durch eine geeignete (unitäre) Transformation zur diabatischen Darstellung zu wechseln. Genauere Ausführungen zu dem Darstellungswechsel sollen an dieser Stelle nicht gemacht werden, sondern sind z.B. in Lit. [7, S. 339 ff.] zu



**Abbildung 2.1:** Eindimensionale Schnitte der vier niedrigsten elektronischen Potentialenergieflächen der Reaktion  $\text{Li}(^2\text{P}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Li}(^2\text{S}) + \text{H}_2$  nach Tully [5]. (a) Adiabatische Darstellung: Die Potentialenergieflächen erfüllen die sogenannte Nichtüberkreuzungsregel (siehe z.B. Lit. [6, S. 405 ff.]). An den vermiedenen Kreuzungen ändern die elektronischen Flächen abrupt ihre physikalischen Eigenschaften, z.B. von ionisch zu kovalent. (b) Diabatistische Darstellung: Im Gegensatz zu den adiabatischen Potentialenergieflächen sind die diabatistischen kontinuierlich und behalten ihren physikalischen Charakter bei.

finden. Es sei hier lediglich angemerkt, dass eine exakte Diabatisierung nur für zweiatomige Moleküle möglich ist und in vielen Fällen auch nur, solange nicht mehr als zwei elektronische Flächen berücksichtigt werden müssen.

### 2.1.2 Quantenchemische Methoden

Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Separation ist es gelungen, die Lösung der molekularen Schrödingergleichung in zwei (konsequente) Probleme zu zerlegen – zum einen die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung und zum anderen die Lösung der Schrödingergleichung der Kerne, welche als „Eingabe“ die elektronischen Potentialenergieflächen benötigt.

Zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung wurde in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl an effizienten Methoden entwickelt, von denen viele keine experimentellen oder phänomenologischen Daten als Eingabeparameter benötigen und deshalb als *ab-initio*-Methoden bezeichnet werden. Dazu zählen u.a. Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungstheorie  $n$ -ter Ordnung ( $\text{MP}_n$ ), Configuration-Interaction (CI), Coupled-Cluster (CC) und Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die DFT ist im strengen Sinne keine echte *ab-initio*-Methode, da das exakte Funktional nicht bekannt ist und stattdessen

Funktionale verwendet werden, die nicht vollständig physikalisch begründet sind, bekannte systematische Fehler aufweisen und in einigen Fällen sogar an experimentelle Resultate adjustierte empirische Parameter enthalten.

Da sich die vorliegende Arbeit vorrangig mit der Lösung der Schrödingergleichung der Kerne beschäftigt, sollen die Methoden zur Lösung des elektronischen Problems hier nicht weiter diskutiert werden. Für detaillierte Ausführungen zur Theorie dieser sogenannten quantenchemischen Methoden sei auf Standardlehrbücher, wie z.B. Lit. [8,9], verwiesen.

Viele der quantenchemischen Methoden sind mittlerweile in diversen freien oder kommerziellen Programmpaketen implementiert. Für die in dieser Arbeit berechneten Potentialenergieflächen wurden die Programme GAUSSIAN [10], MOLPRO [11] und TURBOMOLE [12] verwendet. Genauere Ausführungen, welche Methoden und Basissätze benutzt wurden (und warum gerade diese), werden an entsprechender Stelle in den folgenden Kapiteln gemacht.

## 2.2 Numerische Darstellungen der Kern-Wellenfunktion und des Hamiltonoperators

Der formale Rahmen der Quantenmechanik ist ein abstrakter, unendlichdimensionaler Hilbertraum  $\mathcal{H}$ . Dieser kann z.B. in der Ortsdarstellung mit dem Raum der quadratintegrierbaren Funktionen  $\mathcal{L}^2 = \{\Psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \mid \int_{\mathbb{R}} |\Psi(x)|^2 dx < \infty\}$  identifiziert werden. Der Übersichtlichkeit halber soll sich in diesem Abschnitt auf eindimensionale Funktionen in der Ortskoordinate, welche mit  $x$  bezeichnet wird, beschränkt werden. Der Übergang zu höheren Dimensionen ist (formal) einfach und wird in Abschnitt 2.2.8 diskutiert. Wie bereits im letzten Abschnitt angedeutet, sind die meisten praxisrelevanten Probleme von so komplexer Natur, dass eine analytische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (*time dependent Schrödinger equation*, TDSE)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2.21)$$

nicht mehr möglich ist und man gezwungenermaßen auf numerische Verfahren zurückzugreifen muss. Da alle numerischen Methoden inhärent endlichdimensional sind, gelangt man unumgänglich zu der Approximation, dass das gegebene Problem in einem  $N$ -dimensionalen Unterraum  $\mathcal{H}_N$  von  $\mathcal{H}$  gelöst werden muss. Definiert man dazu einen (zunächst abstrakten) Operator  $\mathbf{p}_N$ , welcher  $\mathcal{H}$  auf  $\mathcal{H}_N$  projiziert, wird Gleichung (2.21) mit  $\mathbf{q}_N \equiv 1 - \mathbf{p}_N$  und  $|\Psi_N\rangle \equiv \mathbf{p}_N |\Psi\rangle$  zu dem gekoppelten Differentialgleichungssystem (hier ohne das zeitliche Argument  $t$ )

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_N\rangle &= \mathbf{p}_N \hat{H} \mathbf{p}_N |\Psi_N\rangle + \mathbf{p}_N \hat{H} \mathbf{q}_N |\Psi_{\perp}\rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{\perp}\rangle &= \mathbf{q}_N \hat{H} \mathbf{p}_N |\Psi_N\rangle + \mathbf{q}_N \hat{H} \mathbf{q}_N |\Psi_{\perp}\rangle, \end{aligned}$$

wobei noch die Abkürzung  $|\Psi_{\perp}\rangle \equiv \mathfrak{q}_N |\Psi\rangle = |\Psi\rangle - |\Psi_N\rangle \in \mathcal{H} \cap \mathcal{H}_N$  eingeführt wurde. Alle in diesem Abschnitt behandelten Methoden vernachlässigen die Beiträge von  $|\Psi_{\perp}\rangle$ , so dass sich obiges Differentialgleichungssystem mit den Ersetzungen  $|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi_N\rangle$  und  $\hat{H} \rightarrow \hat{H}_N \equiv \mathfrak{p}_N \hat{H} \mathfrak{p}_N$  wieder zu einer Gleichung der Form (2.21) vereinfacht:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_N(t)\rangle = \hat{H}_N |\Psi_N(t)\rangle. \quad (2.22)$$

In der Literatur finden sich im Wesentlichen zwei Möglichkeiten, um den Übergang von einem unendlichdimensionalen zu einem endlichdimensionalen Hilbertraum zu realisieren. Die eine Methode bedient sich zu diesem Zweck orthogonaler Funktionen und ist als spektrale Darstellung bekannt. Im Gegensatz dazu werden in der sogenannten pseudospektralen Darstellung die Wellenfunktion und der Hamiltonoperator durch räumlich lokalisierte Basisfunktionen ausgedrückt. Zwei prominente Vertreter der pseudospektralen Darstellung sind die *Discrete Variable Representation* und die *Fourier-Methode*.

Die wesentlichen Eigenschaften dieser beiden Zugänge sowie deren Vor- und Nachteile sollen im Folgenden diskutiert werden. Die Ausführungen richten sich dabei in einigen Teilen nach dem jüngst erschienenen Buch von David J. Tannor [7]. Diese grundlegenden aber teilweise relativ abstrakten Sachverhalte waren zuvor nur in einigen unzusammenhängenden Literaturstellen zu finden, die an entsprechender Stelle natürlich zitiert werden.

### 2.2.1 Spektrale Darstellung

In der *spektralen Darstellung* werden Wellenfunktionen und Operatoren durch orthogonale Basisfunktionen, hier  $\phi_i$  genannt, ausgedrückt. Für einen unendlichdimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H} \equiv \text{span}\{\phi_1, \dots, \phi_{\infty}\}$  bedeutet dies, dass eine beliebige Wellenfunktion  $\Psi \in \mathcal{H}$  gemäß

$$\Psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x) \quad (2.23)$$

entwickelt (bzw. dargestellt) werden kann, wobei die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  durch

$$c_n = \langle \phi_n | \Psi \rangle = \int \phi_n^*(x) \Psi(x) dx \quad (2.24)$$

gegeben sind. Der Übergang von dem unendlichdimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}$  zu einem endlichdimensionalen  $\mathcal{H}_N \equiv \text{span}\{\phi_1, \dots, \phi_N\}$  ist in der spektralen Darstellung einfach zu bewerkstelligen, indem die Summe in Gl. (2.23) bei dem finiten Wert  $N$  abgeschnitten wird, d.h.

$$\Psi(x) \approx \Psi_N(x) = \sum_{n=1}^N c_n \phi_n(x). \quad (2.25)$$

Mit Gl. (2.24) ergibt sich der Projektionsoperator der spektralen Darstellung dann zu

$$\mathbf{p}_N = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle \langle \phi_n|. \quad (2.26)$$

Betrachtet man jetzt einen Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , der als

$$\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}) + \hat{V}(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}) \quad \text{mit} \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.27)$$

gegeben sein soll, so wird dieser im endlichdimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  zu

$$\hat{H}_N = \mathbf{p}_N \hat{T}(\hat{p}) \mathbf{p}_N + \mathbf{p}_N \hat{V}(\hat{x}) \mathbf{p}_N. \quad (2.28)$$

Durch Einsetzen des Projektionsoperators (2.26) in Gl. (2.28) wird ersichtlich, dass die benötigten Matrixelemente zur Aufstellung der  $(N \times N)$  Hamiltonmatrix von der Form

$$T_{mn} = \langle \phi_m | \hat{T} | \phi_n \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_m^*(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_n(x) dx \quad (2.29)$$

bzw.

$$V_{mn} = \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle = \int \phi_m^*(x) V(x) \phi_n(x) dx \quad (2.30)$$

sind. Für die Matrixelemente  $T_{mn}$  des Operators existieren oftmals analytische Ausdrücke – zumindest für relativ einfache  $\hat{T}$ -Operatoren wie in (2.27). Die Matrix des Potentialoperators ist hingegen in der spektralen Darstellung im Allgemeinen unbekannt, so dass die auftretenden Integrale numerisch ausgewertet werden müssen. Mit dem Newton-Cotes-Verfahren und der Gauß-Quadratur werden zwei Methoden zur numerischen Integration in Anhang A besprochen. Dort werden auch die im Zuge dieser Arbeit verwendeten orthogonalen Funktionen näher erläutert.

### 2.2.2 Kollokation

Wie in der spektralen Darstellung wird auch bei der Kollokationsmethode [13, 14] eine Wellenfunktion  $\Psi \in \mathcal{H}$  nach orthogonalen Funktionen  $\{\phi_i\}$  entwickelt:

$$\Psi(x) \approx \tilde{\Psi}(x) \equiv \mathbf{p}_N \Psi(x) = \sum_{n=1}^N b_n \phi_n(x). \quad (2.31)$$

Allerdings werden die Koeffizienten  $b_n$  so bestimmt, dass die Bedingung  $\tilde{\Psi}(x) = \Psi(x)$  auf  $N$  Gitter- oder Kollokationspunkten  $\{x_i\}$  erfüllt ist, d.h.

$$\tilde{\Psi}(x_i) = \mathbf{p}_N \Psi(x_i) = \sum_{n=1}^N b_n \phi_n(x_i) = \Psi(x_i) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (2.32)$$

Diese Gleichung ist äquivalent zu einem  $N$ -dimensionalen gekoppelten linearen Gleichungssystem und kann in Matrix-Vektorschreibweise mit  $\tilde{\Psi}_j \equiv \Psi(x_j)$  und  $\Phi_{jn} \equiv \phi_n(x_j)$  als

$$\tilde{\Psi} = \Phi \mathbf{b} \quad (2.33)$$

geschrieben werden. Unter der Voraussetzung, dass die  $\phi_n(x_j)$  linear unabhängig sind, kann dieses Gleichungssystem gelöst werden, und der Koeffizientenvektor  $\mathbf{b}$  ergibt sich zu

$$\mathbf{b} = \Phi^{-1} \tilde{\Psi}. \quad (2.34)$$

### 2.2.3 Orthogonale vs. nichtorthogonale Projektion

An den Gleichungen (2.25) und (2.32) kann abgelesen werden, dass die Projektionsoperatoren der spektralen Darstellung und der Kollokation eine Wellenfunktionen  $\Psi \in \mathcal{H}$  auf den selben Unterraum  $\mathcal{H}_N$  abbilden. Allerdings sind die erzeugten Zustände  $\tilde{\Psi}$  im Allgemeinen nicht dieselben, was sich in unterschiedlichen Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  und  $b_n$  manifestiert. Dies kann eingesehen werden, indem die Größe

$$\chi = \Psi - \tilde{\Psi} \quad (2.35)$$

eingeführt wird. Für die spektrale Projektion ergibt sich damit

$$\chi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x) - \sum_{n=1}^N c_n \phi_n(x) = \sum_{n=N+1}^{\infty} c_n \phi_n(x), \quad (2.36)$$

und für das Skalarprodukt  $\langle \chi | \tilde{\Psi} \rangle$  folgt wegen  $\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{mn}$  unmittelbar

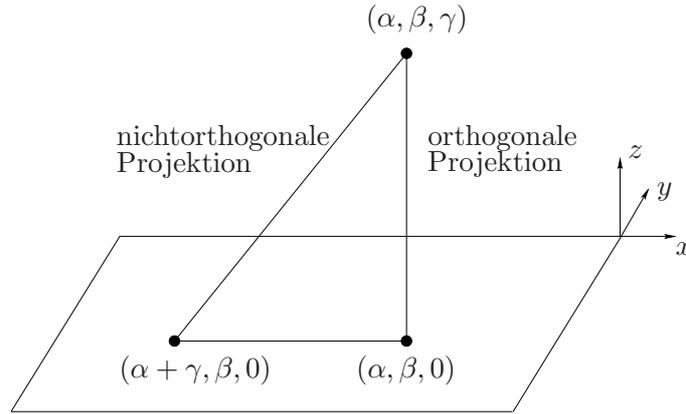
$$\langle \chi | \tilde{\Psi} \rangle = \int \left( \sum_{n=N+1}^{\infty} c_n^* \phi_n^*(x) \right) \left( \sum_{m=1}^N c_m \phi_m(x) \right) dx = 0. \quad (2.37)$$

Die Orthogonalität des Residuums  $\chi$  zum Zustand  $\tilde{\Psi}$  zeigt, dass es sich bei dem Projektionsoperator der spektralen Darstellung um einen orthogonalen Projektionsoperator handelt. Im Fall der Kollokation folgt für das Residuum

$$\chi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x) - \sum_{n=1}^N b_n \phi_n(x). \quad (2.38)$$

und für die Projektion von  $\tilde{\Psi}$  auf  $\chi$  gilt somit

$$\langle \chi | \tilde{\Psi} \rangle = \int \left( \sum_{n=1}^N (c_n - b_n)^* \phi_n^*(x) + \sum_{n=N+1}^{\infty} c_n^* \phi_n^*(x) \right) \left( \sum_{m=1}^N b_m \phi_m(x) \right) dx \neq 0. \quad (2.39)$$



**Abbildung 2.2:** Geometrische Interpretation der orthogonalen und nichtorthogonalen Projektion von einem dreidimensionalen in einen zweidimensionalen euklidischen Raum. Beide Projektionen bilden auf den selben Unterraum ( $z = 0$ ) ab, aber die orthogonale (bzw. senkrechte) Projektion ist die beste Approximation an den Punkt  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , da der Punkt  $(\alpha, \beta, 0)$  in der  $(x, y)$ -Ebene am dichtesten am Punkt  $(\alpha, \beta, \gamma)$  liegt.

Damit ist der Projektionsoperator der Kollokation ein nichtorthogonaler Projektionsoperator.

## 2.2.4 Orthogonale Kollokation

Wie Abbildung 2.2 graphisch zeigt, hat eine orthogonale Projektion einen großen Vorteil gegenüber einer nichtorthogonalen: Wegen der Endlichkeit numerischer Verfahren kann ein Zustand des Hilbertraums nie exakt dargestellt werden. Für eine orthogonale Projektion gilt aber zumindest, dass der im Unterraum erzeugte Zustand die bestmögliche Approximation an den „wahren“ Zustand darstellt.

Es wäre daher wünschenswert, dass ein Projektionsoperator sowohl die Kollokationsbedingungen (2.32) erfüllt, als auch eine orthogonale Projektion vermittelt. Dazu soll der Fall betrachtet werden, dass die Entwicklungsfunktionen  $\phi_n(x)$  diskreten Orthogonalitätsbedingungen an den  $N$  Kollokationspunkten gehorchen:

$$\sum_{j=1}^N \phi_m^*(x_j) \phi_n(x_j) \Delta_j = \delta_{mn} \quad (m, n = 1, \dots, N). \quad (2.40)$$

Gleichung (2.40) ist das Analogon zur integralen Schreibweise der Orthogonalität der spektralen Basisfunktionen,  $\int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn}$ , wenn das Integral durch eine Summe und  $dx$  durch einen im Allgemeinen  $j$ -abhängigen Faktor  $\Delta_j$  ersetzt wird. Selbst bei freier Wahl der Kollokationspunkte  $\{x_j\}$  und Gewichte  $\{\Delta_j\}$ , ist Gl. (2.40) nicht in trivialer Weise erfüllbar; die selben Punkte und Gewichte müssen *gleichzeitig* alle Orthogonalitätsbedingungen ( $n, m = 1, \dots, N$ ) erfüllen. Eine Methode, die dies zu leisten vermag, ist die Gauß-Quadratur (siehe Anhang A.2).

Wird Gl. (2.32) von links mit  $\phi_m^*(x_j)\Delta_j$  multipliziert und anschließend über  $j$  summiert, so ergeben sich unter Verwendung von Gl. (2.40) Entwicklungskoeffizienten

$$b_n = \sum_{j=1}^N \phi_n^*(x_j)\Psi(x_j)\Delta_j, \quad (2.41)$$

welche per Konstruktion genau die Kollokationsbedingungen (2.32) erfüllen und eine *fast* exakte orthogonale Projektion vermitteln. Letzteres ist so zu verstehen, dass Gl. (2.41) nur eine diskrete Approximation der Entwicklungskoeffizienten,  $c_n = \int \phi_n^*(x)\Psi(x)dx$ , der spektralen Darstellung ist.

Im Hinblick auf die in Abschnitt 2.2.6 eingeführte *Discrete Variable Representation\** (DVR) sollen die obigen Betrachtungen jetzt noch einmal umformuliert werden. Dazu sei zunächst folgende Definition eingeführt:

$$\Phi_n(x_j) \equiv \sqrt{\Delta_j}\phi_n(x_j). \quad (2.42)$$

Damit wird Gleichung (2.40) zu

$$\sum_{j=1}^N \Phi_m^*(x_j)\Phi_n(x_j) = \delta_{mn} \quad (m, n = 1, \dots, N). \quad (2.43)$$

Mit der Definition  $\phi_{jn} \equiv \phi_n(x_j)$  kann Gl. (2.43) in Matrix-Vektorform als

$$\Phi^\dagger \Phi = \mathbf{1}_{N \times N} \quad [\text{Basis-Orthogonalität}] \quad (2.44)$$

geschrieben werden, womit deutlich wird, dass es sich bei  $\Phi$  um eine unitäre Matrix handelt und zu

$$\Phi \Phi^\dagger = \mathbf{1}_{N \times N} \quad [\text{Gitter-Orthogonalität}] \quad (2.45)$$

umgeschrieben werden kann. Gl. (2.45) ist in Komponentenschreibweise:

$$\sum_{n=1}^N \Phi_n(x_i)\Phi_n^*(x_j) = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, N). \quad (2.46)$$

Obwohl die Gleichungen (2.43) und (2.46) auf den ersten Blick ähnlich aussehen, ist ihre physikalische Bedeutung sehr unterschiedlich. Gleichung (2.46) ist ein Art Orthogonalitätsbeziehung für die einzelnen Gitterpunkte – das Analogon zur Relation

$$\langle x'|x \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle x'|n \rangle \langle n|x \rangle = \delta(x - x') \quad (2.47)$$

---

\*Eine sinnvolle Übersetzung ins Deutsche ist für diesen Ausdruck nicht möglich.

im unendlichdimensionalen Hilbertraum. Fortan soll  $\Phi$  als orthogonale Kollokationsmatrix bezeichnet werden. Gleichungen des Typs (2.44) werden als Basis- und (2.45) als Gitter-Orthogonalitätsbeziehungen bezeichnet.

### 2.2.5 Definition der pseudospektralen Basis

In Gleichung (2.26) wurde der Projektionsoperator  $\mathfrak{p}_N$  durch die orthogonalen Basisfunktionen der spektralen Darstellung ausgedrückt. Da  $\mathfrak{p}_N$  ein Operator ist – und somit formal darstellungsunabhängig – sollte es möglich sein, den Projektionsoperator auch in anderen Basisfunktionen auszudrücken, ohne dabei an Genauigkeit zu verlieren. Dies setzt die Existenz einer unitären Transformation zwischen der spektralen und der neuen Basis voraus. Einen wichtigen Spezialfall zur Darstellung des Projektionsoperators stellen dabei räumlich lokalisierte Basisfunktionen dar. Die wichtigsten Eigenschaften dieser sogenannten *pseudospektralen Basisfunktionen* sollen hier kurz diskutiert werden.

Die pseudospektrale Basis hat ihren Ursprung in der Theorie der orthogonalen Kollokation. Wird die Ersetzung  $\Phi_n(x_i) \rightarrow \phi_n(x)$  im ersten Faktor von Gl. (2.46) gemacht, so erhält man

$$\theta_j(x) \equiv \sum_{n=1}^N \phi_n(x) \Phi_n^*(x_j). \quad (2.48)$$

Dies ist die Definitionsgleichung der pseudospektralen Basisfunktionen  $\{\theta_j\}$ . Wegen der Ähnlichkeit zu Gl. (2.46) sind die Funktionen  $\theta_j(x)$  jeweils um die Gitterpunkte  $\{x_j\}$  lokalisiert und erfüllen dort die Eigenschaften des (skalierten) Kroneckersymbols:

$$\theta_j(x_i) = \Delta_j^{-1/2} \delta_{ij}. \quad (2.49)$$

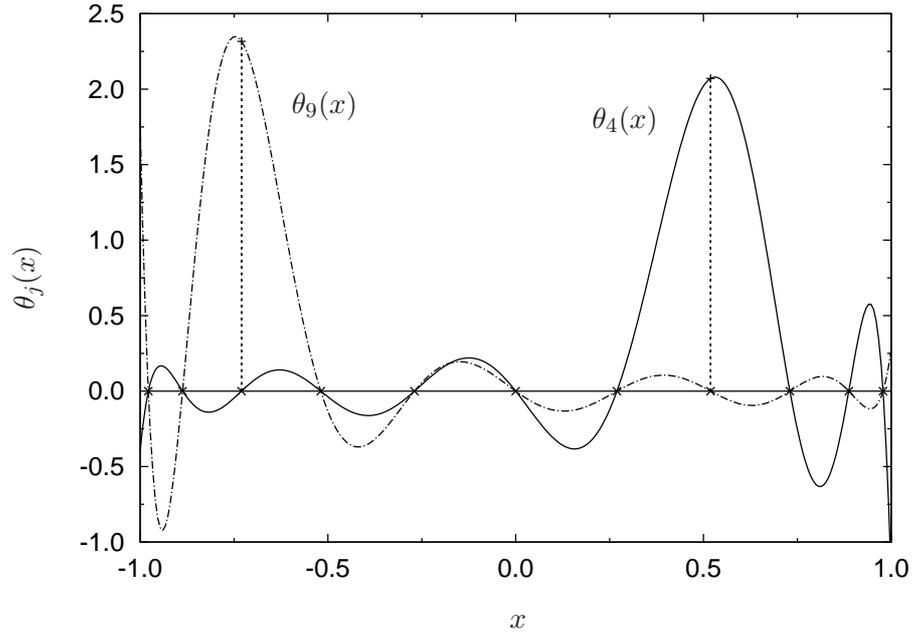
Gleichung (2.48) kann auch in Matrix-Vektorform geschrieben werden,

$$\boldsymbol{\theta}(x) = \Phi^\dagger \boldsymbol{\phi}(x), \quad (2.50)$$

woran zu erkennen ist, dass die Basisfunktionen  $\{\theta_j\}$  eine alternative Basis zur spektralen Basis darstellen. Da die Basis  $\{\theta_j\}$  und die originale Basis  $\{\phi_j\}$  über eine unitäre Transformation  $\Phi^\dagger$  zusammenhängen, projizieren sie auf den selben Unterraum des Hilbertraums. Daher impliziert jede orthogonale Kollokationsmatrix  $\Phi$  die Existenz einer Menge von lokalen Basisfunktionen, welche den selben Raum aufspannen wie die orthogonalen Basisfunktionen, aus denen sie konstruiert wurden. Die Form der lokalisierten Basisfunktionen ist vollständig bestimmt durch die Wahl der Gitterpunkte  $\{x_i\}$  und Gewichte  $\{\Delta_i\}$ , welche in Gl. (2.43) eingesetzt werden, und durch die zugrundeliegenden orthogonalen Basisfunktionen  $\{\phi_n\}$ .

### Vollständigkeit und Orthogonalität der pseudospektralen Basis

Jetzt soll gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften der Orthogonalität und Vollständigkeit der spektralen Basisfunktionen auf die pseudospektralen vererben. Dazu wird



**Abbildung 2.3:** Darstellung zweier pseudospektraler Basisfunktionen (durchgezogene und gestrichelt-gepunktete Linien), welche vermöge der Transformation (2.50) aus Legendre-Polynomen erzeugt wurden. Die Anzahl der Gitterpunkte (durch Kreuze markiert) ist in diesem Fall  $N = 11$ . Betrachtet man auf der Abszisse nur die Gitterpunkte, so sind die Funktionen jeweils an einem Gitterpunkt von Null verschieden (gestrichelte vertikale Linien) und haben an allen anderen Gitterpunkten ihre Knotenpunkte. Die Zählweise der Basisfunktionen und Gitterpunkte verläuft (etwas ungewöhnlich) von Rechts nach Links, da die Legendre-Polynome in späteren Anwendungen als Basisfunktionen einer Winkelkoordinate  $\gamma = \arccos(x)$  verwendet werden und diese von  $\gamma = 0 = \arccos(1)$  bis  $\gamma = \pi = \arccos(-1)$  läuft.

zunächst die Definitionsgleichung der pseudospektralen Funktionen invertiert, indem Gl. (2.48) mit  $\phi_m^*(x)$  multipliziert und anschließend über den Definitionsbereich integriert wird. Dies ergibt:

$$\Phi_n^*(x_j) = \langle \phi_n | \theta_j \rangle. \quad (2.51)$$

Die Gitter-Orthogonalitätsbeziehung (2.46) wird damit zu

$$\delta_{ij} = \sum_{n=1}^N \Phi_n(x_i) \Phi_n^*(x_j) = \sum_{n=1}^N \langle \theta_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \theta_j \rangle = \langle \theta_i | \theta_j \rangle \quad (2.52)$$

und aus der Basis-Orthogonalitätsbeziehung (2.43) folgt

$$\delta_{mn} = \sum_{j=1}^N \Phi_m^*(x_j) \Phi_n(x_j) = \sum_{j=1}^N \langle \phi_m | \theta_j \rangle \langle \theta_j | \phi_n \rangle. \quad (2.53)$$

Die Orthogonalitätsbeziehung (2.52) kann qualitativ schon dadurch eingesehen werden, dass jede Basisfunktion  $\theta_i$ , wie erwähnt, am Gitterpunkt  $x_i$  von Null verschieden ist und an allen anderen verschwindet. Abbildung 2.3 illustriert diese Eigenschaft am Beispiel der Legendre-Polynome als orthogonale Funktionen. Die exakte Orthogonalität in Gl. (2.52)

impliziert aber zudem, dass sich auch die oszillatorischen Teile abseits der Gitterpunkte bei der Integration über den Definitionsbereich gegeneinander aufheben.

Gleichung (2.53) ist eine Vollständigkeitsbeziehung der pseudospektralen Basis bezüglich der Summation über alle Gitterpunkte. Die formale Aussage der Vollständigkeitsbeziehung ist, dass die Projektionsoperatoren der spektralen und pseudospektralen Darstellung auf den selben Unterraum projizieren:

$$\mathbf{p}_N = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \sum_{j=1}^N |\theta_j\rangle \langle \theta_j|. \quad (2.54)$$

Gleichung (2.54) entspricht gerade der eingangs gemachten Aussage, dass der Projektionsoperator unabhängig von einer bestimmten Darstellung ist, wobei in diesem Fall die unitäre Transformation zwischen der spektralen und pseudospektralen Basis durch die orthogonale Kollokationsmatrix gegeben ist.

### 2.2.6 Discrete Variable Representation

Die bis hierher gemachten Vorarbeiten zur (orthogonalen) Kollokation und pseudospektralen Basis schaffen die Voraussetzung, um mit der *Discrete Variable Representation* (DVR) eine wichtige und vielfach verwendete Möglichkeit zur Darstellung des Hamiltonoperators einzuführen. Die Ursprünge der DVR liegen bereits längere Zeit zurück [15,16]. Sie wurde aber im hier verwendeten Kontext erst durch die Arbeiten von Light *et al.* [17] populär (und wird oft auch nur so zitiert). Bei der DVR-Methode handelt es sich um eine spezielle pseudospektrale Methode, in der die pseudospektrale Basis mit der (ursprünglichen) spektralen Basis über eine auf Gauß-Quadratur basierende, orthogonale Kollokationsmatrix in Verbindung steht. Die Gauß-Quadratur ist im ursprünglichen Sinne eine elegante und effektive Methode zur numerischen Integration (siehe Anhang A.2). Wie bereits erwähnt, erfüllen die Abszissen  $\{x_j\}$  und Gewichte  $\{\Delta_j\}$  genau die Bedingungen der orthogonalen Kollokation (Gl. 2.40). Die Matrixelemente des kinetischen und potentiellen Teils des Hamiltonoperators sollen im Folgenden kurz hergeleitet werden.

Wie in Abschnitt 2.2.1 soll von einem Hamiltonoperator der Form  $\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}) + \hat{V}(\hat{x})$  ausgegangen werden, aber anstelle des spektralen wird der pseudospektrale Projektionsoperator verwendet, um den Hamiltonoperator  $\hat{H}_N = \mathbf{p}_N \hat{T}(\hat{p}) \mathbf{p}_N + \mathbf{p}_N \hat{V}(\hat{x}) \mathbf{p}_N$  von  $\mathcal{H}_N$  zu konstruieren. Die zentrale Approximation der DVR-Methode ist die Ersetzung

$$\mathbf{p}_N \hat{V}(\hat{x}) \mathbf{p}_N \rightarrow \hat{V}(\mathbf{p}_N \hat{x} \mathbf{p}_N) = \hat{V}(\hat{x}_N) \quad (2.55)$$

Damit werden die Matrixelemente des Potentialoperators zu

$$V_{ij} = \sum_{k,l=1}^N \langle \theta_i | V(|\theta_k\rangle \langle \theta_k | \hat{x} | \theta_l\rangle \langle \theta_l |) | \theta_j \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{k=1}^N \langle \theta_i | V(|\theta_k\rangle x_k \langle \theta_k|) | \theta_j \rangle \\
&= \sum_{k=1}^N \langle \theta_i | \theta_k \rangle V(x_k) \langle \theta_k | \theta_j \rangle \\
&= V(x_i) \delta_{ij}.
\end{aligned} \tag{2.56}$$

Die Matrix des Potentialoperators ist in der pseudospektralen Darstellung diagonal und die Diagonalelemente sind durch die Werte des Potentials an den Gitterpunkten gegeben. Im Vergleich zur spektralen Darstellung müssen also keine Integrale (numerisch) berechnet werden. Außerdem kann die Wirkung des Potentialoperators auf eine Wellenfunktion sehr einfach berechnet werden. Im Gegensatz zur spektralen Darstellung ist keine Matrix-Vektormultiplikation notwendig, sondern für jeden Gitterpunkt lediglich eine Multiplikation des Potentialwerts mit dem Wert der Wellenfunktion, d.h.  $V(x_j)\Psi(x_j)$ .

Die Matrixelemente des Operators der kinetischen Energie ergeben sich für die DVR-Methode zu

$$\begin{aligned}
(\mathbf{T}^\theta)_{ij} &= \langle \theta_i | \hat{T} | \theta_j \rangle \\
&= \sum_{n,m=1}^N \langle \theta_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{T} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \theta_j \rangle \\
&= \sum_{n,m=1}^N \Phi_{in}(\mathbf{T}^\phi)_{nm} \Phi_{mj}^\dagger \\
&= (\Phi \mathbf{T}^\phi \Phi^\dagger)_{ij}.
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Gleichung (2.58) drückt die Matrix der zweiten Ableitungen der pseudospektralen Basisfunktionen  $\mathbf{T}^\theta$  durch die unitäre Transformation der Matrix der zweiten Ableitungen der spektralen Basisfunktionen  $\mathbf{T}^\phi$  aus. Für eine andere Sichtweise der Dinge kann Gl. (2.57) auch in der Form

$$(\mathbf{T}^\theta)_{ij} = \sum_{n=1}^N \langle \theta_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{T} | \theta_j \rangle \tag{2.59}$$

$$\approx -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^N \Delta_n \phi_n(x_i) \left. \frac{\partial^2 \phi_n(x)}{\partial x^2} \right|_{x=x_j} \tag{2.60}$$

geschrieben werden, wobei die Approximation auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass

$$\langle \theta_j | \hat{T} | \phi_n \rangle \approx \langle x_j | \hat{T} | \phi_n \rangle. \tag{2.61}$$

Gleichung (2.60) stellt eine Möglichkeit dar, die Matrixelemente des  $\hat{T}$ -Operators durch eine Summe über die spektralen Basisfunktionen und deren zweiten Ableitungen zu berechnen. Im Wesentlichen ist Gl. (2.60) äquivalent zur Berechnung der Matrixelemente

des  $\hat{T}$ -Operators in der spektralen Darstellung, wenn das Integral in Gl. (2.29) mit Hilfe der Gauß-Quadratur berechnet wird.

Zusammenfassend gesagt, ist der Hamiltonoperator in der DVR-Methode durch

$$\mathbf{H}^\theta = \mathbf{\Phi} \mathbf{H}^\phi \mathbf{\Phi}^\dagger = \mathbf{\Phi} \mathbf{T}^\phi \mathbf{\Phi}^\dagger + \mathbf{\Phi} \mathbf{V}^\phi \mathbf{\Phi}^\dagger. \quad (2.62)$$

gegeben. Da die Hamiltonoperatoren in der spektralen und pseudospektralen Darstellung durch eine unitäre Transformation verknüpft sind, liefern sie identische Eigenwerte und, falls sie zur Propagation von Wellenpaketen benutzt werden, auch dieselbe Dynamik.

### 2.2.7 Die Fourier-Methode

Mit der *Fourier-Methode* soll eine weitere wichtige pseudospektrale Methode zur Darstellung des Hamiltonoperators kurz vorgestellt werden. Wie schon der Name andeutet, wird bei dieser Methode eine Wellenfunktion in eine Fourierreihe entwickelt, d.h. die Basisfunktionen sind von der Form  $\phi_k(x) \propto e^{ikx}$ . Eine Variante der Fourier-Methode ist der *Fourier-Grid-Hamiltonian* (FGH) von Balint-Kurti [18]. Bei der FGH-Methode wird die Hamiltonmatrix in pseudospektralen Basisfunktionen  $\phi_k$  konstruiert. Eine weitere Implementierungsvariante der Fourier-Methode, die auf Feit und Fleck [19–21] und Kosloff und Kosloff [22, 23] zurückgeht, ist die *Fast-Fourier-Transform* (FFT) Methode. Sie ist sehr nah mit der FGH-Methode verwandt, besitzt aber die attraktive Eigenschaft, dass die Berechnung der Hamiltonmatrix vollständig umgangen wird. Die FFT-Methode wird daher ausschließlich zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung eingesetzt. Historisch gesehen war die FFT-Methode die erste weitverbreitete pseudospektrale Methode und zählt noch heute zu den effektivsten Möglichkeiten, die Wirkung des Hamiltonoperators auf eine Wellenfunktion zu berechnen.

Die grundlegende Strategie der FFT-Methode ist, die Operationen  $\hat{T}\Psi$  und  $\hat{V}\Psi$  in der Darstellung durchzuführen, in der der jeweilige Operator lokal ist. Dazu wird wie folgt vorgegangen:

1. Da der Potentialoperator in der Ortsdarstellung lokal ist, und die FFT-Methode eine pseudospektrale Methode ist, wird die Wirkung von  $\hat{V}$  auf  $\Psi$  durch eine Multiplikation von  $V(x_j)$  mit  $\Psi(x_j)$  an den Gitterpunkten  $\{x_j\}$  berechnet.
2. Ausgehend von einer Wellenfunktion im Ortsraum wird die Wirkung des  $\hat{T}$ -Operators vermöge einer Fouriertransformation (FT) im Impuls- bzw. Fourierraum berechnet und anschließend in den Ortsraum zurücktransformiert:

$$\Psi(x) \xrightarrow{\text{FT}^{-1}} \tilde{\Psi}(k) \longrightarrow -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tilde{\Psi}(k) \xrightarrow{\text{FT}} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi(x) = \hat{T}\Psi(x). \quad (2.63)$$

In der Praxis kann die Transformation zwischen Ort- und Impulsraum durch eine sogenannte *Diskrete Fouriertransformation* (DFT) berechnet werden, wobei der Rechen-

aufwand bei  $N$  Gitterpunkten wie  $N^2$  skaliert, da die DFT in ihrer „naiven“ Implementierung eine Matrix-Vektormultiplikation beinhaltet. Durch Ausnutzen von Symmetrien der Matrixeinträge, kann die Skalierung des Rechenaufwands auf  $N \log N$  reduziert werden. Außerdem wird durch geschickte Umordnung des Eingabevektors (der Wellenfunktion) die Aufstellung und Speicherung einer Matrix komplett vermieden. Da dieser FFT-Algorithmus in vielen (naturwissenschaftlichen) Bereichen verwendet wird, ist er in hochgradig optimierter Form in vielen Programmbibliotheken enthalten (siehe Abschnitt 3.1.1).

### 2.2.8 Der Fluch der Dimensionalität

Bis hierher wurden alle Betrachtungen des Hamiltonoperators und der Wellenfunktion für den eindimensionalen Fall durchgeführt. Die Verallgemeinerung auf mehr Dimensionen lässt sich formal einfach erreichen, indem das direkte Produkt verwendet wird. Um die Notation so einfach wie möglich zu halten, soll zur Veranschaulichung ein Hamiltonoperator in zwei Dimensionen  $(x, y)$  betrachtet werden:

$$\hat{H} = \hat{T}(\hat{p}_x, \hat{p}_y) + \hat{V}(x, y). \quad (2.64)$$

Die zweidimensionalen (2D-) Basisfunktionen  $|\Phi\rangle$  ergeben sich als direktes Produkt der 1D-Basisfunktionen  $|\phi\rangle$ , d.h.

$$|\Phi_{mn}\rangle = |\phi_m^x\rangle \otimes |\phi_n^y\rangle, \quad (2.65)$$

und die Matrixelemente des zweidimensionalen Hamiltonoperators schreiben sich als

$$H_{m'n'mn} = \langle \Phi_{m'n'} | \hat{H} | \Phi_{mn} \rangle = \langle \phi_{m'}^x | \otimes \langle \phi_{n'}^y | \left( \hat{T}(\hat{p}_x, \hat{p}_y) + \hat{V}(x, y) \right) | \phi_m^x \rangle \otimes | \phi_n^y \rangle. \quad (2.66)$$

Geht man davon aus, dass mindestens zehn Basisfunktionen in jeder Dimension notwendig sind, um den Hamiltonoperator darzustellen, so ergibt dies bereits  $(10^2)^2 = 10000$  zu berechnende Matrixelemente, deren numerische Werte natürlich im Arbeitsspeicher oder auf der Festplatte gespeichert werden müssen. In der spektralen Darstellung kommt erschwerend hinzu, dass für jedes dieser Matrixelemente zweidimensionale Integrale (numerisch) auszuwerten sind:

$$\begin{aligned} H_{m'n'mn} &= \iint (\phi_{m'}^x)^*(x) (\phi_{n'}^y)^*(y) \hat{T}(\hat{p}_x, \hat{p}_y) \phi_m^x(x) \phi_n^y(y) dx dy \\ &+ \iint (\phi_{m'}^x)^*(x) (\phi_{n'}^y)^*(y) \hat{V}(x, y) \phi_m^x(x) \phi_n^y(y) dx dy. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Dies ist natürlich kein *prinzipielles* Problem, nimmt aber relativ viel Rechenzeit in Anspruch, die sich für mehr als zwei Dimensionen noch wesentlich verlängert.<sup>†</sup> Hier liegt

<sup>†</sup>Im kartesischen Fall faktorisiert das 2D-Integral über den  $\hat{T}$ -Operator in Gl. (2.67) zu zwei 1D-Integralen. Für krummlinige Koordinaten gilt dies i.A. nicht mehr.

ein Vorteil der pseudospektralen Darstellungen, da z.B. bei der DVR-Methode die Auswertung des Integrals des Potentialoperators entfällt.

Die FFT-Methode stellt in diesem Sinne das sparsamste der hier vorgestellten Verfahren dar, da die Matrixform der Operatoren vollständig umgangen wird. Für den Fall von 10 Gitterpunkten in jeder Dimension ergibt dies ein Produktgitter von  $10^2 = 100$  auf dem z.B. die Werte der Wellenfunktion oder des Potentials gespeichert werden müssen.

Wird der allgemeine Fall von  $N$  Dimensionen bzw. Freiheitsgraden betrachtet, so gilt, dass auch unter günstigen Umständen je nach Methode  $10^N$  bzw.  $10^{2N}$  numerische Werte gespeichert werden müssen. Da die Anzahl der Freiheitsgrade im Exponenten auftritt, spricht man gemeinhin von einer *exponentiellen Skalierung* des Problems. In der Praxis bedeutet dies, dass mit den derzeit zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten exakte quantenmechanische Rechnungen auf 5 bis 10 Freiheitsgrade bzw. 4- bis 5-atomige Moleküle beschränkt sind.

Um diesen sogenannten *Fluch der Dimensionalität*<sup>‡</sup> zu umgehen, werden unterschiedliche Strategien verfolgt. Dazu zählen semiklassische Verfahren wie z.B. das Instanton-Modell [24]. Ein weitere Möglichkeit zur approximativen quantenmechanischen Behandlung größerer Systeme ist der Heidelberger „*Multi Configuration Time Dependent Hartree*“ (MCTDH) Ansatz [25]. Bei der MCTDH-Methode wird das direkte Produkt der Basisfunktionen vermieden, indem die Wellenfunktion nach Hartree-Produkten – sogenannten „single particle functions“ – entwickelt wird. Der Nachteil dieses Ansatzes ist, dass der Hamiltonoperator als Summe von Operatoren geschrieben werden können muss, die nur auf jeweils einen Freiheitsgrad wirken.

Des Weiteren existieren unterschiedliche Modelle zur reduziert-dimensionalen Darstellung der Wellenfunktion und des Hamiltonoperators. Die bedeutendsten werden in Abschnitt 2.5 genauer beschrieben, da sie in dieser Arbeit verwendet werden.

## 2.3 Zeitentwicklungsoperator und Propagationsalgorithmen

In diesem Abschnitt werden Methoden vorgestellt, mit denen eine Wellenfunktion in der Zeit propagiert werden kann. Gesucht wird also ein Operator  $U$ , der formal als

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.68)$$

geschrieben werden kann. Für infinitesimale Zeitdifferenzen  $dt$  folgt aus der TDSE (2.21) sofort die Beziehung

$$|\Psi(t_0 + dt)\rangle = \left( \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \right) |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.69)$$

---

<sup>‡</sup>Dieser Ausdruck hat sich mittlerweile als Fachbegriff etabliert. Er wurde von dem Mathematiker Richard Bellman eingeführt, um den rapiden Anstieg im Volumen beim Hinzufügen weiterer Dimensionen in einen mathematischen Raum zu beschreiben.

und somit der infinitesimale Zeitpropagator

$$U(t + dt, t_0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt. \quad (2.70)$$

Wird Gleichung (2.68) in (2.21) eingesetzt, so erhält man eine Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = \hat{H} U(t, t_0) \quad (2.71)$$

für den Zeitpropagator, welche im Fall von konservativen Systemen (zeitunabhängigen Hamiltonoperatoren) unmittelbar gelöst werden kann und in dem Ausdruck

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot (t-t_0)} \quad (2.72)$$

resultiert. Da in dieser Gleichung der Hamiltonoperator im Argument der Exponentialfunktion auftritt, und Funktionen von Operatoren über ihre Taylorentwicklung definiert sind, ist Gl. (2.72) zusammen mit (2.68) gleichbedeutend mit

$$|\Psi(t + t_0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot (t-t_0)} |\Psi(t_0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n (t-t_0)^n}{\hbar^n n!} \hat{H}^n |\Psi(t_0)\rangle. \quad (2.73)$$

Dies macht zwar zum einen die Bedeutung des Abschnitts 2.2 klar, in dem gezeigt wurde, wie der Hamiltonoperator auf Elemente des Hilbertraums  $\mathcal{H}_N$  wirkt, wirft aber zum anderen das Problem auf, dass numerische Verfahren prinzipiell nicht in der Lage sind, unendliche Reihen wie in Gl. (2.73) auszuwerten. Um letzterem Problem Herr zu werden, wurden in den vergangenen Jahrzehnten viele unterschiedliche Lösungsansätze vorgeschlagen, von denen die bedeutendsten im Folgenden kurz umrissen werden.

### 2.3.1 Split-Operator

Die *Split-Operator*-Methode (SPO) [19, 26] ist eine der einfachsten und gebräuchlichsten Methoden, um die Wirkung des Zeitpropagators auf eine Wellenfunktion zu berechnen. Die zugrundeliegende Strategie ist, den Propagator aus Gl. (2.72) für endliche Zeitintervalle  $\Delta t$  in einen kinetischen und einen potentiellen Teil zu zerlegen, welche, für sich genommen, einfacher zu behandeln sind. In der einfachsten Version (first-order splitting) ergibt dies

$$e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} = e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t/\hbar} = e^{-i\hat{T}\Delta t/\hbar} e^{-i\hat{V}\Delta t/\hbar} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.74)$$

Der Fehler in (2.74) kann noch um eine Größenordnung in  $\Delta t$  reduziert werden, indem eine symmetrisierte Form (second-order splitting),

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} &= \left( e^{-i\hat{V}\Delta t/2\hbar} e^{-i\hat{T}\Delta t/2\hbar} \right) \left( e^{-i\hat{T}\Delta t/2\hbar} e^{-i\hat{V}\Delta t/2\hbar} \right) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= e^{-i\hat{V}\Delta t/2\hbar} e^{-i\hat{T}\Delta t/\hbar} e^{-i\hat{V}\Delta t/2\hbar} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \end{aligned} \quad (2.75)$$

verwendet wird. Gl. (2.75) ist auch als Trotter-Faktorisierung bekannt [27]. Es wurden auch Verfahren höherer Ordnung (third-order splitting, etc.) in der Literatur vorgeschlagen, diese werden aber nicht allgemein verwendet. An dieser Stelle sei angemerkt, dass das Auftreten der Operatoren  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$  in Gl. (2.74) oder (2.75) austauschbar ist ( $\hat{T} \leftrightarrow \hat{V}$ ), ohne dabei den Fehler zu erhöhen.

Die Exponentialfunktionen der Operatoren  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$  werden am besten in der Darstellung berechnet, in der der jeweilige Operator diagonal ist. Damit ist die Wirkung des Operators auf die Wellenfunktion dann rein multiplikativ:

- Die Operation des Potentialterms auf die Wellenfunktion  $e^{-i/\hbar\hat{V}(\hat{x})\Delta t} |\Psi(t)\rangle$  ist im Ortsraum einfach  $e^{-iV(x)\Delta t/\hbar}\Psi(x, t)$ .
- Mit einer Transformation  $Z^\dagger$  zwischen Orts- und Impulsraum ( $\tilde{\Psi}(p) = Z^\dagger\Psi(x)$ ) wird die Operation des kinetischen Terms auf die Wellenfunktion  $e^{-i\hat{T}(\hat{p})\Delta t/\hbar} |\tilde{\Psi}(t)\rangle$  zu  $Z e^{-iT(p)\Delta t/\hbar} Z^\dagger\Psi(x, t)$ . In den meisten Anwendungen wird  $Z^\dagger$  in einer Fourier-Basis dargestellt, d.h.  $Z_{nm}^\dagger \propto e^{ip_n x_m/\hbar}$ , und der Darstellungswechsel kann sehr effektiv mit Hilfe der FFT-Technik (siehe Abschnitt 2.2) durchgeführt werden.

Die SPO-Methode erfordert etwas mehr Aufwand, wenn das zu behandelnde Problem mehrere elektronische Flächen involviert, da das Potential dann als Matrix vorliegt, welche im Allgemeinen nicht diagonal ist. In so einem Fall muss für jeden Zeitschritt eine Transformation von der adiabatischen zur diabatischen Darstellung und zurück durchgeführt werden (analog zum Darstellungswechsel zwischen Orts- und Impulsraum).

Gravierender für die vorliegende Arbeit ist die Einschränkung, dass die SPO-Methode prinzipiell *nicht* in der Lage ist, kompliziertere Operatoren der kinetischen Energie (siehe Abschnitt 2.4) zu behandeln. Eine Mischung aus Orts- und Impulsoperatoren (z.B.  $\hat{x}\hat{p}_x$ ) ist mit dieser Methode nicht möglich, da Terme dieser Art in keiner Darstellung diagonal (bzw. diagonalisierbar) sind.

### 2.3.2 Symplektische Integratoren

Der Name der *Symplektischen Integratoren* (SI) leitet sich von der Tatsache ab, dass diese Art von Integratoren die symplektischen Symmetrieeigenschaften eines dynamischen Systems beachten, indem sie die kanonischen Beziehungen (s.u.) der Phasenraumvariablen  $(q, p)$  erhalten. Die SI wurden zuerst zur Lösung von klassisch-mechanischen Bewegungsgleichungen entwickelt und sind dort inzwischen weit verbreitet. Erst in jüngerer Vergangenheit wurde die Technik auch auf quantenmechanische Problemstellungen erweitert [28].

Um die grundlegenden Ideen der SI deutlich zu machen, wird zunächst die TDSE aus Gl. (2.21) in eine Matrix-Vektor-Schreibweise umgeformt. Dazu sei  $\{\phi_i\}$  eine Basis des  $N$ -dimensionalen Hilbertraums  $\mathcal{H}_N$ . In dieser Basis ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion  $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}_N$  zu  $c_i(t) = \langle\phi_i|\Psi(t)\rangle$  und die Elemente der

Hamiltonmatrix  $\mathbf{H}$  sind durch  $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$  gegeben. Die TDSE kann nun in diskreter Form als

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = \mathbf{H} \cdot \mathbf{c}(t) \quad (2.76)$$

geschrieben werden. In Anlehnung an die Notationen des klassischen Hamiltonformalismus werden die Entwicklungskoeffizienten gemäß

$$\mathbf{q}(t) = \sqrt{2} \Re(\mathbf{c}(t)), \quad \mathbf{p}(t) = \sqrt{2} \Im(\mathbf{c}(t)) \quad (2.77)$$

in Real- und Imaginärteil zerlegt und eine Hamiltonfunktion  $h$  als

$$h(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N H_{ij} (p_i p_j + q_i q_j) \quad (2.78)$$

definiert, welche physikalisch als mittlere Energie der Wellenfunktion interpretiert werden kann. Mit diesen Definitionen ist Gl. (2.76) äquivalent zu dem Gleichungssystem

$$\frac{d}{dt} \mathbf{q}(t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} h(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{H} \cdot \mathbf{p} \quad (2.79)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{p}(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} h(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{q}, \quad (2.80)$$

was gerade den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen eines Systems von  $N$  gekoppelten harmonischen Oszillatoren entspricht. Die Hamiltonschen Gleichungen können für  $k = 1, \dots, m$  durch den Algorithmus

$$\mathbf{p}_k = \mathbf{p}_{k-1} - b_k \Delta t \mathbf{H} \cdot \mathbf{q}_{k-1} \quad (2.81)$$

$$\mathbf{q}_k = \mathbf{q}_{k-1} + a_k \Delta t \mathbf{H} \cdot \mathbf{p}_k \quad (2.82)$$

integriert werden, so dass nach  $m$  Iterationen die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion zur Zeit  $t + \Delta t$  als

$$\mathbf{c}(t + \Delta t) \approx (\mathbf{q}(t + \Delta t), \mathbf{p}(t + \Delta t))^T \quad (2.83)$$

vorliegen. Die Koeffizienten  $\{a_k\}$  und  $\{b_k\}$  werden so gewählt, dass der Fehler in Gl. (2.83) von der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^{m+1})$  ist. Explizite Werte sind für  $m = 4, 6, 8, 10, 12$  in Lit. [29] angegeben. Für  $m = 2$  ist die spezielle Wahl  $a_1 = a_2 = 1/2$  und  $b_1 = 0, b_2 = 1$  als „leapfrog“-Algorithmus bekannt.

