

Untersuchung der inelastischen
 H_2+H_2 -Streuung mit Hilfe
der Multi-Configuration
Time-Dependent Hartree-Methode

Dissertation
Frank Otto
2010

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Frank Otto
aus Buchen/Odenwald

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Juli 2010

Untersuchung der inelastischen
 $\text{H}_2 + \text{H}_2$ -Streuung mit Hilfe
der Multi-Configuration
Time-Dependent Hartree-Methode

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer
Prof. Dr. Horst Köppel

Abstract

Rotational and vibrational transitions in collisions between H_2 molecules are investigated by propagating wave packets with the *multi-configuration time-dependent Hartree* method (MCTDH). To this end, correlation functions between the time-dependent wave packet and various final state wave functions are formed, which are then Fourier transformed to obtain the transition probabilities, which in turn can be used to finally yield the integral effective cross sections under consideration. In contrast to previous theoretical work on the inelastic H_2 - H_2 collision, the calculations presented here include all degrees of freedom (translational, rotational, and vibrational) and incorporate the complete form of the Hamiltonian, i.e. no decoupling approximations (e.g. *coupled states*, CS) are used.

First, collisions between ground-state *para*- H_2 were considered, where integral effective cross sections for rotational excitations of one or both molecules were calculated for collision energies up to 1.2 eV. Full-dimensional results were obtained by using the elaborate *ab initio* potential energy surface (PES) of Boothroyd et al. (BMKP) as well as variations thereof with reduced anisotropy. Additional reduced-dimensional results (employing the *rigid rotor* approximation, RR) were calculated by using the *ab initio* PES of Diep and Johnson (DJ) and two RR variants of the BMKP PES. Calculated cross sections showed overall very good agreement with various previous theoretical work, if the respective approximations are accounted for. Moreover, RR was found to be a valid approximation in the energy range considered, while CS yielded cross sections which are systematically too small. Thermal rate coefficients for $T = 100 \dots 3000$ K were also calculated, and results for the DJ PES show a good agreement with experimental data.

Next, collisions between *para*- H_2 and *ortho*- H_2 were investigated, where various levels of initial rotational and vibrational excitation were taken into consideration. A low-anisotropy variant of the BMKP PES was used to compute integral effective cross sections for rotational transitions for collisions with and without vibrational transfer, in the energy range from 0.1 to 1.0 eV. For vibrationally elastic collisions, it was found that vibrational excitation present in one H_2 will enhance (up to a factor of ≈ 2) rotational transitions in this H_2 – compared to the vibration-free case – but suppress rotational transitions in the other H_2 . The magnitude of this effect correlates strongly with the absolute change of the rotational quantum numbers. For the case of vibrational transfer, the cross sections for accompanying rotational transitions were found to be almost independent of the direction of the transfer, i.e. from *ortho*- H_2 to *para*- H_2 or vice versa. Overall, collision processes involving vibrational transfer turned out to be much less likely than vibrationally elastic collisions; even the energetically near-resonant pure vibrational transfer without any rotational transition yields cross sections two magnitudes smaller than the strongest vibrationally elastic collisions.

Kurzfassung

Diese Arbeit untersucht Rotations- und Schwingungsübergänge in Kollisionen zwischen H_2 -Molekülen, wobei die Methode der Wellenpaketpropagation mittels der *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*-Methode (MCTDH) zum Einsatz kommt. Dazu werden Korrelationsfunktionen zwischen dem zeitlichen Verlauf des Wellenpakets und diversen Endzustands-Wellenfunktionen gebildet, aus denen sich per Fourier-Transformation die Übergangswahrscheinlichkeiten und daraus schließlich die gewünschten integralen Wirkungsquerschnitte berechnen lassen. Im Gegensatz zu früheren theoretischen Arbeiten zum inelastischen H_2 - H_2 -Stoß werden in den hier vorgestellten Rechnungen alle (Translations-, Rotations-, Schwingungs-) Freiheitsgrade berücksichtigt, und es wird die vollständige Form des Hamilton-Operators verwendet, d.h. es wird auf Entkopplungsnäherungen wie *Coupled States* (CS) verzichtet.

Zunächst werden Kollisionen zwischen *para*- H_2 im Grundzustand bei Kollisionsenergien von bis zu 1.2 eV betrachtet, wofür integrale Wirkungsquerschnitte für Rotationsanregungen eines oder beider Moleküle berechnet werden. Für volldimensionale Rechnungen kommen sowohl die aufwändige *ab-initio*-Potentialenergiefläche (PES) von Boothroyd et al. (BMKP) zum Einsatz, wie auch Varianten davon mit reduzierter Anisotropie. Zusätzlich werden Vergleichsrechnungen im Rahmen der *Rigid-Rotor*-Näherung (RR) durchgeführt, wobei die *ab-initio*-PES von Diep und Johnson (DJ) sowie zwei RR-Varianten der BMKP-Fläche benutzt werden. Die berechneten Wirkungsquerschnitte stimmen insgesamt sehr gut mit früheren theoretischen Resultaten überein, solange man jeweils deren Näherungsmethoden anwendet. Die RR-Näherung erweist sich im betrachteten Energiebereich als recht zuverlässig, während die CS-Näherung systematisch zu niedrige Querschnitte liefert. Es werden auch thermische Ratenkoeffizienten für $T = 100 \dots 3000$ K ermittelt, wobei die Ergebnisse für die DJ-Fläche gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zeigen.