### 2.3.3 Chebyshev-Propagation

Die *Chebyshev-Propagation* (CP) [30] gehört zu einer Klasse von Verfahren, die den Zeitentwicklungsoperator Gl. (2.72) durch eine endliche Reihe von Polynomen  $P_n$  approximiert, d.h.  $e^{-i\hat{H}t/\hbar} \approx \sum_n a_n P_n(\hat{H})$ . Ein erstes Beispiel dieser Klasse ist mit der Taylorentwicklung bereits in Gl. (2.73) aufgetreten. Diese ist allerdings für praktische

Zwecke selten geeignet, da sehr viele Reihenglieder berücksichtigt werden müssen, um eine akzeptable Konvergenz zu erreichen<sup>§</sup>.

Die CP erhielt ihren Namen, weil Chebyshev-Polynome der 1. Art ( $P_n(x) = \cos(n \arccos(x))$ ,  $x \in [-1, 1]$ ) zur Approximation des Propagators gewählt wurden. Diese bieten den Vorteil, dass der maximale Fehler der Reihenentwicklung im Vergleich zu anderen Polynomen minimal wird und zudem gleichmäßig über den Definitionsbereich  $[-1, 1]$  verteilt ist. In der Praxis hat es sich als günstig erwiesen, die komplexen Chebyshev-Polynome

$$\Phi_n(\omega) = i^n P_n(-i\omega) \quad (\omega \in [-i, i]) \quad (2.84)$$

zu verwenden, so dass für ein  $N \in \mathbb{N}$  die Wellenfunktion zur Zeit  $t$  als

$$|\Psi(t)\rangle \approx e^{-i(E_{\min}/\hbar + \alpha)t} \sum_{n=1}^N a_n(\alpha) \Phi_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) |\Psi(t=0)\rangle \quad (2.85)$$

geschrieben werden kann, wobei die abkürzende Schreibweise  $\alpha = \frac{\Delta E t}{2\hbar}$  benutzt wurde. Des Weiteren musste noch das Eigenwertspektrum des Hamiltonoperators [ $E_{\min}, E_{\max} = E_{\min} + \Delta E$ ] mittels

$$\hat{H}_{\text{norm}} = \frac{\hat{H} - (\Delta E/2 + E_{\min})\hat{1}}{\Delta E/2} \quad (2.86)$$

auf den Definitionsbereich der Chebyshev-Polynome  $[-1, 1]$  skaliert werden. Die Polynome  $\Phi_n$  werden durch die Dreitermrekursion

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{\text{norm}}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (2.87)$$

generiert, wobei die Rekursion mit  $\Phi_0 = \hat{1}$  und  $\Phi_1 = -i\hat{H}_{\text{norm}}$  startet. Die Entwicklungskoeffizienten  $a_n$  in Gl. (2.85) ergeben sich durch Projektion des Propagators auf die Chebyshev-Polynome zu

$$a_n(\alpha) = \int_{-i}^i \frac{e^{i\alpha\omega} \Phi_n(\omega)}{\sqrt{1-\omega^2}} d\omega = \begin{cases} J_n(\alpha) & \text{für } n = 0 \\ 2J_n(\alpha) & \text{für } n > 0, \end{cases} \quad (2.88)$$

mit den wohlbekannten Besselfunktionen 1. Art  $J_n$ . Letztere klingen für das feste Argument  $\alpha = \frac{\Delta E t}{2\hbar}$  exponentiell ab, sobald  $n > \alpha$  wird. Für hinreichend großes  $n$  werden also kaum noch signifikante Beiträge zur Reihe in Gl. (2.85) hinzuaddiert, so dass mit der CP sehr große Zeitschritte möglich sind. Die Wellenfunktion liegt dadurch natürlich zunächst nur zur Propagationsendzeit  $t$  vor und intermediäre Resultate sind nicht automatisch verfügbar. Da aber sämtliche Zeitabhängigkeit in den Koeffizienten  $a_n$  (sowie in einem trivialen Phasenfaktor) enthalten ist, kann durch Neuberechnung der Bessel-

<sup>§</sup>In jüngster Vergangenheit haben Lauvergnat *et al.* gezeigt [31], dass die Taylorentwicklung effektiv zur Darstellung des Zeitentwicklungsoperators mit zeitabhängigen Hamiltonoperatoren eingesetzt werden kann.

funktionen auch einfach und schnell auf zwischenzeitliche Ergebnisse (Wellenfunktion, Korrelationsfunktionen, etc.) zugegriffen werden.

Ein Nachteil der CP ist, dass das Eigenwertspektrum des Hamiltonoperators sehr genau bekannt sein (bzw. „geraten“ werden) muss, um nicht durch eine falsche Skalierung den Definitionsbereich der Chebyshev-Polynome zu verlassen. Außerdem zeigen die Besselfunktionen vor ihrem exponentiellen Abfall ein oszillatives Verhalten, so dass für  $N < \alpha$  nicht einmal eine annähernd gute Approximation des Propagators erreicht wird.

### 2.3.4 Short Iterative Lanczos

Die *Short Iterative Lanczos* (SIL) Methode [32] gehört ebenso wie die CP zu einer Klasse von Propagationsalgorithmen, bei welcher der Propagator nach Polynomen entwickelt wird. Im Gegensatz zur CP ist die genaue Form der Polynome zunächst unbekannt. Zur Beschreibung der SIL-Methode wird zunächst der sogenannte Krylovraum  $\mathcal{K}$  eingeführt. Für eine Anfangswellenfunktion  $\Psi(0) \in \mathcal{H}$  wird der Krylovraum durch die Vektoren  $u_j = \hat{H}^j \Psi(0)$  aufgespannt, d.h.  $\mathcal{K} = \text{span}\{\Psi(0), \hat{H}\Psi(0), \hat{H}^2\Psi(0), \dots\}$ .

Die Grundidee der SIL-Methode ist, mit einer Basis, welche einen hinreichend großen Unterraum  $\mathcal{K}_N$  von  $\mathcal{K}$  aufspannt, eine Matrixdarstellung des Hamiltonoperators zu konstruieren; die Hamiltonmatrix wird dann diagonalisiert und die diagonale Darstellung benutzt, um die Anfangswellenfunktion innerhalb des Krylovraums zu propagieren. Da der Hamiltonoperator zur Konstruktion des Krylovraums benutzt wird, beschreibt  $\mathcal{K}_N$  wegen Gl. (2.73) gerade den Teil des Hilbertraums, den die Wellenfunktion in der nahen Zukunft erreicht.

Da die Vektoren  $u_j$  im Allgemeinen nicht orthogonal sind, es aber in der Praxis bequemer ist, mit orthogonalen Vektoren zu arbeiten, wird jeder neue Krylovvektor  $u_j$  durch die SIL-Methode so konstruiert, dass er orthogonal zum vorherigen  $u_{j-1}$  ist. Die Menge der orthogonalen Basisfunktionen wird als Lanczos-Basis bezeichnet.

Die erste Lanczos-Basisfunktion  $\phi_0$  ist die Anfangswellenfunktion selbst, d.h.  $\phi_0 = \Psi(0)$ . Die zweite Basisfunktion  $\phi_1$  ergibt sich aus der Wirkung von  $\hat{H}$  auf  $\phi_0$  und Subtraktion der Komponente  $\phi_0$  vom Ergebnis:

$$\hat{H}\phi_0 = \alpha_0\phi_0 + \beta_0\phi_1, \quad (2.89)$$

mit  $\alpha_0 = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle$  und  $\beta_0 = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_0 \rangle$ . Die dritte Basisfunktion  $\phi_2$  wird durch die Wirkung von  $\hat{H}$  auf  $\phi_1$  berechnet, wobei die Komponenten von  $\phi_1$  und  $\phi_0$  vom resultierenden Vektor abgezogen werden:

$$\hat{H}\phi_1 = \beta_0\phi_0 + \alpha_1\phi_1 + \beta_1\phi_2, \quad (2.90)$$

mit  $\alpha_1 = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle$  und  $\beta_1 = \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle$ . Der allgemeine Rekursionsausdruck der SIL-Methode kann als

$$\hat{H}\phi_j = \beta_{j-1}\phi_{j-1} + \alpha_j\phi_j + \beta_j\phi_{j+1} \quad (2.91)$$

geschrieben werden, wobei die Koeffizienten durch

$$\alpha_j = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad \text{und} \quad \beta_{j-1} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_{j-1} \rangle \quad (2.92)$$

gegeben sind. Der entscheidende Punkt an der Rekursionsformel (2.91) ist, dass sie nie mehr als drei Terme der Basisfunktionen enthält.

Die Mengen der Koeffizienten  $\{\alpha_j\}$  und  $\{\beta_j\}$  bilden gerade die von Null verschiedenen Matrixelemente des Hamiltonoperators in der Lanczosbasis. Diese Matrix ist tridiagonal und schreibt sich für einen Krylovraum der Dimension  $N$  als:

$$\mathbf{H}_{N \times N} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta_1 & \alpha_2 & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \beta_{N-2} & \alpha_{N-1} \end{pmatrix}. \quad (2.93)$$

Ein Vorteil der tridiagonalen Form ist, dass diese mit Hilfe von numerischen Verfahren sehr schnell diagonalisiert werden kann. Ist mit  $\mathbf{Z}$  eine unitäre Transformationsmatrix gegeben, welche die Hamiltonmatrix (2.93) diagonalisiert, d.h.

$$\mathbf{Z}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{Z} = \mathbf{D}, \quad (2.94)$$

so schreibt sich der Zeitpropagator (2.72) für einen Zeitschritt  $\Delta t$  als

$$U(\Delta t) = e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} = \mathbf{Z} e^{-i\mathbf{D}\Delta t/\hbar} \mathbf{Z}^\dagger, \quad (2.95)$$

wobei die Eigenwerte von  $\mathbf{H}$  auf der Diagonalen von  $\mathbf{D}$  stehen.

## 2.4 Der Operator der kinetischen Energie der Kerne

Der Operator der kinetischen Energie ist für ein beliebiges  $N$ -atomiges System in seiner kartesischen Form bereits in Abschnitt 2.1 aufgetreten. Wie an Gleichung (2.3) abzulesen ist, bietet die Verwendung von kartesischen Koordinaten den Vorteil, dass der Laplaceoperator dann eine überaus simple Form annimmt, da nur konstante Koeffizienten (die inversen Massen der Atome) vor den zweiten Ableitungen auftreten. Trotz dieses Vorteils bringt diese Koordinatenwahl aber zwei gravierende Nachteile mit sich:

1. Normalerweise werden zur Beschreibung eines  $N$ -atomigen System sechs (krümm- linige) Koordinaten anders als die verbleibenden  $3N - 6$  *internen* Koordinaten, welche die Größe und Gestalt des Moleküls bestimmen, behandelt. Bei diesen sechs

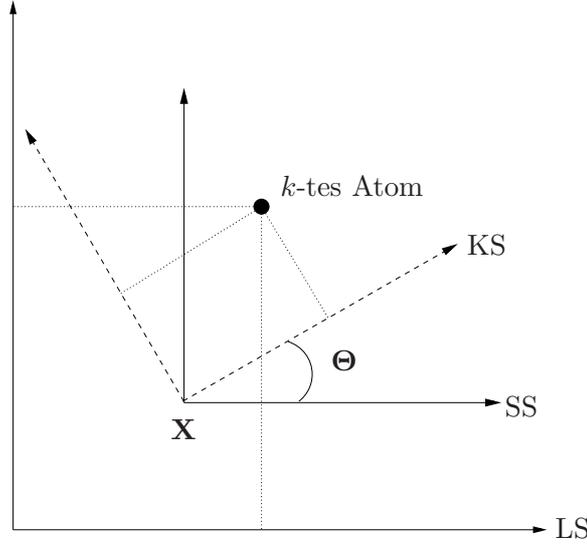
Koordinaten handelt es sich um die drei Translationsfreiheitsgrade des Massenschwerpunkts sowie die drei Eulerwinkel, welche die Orientierung des Systems im Raum festlegen. Zum Beispiel ist – insbesondere vom spektroskopischen Standpunkt aus betrachtet – die Translation des Gesamtsystems irrelevant, so dass man diese Freiheitsgrade wegen der exponentiellen Skalierung des Rechenaufwands gerne einsparen würde. Das ist bei der Verwendung von kartesischen Koordinaten aber nicht möglich. Selbiges gilt für die drei Eulerwinkel, falls diese aus physikalischen oder rein pragmatischen Gründen nicht in die Berechnungen einfließen sollen.

2. In vielen Fällen eignen sich kartesische Koordinaten nur schlecht dazu, einen chemischen oder physikalischen Prozess zu beschreiben, da sie nicht auf die Symmetrien des vorliegenden Problems abgestimmt sind. Eine geschickte Wahl der Koordinaten (z.B. Bindungslängen, Valenz- und Diederwinkel) führt häufig zu einer erheblichen Vereinfachung des Problems und des numerischen Aufwands. Beispielsweise erstrecken sich bei einem dissoziativen Prozess nur ein bis zwei interne Koordinaten über einen weiten (prinzipiell unendlichen) Bereich, wohingegen die restlichen relativ lokalisiert bleiben; und bei einer spektroskopischen Untersuchung sind die internen Koordinaten auf kleine Umgebungen der Minima der Potentialfläche beschränkt.

Krummlinige Koordinaten bieten damit einige beachtenswerte Vorteile, so dass sie fast ausschließlich zur Studie des dynamischen Verhaltens von molekularen Systemen eingesetzt werden. Damit ergibt sich aber ein anderes Problem, denn in krummlinigen Koordinaten kann der analytische Ausdruck des Operators der kinetischen Energie insbesondere für größere Systeme ( $N \geq 4$ ) außerordentlich kompliziert werden (siehe z.B. Lit. [33] für  $N = 4$ ). Lösungsmöglichkeiten für dieses Problem sind Gegenstand aktueller Forschung, wobei unterschiedliche Strategien verfolgt werden (siehe Abschnitt 2.4.2). Ein vielversprechender Ansatz von Lauvergnat und Nauts [34] ermöglicht es, den Operator der kinetischen Energie *numerisch* aber trotzdem *exakt* für Moleküle beliebiger Größe zu berechnen. Da dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, soll im Folgenden auf die zugrundeliegenden theoretischen Konzepte eingegangen werden.

### 2.4.1 Notationen und Definitionen

Die räumliche Konfiguration eines  $N$ -atomigen Moleküls soll durch die  $3N$  krummlinigen Koordinaten  $\mathbf{q} = (\mathbf{Q}, \Theta, \mathbf{X})$  beschrieben werden. Dabei sind  $\mathbf{Q} = (Q_1, \dots, Q_n)$  die  $n \equiv 3N - 6$  internen Koordinaten,  $\Theta = (\theta, \phi, \chi)$  die drei Eulerwinkel, welche die Orientierung des körperfesten Systems (KS) relativ zum Laborsystem (LS) festlegen (siehe Abb. 2.4),



**Abbildung 2.4:** Zweidimensionale schematische Darstellung verschiedener Bezugssysteme: Laborsystem (LS), Schwerpunktsystem (SS) und körperfestes System (KS).  $\mathbf{X}$  kennzeichnet den Schwerpunkt des Moleküls im LS und  $\Theta = (\theta, \phi, \chi)$  die drei Eulerwinkel, welche die Orientierung des KS relativ zum LS festlegen.

und  $\mathbf{X} = (X, Y, Z)$  die drei kartesischen Koordinaten des Massenschwerpunktes im LS. Des Weiteren seien

$$\mathbf{x}(\mathbf{q}) = \mathbf{x}^{\text{LS}}(\mathbf{q}) = (x_\alpha(\mathbf{q})) \quad (\alpha \in \{1, \dots, 3N\}) \quad (2.96)$$

$$= (x_k(\mathbf{q}), y_k(\mathbf{q}), z_k(\mathbf{q})) \quad (k \in \{1, \dots, N\}) \quad (2.97)$$

die  $3N$  massegewichteten kartesischen Koordinaten des LS in Abhängigkeit der krummlinigen Koordinaten  $\mathbf{q}$ . Die zweite Schreibweise (2.97) wurde eingeführt, um besser zwischen den drei Raumrichtungen unterscheiden zu können. Die Koordinaten des Laborsystems  $\mathbf{x}^{\text{LS}}$  hängen mit den  $3N$  massegewichteten kartesischen Koordinaten des körperfesten Systems  $\mathbf{x}^{\text{KS}}(\mathbf{Q})$  über [35]

$$\begin{pmatrix} x_k^{\text{LS}}(\mathbf{q}) \\ y_k^{\text{LS}}(\mathbf{q}) \\ z_k^{\text{LS}}(\mathbf{q}) \end{pmatrix} = \sqrt{m_k} \mathbf{X} + \Phi(\Theta) \begin{pmatrix} x_k^{\text{KS}}(\mathbf{Q}) \\ y_k^{\text{KS}}(\mathbf{Q}) \\ z_k^{\text{KS}}(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \quad (k = 1, \dots, N) \quad (2.98)$$

zusammen, wobei

$$\Phi(\Theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & -\cos \theta \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \cos \chi - \cos \phi \sin \chi & -\cos \theta \sin \phi \sin \chi - \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \cos \chi & \sin \theta \sin \chi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.99)$$

die Eulersche Drehmatrix ist (siehe zum Beispiel Lit. [36, S. 286]).

Für die Jacobideterminante  $J$  der Transformation  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{q})$  gelte

$$J = \det (F_i^\alpha)_{3N \times 3N} \neq 0, \quad (2.100)$$

wobei die Elemente der Jacobi- oder Funktionalmatrix durch

$$F_i^\alpha = \frac{\partial x_\alpha}{\partial q_i} \quad (i, \alpha = 1, \dots, 3N) \quad (2.101)$$

gegeben sind. Wegen  $J \neq 0$  kann obige Transformation formal invertiert werden, d.h.  $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{x})$ , und für die Jacobideterminante der inversen Transformation gilt

$$J^{-1} = \det (F_\alpha^i)_{3N \times 3N} \neq 0, \quad (2.102)$$

mit

$$F_\alpha^i = \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} \quad (i, \alpha = 1, \dots, 3N). \quad (2.103)$$

Es soll erwähnt werden, dass die Jacobideterminante  $J$  eine Funktion von  $\mathbf{q}$  ist, wohingegen  $J^{-1}$  eine Funktion von  $\mathbf{x}$  ist. Aber wegen der Transformationen  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{q})$  und  $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{x})$  sind beide Koordinatensysteme in gewissem Sinne äquivalent, und die Jacobideterminante wird im Folgenden meistens ohne Argument angegeben.

Die zu den jeweiligen Koordinaten ( $\mathbf{x}$  bzw.  $\mathbf{q}$ ) konjugierten Impulsoperatoren seien wie üblich als

$$\hat{P}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \quad (\alpha = 1, \dots, 3N) \quad (2.104)$$

bzw.

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.105)$$

definiert, wobei aus der Kettenregel sofort folgt, wie sich die Operatoren untereinander transformieren:

$$\hat{P}_\alpha = F_\alpha^i \hat{p}_i \quad \text{und} \quad \hat{p}_i = F_i^\alpha \hat{P}_\alpha. \quad (2.106)$$

In Gl. (2.106) wurde die Einsteinsche Summenkonvention<sup>¶</sup> eingeführt, welche auch im weiteren Verlauf benutzt werden soll.

Ein wichtiger Punkt ist, dass die Operatoren  $\hat{P}_\alpha$  hermitesch sind, die Operatoren  $\hat{p}_i$  im Allgemeinen allerdings nicht, d.h.  $\hat{p}_i^\dagger \neq \hat{p}_i$ , was letztendlich auf die Krümmlichkeit der Koordinaten  $\mathbf{q}$  zurückzuführen ist. Vielmehr kann für die zu den krummlinigen Koordinaten  $\mathbf{q}$  konjugierten Impulsoperatoren  $\hat{p}_i$  die Beziehung

$$\hat{p}_i^\dagger = J^{-1} \hat{p}_i J = \hat{p}_i + \Lambda_i \quad (2.107)$$

mit

$$\Lambda_i \equiv [J^{-1} \hat{p}_i J] = -i\hbar \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \ln J \right] \quad (2.108)$$

<sup>¶</sup>In Termen, in denen ein Index einmal tiefgestellt und einmal hochgestellt auftritt, ist über diesen Index zu summieren.

gezeigt werden [35]. Die Definition von  $\Lambda_i$  mag im Hinblick auf den ersten Teil von Gl. (2.107) zunächst inkorrekt erscheinen. Dies ist aber auf die hier benutzte Konvention zurückzuführen, dass Operatoren, die in eckigen Klammern auftreten, nur innerhalb derselben wirken<sup>ll</sup>.

Für den späteren Gebrauch wird der metrische Tensor  $\mathbf{g}$  und seine Matrixdarstellung  $\mathbf{g}$  bzgl. des Koordinatensystems  $\mathbf{x}$  einführt<sup>\*\*</sup>. Die kontravarianten Komponenten  $g^{ij}$  von  $\mathbf{g}$  sind durch

$$g^{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} \frac{\partial q_j}{\partial x_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{3N} F_\alpha^i(\mathbf{q}) F_\alpha^j(\mathbf{q}) \quad (2.109)$$

gegeben. Die kovarianten Komponenten  $g_{ij}$  schreiben sich als

$$g_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\partial x_\alpha}{\partial q_i} \frac{\partial x_\alpha}{\partial q_j} = \sum_{\alpha=1}^{3N} F_i^\alpha(\mathbf{q}) F_j^\alpha(\mathbf{q}) \quad (2.110)$$

und werden zur besseren Unterscheidung in der Matrix  $\mathbf{G}$  zusammengefasst. Für die Determinante von  $\mathbf{g}$ , kurz  $|\mathbf{g}|$ , gilt wegen (2.102) die nützliche Relation

$$|\mathbf{g}| \equiv \det \mathbf{g} = (\det \mathbf{G})^{-1} = J^{-2}. \quad (2.111)$$

### 2.4.2 Die Podolskymethode

Der Operator der kinetischen Energie ist in einer Form, die für beliebige Koordinatensysteme geeignet ist, bereits Ende der 20iger Jahre des letzten Jahrhunderts von Podolsky [37] hergeleitet worden (siehe auch Lit. [38]). In dieser allgemeinen Form schreibt sich der  $\hat{T}$ -Operator sehr kompakt als

$$\hat{T}(\mathbf{q}, \partial_{\mathbf{q}}) = -\frac{\hbar^2}{2} |\mathbf{g}|^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_i} g^{ij} |\mathbf{g}|^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (2.112)$$

Gerade wegen seiner Kompaktheit ist dieser Ausdruck des  $\hat{T}$ -Operators für numerische Zwecke untauglich. Daher soll Gl. (2.112) in die geeignetere Form

$$\hat{T}(\mathbf{q}, \partial_{\mathbf{q}}) = \sum_{i,j=1}^{3N} f_2^{ij}(\mathbf{q}) \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \sum_{i=1}^{3N} f_1^i(\mathbf{q}) \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (2.113)$$

gebracht werden. Gesucht sind also die *kinetischen Funktionen*  $f_2^{ij}$  und  $f_1^i$ .

<sup>ll</sup>In Gleichung (2.108) ist z.B.  $[J^{-1} \hat{p}_i J] \neq J^{-1} \hat{p}_i J$ , denn wegen  $J = J(\mathbf{q})$  folgt mit der Produktregel:  $(J^{-1} \hat{p}_i J) \Psi(\mathbf{q}) = \hat{p}_i \Psi(\mathbf{q}) + [J^{-1} \hat{p}_i J] \Psi(\mathbf{q})$ .

<sup>\*\*</sup>Der Einfachheit halber wird in den folgenden Ausführungen nicht mehr zwischen einem Tensor als geometrisches Objekt und seiner Darstellung bzgl. eines bestimmten Koordinatensystems unterschieden.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.105), (2.111) und (2.108) kann Gl. (2.112) leicht in verschiedene Ausdrücke umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
2\hat{T}(\mathbf{q}, \hat{\mathbf{p}}) &= |g|^{\frac{1}{2}} \hat{p}_i |g|^{-\frac{1}{2}} g^{ij} \hat{p}_j \\
&= J^{-1} \hat{p}_i J g^{ij} \hat{p}_j \\
&= \hat{p}_i^\dagger g^{ij} \hat{p}_j & (2.114) \\
&= (\hat{p}_i + \Lambda_i) g^{ij} \hat{p}_j & (2.115)
\end{aligned}$$

Gl. (2.114) ist das Analogon zur klassischen Formulierung der kinetischen Energie  $2T = p_i g^{ij} p_j = g^{ij} p_i p_j$ .

Wird das Ergebnis aus Gl. (2.115) auf eine Funktion  $\Psi \in \mathcal{H}$  angewendet, folgt mit Hilfe der Produktregel ( $\Psi = \Psi(\mathbf{q})$ )

$$\begin{aligned}
2\hat{T}\Psi &= (\hat{p}_i + \Lambda_i) g^{ij} \hat{p}_j \Psi \\
&= \hat{p}_i g^{ij} \hat{p}_j \Psi + \Lambda_i g^{ij} \hat{p}_j \Psi \\
&= g^{ij} \hat{p}_i \hat{p}_j \Psi + [\hat{p}_i g^{ij}] \hat{p}_j \Psi + \Lambda_i g^{ij} \hat{p}_j \Psi \\
&= g^{ij} \hat{p}_i \hat{p}_j \Psi + ([\hat{p}_i g^{ij}] + \Lambda_i g^{ij}) \hat{p}_j \Psi, & (2.116)
\end{aligned}$$

und aus dem Vergleich von Gl. (2.116) mit (2.113) ergeben sich die gesuchten Funktionen  $f_2^{ij}$  und  $f_1^i$  zu:

$$f_2^{ij}(\mathbf{q}) = -\frac{\hbar^2}{2} g^{ij}(\mathbf{q}) \quad (2.117)$$

$$f_1^i(\mathbf{q}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{3N} g^{ij}(\mathbf{q}) \left[ J^{-1} \frac{\partial}{\partial q_j} J \right] + \left[ \frac{\partial}{\partial q_j} g^{ij}(\mathbf{q}) \right]. \quad (2.118)$$

Im Hinblick auf die Gleichungen (2.113), (2.117) und (2.118) werden also der metrische Tensor  $\mathbf{g}$ , die Jacobideterminante  $J$ , sowie deren beider Ableitungen benötigt, um den allgemeinen  $\hat{T}$ -Operator aufzustellen. In der Literatur finden sich dazu unterschiedliche Strategien, in denen die benötigten Funktionen entweder numerisch [39–44] oder analytisch [35, 45–51] berechnet werden. Die analytische Berechnung gestaltet sich für größere Systeme jedoch so schwierig, dass der Einsatz von Computeralgebraprogrammen wie MATHEMATICA unumgänglich ist; und die numerischen Methoden leiden oft daran, dass (verschiedenartige) Näherungen bei den Berechnungen des  $\hat{T}$ -Operators eingesetzt werden. Wie eingangs erwähnt, wird in dieser Arbeit die Methode von Lauvergnat und Nauts verwendet, welche von den Autoren TNUM getauft wurde, und mit derer die benötigten Funktionen numerisch aber exakt für eine gegebene Molekülgeometrie  $\mathbf{q}$  berechnet werden. Die genaue Form des von der TNUM-Methode berechneten  $\hat{T}$ -Operators wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

### 2.4.3 Der allgemeine $\hat{T}$ -Operator

Im vorhergehenden Abschnitt wurden allgemeine Ausdrücke für den Operator der kinetischen Energie auf der Basis des kontravarianten metrischen Tensors  $\mathbf{g}$  gegeben. Dabei wurde aber noch nicht zwischen internen Koordinaten, Eulerwinkeln und den Koordinaten des Massenschwerpunktes unterschieden. Daher soll in diesem Abschnitt eine diesbezüglich differenziertere Form des  $\hat{T}$ -Operators hergeleitet werden. Zu diesem Zweck ist es günstig, den kovarianten metrischen Tensor  $\mathbf{G}$  als

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbb{1}_{n \times n} & 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\Omega}_{3 \times 3} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{1}_{3 \times 3} \end{pmatrix} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{C}^T & 0 \\ \mathbf{C} & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{M} \end{pmatrix}}_{\equiv \tilde{\mathbf{G}}} \cdot \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\Omega}^T & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{1} \end{pmatrix} \quad (2.119)$$

zu schreiben [35], wobei zum späteren Gebrauch die Mittlere der drei Matrizen in Gl. (2.119) als  $\tilde{\mathbf{G}}$  definiert wurde. Des Weiteren ist  $\mathbf{S}$  die  $(n \times n)$  Matrix der Deformationen des Moleküls, deren Matrixelemente  $S_{ij}$  durch

$$S_{ij}(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial x_k}{\partial Q_i} \frac{\partial x_k}{\partial Q_j} + \frac{\partial y_k}{\partial Q_i} \frac{\partial y_k}{\partial Q_j} + \frac{\partial z_k}{\partial Q_i} \frac{\partial z_k}{\partial Q_j} \right) \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (2.120)$$

gegeben sind.  $\mathbf{C}$  ist die  $(3 \times n)$  Coriolismatrix mit Matrixelementen

$$C_{\alpha i}(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N \left( \beta_k \frac{\partial \gamma_k}{\partial Q_i} - \gamma_k \frac{\partial \beta_k}{\partial Q_i} \right) \quad (\alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zxy; i = 1, \dots, n) \quad (2.121)$$

und  $\mathbf{I}$  die  $(3 \times 3)$  Matrix des Trägheitstensors, wobei die Elemente von  $\mathbf{I}$  durch

$$I_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N (\beta_k^2 + \gamma_k^2) \quad (\alpha\beta\gamma = xyz, yzx, zxy) \quad (2.122)$$

$$I_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = - \sum_{k=1}^N \alpha_k \beta_k \quad (\alpha\beta = xy, yx, yz, zy, zx, xz) \quad (2.123)$$

gegeben sind. Die Transponierte von  $\boldsymbol{\Omega}$  ist definiert als die Matrix, welche eine Beziehung zwischen der zeitlichen Ableitung der Eulerschen Drehmatrix und dem Vektor der Winkelgeschwindigkeiten  $\boldsymbol{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$  herstellt [36, S. 282], d.h.  $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\Omega}^T \dot{\boldsymbol{\Theta}}$  mit

$$\boldsymbol{\Omega}^T(\boldsymbol{\Theta}) = \begin{pmatrix} \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi & 0 \\ \cos \chi & \sin \theta \sin \chi & 0 \\ 0 & \cos \theta & 1 \end{pmatrix}, \quad \det \boldsymbol{\Omega}^T = \sin \theta. \quad (2.124)$$

Zu guter Letzt ist die Matrix  $\mathbf{M}$  gegeben durch das Produkt der Einheitsmatrix  $\mathbb{1}_{3 \times 3}$  mit der Gesamtmasse  $M = \sum_k m_k$  des Moleküls.

Der entscheidende Schritt, der durch die Schreibweise der  $\mathbf{G}$ -Matrix in Form von Gl. (2.119) vollzogen wurde, ist, dass die Matrizen  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{C}$  und  $\mathbf{I}$  Funktionen der  $3N - 6$  internen Koordinaten  $\mathbf{Q}$  sind (nicht etwa von  $\mathbf{q}$ ) und sich sämtliche Abhängigkeit der Eulerwinkel auf die Matrix  $\mathbf{\Omega}$  beschränkt.

Für die weiteren Betrachtungen ist es hilfreich, den Operator des Gesamtdrehimpulses  $\hat{\mathcal{J}}$  einzuführen. Die Komponenten dieses Operators stehen mit den drei Eulerwinkeln  $\Theta = (\theta, \phi, \chi)$  und deren konjugierten Impulsen  $\hat{\mathbf{p}}_\Theta = (\hat{p}_\theta, \hat{p}_\phi, \hat{p}_\chi)$  wie folgt in Beziehung:

$$\hat{\mathcal{J}} = \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{J}}_x \\ \hat{\mathcal{J}}_y \\ \hat{\mathcal{J}}_z \end{pmatrix} = -i\hbar \mathbf{\Omega}^{-1} \begin{pmatrix} \partial/\partial\theta \\ \partial/\partial\phi \\ \partial/\partial\chi \end{pmatrix} = \mathbf{\Omega}^{-1} \begin{pmatrix} \hat{p}_\theta \\ \hat{p}_\phi \\ \hat{p}_\chi \end{pmatrix} = \mathbf{\Omega}^{-1} \hat{\mathbf{p}}_\Theta \quad (2.125)$$

$$\Leftrightarrow \hat{\mathbf{p}}_\Theta = \mathbf{\Omega} \hat{\mathcal{J}}. \quad (2.126)$$

Einsetzen der Gl. (2.126) in den allgemeinen Ausdruck des  $\hat{T}$ -Operators (2.112) liefert

$$2\hat{T}(\mathbf{q}, \hat{\mathbf{p}}) = J^{-1}(\mathbf{q}) \cdot \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q}^\top & \hat{\mathbf{p}}_\Theta^\top & \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X}^\top \end{pmatrix} \cdot J(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}) \cdot \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q} \\ \hat{\mathbf{p}}_\Theta \\ \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X} \end{pmatrix}, \quad (2.127)$$

wobei die zu den internen Koordinaten  $\mathbf{Q}$  und den Koordinaten des Massenschwerpunkts  $\mathbf{X}$  konjugierten Impulsoperatoren  $\hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q}$  und  $\hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X}$  im Sinne von Gl. (2.105) definiert sind. Unter Verwendung von Gl. (2.119) kann Gl. (2.127) dann zu

$$2\hat{T} = J^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q}^\top & \hat{\mathcal{J}}^\top & \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X}^\top \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{\Omega}^\top & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \cdot J \cdot \mathbf{g} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{\Omega} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q} \\ \hat{\mathcal{J}} \\ \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X} \end{pmatrix} \quad (2.128)$$

umgeformt werden. Definiert man jetzt die inverse Matrix von  $\tilde{\mathbf{G}}$  als

$$\tilde{\mathbf{g}} \equiv \tilde{\mathbf{G}}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{C}^\top & 0 \\ \mathbf{C} & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{M} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{\Sigma} & \mathbf{\Gamma}^\top & 0 \\ \mathbf{\Gamma} & \boldsymbol{\mu} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{M}^{-1} \end{pmatrix}, \quad (2.129)$$

so lässt sich Gl. (2.128) als

$$2\hat{T}(\mathbf{q}, \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q}, \hat{\mathcal{J}}, \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X}) = J^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q}^\top & \hat{\mathcal{J}}^\top & \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X}^\top \end{pmatrix} \cdot J \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{Q} \\ \hat{\mathcal{J}} \\ \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{X} \end{pmatrix} \quad (2.130)$$

schreiben. Ausmultiplizieren der Gl. (2.130) resultiert dann in dem gesuchten Ausdruck des Operators der kinetischen Energie [51]

$$\begin{aligned}
\hat{T} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left( \Sigma^{ij} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} + \left[ \Sigma^{ij} \frac{\partial}{\partial Q_j} \ln \tilde{J} + \frac{\partial}{\partial Q_j} \Sigma^{ij} \right] \frac{\partial}{\partial Q_i} \right) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu^{\alpha\beta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \\
& - i\hbar \sum_{\alpha,i} \left( \Gamma^{\alpha i} \frac{\partial}{\partial Q_j} \hat{J}_\alpha + \left[ \Gamma^{\alpha i} \frac{\partial}{\partial Q_j} \ln \tilde{J} + \frac{\partial}{\partial Q_j} \Gamma^{\alpha i} \right] \hat{J}_\alpha \right) \\
& - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{X}} \quad (i, j \in \{1, \dots, n\}, \alpha, \beta \in \{x, y, z\}), \quad (2.131)
\end{aligned}$$

für den eine klare Unterscheidung zwischen internen Koordinaten, Eulerwinkeln und Koordinaten des Massenschwerpunkts möglich ist:

- Die erste Zeile in Gl. (2.131) ist der Deformationsteil von  $\hat{T}$ , der nur auf die  $3N - 6$  internen Koordinaten  $\mathbf{Q}$  wirkt.
- Die zweite Zeile kann als Operator für die Gesamttotation des Moleküls verstanden werden, welcher nur auf die drei Eulerwinkel  $\Theta$  wirkt.
- Die dritte Zeile entspricht einem Coriolisoperator, welcher den Deformationsteil mit der Gesamttotation koppelt, da er sowohl auf die internen Koordinaten als auch auf die Eulerwinkel wirkt.
- Die letzte Zeile beschreibt die Bewegung des Massenschwerpunkts des Moleküls im Laborsystem.

Der noch nicht näher spezifizierte Ausdruck  $\tilde{J}$  in Gl. (2.131) ist definiert als

$$\tilde{J} \equiv \frac{1}{\sqrt{\det \tilde{g}}} = \sqrt{\det \tilde{G}} \quad (2.132)$$

und hängt mit der Jacobideterminante  $J$  über  $\tilde{J} = \sin \theta J$  zusammen.

Es soll noch angemerkt werden, dass bis hierher bei allen Gleichungen der Operatoren implizit die euklidische Normierung einer Wellenfunktion vorausgesetzt wurde, d.h. sämtliche Matrixelemente, Eigen- und Erwartungswerte von Operatoren – insbesondere des  $\hat{T}$ -Operators – sind nur korrekt, falls das euklidische Volumenelement

$$\begin{aligned}
d\tau &= dx_1 \cdots dx_{3N} \\
&= J(\mathbf{q}) dq_1 \cdots dq_{3N} \\
&= \tilde{J}(\mathbf{Q}) dQ_1 \cdots dQ_n \sin \theta d\theta d\phi d\chi dX dY dZ \quad (2.133)
\end{aligned}$$

zur Integration benutzt wird. Die Verallgemeinerung auf eine beliebige Normierung wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Für Moleküle mit einem verschwindenden Gesamtdrehimpuls  $\mathcal{J} = 0$ , wie sie in dieser Arbeit (zumindest als Näherung) betrachtet werden sollen, ermöglicht Gl. (2.131) eine exakte Trennung zwischen Schwingungs- und Rotationstermen, wobei letztere im Fall  $\mathcal{J} = 0$  konstant sind. Unter Vernachlässigung der Bewegung der Massenschwerpunkts erhält man nach Integration über die Eulerwinkel einen Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}_{\text{vib}}$ , welcher nur die Deformationen des Moleküls beschreibt, als

$$\hat{T}_{\text{vib}}(\mathbf{Q}, \partial\mathbf{Q}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left( \Sigma^{ij} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} + \left[ \Sigma^{ij} \frac{\partial}{\partial Q_j} \ln \tilde{J} + \frac{\partial}{\partial Q_j} \Sigma^{ij} \right] \frac{\partial}{\partial Q_i} \right), \quad (2.134)$$

und das Volumenelement der Integration  $d\tau$  reduziert sich zu

$$d\tau_{\text{vib}} = \tilde{J}(\mathbf{Q}) dQ_1 \cdots dQ_n. \quad (2.135)$$

#### 2.4.4 Nichteuklidische Normierungen und Extrapotentialterme

Die euklidische Normierung ist nicht immer die am besten geeignete, um die Schrödingergleichung in ihrer zeitabhängigen oder zeitunabhängigen Form zu lösen. Deshalb ändern viele Autoren [49, 51, 52], angefangen mit Dirac [53], das Volumenelement der Integration, d.h. der Ausdruck  $d\tau$  in Gl. (2.133) wird durch

$$d\tau^\rho = \rho(\mathbf{q}) dq_1 \cdots dq_{3N} \quad (2.136)$$

ersetzt, wobei  $\rho$  eine positive reelle Funktion ist. Eine oft verwendete Wahl der Gewichtsfunktion ist  $\rho(\mathbf{q}) = 1$ . Diese wird im Folgenden als Wilson-Normierung [36] bezeichnet.

Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, sind die bis hierher eingeführten Operatoren nur korrekt, wenn das euklidische Volumenelement zur Normalisierung einer Wellenfunktion  $\Psi \in \mathcal{H}$  benutzt wurde:

$$\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\tau = 1. \quad (2.137)$$

Es ist leicht einzusehen, dass durch die Ersetzung  $d\tau \rightarrow d\tau^\rho$  das Integral in Gl. (2.137) nicht mehr eins ergibt und folglich alle mit der auf diese Weise normierten Wellenfunktion berechneten Matrixelemente, Eigen- und Erwartungswerte von Operatoren nicht mehr dieselben Ergebnisse liefern wie mit einer euklidisch normierten Wellenfunktion. Ersetzt man, wie in Lit. [52] ausgeführt, die Wellenfunktion  $\Psi$  und jeden Operator, hier exemplarisch  $\hat{A}$  genannt, gemäß

$$\Psi \rightarrow \Psi^\rho = \tilde{J}^{1/2} \rho^{-1/2} \Psi \quad (2.138)$$

$$\hat{A} \rightarrow \hat{A}^\rho = \tilde{J}^{1/2} \rho^{-1/2} \hat{A} \rho^{1/2} \tilde{J}^{-1/2}, \quad (2.139)$$

so bleiben

- die Norm:  $\int \Psi^* \Psi \, d\tau_{\text{vib}} = \int \Psi^{\rho*} \Psi^\rho \, d\tau_{\text{vib}}^\rho$ ,
- die Matrixelemente:  $A_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j \, d\tau_{\text{vib}} = \int \Psi_i^{\rho*} \hat{A}^\rho \Psi_j^\rho \, d\tau_{\text{vib}}^\rho$ ,
- die Erwartungswerte:  $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\tau_{\text{vib}} = \int \Psi^{\rho*} \hat{A}^\rho \Psi^\rho \, d\tau_{\text{vib}}^\rho$
- und die Eigenwerte:  $\hat{A} \Psi = a \Psi \leftrightarrow \hat{A}^\rho \Psi^\rho = a \Psi^\rho$

in der allgemeinen Normierung dieselben wie in der euklidischen. Mit der Ersetzungsregel (2.139) folgt für der Operator der kinetischen Energie aus Gl. (2.115)

$$\begin{aligned}
2\hat{T}^\rho &= 2\tilde{J}^{1/2} \rho^{-1/2} \hat{T} \rho^{1/2} \tilde{J}^{-1/2} \\
&= \tilde{J}^{1/2} \rho^{-1/2} (\hat{p}_i + \Lambda_i) g^{ij} \hat{p}_j \rho^{1/2} \tilde{J}^{-1/2} \\
&= g^{ij} \hat{p}_i \hat{p}_j + ([\hat{p}_i g^{ij}] + (\Lambda_i + \Xi_i) g^{ij}) \hat{p}_j + 2V_{\text{ep}}
\end{aligned} \tag{2.140}$$

mit

$$\Xi_i \equiv [J \rho^{-1} \hat{p}_i \rho J^{-1}] \tag{2.141}$$

$$\hat{V}_{\text{ep}} \equiv [J^{\frac{1}{2}} \rho^{-\frac{1}{2}} \hat{T} \rho^{\frac{1}{2}} J^{-\frac{1}{2}}] \tag{2.142}$$

Der Vergleich von Gl. (2.140) mit Gl. (2.116) zeigt drei wichtige Punkte:

1. Die Terme vor den zweiten Ableitungen im  $\hat{T}$ -Operator bleiben bei Änderung der Normierung unverändert.
2. Die Terme vor den ersten Ableitungen ändern sich insofern, dass die Ersetzung  $\Lambda_i \rightarrow \Lambda_i + \Xi_i$  vorzunehmen ist.
3. In Gleichung (2.140) erscheint ein rein multiplikativer Term  $V_{\text{ep}}$ . In der Literatur wird dieser Term als Pseudo- [54–56] oder Extrapotential [52] bezeichnet, wobei in dieser Arbeit letzterer Begriff verwendet wird.

Im Hinblick auf den  $\hat{T}$ -Operator (2.131) kann gezeigt werden [52], dass bei Änderung der Normierung  $d\tau \rightarrow d\tau^\rho$  die Ersetzung  $\tilde{J} \rightarrow \rho$  vorzunehmen ist, und der in Gl. (2.142) definierte Extrapotentialterm hinzuaddiert werden muss. Mit analoger Argumentation wie im letzten Abschnitt kann dann ein, für das Volumenelement

$$d\tau_{\text{vib}}^\rho = \varrho(\mathbf{Q}) \, dQ_1 \cdots dQ_{3N-6} \tag{2.143}$$

gültiger, Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}_{\text{vib}}^\rho$  als

$$\hat{T}_{\text{vib}}^\rho(\mathbf{Q}, \partial\mathbf{Q}) = \sum_{i,j=1}^{3N-6} f_2^{ij}(\mathbf{Q}) \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} + \sum_{i=1}^{3N-6} f_1^i(\mathbf{Q}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + V_{\text{ep}}(\mathbf{Q}) \tag{2.144}$$

geschrieben werden, wobei die Funktionen  $f_2^{ij}$ ,  $f_1^i$  und  $V_{\text{ep}}$  durch

$$f_2^{ij}(\mathbf{Q}) = -\frac{\hbar}{2}\Sigma_{ij} \quad (2.145)$$

$$f_1^i(\mathbf{Q}) = -\frac{\hbar}{2} \sum_{j=1}^{3N-6} \Sigma_{ij} \frac{\partial \ln \varrho}{\partial Q_j} + \frac{\partial \Sigma_{ij}}{\partial Q_j} \quad (2.146)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ep}}(\mathbf{Q}) = & \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{1}{2} \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial_i \varrho}{\varrho} \frac{\partial_j \varrho}{\varrho} - \frac{\partial_i \tilde{J}}{\tilde{J}} \frac{\partial_j \tilde{J}}{\tilde{J}} \right) + \partial_i \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial_j \tilde{J}}{\tilde{J}} - \frac{\partial_j \varrho}{\varrho} \right) \\ & + \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial_{ij}^2 \tilde{J}}{\tilde{J}} - \frac{\partial_{ij}^2 \varrho}{\varrho} \right) \end{aligned} \quad (2.147)$$

gegeben sind. Dabei wurden noch die abkürzenden Schreibweisen  $\partial_j \equiv \partial/\partial Q_j$  und  $\partial_{ij}^2 \equiv \partial^2/\partial Q_i \partial Q_j$  eingeführt.

## 2.5 Reduziert-dimensionale Modelle

Die Ausführungen zum „Fluch der Dimensionalität“ in Abschnitt 2.2.8 haben gezeigt, dass eine exakte quantenmechanische Beschreibung molekularer Systeme mit mehr als vier oder fünf Atomen wegen der extensiven numerischen „Kosten“ auf absehbare Zeit unmöglich bleiben wird. Aufgrund der exponentiellen Skalierung erscheint die Behandlung von Systemen mit mehr als 15 bis 20 Atomen – beim derzeitigen Kenntnisstand – sogar niemals realisierbar<sup>††</sup>. Häufig sind aber auch bei größeren Molekülen nur relativ wenige Freiheitsgrade entscheidend an einer Reaktion beteiligt. Falls es durch chemische oder physikalische Intuition möglich ist, diese zu identifizieren, kann eine Aufteilung der  $3N - 6$  Freiheitsgrade  $\mathbf{Q}$  in  $n$  *aktive*  $\mathbf{Q}'$  und  $m = 3N - 6 - n$  *inaktive*  $\mathbf{Q}''$  vorgenommen werden, d.h.

$$\mathbf{Q} = \underbrace{(Q_1, \dots, Q_n)}_{n \text{ aktive} \equiv \mathbf{Q}'} , \underbrace{(Q_{n+1}, \dots, Q_{3N-6})}_{m \text{ inaktive} \equiv \mathbf{Q}''}. \quad (2.148)$$

Die aktiven Koordinaten werden dann exakt und die inaktiven (oder passiven) approximativ behandelt und/oder durch Zwangsbedingungen eingeschränkt. Drei der am häufigsten verwendeten Verfahren, um die inaktiven Koordinaten zu behandeln, sind

1. die *starr*en (oder *rigiden*) *Zwangsbedingungen*,
2. das *adiabatische Modell* (oder die *flexiblen Zwangsbedingungen*)
3. und die (*harmonische*) *adiabatische Approximation* (H)ADA.

<sup>††</sup>Beispielsweise ergibt sich für ein Molekül mit 18 Atomen (also 48 internen Freiheitsgraden) bei nur 10 Gitterpunkten pro Freiheitsgrad eine Gesamtanzahl von  $10^{48}$  Gitterpunkten. Geht man näherungsweise davon aus, dass die Erde komplett aus Eisen besteht (was zumindest für den Kern eine gerechtfertigte Annahme ist), so liegt die Gesamtanzahl der Atome der Erde bei ca.  $6 \cdot 10^{49}$ . D.h. selbst wenn mit jedem Atom die Speicherung eines Bytes möglich wäre, so wären doch fast alle Atome der Erde notwendig, um allein die Werte der Wellenfunktion zu speichern.

Die wesentlichen Eigenschaften der drei Modelle zur reduziert-dimensionalen Behandlung von Molekülen werden jetzt kurz vorgestellt.

### 2.5.1 Starre Zwangsbedingungen

Die starren Zwangsbedingungen sind die wohl einfachste Art, um die inaktiven Koordinaten zu behandeln. Im Rahmen dieser Approximation werden die inaktiven Koordinaten an einem festen Wert „eingefroren“, d.h.  $\mathbf{Q}'' = \mathbf{Q}_0''$ . Auf der quantenchemischen Seite hat dies den Vorteil, dass die PES nur für die aktiven Koordinaten berechnet werden muss, d.h.

$$V_0(\mathbf{Q}') = V(\mathbf{Q}'; \mathbf{Q}_0''). \quad (2.149)$$

Allerdings existiert *a priori* keine offensichtliche und eindeutige Wahl der Werte, an denen die inaktiven Koordinaten festgehalten werden; eine physikalisch sinnvolle Wahl von  $\mathbf{Q}_0''$  wäre z.B. einer der kritischen Punkte der PES, aber auch mit dieser Einschränkung ist es nicht immer klar, ob die Edukt-, Produkt- oder evtl. die Geometrie eines Sattelpunkts (Übergangszustands) verwendet wird. Ändern sich während einer Reaktion die inaktiven Koordinaten stark, so sind die starren Zwangsbedingungen keine gute Näherung, da sie Deformationen des Moleküls erlauben, die energetisch ungünstigen Bewegungen entsprechen.

Die Theorie des Operators der kinetischen Energie für den Fall, dass ein System Zwangsbedingungen unterworfen sein soll, wird detailliert in Lit. [39, 57–59] hergeleitet. Es sei hier lediglich angemerkt, dass die Aufstellung des  $\hat{T}$ -Operators mit Zwangsbedingungen meist wesentlich komplizierter ist, als für ein „zwangloses“ System. Dies liegt letztendlich daran, dass Zwangsbedingungen die Metrik des Konfigurationsraums und damit die Jacobideterminante ändern [50]. Dies wiederum ändert wegen Gl. (2.117) und (2.118) den Ausdruck für den Operator der kinetischen Energie.

Beschränken sich die Betrachtungen (so wie in dieser Arbeit) allein auf die Deformationen eines Moleküls, wird dieses normalerweise für den Fall eines verschwindenden Gesamtdrehimpulses ( $\mathcal{J} = 0$ ) untersucht. Diese Bedingung ist aus physikalischer Sicht gerechtfertigt, da der Gesamtdrehimpuls eine Erhaltungsgröße ist. Vom rein mathematischen Standpunkt zählt diese Restriktion allerdings zu den starren Zwangsbedingungen [60].

### 2.5.2 Adiabatisches Modell

Der Vorteil des adiabatischen Modells liegt – im Vergleich zu den starren Zwangsbedingungen – darin, dass die inaktiven Koordinaten in wohldefinierter Weise behandelt werden. Auch im Rahmen dieses Modells wird die PES nur für die aktiven Koordinaten

benötigt. Allerdings ist in den quantenchemischen Rechnungen der Preis einer lokalen Geometrieoptimierung für jeden gewünschten Wert der PES zu zahlen, d.h.

$$\forall i \in \{1, \dots, m\} : \frac{\partial V(\mathbf{Q})}{\partial Q'_i} = 0 \implies Q''_i = Q''_{\text{eq},i}(\mathbf{Q}'). \quad (2.150)$$

Die aus Bedingung (2.150) resultierenden inaktiven Koordinaten  $Q''_{\text{eq},i}(\mathbf{Q}')$  definieren einen eindeutigen Weg oder allgemeiner eine eindeutige Region  $\mathcal{D}$  der minimalen Energie einer Reaktion, so dass die PES damit als

$$V_{\mathcal{D}}(\mathbf{Q}') = V(\mathbf{Q}'; \mathbf{Q}''_{\text{eq}}(\mathbf{Q}')) \quad (2.151)$$

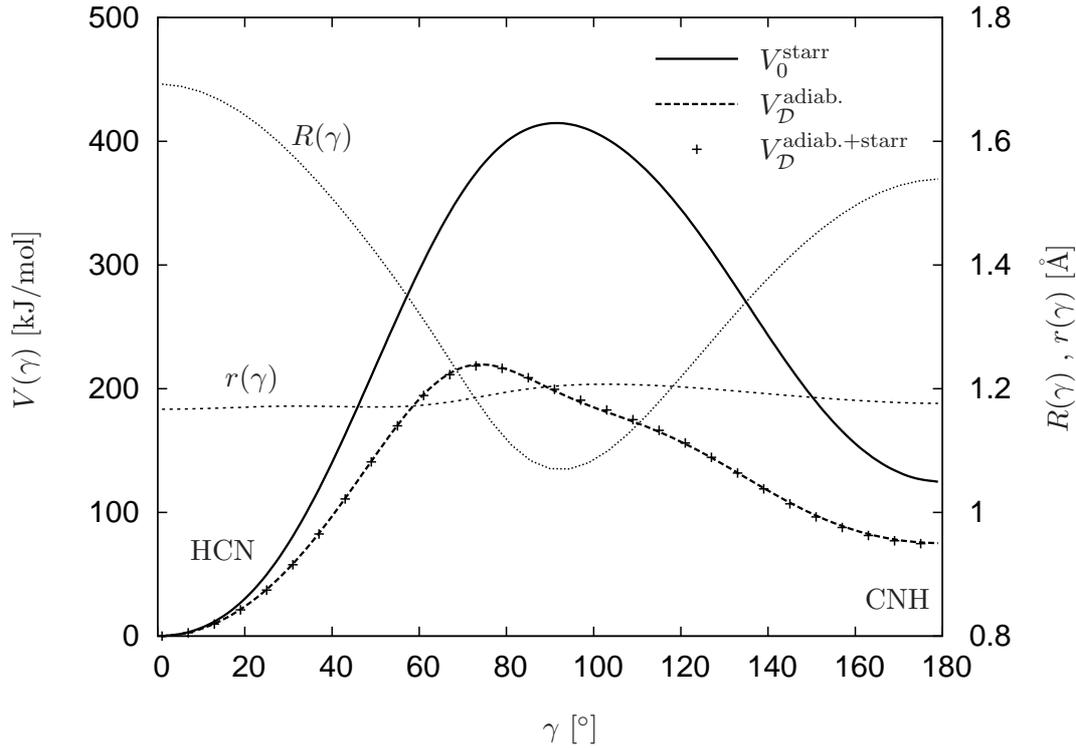
geschrieben werden kann. Potentialenergieflächen, die mit dem adiabatischen Modell berechnet werden, werden im Folgenden auch des öfteren als *relaxierte* PES bezeichnet.

Abbildung 2.5 macht die Unterschiede zwischen den starren Zwangsbedingungen und dem adiabatischen Modell anhand der Isomerisierungsreaktion  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$  in Jacobi-Koordinaten  $(\gamma, R, r)$  deutlich. Die aktive Koordinate, welche die Reaktion beschreibt, ist der Winkel  $\gamma$  (siehe Abb. 3.2, Seite 65). Die durchgezogene Linie zeigt das Potential für die starren Zwangsbedingungen, wobei die beiden inaktiven Koordinaten  $r$  und  $R$  an der Gleichgewichtsgeometrie eingefroren sind. Wird die Geometrie des Moleküls bei jedem  $\gamma$ -Wert optimiert, ändert sich die Potentialkurve signifikant (gestrichelte Linie). Dies liegt daran, dass die  $R$ -Koordinate sich während der Reaktion stark ändert und somit die starren Zwangsbedingungen keine gute Näherung für diese Koordinate sind. Im Gegensatz dazu ist die  $r$ -Koordinate quasi konstant, und es sind keine wesentlichen Unterschiede des Potentials erkennbar, wenn nur diese Koordinate eingefroren wird (gestrichelt-gepunktete Linie). Vom chemischen Standpunkt ist dies offensichtlich, da die  $r$ -Koordinate den Abstand zwischen dem C- und N-Atom beschreibt, und diese beiden Atome durch eine sehr starre Dreifachbindung miteinander verbunden sind.

Auch für das adiabatische Modell sei zur Herleitung des Operators der kinetischen Energie auf die entsprechende Literatur [39, 44, 54, 57, 61] verwiesen. Sehr vereinfacht gesagt, werden – analog zur Vorgehensweise im Potentialteil – die kinetischen Funktionen adiabatisch an die Variation der aktiven Koordinaten adjustiert [ $f_{2,1}^{\text{adiab.}}(\mathbf{Q}'; \mathbf{Q}''_{\text{eq}}(\mathbf{Q}'))$ ].

### 2.5.3 Harmonische Adiabatische Approximation

Die Behandlung der aktiven und inaktiven Koordinaten erfolgt in der (harmonischen) adiabatischen Approximation (H)ADA [62–68] sehr ähnlich zur Behandlung der langsamen Kerne und schnellen Elektronen innerhalb der Born-Oppenheimer-Separation (BOS) wie sie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde. Im Gegensatz zu den beiden soeben vorgestellten Modellen ist das HADA-Modell nicht bereits im TNUM-Code implementiert, weshalb etwas detaillierter auf die Theorie des kinetischen Teils des Hamiltonoperators eingegangen wird. Ein Test, ob die im folgenden präsentierten Arbeitsgleichungen korrekt implementiert wurden, wird in Abschnitt 3.2.3 durchgeführt.



**Abbildung 2.5:** Eindimensionale PES der Isomerisierungsreaktion  $\text{HCN}=\text{CHN}$  in Jacobikoordinaten (siehe Abb. 3.2, Seite 65 mit  $A=\text{C}$ ,  $B=\text{N}$  und  $C=\text{H}$ ). Die aktive Koordinate ist der Bindungswinkel  $\gamma$ . Die durchgezogene Linie zeigt den Fall, dass die beiden inaktiven Koordinaten ( $R, r$ ) an der Gleichgewichtsgeometrie eingefroren sind, und die gestrichelte Linie den Fall, dass die Geometrie des Moleküls für jeden  $\gamma$ -Wert optimiert wurde. Wird nur die  $R$ -Koordinate während der Reaktion optimiert, ändert sich die PES im Vergleich zur Optimierung beider Koordinaten nur marginal (durch Kreuze gekennzeichnet). Zusätzlich zu den Potentialflächen ist dargestellt, wie sich die inaktiven Koordinaten als Funktion des Isomerisierungswinkels ändern.

Zur Beschreibung der adiabatischen Approximation ist es günstig, das Potential in Form einer Taylorentwicklung darzustellen:

$$V(\mathbf{Q}) = V_{\mathcal{D}}(\mathbf{Q}') + V_2(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') + \mathcal{R}(\mathbf{Q}). \quad (2.152)$$

Dabei wird der Term  $V_{\mathcal{D}}$  in gleicher Weise wie im adiabatischen Modell berechnet; er ist also durch die Gleichungen (2.150) und (2.151) gegeben, weshalb keine Terme erster Ordnung in Gl. (2.152) auftreten. Des Weiteren ist  $V_2$  die quadratische (oder harmonische) Entwicklung der PES um die Region der minimalen Energie  $\mathcal{D}$  und kann mit den Hessematrixelementen

$$h_{ij}(\mathbf{Q}') = h_{ij}(\mathbf{Q}'; \mathbf{Q}_{\text{eq}}''(\mathbf{Q}')) \equiv \left. \frac{\partial^2 V(\mathbf{Q})}{\partial Q_i'' \partial Q_j''} \right|_{\substack{Q_i''=Q_{\text{eq},i}'' \\ Q_j''=Q_{\text{eq},j}''}} \quad (i, j = 1, \dots, m) \quad (2.153)$$

des Potentials als

$$V_2(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m (Q''_i - Q''_{\text{eq},i})(Q''_j - Q''_{\text{eq},j}) h_{ij}(\mathbf{Q}') \quad (2.154)$$

geschrieben werden. Der Term  $\mathcal{R}$  in Gl. (2.152) bezeichnet den Rest der Taylorentwicklung und enthält somit alle Anharmonizitäten der PES in den Koordinaten  $\mathbf{Q}''$ .

Analog zur Vorgehensweise in der gewöhnlichen BOS wird hier der Hamiltonoperator der Kerne

$$\hat{H} = \sum_{i,j=1}^{3N-6} f_2^{ij}(\mathbf{Q}) \partial_{ij} + \sum_{i=1}^{3N-6} f_1^i(\mathbf{Q}) \partial_i + V(\mathbf{Q}) \quad (2.155)$$

in einen aktiven und inaktiven Teil zerlegt:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{akt}} + \hat{H}_{\text{inakt}}. \quad (2.156)$$

Der aktive Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{akt}}$  ist durch

$$\hat{H}_{\text{akt}} = \hat{T}_{\text{akt}}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}}) + V_{\mathcal{D}}(\mathbf{Q}') \quad (2.157)$$

gegeben und beschreibt die aktiven oder „large amplitude“ Koordinaten  $\mathbf{Q}'$ . Demgegenüber werden die inaktiven oder „small amplitude“ Koordinaten  $\mathbf{Q}''$  durch den inaktiven Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{inakt}}$  beschrieben, welcher wie folgt definiert ist:

$$\hat{H}_{\text{inakt}} = \hat{T}_{\text{inakt}}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}''}) + V_2(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') + \mathcal{R}(\mathbf{Q}). \quad (2.158)$$

Die Terme der kinetischen Energie  $\hat{T}_{\text{akt}}$  und  $\hat{T}_{\text{inakt}}$  sind gegeben durch

$$\hat{T}_{\text{inakt}}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}''}) = \sum_{u,v=n+1}^{3N-6} f_2^{uv}(\mathbf{Q}) \partial_{uv} + \sum_{u=n+1}^{3N-6} f_1^u(\mathbf{Q}) \partial_u \quad (2.159)$$

bzw.

$$\hat{T}_{\text{akt}}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}}) = \hat{T}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}}) - \hat{T}_{\text{inakt}}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}''}). \quad (2.160)$$

Im Hinblick auf Gl. (2.160) sei erwähnt, dass, falls die inaktiven und aktiven Koordinaten im  $\hat{T}$ -Operator nicht miteinander koppeln, sämtliche Ableitungen nach den inaktiven Koordinaten im Operator  $\hat{T}_{\text{inakt}}$  enthalten sind. Im allgemeinen Fall ( $f_2^{ui} \neq 0$ ) gilt dies natürlich nicht. Im weiteren Verlauf wird die Konvention verwendet, dass sich die Indizes  $i$  und  $j$  auf die aktiven Koordinaten beziehen ( $i, j \in \{1, \dots, n\}$ ) und die Indizes  $u$  und  $v$  auf die inaktiven Koordinaten ( $u, v \in \{n+1, \dots, 3N-6\}$ ).

Der adiabatische Separationsansatz einer Kernwellenfunktion  $\Psi$  kann nun als

$$\Psi(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}'') = \sum_{U=1}^{\infty} \sum_{I=1}^{\infty} \Phi_U(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \phi_I(\mathbf{Q}') \quad (2.161)$$

geschrieben werden, wobei  $\phi_I$  die Basisfunktionen der aktiven Koordinaten bezeichnen, und sich die inaktiven Basisfunktionen  $\Phi_U$  aus der Lösung der inaktiven Schrödinger-Gleichung ergeben, d.h.

$$\hat{H}_{\text{inakt}} \Phi_U(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') = E_U(\mathbf{Q}') \Phi_U(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \quad (2.162)$$

Das Lösen der Gl. (2.162) birgt allerdings zwei Probleme:

1. Bei sehr vielen inaktiven Koordinaten wird die Matrixdarstellung des Operators  $\hat{H}_{\text{inakt}}$  zu groß, so dass eine numerische Diagonalisierung nicht mehr möglich ist.
2. Selbst wenn ausreichend Rechnerkapazität für eine Diagonalisierung verfügbar ist, beinhaltet der Operator  $\hat{H}_{\text{inakt}}$  das Potential in den inaktiven Koordinaten. Somit muss die PES in allen  $3N - 6$  Freiheitsgraden berechnet werden.

Diese beiden Probleme können umgangen werden, indem die Anharmonizitäten der PES in den inaktiven Koordinaten, sprich der Rest  $\mathcal{R}$  der Taylorentwicklung in Gl. (2.152), vernachlässigt wird. In dieser harmonischen adiabatischen Näherung schreibt sich die Kernwellenfunktion als

$$\Psi(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}'') \approx \Psi^{\text{HADA}}(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}'') = \sum_{U=1}^{\infty} \sum_{I=1}^{\infty} \Phi_U^{\text{h}}(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \phi_I(\mathbf{Q}'), \quad (2.163)$$

wobei sich die inaktiven *harmonischen* Basisfunktionen  $\Phi_U^{\text{h}}$  aus der Lösung der Gleichung

$$\hat{H}_{\text{inakt}}^{\text{h}} \Phi_U(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') = E_U^{\text{h}}(\mathbf{Q}') \Phi_U(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \quad (2.164)$$

ergeben. Dabei ist  $\hat{H}_{\text{inakt}}^{\text{h}}$  der inaktive harmonische Hamiltonoperator, welcher durch

$$\hat{H}_{\text{inakt}}^{\text{h}} = \sum_{u,v} f_2^{uv}(\mathbf{Q}', \mathbf{Q}''_{\text{eq}}(\mathbf{Q}')) \partial_u \partial_v + V_2(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \quad (2.165)$$

gegeben ist; er hängt nur parametrisch von den aktiven Koordinaten ab. Die Lösung von Gl. (2.164) kann analytisch angegeben werden. Sie ist lediglich die eines Satzes von  $m$  gekoppelten harmonischen Oszillatoren. Die Eigenfunktion eines adiabatischen Zustands (oder Kanals)  $U$  lässt sich mit den Hermite-Polynomen  $\{H_u\}$  wie folgt schreiben:

$$\Phi_U^{\text{h}}(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \propto \prod_u H_u(y_u) \exp(-y_u^2/2) \quad (2.166)$$

mit

$$y_u(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \equiv \sqrt{\omega_u(\mathbf{Q}')} \mathcal{Q}_u(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}'). \quad (2.167)$$

Die entsprechende Eigenenergie ist

$$E_U^{\text{h}}(\mathbf{Q}') = \sum_u \left( u + \frac{1}{2} \right) \omega_u(\mathbf{Q}'). \quad (2.168)$$

In Gl. (2.167) bezeichnet  $\omega_u$  die harmonischen Frequenzen, welche sich aus der Diagonalisierung der massegewichteten Hessematrix (2.153) ergeben und  $Q_u$  die  $u$ -te Normalkoordinate. Diese werden als Linearkombination der massegewichteten inaktiven Koordinaten um die Gleichgewichtsgeometrie entwickelt.

(Detailliertere Ausführungen zur Berechnung der harmonischen Basisfunktionen sowie die hier nicht angegebenen Normierungsfaktoren sind in Anhang A.3.2 zu finden.)

Wiederum analog zur BOS kann der Gesamthamiltonoperator  $\hat{H}$  nach Integration über die inaktiven Koordinaten als Matrix in  $(U, V)$  geschrieben werden:

$$\hat{H}_{UV}^{\text{eff}} = \hat{T}_{UV}^{\text{eff}}(\mathbf{Q}', \partial_{\mathbf{Q}'}) + V_{UV}^{\text{eff}}(\mathbf{Q}'). \quad (2.169)$$

Gleichung (2.169) definiert einen effektiven  $nD$  Hamiltonoperator für die adiabatischen Kanäle  $U$  und  $V$ , welcher nur auf die aktiven Koordinaten wirkt. Der effektive Operator der kinetischen Energie ist durch

$$\hat{T}_{UV}^{\text{eff}}(\mathbf{Q}', \partial_{\mathbf{Q}'}) = \sum_{ij} f_{2,UV}^{ij}(\mathbf{Q}') \partial_i \partial_j + \sum_i f_{1,UV}^i(\mathbf{Q}') \partial_i \quad (2.170)$$

gegeben, mit den kinetischen Funktionen

$$f_{2,UV}^{ij}(\mathbf{Q}') = \left\langle \Phi_U^h(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \left| f_2^{ij}(\mathbf{Q}) \right| \Phi_V^h(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \right\rangle_{\mathbf{Q}''} \quad (2.171)$$

und

$$\begin{aligned} f_{1,UV}^i(\mathbf{Q}') &= \left\langle \Phi_U^h(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \left| f_1^i(\mathbf{Q}) + 2 \sum_u f_2^{iu}(\mathbf{Q}) \partial_u \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \sum_j f_2^{ij}(\mathbf{Q}) \partial_j \right| \Phi_V^h(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') \right\rangle_{\mathbf{Q}''}. \end{aligned} \quad (2.172)$$

Des Weiteren schreibt sich das effektive Potential mit Gl. (2.164) als

$$V_{UV}^{\text{eff}}(\mathbf{Q}') = \left\langle \Phi_U^h(\mathbf{Q}'', \mathbf{Q}') \left| \hat{H}_{\text{akt}} + \hat{H}_{\text{inakt}} \right| \Phi_V^h(\mathbf{Q}'', \mathbf{Q}') \right\rangle_{\mathbf{Q}''} \quad (2.173)$$

$$= E_U^h(\mathbf{Q}') \delta_{UV} + \left\langle \Phi_U^h(\mathbf{Q}'', \mathbf{Q}') \left| \hat{H}_{\text{akt}} \right| \Phi_V^h(\mathbf{Q}'', \mathbf{Q}') \right\rangle_{\mathbf{Q}''}. \quad (2.174)$$

Die Diagonalterme  $V_{UU}^{\text{eff}}$  entsprechen in der BOS den einzelnen elektronischen Potentialenergieflächen, wobei hier natürlich jeder Term  $V_{UU}^{\text{eff}}$  die Potentialenergiefläche für einen *Schwingungszustand*  $U$  der inaktiven Freiheitsgrade darstellt. Die „Born-Oppenheimer-Näherung“ der harmonischen adiabatischen Approximation besteht in der Vernachlässigung der Nichtdiagonalelemente  $\hat{T}_{UV}^{\text{eff}}$  und  $V_{UV}^{\text{eff}}$  ( $U \neq V$ ). In der Literatur wird dies oft als eigentliche HADA bezeichnet und das Einbeziehen der Kopplungen als „*coupled Harmonic Adiabatic Approximation*“ (cHADA).

Auf quantenchemischer Seite erfordert das (c)HADA-Modell genau wie das adiabatische Modell eine Geometrieoptimierung für jeden zu berechnenden Wert der PES.

Zusätzlich ist pro aktivem Gitterpunkt noch eine Frequenzrechnung notwendig, um die Elemente der Hessematrix des Potentials zu bestimmen.

Ein Punkt in den Gln. (2.172) und (2.174), der zu technischen Schwierigkeiten führt, ist, dass die Ableitungen der inaktiven Basisfunktionen bzgl. der aktiven Koordinaten ( $\partial_j \Phi_V^h(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}')$ ) benötigt werden. Wegen der parametrischen Abhängigkeit von den aktiven Koordinaten liegen dafür keine analytischen Ausdrücke vor, so dass sie in dieser Arbeit durch eine finite Differenzenmethode berechnet werden.

## 2.6 Kumulative Reaktionswahrscheinlichkeiten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Der Begriff der kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit (*cumulative reaction probability*, CRP) geht auf Miller [69] zurück. Die CRP  $N(E)$  ist definiert als Summe über die Übergangswahrscheinlichkeiten  $P_{if}$  von allen Anfangszuständen (Edukten) zu allen Endzuständen (Produkten) bei einer Gesamtenergie  $E$ :

$$N(E) = \sum_{\substack{i \in \text{Edukte} \\ f \in \text{Produkte}}} P_{if}(E). \quad (2.175)$$

Von chemischer Seite ist die Berechnung der CRP interessant, da sie in einfacher Weise mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  zusammenhängt:

$$k(E) = \frac{1}{2\pi\hbar \rho_r(E)} N(E) \quad (2.176)$$

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Z_r(T)} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N(E) \, dE \quad (2.177)$$

Im mikrokanonischen Fall, Gl. (2.176), ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Division von  $N(E)$  durch die Zustandsdichte der Edukte  $\rho_r$ , und im kanonischen Fall, Gl. (2.177), als Boltzmannmittelung oder Laplacetransformation von  $N(E)$  dividiert durch die Zustandssumme der Edukte  $Z_r$ .

Die Berechnung der CRP über Gl. (2.175) setzt voraus, dass zunächst alle Elemente der Streumatrix  $\mathbf{S}$  berechnet werden ( $P_{if} = |S_{if}|^2$ )<sup>‡‡</sup>. Dies ist selbst für den Fall eines verschwindenden Gesamtdrehimpulses eine sehr aufwendige Prozedur, die man gerne vermeiden würde – insbesondere, da im Anschluss über die S-Matrixelemente gemittelt wird und die gesammelten Detailinformationen nicht mehr gebraucht werden.

<sup>‡‡</sup>Hier wird nur der Spezialfall  $\mathcal{J} = 0$  betrachtet. Im Allgemeinen gilt für die CRP:

$$N(E) = \sum_{\mathcal{J}} (2\mathcal{J} + 1) \sum_{i,f} |S_{if}(E, \mathcal{J})|^2.$$

In den 80iger Jahren des letzten Jahrhunderts haben Miller und Mitarbeiter [70] daher einen Formalismus entwickelt, bei dem die Berechnung der gesamten S-Matrix durch die vergleichsweise einfache Auswertung der Spur einer Matrix umgangen wird:

$$N(E) = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2} \text{tr} \left[ \hat{\delta}(E - \hat{H}) \hat{F} \hat{\delta}(E - \hat{H}) \hat{F} \right]. \quad (2.178)$$

Dabei ist  $\hat{F}$  ein quantenmechanischer Flussoperator und  $\hat{\delta}$  der mikrokanonische Dichteoperator, welcher Beiträge von Anfangszuständen zu  $N(E)$  eliminiert, die eine wesentlich größere Energie als die Gesamtenergie  $E$  haben.

In den nächsten Abschnitten sollen die zur Auswertung des Spurausdrucks nötigen Matrixelemente des Flussoperators und des  $\hat{\delta}$ -Operators hergeleitet werden.

### 2.6.1 Der Flussoperator

Die zeitliche Änderung der Besetzung eines Teilgebietes des Konfigurationsraums kann mit Hilfe des Ehrenfest-Theorems als [71]

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | h(s(\mathbf{q})) | \psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, h(s(\mathbf{q}))] | \psi \rangle \quad (2.179)$$

geschrieben werden. Dabei ist  $h$  die heavisidesche Stufenfunktion und  $s(\mathbf{q}) = 0$  die Gleichung einer Fläche, welche Edukte und Produkte voneinander trennt. Wird  $s(\mathbf{q}) < 0$  für alle Geometrien  $\mathbf{q}$  gesetzt, die die Edukte beschreiben und  $s(\mathbf{q}) > 0$  für alle Produktgeometrien, so definiert Gl. (2.179) einen formalen Flussoperator,

$$\hat{F} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, h(s(\mathbf{q}))], \quad (2.180)$$

welcher den reaktiven Fluss von den Edukten zu den Produkten beschreibt. Interessanterweise ist dieser Ausdruck unabhängig vom Potential, da der Potentialoperator mit der Stufenfunktion kommutiert.

Wird die allgemeine Form des  $\hat{T}$ -Operators (2.144) in den Kommutator von Gl. (2.180) eingesetzt, so ergibt sich [72]

$$\begin{aligned} \hat{F} = & \frac{i}{\hbar} \sum_{i,j} f_2^{ij}(\mathbf{q}) [(\partial_{ij}s(\mathbf{q}))\delta(s(\mathbf{q})) + (\partial_j s(\mathbf{q}))(\partial_i \delta(s(\mathbf{q}))) \\ & + 2(\partial_j s(\mathbf{q}))\delta(s(\mathbf{q}))\partial_i] + f_1^{ij}(\mathbf{q})(\partial_j s(\mathbf{q}))\delta(s(\mathbf{q})). \end{aligned} \quad (2.181)$$

Des Weiteren kann gezeigt werden [72], dass die Matrixelemente des Flussoperators in einer Basis  $\{\phi_i\}$  die folgende Form annehmen:

$$\langle \phi_n | \hat{F} | \phi_m \rangle = \frac{i}{\hbar} \sum_{i,j} \int f_2^{ij}(\mathbf{q})(\partial_j s(\mathbf{q})) [\phi_n^* \partial_i \phi_m - \phi_m \partial_i \phi_n^*] \delta(s(\mathbf{q})) \rho(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (2.182)$$

Für den speziellen aber wichtigen Fall, in dem die Reaktionskoordinate, hier als  $q_r$  bezeichnet, senkrecht zu allen anderen Koordinaten  $\bar{\mathbf{q}}$  ist, d.h.

$$s(\mathbf{q}) = q_r - q_r^* = 0 \quad \Rightarrow \quad \partial_r s(\mathbf{q}) = 1 \wedge \partial_{j \neq r} s(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.183)$$

vereinfacht sich Gl. (2.182) zu

$$\langle \phi_n | \hat{F} | \phi_m \rangle = \frac{i}{\hbar} \sum_i \int f_2^{ir}(q_r^*, \bar{\mathbf{q}}) [\phi_n^* \partial_i \phi_m - \phi_m \partial_i \phi_n^*]_{q_r=q_r^*} \rho(q_r^*, \bar{\mathbf{q}}) d\bar{\mathbf{q}}. \quad (2.184)$$

(Das Symbol  $\star$  ist nicht mit dem Symbol für eine konjugiert komplexe Zahl ( $*$ ) zu verwechseln, sondern deutet einen fixen Wert der Koordinate  $q_r$  an.)

## 2.6.2 Transition state wave packet Methode

Bei der *transition state wave packet* (TSWP) Methode von Zhang und Light [73–76] wird die Spur im  $N(E)$ -Ausdruck (2.178) sehr effektiv ausgewertet, indem die Eigenfunktionen des Flussoperators als Basisfunktionen zur Berechnung der Matrixelemente verwendet werden. Die TSWP-Methode macht sich zunutze, dass ein eindimensionaler Flussoperator unabhängig von der Größe seiner Matrixdarstellung nur zwei von Null verschiedene Eigenwerte hat, welche sich zudem nur in ihrem Vorzeichen unterscheiden und hier mit  $\pm\lambda$  bezeichnet sein sollen. Für die zugehörigen Eigenfunktionen  $|\pm\rangle \in \mathbb{C}$  gilt  $|+\rangle = |-\rangle^*$ .

In mehr als einer Dimension und für den Spezialfall, dass die Reaktionskoordinate senkrecht zu den verbleibenden Koordinaten ist, erhöht sich die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte und Funktionen des Flussoperators auf  $2K$ , wobei  $K$  die Anzahl der Produktbasisfunktionen ist, die für die Koordinaten  $\bar{\mathbf{q}}$  verwendet werden. Die mehrdimensionalen Eigenfunktionen des Flussoperators sollen als  $|\pm k\rangle$  bezeichnet sein und die zugehörigen Eigenwerte als  $\pm\lambda_k$ .

In der Basis der Eigenfunktionen des Flussoperators ausgewertet, ergibt sich die CRP aus Gl. (2.178) zu

$$N(E) = \sum_{k=1}^K N_k(E) = (2\pi\hbar)^2 \sum_{k=1}^K \lambda_k \langle +k | \hat{\delta}(E - \hat{H}) \hat{F} \hat{\delta}(E - \hat{H}) | +k \rangle, \quad (2.185)$$

wobei von den Beziehungen  $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$  und  $|+k\rangle = \langle -k|$  Gebrauch gemacht wurde. Interessanterweise können die in Gl. (2.185) definierten sogenannten „*Einzelreaktionswahrscheinlichkeiten*“  $N_k(E)$  nicht als Wahrscheinlichkeiten interpretiert werden, da sie auch Werte leicht kleiner Null und größer Eins annehmen können. Trotzdem ergeben sie in Summe eine kumulative Wahrscheinlichkeit.

In der spektralen Darstellung des Flussoperators wird Gl. (2.185) zu [77]

$$N(E) = (2\pi\hbar)^2 \sum_{k,k'=1}^K \lambda_k \lambda_{k'} \left\{ |\langle +k | \hat{\delta}(E - \hat{H}) | +k' \rangle|^2 - |\langle -k | \hat{\delta}(E - \hat{H}) | +k' \rangle|^2 \right\}. \quad (2.186)$$

Wird der mikrokanonischen Dichteoperator in seiner fouriertransformierten Form geschrieben,

$$\hat{\delta}(E - \hat{H}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} dt, \quad (2.187)$$

erhält man die folgenden Ausdrücke für die Matrixelemente des  $\hat{\delta}$ -Operators:

$$\langle \pm k | \hat{\delta}(E - \hat{H}) | \pm k' \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} C_{\pm k, \pm k'}(t) dt \quad (2.188)$$

mit

$$C_{\pm k, \pm k'}(t) = \langle \pm k | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \pm k' \rangle. \quad (2.189)$$

Gleichung (2.189) stellt eine Verbindung zum Zeitentwicklungsoperator her. Damit kann Gl. (2.186) so verstanden werden, dass Wellenpakete (TSWPs)  $\langle \mathbf{q} | +k \rangle$  vorwärts und rückwärts in der Zeit propagiert werden und sich die CRP für alle gewünschten Energien  $E$  aus der Fouriertransformation der Korrelationsfunktionen  $C_{\pm k, \pm k'}$  ergibt.

Abschließend sollen einige Bemerkungen gemacht werden:

- Obwohl manches an den obigen Ausführungen an die klassische Theorie des Übergangszustands (*transition state theory*, TST) erinnern mag, ist der gezeigte Formalismus rein quantenmechanischer Natur und zudem exakt (es werden keine Approximationen in den Herleitungen der Gleichungen gemacht).
- Im Gegensatz zur TST ist die Lage und Form der Trennfläche beliebig, solange sie nur in geeigneter Weise Edukte und Produkte voneinander separiert.
- Es macht prinzipiell keinen Unterschied, ob die TSWPs  $\langle \mathbf{q} | +k \rangle$  oder  $\langle \mathbf{q} | -k \rangle$  im Intervall  $(-\infty, \infty)$  propagiert werden. In beiden Fällen muss die Anzahl von  $K$  Wellenpaketen propagiert werden. Alternativ können auch die  $2K$  Wellenpakete  $\langle \mathbf{q} | +k \rangle$  und  $\langle \mathbf{q} | -k \rangle$  im Intervall  $[0, \infty)$  propagiert werden. Alle diese Möglichkeiten sind numerisch gleich aufwendig und führen zu den selben Ergebnissen.
- Die wesentliche Vereinfachung, welche durch den Spurausdruck (2.178) von Miller, Schwartz und Tromp möglich wird, ist, dass man sich auf eine kleine Region um den Übergangszustand herum beschränken kann, da die TSWPs sehr stark an der Trennfläche der Reaktion lokalisiert sind. Als technisches Hilfsmittel werden komplexe absorbierende Potentiale (siehe Abschnitt 3.1.2) in den asymptotischen Bereichen der Reaktion eingesetzt, welche als eine Art (zeitliche) Dämpfungsfunktion im Ausdruck des  $\hat{\delta}$ -Operators verstanden werden können. Dadurch, dass die

Dynamik nicht bis in die Asyptoten der Reaktion verfolgt werden muss, wird auch die Behandlung größerer Systeme möglich (siehe z.B. Lit. [78, 79]).

- Die vorgestellte TSWP-Methode entspricht – im klassischen Bild – einer Trajektorienrechnung, bei der die Trajektorien auf der Trennfläche in der Region des Übergangszustands starten und für relativ kurze Zeit propagiert werden, um zu entscheiden, welche reaktiv sind und welche nicht; dabei *dürfen* die Trajektorien mehrfach die Trennfläche passieren. Es existiert also keine „*no recrossing*“ Bedingung wie in der TST oder ihrer variationellen Erweiterung.
- Eine weitere elegante Möglichkeit zur Berechnung der CRP geht auf Manthe, Seideman und Miller [80, 81] zurück. Bei diesem sogenannten „*transition state probability operator*“-Zugang sind allerdings aufwendige Rechnungen für *jede* Energie notwendig, an der  $N(E)$  berechnet werden soll.



---

---

# KAPITEL 3

---

## Vorstellung und Validierung des Propagationsprogramms

*„A failure will not appear until a unit has passed final inspection.“*

— Arthur Bloch

In diesem Kapitel wird das im Zuge dieser Arbeit neu entwickelte Programmpaket zur quantenmechanischen Propagation von Wellenpaketen vorgestellt. Die wesentlichen Eigenschaften des Programms, welches im Folgenden MRPROPA genannt wird, werden in Abschnitt 3.1 dargestellt. Um die korrekte Arbeitsweise von MRPROPA zu verifizieren, werden in Abschnitt 3.2 Vergleiche mit Ergebnissen aus der veröffentlichten Literatur und anderen etablierten Programmen durchgeführt.

### 3.1 Das MrPropa-Programm

Im Gegensatz zu quantenchemischen Programmen, welche die Lösung des elektronischen Problems für nahezu beliebige Moleküle erlauben, können die meisten Programme, die zur Lösung der Kern-Schrödingergleichung konzipiert wurden, nur eine sehr eingeschränkte Auswahl an Molekülen handhaben. Dies liegt letzten Endes an der komplexen Form des Operators der kinetischen Energie in internen Koordinaten. Um unterschiedliche Systeme oder eine unterschiedliche Auswahl von aktiven und passiven Freiheitsgraden des selben Systems zu untersuchen, muss der kinetische Teil des Hamiltonoperators in aufwendiger Weise neu hergeleitet und implementiert werden. Infolgedessen sind die Programme nicht universell einsetzbar und müssen in vielen Teilen stark verändert bzw. umgeschrieben werden.

Mit dem TNUM-Programm existiert mittlerweile eine Lösung für das Problem der Aufstellung des  $\hat{T}$ -Operators. Wie in Abschnitt 2.4.3 angesprochen, können die Werte der kinetischen Funktionen mit diesem Programm für eine quasi beliebige Molekülgeometrie berechnet werden. Die Eingabe der Molekülgeometrie erfolgt dabei in Form von Z-Matrixkoordinaten, wie sie auch in Quantenchemie-Programmen weit verbreitet sind. Damit ist eine hohe Flexibilität zur Beschreibung eines Moleküls gegeben, welche durch die Möglichkeit, „dummy“-Atome (Atome ohne Masse) einzufügen, sogar noch erweitert wird. Ein weiterer Vorteil des TNUM-Programms ist, dass auch die in Abschnitt 2.5 beschriebenen reduziert-dimensionalen Modelle zur Verfügung stehen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde ein Dynamikprogramm (MRPROPA) entwickelt, welches sich die Vorteile des TNUM-Zugangs zunutze macht und die Behandlung von beliebigen Molekülen erlaubt, ohne dass ein aufwendiges Umschreiben nötig ist. Dabei wurden die wichtigsten Darstellungsmöglichkeiten (FFT, DVR und spektral) des Hamiltonoperators implementiert. Zur Propagation eines Wellenpakets, können alle in Abschnitt 2.3 aufgeführten Algorithmen verwendet werden. Die Berechnung von Spektren ist sowohl mit Hilfe des zeitabhängigen als auch des zeitunabhängigen Zugangs möglich. Des Weiteren kann die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit (und damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) im Rahmen der TSWP-Methode berechnet werden (siehe Abschnitt 2.6). Die Anbindung an derzeit drei Quantenchemie-Programme ermöglicht u.a. eine „on-the-fly“-Berechnung der PES. Eine detaillierte Beschreibung dieses Programms soll in den sich anschließenden Abschnitten gegeben werden.

### 3.1.1 Unterstützte Compiler und Bibliotheken

Das MRPROPA-Programm ist in der Programmiersprache FORTRAN geschrieben, wobei von vielen Funktionen Gebrauch gemacht wird, die nur in neueren Versionen (FORTRAN90/95) verfügbar sind. Dazu zählen u.a. die Objektorientierung und die dynamische Speicherverwaltung.

Derzeit werden die folgenden Compiler zur Übersetzung des Quelltextes in Maschinensprache unterstützt:

- Intel Fortran Compiler (ifort, Version 10.0),
- Portland Group Compiler (pgf90, Version 7.0),
- GNU Fortran Compiler (gfortran, Version 4.1),
- NEC SX-8 Cross-Compiler (sxf90).

Mit den hier aufgezählten Compilern ist das Programm auf den gängigen Arbeitsplatz- oder Clusterrechnern (AMD, Intel) mit Linux/Unix Betriebssystem (32- oder 64bit) sowie auf Vektorrechnern des Typs NEC SX-8 lauffähig. Die Auswahl des verwendeten Compilers kann als Option im „Makefile“ angegeben werden.

Viele häufig benötigte Rechenoperationen während eines Programmlaufs bestehen aus Fouriertransformationen (FFT), Matrixdiagonalisierungen sowie Matrix-Matrix- und Matrix-Vektormultiplikationen. Um die bestmögliche Leistung des Programms zu erreichen werden die folgenden Bibliotheken verwendet:

- AMD Core Math Library (ACML, Version 3.6),
- Intel Math Kernel Library (MKL, Version 9.0),
- MathKeisan (für die NEC SX-8).

Jede dieser Bibliotheken enthält hochgradig optimierte Versionen des Linear Algebra PACKage (LAPACK), der Basic Linear Algebra Subprograms (BLAS) und FFT Routinen. Ebenso wie für den Compiler erfolgt die Wahl der Bibliothek über eine Option im Makefile.

### 3.1.2 Programmablauf und wichtige Eingabedateien

In diesem Abschnitt soll der Programmablauf grob veranschaulicht werden. Dies lässt sich am besten erreichen, indem vier wichtige Eingabedateien näher beschrieben werden. Die folgenden Ausführungen sollen und können dabei keine Programmdokumentation darstellen. Dies ist schon allein deshalb nicht möglich, da das Programm derzeit insgesamt ca. 30 Eingabedateien mit über 300 Eingabeparametern umfasst.\* Welche der Eingabedateien für den Programmstart erforderlich sind, richtet sich größtenteils nach der Auswahl der (logischen) Parameter in der Eingabedatei `logicals.in`, welche weiter unten beschrieben wird.

Zur komfortableren Eingabe der Parameter wurde eine graphische Benutzeroberfläche basierend auf der Programmiersprache C++ entwickelt. Genauere Ausführungen dazu sowie einige „Screenshots“ sind in Anhang B (Seite 127ff.) zu finden.

#### Die Eingabedatei `tnum.in`

In der Datei `tnum.in` (siehe Listing 3.1) werden u.a. einige fundamentale Moleküleigenschaften initialisiert. In Zeile 5 wird durch die Variable `nat` die Anzahl der Atome festgelegt und in der folgenden Zeile kann durch den Parameter `JJ` der Gesamtdrehimpuls gesetzt werden.

Die Geometrie des betrachteten Systems kann entweder in kartesischen oder in internen – sogenannten Z-Matrixkoordinaten – eingegeben werden. Dies wird durch die Parameter `cart` bzw. `zmat` in Zeile 8 und 9 gesteuert. Die Z-Matrix-Koordinaten beschreiben die Geometrie des Moleküls durch Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel.

---

\*Eine Dokumentation ist nach Beendigung dieser Arbeit in Wikipediaform geplant.

Listing 3.1: tnum.in

```

1  Input of fundamental parameters of the molecule (# of atoms, coordinates, normalization)
2  -----
3
4  1          (nrho : normalization convention (0,1,2,10,20))
5  4          (nat  : number of atoms (+dummies) in the molecule)
6  0          (JJ   : total angular momentum)
7
8  .false.    (cart  : cartesian coordinates)
9  .true.     (zmat  : internal Z-matrix coordinates)
10 .false.    (sym   : use symmetry matrix)
11 .false.    (euklid : normalization of WP: psi=sqrt(J)/sqrt(rho)*psi)
12
13 *****

```

Das genaue Format wird bei der Beschreibung der Eingabedatei `zmatrix.in` deutlich, ist aber im Wesentlichen identisch zur Geometrieingabe aller gängigen Quantenchemie-Programme.

Mit Hilfe des Parameters `sym` (Zeile 10) können auch „neue“ Koordinaten als Linearkombination der Z-Matrixkoordinaten definiert werden können. Dies ist u.a. nützlich, um ein 3-atomiges Molekül in Jacobikoordinaten zu beschreiben und wird am Beispiel HCN in Abschnitt 3.2.3 näher erläutert.

Durch den Parameter `nrho` in Zeile 1 kann die Normierungskonvention der Wellenfunktion (siehe Abschnitt 2.4.4) eingestellt werden. Mögliche Werte sind: `nrho=0` für die euklidische Normierung ( $\varrho(\mathbf{Q}) = J(\mathbf{Q})$ ), `nrho=1` für die Wilson-Normierung ( $\varrho(\mathbf{Q}) = 1$ ). Des Weiteren wird bei der Wahl `nrho=2` die Gewichtsfunktion  $\varrho(\mathbf{Q}) = \prod_i \varrho_i(Q_i)$  derart berechnet, dass  $\varrho_i(Q_i) = 1$  ist, falls es sich bei  $Q_i$  um eine Bindungslänge oder einen Diederwinkel handelt und  $\varrho_i(Q_i) = \sin Q_i$ , falls die Koordinate  $Q_i$  ein Bindungswinkel ist.

### Die Eingabedatei `zmatrix.in`

Die Atome und Koordinaten eines zu betrachtenden Moleküls werden in der Datei `zmatrix.in` definiert. Wie erwähnt, kann die Geometrie eines Moleküls entweder in kartesischen oder Z-Matrixkoordinaten angegeben werden. Als einfaches Beispiel ist die Eingabe des Moleküls  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Z-Matrixkoordinaten in Listing 3.2 illustriert. Da die Z-Matrix in analoger Weise wie bei den meisten Quantenchemie-Programmen angegeben wird, können für kompliziertere Moleküle graphische Benutzeroberflächen (GAUSSVIEW, MOLDEN, etc.) zu deren Konstruktion verwendet werden.

Eine weitere wichtige Eingabe in dieser Datei ist, wie die einzelnen Koordinaten behandelt werden. Dies wird hier durch die Zahlenwerte in den Zeilen 9-11 bestimmt: Der Wert 1 bedeutet, dass die entsprechende Koordinate aktiv ist, also exakt behandelt wird. In dem hier gezeigten Beispiel sind also der OO-Abstand und einer der OH-Abstände die aktiven Freiheitsgrade. Die restlichen vier Freiheitsgrade werden in diesem Fall an

Listing 3.2: zmatrix.in

```
1  Input of coordinates (cartesian or Z-matrix), atoms can be given by their symbols or in amu
2  -----
3
4  0
5  0 1
6  H 1 2
7  H 2 1 3
8
9  1
10 0 0
11 1 0 0
12
13 *****
```

der Eingabegeometrie festgehalten bzw. „eingefroren“, was durch die Werte 0 initiiert wird (starre Zwangsbedingungen, Abschnitt 2.5). Soll eine andere Kombination von aktiven und inaktiven Freiheitsgraden betrachtet werden, müssen dazu prinzipiell nur die entsprechenden Werte von 0 auf 1 (oder umgekehrt) verändert werden. Die wesentliche Beschränkung für diesen einfachen Wechsel zwischen den Koordinatentypen liegt darin, dass natürlich die globale Potentialenergiefläche für die aktiven Koordinaten vorhanden sein muss.

Grundsätzlich wurde das Programm so geschrieben, dass es eine beliebige Anzahl von Koordinaten des Typs 1 handhaben kann. Aufgrund der exponentiellen Skalierung des Speicherplatzbedarfs und der Rechenzeit ist die Anzahl der aktiven Koordinaten in der Praxis allerdings auf 4-6 beschränkt. Eine ausführliche Analyse dieses Themas wird in Abschnitt 3.1.3 durchgeführt.

Neben den starren Zwangsbedingungen kann das adiabatische oder (c)HADA-Modell eingesetzt werden, um die inaktiven Freiheitsgrade zu behandeln. Dies geschieht, indem der Koordinatentyp auf 20 bzw. 21 gesetzt wird. Diese beiden reduziert-dimensionalen Modelle erfordern allerdings zusätzliche Eingabedaten, sprich die Werte der inaktiven Koordinaten in Abhängigkeit der aktiven  $\mathbf{Q}''(\mathbf{Q}')$  bzw. auch die Hessematrix  $h(\mathbf{Q}')$ . Die Ableitungen dieser Funktionen werden zur Anwendung der Modelle ebenfalls benötigt. Sie müssen daher mit Hilfe von analytischen Funktionen gefittet werden. Dazu wurde während dieser Arbeit ein separates Programm entwickelt. Als Fitfunktionen stehen einfache Polynome, Fourierreihen, Legendre-Polynome und Hermite-Polynome zur Verfügung.

### Die Eingabedatei logicals.in

Die Datei `logicals.in` (siehe Listing 3.3) dient dazu, festzulegen, welche Rechnungen bei einem Programmaufruf durchgeführt werden.

Die für den Programmablauf relevante Eingabe beginnt mit den Zeilen 6-9, welche jeweils den Aufruf eines Quantenchemie-Programms zur Folge haben (GAUSSIAN, MOLPRO

Listing 3.3: logicals.in

```

1  Input file for setting basic calculation options (propagation scheme, representation, etc.)
2  -----
3
4  .true.          (moreoutput : give more output, e.g. f2ij,f1i)
5  .false.        (debug       : give even more output and pause after important steps)
6  .false.        (Qchem_opt   : optimize input geometry ==> call to Qchem program)
7  .false.        (Qchem_freq  : calculate harmonic frequencies ==> call to Qchem program)
8  .false.        (Qchem_TSS   : search transition state (TS,QST2/3) ==> call to Qchem program)
9  .false.        (Qchem_thermo: calculate partition function ==> call to Qchem program)
10 .false.        (noTnum      : if .TRUE. than don't use Tnum but some model Hamiltonian)
11 .true.         (derivatives : write f2ij,f1i,Vep,Rho to files)
12 .false.        (getpsi0     : get initial wavefunction from file)
13 .true.         (makeshot     : write wavefunction to files)
14 .true.         (diskspace    : only make 2D- and/or 1D-cuts of the wavefunction for DIM>2)
15 .false.        (CHEBY       : use chebyshev scheme for propagation)
16 .true.         (SIL         : use short iterative lanczos (SIL) scheme)
17 .false.        (SI          : use symplectic integrators (SI) scheme)
18 .false.        (SPO         : use split operator (SPO) scheme)
19 .false.        (SOD         : use second order differencing (SOD) scheme)
20 .false.        (DVR         : use discrete variable representation (DVR))
21 .false.        (FINITE      : use finite basis (spectral) representation (FBR))
22 .false.        (diagonalize  : diagonalize Hamilton matrix, i.e. solve stationary SEQ)
23 .false.        (classic      : calculate classical trajectory (verlet or runge-kutta))
24 .false.        (verletMD     : calculate trajectories from a wigner distribution)
25 .false.        (searchTS    : search the transition state (only with grid resolution))
26 .false.        (calcrp      : calculate the reaction path (steepest descent from TS))
27 .false.        (spectrum     : calculate spectrum out of autocorrelation function)
28 .false.        (flux        : calculate flux to/from a selected region)
29 .false.        (NofE        : calculate cumulative reaction propability N(E))
30 .false.        (KofT        : calculate rate constant k(T))
31 .false.        (groundstate  : propagate in imaginary time and renormalize ==> groundstate)
32 .false.        (absorbing    : use absorbing potential (gobbler))
33 .true.         (analytical   : use analytical potential)
34 .false.        (splined      : use interpolated potential)
35 .false.        (onthe-fly    : calculate the potential on the fly ==> call to Qchem program)
36 .false.        (restart      : perform a restart from a previous run)
37
38 *****

```

oder TURBOMOLE<sup>†</sup>). Durch den Parameter `Qchem_opt` wird die, in einer anderen Datei spezifizierte, Geometrie des betrachteten Systems optimiert und im weiteren Programmverlauf verwendet. Die optimierten Koordinaten werden in einer Datei abgespeichert und können für spätere Rechnungen als Eingabegerometrie verwendet werden. Durch den Schalter `Qchem_freq` wird eine Frequenzrechnung initiiert. Da die Quantenchemie-Programme lediglich die Frequenzen eines harmonischen Oszillators berechnen, ist es natürlich ratsam, eine optimierte Geometrie für die Frequenzrechnung zu verwenden. Der Parameter `Qchem_TSS` kann genutzt werden, um die Geometrie des Übergangszustands der Potentialfläche zu suchen. Diese Option ist derzeit nur für das GAUSSIAN-Programm implementiert. Selbiges gilt für die Berechnung der Zustandssumme durch den Schalter `Qchem_thermo`.

Normalerweise werden die zur Aufstellung des Operators der kinetischen Energie benötigten Funktionen durch das TNUM-Programm berechnet, welches vollständig im Propagationsprogramm integriert ist. Es erfolgt also kein externer Aufruf, sondern die Funktio-

<sup>†</sup>Das TURBOMOLE-Interface wurde von Jan Sielk implementiert [82].

nen werden an entsprechender Stelle im Programm durch den Aufruf einer „Subroutine“ berechnet. Dies kann durch den Parameter `noTnum` in Zeile 10 unterbunden werden. Die Funktionen vor den Ableitungen im  $\hat{T}$ -Operator werden dann durch eine andere Subroutine im Programm berechnet, welche natürlich für jedes betrachtete System individuell angepasst werden muss.

Durch die Zeilen 15 bis 18 kann der für die Zeitpropagation verwendete Propagationsalgorithmus (CP, SIL, SI oder SPO) selektiert werden. Wie in Abschnitt 2.3 dargelegt wurde, hat jede dieser Methoden ihre individuellen Vor- und Nachteile, so dass es oft günstig ist, mehrere Auswahlmöglichkeiten zur Hand zu haben.

Die Methode zur numerischen Darstellung des Hamiltonoperators und der Wellenfunktion (siehe Abschnitt 2.2) kann mit Hilfe der Eingabeparameter `DVR` und `FINITE` gewählt werden. In der „Standardeinstellung“ (beide Werte `.false.`) wird die FFT-Methode für alle Freiheitsgrade verwendet. Wird der Parameter `DVR` aktiviert, so wird die DVR-Methode benutzt, wobei verschiedene orthogonale Funktionen zur Aufstellung der  $\hat{T}$ -Matrix verwendet werden können. Um Bindungslängen und Diederwinkel zu beschreiben, wurden ein Sinus-DVR nach Colbert und Miller [83] und ein Chebyshev-DVR nach Choi und Light [84] implementiert. Unter bestimmten Umständen, die sehr viel anschaulicher anhand eines konkreten Beispiels in Abschnitt 3.2.3 erklärt werden können, sind diese Basisfunktionen (auch die der FFT-Methode) aufgrund ihrer Symmetrie- und Randbedingungen nicht geeignet, um Bindungswinkel zu beschreiben; als Ausweg wurde im Verlauf dieser Arbeit aber deutlich, dass die Legendre-Polynome gerade die richtigen Bedingungen erfüllen, weshalb ein Gauß-Legendre-DVR implementiert wurde.