Anschließend werden Kollisionen zwischen *para*- H_2 und *ortho*- H_2 untersucht, wobei diverse initiale Rotations- und Schwingungsanregungen betrachtet werden. Eine schwach anisotrope Variante der BMKP-Fläche wird benutzt, um integrale Wirkungsquerschnitte für Rotationsübergänge bei Kollisionen mit und ohne Vibrationstransfer zu berechnen, wobei die Kollisionsenergie zwischen 0.1 und 1.0 eV liegt. Für vibrations-elastische Stöße zeigt sich, dass die Vibration in einem H_2 -Molekül Rotationsübergänge im selben H_2 (bis auf das ca. zweifache) verstärkt – verglichen mit dem vibrationslosen Fall – aber Rotationsübergänge im anderen H_2 dämpft. Die Größe dieses Effektes hängt stark mit der Absolutänderung der Rotationsquantenzahlen zusammen. Für Stöße mit Vibrations-Transfer erweisen sich die Wirkungsquerschnitte für die begleitenden Rotationsübergänge als nahezu unabhängig von der Richtung des Transfers (vom *ortho*- H_2 zum *para*- H_2 bzw. umgekehrt). Insgesamt betrachtet sind Stoßprozesse mit Vibrationstransfer deutlich weniger wahrscheinlich als solche ohne; selbst der energetisch nahezu resonante reine Vibrationstransfer (ohne jeglichen Rotationsübergang) ist zwei Größenordnungen schwächer als die stärksten vibrations-elastischen Übergänge.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Einheiten und Notation	3
I Grundlagen	5
1 Numerische Lösungsmethoden für die Schrödinger-Gleichung	7
1.1 Darstellung der Wellenfunktion	8
1.2 Komplex-absorbierende Potentiale	12
1.3 Näherungen für die Schrödinger-Gleichung	13
2 Die MCTDH-Methode	17
2.1 Ansatz und Bewegungsgleichungen	17
2.2 Natürliche Orbitale und Konvergenz	21
2.3 Form des Hamilton-Operators	22
2.4 Numerischer Aufwand	25
2.5 Modenkombination	26
II Die H₂-H₂-Kollision	29
3 Das H₂-Molekül	31
3.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	31
3.2 Elektronische Zustände von H ₂	33
3.3 Rotations- und Vibrationsspektrum von H ₂	34
3.4 Symmetrie im H ₂ -Molekül	36
4 Das H₂-H₂-System	39

4.1	Wahl des Koordinatensystems	39
4.2	Operator der kinetischen Energie	42
4.3	Symmetrie-Betrachtungen	49
4.4	Potentialenergie-Flächen	53
5	Berechnung von Wirkungsquerschnitten	61
5.1	Der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt	61
5.2	Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten	63
5.3	Kollision ununterscheidbarer Moleküle	66
6	Rotations-Anregungen bei der <i>para</i>-H₂-<i>para</i>-H₂-Kollision	71
6.1	Numerische Parameter	71
6.2	Volldimensionale Rechnungen	74
6.3	Reduziert-dimensionale Rechnungen	78
6.4	Thermische Ratenkoeffizienten	84
7	Energietransfer bei der <i>para</i>-H₂-<i>ortho</i>-H₂-Kollision	89
7.1	Numerische Parameter	90
7.2	Vergleich zwischen den Flächen BMKP und BMKPE(2)	91
7.3	Rotationsübergänge beim vibrations-elastischen Stoß	94
7.4	Rotationsübergänge bei Vibrationstransfer	102
	Zusammenfassung	109
	Anhänge	
A	Drehimpulsoperatoren und körperfeste Bezugssysteme	115
A.1	Drehimpulsoperatoren in SF, E2 und BF	116
A.2	Die Wellenfunktion in E2-/BF-Koordinaten	121
B	Autokorrelationsfunktion und Energieverteilung	129
C	MCTDH-Form der symmetrisierten H₂-H₂-Wellenfunktion	131
C.1	Moden $(r_1, \theta_1, k_1), (r_2, \theta_2, k_2)$	132
C.2	Moden $(r_1, r_2), (\theta_1, k_1), (\theta_2, k_2)$	132

D Algorithmus zur J-Interpolation	137
Danksagungen	143
Literaturverzeichnis	145

Einleitung

Die Kollision zweier Wasserstoff-Moleküle (H_2) stellt das kleinste und (von der elektronischen Struktur her) einfachste Diatom-Diatom-Streusystem dar, und kann daher als Prototyp für das Studium inelastischer Streuung und stoßinduzierten Energietransfers zwischen Molekülen dienen. Die Berechnung der Wirkungsquerschnitte solcher Prozesse erfordert eine genaue Kenntnis des Wechselwirkungspotentials (d.h. der elektronischen Potentialenergiefläche) zwischen den beteiligten Molekülen, und durch den Vergleich von berechneten Wirkungsquerschnitten mit experimentellen Daten ist es möglich, Rückschlüsse auf die Qualität der verwendeten Potentialfunktion zu ziehen.

Darüber hinaus spielt molekularer Wasserstoff eine wichtige Rolle für die Astrophysik, da dies die am häufigsten vorkommende Molekülsorte im Universum ist [1, 2]. Inelastische Kollisionen unter Beteiligung von H_2 -Molekülen haben z.B. großen Einfluss auf die thermische Entwicklung von interstellaren Gaswolken [3–5], und zur Modellierung solcher Prozesse ist eine genaue Kenntnis der thermischen Ratenkoeffizienten für An- und Abregungen der beteiligten Moleküle notwendig. Diese Ratenkoeffizienten lassen sich wiederum aus den entsprechenden Wirkungsquerschnitten berechnen.