Wird der Parameter `finite` auf `.true.` gesetzt, werden der Hamiltonoperator und die Wellenfunktion in ihrer spektralen Form dargestellt und die Propagation erfolgt mit den oben genannten Algorithmen gemäß Gleichung (2.76). Zur Berechnung der Matrixelemente stehen die folgenden Basisfunktionen zur Verfügung: Sinusfunktionen, Legendre-Polynome, Chebyshev-Polynome und verteilte Gaußfunktionen (*distributed gaussian basis*, DGB) [85].

Ist die Hamiltonmatrix erst einmal berechnet, kann diese auch diagonalisiert werden. Dies wird durch den Parameter `diagonalize` initiiert. Die Diagonalisierung ergibt dann die stationären Eigenfunktionen und Eigenenergien. Die Energiedifferenzen entsprechen dann dem Spektrum eines Moleküls, allerdings ohne Information über die Intensität der einzelnen Spektrallinien. Des Weiteren ermöglichen die Eigenenergien Aussagen über die Zustandsdichte eines Systems.

Am Ende der Datei stehen durch die Parameter in Zeile 33-35 verschiedene Möglichkeiten zur Potentialberechnung zur Verfügung:

- Durch den Schalter `analytical` können unterschiedliche analytische Potentiale verwendet werden. Die zur Verfügung stehenden Potentiale sind aus Abb. B.4 (Seite 129) ersichtlich. Die gezeigte Liste kann mit einfachen Modifikationen im Quelltext durch weitere Potentiale ergänzt werden.

- Der Parameter `splined` bewirkt, dass *ab-initio*-Daten aus quantenchemischen Rechnungen eingelesen werden. Da der zur Propagation nötige Gitterabstand normalerweise sehr viel kleiner ist, als der, an dem die *ab-initio*-Daten vorliegen, werden die dazwischenliegenden Werte des Potentials durch eine „Spline-Interpolation“ approximiert.
- Die Extraktion von *ab-initio*-Daten aus den Ausgabedateien von Quantenchemie-Programmen ist häufig eine sehr zeitaufwendige und mühselige Arbeit. Daher wurden, wie oben angedeutet, Schnittstellen zu den Programmen GAUSSIAN, MOLPRO und TURBOMOLE implementiert. Die Einstellung `onthefly=.true.` hat zur Folge, dass eines dieser Programme aus dem Propagationsprogramm heraus aufgerufen wird und die gewünschten Daten automatisch aus den Ausgabedateien extrahiert werden. Neben der Potentialenergiefläche können auch die Hessematrix und die Werte der inaktiven Koordinaten in Abhängigkeit der aktiven Koordinaten ausgelesen werden. Dies sind notwendige Eingabedaten für das adiabatische und (c)HADA-Modell (siehe Abschnitt 2.5).

Mit dem Parameter `absorbing` kann, für zu nennende aktive Koordinaten, ein sogenanntes komplexes absorbierendes Potential (*complex absorbing potential*, CAP) aktiviert werden. CAPs sind u.a. bei dissoziativen Koordinaten hilfreich, da sich diese prinzipiell über einen unendlich großen Bereich erstrecken, der numerisch nicht erfasst werden kann. Durch ein CAP werden die Anteile des Wellenpakets absorbiert, welche sich dem Gitterrand nähern und wegen der Symmetrieeigenschaften der Basisfunktionen unphysikalische Reflexionen verursachen. Die in dieser Arbeit verwendete Variante geht auf Manolopoulos [86] und Zhang [87] zurück, und ist durch

$$V_{\text{cap}}(\mathbf{Q}) = \sum_j V_{R,j} \exp(-\alpha_{R,j} \kappa_j) + iV_{I,j} \exp(-\alpha_{I,j} \kappa_j) \quad (3.1)$$

mit

$$\kappa_j = \frac{Q_j^{\text{max}} - Q_j}{Q_j - Q_j^0} \quad (3.2)$$

gegeben. Dabei ist  $Q_j^{\text{max}}$  das Gitterende der  $j$ -ten Koordinate und  $Q_j^0$  der Startwert des CAPs. Die Amplituden des Real- und Imaginärteils sowie die Koeffizienten in den Exponenten sind Eingabeparameter; aber die von Manolopoulos für den eindimensionalen Fall optimierten Werte sind bei einer maximalen kinetischen Energie  $E_{t,\text{max}}$  des Wellenpakets:  $V_R = -1.27 \cdot E_{t,\text{max}}$ ,  $V_I = -0.994 \cdot E_{t,\text{max}}$ ,  $\alpha_R = 0.739$  und  $\alpha_I = 3.071$ . Falls nicht anders angegeben, werden diese Werte in späteren Rechnungen benutzt. Der Realteil in Gleichung (3.1) bewirkt, dass langsame Teile des Wellenpakets, welche schwerer zu absorbieren sind, ins CAP hineinbeschleunigt werden und so besser absorbiert werden.

Die Berechnung der kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit nach den in Abschnitt 2.6 angegebenen Gleichungen kann durch den Parameter `nofe` veranlasst werden: Zunächst wird die Matrix des Flussoperators gemäß Gl. (2.182) berechnet, wobei, wie bei

Listing 3.4: propa-nd.in

```

1  Input of propagation time, grid range and initial wave packet parameters
2  -----
3
4  0.025          (dt          : timestep in fs)
5  100.000       (ttot         : total propagation time in fs)
6  1.000         (tframe       : make snapshot of the WP every tframe fs)
7  -1.000        (tmaxshot    : limit # of snapshots in [fs]; <0 for all)
8  -1.000        (scale        : scale of WP for plotting reasons, <0 for auto)
9  800.000       (cut          : cutoff of the potential [kJ/mol])
10 .false.       (plot_reim    : make snapshots of real and imaginary part of WP)
11
12  qmin(i)      qmax(i)      nq(i)          : grid values for the active DOFs (i=1,...,dim)
13  -----
14
15  1.000        2.000        081
16  0.500        2.500        101
17
18  center(i)    width(i)     impulsions(i) : initial wave packet setup      (i=1,...,dim)
19  -----
20
21  1.500        0.050        0.000
22  1.000        0.020        0.000
23
24  *****

```

der Berechnung der Hamiltonmatrix, unterschiedliche Basisfunktionen zur Verfügung stehen. Die durch die anschließende Diagonalisierung der Flussoperatormatrix erhaltenen Eigenfunktionen (die TSWPs  $\langle \mathbf{q} | + k \rangle$ ) werden dann vorwärts und rückwärts in der Zeit propagiert, woraus sich die Korrelationsfunktionen (2.189) ergeben. Diese werden dann fouriertransformiert und ergeben in ihrer Summe die kumulative Reaktionsgeschwindigkeit  $N(E)$ .

### Die Eingabedatei propa-nd.in

Die Datei `propa-nd.in` (siehe Listing 3.4) dient dazu, wichtige Größen der Zeitpropagation, wie z.B. den Zeitschritt und die Gesamtpropagationszeit, einzustellen.

Außerdem wird die Größe des Ortsraumgitters und die Anzahl der Gitterpunkte festgelegt. Die Anzahl der Zeilen (hier 15 und 16) richtet sich nach der Anzahl der Koordinaten, die in der Datei `zmatrix.in` als aktiv gekennzeichnet wurden.

Des Weiteren werden in dieser Datei die Parameter des Anfangswellenpakets angegeben. Normalerweise ist das Anfangswellenpaket für  $n$  aktive Freiheitsgrade als  $n$ -dimensionale Gaußfunktion gegeben und wird gemäß der Formel

$$\Psi(\mathbf{Q}, t = 0) = \prod_{j=1}^n \left( \frac{1}{\pi\sigma_j^2} \right)^{1/4} \exp \left( -\frac{(Q_j - Q_j^0)^2}{2\sigma_j^2} \right) \exp(i k_j (Q_j - Q_j^0)) \quad (3.3)$$

berechnet. Dabei sind die Zentren  $Q_j^0$ , Breiten  $\sigma_j$  und Anfangsimpulse  $k_j$  in diesem 2D Beispiel durch die Spalten der Zeilen 21-22 gegeben.

Neben der analytischen Form (3.3) können beliebige Anfangswellenpakete aus einer Datei eingelesen werden (Schalter `getpsi0` in der Datei `logicals.in`). Ein typischer Anwendungsfall dafür ist, eine Schwingungseigenfunktion des elektronischen Grundzustands aus einer vorherigen Diagonalisierung der Hamiltonmatrix auf einer elektronisch angeregten PES zu propagieren. Falls die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit berechnet werden soll, werden automatisch die Eigenzustände des Flussoperators propagiert.

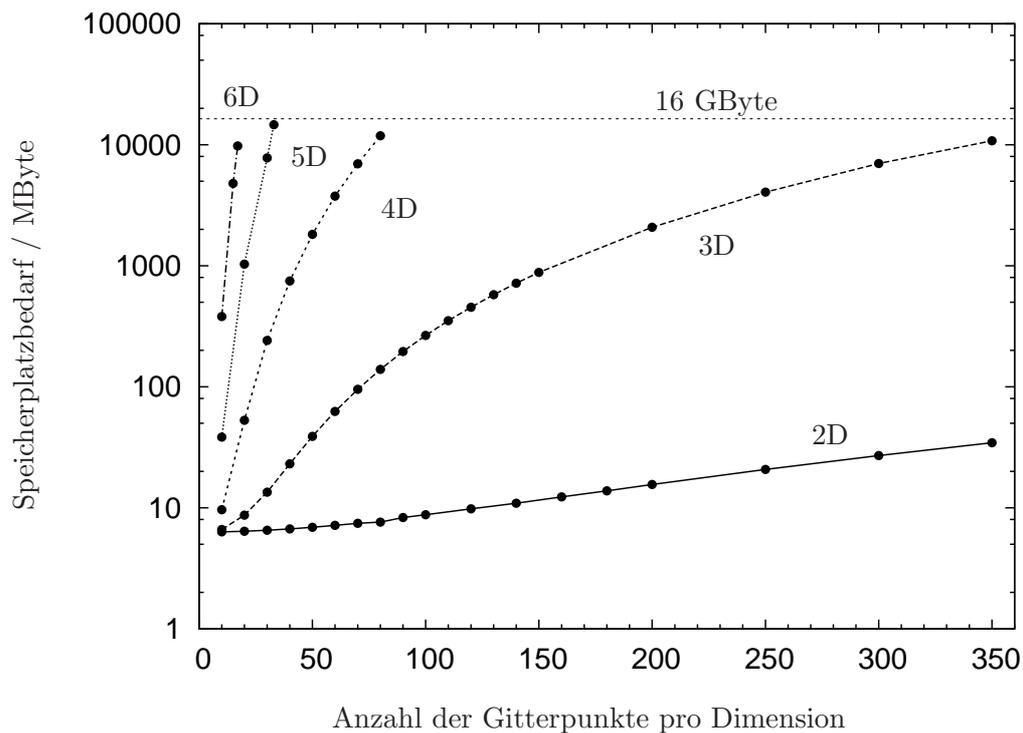
### 3.1.3 Analyse des Speicherplatzbedarfs

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie der Speicherplatzbedarf des Programms mit der Anzahl der Freiheitsgrade und der Anzahl der Gitterpunkte bzw. Basisfunktionen skaliert.

Abbildung 3.1 zeigt den Speicherplatzbedarf von MRPROPA gegen die Anzahl der Gitterpunkte pro Dimension. Für zwei und drei Dimensionen kann die Anzahl der Gitterpunkte pro Dimension quasi beliebig gewählt werden. Dies ist in dem Sinne gemeint, dass in den meisten praktischen Anwendungen maximal 100 bis 150 Punkte pro Dimension ausreichen, um die Konvergenz der numerischen Ergebnisse zu gewährleisten. Bei nicht allzuviel „Aktivität“ in einer Koordinate sind häufig aber schon 15 bis 30 Gitterpunkte ausreichend. Daher sind 4D-Rechnungen meist ebenfalls problemlos zu bewerkstelligen. Für fünf oder gar sechs Dimensionen verschlechtert sich die Situation allerdings dramatisch. Die Ursache für dieses Verhaltens ist größtenteils prinzipieller Natur und liegt in der in Abschnitt 2.2.8 angesprochenen, exponentiellen Skalierung des quantenmechanischen Zugangs mit der Anzahl der Freiheitsgrade. Andererseits ist zu konstatieren, dass MRPROPA zur Behandlung von beliebigen System programmiert wurde und somit in einigen Teilen generell mehr Speicher verbraucht als Programme, die lediglich ein spezielles Problem behandeln. Letztlich ändert die Allgemeinheit aber nichts an der exponentiellen Skalierung sondern geht eher als Vorfaktor in den Speicherplatzbedarf ein.

Zusammenfassend gesagt, zeigt Abbildung 3.1, dass mit MRPROPA problemlos bis zu dreidimensionale Rechnungen durchgeführt werden können. In vier Dimensionen sind bei 16 GByte Arbeitsspeicher noch 80 Gitterpunkte für jede Dimension möglich, was in vielen Fällen ausreichend ist; insbesondere, da nicht immer dieselbe Anzahl von Gitterpunkten pro Dimension gewählt werden muss. Häufig können die  $N^D$  Gitterpunkte geschickter auf die Freiheitsgrade „verteilt“ werden. Fünfdimensionaler Rechnungen setzen zum einen mehr als 16 GByte Arbeitsspeicher voraus und zum anderen muss in mindestens einem Freiheitsgrad die Konvergenz der numerischen Ergebnisse mit relativ wenigen Gitterpunkten erreicht werden können. Auf dem Vektorrechner des Rechenzentrums Kiel, welcher über 64 GByte Arbeitsspeicher verfügt, sind z.B. 5D-Rechnungen mit einer Gitterpunktkombination  $70 \times 70 \times 55 \times 50 \times 20$  möglich.

Sechs- oder noch höher dimensionale Rechnungen sind mit dem derzeit verfügbaren Arbeitsspeicher der meisten Rechner nicht möglich bzw. würden so wenig Gitterpunkte



**Abbildung 3.1:** Logarithmische Darstellung des Speicherplatzbedarfs in MByte gegen Anzahl der Gitterpunkte pro Dimension für zwei bis sechs Dimensionen. In jeder Dimension ist die Anzahl der Gitterpunkte  $N$  gleich, so dass die Gesamtanzahl der Gitterpunkte in  $D$  Dimensionen  $N^D$  ist. Die horizontale Linie zeigt den maximal verfügbaren Speicherplatz von 16 GByte auf dem verwendeten Rechner.

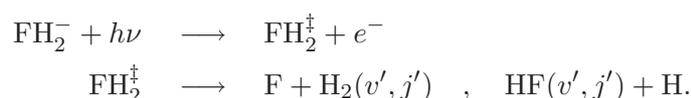
pro Freiheitsgrad voraussetzen, dass eine Konvergenz der numerischen Ergebnisse praktisch nicht mehr zu erreichen ist.

## 3.2 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Die korrekte Arbeitsweise des soeben vorgestellten Propagationsprogramms soll in diesem Abschnitt an einigen prominenten Beispielen aus der Literatur getestet werden. Da der Vergleich mit anderen Programmen oder Literaturergebnissen hier im Vordergrund steht, wird die Diskussion der Resultate und die Beschreibung der gezeigten Abbildungen relativ kurz ausfallen; dies wird ausführlich in den Originalarbeiten getan, auf welche an entsprechender Stelle verwiesen wird.

### 3.2.1 Photoelektronenspektrum von $\text{FH}_2^-$

Als erster realistischer Test soll hier das System  $\text{FH}_2$  in Jacobikoordinaten  $(R, r, \gamma)$  behandelt werden (siehe Abb. 3.2 mit  $A=B=H$  und  $C=F$ ). Dieses Molekül wurde in der Literatur bereits ausführlich untersucht, sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite. Die hier angestrebten Berechnungen beziehen sich auf die von Neumark und Mitarbeitern [88] entwickelte „Spektroskopie des Übergangszustands“. Die Grundidee ist, mit Hilfe eines Lasers ein Elektron aus einem stabilen negativen Ion herauszulösen, wodurch das neutrale System in einer vom Anion bestimmten Geometrie entsteht. Unter günstigen Umständen, wie es bei  $\text{FH}_2$  der Fall ist, ist diese Geometrie verschieden von der stabilen des Neutralsystems und liegt in Bereichen der PES, die ansonsten experimentell nicht zugänglich sind. Für das  $\text{FH}_2$ -System liegt die gebildete Struktur in der Nähe des Übergangszustands der Reaktion  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ . Dort ist das System instabil und zerfällt in die beiden möglichen Reaktionprodukte. Der Gesamtprozess ist also:

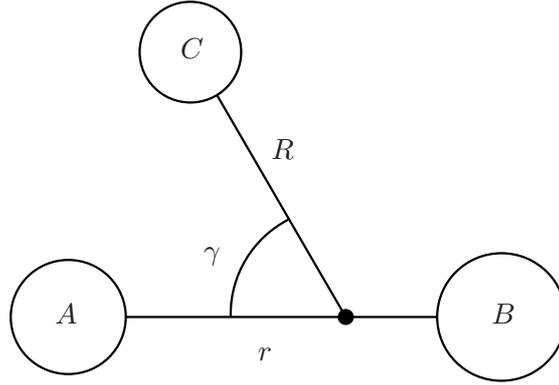


Das Symbol  $\ddagger$  soll den Übergangszustand andeuten und  $(v', j')$  bezeichnet den Schwingungs-Rotations-Quantenzustand des gebildeten Produkts in  $r$  und  $\gamma$ . Die kinetische Energie  $E_\phi$  des im ersten Schritt freiwerdenden Photoelektrons  $e^-$  ist mit der internen Energie  $E$  des  $\text{FH}_2$ -Systems über eine einfache Energieerhaltungsrelation verknüpft:

$$E_\phi = h\nu - D_0 - E_A + E_0 - E \quad (3.4)$$

mit

$h\nu = 4.657 \text{ eV}$	: Energie des einlaufenden Photons
$D_0 = 0.1938 \text{ eV}$	: Dissoziationsenergie von $\text{FH}_2$
$E_A = 3.401196 \text{ eV}$	: Elektronenaffinität des F-Atoms
$E_0 = 0.268 \text{ eV}$	: Nullpunktsenergie von $\text{H}_2$



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung eines 3-atomigen Moleküls  $ABC$  in Jacobikoordinaten  $(R, r, \gamma)$ :  $r$  ist definiert als der Abstand zwischen den Atomen  $A$  und  $B$ ,  $R$  ist der Abstand des Atoms  $C$  zum Massenschwerpunkt des Fragments  $AB$  und  $\gamma$  der Winkel zwischen  $r$  und  $R$ .

Die interne Energie  $E$ , gemessen relativ zum Minimum der Potentialfläche von  $\text{FH}_2$ , ist die Energieskala der weiter unten präsentierten Spektrensimulation. Mit Gl. (3.4) erhält man daraus direkt das in Abhängigkeit der Photoelektronenenergie  $E_\phi$  gemessene Spektrum.

### Der $\hat{T}$ -Operator in Jacobikoordinaten

Jacobikoordinaten sind zur Beschreibung dreiatomiger Moleküle  $ABC$  eine sehr beliebte Wahl. Dies liegt neben der Tatsache, dass diese Koordinaten in der Dissoziationsasymptote  $R \rightarrow \infty$  „automatisch“ den richtigen Hamiltonoperator für das  $AB$ -Fragment ergeben (entkoppelt von der  $AB$ - $C$ -Relativbewegung), auch an der relativ einfachen Form des Operators der kinetischen Energie. Dieser ergibt sich für die Normierungskonvention  $\rho(R, r, \gamma) = \sin \gamma$  zu

$$\hat{T} = -\frac{1}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{l}^2}{2m_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2m_r r^2}. \quad (3.5)$$

Dabei wurden, wie in diesem gesamten Abschnitt, atomare Einheiten ( $\hbar = 1$ ) verwendet. Die reduzierten Massen  $m_R$  und  $m_r$  sind durch

$$m_R = \frac{m_C(m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C} \quad \text{und} \quad m_r = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.6)$$

gegeben. Des Weiteren sind die in Gl. (3.5) auftretenden Terme  $\hat{l}$  und  $\hat{j}$  die Drehimpulsoperatoren der Rotation von  $C$  und  $AB$  um ihren gemeinsamen Schwerpunkt sowie der Rotation des Fragments  $AB$  selbst. Der Gesamtdrehimpulsoperator  $\hat{\mathcal{J}}$  ist deshalb  $\hat{\mathcal{J}} = \hat{l} + \hat{j}$ . Wird wie in den folgenden Berechnungen der Gesamtdrehimpuls vernachlässigt ( $\hat{\mathcal{J}} = 0 \Leftrightarrow \hat{l} = -\hat{j}$ ), so vereinfacht sich Gl. (3.5) zu

$$\hat{T} = -\frac{1}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{2m_R R^2} + \frac{1}{2m_r r^2} \right) \hat{j}^2. \quad (3.7)$$

Der  $\hat{j}^2$ -Operator kann in Abhängigkeit der Winkelkoordinate  $\gamma$  und deren Ableitungen auch als

$$\hat{j}^2 = -\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) = -\left( \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \quad (3.8)$$

geschrieben werden. Diese Form des  $\hat{j}$ -Operators wurde angegeben, da in diesem Abschnitt die korrekte Anbindung der TNUM-Methode an das MRPROPA-Programm getestet wird. Die von TNUM zu berechnenden kinetischen Funktionen  $f_2^{ij}$  und  $f_1^i$  ( $i, j = R, r, \gamma$ ) sind im Hinblick auf Gl. (2.144) demnach

$$\begin{aligned} f_2^{RR}(R, r, \gamma) &= -\frac{1}{2} \frac{1}{m_R} \\ f_2^{rr}(R, r, \gamma) &= -\frac{1}{2} \frac{1}{m_r} \\ f_2^{\gamma\gamma}(R, r, \gamma) &= -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_R R^2} + \frac{1}{m_r r^2} \right) \end{aligned}$$

und

$$f_1^\gamma(R, r, \gamma) = -\frac{\cot \gamma}{2} \left( \frac{1}{m_R R^2} + \frac{1}{m_r r^2} \right) \quad (3.9)$$

Zusätzlich müssen sämtliche Terme vor den gemischten zweiten Ableitungen, die vor den ersten Ableitungen  $\partial/\partial R$  und  $\partial/\partial r$ , sowie der Extrapotentialterm Null ergeben.

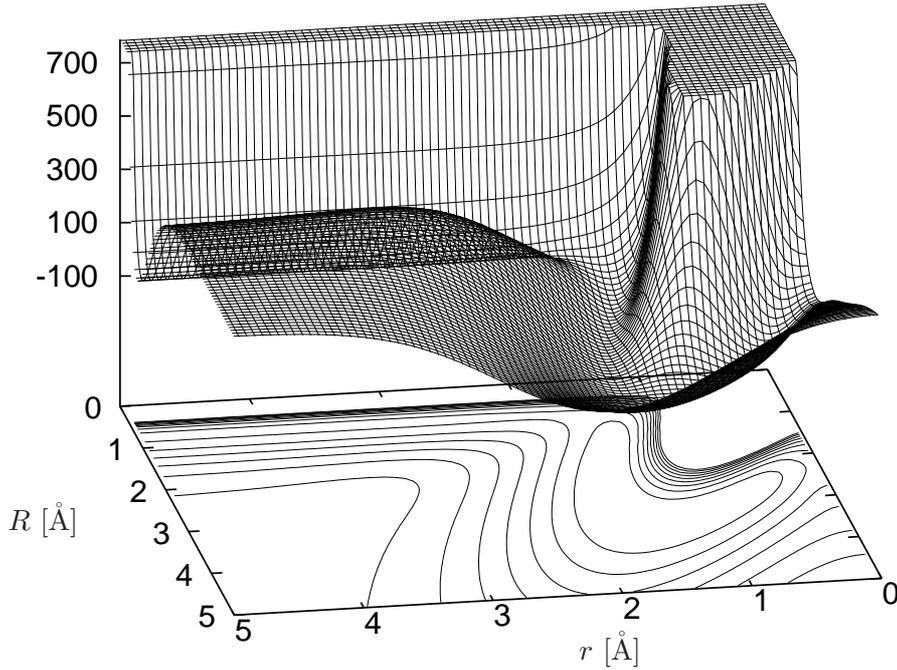
In Lit. [51] ist eine weitere Schreibweise des  $\hat{T}$ -Operators für die Wilson-Normierung ( $\rho = 1$ ) zu finden. Wie bereits in Abschnitt 2.4.4 erwähnt, ändert eine andere Normierungskonvention die Terme vor den zweiten Ableitungen nicht, aber der Term vor der erster Ableitung in  $\gamma$  verschwindet in diesem Fall ( $f_1^\gamma = 0$ ). Dafür erscheint ein Extrapotentialterm, welcher durch

$$V_{\text{ep}}(R, r, \gamma) = -\frac{1}{8} \left( \frac{1}{m_R R^2} + \frac{1}{m_r r^2} \right) \left( 1 + \frac{1}{\sin^2 \gamma} \right) \quad (3.10)$$

gegeben ist.

## Numerische Details

Das System  $\text{FH}_2$  stellt aus verschiedenen Gründen sehr hohe Anforderungen an die Bechnung der Dynamik. Dies beginnt schon damit, dass es mit  $\text{F}+\text{H}_2$  und  $\text{H}+\text{HF}$  zwei unterschiedliche Produkttäler gibt, die energetisch zugänglich sind. Dadurch sind die zu berücksichtigenden Koordinatenbereiche (besonders in  $r$ ) sehr groß. Außerdem zeigt die PES zwischen den beiden Produkten sehr hohe Energiedifferenzen: Der Potentialwert in der  $\text{F}+\text{H}_2$ -Asymptote liegt nur etwa 4.2 kJ/mol unterhalb der Barriere, wohingegen es bei der  $\text{H}+\text{HF}$ -Asymptote ca. 125 kJ/mol sind. Gleichzeitig ändert sich der Winkel  $\gamma$  auf dem Weg der minimalen Energie von einer Asymptote zur anderen stark (von  $90^\circ$



**Abbildung 3.3:** Zweidimensionaler Schnitt der Potentialenergiefläche von  $\text{FH}_2$  an der Stelle  $\gamma = 147^\circ$ . Die Potentialwerte sind in  $\text{kJ/mol}$  angegeben.

auf  $180^\circ$ ). All dies führt dazu, dass sehr viele Gitterpunkte in allen drei Koordinaten notwendig sind.

Ein weiterer Punkt, der zu großen numerischen Problemen führt, ist die Tatsache, dass die Teile des Anfangswellenpakets, die in die  $\text{H}+\text{HF}$ -Asymptote laufen, sehr kleine  $R$ -Werte erreichen können. Dies ist hauptsächlich durch den bereits angesprochenen großen Potentialunterschied dieser Asymptote zum Übergangszustand bedingt, durch den Teile des Wellenpakets sehr stark dorthin beschleunigt werden. Die  $1/R$ -Terme im  $\hat{T}$ -Operator führen dann für kleines  $R$  zu einem sehr großen Eigenwertspektrum, so dass für dieses System letztendlich nur die SPO-Methode zur Zeitpropagation benutzt werden kann. Zum Beispiel wird mit der SIL-Methode und einem Krylovraum der Größe 200 die Propagation nach ca. 5 fs numerisch instabil. Ähnliches gilt für die Propagationmethoden CP und SI. Dass lediglich die SPO-Methode für  $\text{FH}_2$  geeignet ist, wurde bereits in Lit. [89] bemerkt. Dies führt allerdings zu einem anderen Problem: Da eine Mischung aus Orts- und Impulsoperatoren im  $\gamma$ -Teil des  $\hat{T}$ -Operators auftritt, kann dieser Freiheitsgrad nicht ohne Weiteres mit der SPO-Methode behandelt werden. Die Wahl der Wilson-Normierung würde zwar wenigstens die Kombination aus Ortsoperator und erster Ableitung in  $\gamma$  verschwinden lassen (wegen  $f_1^\gamma = 0$ ), und das entstehende Extrapotential wäre mit der SPO-Methode problemlos zu behandeln, aber der Term  $f_2^{\gamma\gamma}$  bliebe, wie erwähnt, unverändert und somit ortsabhängig. Der einzige Ausweg aus diesem Dilemma besteht darin, den  $\hat{j}$ -Operator aus Gl. (3.7) für die  $\gamma$ -Koordinate zu verwenden. Dabei kann man sich zunutze machen, dass die Legendre-Polynome  $P_j$  Eigenfunktionen des Operators  $\hat{j}^2$  zum Eigenwert  $j(j+1)$  sind. Analog zur in Abschnitt

**Tabelle 3.1:** Numerische Parameter des Ortsraumgitters und der Anfangswellenfunktion für die F+H<sub>2</sub> Rechnungen.

$Q$	$Q_{\min}$	$Q_{\max}$	$\Delta_Q$	$n_Q$	$Q_0$	$\alpha_Q$
$R / \text{Å}$	0.02646	6.75	0.05294	128	2.07490	2.34171
$r / \text{Å}$	0.02646	7.42	0.05822	128	0.76995	9.17403
$\gamma / ^\circ$	90.60606	179.07215	—	74	—	378.02608

2.3.1 angesprochenen Transformation  $Z^\dagger$  zwischen Orts- und Impulsraum ist für die  $\gamma$ -Koordinate eine Transformation  $D^\dagger$  nötig, in welcher der  $\hat{j}^2$ -Operator diagonal ist. Die Matrixelemente  $D_{ij}^\dagger$  dieser Transformation sind mit den Gauß-Legendre-Gewichten  $\{w_i\}$  und Integrationspunkten  $\{x_i = \cos \gamma_i\}$  durch

$$D_{ij}^\dagger = \sqrt{w_i} \sqrt{\frac{2j+1}{2}} P_j(x_i) \quad (3.11)$$

gegeben. Damit kann die Wirkung des exponentierten  $\hat{j}^2$ -Operators auf die Wellenfunktion  $\Psi$  gemäß

$$e^{if_2^{\gamma\gamma}(R,r,\gamma)\hat{j}^2\Delta t}\Psi(R,r,\gamma;t) = De^{if_2^{\gamma\gamma}(R,r,\gamma)j(j+1)\Delta t}D^\dagger\Psi(R,r,\gamma;t) \quad (3.12)$$

berechnet werden. Um für die folgenden Berechnungen die TNUM-Methode benutzen zu können, müssen in diesem Spezialfall also je nach gewählter Normierung entweder der Term  $f_1^\gamma$  oder das Extrapotential  $V_{\text{ep}}$  auf Null gesetzt werden. Ein anderer Fall, bei dem dies nicht notwendig ist, wird am Beispiel HCN in Abschnitt 3.2.3 gegeben. Die Abstandskordinaten  $R$  und  $r$  sind in obigem Sinne unkompliziert und werden mit der FFT-Methode behandelt.

Die wichtigen numerischen Parameter des Ortsgitters sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Dabei sind  $n_Q$  die Anzahl der Gitterpunkte,  $\Delta_Q$  der Gitterabstand sowie  $Q_{\min}$  bzw.  $Q_{\max}$  der Anfang- und Endwert des Gitters, jeweils für  $Q = R, r, \gamma$ . Für die  $\gamma$ -Koordinate kann wegen des nicht-äquidistanten Gitters kein eindeutiger Gitterabstand angegeben werden. Die Gesamtpropagationszeit ist 250 fs bei einem Zeitschritt  $\Delta t$  von 0.1 fs. Das physikalische Potential wurde bei einem Wert von 787.65 kJ/mol abgeschnitten. Um ungewollte Reflexionen des Wellenpakets zu verhindern, wurden in den  $R$ - und  $r$ -Koordinaten absorbierende Potentiale gemäß Gl. (3.1) angewendet, welche bei  $R_0 = 5.080 \text{ Å}$  bzw.  $r_0 = 5.556 \text{ Å}$  beginnen.

Die für die Spektrenberechnung verwendete Anfangswellenfunktion des Anions geht auf *ab-initio* Rechnungen von Simons und Mitarbeitern [90] zurück und wurde ausführlicher in Lit. [91] diskutiert. Da von Simons keine vollständige PES angegeben wurde,

ist das Anionenwellenpaket lediglich durch eine harmonische Näherung gegeben, also eine dreidimensionale Gaußfunktion der Form [91]

$$\begin{aligned} \Psi(R, r, \theta) &= \left(\frac{\alpha_R}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{\alpha_R}{2}(R - R_0)^2\right) \\ &\times \left(\frac{\alpha_r}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{\alpha_r}{2}(r - r_0)^2\right) \\ &\times \sqrt{\alpha_\gamma} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_\gamma}{2}\gamma^2\right) + \exp\left(\frac{\alpha_\gamma}{2}(\pi - \gamma)^2\right) \right]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Zentren  $Q_0$  und Breiten  $\alpha_Q$  ( $Q = R, r, \gamma$ ) sind in Tabelle 3.1 angegeben. Im Folgenden wird das Wellenpaket (3.13) als Simons' Anion bezeichnet.

### Simuliertes Spektrum

Die erste Simulation des Photoelektronenspektrums von  $\text{FH}_2^-$ , welche in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stand, geht auf Manolopoulos *et al.* [92] zurück. Dabei wurde eine von Stark und Werner [93] berechnete Potentialfläche (hier SW1 genannt) für das Neutralsystem  $\text{FH}_2$  in Kombination mit Simons' Anion benutzt. Später konnten die Ergebnisse durch Hartke und Werner [89] sogar noch signifikant verbessert werden. Dabei wurde zum einen eine verbesserte Potentialfläche (hier HSW genannt) verwendet, welche auch Spin-Bahn-Kopplungseffekte berücksichtigt, und zum anderen wurde Simons' Anion durch die exakten (anharmonischen) Eigenfunktionen einer  $\text{FH}_2^-$ -*ab-initio*-PES ersetzt.

Um die korrekte Arbeitsweise des neu geschriebenen Programms zu verifizieren, sollen jetzt die Ergebnisse von MRPROPA mit einem schon in der Arbeitsgruppe vorhandenen Programm verglichen werden. Letzteres wurde für die Berechnungen in Lit. [89] eingesetzt. Dazu wird Simons' Anion auf der SW1-Fläche (siehe Abbildung 3.3) propagiert. Es soll sich hier auf den Fall von  $\text{FH}_2^-$  beschränkt werden, welches durch die Reaktion von Fluoranionen mit para- $\text{H}_2$  gebildet wurde<sup>‡</sup>. Der ortho- $\text{FH}_2^-$  Fall wurde auch berechnet, wird aber nicht gezeigt, da die Schlussfolgerungen bezüglich des Programmvergleichs völlig analog zum para- $\text{FH}_2^-$  ausfallen.

Da ein direkter Vergleich der Dynamik beider Programme in dieser Form der Präsentation nur schwer möglich ist, soll als „kondensiertere“ Vergleichsgröße die Autokorrelationsfunktion  $\mathcal{A}$  dienen. Sie ist definiert als

$$\mathcal{A}(t) \equiv \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{q}, 0) \Psi(\mathbf{q}, t) \varrho(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}, \quad (3.14)$$

wobei für reelle Anfangswellenpakete noch die folgende nützliche Relation gilt [94, 95]:

$$\mathcal{A}(2t) = \langle \Psi^*(t) | \Psi(t) \rangle = \int \Psi(\mathbf{q}, t) \Psi(\mathbf{q}, t) \varrho(\mathbf{q}) \, d\mathbf{q}. \quad (3.15)$$

<sup>‡</sup>In para- $\text{H}_2$  (antiparallele Kernspins) treten nur gerade Rotationszustände auf, wohingegen in ortho- $\text{H}_2$  (parallele Kernspins) nur ungerade möglich sind. Normaler molekularer Wasserstoff besteht aus einer 1:3 Mischung von para- und ortho- $\text{H}_2$ .

Der Vorteil an Gl. (3.15) ist, dass bei einer Gesamtpropagationszeit  $T$  die Autokorrelationsfunktion bis zur Zeit  $2T$  vorliegt. Damit kann bei gleichem Aufwand z.B. eine bessere Auflösung eines Spektrums erzielt werden als bei Verwendung von Gl. (3.14). Das Spektrum ergibt sich aus der Autokorrelation durch eine Fouriertransformation, d.h.

$$\mathcal{S}(E) \propto \int_{-T}^{+T} \mathcal{A}(t) \exp^{iEt/\hbar} dt. \quad (3.16)$$

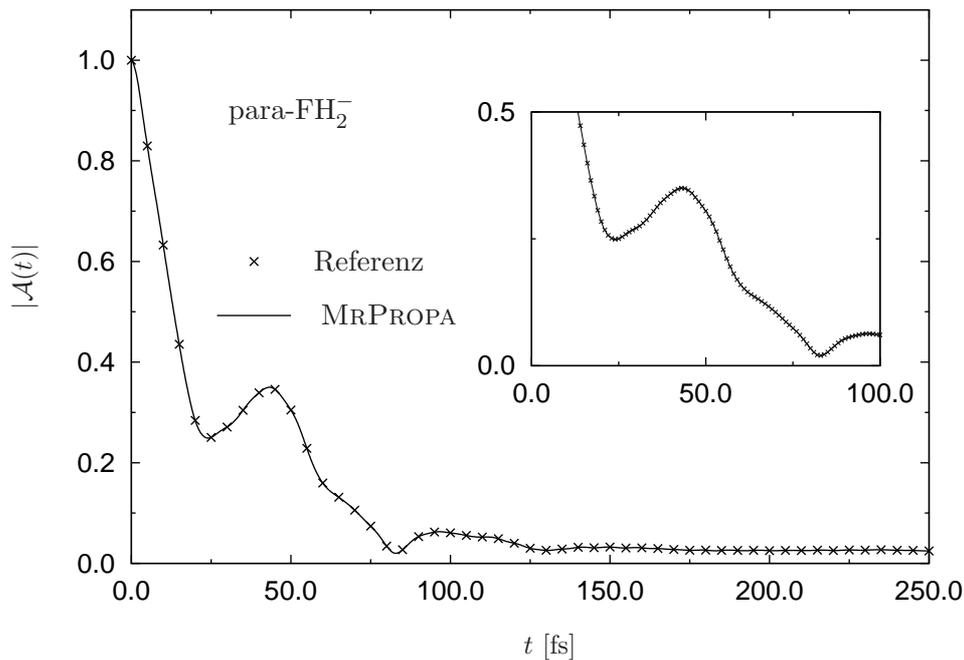
Eine Propagationszeit von  $T \rightarrow \infty$  ergäbe ein maximal aufgelöstes Spektrum. Dies ist in der Praxis natürlich nicht möglich. Da eine endliche Propagationszeit aber ein „Rauschen“ zwischen den einzelnen Spektralpeaks zur Folge hätte, wird die Autokorrelationsfunktion in praktischen Anwendungen mit einer Gaußfunktion gefaltet, durch deren Breite die Auflösung des Spektrums bestimmt wird.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 3.4 zeigt die MRPROPA-Berechnung der Autokorrelation, und die Kreuze stellen die Ergebnisse des Referenzprogramms dar. Wie zu erkennen ist, liefern beide Programme identische Resultate. Als zusätzlicher Test wurden die von beiden Programmen erzeugten Wellenfunktionen zu verschiedenen Zeitpunkten der Propagation visuell verglichen, wobei ebenfalls keinerlei Unterschied zu erkennen waren.

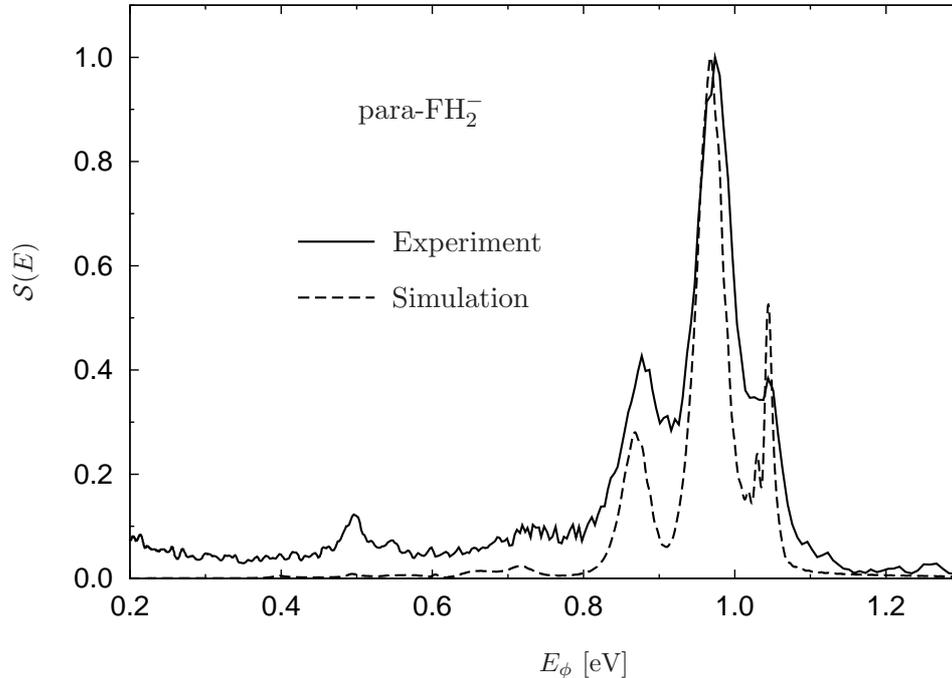
Das gemäß Gl. (3.16) berechnete Spektrum für para-FH<sub>2</sub><sup>-</sup> ist in Abbildung 3.5 gezeigt<sup>§</sup>. Die Auflösung entspricht mit 19 meV der apparativen Begrenzung des Experiments. Da es im Experiment sehr viele nur ungenau bestimmte Parameter gibt, sind die Höchstwerte der beiden Kurven zum besseren Vergleich auf Eins normiert worden. Wie zu erkennen ist, stimmt die theoretische Simulation gut mit dem experimentellen Resultat überein: Die Abstände der Peaks werden fast exakt getroffen, wobei für die absolute Position der experimentell bestimmte Wert der Dissoziationsenergie  $D_0$  von 0.1938 eV auf 0.205 eV korrigiert wurde, um eine bestmögliche Übereinstimmung zu erreichen. Mit der exakten Eigenfunktion und der HSW-Fläche ist diese Korrektur nicht mehr notwendig. Für weitere Einzelheiten zur Struktur des Spektrums sei an dieser Stelle auf die Originalarbeiten [89,92] verwiesen.

---

<sup>§</sup>Da die Autokorrelationsfunktionen beider Programme identisch sind, ist natürlich auch das daraus resultierende Spektrum gleich, so dass nur die MRPROPA-Resultate gezeigt werden.



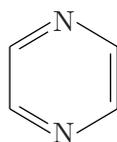
**Abbildung 3.4:** Modulus der Autokorrelationsfunktion  $|A(t)|$  gegen die Propagationszeit  $t$  in Femtosekunden für para-FH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Die durchgezogene Linie wurde mit dem Programm MRPROPA berechnet und die Ergebnisse des Referenzprogramms sind durch Kreuze gekennzeichnet. Zum deutlicheren Vergleich zeigt die innere Abbildung die Autokorrelationsfunktion für die ersten 100 fs.



**Abbildung 3.5:** Vergleich zwischen dem experimentellen Spektrum (durchgezogene Linie) und der theoretischen Simulation (gestrichelte Linie) für den para-FH<sub>2</sub><sup>-</sup>-Fall aufgetragen gegen die kinetische Energie des auslaufenden Elektrons  $E_\phi$  in eV. Die größten „Peaks“ beider Spektren sind auf Eins normiert.

### 3.2.2 Nicht-adiabatische Dynamik von Pyrazin

Das Pyrazinmolekül (Abb. 3.6) stellt ein klassisches Beispiel für die vibronische Kopplung zwischen elektronischen Potentialflächen in einem aromatischen System dar. Eine große Vereinfachung der Situation besteht für dieses System in der Tatsache, dass lediglich eine Mode,  $v_{10a}$  genannt, die niedrigsten beiden elektronisch angeregten Zustände  $S_1(n\pi^*)$  und  $S_2(\pi\pi^*)$  miteinander koppelt. Auf experimenteller Seite wurde die vibronische Aktivität der  $v_{10a}$ -Mode in Absorptionsspektren, in *single-vibronic-level*-Fluoreszenzspektren und im resonanten Ramanspektrum des  $S_1$ -Zustands sichtbar (siehe Lit. [96] und enthaltene Zitate sowie Lit. [97] für einen Übersichtsartikel zu diesem Thema).



**Abbildung 3.6:** Strukturformel des Pyrazinmoleküls ( $C_4H_4N_2$ ).

Ein interessanter Aspekt im Absorptionsspektrum des Pyrazinsystems ist, dass die Anregung in den  $S_1$ -Zustand in einer Reihe diskreter Linien resultiert [96], wohingegen das  $S_2$ -Absorptionsspektrum eine nahezu strukturlose breite Bande zeigt [98]. Letzteres deutet auf eine schnelle Relaxierung vom  $S_2$ - in den  $S_1$ -Zustand hin. Theoretische Rechnungen [99] konnten, wie vermutet [100], die Existenz einer mehrdimensionalen konischen Durchschneidung [4] bestätigen, durch welche es zu einer schnellen intramolekularen Energieumverteilung kommt.

Ähnlich wie beim  $FH_2$ -System wurde auch die Dynamik des Pyrazinmoleküls ausgiebig von theoretischer Seite untersucht, wobei das diskrete  $S_1$ -Absorptionsspektrum qualitativ gut reproduziert werden konnte [101, 102]. Zur Beschreibung des  $S_2$ -Spektrums wurde ein realistisches Modell benutzt, welches vier vibronische Moden umfasst. Nach Faltung des erhaltenen Spektrums mit einer breiten Gaußfunktion, wodurch die Effekte der verbleibenden 20 schwach koppelnden Moden auf die Dynamik näherungsweise einbezogen werden, konnte auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden [101].

Im Folgenden soll die Dynamik des Pyrazinsystems nach Anregung in den  $S_2$ -Zustand untersucht werden. Die Rechnungen basieren auf dem angesprochenen Vier-Modenmodell, welches zunächst kurz vorgestellt wird. Die Ergebnisse von MRPROPA werden mit denen des MCTDH-Programms<sup>¶</sup> verglichen, welches in der Literatur häufig für Rechnungen zu diesem System eingesetzt wurde [103, 104].

---

<sup>¶</sup>Das MCTDH-Programm (Version 8.4.0) wurde im Zuge dieser Arbeit freundlicherweise von H.-D. Meyer (zurzeit Universität Heidelberg) zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 3.2:** Numerische Parameter (in eV) des Modell-Hamiltonoperators nach Krempel *et al.* [106].

	$\omega$	$\kappa^{(1)}$	$\kappa^{(2)}$
$\nu_{10a}$	0.0936	—	—
$\nu_{6a}$	0.0740	-0.0964	0.1194
$\nu_1$	0.1273	0.0470	0.2012
$\nu_{9a}$	0.1568	0.1594	0.0484
$\lambda = 0.1825$		$\Delta = 0.46165$	

### Der Modell-Hamiltonoperator

Der nachfolgend verwendete Modell-Hamiltonoperator wurde ursprünglich von Köppel *et al.* [105] entwickelt. Er ist besonders gut geeignet, um ein System mit mehreren elektronischen Flächen zu beschreiben, wenn die Kernkoordinaten in den Normalmoden des Grundzustands ausgedrückt werden. Werner und Mitarbeiter [101] haben diese Arbeit aufgegriffen und die notwendigen Parameter des Modells für die vier wichtigsten Normalmoden ( $\nu_{10a}, \nu_{6a}, \nu_1, \nu_{9a}$ ) des Pyrazinmoleküls mit Hilfe von *ab-initio*-quantenchemischen Methoden bestimmt. Da der Grundzustand  $S_0$  energetisch weit vom  $S_1$ -Zustand entfernt liegt, kann er in den Betrachtungen vernachlässigt werden, so dass sich der Hamiltonoperator in der diabatischen elektronischen Darstellung der  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände als

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{2 \times 2} = & \sum_i \frac{\omega_i}{2} \left( -\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + Q_i^2 \right) \mathbb{1}_{2 \times 2} + \begin{pmatrix} -\Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \lambda \\ \lambda & 0 \end{pmatrix} Q_{10a} \\ & + \sum_j \begin{pmatrix} \kappa_j^{(1)} & 0 \\ 0 & \kappa_j^{(2)} \end{pmatrix} Q_j \quad (i \in \{10a, 6a, 1, 9a\}, j \in \{6a, 1, 9a\}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

schreibt. Der erste Term repräsentiert den Grundzustandoperator in der harmonischen Näherung, wobei  $w_i$  die Frequenz der  $i$ -ten Normalmode und  $Q_i$  die dazu konjugierte dimensionslose Normalkoordinate ist. Der Parameter  $\Delta$  entspricht der halben Energiedifferenz der adiabatischen Potentialflächen an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $\mathbf{Q}_0 = \mathbf{0}$  und  $\lambda$  ist die vibronische Kopplungskonstante. Die Parameter  $\kappa_j^{(1)}$  und  $\kappa_j^{(2)}$  im letzten Term ergeben sich aus den Ableitungen der angeregten Potentialflächen nach den sogenannten „Tuning“-Moden ( $\nu_{6a}, \nu_1, \nu_{9a}$ ), ausgewertet an der Grundzustandsgleichgewichtsgeometrie. Die numerischen Werte der in Gl. (3.17) auftretenden Parameter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

### Numerische Ergebnisse

Die Propagation eines Wellenpakets auf mehreren elektronischen Flächen erfolgt auf sehr ähnliche Weise wie in dem Fall, in dem nur eine elektronische Fläche berücksichtigt wird. Der einzig wesentliche Unterschied besteht darin, dass der Hamiltonoperator als Matrix

vorliegt und das Wellenpaket als Vektor. In Matrix-Vektorform schreibt sich die Wirkung des Hamiltonoperators aus Gl. (3.17) auf ein Wellenpaket  $\Psi = (\Psi_1, \Psi_2)^\top$  dann als

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{H}_{12} \\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11}\Psi_1 + \hat{H}_{12}\Psi_2 \\ \hat{H}_{22}\Psi_2 + \hat{H}_{21}\Psi_1 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

und Größen wie die Autokorrelationsfunktion  $\mathcal{A}$  und Norm  $\mathcal{N}$  sind durch

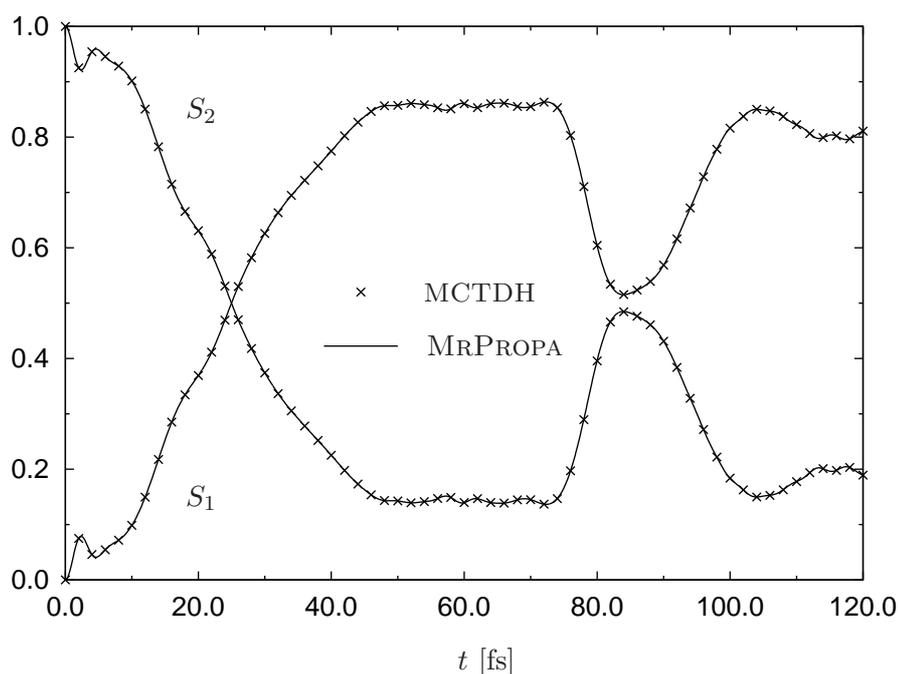
$$\mathcal{A}(t) = \sum_{k=1,2} \langle \Psi_k(t=0) | \Psi_k(t) \rangle \quad (3.19)$$

bzw.