Aus den genannten Gründen ist die H_2 - H_2 -Streuung schon lange Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Bereits in den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden Rechnungen mit einfach handhabbaren Potentialmodellen durchgeführt [6–11], während in den 70er und 80er Jahren durch die zunehmende Verfügbarkeit von Computersystemen auch die Behandlung von komplexeren Potentialmodellen sowie eine akkuratere Behandlung der Moleküldynamik möglich wurden [12–16]. Fortschritte in der Computertechnik erlaubten in der Folge auch das Erstellen von zunehmend genaueren Potentialenergieflächen durch *ab-initio*-Berechnungen der Elektronenstruktur [17–21], wodurch das Interesse an der H_2 - H_2 -Kollisionsdynamik immer wieder aufflammte [22–29].

Da die exakte quantentheoretische Behandlung der Moleküldynamik für die Diatom-Diatom-Streuung eine herausfordernde numerische Aufgabe ist, mussten frühere Arbeiten zur H_2 - H_2 -Kollision auf eine Reihe von Näherungen zurückgreifen. So wurden etwa in den frühesten Arbeiten [7–9, 11] nur Rotationsübergänge in einem der H_2 -Moleküle betrachtet, während das andere als punktförmiges Teilchen behandelt wurde. Auch später wurden die Schwingungsfreiheitsgrade in der Regel außer Acht gelassen und die H_2 -Moleküle entsprechend als *starre Rotoren* (*rigid rotors*, RR) behandelt [10, 12–14, 16, 23, 30], was sich durch die vergleichsweise hohe Anregungsenergie von

516 meV für H_2 -Schwingungen rechtfertigen lässt, so dass diese Freiheitsgrade gewöhnlich erst bei hohen Temperaturen von einigen tausend K eine bedeutende Rolle spielen. Auch einige Arbeiten jüngerer Datums [27–29, 31] greifen noch auf diese RR-Näherung zurück. Die Einbeziehung der Schwingungsfreiheitsgrade in quantentheoretische Berechnungen für H_2+H_2 erfolgte erstmals durch Flower et al. [32–34], wobei jedoch eine asymmetrische Behandlung der H_2 -Moleküle zum Einsatz kam, d.h. eines der H_2 wurde weiterhin als starrer Rotor behandelt bzw. Schwingungsanregungen wurden nur für einen der beiden Stoßpartner berücksichtigt. Erste volldimensionale Rechnungen (d.h. unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade) wurden erstmals von Pogrebnya und Clary [25, 35] sowie von Lin und Guo [26, 36, 37] durchgeführt. Bei diesen Arbeiten kam allerdings eine Näherung für die Form der kinetischen Energie zum Einsatz, welche die Coriolis-Kopplung vernachlässigt (sog. *Coupled-States-* oder *Centrifugal-Sudden-*Näherung, CS).

Die vorliegende Dissertation, deren wesentliche Resultate bereits in den Arbeiten [38–41] veröffentlicht wurden, beschreibt die erstmalige quantentheoretische Behandlung der inelastischen H_2 - H_2 -Streuung sowohl unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade wie auch unter Verwendung der vollständigen Form der kinetischen Energie (d.h. die CS-Näherung kommt nicht zum Einsatz). Dies geschieht unter Verwendung der *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*-Methode [42–46] (MCTDH), welche ein allgemeines Verfahren zur näherungsweise Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für Systeme mit vielen Freiheitsgraden darstellt. Die Stärke dieser Methode liegt in ihrer Kombination aus einer kompakten, aber skalierbaren Darstellung der Wellenfunktion mit variationell bestimmten Bewegungsgleichungen, was eine große Bandbreite von schnellen, qualitativen Rechnungen bis hin zu aufwändigen und numerisch exakten Rechnungen ermöglicht. Dabei ist es anhand einer überschaubaren Zahl von Kenngrößen immer möglich, die Qualität und den Grad der Konvergenz der durchgeführten Berechnungen zu überprüfen. Mit Hilfe der MCTDH-Methode wurden bereits eine Reihe von physikalischen Phänomenen in einer großen Zahl von chemischen Systemen erfolgreich behandelt, etwa Photodissoziation [43, 47–51], Photoabsorption [52, 53], Photoionisation [54–56], intramolekularer Ladungstransfer [57], inelastische und dissoziative Oberflächenstreuung [58–61] sowie reaktive Molekül-Streuung [62–66].

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 1 stellt einige Grundlagen für die numerische Behandlung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung vor, wobei insbesondere auf die Darstellung der Wellenfunktion und des Hamilton-Operators eingegangen wird. Anschließend präsentiert Kapitel 2 die MCTDH-Methode. In Kapitel 3 werden einige Eigenschaften des H_2 -Moleküls rekapituliert, soweit diese für die vorliegende Arbeit von Belang sind. Kapitel 4 geht ausführlich auf die Darstellung des Operators der kinetischen Energie für Diatom-Diatom-Systeme in einem körperfesten Koordinatensystem ein, und stellt darüber hinaus die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Potentialenergieflächen für das H_2 - H_2 -System vor. Das Verfahren zur Berechnung der (integralen) Wirkungsquerschnitte für Rotations- und Vibrationsübergänge wird in Kapitel 5 beschrieben, von der Erstellung eines initialen Wellenpakets, welches mit Hilfe der MCTDH-Methode propagiert wird, bis zur Berechnung der gewünschten Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem zeitlichen Gesamtverlauf des Wellenpakets.