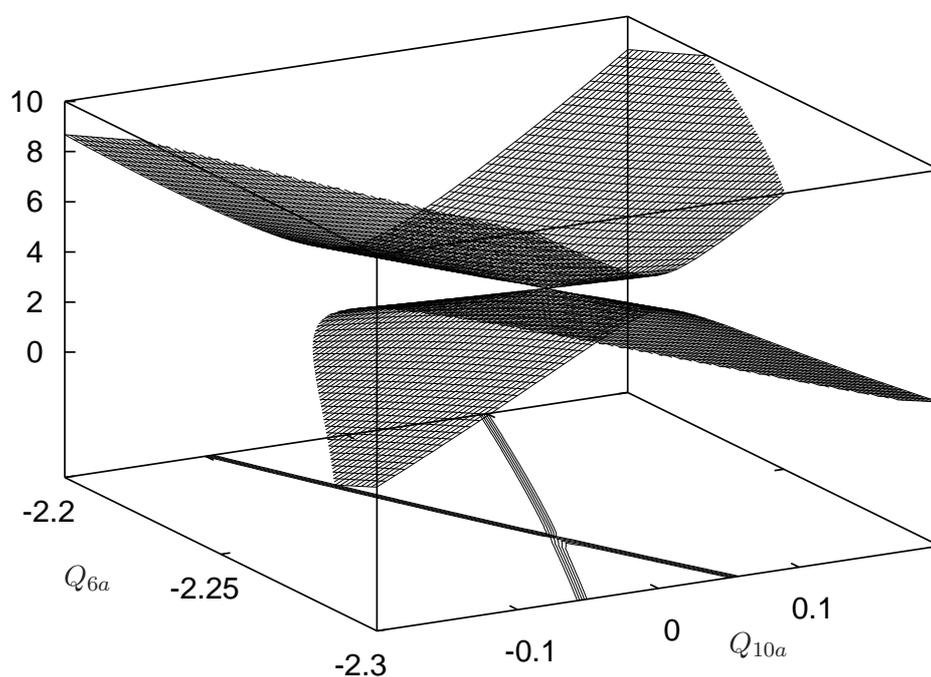
$$\mathcal{N}(t) = \sum_{k=1,2} \langle \Psi_k(t) | \Psi_k(t) \rangle \quad (3.20)$$

gegeben [107, S. 355]. Die Norm sollte während der Propagation natürlich erhalten bleiben; wertet man Gl.(3.20) für jeden Summanden einzeln aus, so erhält man ein Bild über die Bevölkerung der einzelnen elektronischen Zustände.

Die Anregung eines Wellenpakets aus dem Grundzustand in den  $S_2$ -Zustand wird in dem vorliegenden Fall dadurch simuliert, dass die Grundzustandswellenfunktion auf der zweiten elektronischen Fläche platziert wird, was experimentell einem unendlich kurzen Laserpuls entspricht. Da die Grundzustandsfläche nach Gl. (3.17) als harmonisch angenommen wird, ist die Anfangswellenfunktion durch eine um  $\mathbf{Q}_0$  zentrierte vierdimensionale Gaußfunktion gegeben. Abbildung 3.7 zeigt die Population der beiden elektronischen Flächen als Funktion der Zeit. Dabei kann zunächst einmal festgehalten werden, dass die Ergebnisse der MCTDH-Rechnung (durch Kreuze angedeutet) mit denen von MRPROPA (durchgezogene Linie) exakt übereinstimmen. In Bezug auf die Dynamik ist in Abbildung 3.7 zu erkennen, dass ein sehr schneller Transfer vom  $S_2$ - in den  $S_1$ -Zustand stattfindet. Wie bereits erwähnt, kann dies zum größten Teil durch das Vorhandensein einer konischen Durchschneidung (siehe Abbildung 3.8) begründet werden. Nach ca. 80 fs kehrt das Wellenpaket dorthin zurück, wodurch es kurzzeitig zu einer erneuten Bevölkerung des  $S_2$ -Zustands kommt.



**Abbildung 3.7:** Population der elektronischen Flächen  $S_1$  und  $S_2$  als Funktion der Zeit  $t$ . Die durchgezogene Linie ist die MRPROPA-Rechnung und die Kreuze wurden mit MCTDH berechnet.



**Abbildung 3.8:** Zweidimensionale Darstellung der konischen Durchschneidung der  $S_1$  und  $S_2$  Potentialenergieflächen (in kJ/mol) als Funktion der dimensionslosen Normalkoordinaten  $Q_{10a}$  und  $Q_{6a}$ . Die beiden verbleibenden Normalkoordinaten  $Q_1$  und  $Q_{9a}$  wurden an der Stelle Null festgehalten. Die isoenergetischen Linien auf der Grundfläche verdeutlichen die Lage der konischen Durchschneidung.

### 3.2.3 Hochangeregte Schwingungseigenzustände von HCN

Das HCN-System wurde bereits kurz in Abschnitt 2.5 diskutiert, um die Unterschiede zwischen den verschiedenen reduziert-dimensionalen Modellen bei der Berechnung der PES deutlich zu machen. In diesem Abschnitt dient es als „Benchmark“-System, um die Güte der drei vorgestellten Modelle untereinander und mit einer exakten 3D-Rechnung zu vergleichen. Als Vergleichskriterium werden die stationären Eigenenergien und -zustände herangezogen, da diese im Rahmen des cHADA-Modells bereits von Lauvergnat *et al.* [62] untersucht wurden. Somit wird auch die korrekte Implementierung dieses Modells getestet. Ein Vergleich mit dem Experiment ist hier nicht sinnvoll, da in Lit. [62] die PES von Murrell *et al.* [108] aus dem Jahr 1982 verwendet wurde, die einige bekannte Defizite aufweist [57].

Die folgenden Betrachtungen werden in Jacobikoordinaten  $(\gamma, R, r)$  durchgeführt. Siehe dazu Abbildung 3.2 mit  $A=C$ ,  $B=N$  und  $C=H$ .

#### Technische Details

Die Behandlung linearer Moleküle<sup>||</sup> wie HCN ist in Jacobikoordinaten mit einigen technischen Schwierigkeiten behaftet. Dies liegt zum einen daran, dass für die Werte  $\gamma = 0$  oder  $\pi$  singuläre Terme im Operator der kinetischen Energie auftreten – je nach gewählter Normierung divergieren entweder die kinetischen Funktionen  $f_1^\gamma$  (Gl. (3.9)) oder der Extrapotentialterm (Gl. (3.10)). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Koordinatentransformation von kartesischen zu krummlinigen Koordinaten für die Werte  $\gamma = 0, \pi$  nicht eindeutig ist und somit die Jacobideterminante verschwindet. Ein weiterer Punkt ist, dass viele Basisfunktionen nicht die geeigneten Randbedingungen und Symmetrieeigenschaften erfüllen, um ein lineares Molekül im Definitionsbereich eines Valenzwinkels  $(0, \pi)$  darzustellen (siehe Abb. 3.10 und Bildbeschreibung). Letztlich zeigt die persönliche Erfahrung oder ein Blick in die Literatur (z.B. [57, 72]), dass die Legendre-Polynome  $P_l(x)$  mit  $x \equiv \cos(\gamma)$  die besten Basisfunktionen sind, um eine Winkelkoordinate zu beschreiben, wenn ein System über genügend Energie verfügt, eine lineare Konformation zu erreichen, bzw. sogar dort das Minimum der PES lokalisiert ist.

Da das Argument der Legendre-Polynome eine Funktion des Winkels ist, ist natürlich die Produktregel bei der Verwendung des in Abschnitt 3.2.1 angegebenen  $\hat{T}$ -Operators zu beachten. Alternativ können anstelle der Ableitungen  $\partial/\partial\gamma$  auch die Ableitungen  $\partial/\partial x$  verwendet werden. Dann sind die kinetischen Funktionen der Winkelkoordinate  $f_2^{\gamma\gamma}$  und  $f_1^\gamma$  wie folgt zu ändern [109]:

$$f_2^{xx}(R, r, x) = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_R R^2} + \frac{1}{m_r r^2} \right) (1 - x^2), \quad (3.21)$$

$$f_1^x(R, r, x) = \left( \frac{1}{m_R R^2} + \frac{1}{m_r r^2} \right) x. \quad (3.22)$$

<sup>||</sup>Die Bezeichnung lineares Molekül wird hier synonym für die Tatsache verwendet, dass die PES des Moleküls ihr Minimum in der linearen Konfiguration hat.

Listing 3.5: zmatrix.in

```

1  Input of coordinates (cartesian or Z-matrix), atoms can be given by their symbols or in amu
2  -----
3
4  C
5  X  1
6  N  2  1
7  H  2 -1  3
8
9  sym  gamma  R    r          | 180  dih  nix
10  6
11  1    0.0  0.0  0.538516066  0.0  0.0  0.0
12  2    0.0  0.0  0.461483934  0.0  0.0  0.0
13  3    0.0  0.0  0.0          1.0  0.0  0.0
14  4    0.0  1.0  0.0          0.0  0.0  0.0
15  5    1.0  0.0  0.0          0.0  0.0  0.0
16  6    0.0  0.0  0.0          0.0  1.0  0.0
17
18      1    21    21          0    0    0
19
20 *****

```

Die Funktionen bezüglich der Koordinaten  $R$  und  $r$  bleiben unverändert, wobei die obigen Gleichungen für das nichteuklidische Volumenelement  $d\tau = dR dr dx$  gelten.

In Listing 3.5 ist die Z-Matrix für das HCN Molekül in Jacobikoordinaten angegeben. Dazu sind einige erklärende Bemerkungen angebracht:

- Die Konstruktion von Jacobikoordinaten ist durch eine Z-Matrix nicht ohne weiteres möglich, da die  $R$ -Koordinate den Abstand des H-Atoms zum Massenschwerpunkt des CN-Fragments beschreibt und in einer Z-Matrix nur Abstände zwischen Atomen definiert werden können. Daher wird an der Stelle des Massenschwerpunkts (fettgedruckter Punkt in Abb. 3.2) als Hilfsmittel ein Dummyatom X eingefügt.
- Durch die Einführung eines Dummyatoms ist die  $r$ -Koordinate (der CN-Abstand) nun nicht mehr als Z-Matrixkoordinate darstellbar, sondern ergibt sich aus der Summe der Abstände CX und XN. Diese zwei Koordinaten müssen wieder zu einer einzigen „verschmolzen“ werden. Wie erwähnt, ermöglicht TNUM die Einführung neuer Koordinaten  $\mathbf{Q}_{\text{sym}}$  als Linearkombination der Z-Matrixkoordinaten  $\mathbf{Q}_{\text{zmat}}$ . Die in den Zeilen 11-16 angegebene Matrix,  $\mathbf{M}$  genannt, vermittelt diese lineare Abbildung derart, dass  $\mathbf{Q}_{\text{zmat}} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{Q}_{\text{sym}}$  bzw. in Komponentenschreibweise:

$$Q_{\text{zmat}}^i = \sum_j M_{ij} Q_{\text{sym}}^j. \quad (3.23)$$

In vielen Fällen ist auch die Matrix der inversen Abbildung  $\mathbf{M}^{-1}$  bekannt.

- Das negative Vorzeichen am Bindungswinkel  $\gamma$  des H-Atoms (Zeile 7) bedeutet, dass anstelle der Funktionen  $f_2^{\gamma\gamma}$  und  $f_1^\gamma$  die Funktionen  $f_2^{xx}$  und  $f_1^x$  berechnet werden. Diese Konvention ist nicht auf den speziellen Fall von Jacobikoordinaten beschränkt. Vielmehr gilt allgemein, dass bei einem negativen Vorzeichen eines

Valenzwinkels die kinetischen Funktionen bzgl. der Ableitung nach dem Kosinus des Winkels berechnet werden.

- Dadurch, dass ein Dummyatom in die Z-Matrix eingeführt wurde, treten drei zusätzlich Koordinaten auf, die keinerlei physikalische Bedeutung haben. Beispielsweise beschreibt die vierte Spalte (180) der Matrix  $\mathbf{M}$  den Winkel, der durch die Atome C, X und N aufgespannt wird. Da diese auf einer Linie liegen müssen, wird diese „Koordinate“ an dem Wert  $180^\circ$  eingefroren.

### Numerische Details und Ergebnisse

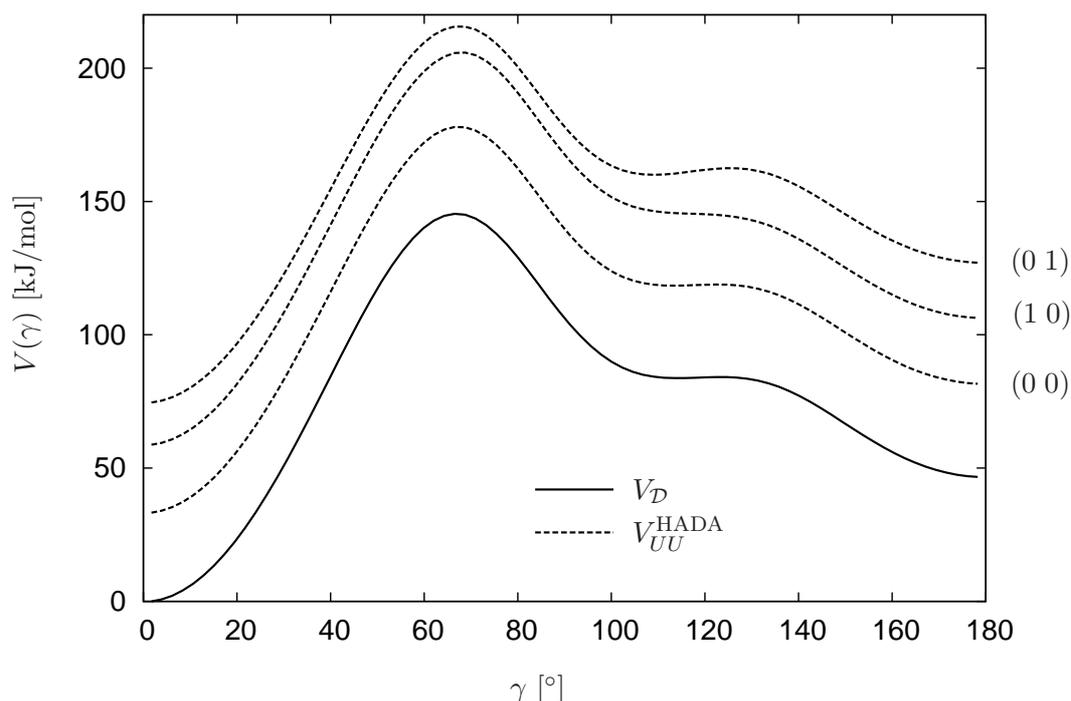
Die Isomerisierungsreaktion  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$  wird hier im Rahmen der drei reduziert-dimensionalen Modelle durch eine aktive Koordinate, den Winkel  $\gamma$ , beschrieben. Wie eingangs erwähnt, wird für den Potentialteil die Murrell-PES verwendet. Diese ist zwar in analytischer Form als volle 3D-PES im MRPROPA-Code implementiert, aber, um die reduziert-dimensionalen Modelle anwenden zu können, ist die Information über das Potential  $V_{\mathcal{D}}(\gamma)$  auf dem Weg der minimalen Energie (*minimum energy path*, MEP) erforderlich. Außerdem werden je nach Modell noch die Funktionen  $R(\gamma)$  und  $r(\gamma)$  sowie die Elemente der Hessematrix  $h_{ij}(\gamma)$  ( $i, j = R, r$ ) benötigt. Diese Daten wurden, in der Form wie sie in Lit. [62] Verwendung fanden, freundlicherweise von D. Lauvergnat (derzeit Universität Paris-Sud) zur Verfügung gestellt.

Die wichtigsten numerischen Parameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Quantenzahl der  $\gamma$ -Koordinate sei mit  $n_x$  bezeichnet und die Quantenzahlen der  $R$ - und  $r$ -Koordinate als  $n_1$  respektive  $n_2$ .\*\* Die zu letzteren beiden Quantenzahlen zugehörigen 1D-Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators seien mit  $\mathfrak{h}_{n_1}$  und  $\mathfrak{h}_{n_2}$  bezeichnet. Im Rahmen des HADA-Modells wird nur eine harmonische 2D-Basisfunktion  $\mathfrak{h}_{n_1} \otimes \mathfrak{h}_{n_1}$  benötigt, während für das cHADA-Modell eine relativ große Anzahl von 25 Basisfunktionen notwendig ist. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators der aktiven Koordinate werden (für alle drei Modelle) mit einer Gauß-Legendre-Quadratur berechnet, und die des inaktiven Hamiltonoperators des (c)HADA-Modells mit einer Gauß-Hermite-Quadratur.

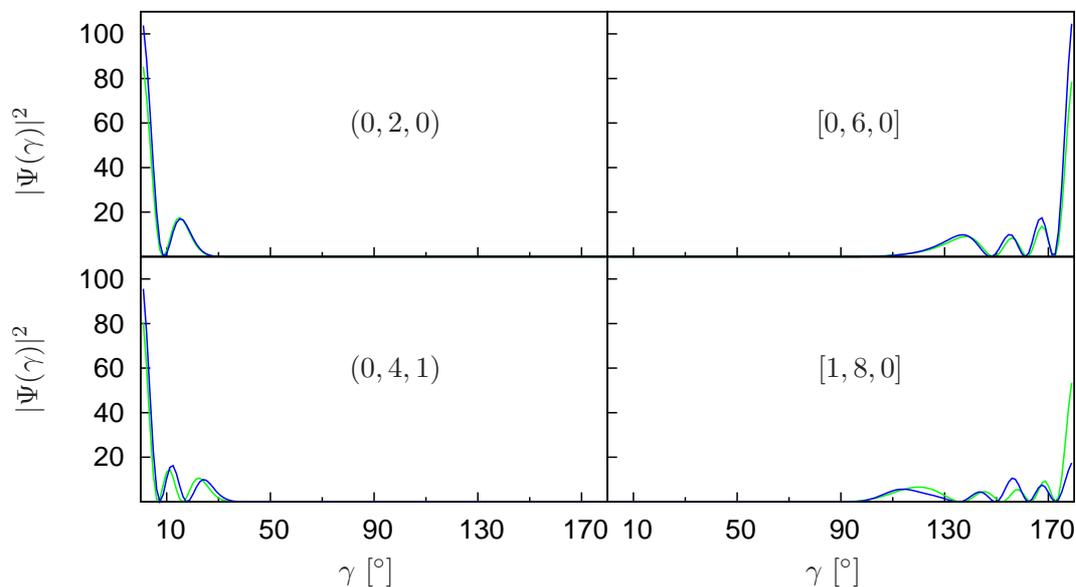
**Tabelle 3.3:** Numerische Parameter für die Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators. Die letzten beiden Spalten beziehen sich nur auf das cHADA- bzw. HADA-Modell.

Koordinate	Basis	Anzahl der Basisfunktionen	Anzahl der Quadraturpunkte
$x = \cos(\gamma)$	$P_l(x)$	51	80
$\sqrt{\omega_1} Q_1 (\approx R)$	$\mathfrak{h}_{n_1}$	5 bzw. 1	10
$\sqrt{\omega_2} Q_2 (\approx r)$	$\mathfrak{h}_{n_2}$	5 bzw. 1	10

\*\*Dies ist nicht ganz korrekt, da die inaktiven Basisfunktionen streng genommen als Linearkombination der Koordinaten  $R$  und  $r$  ausgedrückt werden. Dies ist genauer in Anhang A.3.2 ausgeführt.



**Abbildung 3.9:** Elektronisches Potential  $V_{\mathcal{D}}$  (durchgezogene Linie) und adiabatische Potentiale  $V_{UU}^{\text{HADA}}$  (gestrichelte Linien) für  $U = (n_1 n_2) \in \{(0 0), (0 1), (1 0)\}$  als Funktion des Isomerisierungswinkels  $\gamma$ .



**Abbildung 3.10:** Einige ausgewählte HCN-Zustände (runde Klammern) und CNH-Zustände (eckige Klammern), welche mit dem HADA-Modell (grüne Linien) und mit dem cHADA-Modell (blaue Linien) berechnet wurden. Die Quantenzahlen  $(n_1 n_x n_2)$  beziehen sich respektive auf die Koordinaten  $(R, \gamma, r)$ . Wie zu erkennen ist, wird die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der linearen Konfiguration (HCN oder CNH) angenommen, wobei die CNH-Zustände zur besseren Kenntlichkeit mit drei multipliziert wurden. Durch die Wahl der Legendre-Polynome als Basisfunktionen der Hamiltonmatrix wird die Symmetriebedingung  $\Psi(\gamma) = \Psi(-\gamma)$  erfüllt. Zusätzlich sind die Randbedingungen  $\Psi(0^\circ) \neq 0$  und  $\Psi(180^\circ) = 0$  (oder umgekehrt) möglich.

Die Energieeigenwerte der HCN- und CNH-Zustände sind bis zur Quantenzahl  $n_x = 8$  in Tabelle 3.4 aufgelistet. Zusätzlich zu den Ergebnissen der drei reduziert-dimensionalen Modelle, welche mit dem MRPROPA-Programm erhalten wurden, zeigen die letzten beiden Spalten die Resultate für das cHADA-Modell nach Lit. [62] und die exakte 3D-Rechnung von Bačić [110].

Die Hauptintention dieses Abschnitts besteht darin, zu überprüfen, ob das cHADA- und damit natürlich auch das HADA-Modell korrekt implementiert wurde. Ein Vergleich der fünften und sechsten Spalte zeigt, dass sich die Unterschiede zur Arbeit von Lauvergnat *et al.* im Bereich von  $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$  für die niederenergetischen Zustände befinden. Für höhere Quantenzahlen ( $n_x \geq 6$ ) steigt die Differenz leicht an, wobei der größte Unterschied bei  $1.3 \text{ cm}^{-1}$  für den CNH-Zustand [1 8 0] liegt.

Für die Berechnungen mit den starren Zwangsbedingungen (zweite Spalte in Tabelle 3.4) ist es sinnvoll, zwei separate Rechnungen durchzuführen: Um die Energien und Zustände des HCN-Moleküls zu erhalten, werden die beiden inaktiven Koordinaten an der energetisch günstigsten Geometrie für  $\gamma = 0^\circ$  eingefroren ( $R_0 = 1.686 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 1.153 \text{ \AA}$ ). Dementsprechend wird für das CNH-Isomer die optimale Geometrie bei  $\gamma = 180^\circ$  gewählt ( $R_0 = 1.531 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 1.165 \text{ \AA}$ ). Wie bereits in Abb. 2.5 (Seite 43) zu erkennen war, sind die starren Zwangsbedingungen aufgrund der sich stark ändernden  $R$ -Koordinate kein gutes Modell zur Berechnung der PES. Daher werden die Rechnungen mit der relaxierten PES des adiabatischen Modells durchgeführt. In diesem Sinne sind die starren Zwangsbedingungen hier eher ein Hybridmodell, d.h. starr im kinetischen und adiabatisch im Potentialteil des Hamiltonoperators.

Betrachtet man in Tabelle 3.4 zunächst nur die HCN-Energien (für  $n_1 = n_2 = 0$ ), so liefern alle Modelle ähnliche Ergebnisse; in allen Fällen werden die Energien, verglichen mit der exakten Rechnung, leicht überschätzt, wobei das cHADA-Modell, wie erwartet, am besten mit der 3D-Rechnung übereinstimmt. Diese Aussage kann bezüglich der CNH-Energien für das HADA- und cHADA-Modell übernommen werden. Die starren Zwangsbedingungen und das adiabatische Modell *unterschätzen* hier die Energien. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese beiden Modelle die Nullpunktsenergien der  $R$ - und  $r$ -Koordinaten vernachlässigen. Diese machen sich eher für die CNH-Zustände bemerkbar, da in der Tabelle die Energien relativ zur HCN-Grundzustandsenergie angegeben werden. Werden diese Effekte einbezogen, indem anstelle des elektronischen Potentials (durchgezogene Linie in Abb. 3.9) die PES des (0 0)-Zustands verwendet wird, liegen die CNH-Energien wieder in den Bereichen des HADA-Modells.

Für schwingungsangeregte Zustände in der  $R$ - und  $r$ -Koordinate sind für die starren Zwangsbedingungen und das adiabatische Modell keine Energien in der Tabelle angegeben, da diese nicht auf „natürliche“ Weise in den Modellen enthalten sind. Neben der Möglichkeit, die PES des entsprechenden adiabatischen Zustands aus dem HADA-Modell zu verwenden, um diese Energien zu berechnen, bestünde eine (relativ simple) Möglichkeit darin, die massegewichtete Hessematrix für  $\gamma = 0$  bzw.  $\pi$  zu diagonalisieren, und

**Tabelle 3.4:** Energieeigenwerte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) relativ zum HCN Grundzustand für verschiedene reduziert-dimensionale Modelle im Vergleich zur exakten 3D-Rechnung. Die Notationen  $(n_1 n_x n_2)$  und  $[n_1 n_x n_2]$  bezeichnen respektive die HCN- und CNH-Zustände. Wegen der Restriktion  $\mathcal{J} = 0$  gilt auch für den Schwingungsdrehimpuls  $l = 0$  (weshalb nur gerade Quantenzahlen  $n_x$  auftreten).

$(n_1 n_x n_2)$	$E_{\text{starr}}$	$E_{\text{adiab.}}$	$E_{\text{HADA}}$	$E_{\text{cHADA}}$	$E_{\text{cHADA}}^a$	$E_{\text{exakt}}^b$
(000)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(020)	1443.9	1445.1	1443.5	1430.5	1430.5	1418.3
(040)	2863.3	2868.0	2874.9	2830.7	2830.7	2806.4
(060)	4252.6	4263.5	4288.5	4197.0	4197.1	4161.9
(080)	5605.1	5625.6	5677.3	5525.2	5525.3	5477.3
[000]	3620.2	3674.3	3809.5	3809.1	3809.1	3808.0
[020]	4584.3	4641.0	4771.2	4759.6	4759.6	4750.9
[040]	5472.4	5534.5	5675.8	5639.7	5639.8	5625.3
[060]	6089.4	6242.0	6395.7	6341.0	6340.9	6327.5
[080]	6460.2	6566.1	6730.7	6662.5	6662.5	6649.3
(100)	—	—	2125.6	2127.2	2127.2	2096.9
(120)	—	—	3565.9	3557.1	3557.1	3508.5
(140)	—	—	4994.7	4956.6	4956.6	4890.5
(160)	—	—	6406.6	6323.0	6322.6	6239.3
(180)	—	—	7795.0	7652.3	7650.9	7550.7
[100]	—	—	5865.3	5865.4	5865.4	5837.9
[120]	—	—	6819.1	6808.9	6808.9	6771.0
[140]	—	—	7722.5	7687.0	7687.0	7640.2
[160]	—	—	8478.8	8411.0	8410.6	8359.3
[180]	—	—	8921.0	8837.1	8835.8	8774.0
(001)	—	—	3440.2	3445.1	3445.2	3318.4
(021)	—	—	4863.0	4863.8	4863.8	4706.7
(041)	—	—	6274.3	6251.1	6251.2	6064.8
(061)	—	—	7668.2	7603.4	7603.5	7389.3
(081)	—	—	9037.8	8915.7	8915.8	8675.7
[001]	—	—	7589.3	7591.6	7581.7	7440.4
[021]	—	—	8526.8	8522.0	8522.0	8350.7
[041]	—	—	9416.7	9387.2	9387.3	9203.9
[061]	—	—	10074.6	10031.6	10031.5	9873.8
[081]	—	—	10310.5	10245.8	10245.5	10089.6

<sup>a</sup> Die Arbeit von Lauvergnat *et al.* [62].

<sup>b</sup> Die Arbeit von Bačić [110].

die angegebenen Grundzustandsenergien um die Energieeigenwerte eines harmonischen Oszillators in  $R$  und  $r$  zu verschieben.

Ein genereller Trend, der für das HADA-Modell in Tabelle 3.4 abgelesen werden kann, ist, dass die Diskrepanz zu den exakten Energien mit steigender Quantenzahl der inaktiven Koordinaten anwächst. Für das cHADA-Modell ist dieser Effekt ebenfalls sichtbar, fällt aber um einiges moderater aus. Dieses Verhalten ist auf die Vernachlässigung der Anharmonizitäten der PES in den inaktiven Freiheitsgraden zurückzuführen und wurde in der Literatur auch für andere Systeme als HCN dokumentiert [62, 111].

Es sei erwähnt, dass das (c)HADA-Modell auch für zeitabhängige Rechnungen implementiert wurde. Das HADA-Modell entspräche der Propagation auf jeweils einer der in Abb. 3.9 gezeigten adiabatischen Potentialflächen (gestrichelte Linien), wohingegen das cHADA-Modell der Propagation auf fünf gekoppelten PES gleichkäme. Vom technischen Standpunkt ist letzteres analog zur in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Propagation auf mehreren elektronischen PES.<sup>††</sup>

---

<sup>††</sup>Es ist sogar noch etwas aufwendiger, da die Koordinaten sowohl im kinetischen als auch im Potentialteil des Hamiltonoperators koppeln.

---

---

## KAPITEL 4

---

# Doppelprotonentransfer im Pyrazol-Guanidinsystem

*„No one knows the reason for all this, but it is probably quantum.“*  
— Terry Pratchett, *Pyramids* (Discworld Novels)

In diesem Kapitel wird der Doppelprotonentransfer im Pyrazol-Guanidinsystem untersucht. Wie in Abschnitt 4.1 und 4.2 ausgeführt wird, zeigt die Potentialenergiefläche dieses Systems eine sehr ungewöhnliche Topographie, welche in der Literatur bis dato nur im Bild der klassischen Dynamik behandelt wurde. In den Abschnitten 4.3 und 4.4 werden diese Betrachtungen mit unterschiedlichen Methoden auf die quantenmechanische Ebene erweitert. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung der wesentlichen Resultate. Diese sind als eigene Arbeiten in Lit. [112, 113] veröffentlicht.

### 4.1 Plateaureaktionen

Energieprofile entlang eines Reaktionswegs werden für einstufige Reaktionen üblicherweise durch ein Eckart-Potential beschrieben, d.h. die Minima der PES sind durch eine gaußförmige Kurve mit einem wohldefinierten Maximum – dem Übergangszustand – voneinander getrennt. Ein weiteres Lehrbuchbeispiel stellen schrittweise Reaktionsmechanismen dar, bei denen die Edukt/Produkt-Minima durch zwei Übergangszustände mit einer innerhalb der beiden Barrieren liegenden metastabilen Zwischenstufe voneinander getrennt sind. Diese eindimensionalen Bilder stellen die Grundlage für viele fundamentale Vorstellungen und Theorien zur Behandlung von Reaktionen dar, wie etwa der Theorie

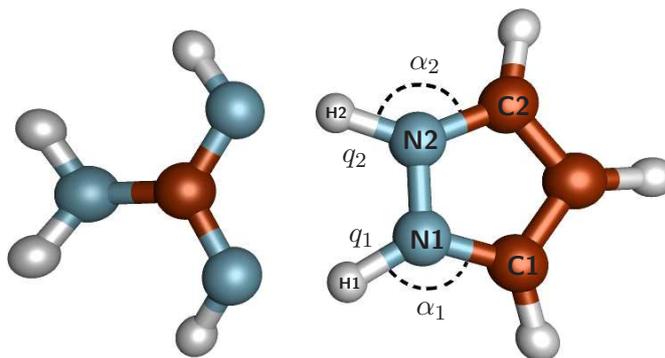


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Pyrazol-Guanidinsystems.

des Übergangszustands. In letzter Zeit haben einige Arbeitsgruppen über einen Reaktionsmechanismus berichtet (s.u.), welcher nicht durch einen der genannten beschrieben werden kann. In diesem neuen Fall zeigt das Energieprofil eine flache plateauartige Region entlang des Reaktionswegs, und es ist nicht mehr möglich, einen eindeutigen, lokalen Übergangszustand zu identifizieren.

Reaktionstypen dieser Art, welche fortan als *Plateaureaktionen* bezeichnet werden, wurden vorwiegend in Doppelprotonentransferreaktionen (DPTR) [114–116] aber auch in anderen Systemen gefunden [117]. In biochemisch relevanten Systemen sind Plateaureaktionen ebenfalls möglich. So berichten Moreno und Mitarbeiter [118] basierend auf sehr einfachen *ab-initio*-Rechnungen für das Guanin-Cytosin-Basenpaar, dass eine zwitterionische Zwischenstufe lediglich um 1.7 kJ/mol stabilisiert ist, womit dieses System dem Grenzfall einer Plateaureaktion bereits sehr nahe kommt.

Die Bedeutung von Protonentransferreaktionen als Schlüsselschritte in vielen Reaktionsmechanismen und insbesondere in biochemischen Prozessen steht außer Frage [119–123]. Das prominenteste Beispiel in dieser Hinsicht stellt sicherlich der Protonenaustausch in Basenpaaren dar [124, 125]. Während mehrdimensionale Studien zu Einzelprotonentransferreaktionen auf hohem Niveau durchgeführt wurden [126, 127] und gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergaben, ist die Anzahl von Arbeiten zu DPT-Reaktionen, welche mehr als einen Freiheitsgrad betrachten, deutlich geringer. Das am besten untersuchte System dieser Art ist das Ameisensäure-Dimer [128–131]. Aufgrund der Symmetrie dieses Systems ist dessen Energieprofil durch ein Eckart-Potential beschreibbar und ermöglicht somit keine Erkenntnisse über Plateaureaktionen.

Schweiger *et al.* [132] konnten anhand eindimensionaler Studien zur DPT-Reaktion im Pyrazol-Guanidinsystem, welches einen prototypischen Fall einer Plateaureaktion darstellt, zeigen, dass für dieses System die herkömmliche Theorie des Übergangszustands versagt. Dazu wurden klassisch-dynamische Rechnungen unter Verwendung des „*reaction path Hamiltonian*“ (RPH) Formalismus [133] durchgeführt. Da es sich bei den transferrierten Teilchen um Protonen handelt, drängt sich die Frage auf, ob und in wie weit Quanteneffekte für den vorliegenden Prozess von fundamentaler Bedeutung sind. Die Beantwortung dieser Frage ist das Thema der folgenden Abschnitte.

## 4.2 Ab-initio- und Modell-Potentialenergiefläche

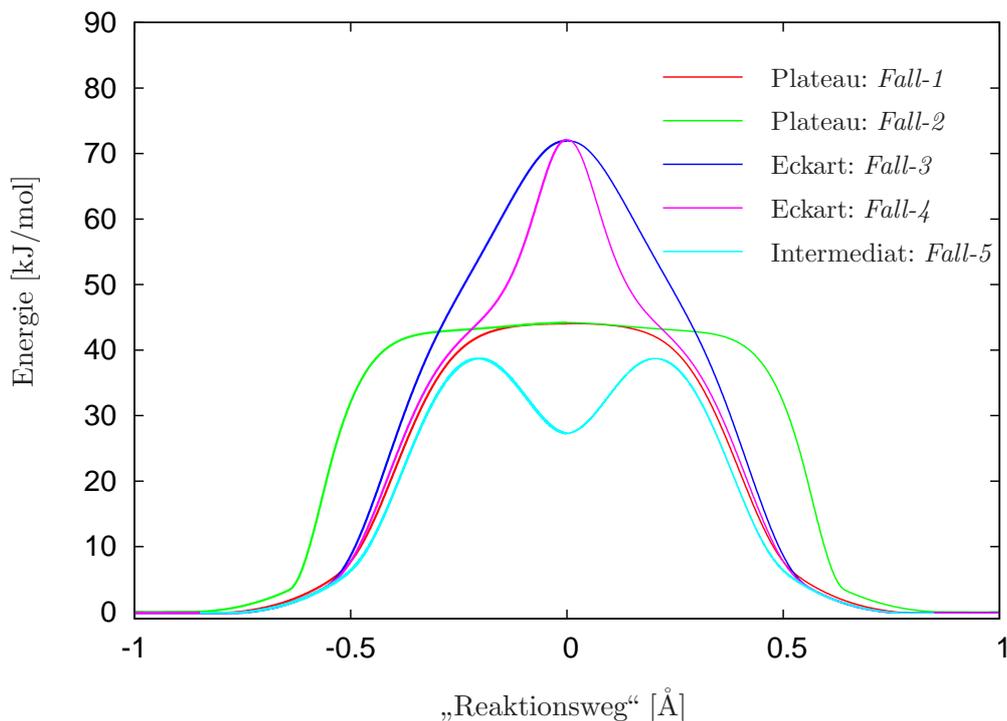
Grundlage für die dynamischen Rechnungen stellt eine zweidimensionale Potentialfläche von Rauhut und Schweiger [134] dar. Die aktiven Freiheitsgrade sind die beiden NH-Abstände  $\mathbf{q} = (q_1, q_2)^T$  zwischen der Pyrazoleinheit und den zwei Protonen (siehe Abb 4.1). Diese beiden Koordinaten wurden in einer vorangegangenen eindimensionalen Studie als diejenigen identifiziert, welche am meisten zur Form der Energiebarriere beitragen. Leider verbietet die Größe des Systems den Einsatz hochgenauer Coupled-Cluster-Methoden, so dass von Rauhut und Schweiger MP2-Rechnungen als Kompromiss zwischen Genauigkeit und numerischem Aufwand durchgeführt wurden. Für den eindimensionalen Fall konnten sie jedoch zeigen [134], dass auch mit der MP2-Methode die generelle Form der PES sehr gut wiedergegeben wird, mit der Einschränkung, dass die Barrierenhöhe im Vergleich zur CCSD(T)-Rechnung um ca. 30% unterschätzt wird.

Als Basissatz wurde eine [aug]-cc-pVDZ-Dunningbasis [135] verwendet, um den langreichweitigen Effekten und der Elektronenkorrelation Sorge zu tragen. Die diffusen Funktionen sind hier in Klammern angegeben, da sie nur an den vier Stickstoff- und den zwei Wasserstoffatomen hinzugefügt wurden, welche an den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Clustern beteiligt sind.

Die Originaldaten der PES wurden im Rahmen einer Kollaboration mit der Universität Stuttgart (DFG-Normalverfahren Ha2498/6, Ra656/9) von den Autoren zur Verfügung gestellt. Da nach der ursprünglichen Intention allerdings hauptsächlich gezeigt werden sollte, dass die Plateauform der PES kein „Artefakt“ des eindimensionalen Reaktionswegs ist, sondern sich über mehrere Freiheitsgrade erstreckt, wurde zunächst nur ein relativ kleiner 2D-Bereich um den (formalen) Übergangszustand berechnet. Zur Durchführung dynamischer Berechnungen musste die PES im Zuge dieser Arbeit auf die asymptotischen Bereiche ausgedehnt werden.

Als nächster Schritt wurde ein  $\chi^2$ -Fit an die *ab-initio*-Daten vorgenommen, wobei die Basisfunktionen des Fits so gewählt wurden, dass durch Variation der 24 Fitparameter auch andere physikalisch sinnvolle Energiebarrieren modelliert werden können. Abbildung 4.2 illustriert die im Weiteren verwendeten 1D-Reaktionswege der 2D-Potentialflächen:

- Die rote Kurve zeigt an die *ab-initio*-Daten die gefittete PES. Diese wird fortan auch abgekürzt als *Fall-1* bezeichnet.
- Die grüne Kurve stellt einen erweiterten Plateaufall dar (*Fall-2*), bei dem die Breite des flachen Bereichs signifikant vergrößert wurde, um die dynamischen Effekte hervorzuheben. Eine solche PES-Form wurde z.B. für das Fluorpyrazol-Guanidin-System gefunden [136].
- Als dritter und vierter Fall (rosa und blaue Kurve) werden zwei unterschiedliche Eckartbarrieren untersucht.



**Abbildung 4.2:** Eindimensionale Reaktionsprofile der fünf Modellpotentialenergieflächen.

- Als weiteren Reaktionstyp zeigt die türkise Kurve den Fall einer Barriere mit einem um ca. 11 kJ/mol stabilisierten Intermediat (*Fall-5*).

Wie in der Literatur ausgeführt [115, 132, 136, 137], können die Variationen der Energieprofile durch das Vorhandensein von zwei einfachen Barrieren erklärt werden, welche simultan, wie in den Eckartfällen, oder sukzessive, wie beim Intermediat, auftreten. Die Plateaus ergeben sich unter bestimmten Umständen als Spezialfall zwischen diesen beiden Grenzfällen. Im vorliegenden Fall wurden bei der Berechnung der *ab-initio*-PES alle Koordinaten außer den beiden aktiven ( $q_1, q_2$ ) relaxiert. Werden die inaktiven Koordinaten z.B. an den Werten des formalen Übergangszustands eingefroren, so ergibt sich anstelle des Plateaus ein Potentialtopf mit einer Tiefe von 5 kJ/mol.

Es soll betont werden, dass die Modellflächen *Fall-2-5* aus der *ab-initio*-Fläche generiert wurden, wobei darauf geachtet wurde, dass sich die Deformationen hauptsächlich auf den Barrierenbereich erstrecken und in den asymptotischen Regionen so gering wie möglich ausfallen. Aus diesem Grund haben auch die als „Eckart“ klassifizierten Profile keine *reine* Eckartform in den gezeigten eindimensionalen Schnitten. Größere Unterschiede zur *ab-initio*-PES in den Asymptoten der Reaktion sind für das breitere Plateau leider unvermeidbar, da eine Verbreiterung der Barriere unweigerlich ein Zusammenstauchen der Asymptotenregionen zur Folge hat.

Insgesamt ermöglichen die fünf prototypischen Fälle die Studie von charakteristischen Unterschieden im dynamischen Verhalten zwischen Plateaureaktionen und den

herkömmlichen Reaktionstypen. Da die Modellflächen 2-5 stark an der *ab-initio*-Fläche orientiert sind, darf darüber hinaus angenommen werden, dass sie gute Näherungen an die angesprochenen anderen DPT-Reaktionen mit erweitertem oder nicht-plateauartigem Energieprofil darstellen.

### 4.3 Retention auf der Barriere

Ein erster offensichtlicher Kandidat für merkbliche Unterschiede ist die Verweildauer eines Wellenpakets in der Barrierenregion. Diese Größe wurde bereits von Schweiger *et al.* im Bild des klassischen RPH-Formalismus untersucht [132]. Auf der Basis dieser Studien und aus rein physikalischer Intuition kann erwartet werden, dass sie für die beiden Eckartfälle sehr kurz und für das Intermediat relativ lang sein wird. Allerdings ist *a priori* unklar, ob sich ein Plateausystem ähnlich wie einer dieser beiden Fälle verhalten wird oder sich eher dazwischen ansiedelt.

Als einfachen aber aussagekräftigen Test dieser Situation wird ein Anfangswellenpaket mit einer Breite in der Größenordnung des Plateaus (*Fall-1*) auf dem formalen Übergangszustand platziert. Für einen sinnvollen Vergleich wird das selbe Anfangswellenpaket  $\Psi_0$  für alle fünf Fälle verwendet. Dieses Anfangswellenpaket wird als zweidimensionale Gaußfunktion modelliert:

$$\Psi_0(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^2 \left( \frac{1}{\pi\sigma_j^2} \right)^{1/4} \exp \left( -\frac{(q_j - \tilde{q}_j)^2}{2\sigma_j^2} \right). \quad (4.1)$$

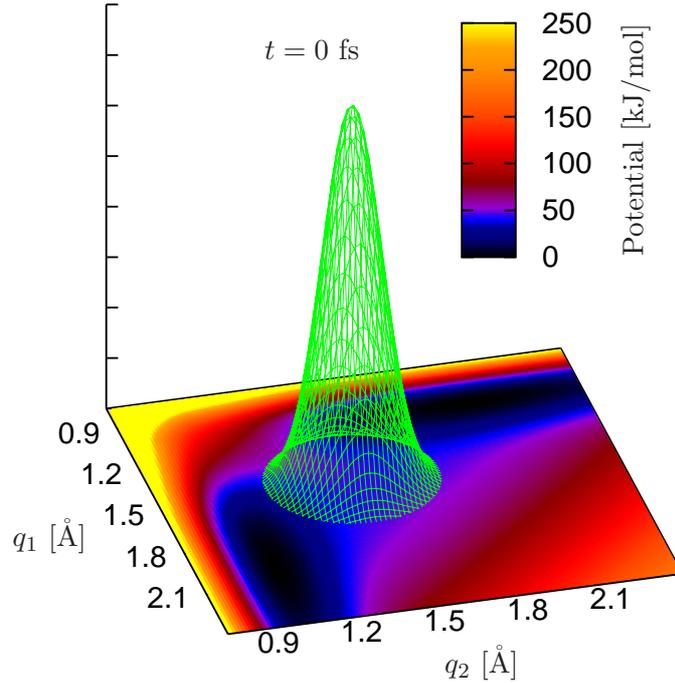
Sie ist an der Stelle  $q_j = 1.45 \text{ \AA}$  ( $j = 1, 2$ ) zentriert und hat eine Breite von  $\sigma_j = 0.15/\sqrt{2} \text{ \AA}$ . Abbildung 4.3 zeigt dieses Anfangswellenpaket in zweidimensionaler Darstellung auf der *Fall-1*-PES.

Aufgrund der speziell gewählten Breite von  $\Psi_0$  ist der Modulus der Autokorrelationsfunktion  $\mathcal{A}$ , welche für die Wilsonnormierung ( $\rho(\mathbf{q}) = 1 \Rightarrow d\tau = d\mathbf{q}$ ) durch

$$\mathcal{A}(t) = \int \Psi^*(\mathbf{q}, t_0) \Psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} \quad (4.2)$$

gegeben ist, ein sinnvolles Maß für die Verweildauer des Wellenpakets in der Plateau-region. Da allerdings  $\mathcal{A}(t)$  eine komplexe Größe ist, ist es streng genommen nicht ausreichend, nur  $|\mathcal{A}(t)| \in \mathbb{R}$  allein zu betrachten. Ein Abfall von  $|\mathcal{A}(t)|$  kann durch einen Abfall der Amplitude zwischen  $\Psi(\mathbf{q}, t)$  und  $\Psi(\mathbf{q}, t_0)$  im Ortsraum oder im Impulsraum (oder beidem) verursacht werden.

Eine Möglichkeit diese Zweideutigkeit zu überwinden, bestünde darin, auch die Phase der Autokorrelation zu betrachten, wie dies z.B. in Lit. [138] getan wurde. In dem hier vorliegenden Fall mit komplexerer Dynamik soll anstelle dessen der quantenmechanische Fluss, welcher die Region der Reaktionsbarriere verlässt, als zweites Maß für die Verweildauer dienen. Zu diesem Zweck sei diese Region als eine einfache quadratische Fläche



**Abbildung 4.3:** Anfangswellenpaket  $|\Psi_0|^2$  in der Plateuregion der 2D-PES (*Fall-1*). Das Potential ist als Farbcode (in kJ/mol) auf der Grundfläche dargestellt.

$\Omega \equiv \{\mathbf{q} \in \mathbb{R}^2 | \forall j \in \{1, 2\} : q^j \geq 1.2 \text{ \AA} \wedge q^j \leq 1.7 \text{ \AA}\}$  definiert. Der Fluss  $\mathcal{F}$  durch den Rand  $\partial\Omega$  dieser Fläche kann mit dem gaußschen Integralsatz wie folgt geschrieben werden:

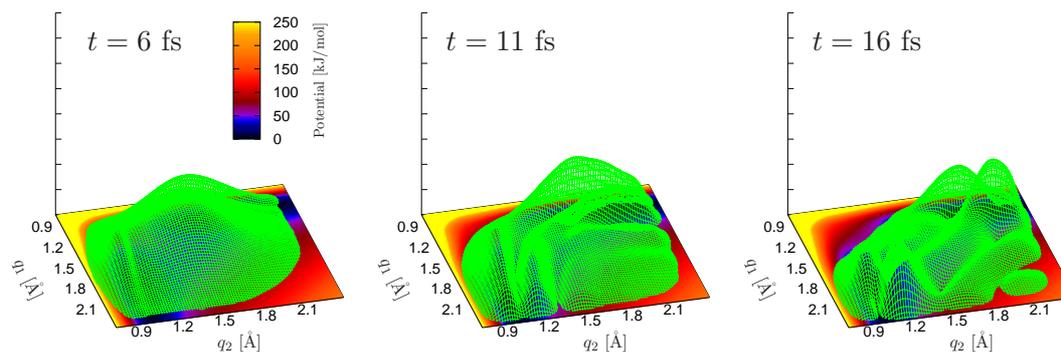
$$\mathcal{F}(t) = \oint_{\partial\Omega} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} \, dS = \int_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{j} \, d\mathbf{q} \quad (4.3)$$

mit

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 2\hbar \Im \left( \Psi^*(\mathbf{q}, t) \hat{T} \Psi(\mathbf{q}, t) \right). \quad (4.4)$$

Dabei wurden die üblichen Notationen für die Flussdichte  $\mathbf{j}$ , den nach außen zeigenden Normalenvektor  $\mathbf{n}$  sowie das Flächen- bzw. hier Linielement  $dS$  gewählt. Es wurden auch andere sinnvolle Größen und Formen für diese Region getestet, um sicherzustellen, dass die Resultate qualitativ unabhängig von der speziellen Wahl von  $\Omega$  sind.

Für die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wird ein Ortsraumgitter zwischen  $q_j^{\min} = 0.6 \text{ \AA}$  und  $q_j^{\max} = 2.4 \text{ \AA}$  mit 80 Gitterpunkten in jeder Koordinate verwendet. Mit einer größeren Anzahl von Gitterpunkten (z.B.  $100 \times 100$ ) ändern sich die Resultate nicht mehr, so dass die numerische Konvergenz gewährleistet ist. Für die Zeitpropagation wird die SIL-Methode (siehe Abschnitt 2.3.4) mit einem Krylovraum der Dimension 12 und einem Zeitschritt von 0.1 fs benutzt. Dies garantiert während der gesamten Propagation eine Energieerhaltung  $< 10^{-5}$  kJ/mol.



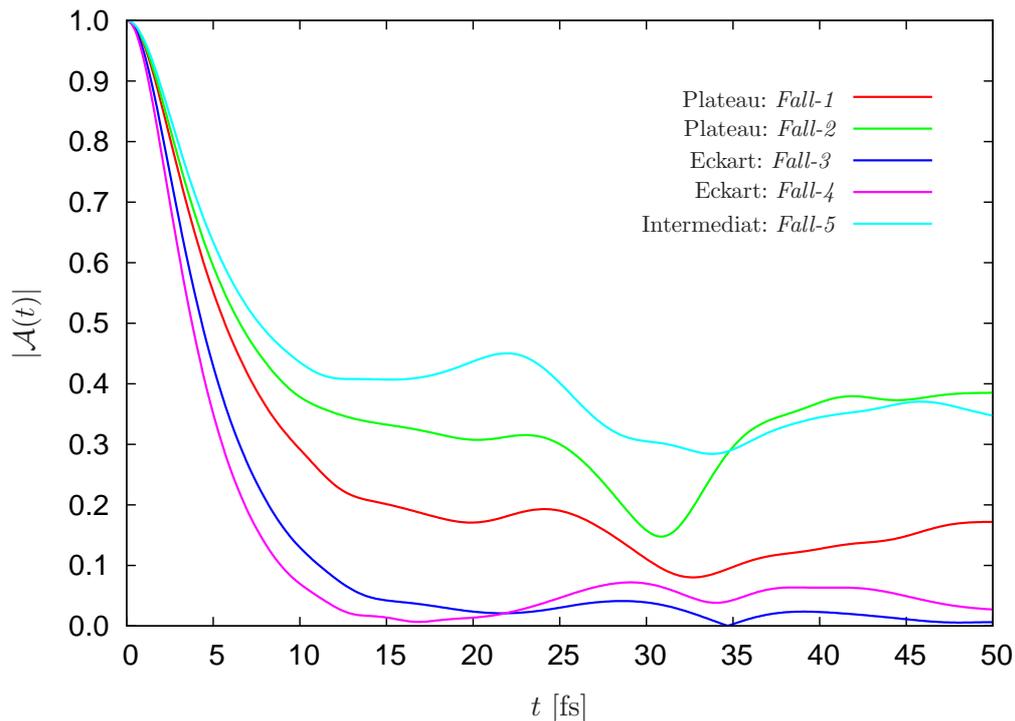
**Abbildung 4.4:** Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets für  $t = 6, 11, 16$  fs. Präsentation wie in Abb. 4.3.

### 4.3.1 Plateau vs. Eckart

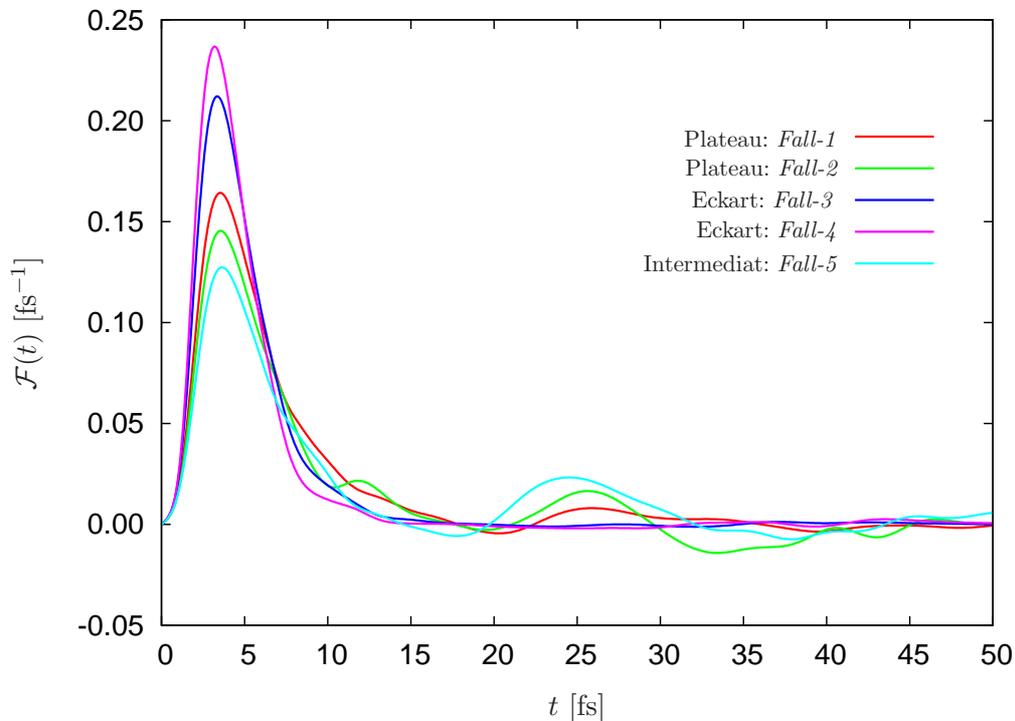
In Abbildung 4.5 ist der Modulus der Autokorrelationsfunktion für die oben beschriebenen fünf Modellflächen gezeigt. Wie erwartet, fällt die Autokorrelationsfunktion während der ersten 10–15 fs in den beiden Eckartfällen ohne sichtbare Merkmale fast bis auf Null ab, was einem schnellen und nahezu vollständigen Verschwinden des Wellenpakets aus der Barrierenregion entspricht. Dieses Verhalten wird durch die starken Peaks des auslaufenden Flusses (siehe Abb. 4.6 bei  $t = 3$  fs), welchem eine schnelle Rückkehr zur Nulllinie folgt, bestätigt. Offensichtlich sind die dynamischen Unterschiede zwischen den beiden Eckartfällen nur gering. Nach ungefähr 30 fs sind die Wellenpakete innerhalb der Edukt/Produkt-Minima hin und her oszilliert. Da die Messung der Retention auf der Barriere dadurch „verunreinigt“ werden würde, wurden absorbierende Potentiale in den asymptotischen Bereichen eingesetzt, welche eine Reflexion verhindern. Der verbleibende Wiederanstieg der Autokorrelationsfunktion bei  $t \approx 30$  fs ist größtenteils auf die Oszillation in der symmetrischen Schwingungsmode (entlang der Winkelhalbierenden in Abb. 4.3) zurückzuführen.

Die Autokorrelation für die Dynamik auf der *ab-initio*-PES (*Fall-1*, rote Linie) unterscheidet sich stark von den beiden Eckartfällen. Zum einen fällt sie wesentlich langsamer ab als im Fall der Eckartbarrieren und zum anderen stoppt dieser Abfall bei einem Wert von ca. 0.2, was auf eine überraschend hohe Retention des Wellenpakets in der Plateauregion hinweist, welche nur auf einer wesentlich längeren Zeitskala verschwindet. Die Kurve des Flusses aus der Barrierenregion zeigt für diesen Fall wesentlich geringer ausgeprägte Peaks und ist für späteren Zeiten sehr viel strukturierter als in den Eckartfällen. Beides sind Zeichen für eine immernoch vorhandene Dynamik in der Barrierenregion. Abbildung 4.4 veranschaulicht dies anhand der dargestellten Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Alle angesprochenen Fälle (Eckart und Plateau) unterscheiden sich überdies klar zu dem Fall des Intermediats (türkise Linien in Abb. 4.5 bzw. 4.6). Dort zeigt z.B. die Autokorrelation einen wesentlich höheren Wert von 0.4. Als zusätzliche Signatur eines Potentialtopfs sind zwei Peaks mit einer Periode von ca. 10 fs sichtbar (bei 22 und 32 fs),



**Abbildung 4.5:** Modulus der Autokorrelationsfunktion  $|\mathcal{A}(t)|$  für die 2D-Dynamik auf den fünf Modellflächen gegen die Propagationszeit  $t$ . Die Farben der einzelnen Kurven entsprechen denen in Abb. 4.2.



**Abbildung 4.6:** Quantenmechanischer Fluss  $\mathcal{F}(t)$  aus der Barrierenregion  $\Omega$  gegen die Propagationszeit  $t$ . Das Vorzeichen für auslaufenden (Netto-)Fluss ist positiv und für einlaufenden negativ.

welche auf die Schwingungsbewegung innerhalb des Topfs hindeuten. Diese Charakteristika finden sich wie in den anderen Fällen auch in den Flussdaten.

Dieser starke Retentionseffekt wird durch einen relativ kleinen Potentialtopf erzeugt, oder, von einem anderen Standpunkt aus betrachtet: es braucht es ein sehr ausgeprägtes Plateau, um dieselben Effekte zu bewirken. Natürlich erhöht sich die Verweildauer eines Wellenpakets in der Plateauregion, wenn die Plateaubreite vergrößert wird. Aber wie die grüne Autokorrelationskurve für das erweiterte Plateau zeigt, ist die Retention auch bei einer Verdoppelung der Plateaubreite noch klar unterhalb der des Intermediats. Für  $t > 30$  fs ist ein erneutes Aufleben von  $\mathcal{A}(t)$  zu erkennen. Dies rührt daher, dass (wie erwähnt) die Asymptotenregionen bei dieser PES sehr viel kleiner sind als in den anderen Fällen. Als Konsequenz können sich dort weniger Anteile des Wellenpakets sammeln und vom CAP absorbiert werden. Ein Vergleich ist somit nur für kürzere Zeiten sinnvoll.

### 4.3.2 Quanten- vs. klassische Mechanik

Das Hauptziel dieses Kapitels ist, zu zeigen, dass Plateaureaktionen einen eigenen Reaktionstyp bilden, der nicht nur im statischen Bild der Potentialfläche klar von dem einer einfachen Barriere oder eines Intermediats unterschieden werden kann, sondern auch charakteristische Merkmale in der Dynamik zeigt. Dies konnte mit relativ einfachen Mitteln im letzten Abschnitt untermauert werden und wird in Abschnitt 4.4 mit elaborierteren Methoden noch einmal vertieft.

Gleichwohl mag die Frage aufkommen, welche der Effekte quantenmechanischer Natur sind und welche klassisch erklärt werden können – also z.B. durch die unterschiedlichen PES-Formen. Da die früheren eindimensionalen Untersuchungen im Rahmen des klassischen RPH-Formalismus nicht direkt vergleichbar mit den hier präsentierten Ergebnissen sind, sollen (klassische) Trajektorien auf den Modellflächen propagiert werden. Die klassische Hamiltonfunktion  $H$  schreibt sich mit Gl. (2.114) als

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \quad (4.5)$$

wobei  $\mathbf{g}$  der kontravariante metrische Tensor aus Gl. (2.109) ist. Um die kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}^j = \sum_k g^{jk}(\mathbf{q}) p_k \quad (4.6)$$

und

$$\dot{p}^j = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial g^{kl}(\mathbf{q})}{\partial q^j} p_k p_l - \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q^j} \quad (4.7)$$

zu lösen, werden neben dem metrischen Tensor selbst noch dessen Ableitungen bezüglich der aktiven Koordinaten  $q^j$  benötigt. Diese lassen sich ebenfalls relativ einfach mit

dem TNUM-Code berechnen. Die Gradienten der Potentialflächen können in analytischer Form aus den Fitfunktionen gewonnen werden.

Für die klassische Zeitpropagation wird ein Runge-Kutta-Algorithmus vierter Ordnung mit einem Zeitschritt von 0.1 fs verwendet. Die Anfangsbedingungen (Ort und Impuls) der Trajektorien werden durch eine sogenannte Wigner-Quasi-Verteilungsfunktion [139] festgelegt, welche für ein Anfangswellenpaket nach Gl. (4.1) durch

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \prod_{j,k=1}^2 \frac{1}{\pi\hbar} \exp\left(-\sigma_j^{-2}(q^j - \tilde{q}^j)^2\right) \exp\left(-\sigma_k^2(p^k - \tilde{p}^k)^2\right) \quad (4.8)$$

gegeben ist. Die Parameter  $\sigma_j$  und  $\tilde{q}^j$  entsprechen dabei den oben angegebenen Werten, und für die mittleren Impulse gilt analog zum quantenmechanischen Anfangswellenpaket  $\tilde{p}^j = 0$ .

Als direkter Vergleich zwischen Quanten- und klassischer Mechanik sollen die Wahrscheinlichkeitsmaße

$$\mu_{\text{QM}}(\Omega, t) = \int_{\Omega} |\Psi(\mathbf{q}, t)|^2 d\mathbf{q} \quad (4.9)$$

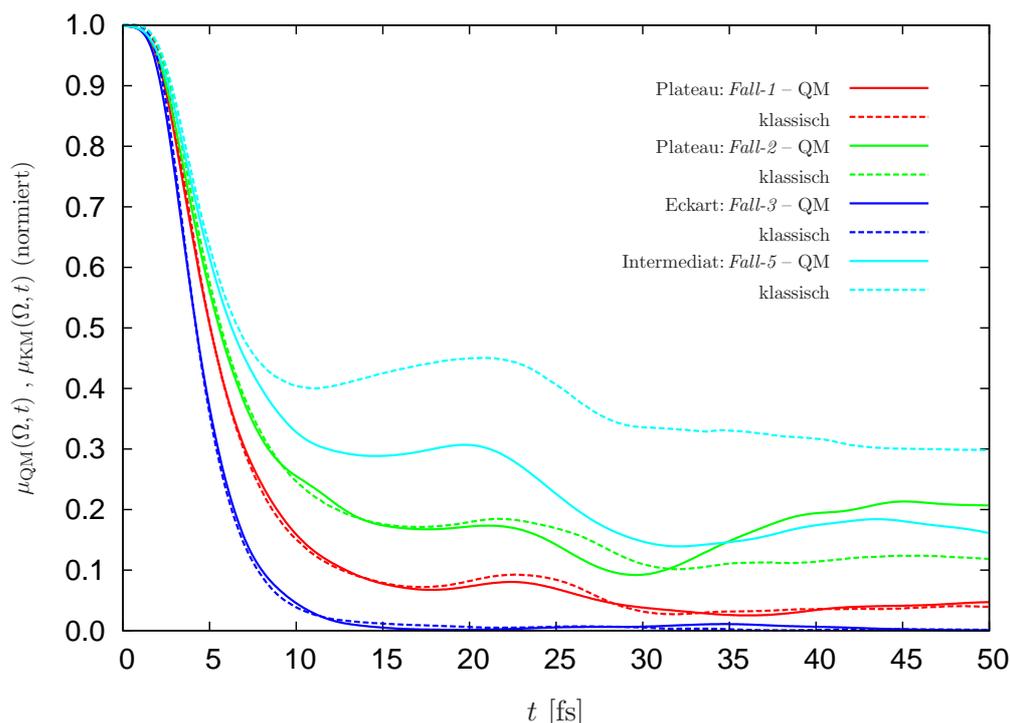
bzw.

$$\mu_{\text{KM}}(\Omega, t) = \sum_{i=1}^N \Theta_{\Omega}(i, t) \quad (4.10)$$

dienen. Die Funktion  $\Theta_{\Omega}(\cdot, t)$  in Gl. (4.10) ist so definiert, dass sie den Wert Eins ergibt, falls zur Zeit  $t$  eine Trajektorie innerhalb der Barrierenregion  $\Omega$  liegt und Null sonst. Um den vierdimensionalen Phasenraum hinreichend gut abzudecken, ist eine relativ große Gesamtanzahl von  $N = 215\,760$  Trajektorien erforderlich.

Wie Abbildung 4.7 illustriert, ist der Unterschied zwischen klassischer und quantenmechanischer Dynamik für den Eckartfall komplett vernachlässigbar. Hier ist es wichtig anzumerken, dass sehr spezielle Anfangsbedingungen (direkt *auf* der Barriere) vorliegen, und dass deshalb Tunneleffekte durch die Eckartbarriere sowie Nullpunktsenergiekorrekturen keine wesentliche Rolle spielen können. Bei einer vollständigen Reaktion, d.h. von einem Minimum über die Barriere zum anderen Minimum, sind diese Effekte natürlich nicht mehr vernachlässigbar. Dieser Fall wird in Abschnitt 2.6 behandelt.

Für das *Fall-1*-Plateau stimmen die klassischen und quantenmechanischen Resultate innerhalb des Fehlers, der durch die endliche Anzahl von Trajektorien gemacht wird, ebenso überein. Dies bestätigt die von Schweiger und Rauhut in Lit. [115] gemachte Aussage, dass Tunneln für Plateaus keine signifikanten Effekte hat – selbst mit anderen Anfangsbedingungen (in Lit [115] wurde eine vollständige Reaktion untersucht). Für das breitere Plateau (*Fall-3*) sind Unterschiede nach ca. 20 fs erkennbar. Das bereits ange-deutete Wiederaufleben der Autokorrelationsfunktion ist natürlich auch im quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsmaß erkennbar und soll aufgrund seines unphysikalischen



**Abbildung 4.7:** Quantenmechanische  $\mu_{\text{QM}}(\Omega, t)$  (durchgezogene Linien) und klassische  $\mu_{\text{KM}}(\Omega, t)$  (gestrichelte Linien) Wahrscheinlichkeitsmaße dafür, dass sich die Protonen zur Zeit  $t$  in der Barrierenregion  $\Omega$  aufhalten, gegen die Propagationszeit  $t$ . Der zweite Eckartfall (*Fall-4*) ist nicht gezeigt, da die Resultate qualitativ mit denen von *Fall-3* (blaue Kurven) übereinstimmen.

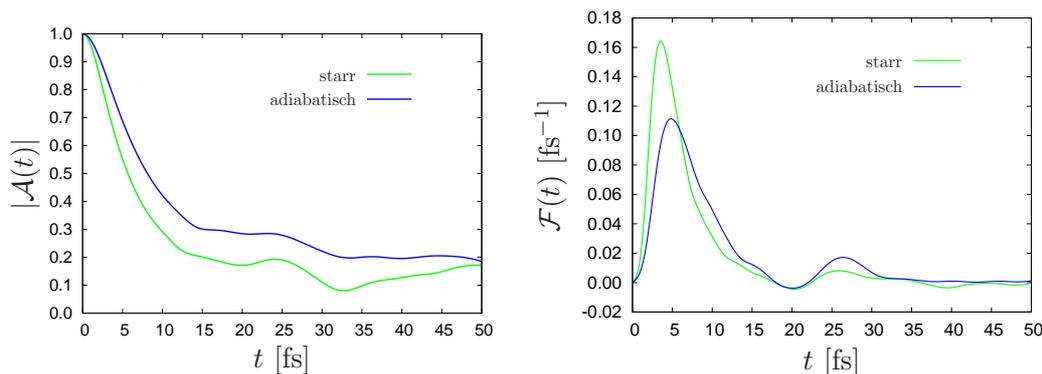
Ursprungs hier nicht weiter behandelt werden. Interessanterweise tritt es im klassischen Fall aber nicht bzw. nur sehr viel weniger ausgeprägt auf. Eine triftige physikalische Erklärung für dieses Verhalten kann an dieser Stelle leider nicht gegeben werden, da es nur schwer möglich ist, die Beiträge der 215 760 Trajektorien systematisch zu analysieren.

Die größten Unterschiede zeigen sich für den PES-Fall mit einer metastabilen Zwischenstufe. Sie sind hauptsächlich auf Tunneleffekte aus dem flachen Potentialtopf zurückzuführen, was sich erwartungsgemäß in einer deutlich geringeren quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit manifestiert, die Protonen in der Barrierenregion zu finden.

### 4.3.3 Starre Zwangsbedingungen vs. adiabatisches Modell

Bis hierher wurden für den kinetischen Teil des Hamiltonoperators ausschließlich die starren Zwangsbedingungen verwendet, bei dem die 46 inaktiven Freiheitsgrade an der Geometrie des Übergangszustands fixiert sind. Da sich diese während der Reaktion ändern, sollen die Effekte der Geometrieänderung anhand des adiabatischen Modells untersucht werden.

Zwei Koordinaten, die sich als Funktion der aktiven Koordinaten stark ändern und größeren Einfluss auf das Reaktionsprofil der *ab-initio*-Fläche haben, sind die in Abb.4.1



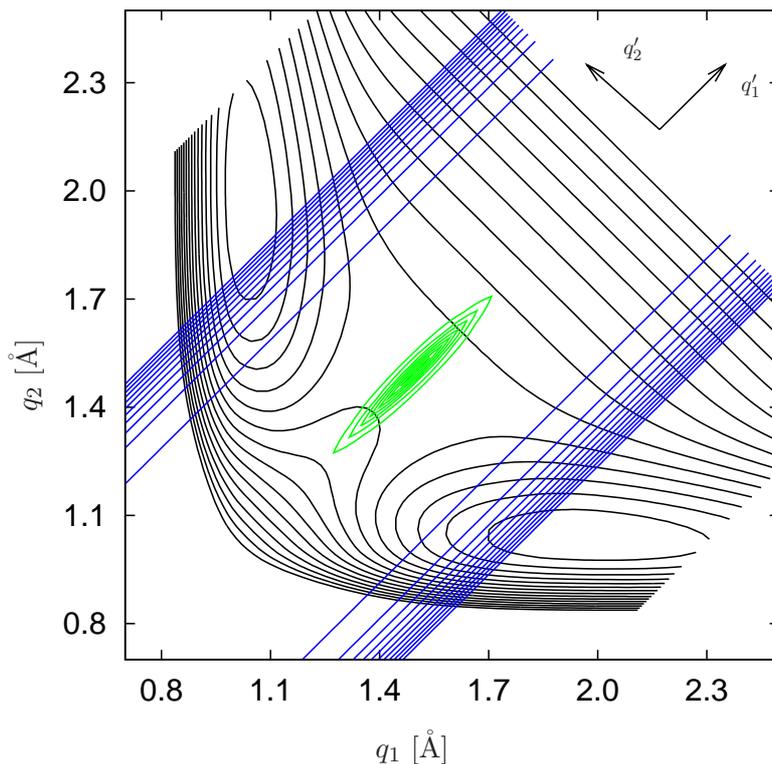
**Abbildung 4.8:** Modulus der Autokorrelationsfunktionen (linke Seite) und quantenmechanischen Flüsse (rechte Seite) für den Fall, dass alle inaktiven Freiheitsgrade eingefroren sind (grüne Linien), und für den Fall, dass die beiden Winkelkoordinaten  $\alpha_i = \angle(H_i, N_i, C_i)$  mit dem adiabatischen Modell behandelt werden (blaue Linien).

gezeigten Winkel  $\alpha_i = \angle(H_i, N_i, C_i)$ . Die Abhängigkeit dieser Freiheitsgrade von den beiden aktiven ( $\alpha_i = \alpha_i(\mathbf{q})$ ) wurde aus den *ab-initio*-Daten extrahiert und anschließend mit einfachen Polynomfunktionen gefittet. Letzteres ist notwendig, da im TNUM-Code die analytischen Ableitungen dieser Funktionen benötigt werden.

Abbildung 4.8 zeigt die Autokorrelationsfunktionen und Flüsse für das adiabatische Modell und die starren Zwangsbedingungen im direkten Vergleich, wobei wieder das selbe Anfangswellenpaket wie in den vorherigen Betrachtungen verwendet wurde. Zwischen den beiden Modellen sind deutliche Unterschiede erkennbar. Allerdings fallen diese nicht so gravierend aus wie zwischen den oben gezeigten unterschiedlichen PES-Typen. Eine visuelle Analyse der Wellenpaketbewegung (hier nicht dargestellt), zeigt, dass im adiabatischen Modell ein wesentlich langsames Zerlaufen des Pakets erfolgt. Dies ist durch eine erhöhte effektive Masse bedingt und gilt insbesondere für die asymmetrische Schwingungsrichtung (senkrecht zur Winkelhalbierenden in Abb. 4.3). Wie an der Autokorrelation erkennbar ist, folgt daraus unmittelbar eine höhere Retention als mit den starren Zwangsbedingungen. Der Vergleich der Flusskurven bestätigt diese Aussage, da der Anfangspeak zum einen wesentlich kleiner ausfällt und zum anderen leicht auf der Abszisse nach rechts verschoben ist. Die längere Dynamik in der Barrierenregion kann auch an dem größeren zweiten Peak (bei  $t = 26$  fs) abgelesen werden.

#### 4.4 Kumulative Reaktionswahrscheinlichkeiten

Im letzten Abschnitt konnte bereits mit relativ einfachen Mitteln eine klare Abgrenzung im dynamischen Verhalten von Plateaureaktionen zu anderen Reaktionstypen demonstriert werden. Diese beschränkten sich auf wohldefinierte aber spezielle Anfangsbedingungen, und die Dynamik konnte nur in der Barrierenregion und somit für relativ kurze Zeiten sinnvoll verglichen werden. In diesem Abschnitt sollen die Betrachtungen auf ei-



**Abbildung 4.9:** Konturdarstellung der *Fall-1*-PES (schwarze Linien) und des absorbierenden Potentials (blaue Linien). Das Kreuz oben Rechts deutet das gedrehte Koordinatensystem an. Die grünen Linien zeigen eine Eigenfunktion des Flussoperators (ein TSWP). Wie zu erkennen ist, ist das TSWP stark auf der Trennfläche der Reaktion lokalisiert.

ne vollständige Reaktion verallgemeinert werden. Dazu wird die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit  $N(E)$  für die Modellflächen gemäß des in Abschnitt 2.6 beschriebenen TSWP-Formalismus berechnet.

#### 4.4.1 Numerische Details und Parameter

Zur Berechnung der CRP muss zunächst die Matrix des Flussoperators aufgestellt werden. Die Trennfläche (bzw. -linie) zwischen Edukten und Produkten ist für die beiden Schwingungskordinaten  $(q_1, q_2)$  identisch zur Winkelhalbierenden in Abbildung 4.9. Um die numerisch wesentlich einfacher zu handhabende Gleichung (2.184) zur Berechnung der Matrixelemente anwenden zu können, ist es notwendig, „neue“ Koordinaten  $q'_i$  einzuführen, indem das ursprüngliche Koordinatensystem gemäß

$$\begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 - q_1^0 \\ q_2 - q_2^0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

um den Winkel  $\theta = 45^\circ$  gedreht und um einen geeigneten Wert  $\mathbf{q}^0$  verschoben wird. Damit ist die neue Reaktionskoordinate  $q'_2$  senkrecht zu  $q'_1$  und die Trennfläche  $s(\mathbf{q}') = 0$

ist durch  $\bar{q}'_2 \equiv \Delta q'_2/2$  definiert, wobei  $\Delta q'_2 = \Delta q'_1 = 1.8 \text{ \AA}$  die Breite des verwendeten Gitters ist.

Als 1D-Basisfunktionen der  $q'_2$ -Koordinate werden Sinusfunktionen, hier  $\xi_j$  genannt, verwendet. Für die  $q'_1$ -Koordinate sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators an der Stelle  $\bar{q}'_2$  die geeignetsten Basisfunktionen ( $\hat{H}_{1D}(q'_1) = \hat{H}(q'_1, \bar{q}'_2)$ ). Die Eigenfunktionen des 1D-Hamiltonoperators seien mit  $\chi_i$  bezeichnet\*. Die Flussoperatormatrix wird in der Produktbasis  $\{\phi_{ij}(\mathbf{q}') \equiv \chi_i(q'_1) \otimes \xi_j(q'_2) | i \in \mathbb{N}_{\leq 20}, j \in \mathbb{N}_{\leq 75}\}$  aufgestellt und anschließend diagonalisiert, woraus sich die zu propagierenden TSWPs ergeben (siehe Abb. 4.4.1). Da aber, um Pechukas [140] zu zitieren, „der Flussoperator unglücklicherweise ein singulärer Operator ist“, divergieren seine Eigenwerte bei Erhöhung der Anzahl der Basisfunktionen gegen Unendlich und können nicht für Konvergenztests genutzt werden; die Konvergenz der Resultate muss daher am finalen  $N(E)$  Ergebnis überprüft werden.

Die TSWPs können entweder im ursprünglichen oder im gedrehten Koordinatensystem propagiert werden, wobei hier die letztere Alternative gewählt wird. Für die Zeitpropagation werden die Symplektischen Integratoren (Ordnung  $m = 8$ ) verwendet. Der Zeitschritt beträgt 0.05 fs und die Gesamtpropagationszeit ist für jeden der Fälle 100 fs. Das verwendete CAP wurde so eingestellt, dass es sanft bei einem Abstand  $q_{2,0} = \pm 0.1 \text{ \AA}$  von der Winkelhalbierenden entfernt beginnt und erst in den Asymptoten der Reaktion signifikant von Null verschieden ist (siehe Abb. 4.9).

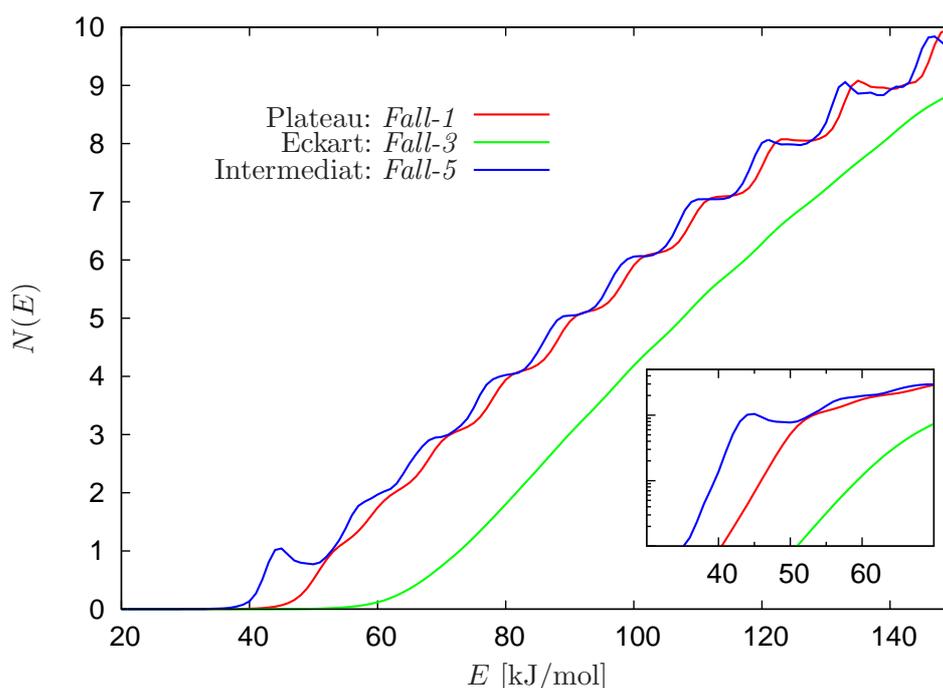
#### 4.4.2 Numerische Resultate

Die CRPs der drei charakteristischsten Modellflächen werden in diesem Abschnitt verglichen. Der zweite Eckartfall wird nicht behandelt, da bereits im letzten Abschnitt ersichtlich wurde, dass keine qualitativen Unterschiede zwischen den beiden Eckartbarrieren zu erwarten sind. Bei dem breiteren Plateau würde das hier verwendete CAP, welches für die anderen Fälle die adäquate Wahl ist, sehr stark mit der Barrierenregion interferieren und diese in unphysikalischer Weise verändern. Ein Vergleich ist daher nicht sinnvoll und es wird davon Abstand genommen, diesen Fall zu präsentieren.

Abbildung 4.10 zeigt die  $N(E)$ -Resultate gegen die Gesamtenergie  $E$  relativ zum Potentialminimum. Als erstes fällt ins Auge, dass die Kurve im Eckartfall sehr weit auf der Energieachse verschoben ist. Dies ist durch die um ca. 30 kJ/mol höhere Barriere (siehe Abb.4.2) bedingt, was dazu führt, dass die Reaktion erst „später“, d.h. bei einer entsprechend höheren Energie, einsetzt. Eine Verschiebung um diesen Betrag zu niedrigeren Energien bringt die Kurve über die anderen beiden. Die Unterschiede sind dann zum einen, dass die Reaktion früher beginnt, und zum anderen leichte systematische Abweichungen bei höheren Energien. Ein früheres Einsetzen der Reaktion ist durch

---

\*Es wäre möglich, auch in der  $q'_1$ -Koordinate Sinusfunktionen als Basis zu benutzen. Allerdings wären dann wesentlich mehr Basisfunktionen erforderlich, um die Konvergenz der Ergebnisse zu erreichen.

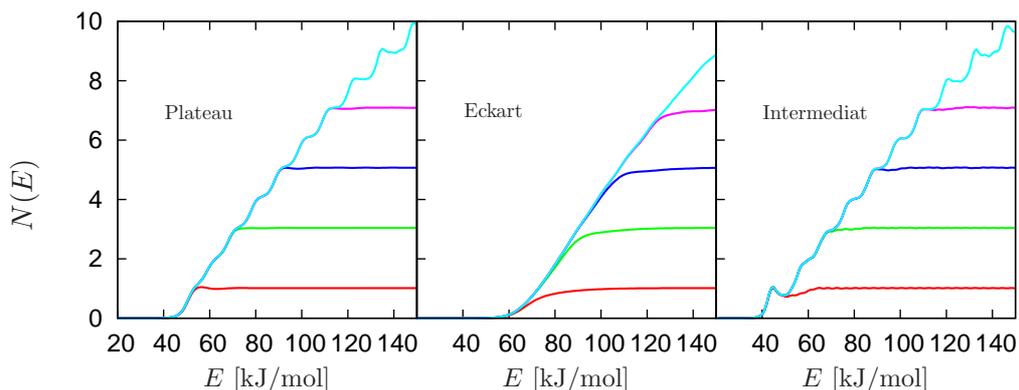


**Abbildung 4.10:** Kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit  $N(E)$  als Funktion der Gesamtenergie  $E$  relativ zum Potentialminimum für drei der charakteristischsten PES-Modelle. Die innere Abbildung zeigt die selben Daten in logarithmischer Skalierung der Ordinate, um das Einsetzen der Reaktion deutlicher zu machen.

Tunneleffekte durch die Eckartbarriere begründet, welche im Eckartfall signifikant größer sind als in den anderen Fällen. Dies liegt daran, dass die Gesamtbarrierenbreite bei einer gegebenen Energie wesentlich geringer ist. Die Abweichung bei höheren Energien ergibt sich durch die größere Zustandsdichte der Eckart-PES im Vergleich zu den anderen.

Als weiterer wesentlicher Unterschied ist zu nennen, dass die Eckartkurve einen sehr glatten Verlauf aufweist, wohingegen in den beiden anderen Fällen eine treppenstufenartige Form zu erkennen ist. Darüber hinaus zeigt die Kurve des Intermediats einen Peak bei 42 kJ/mol. Diese Eigenschaften können verstanden werden, indem die einzelnen Beiträge zur Gesamt-CRP separat analysiert werden.

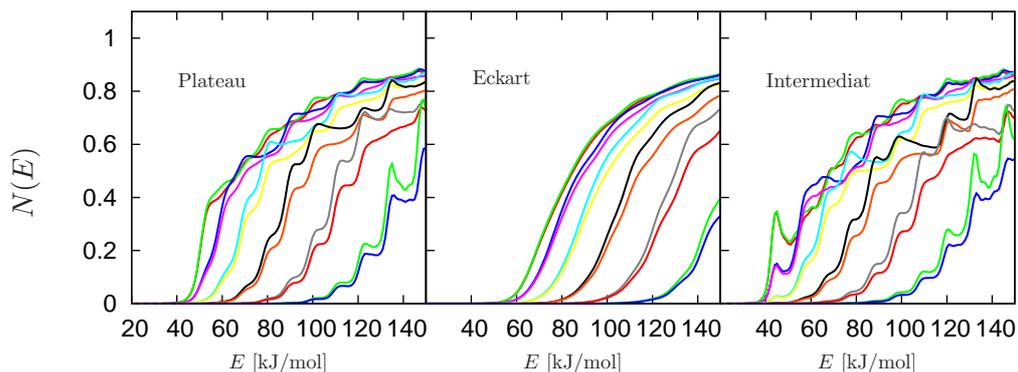
Abbildung 4.11 zeigt, wie viele TSWPs propagiert werden müssen, um die Konvergenz der CRP in einem gegebenen Energieintervall zu erreichen. Die türkisen Kurven sind identisch zu den in Abbildung 4.10 gezeigten, welche mit 20 TSWPs berechnet wurden, um die Konvergenz bis zu einer Energie von 150 kJ/mol zu garantieren. Die übrigen Kurven zeigen die CRP, falls eine geringere Anzahl (hier 1, 3, 5 bzw. 7) TSWPs verwendet wird. Mit wachsender Energie erreicht jeder der Kurven irgendwann einen Maximalwert, identisch zur Anzahl der TSWPs bzw. zur Anzahl der Basisfunktionen in der Reaktionskoordinate, und ist von dort an konstant. Dies ist das erwartete und in der Literatur wohlbekanntes Verhalten. So gilt im eindimensionalen Fall z.B. generell  $N(E) \leq 1$ . Im klassischen Bild ist der Verlauf einer (1D)  $N(E)$ -Kurve durch eine Stu-



**Abbildung 4.11:** Konvergenz der kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit  $N(E)$  bezüglich der Anzahl von propagierten TSWPs:  $N(E)$  wurde mit 1, 3, 5 und 7 Basisfunktionen in der Koordinate  $q'_1$  (senkrecht zu Reaktionskoordinate) berechnet. Die türkisen Kurven zeigen die Resultate mit insgesamt 20 TSWPs. Wie zu erkennen ist, sind bereits sieben TSWPs für die Konvergenz bis zu einer Maximalenergie von 100 kJ/mol ausreichend.

fenfunktion gegeben, die für Energien kleiner als die Barrierenhöhe,  $\epsilon_B$ , Null ist und für  $E > \epsilon_B$  den Wert Eins annimmt. Quantenmechanisch betrachtet, zeigt die  $N(E)$ -Kurve ein sanften Anstieg, was auf Tunneleffekte durch die Barriere zurückzuführen ist. Bei Reaktionen mit mehr als einem Freiheitsgrad existieren natürlich wesentlich mehr Anfangs- und Endzustände, die mit steigender Energie irgendwann zugänglich werden. Dies ist die Begründung für den weiteren Anstieg der CRPs in Abbildung 4.11; z.B. wird bei ca. 60 kJ/mol der erste schwingungsangeregte Zustand in der  $q'_1$ -Koordinate energetisch zugänglich und die CRP steigt von Eins auf Zwei. Ein weiterer Anstieg der CRP erfolgt, sobald der nächst höhere Zustand zugänglich wird. Ob eine treppenstufenartige oder glatte Form der  $N(E)$ -Kurve auftritt, wird also durch den Abstand der Energiezustände in den Koordinaten senkrecht zu Reaktionskoordinate bestimmt. Liegen diese wie im Eckartfall sehr dicht beieinander, so überlappen die Einzelreaktionswahrscheinlichkeiten, was – verglichen mit dem Plateau oder dem Intermediat – in einer sehr viel glatteren Kurve der Gesamt-CRP resultiert.

Die Einzelreaktionswahrscheinlichkeiten  $N_k(E)$  der ersten zwölf (von insgesamt 20) propagierten TSWPs sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Wie zu erkennen ist, zeigen auch die  $N_k(E)$ -Kurven im Eckartfall einen glatten Verlauf, wohingegen in den beiden anderen Fällen sehr ausgeprägte Strukturen von Peaks und Schultern auftreten. Wie in Abschnitt 2.6 erläutert, sind die Einzelreaktionswahrscheinlichkeiten im Wesentlichen Fouriertransformierte von Kreuzkorrelationsfunktionen der Flussoperatoreigenzustände. Da das Potential für die Eckartbarriere entlang der Reaktionskoordinate sehr schnell abfällt, werden dementsprechend auch die TSWPs sehr schnell in die Asymptoten beschleunigt. Da die Flussoperatoreigenzustände stark auf der Trennfläche der Reaktion lokalisiert sind (siehe Abb. 4.4.1), entspricht dies wiederum einem schnellen und strukturlosen Abfall der Kreuzkorrelationsfunktionen. Nach Fouriertransformation in die Energiedomäne ergibt sich daraus die breite und strukturlose Verteilung der Energiekomponenten.



**Abbildung 4.12:** Beiträge  $N_k(E)$  der ersten 12 TSOWPs zur Gesamt-CRP  $N(E)$ , d.h. Auswertung von Gl. (2.186) ohne die Summe über  $k'$ . Die Summation über  $k'$  ergibt die bereits in Abb. 4.10 gezeigten Resultate.

Im Gegensatz dazu zeigen die strukturierten Einzelreaktionswahrscheinlichkeiten sowohl für das Plateau als für das Intermediat, dass signifikante Teile der TSOWPs in der Barrierenregion verbleiben.

Im klassischen Bild und im Rahmen der Theorie des Übergangszustands können die obigen Schlussfolgerungen auch wie folgt umformuliert werden: Ein Eckartpotential hat einen wohldefinierten Übergangszustand mit einer nicht-verschwindenden „imaginären“ Frequenz entlang der Reaktionskoordinate. Dies induziert Kräfte weg vom Sattelpunkt und verringert die Wahrscheinlichkeit, dass Trajektorien mehrfach die Trennfläche der Reaktion überqueren. Im idealisierten Fall, d.h. wenn *keine* Trajektorie mehr als einmal die Trennfläche passiert, würde dies zu einer TST-artigen Dynamik bzw. zu monoton steigenden  $N_k(E)$ -Kurven führen [141]. Für ein (ideales) Plateau hingegen wird die imaginäre Frequenz Null, und die Trajektorien haben mehr Zeit für „Exkursionen“ in den restlichen Freiheitsgraden. Folglich steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein „recrossing“ durch die Trennfläche erfolgt. In der Tat ist gerade das „recrossing“ der Grund für das nicht-monotone Verhalten der Einzelreaktionswahrscheinlichkeiten in Abb. 4.12.

Des Weiteren kann festgehalten werden, dass sich sowohl die Einzelbeiträge  $N_k(E)$  als auch die Gesamt-CRP  $N(E)$  für das Plateau und Intermediat sehr ähnlich sehen. Letztendlich liegt dies an den fast identischen PES-Formen beider Fälle, die sich nur durch einen flachen Potentialtopf unterscheiden. Das Vorhandensein dieser Mulde im Potential manifestiert sich sowohl in den niederenergetischen  $N_k(E)$ -Kurven als auch in der  $N(E)$ -Kurve als deutlicher Peak bei ca. 42 kJ/mol. Eine Analyse der 2D-Eigenfunktionen und der entsprechenden Eigenwerte zeigt, dass genau ein gebundener Zustand mit einer Energie von 42.5 kJ/mol in dem Potentialtopf existiert. Das Tunneln durch die zwei niedrigen Barrieren in die Asymptoten führt zu einer Aktivierung dieser Resonanz für Energien nahe des Eigenwerts. Bei höheren Energien wird dieser resonante Pfad wieder weniger zugänglich und die Reaktionswahrscheinlichkeit nimmt dementsprechend ab.

## 4.5 Zusammenfassung

Mit den obigen Untersuchungen konnten die klassisch-dynamischen Rechnungen von Schweiger *et al.* [132] zur DPT-Reaktion im Pyrazol-Guanidinsystem auf die quantendynamische Ebene erweitert werden. Dazu wurde zunächst eine sehr flexible 2D-Modellpotentialenergiefläche auf der Basis von *ab-initio*-Daten konstruiert, die es ermöglicht, neben plateauartigen Energieprofilen auch andere Standardreaktionstypen wie die einer Eckartbarriere oder einer Reaktion mit einer metastabilen Zwischenstufe zu behandeln.

Es konnte anhand relativ einfacher Größen wie der Autokorrelationsfunktion gezeigt werden, dass sich die Dynamik von Plateaureaktionen insbesondere in der Barrierenregion signifikant von der mit den üblicherweise angenommenen Reaktionsprofilen unterscheidet. Die Analyse einer vollständigen Reaktion anhand der kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit machte deutlich, dass sich Plateaureaktionen zwar auch hier klar von Reaktionen mit Eckartprofil abheben, aber sehr viele Eigenschaften von mehrstufigen Reaktionen aufweisen. Abgesehen von dem Fehlen resonanzartiger Merkmale ist eine deutliche Abgrenzung zwischen diesen beiden Reaktionstypen nicht möglich.

Abschließend ist zu konstatieren, dass die Untersuchungen in diesem Kapitel aufgrund der Größe des Systems mit 48 internen Freiheitsgraden natürlich nur erste Schritte auf dem Weg zu einer rigorosen und vollständigen dynamischen Behandlung sein können. Erste Effekte für das Einbeziehen von mehr Freiheitsgraden konnten anhand des adiabatischen Modells für die beiden Winkelkoordinaten der transferierten Protonen aufgezeigt werden. Ungeachtet dessen ist aus den früheren Studien bekannt, dass auch die Bewegung der schweren Atome wahrscheinlich nicht vernachlässigbar ist.

---

---

# KAPITEL 5

---

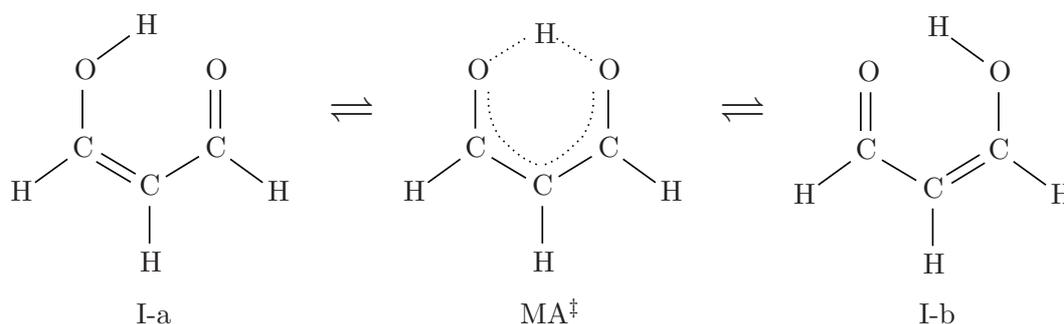
## Tunnelaufspaltung in Malonaldehyd

„Never calculate without first knowing the answer.“

— John A. Wheeler

In diesem Kapitel wird der intramolekulare Protonentransfer im Malonaldehyd (MA) untersucht. Mit neun Atomen ist MA ( $C_3O_2H_4$ ) eines der einfachsten Ringsysteme, in denen ein solcher Prozess auftritt. Diese Tatsache macht das System sowohl für theoretische als auch für experimentelle Untersuchungen sehr interessant.

In der Gasphase existiert das MA-Molekül in zwei äquivalenten,  $C_s$ -symmetrischen Konfigurationen, welche als I-a und I-b bezeichnet seien und in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt sind.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der stationären Geometrien von Malonaldehyd.

Der Protonentransfer zwischen diesen beiden Isomeren findet über einen Übergangszustand ( $MA^\ddagger$ ) mit  $C_{2v}$ -Symmetrie statt. Aufgrund der zwei äquivalenten Konfigurationen der O-H-O-Wasserstoffbrückenbindung kann das Potential durch ein bzgl.  $MA^\ddagger$  symmetrisches Doppelpotentialmodelliert werden. Für eine solche Potentialform

spaltet sich der Grundzustand in ein Dublett zweier Zustände  $\{|-\rangle, |+\rangle\}$  mit leicht unterschiedlicher Energie  $\Delta E = E_+ - E_-$  auf. Diese Energiedifferenz wird als Tunnelaufspaltung (*tunneling splitting*, TS) bezeichnet. Die Zustände der Isomere I-a und I-b (hier  $|L\rangle$  und  $|R\rangle$  genannt) ergeben sich aus der Linearkombination der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustände  $\{|-\rangle, |+\rangle\}$ , d.h.

$$|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle + |+\rangle), \quad |R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle - |+\rangle). \quad (5.1)$$

Da  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  Eigenzustände des Hamiltonoperators sind, kann die (zeitabhängige) Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $|R\rangle$  vorzufinden, wenn sich das System ursprünglich im Zustand  $|L\rangle$  befindet, als

$$|\langle R|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|L\rangle|^2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\Delta E}{\hbar} t\right) \implies T_{\rightleftharpoons} = \frac{2\pi\hbar}{\Delta E} \quad (5.2)$$

geschrieben werden. In (5.2) bezeichnet  $T_{\rightleftharpoons}$  die Zeit, die das System braucht, um zwischen den beiden Zuständen  $|L\rangle$  und  $|R\rangle$  hin und her zu oszillieren.

Von experimenteller Seite wurde das MA-System ausführlich untersucht [142–144]. Dabei zeigten Messungen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie eine sehr schnelle Tunnelperiode  $T_{\rightleftharpoons}$ , was auf eine geringe Barrierenhöhe der PES zwischen den beiden Isomeren hindeutet. Die entsprechende Tunnelaufspaltung konnte mit verschwindend geringem Fehler zu  $21.58 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden [142]. Die Messungen schlossen auch den Fall ein, dass das transferierte H-Atom durch Deuterium substituiert wurde. Für dieses Isotop ergab sich ein Wert von  $2.91 \text{ cm}^{-1}$  für die TS. Fortan sei die Tunnelaufspaltung von MA mit  $\Delta E_{\text{H}}$  und die des deuterierten Moleküls mit  $\Delta E_{\text{D}}$  bezeichnet.

Den experimentellen Resultaten folgte eine Vielzahl an theoretischen Studien, von denen hier nur kleine Auswahl erwähnt werden soll.\* Die ersten Untersuchungen gehen auf Fluder und de la Vega zurück [145, 146], welche mit einem eindimensionalen Modell eine Tunnelaufspaltung von lediglich  $\Delta E_{\text{H}} = 0.75 \text{ cm}^{-1}$  errechneten und somit mehr als eine Größenordnung unter dem experimentell bestimmten Wert liegen. Spätere semiklassische Rechnungen von Smedarchian *et al.* [147] unter Verwendung des Instanton-Modells resultierten in Tunnelaufspaltungen von  $\Delta E_{\text{H}} = 19.7 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_{\text{D}} = 2.6 \text{ cm}^{-1}$  und stehen damit in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Von Tautermann und Mitarbeitern wird dieses gute Ergebnis allerdings auf die Fehlerkompensation des approximativen Ansatzes und einer falschen Barrierenhöhe zurückgeführt [148]. Manthe und Mitarbeiter veröffentlichten 2007 eine 21D-Studie [149]. Darin wurde eine Quanten-Monte-Carlo-Methode und die PES von Yagi *et al.* [127] eingesetzt. Die Tunnelaufspaltungen ergaben sich zu  $\Delta E_{\text{H}} = 25.7 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_{\text{D}} = 3.2 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zum Experiment ist dies nur eine geringfügige Überschätzung der TS, welche von den Autoren einer etwas zu niedrigen Energiebarriere der Yagi-PES zugeschrieben wurde.

\*Die restlichen Studien sind in den Literaturangaben der genannten Veröffentlichungen zu finden.

## 5.1 Reaktionsweg und Wahl der Koordinaten

Bereits Carrington und Miller haben gezeigt [150, 151], dass der Protonentransfer im MA-System *nicht* nur durch eine Reaktionskoordinate beschrieben werden kann. In den genannten Studien wurde festgestellt, dass sich auf dem Weg der minimalen Energie mehrere Freiheitsgrade des transferierten H-Atoms signifikant ändern. Andere Autoren zeigten [152], dass auch die Bewegungen der schwereren Atome Einfluss auf die Reaktion haben.

Trotzdem sollen in diesem Abschnitt zunächst eindimensionale Untersuchungen durchgeführt werden, um unterschiedliche Möglichkeiten der Wahl des Koordinatensystems zu vergleichen. Außerdem erlaubt der eindimensionale Fall – mit relativ geringem numerischen Aufwand – erste Eindrücke über die Auswirkung verschiedener quantenchemischer Methoden und Basissätze auf die Barrierenhöhe der PES zu gewinnen.

### 5.1.1 KS-I: Jacobiartige Koordinaten

Der Aufbau von MA legt nahe, für den Protonentransfer zwischen den Sauerstoffatomen ein Koordinatensystem (KS) ähnlich zu Jacobikoordinaten zu wählen. Die Wahl dieses KS wurde bereits von Desouter-Lecomte und Mitarbeitern [153] vorgeschlagen, um den Austausch eines leichten Atoms zwischen zwei schweren Spezies zu beschreiben.

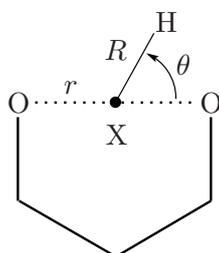


Abbildung 5.2: KS-I

In Abbildung 5.2 ist das verwendete Koordinatensystem (KS-I) gezeigt. Der Ursprung des KS wird durch ein Dummyatom X festgelegt, und der Isomerisierungswinkel  $\theta = \angle(\text{OXH})$  beschreibt den Protonentransfer. Weitere wichtige Koordinaten sind der Abstand  $R$  vom Dummy- zum H-Atom sowie der OO-Abstand  $r$ . Das verbleibende Skelett ist nahezu entkoppelt von den genannten Atomen. Die einzige Verbindung ist durch den Abstand (nicht eingezeichnet) des X-Atoms zum „tiefsten“ C-Atom gegeben. Die Koordinaten der restlichen C- und H-Atome werden in der Z-Matrix bezüglich dieses C-Atoms definiert.