Die letzten beiden Kapitel stellen unsere Anwendungsrechnungen vor. In Kapitel 6 betrachten wir zunächst Rotationsanregungen bei der Kollision zweier *para*-H₂-Moleküle aus dem Grundzustand. Dieser Fall dient der Verifikation unserer Methodik, da er bereits gut theoretisch untersucht ist und so den Vergleich mit anderen Berechnungsmethoden zulässt. Hierzu mussten auch Rechnungen unter Verwendung der Rigid-Rotor- und der CS-Näherung durchgeführt werden, was es darüber hinaus ermöglichte, die Qualität dieser Näherungen für den betrachteten Anwendungsfall zu untersuchen. Kapitel 7 behandelt schließlich den Transfer von Rotations- und Schwingungsenergie bei der Kollision zwischen *para*-H₂ und *ortho*-H₂. Hierfür betrachten wir auch leicht rotations-angeregte Anfangszustände und untersuchen sowohl vibrations-elastische wie auch Vibrationstransfer-Prozesse. Insbesondere ist hier von Interesse, ob der rotations-elastische Vibrationstransfer, der energetisch nahezu resonant ist, besonders stark ausgeprägte Wirkungsquerschnitte besitzt.

Einheiten und Notation

Vorweg sei bemerkt, dass für die Angabe von Zahlenwerten nicht das im Deutschen übliche Dezimalkomma, sondern der international gebräuchliche Dezimalpunkt verwendet wird, z.B. $\pi \approx 3.14159$.

Als Einheitensystem kommen in dieser Arbeit *atomare Einheiten* (engl. *atomic units*, a.u.) zum Einsatz, in dem die Elektronenmasse m_e , die Elementarladung e , das Plancksche Wirkungsquantum \hbar und die Coulomb-Konstante $1/4\pi\epsilon_0$ alle den Wert eins haben. Unter den davon abgeleiteten Einheiten sind insbesondere der Bohr-Radius $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$ als Längeneinheit und die Hartree-Energie $E_h = 27.211 \text{ eV}$ als Energieeinheit von Interesse. Bei der Angabe von expliziten Zahlenwerte für bestimmte Größen kommen zum Teil auch andere Einheiten (eV, Å, fs, usw.) zum Einsatz, welche dann aber explizit angegeben werden.

Konvention für die Kugelflächenfunktionen

In Teilen dieser Arbeit benutzen wir die *Kugelflächenfunktionen* $Y_l^m(\theta, \phi)$, für welche es in der Literatur unterschiedliche Konventionen hinsichtlich Normierungs- und Phasenfaktoren gibt. Wir verwenden folgende Konvention:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad ; \quad |m| \leq l$$

Hierin treten die *assozierten Legendre-Polynome* P_l^m auf, die mit den gewöhnlichen Legendre-Polynomen P_l in folgendem Zusammenhang stehen (für $m \geq 0$):

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad \text{und} \quad P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$

Zur Abkürzung verwenden wir auch *normierte* Varianten dieser Polynome, die wir wie folgt definieren:

$$\tilde{P}_l^m(x) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(x)$$

Diese besitzen die Eigenschaft $\tilde{P}_l^{-m}(x) = (-1)^m \tilde{P}_l^m(x)$.

Häufig verwendete Notationen, Symbole und Abkürzungen

\hat{X}	Operator
\mathbf{X}	Matrix
\mathbf{x}	Vektor
\underline{x}	Zusammenfassung mehrerer Koordinaten (x_1, x_2, \dots)
\dot{x}	Zeitableitung der Größe x , $\dot{x} = \partial x / \partial t$
∂_x	Kurzform für die Ableitung nach x , $\partial_x = \partial / \partial x$
Ψ, Φ, ψ, \dots	Wellenfunktionen
f	Anzahl der Freiheitsgrade
κ	Nummer des Freiheitsgrades (bzw. der kombinierten Mode)
N_κ	Zahl der Basisfunktionen/Gitterpunkte für den Freiheitsgrad κ
n_κ	Zahl der Einteilchenfunktionen für den Freiheitsgrad κ
$Q_\kappa, Q^{(\kappa)}$	Koordinate des Freiheitsgrades κ
$\chi_i^{(\kappa)}$	zeitunabhängige Basisfunktionen des Freiheitsgrades κ ($i = 1 \dots N_\kappa$)
$\varphi_j^{(\kappa)}$	Einteilchenfunktionen des Freiheitsgrades κ ($j = 1 \dots n_\kappa$)
R	Schwerpunkts-Abstand zwischen den beiden H ₂ -Molekülen
μ, μ_i	reduzierte Masse des Gesamtsystems bzw. eines H ₂ -Moleküls ($i = 1, 2$)
r_i	Bindungslänge eines H ₂ -Moleküls
θ_i, ϕ_i	sphärische Polarkoordinaten (Orientierung der H–H-Achse)
k_i	zu ϕ_i konjugierter Impuls
ν_i, j_i, m_i	Vibrations-, Rotations- und magnetische Quantenzahl eines H ₂ -Moleküls
J	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl
σ	Wirkungsquerschnitt
DVR	Discrete Variable Representation
CAP	Complex Absorbing Potential
MCTDH	Multi-Configuration Time-Dependent Hartree
SPF	Single-Particle Function (Einteilchenfunktion)
DJ	Diep-Johnson (Potentialfläche)
BMKP	Boothroyd-Martin-Keogh-Peterson (Potentialfläche)
BMKPE(l)	BMKP Expanded (bis zur Ordnung l)
RR	Rigid Rotors (Näherung)
CS	Coupled States/Centrifugal Sudden (Näherung)

Teil I

Grundlagen

Kapitel 1

Numerische Lösungsmethoden für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

In der Quantentheorie wird bekanntlich der Zustand eines physikalischen Systems durch einen *Zustandsvektor* Ψ beschrieben, der Element eines linearen Vektorraums, des *Hilbertraums* \mathcal{H} , ist. Die Dynamik des Quantensystems kann man dann durch die zeitliche Entwicklung dieses Zustandsvektors beschreiben, welche über die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung*

$$i \frac{d}{dt} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (1.1)$$

gegeben ist. Dabei ist \hat{H} ein hermitescher Operator auf \mathcal{H} , der *Hamilton-Operator* oder *Hamiltonian*, der sich aus den Operatoren \hat{T} und \hat{V} für die kinetische und die potentielle Energie des Systems zusammensetzt, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.