Für das KS-I wurden quantenchemische Rechnungen mit unterschiedlichen *ab-initio*-Methoden und Basissätzen durchgeführt, wobei es an dieser Stelle sinnvoll ist, zwei Konventionen bzgl. der Notation einzuführen, die für das gesamte Kapitel Bestand haben:

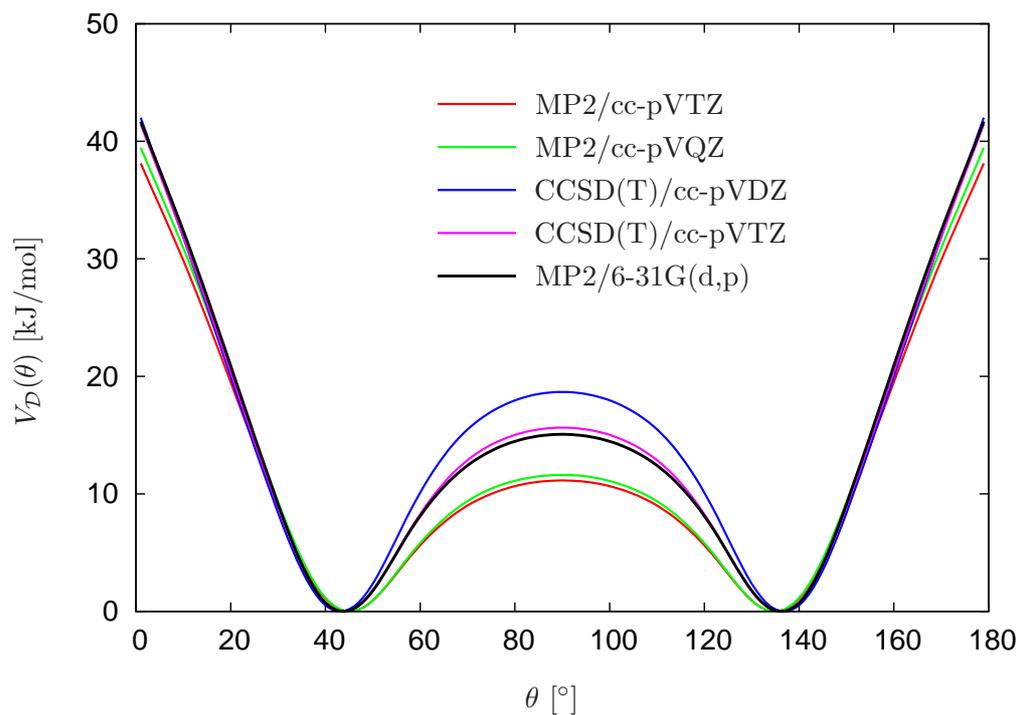
1. Da die Coupled-Cluster-Methode sehr rechenzeitintensiv ist, werden bei Verwendung dieser Methode die optimierten Geometrien der MP2-Methode mit einem [aug]-cc-pVDZ-Basissatz verwendet. Dies ist in der Literatur eine übliche Vorgehensweise, da Geometrien sehr viel weniger methodenabhängig sind als Energien.
2. Falls eine Dunningbasis angegeben ist, werden zusätzliche diffuse Funktionen am H- und den beiden O-Atomen der Wasserstoffbrückenbindung verwendet. Um die Notation nicht unnötig zu verkomplizieren, wird dies nicht (mehr) explizit notiert.

Die Ergebnisse der relaxierten 1D-Potentialflächenscans sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Wie erwartet zeigt das Potential in allen Fällen eine symmetrische Doppelminimumform. Die Barrierenhöhe  $\epsilon_B$  variiert allerdings stark je nach verwendeter Methode und Basis: Der kleinste Wert ergibt sich mit  $\epsilon_B = 11.6$  kJ/mol für die Rechnung auf MP2/cc-pVTZ Niveau und der größte wird mit  $\epsilon_B = 18.6$  kJ/mol von der CCSD(T)-Methode mit einer cc-pVDZ-Basis produziert. Ein interessanter Punkt, der für spätere Betrachtungen nützlich sein wird, ist, dass die „günstige“ MP2/6-31G(d,p)-PES fast identisch zu der qualitativ sehr hochwertigen CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung ist. Die Barrieren unterscheiden sich lediglich um 0.5 kJ/mol, wobei die MP2-Methoden den niedrigeren Wert liefert. Ebenso liegen die Minima beider Methoden identisch bei  $43.8^\circ$  bzw.  $136.2^\circ$ .

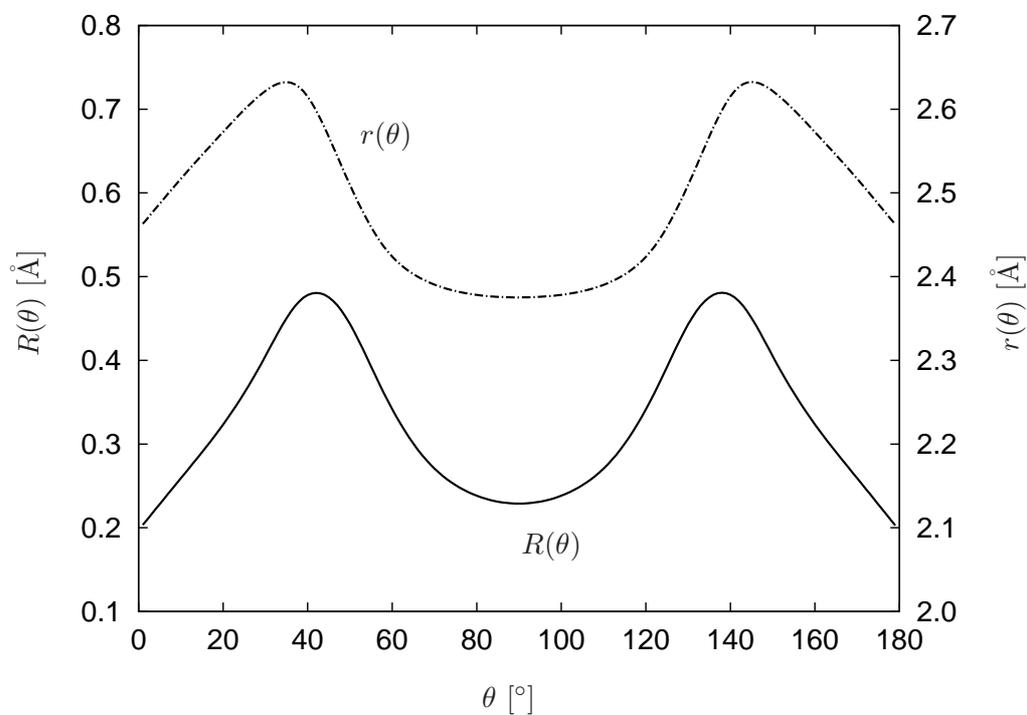
**Tabelle 5.1:** Tunnelaufspaltungen in  $\text{cm}^{-1}$  für die starren Zwangsbedingungen.

$Q$	Methode	Basis	$\Delta E_H$	$\Delta E_D$
$\cos(\theta)$	MP2	cc-pVQZ	111.8	24.2
$\cos(\theta)$	CCSD(T)	cc-pVDZ	42.6	4.9
$\cos(\theta)$	CCSD(T)	cc-pVTZ	65.2	9.7
$\cos(\theta)$	MP2	6-31G(d,p)	71.3	11.1
Experiment:			21.6	2.9

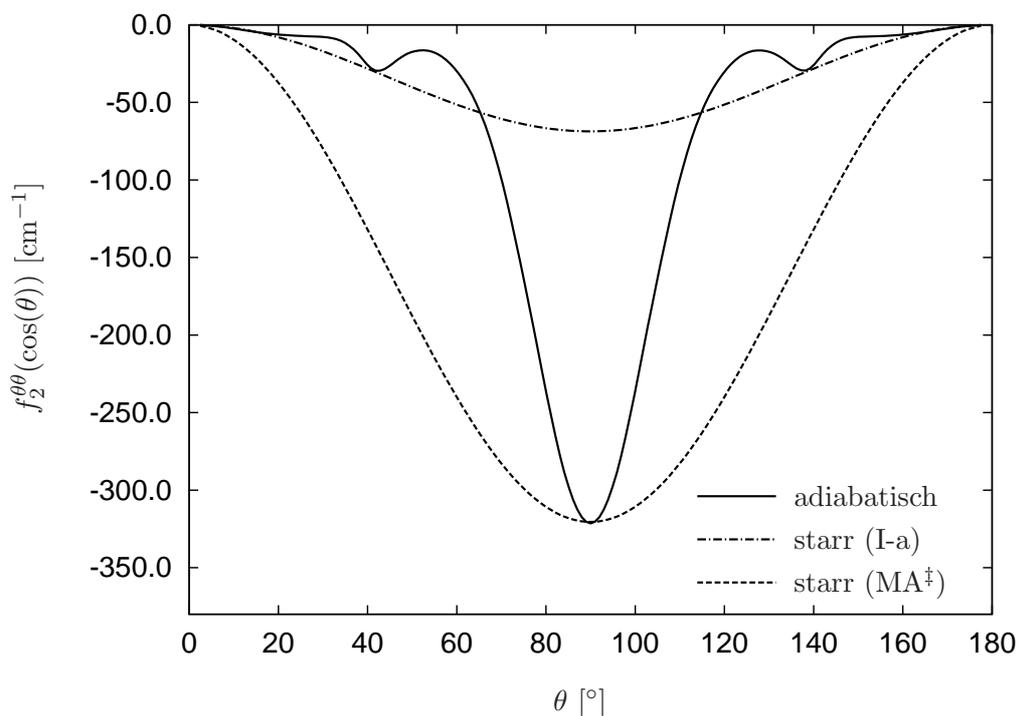
Die Tunnelaufspaltung wird aus der Diagonalisierung der Hamiltonmatrix berechnet. Dabei werden zunächst die starren Zwangsbedingungen im  $\hat{T}$ -Operator verwendet, wobei die inaktiven Koordinaten an der Minimumsgeometrie (I-a) eingefroren sind. Die Hamiltonmatrix wird mit 50 Legendre-Polynomen  $P_l(\cos(\theta))$  und einer Anzahl von 100 Quadraturpunkten berechnet. In Tabelle 5.1 sind die Tunnelaufspaltungen für MA und die deuterierte Spezies angegeben. Wie abzulesen ist, liegen alle Werte der TS deutlich über dem experimentell gefundenen Resultat. In diesem 1D-Fall verwundert es nicht weiter, dass die TS quasi umgekehrt proportional zur Barrierenhöhe ist, da sie das charakteristischste Merkmal der PES ist. Dementsprechend liefert die CCSD(T)/cc-pVDZ-PES mit der höchsten Barriere die beste „Übereinstimmung“ mit dem Experiment. Die Coupled-Cluster-Methode erfordert allerdings eine relativ große Anzahl an Basisfunktionen, um korrekte Ergebnisse zu liefern. Wird die größere cc-pVTZ-Basis verwendet,



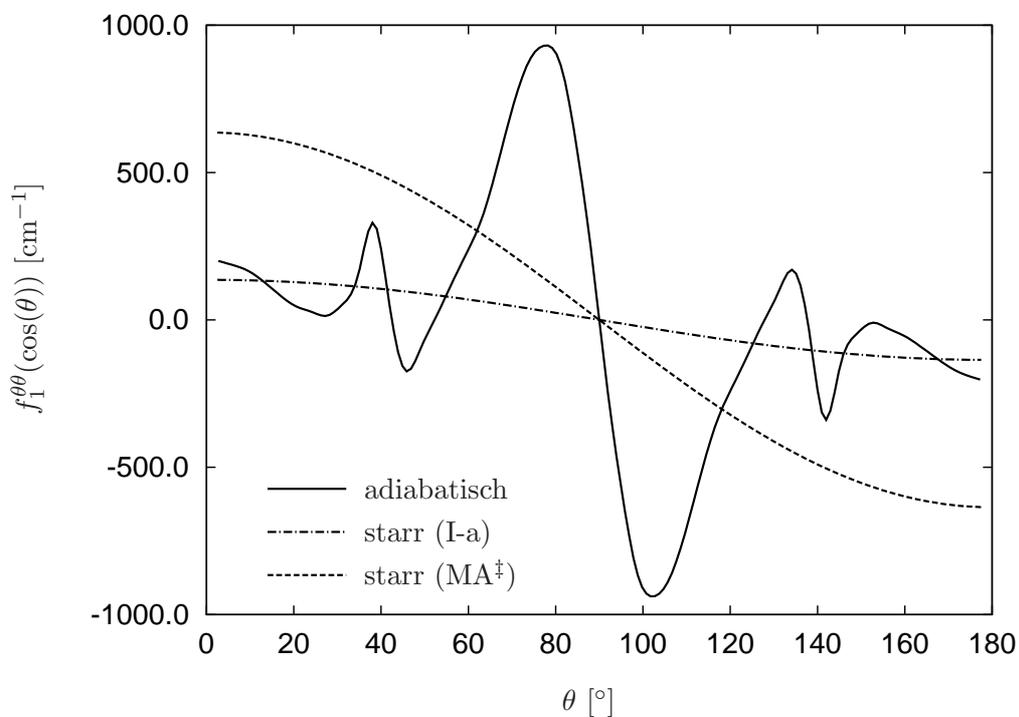
**Abbildung 5.3:** Relaxierte Potentiale für das KS-I mit verschiedenen quantenchemischen Methoden und Basissätzen.



**Abbildung 5.4:** Inaktive Koordinaten  $R$  (durchgezogene Linie, linke Skala) und  $r$  (gestrichelt-gestrichelte Linie, rechte Skala) als Funktion des Isomerisierungswinkels  $\theta$ .



**Abbildung 5.5:** Kinetische Funktionen  $f_2^{\theta\theta}$  des adiabatischen Modells (durchgezogene Linie) und für die starren Zwangsbedingungen mit den inaktiven Koordinaten eingefroren an der I-a-Geometrie (gestrichelt-gepunktete Linie) bzw. an der MA<sup>‡</sup>-Geometrie (gestrichelte Linie).



**Abbildung 5.6:** Analoge Darstellung zu Abb. 5.5 für die kinetischen Funktionen  $f_1^{\theta\theta}$ .

zeigt sich eine deutliche Änderung im Ergebnis und die Barrierenhöhe sinkt von 18.6 auf 15.6 kJ/mol. Dies ist im Rahmen der verwendeten Methoden als bestes Ergebnis anzusehen.<sup>†</sup> Die daraus resultierenden Tunnelaufspaltungen von  $\Delta E_{\text{H}} = 65.2 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_{\text{D}} = 9.7 \text{ cm}^{-1}$  stehen allerdings in schlechter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die starren Zwangsbedingungen liefern keine guten Ergebnisse, da sich während der Reaktion sowohl der HX- ( $R$ ) als auch der OO-Abstand ( $r$ ) stark ändert. Dies ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die restlichen Koordinaten bleiben dagegen relativ konstant. Um die beiden wichtigen Koordinaten  $R$  und  $r$  in die Berechnungen einzubeziehen, kann versucht werden, das adiabatische Modell anzuwenden. Es zeigt sich allerdings, dass die Änderung der Koordinaten so stark ist, dass dieses Modell versagt und unphysikalische Ergebnisse produziert. In Abbildung 5.5 und 5.6 sind die kinetischen Funktionen  $f_2$  und  $f_1$  für den Fall gezeigt, dass die  $R$ -Koordinate adiabatisch behandelt wird (durchgezogene Linien). Zusätzlich sind die kinetischen Funktionen der starren Zwangsbedingungen für die Fälle gezeigt, dass die inaktiven Koordinaten an der Minimumsgeometrie (gestricheltgepunktete Linien) bzw. an der Geometrie des Übergangszustands (gestrichelte Linien) eingefroren werden.

Der Grund, weshalb das adiabatische Modell versagt, ist, dass sich in den Umgebungen der stationären Punkte der PES ( $\theta = 43.8^\circ, 90^\circ, 136.2^\circ$ ) die kinetischen Funktionen sehr stark ändern bzw. oszillieren; aus numerischer Sichtweise sind diese Änderungen schon fast als „unstetig“ zu bezeichnen. An den stationären Punkten selbst sind die Funktionswerte  $f_2$  des adiabatischen Modells identisch zu denen der starren Zwangsbedingungen. Dies liegt daran, dass an diesen Punkten die Ableitung  $\partial R(\theta)/\partial \theta$  verschwindet<sup>‡</sup>.

Es sei erwähnt, dass in diesem Koordinatensystem auch die starren Zwangsbedingungen unphysikalische Resultate produzieren, wenn die inaktiven Koordinaten an der Geometrie des Übergangszustands eingefroren werden. Die TS ergibt sich in diesem Fall zu mehreren hundert Wellenzahlen, was an den unrealistisch großen Werten der kinetischen Funktionen liegt (siehe Abb. 5.5 und 5.6). Diese Werte übersetzen sich in eine sehr geringe effektive Masse des H-Atoms von ca. 0.33 u.

### 5.1.2 KS-II: Kartesische Koordinaten

Als zweite Möglichkeit den Protonentransfer zu beschreiben, wird das in Abbildung 5.7 gezeigte Koordinatensystem (KS-II) verwendet. Es ist im „Unterbau“ identisch zum KS-I. Allerdings wird das transferierte H-Atom durch kartesische Koordinaten ( $x, y, z$ ) beschrieben, wobei  $z$  der Reaktionskoordinate entspricht. Der Ursprung des KS wird durch das Dummyatom X festgelegt. Da der OO-Abstand ( $r$ ) im KS-I als wichtige Koordinate identifiziert wurde, ist auch er in der Z-Matrix des KS-II definiert.

<sup>†</sup>Eine Überprüfung, ob damit die Ergebnisse bzgl. der Anzahl der Basisfunktionen konvergieren sind, war leider nicht möglich, da mit einer cc-pVQZ-Basis die Grenze der verfügbaren numerischen Ressourcen überschritten wurde.

<sup>‡</sup>Siehe die Gln. (21) und (22) im Artikel zu HCN im adiabatischen Modell von Gatti *et al.* [57].

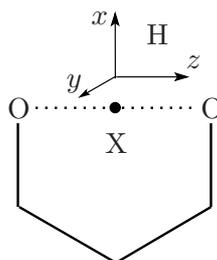


Abbildung 5.7: KS-II

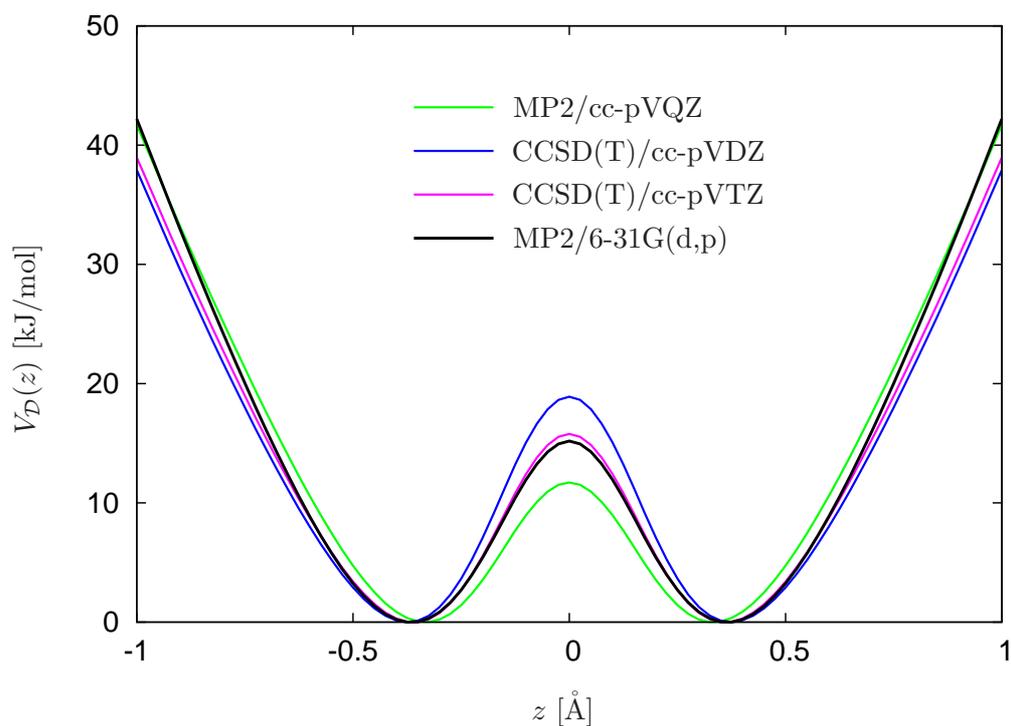
Abbildung 5.8 zeigt die für dieses KS berechneten Potentialflächen. Die Barrierenhöhen sind identisch zu denen des KS-I. Ebenso stimmt die PES auf MP2/6-31G(d,p) Niveau wieder sehr gut mit der CCSD(T)/cc-pVTZ-PES überein. Die Barrierenhöhen unterscheiden sich um 0.5 kJ/mol und die Minima liegen beide bei ca.  $\pm 0.36$  Å. Im Vergleich zum KS-I sind hier allerdings deutlichere Unterschiede zu den Minima der MP2/cc-pVQZ-PES zu erkennen, welche bei ca.  $\pm 0.32$  Å zu finden sind.

Tabelle 5.2 listet die mit den starren Zwangsbedingungen berechneten Tunnelaufspaltungen auf. Viele der für das KS-I gemachten Aussagen können eins-zu-eins für das KS-II übernommen werden. Beispielsweise sind die erhaltenen Tunnelaufspaltungen nahezu proportional zur Barrierenhöhe. Es fällt allerdings ins Auge, dass sie ca.  $10\text{-}20$   $\text{cm}^{-1}$  niedriger ausfallen als die jeweils vergleichbaren im KS-I. Die qualitativ hochwertigste Rechnung (CCSD(T)/cc-pVTZ) liefert mit  $\Delta E_{\text{H}} = 50.4$   $\text{cm}^{-1}$  aber immernoch einen Wert, der ca. 19 Wellenzahlen über dem experimentellen liegt.

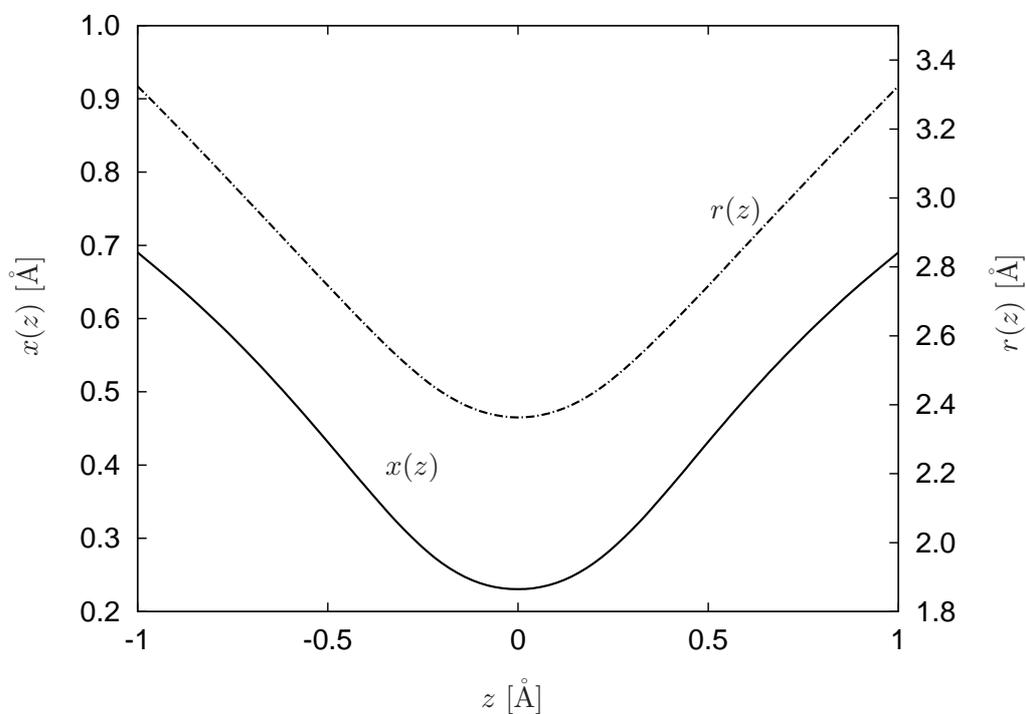
**Tabelle 5.2:** Tunnelaufspaltungen in  $\text{cm}^{-1}$  für die starren Zwangsbedingungen.

$Q$	Methode	Basis	$\Delta E_{\text{H}}$	$\Delta E_{\text{D}}$
$z$	MP2	cc-pVQZ	95.8	25.2
$z$	CCSD(T)	cc-pVDZ	32.5	5.0
$z$	CCSD(T)	cc-pVTZ	50.4	9.6
$z$	MP2	6-31G(d,p)	53.5	10.3
Experiment:			21.6	2.9

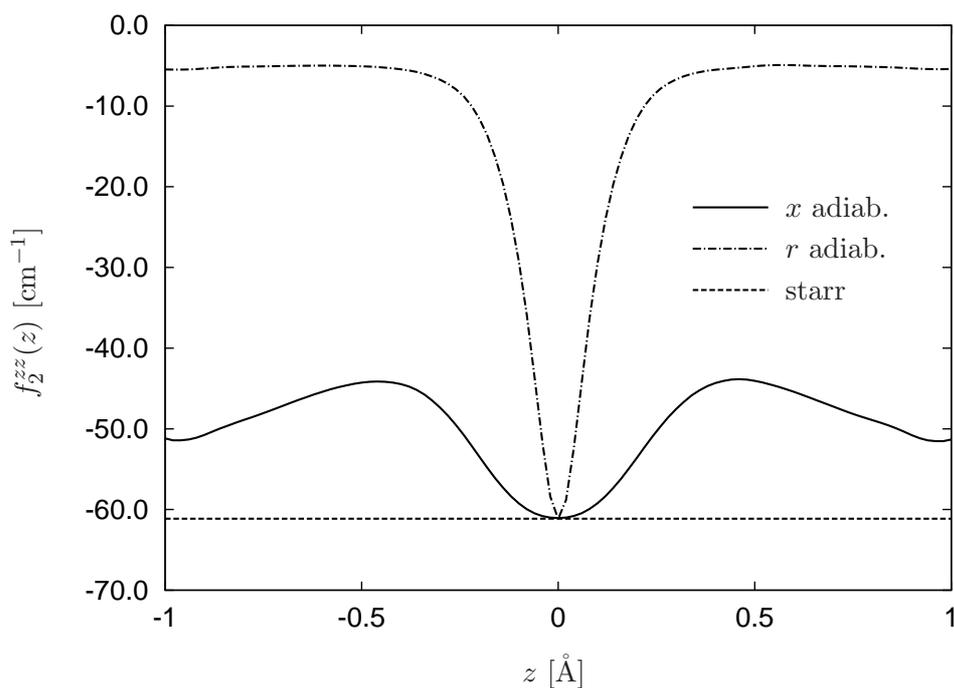
Die Begründung für diese Diskrepanz ist, dass sich auch im KS-II mehrere Freiheitsgrade während der Reaktion stark ändern. Abbildung 5.9 zeigt die Variation der Koordinaten  $x$  und  $r$  als Funktion der Reaktionskoordinate  $z$ . Der Versuch, diese Freiheitsgrade mit dem adiabatischen Modell zu behandeln, verläuft ähnlich erfolglos wie in Abschnitt 5.1.1, wobei hier nur die  $r$ -Koordinate Probleme bereitet. Die adiabatische Behandlung der  $x$ -Koordinate liefert physikalisch sinnvolle Werte für die TS von  $\Delta E_{\text{H}} = 36.6$   $\text{cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_{\text{D}} = 6.3$   $\text{cm}^{-1}$  bei Verwendung der CCSD(T)/cc-pVTZ-PES. Die Werte sind im Vergleich zu den starren Zwangsbedingungen zwar deutlich reduziert, allerdings liegen sie noch immer deutlich über dem Experiment. Dass die  $x$ -Koordinate trotz ihrer starken Änderung adiabatisch behandelt werden kann, ist vermutlich auf ihren „kartesischen



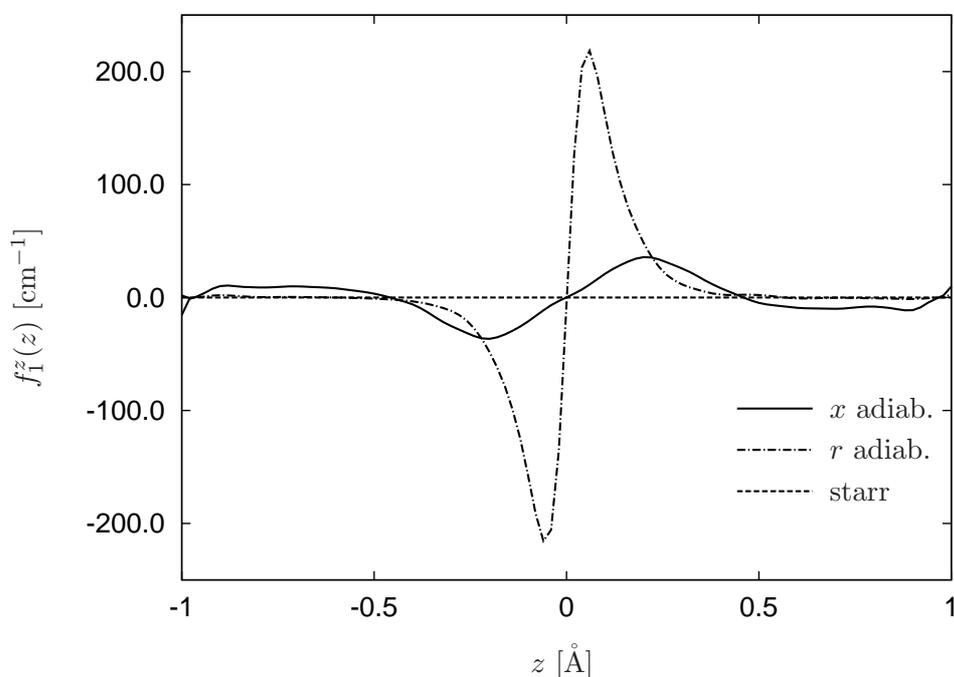
**Abbildung 5.8:** Relaxierte Potentiale für das KS-I mit verschiedenen quantenchemischen Methoden und Basissätzen.



**Abbildung 5.9:** Inaktive Koordinaten  $y$  (durchgezogene Linie, linke Skala) und  $r$  (gestrichelt-gepunktete Linie, rechte Skala) als Funktion der Reaktionskoordinate  $x$



**Abbildung 5.10:** Kinetische Funktionen  $f_2^{zz}$ : Die durchgezogene bzw. gestrichelt-gepunktete Linie zeigt den Fall, dass die  $x$ - bzw.  $r$ -Koordinate adiabatisch behandelt wird. Die gestrichelte Linie entspricht den Berechnungen mit starren Zwangsbedingungen. Hier macht es kaum einen Unterschied, ob die I-a- und MA<sup>†</sup>-Geometrie für die inaktiven Koordinaten gewählt wird.



**Abbildung 5.11:** Analoge Darstellung zu Abb. 5.10 für die kinetischen Funktionen  $f_1^{zz}$ . Die kinetischen Funktionen für die starren Zwangsbedingungen sind Null, weil die entsprechenden Funktionen  $f_2^{zz}$  quasi konstant sind.

Charakter“ zurückzuführen. Die Schwankungen der kinetischen Funktionen sind jedenfalls deutlich weniger ausgeprägt als wenn die  $r$ -Koordinate mit dem adiabatischen Modell behandelt wird. Dies ist in Abbildung 5.10 und 5.11 graphisch dargestellt. Zusätzlich sind die kinetischen Funktionen mit den starren Zwangsbedingungen gezeigt. Letztere sind in diesem Koordinatensystem quasi konstant; sie variieren zwischen  $-61.135 \text{ cm}^{-1}$  und  $-61.141 \text{ cm}^{-1}$  für  $z \in [-1, 1]$ . Da  $z$  kartesischen Ursprungs ist, konnte dieses Verhalten fast erwartet werden. Die angegebenen Wellenzahlen entsprechen einer effektiven Masse von  $0.984 \text{ u}$  und liegen damit leicht unterhalb der Masse eines Wasserstoffatoms.

## 5.2 Mehrdimensionale Betrachtungen

Der Vergleich der Koordinatensysteme KS-I und KS-II hat gezeigt, dass in beiden Fällen keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden kann, sofern nur eine aktive Koordinate verwendet wird. In Anbetracht der Untersuchungen von Carington und Miller ist dies kein sonderlich überraschendes Ergebnis. Für mehr aktive Freiheitsgrade ist man aufgrund der hohen numerischen Kosten der quantenchemischen Rechnungen allerdings gezwungen, sich für ein Koordinatensystem zu entscheiden. Da die Resultate des KS-II dichter am Experiment liegen, wird für die mehrdimensionalen Betrachtungen dieses Koordinatensystem gewählt.

### 5.2.1 Relaxationsmethode

In mehr als einer Dimension ist die Berechnung und anschließende Diagonalisierung der Hamiltonmatrix ein ineffektives Mittel zur Berechnung der Tunnelaufspaltung, da nur die beiden energetisch niedrigsten Eigenwerte benötigt werden. In diesem Abschnitt soll daher eine alternative, zeitabhängige Methode vorgestellt und verwendet werden. Sie wurde von Kosloff und Tal-Ezer entwickelt und wird als Relaxationsmethode („*relaxation method*“) bezeichnet [154].<sup>§</sup>

Bei der Relaxationsmethode wird die Zeit  $t$  in der Schrödingergleichung durch eine imaginäre Zeit  $\tau = it$  ersetzt. Damit wird die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (mit  $\hbar = 1$ ) für einen Anfangszustand  $|\Psi(0)\rangle$  zu

$$|\Psi(\tau)\rangle = e^{-\hat{H}\tau} |\Psi(0)\rangle. \quad (5.3)$$

Wird der Anfangszustand nach Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\{\psi_n\}$  entwickelt, schreibt sich Gl. (5.3) als

$$|\Psi(\tau)\rangle = e^{-\hat{H}\tau} \sum_n c_n |\psi_n\rangle = \sum_n c_n e^{-E_n\tau} |\psi_n\rangle. \quad (5.4)$$

---

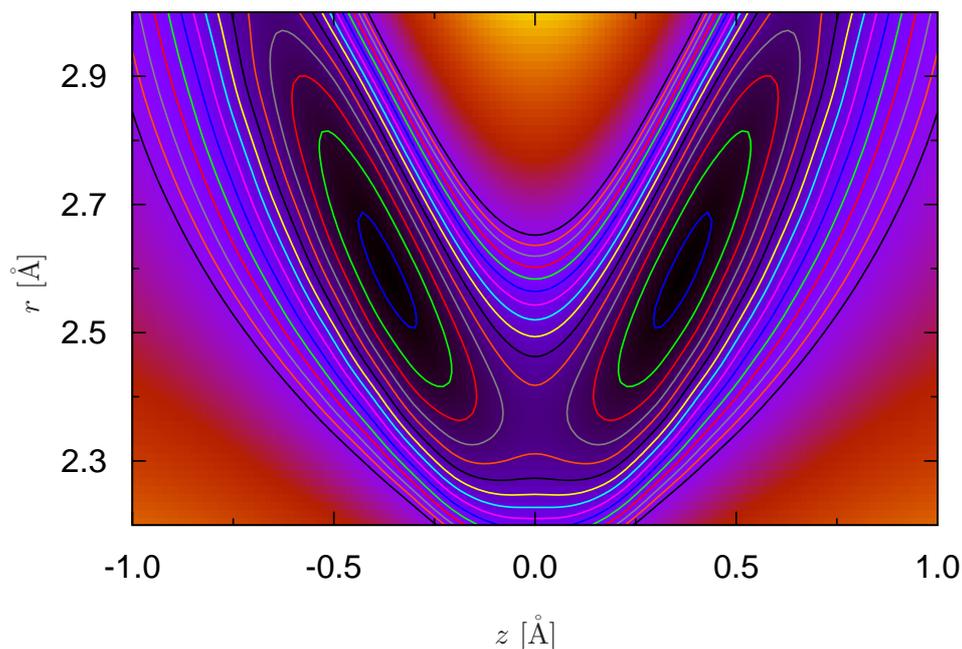
<sup>§</sup>Der Begriff Relaxationsmethode ist eigentlich allgemeiner gefasst. Beispielsweise zählt auch die Quanten-Monte-Carlo-Methode dazu.

Aus Gl. (5.4) ist ersichtlich, dass jede Eigenfunktion  $\psi_n$  mit einer Geschwindigkeit proportional zu ihrem Eigenwert  $E_n$  gegen Null geht („relaxiert“). In Konsequenz ist die Komponente der  $n$ -ten Eigenfunktion relativ zum Grundzustand nach der Zeit  $\tau$  um den Faktor  $\exp(-(E_n - E_0)\tau)$  zurückgegangen. Der Grundzustand klingt ebenfalls exponentiell ab, allerdings am langsamsten. Dem kann entgegengewirkt werden, indem die Wellenfunktion während der Propagation bei jedem Zeitschritt wieder auf Eins normiert wird. Nach einer ausreichend langen Propagationszeit bleibt so nur die Grundzustandswellenfunktion  $\psi_0$  zurück. Bei Kenntnis von  $\psi_0$  kann die nächst höherenergetische Eigenfunktion  $\psi_1$  durch eine erneute Propagation berechnet werden. Die Vorgehensweise ist analog zu der Berechnung des Grundzustands, mit der Ausnahme, dass bei jedem Zeitschritt die Komponente von  $\psi_0$  aus der Wellenfunktion  $\Psi$  herausprojiziert wird, d.h.  $|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|\Psi\rangle$ . Zur Berechnung der TS sind also insgesamt nur zwei Zeitpropagationen notwendig, was in mehreren Dimensionen gegenüber der Berechnung und Diagonalisierung einer Hamiltonmatrix sehr effizient ist. Die Effizienz wird zudem noch dadurch erhöht, dass nur vergleichsweise dünne Gitter notwendig sind, da nur niederenergetische Funktionen betrachtet werden.

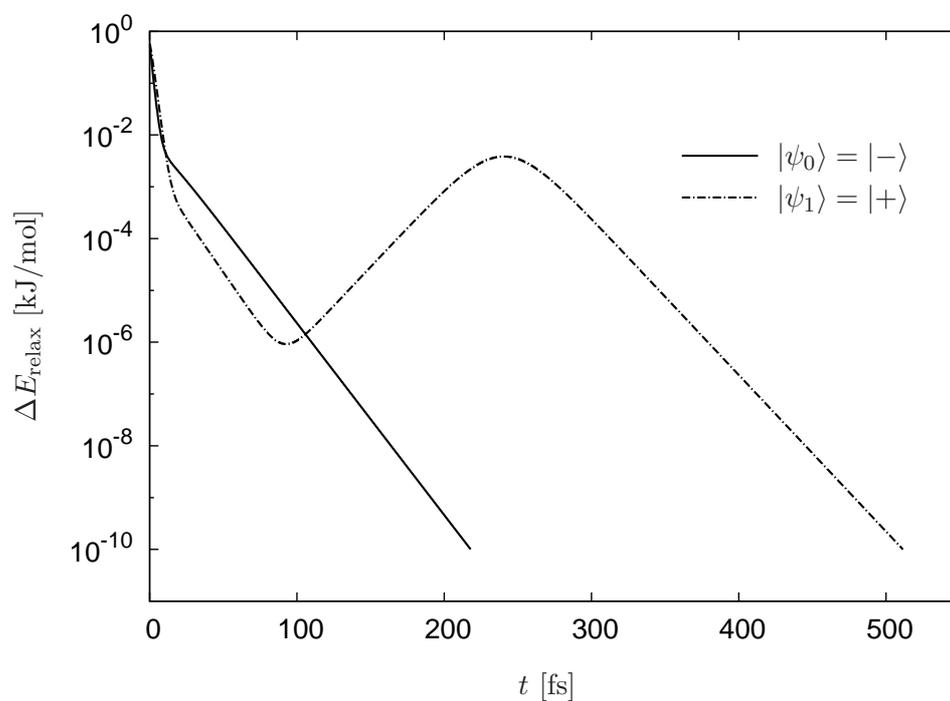
### 5.2.2 Numerische Ergebnisse in 2D

In den eindimensionalen Untersuchungen wurde deutlich, dass der OO-Abstand ( $r$ ) und die  $x$ -Koordinate wichtige Freiheitsgrade sind, die exakt behandelt werden sollten. Daher wurden relaxierte 2D-Potentialflächen für die aktiven Koordinaten  $(z, r)$ ,  $(z, x)$  und zusätzlich  $(z, y)$  berechnet. Die  $(z, r)$ -PES ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich auf dem Weg der minimalen Energie vom Übergangszustand ( $z = 0$ ,  $r = 2.36 \text{ \AA}$ ) in die beiden PES-Minima ( $z = \pm 0.36 \text{ \AA}$ ,  $r = 2.58 \text{ \AA}$ ) der OO-Abstand stark ändert.

Die Tunnelaufspaltungen werden mit der Relaxationsmethode berechnet, wobei die Chebyshev-Methode (siehe Abschnitt 2.3.3) zur Propagation in imaginärer Zeit verwendet wird. Der Zeitschritt beträgt 5 fs. Die Gittergröße und die Anzahl der Gitterpunkte ist für jede Koordinatenkombination unterschiedlich. Es wird aber einheitlich ein Gitterpunkt Abstand von  $0.025 \text{ \AA}$  verwendet. Das Anfangswellenpaket kann bei der Relaxationsmethode beliebig gewählt werden. Für die hier betrachteten Fälle hat es sich als günstig erwiesen, eine relativ schmale Gaußfunktion, die in der Nähe des jeweiligen Übergangszustands zentriert ist, zu verwenden. Damit wird eine zügige Konvergenz der Relaxation erreicht. Im vorliegenden Fall zweier quasi-entarteter Eigenzustände ist ein recht strenges Konvergenzkriterium notwendig: Abbildung 5.13 illustriert die Änderung der Energie des Wellenpakets als Funktion der Zeit für die Relaxation in die Dublettzustände  $|\pm\rangle$ . Die durchgezogene Kurve des niederenergetischeren  $|-\rangle$ -Zustands zeigt einen einfachen exponentiellen Abfall. Bei ca. 220 fs ändert sich die Energie zwischen den Zeitschritten nur noch um das festgelegte Konvergenzkriterium von  $10^{-10} \text{ kJ/mol}$  und die



**Abbildung 5.12:** Konturdarstellung der 2D-PES auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau für die aktiven Koordinaten  $z$  und  $r$ . Isoenergetische Linien sind in Abständen von 4 kJ/mol im Intervall 1–57 kJ/mol eingezeichnet.



**Abbildung 5.13:** Energieänderung (logarithmische Skala) des propagierten Wellenpakets als Funktion der Zeit. Die durchgezogene Linie zeigt die Relaxation zum Grundzustand  $|- \rangle$ . Die Relaxation zur nächst höherenergetischen Eigenfunktion  $|+ \rangle$  ist durch die gestrichelt-gepunktete Linie dargestellt.

**Tabelle 5.3:** Tunnelaufspaltungen in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Spalte **Q** bezeichnet die aktiven Koordinaten.

<b>Q</b>	Methode	Basis	$\Delta E_{\text{H}}$	$\Delta E_{\text{D}}$
$z$	MP2	6-31G(d,p)	53.5	10.3
$(z, r)$	CCSD(T)	cc-pVTZ	39.3	5.6
$(z, r)$	MP2	6-31G(d,p)	41.9	6.0
$(z, x)$	MP2	6-31G(d,p)	50.0	9.5
$(z, y)$	MP2	6-31G(d,p)	35.2	6.6
Experiment:			21.6	2.9

Propagation wird beendet. Die Relaxtion in den  $|+\rangle$ -Zustand (gestrichelt-gepunktete Linie) verläuft etwas komplizierter. Während der ersten 80 fs konvergiert die Rechnung zunächst zum ersten schwingungsangeregten Zustand. Erst dann „merkt“ die Methode, dass ein weiterer, energetisch tieferliegender Zustand existiert und die Energie fällt bis  $t = 240$  fs stärker ab; von da an klingt die Energieänderung wieder exponentiell ab. Der gesuchte zweite Dublettzustand  $|+\rangle$  ist dann nach 520 fs erreicht.

Tabelle 5.3 fasst die Ergebnisse der berechneten Tunnelaufspaltungen für die verschiedenen Koordinatenkombinationen zusammen. Zusätzlich ist zum Vergleich das Resultat der 1D-Rechnung angeführt. Zunächst fällt auf, dass das Resultat für die Koordinaten  $(z, r)$  mit der CCSD(T)/cc-pVTZ-PES wieder eine nur leicht geringere TS als die Berechnung mit der MP2/6-31G(d,p)-PES liefert. Daher wurden für die anderen Koordinatenkombinationen nur Potentialflächen mit der billigeren MP2-Methode berechnet.

Insgesamt zeigt die Tabelle, dass die TS für alle Koordinatenkombinationen deutlich über dem Experiment liegen. Etwas überraschend ist, dass sich die TS bei exakter Behandlung der  $x$ -Koordinate kaum ändert. Im Vergleich zum 1D-Resultat sinkt die TS nur um 3.5 bzw. 0.8  $\text{cm}^{-1}$ . Da sich diese Koordinate auf dem MEP stark ändert, war eher davon auszugehen, dass dieser Freiheitsgrad deutlicheren Einfluss auf das TS-Resultat hat, so wie es bei der exakten Behandlung der  $r$ -Koordinaten der Fall ist. Für die aktiven Freiheitsgrade  $(z, r)$  ändert sich die TS immerhin um 11.6 bzw. 4.3  $\text{cm}^{-1}$ . Ein weiterer Punkt, der nicht unbedingt zu erwarten war, ist, dass das Einbeziehen der  $y$ -Koordinate die größte Verringerung der TS im Vergleich zur 1D-Rechnung zur Folge hat.

Eine genaue Begründung, warum die Effekte bei der exakten Behandlung der  $x$ -Koordinate so gering und bei der  $y$ -Koordinate am größten sind, fällt hier schwer, da bei einem 2D-Fall viele unterschiedliche Einflüsse eine Rolle spielen. Die Barrierenhöhe kann jedoch ausgeschlossen werden, da es sich in beiden Fällen um relaxierte Potentialflächen handelt, die demzufolge identische Barrierenhöhen aufweisen.

### 5.2.3 Numerische Ergebnisse in 3D

Da auch mit zwei aktiven Koordinaten keine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden konnte, wurden relaxierte 3D-Potentialflächen auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau

**Tabelle 5.4:** Tunnelaufspaltungen in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Spalte **Q** bezeichnet die aktiven Koordinaten.

<b>Q</b>	Methode	Basis	$\Delta E_{\text{H}}$	$\Delta E_{\text{D}}$
$(z, r, x)$	MP2	6-31G(d,p)	43.7	7.3
$(z, x, y)$	MP2	6-31G(d,p)	34.2	6.2
$(z, r, y)$	MP2	6-31G(d,p)	22.6	3.3
Experiment:			21.6	2.9

für die Koordinatenkombinationen  $(z, r, x)$ ,  $(z, x, y)$  und  $(z, r, y)$  berechnet. Rechnungen mit der Coupled-Cluster-Methode und cc-pVTZ-Basissatz konnten aufgrund des hohen numerischen Aufwands nicht mehr durchgeführt werden. Aus den 1D- und 2D-Studien kann jedoch extrapoliert werden, dass sie wieder sehr ähnliche Resultate wie die verwendete MP2-Methode ergeben hätten.

Die Resultate der berechneten Tunnelaufspaltungen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Ein Vergleich der ersten beiden Zeilen mit Tabelle 5.3 zeigt, dass das Hinzufügen der  $x$ -Koordinate als aktiven Freiheitsgrad keine signifikante Auswirkung auf die TS hat. Die Werte von  $\Delta E_{\text{H}}$  sinken nur um 1.8 bzw. 1.0  $\text{cm}^{-1}$  verglichen mit den 2D-Resultaten für  $(z, r)$  und  $(z, y)$ . Analoges gilt für die Werte von  $\Delta E_{\text{D}}$ .

Die Rechnung für die aktiven Koordinaten  $(z, r, y)$  ergibt Tunnelaufspaltungen von  $\Delta E_{\text{H}} = 22.6 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_{\text{D}} = 3.3 \text{ cm}^{-1}$  und liegt damit nur 1.0 bzw. 0.4 Wellenzahlen über den experimentellen Ergebnissen. Dass die Koordinatenwahl  $(z, r, y)$  den größten Einfluss auf die TS beim Übergang von zwei zu drei aktiven Freiheitsgraden hat, steht im Einklang mit den 2D-Rechnungen, bei denen das Hinzufügen der  $r$ - oder  $y$ -Koordinate ebenfalls signifikante Änderungen der TS im Vergleich zur 1D-Rechnung bewirkte.

Trotz (oder gerade wegen) dieser nahezu perfekten Übereinstimmung mit dem Experiment sind zwei Bemerkungen angebracht:

1. Obwohl die Untersuchungen gezeigt haben, dass die TS sehr unempfindlich gegenüber der exakten Behandlung der  $x$ -Koordinate ist, müsste dies durch 4D-Rechnungen für die Koordinaten  $(z, r, y, x)$  bestätigt werden. Eine 4D-PES lag allerdings bei Beendigung dieser Arbeit nicht vor. Da sich gezeigt hat, dass die quantenchemischen Berechnungen auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau sehr ähnliche Ergebnisse wie die qualitativ hochwertigen CCSD(T)/[aug]-cc-pVTZ-Rechnungen liefern, liegt die Berechnung einer realistischen 4D-PES durchaus im Bereich des Möglichen.
2. Die inaktiven Freiheitsgrade des MA-Skeletts wurden in den 3D-Rechnungen ausschließlich mit den starren Zwangsbedingungen behandelt. Die Behandlung mit einem qualitativ hochwertigeren Modell – adiabatisch oder (c)HADA – wäre hier erstrebenswert. Bei drei aktiven Freiheitsgraden ist die Anwendung dieser Modelle allerdings kein triviales Unterfangen mehr, da analytische Fits der inaktiven Koordinaten bzw. der Hessematrix benötigt werden.

### 5.3 Résumé

In diesem Kapitel wurde die Tunnelaufspaltung von Malonaldehyd ausführlich untersucht. Im Rahmen eindimensionaler Betrachtungen wurden dabei zunächst zwei unterschiedliche Koordinatensystem verglichen. Durch diese einfachen Analysen konnten sowohl die benötigte Genauigkeit der quantenchemischen Methoden und Basissätze als auch die für die Reaktion wichtigen Freiheitsgrade bestimmt werden. Die Anwendung unterschiedlicher reduziert-dimensionaler Modelle machte dabei deutlich, dass es sich bei dem Protonentransfer im MA-System um einen mehrdimensionalen Prozess handelt, der nicht nur durch eine Reaktionskoordinate beschrieben werden kann. Dies bestätigte die Schlussfolgerungen und Ergebnisse anderer Autoren (siehe z.B. Lit. [150, 151]).

In den sich anschließenden mehrdimensionalen Betrachtungen wurde das geeignetere Koordinatensystem verwendet, bei dem das tunnelnde H-Atom durch kartesische Koordinaten  $(x, y, z)$  beschrieben wird (siehe Abb. 5.7), wobei  $z$  der Reaktionskoordinate entspricht. Die zweidimensionalen Studien ergaben zwar keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, deuteten aber darauf hin, dass sowohl der OO-Abstand ( $r$ ) als auch der Freiheitsgrad, der die Bewegung des H-Atoms aus der Ebene des MA-Skeletts beschreibt ( $y$ ), erheblichen Einfluss auf die TS hat. Indessen zeigte sich bei der Einbeziehung des Freiheitsgrads, der die Höhe des H-Atoms über dem MA-Rumpf beschreibt ( $x$ ), nur eine marginale Verringerung der TS (im Vergleich zur 1D-Rechnung), obwohl sich dieser während der Reaktion stark ändert.

In Konsequenz wurden 3D-Rechnungen für die Koordinatenkombinationen  $(z, r, x)$ ,  $(z, r, y)$  und  $(z, x, y)$  durchgeführt. Im Vergleich zu den 2D-Ergebnissen wurde wiederum keine signifikante Veränderung der TS beobachtet, wenn die  $x$ -Koordinate als aktiver Freiheitsgrad in den Berechnungen berücksichtigt wurde. Die Koordinatenwahl  $(z, r, y)$  ergab eine Tunnelaufspaltung von  $\Delta E_{\text{H}} = 22.6 \text{ cm}^{-1}$  für MA und  $\Delta E_{\text{D}} = 3.3 \text{ cm}^{-1}$  für das deuterierte Molekül. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen von Baba *et al.* [142], bei denen Tunnelaufspaltungen von  $\Delta E_{\text{H}} = 21.58$  bzw.  $\Delta E_{\text{D}} = 2.91$  gemessen wurden.

---

---

# KAPITEL 6

---

## Zusammenfassung und Ausblick

*„A conclusion is the place where you got tired of thinking.“*

— Arthur Bloch

Die exakte quantenmechanische Behandlung molekularer Systeme mit mehr als drei bis vier Atomen ist auch heute noch eine große Herausforderung. Dies liegt am nicht-lokalen Charakter der Quantenmechanik, der eine exponentielle Skalierung des numerischen Aufwands mit der Anzahl der Freiheitsgrade nach sich zieht. Reduziert-dimensionale Modelle bieten eine elegante Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, da sie es ermöglichen, nur die Freiheitsgrade zu betrachten, die entscheidend an einer Reaktion beteiligt sind. Allerdings verkompliziert sich durch Zwangsbedingungen der Ausdruck des Operators der kinetischen Energie zusehends. In Konsequenz sind die meisten Programme, die zur Lösung der Schrödingergleichung der Kerne konzipiert wurden, nicht universell einsetzbar, sondern müssen für jedes neu betrachtete System – oder jede neue Kombination von exakt behandelten Freiheitsgraden – in aufwendiger Weise umgeschrieben werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Programm zur Lösung der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Schrödingergleichung beliebiger Systeme entwickelt. Dabei besteht keine Einschränkung in der Art und Anzahl der exakt behandelten Freiheitsgrade. Die Geometrie des Moleküls kann sehr komfortabel über eine Z-Matrix eingegeben werden, wie es in den meisten Quantenchemie-Programmen üblich ist. Im Falle größerer Systeme, für die eine exakte Behandlung aller Freiheitsgrade nicht mehr möglich ist, können mit den starren Zwangsbedingungen, dem adiabatischen Modell und der harmonischen adiabatischen Approximation drei reduziert-dimensionale Modelle unterschiedlicher Güte eingesetzt werden. Das Aufstellungsproblem des Operators der kinetischen Energie konnte durch die Einbettung eines numerischen aber exakten Zugangs von Lauvergnat *et al.* [34] gelöst werden.

Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung wurden mit der Chebyshev-Propagation, den Symplektischen Integratoren, der „Short Iterative Lanczos“- und der „Split-Operator“-Methode die vier wichtigsten Propagationsalgorithmen implementiert. Jede dieser Methoden hat ihre individuellen Vor- und Nachteile, so dass es oft hilfreich ist, mehrere Auswahlmöglichkeiten zur Hand zu haben. Beispielsweise reagiert die Split-Operator-Methode am tolerantesten, falls Teile des Eigenwertspektrums des Hamiltonoperators außerhalb des vom Propagator repräsentierten Bereichs liegen. Andererseits ist sie nicht in der Lage, kompliziertere Operatoren der kinetischen Energie zu behandeln.

Des Weiteren wurden mit der „Discrete Variable Representation“ (DVR) und der „Fast-Fourier“-Methode zwei bedeutende Darstellungsmöglichkeiten des Hamiltonoperators und der Wellenfunktion ins Programm eingefügt. Für die DVR-Methode stehen mehrere pseudospektrale Basisfunktionen zur Verfügung, mit denen unterschiedliche Symmetrie- und Randbedingungen der Wellenfunktion realisiert werden können.

Um die korrekte Implementierung der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Methoden zu überprüfen, wurden sowohl Vergleiche mit anderen etablierten Programmen als auch mit Ergebnissen aus der veröffentlichten Literatur durchgeführt. Diese schlossen die Reproduktion des Photoelektronenspektrums von  $\text{FH}_2^-$ , der nicht-adiabatischen Dynamik des Pyrazinmoleküls sowie der hochangeregten Schwingungseigenzustände des HCN-Systems ein.

Im Rahmen einer Kollaboration mit der Universität Stuttgart (DFG-Normalverfahren Ha2498/6, Ra656/9) wurde der Doppelprotonentransfer (DPT) im Pyrazol-Guanidinsystem untersucht. Die Potentialenergiefläche (PES) dieses Systems zeigt eine sehr ungewöhnliche Topographie. Im Gegensatz zu den Reaktionsprofilen ein- oder mehrstufiger Reaktionen, welche in der Literatur üblicherweise durch eine Eckartbarriere bzw. mehrere Barrieren mit dazwischenliegenden metastabilen Zwischenstufen modelliert werden, kann bei diesem System kein eindeutiger, lokalisierter Übergangszustand identifiziert werden. Stattdessen zeigt die Potentialfläche eine plateauartige Region nahezu konstanter Energie. Systeme mit dieser Eigenschaft wurden bis dato nur anhand klassisch-mechanischer Methoden untersucht, wobei sich zeigte, dass diese sogenannten *Plateaureaktionen* besondere Eigenschaften in ihrem dynamischen Verhalten aufweisen. Da es sich bei den transferierten Teilchen um Protonen handelt, blieb in den Studien die Frage offen, ob und in wie weit Quanteneffekte die Dynamik der Reaktion beeinflussen. Diese Frage konnte in dieser Arbeit beantwortet werden. Dazu wurde zunächst eine flexible Modellfläche an die *ab-initio*-PES angepasst, die es ermöglichte, auch andere Standardreaktionstypen zu beschreiben. In den nachfolgenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Retentionszeit eines Wellenpakets in der Barrierenregion im Falle einer Plateaureaktion deutlich von denen der anderen betrachteten Fällen unterscheidet [112]. In weiterführenden Studien wurde die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit für die unterschiedlichen Modellflächen untersucht, wobei sich zeigte, dass Plateaureaktionen sich zwar von den anderen Reaktionstypen unterscheiden, aber auch Eigenschaften mehrstufiger Reaktionen aufweisen [113].

In einer weiteren Anwendung wurde der intramolekulare Protonentransfer im Malonaldehyd (MA) untersucht. Anhand eindimensionaler Betrachtungen wurden zunächst zwei unterschiedliche Koordinatensysteme verglichen und der Einfluss verschiedener quantenchemischer Methoden und Basissätze auf die Barrierenhöhe der PES getestet. Darüber hinaus konnten so die, für die Reaktion wichtigen Freiheitsgrade bestimmt werden. Der Versuch, diese mit unterschiedlichen reduziert-dimensionalen Modellen zu behandeln, schlug allerdings fehl, was sich dadurch zeigte, dass die berechnete Tunnelaufspaltung sehr viel größer ausfiel als die experimentell gemessene. Dies bestätigte die Studien anderer Autoren, dass es sich bei dem Tunnelprozess im MA-System um ein mehrdimensionales Phänomen handelt. Sich anschließende dreidimensionale Rechnungen ergaben Tunnelaufspaltungen von  $22.6 \text{ cm}^{-1}$  für MA und  $3.3 \text{ cm}^{-1}$  für das deuterierte Isotop und liegen damit in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten von  $21.59 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2.91 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Propagationsprogramm wird derzeit im Rahmen einer Dissertation weiterentwickelt [82]. Dies beinhaltet die Implementierung eines sehr sparsamen, adaptiven Ansatzes, der in diesem Arbeitskreis entwickelt wurde [155]. Dabei wird die Wellenfunktion nur dort dargestellt, wo sie signifikant von Null verschieden ist und somit der erforderliche numerische Aufwand auf ein Minimum reduziert.



---

---

# ANHANG A

---

## Numerische Integration

Da für die meisten im Verlauf dieser Arbeit auszuwertenden Integrale keine analytischen Lösungen existieren, sind möglichst effektive und genaue Verfahren erstrebenswert, um Integrale numerisch zu berechnen.

Als wichtiges Beispiel für zu berechnende Integrale seien hier die Matrixelemente des Hamiltonoperators  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  in der spektralen Darstellung (siehe Abschnitt 2.2.1) angeführt:

$$T_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{T} | \Phi_n \rangle = \int_{\Omega} \Phi_m^*(\mathbf{Q}) \hat{T}(\mathbf{Q}, \partial_{\mathbf{Q}}) \Phi_n(\mathbf{Q}) \varrho(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q}, \quad (\text{A.1})$$

$$V_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_n \rangle = \int_{\Omega} \Phi_m^*(\mathbf{Q}) \hat{V}(\mathbf{Q}) \Phi_n(\mathbf{Q}) \varrho(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q}. \quad (\text{A.2})$$

Da sowohl der Operator der kinetischen Energie numerisch mit dem TNUM-Programm als auch der Potentialoperator numerisch mit Hilfe von quantenchemischen Programmen berechnet werden, liegen für die obigen Gleichungen keine analytischen Ausdrücke vor.

Für ein System mit  $n$  aktiven Freiheitsgraden ergeben sich die  $n$ -dimensionalen Basisfunktionen  $\Phi$  als Produkt eindimensionaler Funktionen  $\phi$ :

$$\Phi(\mathbf{Q}) = \prod_{i=1}^n \phi_i(Q_i). \quad (\text{A.3})$$

Die Wahl der Funktionen  $\phi_i$  hängt dabei vom Definitionsbereich der Koordinaten  $Q_i$  ab. In dieser Arbeit werden die folgenden Basisfunktionen verwendet:

- Legendre-Polynome (siehe A.3.1),
- Hermite-Polynome (siehe A.3.2),

- Chebyshev-Polynome und
- trigonometrische Funktionen (Fourierreihen).

## A.1 Newton-Cotes

Eine weit verbreitete Möglichkeit, um Integrale numerisch zu berechnen, ist die Newton-Cotes-Methode. Für eine eindimensionale Funktion  $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}, x \mapsto f(x)$  wird der Definitionsbereich in  $N$  äquidistante Stützstellen  $x_i = a + \Delta x \cdot (i - 1)$  unterteilt, wobei der Abstand zwischen den Stützstellen durch  $\Delta x = \frac{b-a}{N-1}$  gegeben ist. Damit ergibt sich das Integral der Funktion  $f$  näherungsweise zu

$$\int_a^b f(x) dx \approx \Delta x \sum_{i=1}^N w_i (f(x_i) + f(x_{i+1})) \quad (\text{A.4})$$

Für die spezielle Wahl der Gewichte  $\{w_i\}$  als  $w_i = \frac{1}{2}$  ist Gl. (A.4) auch als Trapezregel bekannt, und der Fehler der Integration ist von der Größenordnung  $\mathcal{O}(\Delta x^2)$ .

## A.2 Gauß-Quadratur

Die Idee der Gauß-Quadratur ist, sich bei der Integration einen zusätzlichen „Freiheitsgrad“ zu verschaffen, indem nicht nur wie beim Newton-Cotes-Verfahren die Gewichte frei gewählt werden können, sondern auch die Stützstellen, an denen der Integrand ausgewertet wird. Als Konsequenz sind die Stützstellen im Allgemeinen nicht mehr äquidistant, und die allgemeine Formel der Gauß-Quadratur schreibt sich für  $N$  Integrationspunkte  $\{x_i\}$  und Gewichte  $\{w_i\}$  als

$$\int_a^b W(x) f(x) dx \approx \sum_{i=1}^N w_i f(x_i), \quad (\text{A.5})$$

wobei  $W$  eine zu wählende Gewichtsfunktion ist, die z.B. benutzt werden kann, um integrierbare Singularitäten der Funktion  $f$  zu beheben.

An dieser Stelle sollen noch einige Bemerkungen gemacht werden:

- Um die Matrixelemente des Hamiltonoperators zu berechnen, werden, wie erwähnt, orthogonale Polynome verwendet. Wie der nächste Abschnitt zeigt, wird durch die Wahl der Polynome ebenfalls eine Gewichtsfunktion  $W$  festgelegt.
- Gleichung (A.5) ist exakt, wenn die Funktion  $f$  ein Polynom vom Grad  $2N - 1$  oder weniger ist.

- Die  $N$  Integrationspunkte  $\{x_i\}$  sind durch die Nullstellen des Polynoms vom Grad  $N$  gegeben, d.h.  $P_N(x_i) = 0$  für  $i = 1, \dots, N$ . Die Gewichte  $\{w_i\}$  ergeben sich bei Kenntnis der  $\{x_i\}$  durch die allgemeine Formel

$$w_i = \frac{\langle P_{N-1} | P_{N-1} \rangle}{P_{N-1}(x_i) P'_N(x_i)}. \quad (\text{A.6})$$

- Numerische Werte der Integrationspunkte  $\{x_i\}$  und Gewichte  $\{w_i\}$  sind für einige oft genutzte Polynome z.B. in Lit. [156] tabelliert.
- Gl. (A.5) kann auch in einer Form geschrieben werden, in der die Gewichtsfunktion  $W$  nicht explizit auftaucht: Definiert man eine Funktion  $g$  als  $g(x) \equiv W(x)f(x)$  und „neue“ Gewichte  $\tilde{w}_i \equiv w_i/W(x_i)$ , so wird Gl. (A.5) zu

$$\int_a^b g(x) dx \approx \sum_{i=1}^N \tilde{w}_i g(x_i). \quad (\text{A.7})$$

## A.3 Basisfunktionen

In diesem Teil des Anhangs werden einige wichtige Eigenschaften der Legendre- und Hermite-Polynome erläutert.

### A.3.1 Legendre-Polynome

Die Legendre-Polynome  $P_l$  ergeben sich aus der Dreitermrekursion

$$(l+1) P_{l+1}(x) - (2l+1)x P_l(x) + l P_{l-1}(x) = 0, \quad (\text{A.8})$$

wobei die Rekursion wie folgt beginnt:

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1).$$

Um die Matrixelemente des  $\hat{T}$ -Operators zu berechnen, sind die Ableitungen  $P'_l$  und  $P''_l$  notwendig. Für die ersten Ableitungen gilt die folgende Beziehung:

$$(x-1)P'_l(x) = \frac{l(l+1)}{2l+1}(P_{l+1}(x) - P_{l-1}(x)). \quad (\text{A.9})$$

Die zweiten Ableitungen ergeben sich aus der Differentiation von Gl. (A.9).

Die Legendre-Polynome sind im Intervall  $[-1, 1]$  definiert und erfüllen bezüglich der Gewichtsfunktion  $W(x) = 1$  die Orthogonalitätsrelationen

$$\int_{-1}^{+1} P_m(x) P_n(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ \frac{2}{2n+1} & \text{für } n = m. \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Der Definitionsbereich entspricht dem eines Bindungswinkels  $\theta$ , wenn man  $x = \cos \theta$  setzt. Damit wird das Volumenelement der Integration  $dx$  zu  $-\sin \theta d\theta$  und Gl. (A.10) schreibt sich als:

$$\int_0^\pi P_m(\theta)P_n(\theta) \sin \theta d\theta = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ -\frac{2}{2n+1} & \text{für } n = m. \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

### A.3.2 Hermite-Polynome

Die Hermite-Polynome  $H_l$  können mit der Dreitermrekursion

$$H_{l+1}(x) = 2x H_l(x) - 2l H_{l-1}(x), \quad (\text{A.12})$$

generiert werden, wobei die Rekursion mit

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad (\text{A.13})$$

beginnt. Die erforderlichen Ableitungen  $H_l'$  und  $H_l''$  sind durch

$$H_l'(x) = 2l H_{l-1}(x) \quad (\text{A.14})$$

$$H_l''(x) = 4l(l-1) H_{l-2}(x) \quad (\text{A.15})$$

gegeben. Die Hermite-Polynome erfüllen bezüglich der Gewichtsfunktion  $W(x) = e^{-x^2}$  die Orthogonalitätsbeziehungen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n(x)H_m(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ 2^n n! \sqrt{\pi} & \text{für } n = m. \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

Der Definitionsbereich der Hermite-Polynome ist  $(-\infty, \infty)$ .

Im Kontext dieser Arbeit sind die Hermite-Polynome von großer Bedeutung, da mit ihnen die Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators  $\{\mathfrak{H}_n\}$  konstruiert werden können:

$$\mathfrak{H}_n(y) = \frac{1}{2^{n/2} \sqrt{n!} \pi^{1/4}} H_n(y) e^{-y^2/2} = \tilde{H}_n(y) e^{-y^2/2}, \quad (\text{A.17})$$

wobei  $\tilde{H}_n$  ein normiertes Hermite-Polynome  $n$ -ten Grades bezeichnen soll.

### Harmonische Basisfunktionen des HADA-Modells

Die Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators werden u.a. im Rahmen der harmonischen adiabatischen Approximation (siehe Abschnitt 2.5.3, Seite 42ff.) benötigt, um die Eigenfunktionen  $\{\Phi_U\}$  des inaktiven harmonischen Hamiltonoperators  $\hat{H}_{\text{inakt}}^h$  (2.165)

darzustellen. Im Fall von  $m$  inaktive Koordinate  $\mathbf{Q}''$  schreiben sich diese für einen adiabatischen Zustand  $U \in \mathbb{N}_0^m$  als:

$$\Phi_U^h(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') = \prod_{u \in U} N_u(\mathbf{Q}') \tilde{H}_n(y(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}')) e^{-y^2(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}')/2}, \quad (\text{A.18})$$

mit

$$N_u(\mathbf{Q}') = (\omega_u(\mathbf{Q}') M_u)^{\frac{1}{4}} \quad \text{und} \quad y(\mathbf{Q}''; \mathbf{Q}') = \sqrt{\omega_u(\mathbf{Q}')} \mathcal{Q}_u(\mathbf{Q}''). \quad (\text{A.19})$$

Dabei ist  $\omega_u$  die Frequenz der  $u$ -ten Normalmode mit konjugierter Normalkoordinate  $\mathcal{Q}_u$  und assoziierter Masse  $M_u$ .

### Harmonische Basisfunktionen für Jacobikoordinaten

Als Beispiel wird jetzt noch einmal umrissen, wie die harmonischen Basisfunktionen für den Spezialfall von Jacobikoordinaten  $(\gamma, R, r)$  berechnet werden. Wie in Abschnitt 3.2.3 ist die aktive Koordinate der Kosinus des Isomerisierungswinkels ( $x = \cos \gamma$ ) und die beiden weiteren Koordinate sind inaktiv ( $\mathbf{Q}'' = (R, r)^\top$ ).

Da  $\hat{H}_{\text{inakt}}^h$  ein zweidimensionaler harmonischer Hamiltonoperator ist, ergeben sich die Eigenfunktionen aus der Lösung des folgenden Eigenwertproblems:

$$(K(x) - \lambda) |\mathcal{Q}\rangle = 0, \quad (\text{A.20})$$

wobei  $K$  die massegewichtete Hessematrix ist,

$$K(x) = \begin{pmatrix} \frac{h_{rr}(x)}{m_r} & \frac{h_{rR}(x)}{\sqrt{m_r m_R}} \\ \frac{h_{Rr}(x)}{\sqrt{m_R m_r}} & \frac{h_{RR}(x)}{m_R} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.21})$$

Als Lösung von Gl. (A.20) ergeben sich die harmonischen Frequenzen  $\omega_u(x) = \sqrt{\lambda_u(x)}$ , sowie die Normalkoordinaten  $\mathcal{Q}_u(R, r; x)$ , welche als Linearkombination der massegewichteten Koordinaten  $\mathbf{Q}''$  um die Gleichgewichtsgeometrie entwickelt werden, d.h.  $\sqrt{m_R}(R - R_{\text{eq}}(x))$ ,  $\sqrt{m_r}(r - r_{\text{eq}}(x))$ . Damit schreiben sich die 2D-Eigenfunktionen eines adiabatischen Zustands  $U = (n_1 n_2)$  als

$$\Phi_U^h(R, r; x) = N(x) \prod_{i=1,2} \tilde{H}_{n_i}(y_{n_i}(R, r; x)) \exp(-y_{n_i}(R, r; x)/2) \quad (\text{A.22})$$

mit

$$y_{n_i}(R, r; x) = \sqrt{\omega_{n_i}(x)} \mathcal{Q}_{n_i}(R, r) \quad \text{und} \quad (\text{A.23})$$

$$N(x) = (\omega_{n_1}(x) \omega_{n_2}(x) m_R m_r)^{1/4}. \quad (\text{A.24})$$



---

---

# ANHANG B

---

## Graphische Benutzeroberfläche

Zur komfortableren Eingabe und Veränderung der Parameter des MRPROPA-Programms wurde eine graphische Benutzeroberfläche entwickelt. Sie basiert auf der Programmiersprache C++ und verwendet die „open source“ Klassenbibliothek Qt4 (Quasar toolkit) der norwegischen Firma Trolltech (<http://trolltech.com/>).

Im folgenden Abschnitt werden einige Bildschirmfotos präsentiert. Die gezeigten Eingabeparameter wurden größtenteils in Abschnitt 3.1.2 beschrieben.

### B.1 Ausgewählte Bildschirmfotos

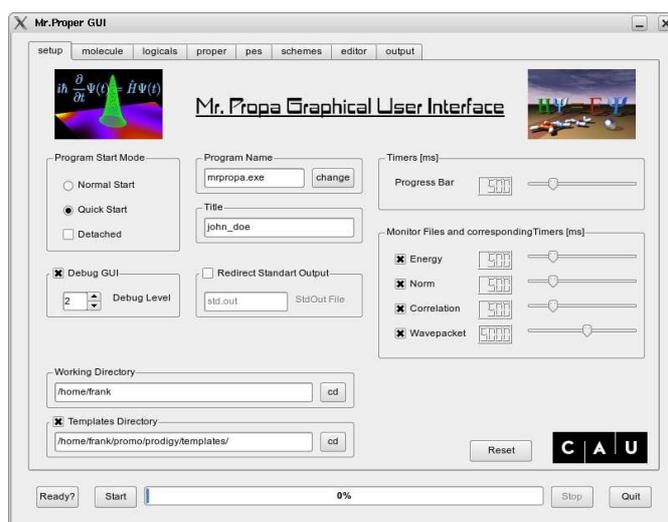
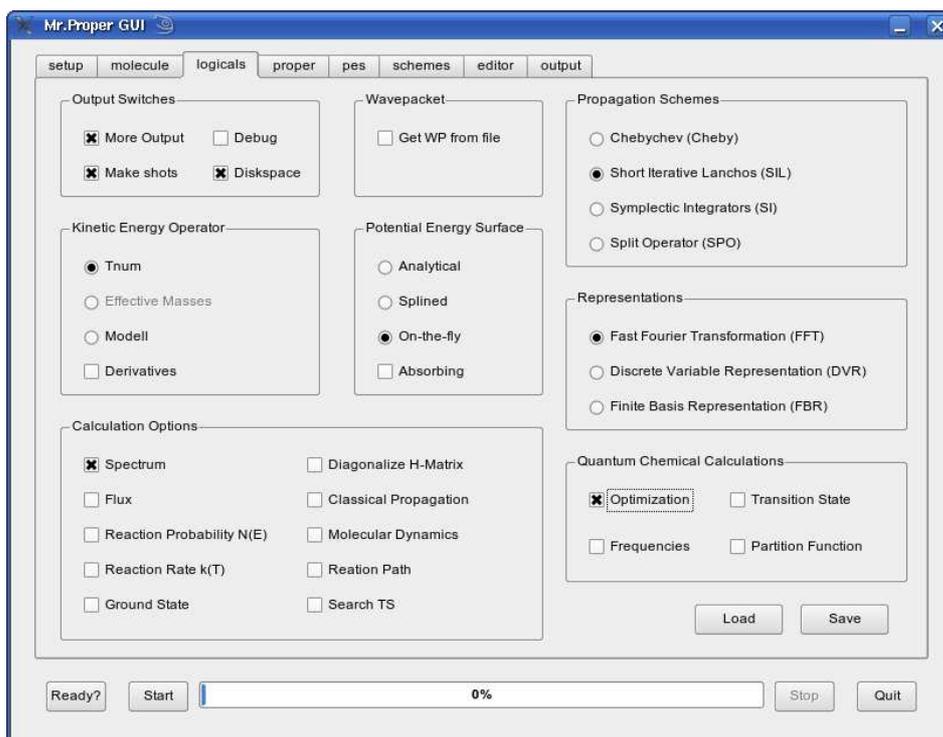
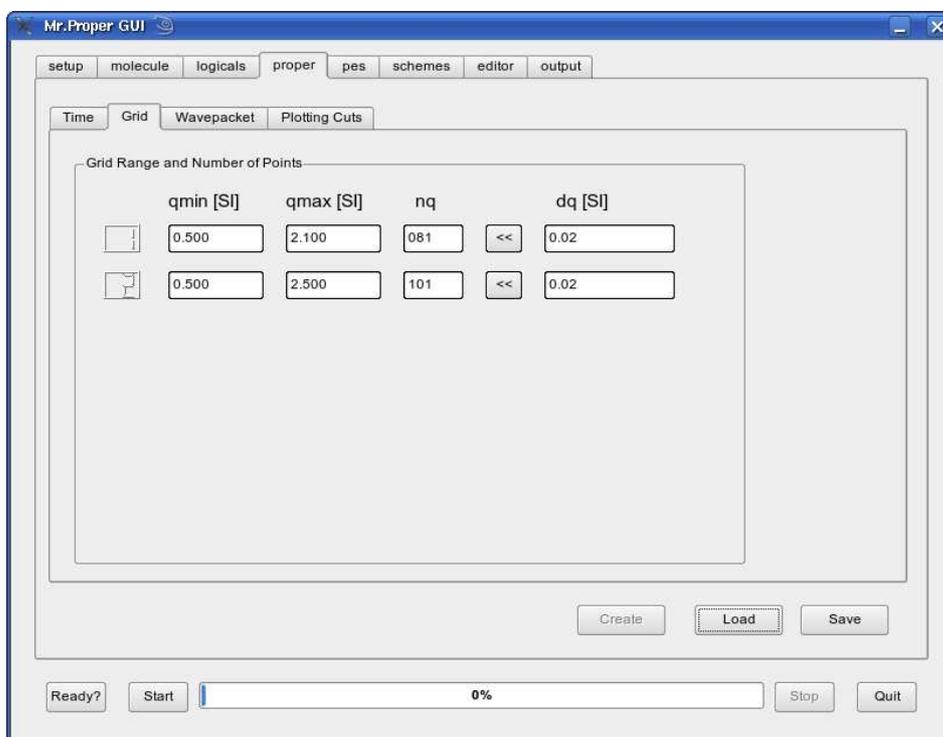


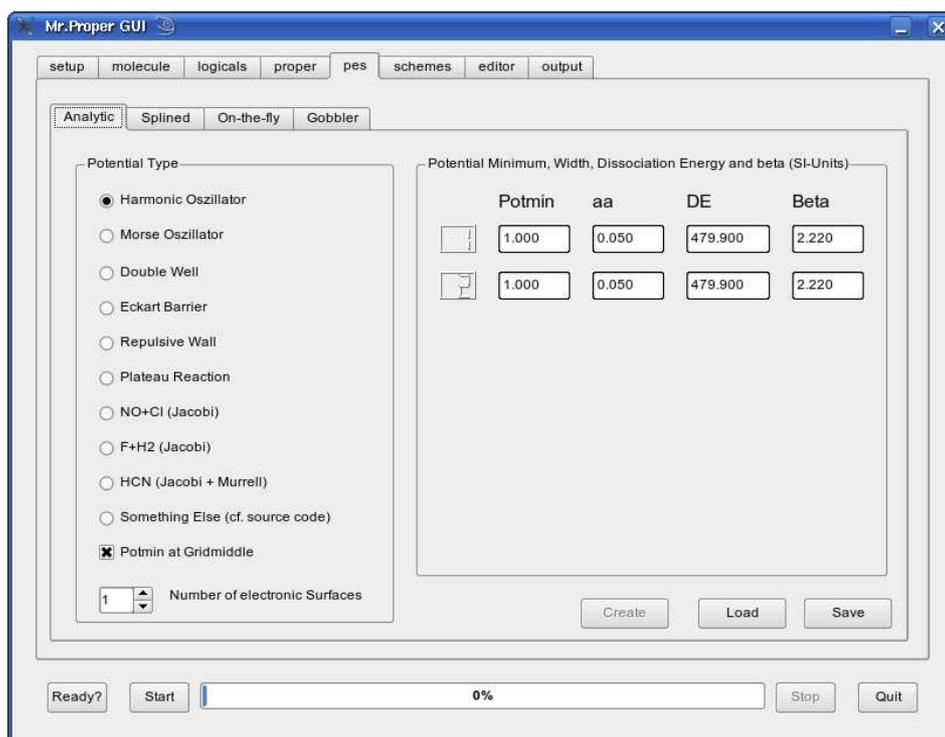
Abbildung B.1: Startbild der graphischen Benutzeroberfläche



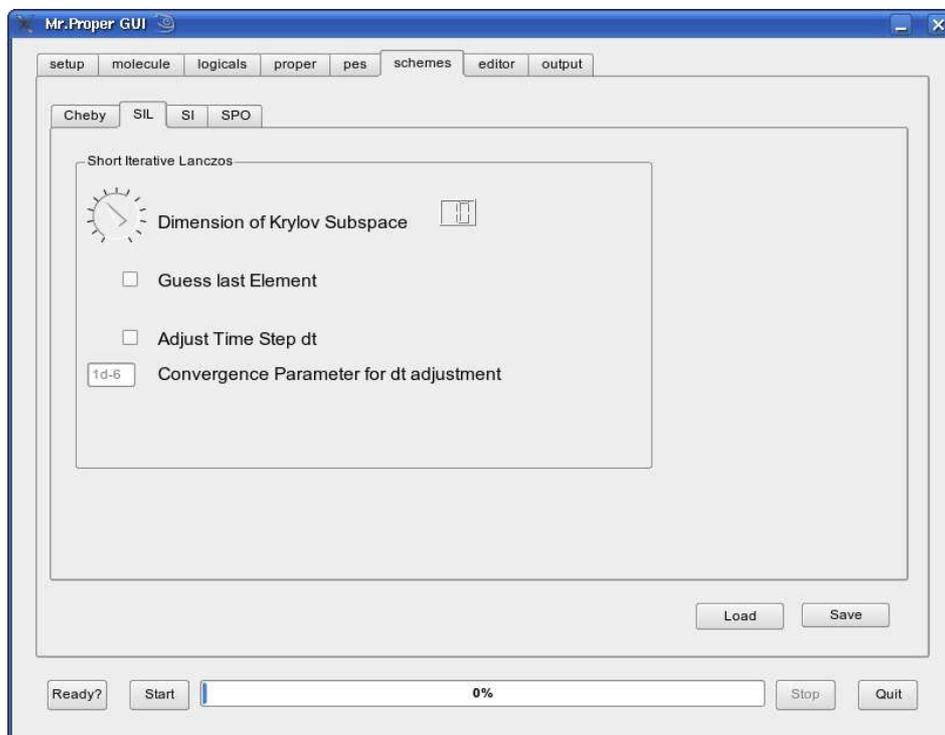
**Abbildung B.2:** „Programmeinstellungen“: Auswahl der verwendete Propagationsmethode, Darstellung des Hamiltonoperators und von zu berechnenden Größen (Spektrum, stationäre Zustände,  $N(E)$ ,  $k(T)$ , etc.).



**Abbildung B.3:** Einstellung der Gittergröße und Anzahl der Gitterpunkte. Die Anzahl der Zeilen wird dynamisch durch die in der Z-Matrix als aktiv markierten Koordinaten festgelegt.



**Abbildung B.4:** Auswahl und Eingabeparameter der analytischen Potentiale. Neben einigen einfachen Funktionsformen (Harmonischer Oszillator, Morse Oszillator, ...) können auch die SW1-PES für  $F + H_2$ , die Murrell-PES für HCN sowie Schinkes PES für die Dissoziation von NOCl im  $T_1$ -Zustand [157] selektiert werden.



**Abbildung B.5:** Parameter der SIL-Methode (siehe Abschnitt 2.3.4). Die wichtige Eingabe ist die Dimension des Krylovraums.

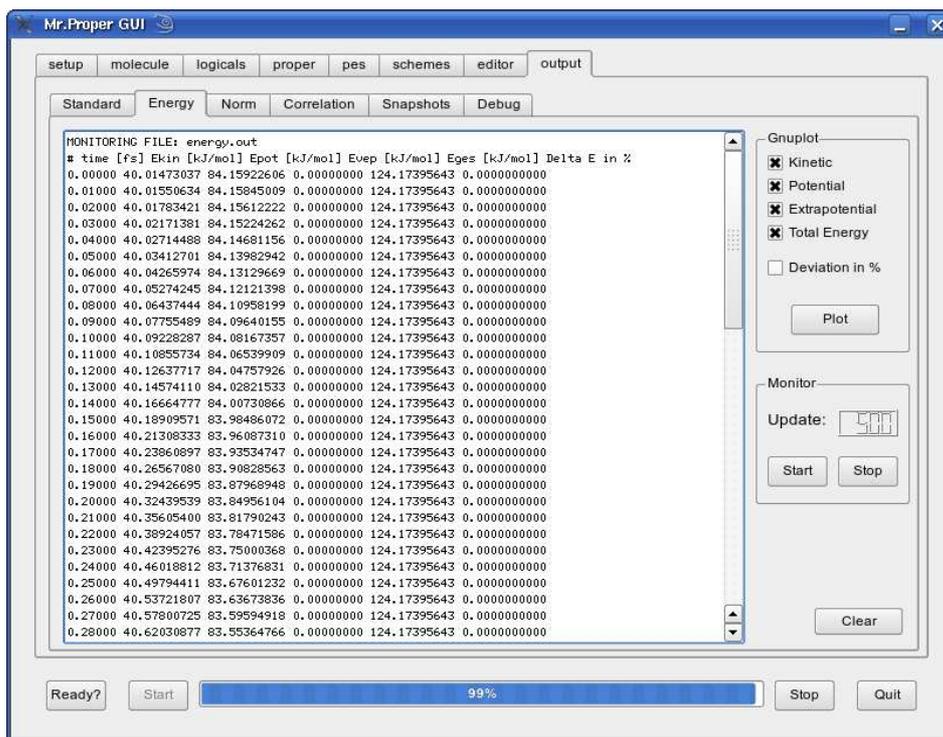


Abbildung B.6: Bei jedem Zeitschritt werden die kinetische, potentielle und extrapotentielle Energie berechnet und ausgegeben. Damit kann die Energieerhaltung während der Propagation überprüft werden. Der zeitliche Verlauf der Energien kann graphisch mit dem GNUPLOT-Programm visualisiert werden.

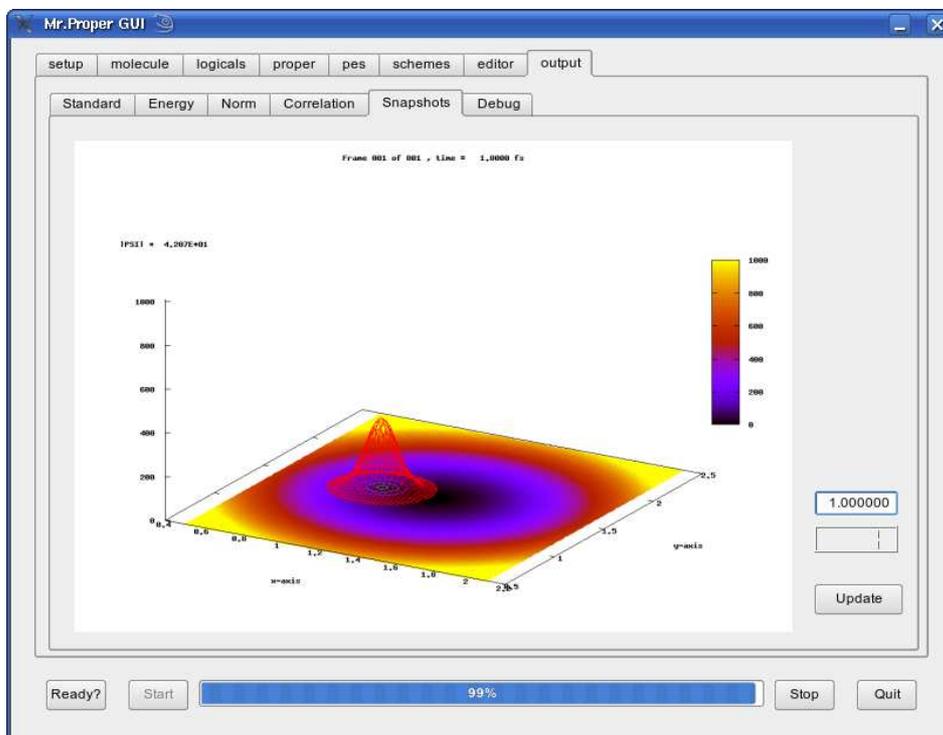


Abbildung B.7: „On-the-fly“ Bilder des Wellenpakets.





---

# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Schrödinger, *Ann. d. Phys.* **79**, 734–756 (1926).
- [2] C. Eckart, *Phys. Rev.* **28**, 711–726 (1926).
- [3] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. d. Phys.* **84**, 457–484 (1927).
- [4] G. Herzberg und H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **35**, 77–82 (1963).
- [5] J. C. Tully, in *Dynamics of Molecular Collisions* (Herausgeber W. H. Miller), Band B, S. 217–267 (Plenum Press, New York, 1976).
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Band 1 (Hermann und John Wiley & Sons, Paris, 1977).
- [7] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, Sausalito, California, 2007).
- [8] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1989), korrigierte erste Auflage.
- [9] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, Chichester, 1999).
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador,

- J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [11] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson, *MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs* (2006), see <http://www.molpro.net>.
- [12] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165–169 (1989).
- [13] W. Yang und A. C. Peet, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 98–104 (1988).
- [14] R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **85**, 1462–1468 (1986).
- [15] D. O. Harris, G. G. Engerholm und W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515–1517 (1965).
- [16] A. S. Dickinson und P. R. Certain, *J. Chem. Phys.* **49**, 4209–4211 (1968).
- [17] J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400–1409 (1985).
- [18] C. C. Marston und G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91**, 3571–3576 (1989).
- [19] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr. und A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412–433 (1982).
- [20] M. D. Feit und J. J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **78**, 301–308 (1983).
- [21] M. D. Feit und J. J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **80**, 2578–2584 (1984).
- [22] R. Kosloff und D. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **79**, 1823–1833 (1983).
- [23] D. Kosloff und R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **52**, 35–53 (1983).
- [24] W. H. Miller, *Journal of Chemical Physics* **62**, 1899–1906 (1975).
- [25] H.-D. Meyer, U. Manthe und L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73–78 (1990).
- [26] J. A. Fleck Jr., J. R. Morris und M. D. Feit, *Appl. Phys.* **10**, 129–160 (1976).
- [27] H. F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 545–551 (1959).

- [28] S. K. Gray und J. M. Verosky, *J. Chem. Phys.* **100**, 5011–5022 (1994).
- [29] S. K. Gray und D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **104**, 7099–7112 (1996).
- [30] H. Tal-Ezer und R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967–3971 (1984).
- [31] D. Lauvergnat, S. Blasco, X. Chapuisat und A. Nauts, *J. Chem. Phys.* **126**, 204103 (2007).
- [32] T. J. Park und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 5870–5876 (1986).
- [33] S. M. Colwell und N. C. Handy, *Mol. Phys.* **92**, 317–330 (1997).
- [34] D. Lauvergnat und A. Nauts, *J. Chem. Phys.* **116**, 8560–8570 (2002).
- [35] A. Nauts und X. Chapuisat, *Mol. Phys.* **55**, 1287–1318 (1985).
- [36] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [37] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).
- [38] H. Margenau und G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Band 1 (Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1956), zweite Auflage.
- [39] M. L. Senent, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 299–306 (1998).
- [40] D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.* **106**, 8409–8426 (1997).
- [41] A. Vivier-Bunge, V. H. Uc und Y. G. Smeyers, *J. Chem. Phys.* **109**, 2279–2286 (1998).
- [42] Y. G. Smeyers, F. J. Meléndez und M. L. Senent, *J. Chem. Phys.* **106**, 1709–1717 (1997).
- [43] A. Niño und C. Muñoz-Caro, *Comput. Chem.* **19**, 371–378 (1995).
- [44] J. Makarewicz, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 169–179 (1996).
- [45] A. G. Császár und N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **102**, 3962–3967 (1995).
- [46] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, Y. Justum, A. Nauts und X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **108**, 8804–8820 (1998).
- [47] F. Gatti, C. Muñoz und C. Iung, *J. Chem. Phys.* **114**, 8275–8281 (2001).
- [48] M. Mladenović, *J. Chem. Phys.* **112**, 1082–1095 (2000).
- [49] J. H. Frederick und C. Woywod, *J. Chem. Phys.* **111**, 7255–7271 (1999).
- [50] A. Nauts und X. Chapuisat, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 164–170 (1987).

- [51] X. Chapuisat, A. Nauts und J. P. Brunet, *Mol. Phys.* **72**, 1–31 (1991).
- [52] X. Chapuisat, A. Belafhal und A. Nauts, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 274–304 (1991).
- [53] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **A113**, 621–641 (1927).
- [54] R. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 266–300 (1979).
- [55] T. B. Malloy, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 504–535 (1972).
- [56] M. A. Harthcock und J. Laane, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 461–462 (1982).
- [57] F. Gatti, Y. Justum, M. Menou, A. Nauts und X. Chapuisat, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 403–423 (1997).
- [58] M. Mladenović und Bačić, *J. Chem. Phys.* **94**, 4988–5003 (1991).
- [59] J. T. Hougen, P. R. Bunker und J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).
- [60] X. Chapuisat und A. Nauts, *Mol. Phys.* **91**, 47–58 (1997).
- [61] S. Blasco, *Application de l'approximation adiabatique à l'étude vibrationnelle de petites molécules organiques*, Dissertation, Université de Paris-Sud (2003).
- [62] D. Lauvergnat, A. Nauts, Y. Justum und X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **114**, 6592–6604 (2001).
- [63] J. C. Light und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **87**, 4008–4019 (1987).
- [64] A. B. McCoy und E. L. Siber III, *J. Chem. Phys.* **105**, 459–468 (1996).
- [65] S. C. Farantos und J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **84**, 6210–6217 (1986).
- [66] B. R. Johnson und W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **85**, 4538–4556 (1986).
- [67] B. Kuhn, T. R. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack und M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **111**, 2565–2587 (1999).
- [68] J. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 36–40 (1994).
- [69] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1899–1906 (1975).
- [70] W. H. Miller, S. D. Schwartz und J. W. Tromp, *J. Chem. Phys.* **79**, 4889–4898 (1983).
- [71] A. Jäckle und H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **105**, 6778–6786 (1996).
- [72] E. Baloitcha, B. Lasorne, D. Lauvergnat, G. Dive, Y. Justum und M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* **117**, 727–739 (2002).

- [73] D. H. Zhang und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **104**, 6184–6191 (1996).
- [74] J. C. Light und D. H. Zhang, *Faraday Discuss.* **110**, 105–118 (1998).
- [75] D. H. Zhang und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **106**, 551–563 (1997).
- [76] D. H. Zhang, J. C. Light und S.-Y. Lee, *J. Chem. Phys.* **109**, 79–86 (1998).
- [77] S. M. Miller und T. Carrington Jr., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 417–421 (1997).
- [78] F. Huarte-Larranaga und U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **113**, 5115–5118 (2000).
- [79] T. Wu, H.-J. Werner und U. Manthe, *Science* **306**, 2227–2229 (2004).
- [80] U. Manthe, T. Seideman und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **99**, 10078–10081 (1993).
- [81] U. Manthe, T. Seideman und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **101**, 4759–4768 (1994).
- [82] J. Sielk, *Laufende Arbeiten zur Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [83] D. T. Colbert und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 1982–1991 (1992).
- [84] S. E. Choi und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **90**, 2593–2604 (1989).
- [85] Z. Bačić und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 4594–4604 (1986).
- [86] D. Manolopoulos, *Vortrag auf der "Charles Coulson Summer School in Theoretical Chemistry"* (1996), Oxford.
- [87] J.-Y. Ge und J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **108**, 1429–1433 (1998).
- [88] D. M. Neumark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 91–126 (1992).
- [89] B. Hartke und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 430–438 (1997).
- [90] J. A. Nichols, R. A. Kendall, S. J. Cole und J. Simons, *J. Phys. Chem.* **95**, 1074–1076 (1991).
- [91] J. Z. H. Zhang und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **92**, 1811–1818 (1990).
- [92] D. E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, D. W. Arnold, S. E. Bradforth und D. M. Neumark, *Science* **262**, 1852–1855 (1993).
- [93] K. Stark und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6515–6530 (1996).
- [94] V. Engel, *Chem. Phys. Lett.* **189**, 76–78 (1992).
- [95] U. Manthe, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **97**, 9062–9071 (1992).
- [96] Y. Udagawa, M. Ito und I. Suzuka, *Chem. Phys.* **46**, 237–249 (1980).

- [97] K. K. Innes, I. G. Ross und W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 492–544 (1988).
- [98] I. Yamazaki, T. Murao, T. Yamanaka und K. Yoshihara, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **75**, 395–405 (1983).
- [99] L. Seidner, G. Stock, A. L. Sobolewski und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **96**, 5298–5309 (1992).
- [100] R. Schneider und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 235–242 (1988).
- [101] C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **100**, 1400–1413 (1994).
- [102] G. Stock, C. Woywod, W. Domcke, T. Swinney und B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* **103**, 6851–6860 (1995).
- [103] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **110**, 936–946 (1999).
- [104] G. A. Worth, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **109**, 3518–3529 (1998).
- [105] H. Köppel, W. Domcke, und L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59–246 (1984).
- [106] S. Kremppl, M. Winterstetter, H. Plöhn und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **100**, 926–937 (1994).
- [107] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, 1993).
- [108] J. N. Murrell, S. Carter und L. O. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 307–316 (1982).
- [109] J. M. Bowman und B. Gazdy, *J. Chem. Phys.* **93**, 1774–1784 (1990).
- [110] Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **95**, 3456–3466 (1991).
- [111] S. Blasco und D. Lauvergnat, *Chem. Phys. Lett.* **373**, 344–349 (2003).
- [112] H. F. von Horsten, G. Rauhut und B. Hartke, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13014–13021 (2006).
- [113] H. F. von Horsten und B. Hartke, *Chem. Phys.* **388**, 160–167 (2007).
- [114] P. Li und Y. Bu, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10288–10295 (2004).
- [115] S. Schweiger und G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9668–9678 (2003).
- [116] C. Raynaud, J. P. Daudey, L. Maron und F. Jolibois, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9646–9652 (2005).

- [117] T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen und M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **12**, 1162–1173 (2006).
- [118] V. Guallar, A. Douhal, M. Moreno und J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6251–6256 (1999).
- [119] E. F. Caldin und V. Gold, *Proton Transfer Reactions* (Chapman and Hall, London, 1975).
- [120] J. R. de la Vega, J. H. Bisch, J. H. Schauble, K. L. Kunze und B. E. Haggert, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3295–3299 (1982).
- [121] M. Meuwly, *Fut. Gen. Comput. Syst.* **21**, 1285–1297 (2005).
- [122] E. Nir, K. Kleinermanns und M. S. de Vries, *Nature* **408**, 949–951 (2000).
- [123] W.-I. Shiau, E. N. Duesler, I. C. Paul, D. Y. Curtin, W. G. Blann und C. A. Fyfe, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4546–4548 (1980).
- [124] J. Bertran, A. Oliva, L. Rodriguez-Santiago und M. Sodupe, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8159–8167 (1998).
- [125] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2763–2771 (2004).
- [126] I. Matanovic und N. Doslic, *J. Phys. Chem. A* **109**, 4185–4194 (2005).
- [127] K. Yagi, T. Taketsugu und K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 10647–10655 (2001).
- [128] D. Luckhaus, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3151–3158 (2006).
- [129] G. V. Mil'nikov, O. Kuhn und H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **123**, 074308 (2005).
- [130] M. V. Vener, O. Kühn und J. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 562–570 (2001).
- [131] P. R. L. Markwick, N. L. Doltsinis und D. Marx, *J. Chem. Phys.* **122**, 054112 (2005).
- [132] S. Schweiger, B. Hartke und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3341–3349 (2004).
- [133] W. H. Miller, N. C. Handy und J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99–112 (1980).
- [134] G. Rauhut und S. Schweiger, in *High Performance Computing in Science and Engineering '04* (Herausgeber E. Krause, W. Jäger und M. Resch), S. 323 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005).
- [135] J. Thom H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).
- [136] S. Schweiger, B. Hartke und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 493–500 (2005).

- [137] S. Schweiger und G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2816–2820 (2006).
- [138] D. Skouteris, B. Hartke und H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2458–2467 (2001).
- [139] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749–759 (1932).
- [140] F. J. McLafferty und P. Pechukas, *Chem. Phys. Lett.* **27**, 511–514 (1974).
- [141] W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **102**, 793–806 (1998).
- [142] T. Baba, T. Tanaka, I. Morino, K. M. T. Yamada und K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **110**, 4131–4133 (1999).
- [143] D. W. Firth, K. Beyer, M. A. Dvorak, S. W. Reeve, A. Grushow und K. R. Leopold, *J. Chem. Phys.* **94**, 1812–1819 (1991).
- [144] S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson und R. W. Duerst, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2260–2265 (1984).
- [145] E. M. Fluder und J. R. De la Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5265–5267 (1978).
- [146] J. R. De la Vega, *Acc. Chem. Res.* **15**, 185–191 (1982).
- [147] Z. Smedarchina, W. Siebrand und M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **103**, 5326–5334 (1995).
- [148] C. S. Tautermann, A. F. Voegelé, T. Loerting und K. R. Liedl, *J. Chem. Phys.* **117**, 1967–1974 (2002).
- [149] A. Viel, M. D. Coutinho-Neto und U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **126**, 024308 (2007).
- [150] J. Tucker Carrington und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **84**, 4364–4370 (1986).
- [151] J. Tucker Carrington und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **81**, 3942–3950 (1984).
- [152] M. E. Tuckerman und D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4946–4949 (2001).
- [153] B. Lasorne, F. Gatti, E. Baloičha, H.-D. Meyer und M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* **121**, 644–654 (2004).
- [154] R. Kosloff und H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 223–230 (1986).
- [155] B. Hartke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3627–3635 (2006).
- [156] M. Abramowitz und I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publications, Inc., New York, 1970).
- [157] D. Sölter, H.-J. Werner, M. von Dirke, A. Untch, A. Vegiri und R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **97**, 3357–3374 (1992).





# DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich meinem Betreuer und Doktorvater Prof. Dr. Bernd Hartke danken. Er hat mir vor Beginn der Arbeit einige interessante Themen aus verschiedensten Gebieten vorgeschlagen. Ich persönlich tendierte damals zu einem anderen Thema, aber irgendwie hat er mich (mehr latend als offensichtlich) zum Thema dieser Arbeit „überredet“ – eine Entscheidung, die ich nie bereut habe.

Ein herzliches *Merci* gilt Dr. David Lauvergnot, der mir bei der Einarbeitung in sein TNUM-Programm geholfen und alle meine Fragen überaus kompetent und zügig beantwortet hat. Für hilfreiche Bemerkungen zur Berechnung der kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit schulde ich Prof. Dr. Uwe Manthe Dank. Ferner danke ich Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer für die Bereitstellung des MCTDH-Programms.

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen meinen Arbeitskreiskollegen für die gute Atmosphäre bedanken. Ganz besonders sind dabei Jan Sielk und Boyke Schönborn hervorzuheben. Mit ihnen herrschte immer eine lockere und amüsante Stimmung im Büro. Jan danke ich außerdem für ein unermüdliches und kritisches Korrekturlesen dieses Manuskripts.

Des Weiteren danke ich Johannes Dammeier und Jens Riedel für ihre unterhaltsame Gesellschaft während der Raucherpausen.

Tina, Janni, Reiny und Christoph danke ich an dieser Stelle noch einmal für die schöne Studienzeit.

Zuletzt, aber nicht am wenigsten, möchte ich meinen Eltern dafür danken, dass sie mich immer unterstützt haben.



# VITA

	<b>Hermann Frank von Horsten</b>
Geburtsdatum	21.10.1975
Geburtsort	25709 Marne
Staatsangehörigkeit	deutsch
Wohnort	Harmsstr. 74, 24114 Kiel
	<b>Schulbildung und Wehrdienst</b>
1983 - 1995	Grundschule Marne, Gymnasium Marne
1995	Abitur
1995 - 1996	Grundwehrdienst beim 2. ABC Abwehrbataillon 610 in Albersdorf
	<b>Studium</b>
1996 - 2001	Studium der Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
2002 - 2003	Diplomarbeit an der Universität Dortmund zum Thema: „Quasielastische Neutrino-Nukleon-Streuung und Kerneffekte“ Betreuer: Prof. Dr. E. A. Paschos
2003	Diplom in Physik
Ab 2004	Promotion bei Prof. Dr. B. Hartke zum Thema: „Quantendynamik größerer Moleküle anhand reduziert-dimensionaler Modelle: Methoden und Anwendungen eines universellen Zugangs“



# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, diese Dissertationsschrift unter der Anleitung meines Betreuers Prof. Dr. Bernd Hartke selbstständig verfasst und keine weiteren Hilfsmittel als die angegebenen benutzt zu haben. Die Quellen sind deutlich gekennzeichnet.

Diese Arbeit hat weder in gleicher noch in ähnlicher Form im Rahmen irgend eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Frühere Promotionsversuche sind von mir nicht unter-  
nommen worden.

Kiel, 19.03.2008

---

Frank von Horsten