Bei Gl. (1.1) handelt es sich mathematisch gesehen um eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung mit (bei zeitunabhängigem \hat{H}) konstanten Koeffizienten, d.h. um ein der Struktur nach vergleichsweise einfaches Problem. Formal ist die Lösung von (1.1) bekanntlich gegeben durch

$$\Psi(t) = \exp(-i\hat{H}t) \Psi(0) \quad , \quad (1.2)$$

jedoch erfordert eine numerische Auswertung dieser Lösung in der Regel die vollständige Diagonalisierung von \hat{H} . Dies gestaltet sich in der Praxis schwierig, da der Hilbertraum \mathcal{H} in der Regel unendlich-dimensional ist. Daher ist es zunächst notwendig, eine endlich-dimensionale Darstellung für die Zustandsvektoren Ψ und den Hamiltonian \hat{H} zu finden; häufig (insbesondere bei Quantensystemen mit vielen Freiheitsgraden) benötigt diese Darstellung jedoch so viele Dimensionen, dass eine Anwendung von (1.2) bei weitem zu aufwändig wäre. Erfolgversprechender erweisen sich Ansätze, bei denen eine zu der gewählten endlich-dimensionalen Darstellung passende Näherung für Gl. (1.1) gefunden wird und schließlich eine Lösungs-Strategie für die so genäherte

Schrödinger-Gleichung entwickelt wird. Dieses Kapitel dient der Darstellung einiger der grundlegenden Elemente dieses Lösungsweges.

1.1 Darstellung der Wellenfunktion

Betrachten wir als einfaches Beispiel ein physikalisches System mit einem einzigen Freiheitsgrad, nämlich der Ortskoordinate x eines punktförmigen Teilchens. Wir können davon ausgehen, dass sich das Teilchen (zumindest während des physikalisch interessanten Zeitintervalls) in einem begrenzten Ortsintervall $I \subset \mathbb{R}$ aufhält. Dann wird der korrespondierende Hilbertraum \mathcal{H} gebildet durch den Raum der quadrat-integrablen, stückweise zweifach differenzierbaren *Wellenfunktionen* $\Psi : I \rightarrow \mathbb{C}$, wobei das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen über

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int_I dx \Phi(x)^* \Psi(x) \quad (1.3)$$

definiert ist. Dieser Hilbertraum ist unendlich-dimensional. Für numerische Berechnungen ist es also zunächst notwendig, eine (näherungsweise) Darstellung für die Wellenfunktionen zu finden, die mit der Angabe einer endlichen Menge an Daten auskommt.

1.1.1 Gitterdarstellung und finite Differenzen

Ein naheliegender Weg, zu einer endlich-dimensionalen Darstellung der Wellenfunktion zu gelangen, besteht darin, einen Satz von N Gitterpunkten (Knoten) $x_\alpha \in I$ und Gewichten $w_\alpha > 0$ zu wählen und die Wellenfunktionen durch ihre Werte an diesen Gitterpunkten, $\Psi_\alpha = \Psi(x_\alpha)$, darzustellen, während das Skalarprodukt (1.3) genähert durch eine *Quadratur*

$$\langle \Phi | \Psi \rangle \approx \sum_{\alpha=1}^N w_\alpha \Phi_\alpha^* \Psi_\alpha \quad (1.4)$$

dargestellt wird. Die Darstellung des Operators \hat{V} der potentiellen Energie ist dann einfach, denn in der Regel lässt sich dieser als Funktion des Ortsoperators \hat{x} auffassen, $\hat{V} = V(\hat{x})$, so dass gilt:

$$(\hat{V}\Psi)_\alpha = V(x_\alpha)\Psi_\alpha \quad (1.5)$$

Schwieriger ist hingegen die Darstellung des Operators \hat{T} der kinetischen Energie. Da sich dieser in der Regel über Differentialoperatoren nach x darstellen lässt (z.B. $\hat{T} = -(2m)^{-1} d^2/dx^2$ im Falle einer kartesischen Koordinate), liegt es nahe, diesen über *finite Differenzen* darzustellen, etwa im Falle eines äquidistanten Gitters

$$\left(\frac{d}{dx} \Psi \right)_\alpha \approx (\Psi_{\alpha+1} - \Psi_\alpha)/d \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} \Psi \right)_\alpha \approx (\Psi_{\alpha+1} - 2\Psi_\alpha + \Psi_{\alpha-1})/d^2 \quad (1.7)$$

wobei d den Gitterabstand bezeichnet. Bessere Ergebnisse erzielt man allerdings, wenn man Schemata höherer Ordnung verwendet. Jedoch besitzen diese Methoden im allgemeinen ein schlechteres Konvergenz-Verhalten (d.h. erfordern ein größeres N) als die im folgenden diskutierten Methoden.

1.1.2 VBR- und FBR-Darstellung

Für den Hilbertraum \mathcal{H} können wir eine abzählbar unendliche Basis aus Wellenfunktion wählen, $\{\varphi_j | j = 1 \dots \infty\}$. Diese können wir auf N Elemente einschränken, $\{\varphi_j | j = 1 \dots N\}$, um zu einer endlich-dimensionalen Darstellung zu gelangen. Die Darstellung der Wellenfunktion Ψ erfolgt dann durch einen Vektor $\mathbf{\Psi}$ mit den Elementen $\Psi_j = \langle \varphi_j | \Psi \rangle$, wobei Wellenfunktionen, die außerhalb des von dem eingeschränkten Basissatz aufgespannten Teilraums liegen, nur genähert dargestellt werden. Die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie, \hat{T} und \hat{V} , werden entsprechend durch $N \times N$ -Matrizen mit den Elementen

$$T_{jk}^{\text{VBR}} = \langle \varphi_j | \hat{T} | \varphi_k \rangle \quad ; \quad 1 \leq j, k \leq N \quad (1.8)$$

$$V_{jk}^{\text{VBR}} = \langle \varphi_j | \hat{V} | \varphi_k \rangle \quad ; \quad 1 \leq j, k \leq N \quad (1.9)$$

dargestellt, wobei das Kürzel VBR für *variational basis representation* steht.¹ Wie erwähnt besitzt \hat{T} in der Regel eine einfache Form, die sich über d/dx und d^2/dx^2 ausdrücken lässt. Bei Wahl geeigneter (analytischer) Basisfunktionen φ_j lassen sich dann die Matrixelemente (1.8) analytisch berechnen, und ebenso die Matrixelemente des Ortsoperators, $Q_{jk} = \langle \varphi_j | \hat{x} | \varphi_k \rangle$. Hingegen besitzt die Potentialenergie \hat{V} im allgemeinen eine zu komplizierte Form, um auch die Matrixelemente (1.9) analytisch auswerten zu können, und eine numerische Auswertung der entsprechenden Integrale ist in vielen Fällen zu aufwändig. Andererseits ist \hat{V} in der Regel darstellbar als $\hat{V} = V(\hat{x})$, so dass eine naheliegende Näherung für \mathbf{V}^{VBR} gegeben ist durch [67]

$$\mathbf{V}^{\text{VBR}} \approx \mathbf{V}^{\text{FBR}} = V(\mathbf{Q}) \quad (1.10)$$

wobei das Kürzel FBR für *finite basis representation* steht. Die FBR-Matrixelemente kann man auswerten, indem man zunächst die Matrix \mathbf{Q} (deren Elemente ja nach Voraussetzung analytisch bekannt sind) diagonalisiert,

$$\mathbf{Q} = \mathbf{X} \mathbf{X} \mathbf{U}^\dagger \quad (1.11)$$

wobei \mathbf{X} die diagonale Matrix aus Eigenwerten von \mathbf{Q} bezeichnet ($X_{\alpha\beta} = x_\alpha \delta_{\alpha\beta}$), so dass man anschließend \mathbf{V}^{FBR} über

$$V_{jk}^{\text{FBR}} = \sum_{\alpha=1}^N U_{j\alpha} V(x_\alpha) U_{k\alpha}^* \quad (1.12)$$

berechnen kann. Diese Matrix ist in der Regel voll besetzt, im Gegensatz zur Matrix \mathbf{T}^{VBR} , die meist Diagonal- oder Tridiagonalform hat, also nur dünn besetzt ist.

¹Die Bezeichnung *variational basis representation* erklärt sich daraus, dass die Matrix $\mathbf{H}^{\text{VBR}} = \mathbf{T}^{\text{VBR}} + \mathbf{V}^{\text{VBR}}$ Eigenwerte $E_j^{(N)}$ besitzt, die immer über den eigentlichen Eigenwerten E_j des vollen Hamilton-Operators \hat{H} liegen.

1.1.3 Die DVR-Darstellung

Die Matrix \mathbf{U} , die die FBR-Ortsmatrix \mathbf{Q} diagonalisiert (Gl. (1.11)), kann auch benutzt werden, um einen neuen Satz von Basisfunktionen $\{\chi_\alpha \mid \alpha = 1 \dots N\}$ einzuführen:

$$\chi_\alpha(x) = \sum_{j=1}^N \varphi_j(x) U_{j\alpha} \quad (1.13)$$

Die Darstellung der Wellenfunktionen (über die Werte $\Psi_\alpha = \langle \chi_\alpha | \Psi \rangle$) in dieser Basis bezeichnet man als *discrete variable representation* (DVR). Die zugehörigen Matrizen-Darstellungen der Operatoren \hat{T} und \hat{V} sind

$$\mathbf{T}^{\text{DVR}} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{T}^{\text{VBR}} \mathbf{U} \quad (1.14)$$

$$\mathbf{V}^{\text{DVR}} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{V}^{\text{FBR}} \mathbf{U} \quad (1.15)$$

wobei letztere Matrix gemäß Konstruktion diagonal ist, $V_{\alpha\beta}^{\text{DVR}} = V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta}$. \mathbf{T}^{DVR} hingegen ist nun (anders als \mathbf{T}^{VBR}) eine in der Regel voll besetzte Matrix.

Es kann gezeigt werden [68], dass in Fällen, wo die FBR-Matrix \mathbf{Q} Tridiagonalform hat, ein enger Zusammenhang dieser Darstellung zu einer Gauß-Quadratur besteht. Die Knoten x_α dieser Quadratur sind dabei gegeben durch die Eigenwerte von \mathbf{Q} , und die Gewichte sind bestimmt über $\sqrt{w_\alpha} = U_{j\alpha}^* / \varphi_j(x_\alpha)$ (was sich in diesem Fall als unabhängig von j erweist). Insbesondere haben in diesem Fall die DVR-Basisfunktionen die Eigenschaft

$$\chi_\alpha(x_\beta) = \delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_\alpha} \quad (1.16)$$

d.h. auf den Gitterpunkten verhalten sie sich wie δ -Funktionen. Für Wellenfunktionen Ψ , die innerhalb des von der FBR- bzw. DVR-Basis aufgespannten Teilraums liegen, gilt außerdem

$$\Psi_\alpha \equiv \langle \chi_\alpha | \Psi \rangle = \sqrt{w_\alpha} \Psi(x_\alpha) \quad (1.17)$$

und das Skalarprodukt zweier solcher Funktionen ist gegeben durch

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_{\alpha=1}^N w_\alpha \Phi(x_\alpha)^* \Psi(x_\alpha) \quad (1.18)$$

Es besteht also eine große Ähnlichkeit zu der in Abschnitt 1.1.1 angesprochenen Gitterdarstellung, denn die Wellenfunktionen lassen sich wieder über ihre Werte an ausgewählten Gitterpunkten darstellen,

$$\Psi \rightarrow \mathbf{\Psi} = (\sqrt{w_1} \Psi(x_1), \dots, \sqrt{w_N} \Psi(x_N)) \quad (1.19)$$

Darüber hinaus liegt aber nun (anders als bei beliebigen Gitterdarstellungen) eine sehr genaue Methode zur Berechnung der kinetischen Energie vor.

Einige für die Praxis besonders relevante Beispiele für solche DVRs sind:

- **Harmonischer-Oszillator-DVR**, basierend auf den Eigenfunktionen φ_j des Hamiltonians eines Harmonischen Oszillators;

- **Legendre-DVR**, basierend auf den (assoziierten) Legendre-Polynomen P_l^m , über die sich die Eigenfunktionen des Drehimpuls-Operators \mathbf{L}^2 ausdrücken lassen, der in der kinetischen Energie für sphärische Polarkoordinaten auftritt;
- **Exponential-DVR**, basierend auf ebenen Wellen, welche als Eigenfunktionen eines freien Teilchens mit periodischen Randbedingungen auftreten. In diesem Fall ist das resultierende Gitter äquidistant, und man kann die kinetische Energie auch über eine diskrete Fourier-Transformation auswerten, was sich in diesem Fall über den Algorithmus der *Fast Fourier Transformation* (FFT) [69] sehr effizient bewerkstelligen lässt. (Historisch wurden solche FFT-Darstellungen schon vor der allgemeinen Entwicklung der DVR-Methodik verwendet.)

1.1.4 Mehrere Freiheitsgrade

Wir hatten erwähnt, dass in der FBR-Darstellung die Matrix \mathbf{T} für die kinetische Energie dünn besetzt ist (diagonal/tridiagonal), während die Matrix \mathbf{V} für die potentielle Energie voll besetzt ist. Für die DVR-Darstellung ist die Situation umgekehrt: voll besetztes \mathbf{T} und diagonales \mathbf{V} . Für die Anwendung der gesamten Hamiltonian-Matrix $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ auf den Wellenfunktions-Vektor Ψ scheint es also hinsichtlich des numerischen Aufwandes keine große Rolle zu spielen, welche der beiden Darstellungen man verwendet.

Für eindimensionale Probleme ist diese Beobachtung auch zutreffend. Bei Systemen mit mehreren Freiheitsgraden ändert sich das Bild jedoch. Für solche Systeme können wir die FBR- bzw. DVR-Basisfunktionen definieren als Produkte der Basisfunktionen der einzelnen Freiheitsgrade. Als Beispiel betrachten wir ein Teilchen mit den drei kartesischen Koordinaten x, y, z . Die multi-dimensionale FBR- bzw. DVR-Basis ist gegeben über

$$\{\varphi_j^{(x)}(x) \varphi_k^{(y)}(y) \varphi_l^{(z)}(z) \mid j = 1 \dots N_x, k = 1 \dots N_y, l = 1 \dots N_z\} \quad (1.20)$$

$$\{\chi_\alpha^{(x)}(x) \chi_\beta^{(y)}(y) \chi_\gamma^{(z)}(z) \mid \alpha = 1 \dots N_x, \beta = 1 \dots N_y, \gamma = 1 \dots N_z\} \quad (1.21)$$

Die Erfahrung zeigt, dass sich der Operator der kinetischen Energie (KE) für das Gesamtsystem in der Regel einfach als Summe der KE-Operatoren der einzelnen Freiheitsgrade darstellen lässt, oder als Summe von Produkten dieser Operatoren. Für das angesprochene Beispiel gilt etwa:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \hat{T}^{(x)} + \hat{T}^{(y)} + \hat{T}^{(z)} \quad (1.22)$$

Dementsprechend lautet seine Matrixdarstellung:

$$T_{jkl;j'k'l'} = T_{jj'}^{(x)} \delta_{kk'} \delta_{ll'} + \delta_{jj'} T_{kk'}^{(y)} \delta_{ll'} + \delta_{jj'} \delta_{kk'} T_{ll'}^{(z)} \quad (1.23)$$

Der Unterschied zwischen FBR- und DVR-Darstellung schlägt sich nur insofern nieder, dass die $\mathbf{T}^{(x)}$ etc. in FBR-Darstellung dünn und in DVR-Darstellung voll besetzt

sind, aber dieser Unterschied soll im folgenden keine Rolle spielen. Die Potentialenergie hingegen ist in der Regel eine nicht-separable Funktion aller Freiheitsgrade, in unserem Beispiel also $V(x, y, z)$. Dies führt für die FBR-Darstellung zu einer voll besetzten $(N_x N_y N_z) \times (N_x N_y N_z)$ -Matrix für \mathbf{V} , während in der DVR-Darstellung die multi-dimensionale Potentialenergie-Matrix weiterhin diagonal ist.

Die Anwendung der Matrix (1.23) auf den Wellenfunktionsvektor,

$$(\mathbf{T}\Psi)_{jkl} = \sum_{j'k'l'} T_{jkl;j'k'l'} \Psi_{j'k'l'} = \sum_{j'} T_{jj'}^{(x)} \Psi_{j'kl} + \sum_{k'} T_{kk'}^{(y)} \Psi_{jk'l} + \sum_{l'} T_{ll'}^{(z)} \Psi_{jkl'} \quad (1.24)$$

erfordert offenbar $(N_x N_y N_z)(N_x + N_y + N_z)$ FLOPs². Allgemeiner ergibt sich bei f Freiheitsgraden, die alle mit derselben Anzahl N von Gitterpunkten bzw. Basisfunktionen dargestellt werden, ein numerischer Aufwand von fN^{f+1} FLOPs für die Anwendung von \mathbf{T} . Dem gegenüber steht der Aufwand für die Anwendung der Potentialenergie-Matrix \mathbf{V} : \mathbf{V}^{DVR} ist diagonal und benötigt somit N^f FLOPs, während \mathbf{V}^{FBR} voll besetzt ist und somit N^{2f} FLOPs benötigt. Hieraus wird deutlich, dass die DVR-Darstellung für Systeme mit mehreren Freiheitsgraden dank der einfacheren Struktur des multi-dimensionalen KE-Operators zu einem deutlich niedrigeren numerischen Aufwand führt.

1.2 Komplex-absorbierende Potentiale

Bei der zeitabhängigen Behandlung von Streu- und Dissoziationsproblemen kann allgemein das Problem auftreten, dass Teile des Wellenpakets die Wechselwirkungsregion schon weit verlassen haben, bevor der physikalische Prozess vollständig abgeschlossen ist. Streng genommen erfordert dies einen großen Koordinatenbereich bzw. eine entsprechend hohe Zahl von Gitterpunkten für die Streu- bzw. Dissoziationskoordinate R , denn bei zu kurzem Gitter können unphysikalische Reflexionen am Gitterende auftreten, oder es kommt sogar (bei Verwendung einer FFT-Darstellung) zu Transmissionen des Wellenpakets von einem Gitterende zum anderen. Ein sehr langes Gitter treibt allerdings den numerischen Aufwand für die Wellenpaket-Propagation stark in die Höhe.

Zur Vermeidung dieses Problems kann man eine künstliche Änderung am Hamilton-Operator vornehmen, indem man ein sog. *komplex-absorbierendes Potential*³ (*complex absorbing potential*, CAP) [70–72] einführt, welches das Wellenpaket vernichtet, bevor es das Gitterende erreicht:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{orig}} - i\hat{W} \quad (1.25)$$

wobei \hat{W} ein positiv-semidefiniter Operator sein muss (d.h. $\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle \geq 0$ für alle Ψ),

²Unter einer FLOP (*floating point operation*) verstehen wir die Kombination einer Multiplikation und einer Addition zweier Fließkommazahlen.

³Andere gebräuchliche Bezeichnungen sind „negativ-imaginäres Potential“, „absorbierende Randbedingungen“ oder auch „optisches Potential“.

damit sein Einfluss auf die Wellenfunktion einen dämpfenden Charakter hat:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \|\Psi\|^2 &= \langle \Psi | \dot{\Psi} \rangle + \langle \dot{\Psi} | \Psi \rangle = \langle \Psi | -i\hat{H} + i\hat{H}^\dagger | \Psi \rangle \\ &= -2 \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle \leq 0 \end{aligned} \quad (1.26)$$

In unserer Anwendung verwenden wir CAPs der Form (hier für ein CAP am rechten Gitterende)

$$W(R) = \eta \Theta(R - R_c) (R - R_c)^b \quad (1.27)$$

Hierbei bezeichnet Θ die Heavisidesche Stufenfunktion, $\Theta(x) = 0$ für $x < 0$ und $\Theta(x) = 1$ für $x > 0$. Der positive Faktor η gibt die Stärke des CAP an, und der Exponent wird in der Regel aus $b = 2$ oder $b = 3$ gewählt. R_c gibt den Punkt an, bei dem das CAP beginnt, d.h. die Entfernung von R_c zum Gitterende bestimmt die Länge des CAP. CAPs der Form (1.27) wurden ausführlich in [73] untersucht.

Die CAP-Stärke η ist so groß zu wählen, dass das Wellenpaket bei Erreichen des Gitterendes weitestgehend vernichtet wurde, ansonsten kommt es wiederum zu Reflexionen bzw. Transmissionen am Gitterende. Diese Problematik tritt vor allem für die hochenergetischen Teile des Wellenpakets auf, da sich diese am schnellsten durch die CAP-Region bewegen. Die niederenergetischen (langsamen) Teile des Wellenpakets hingegen leiden unter möglichen Reflexionen, welche durch das CAP selbst hervorgerufen werden, und die man durch die Wahl eines möglichst kleinen η minimieren sollte. Die Wahl eines geeigneten η , das sowohl Reflexion/Transmission am Gitterende wie auch CAP-induzierte Reflexionen minimiert, wird damit umso schwieriger, je breiter die Energieverteilung des Wellenpaketes ist.⁴ Durch die Wahl einer größeren CAP-Länge (was im üblichen auf eine Verlängerung des Gitters hinausläuft) lässt sich dieses Problem allerdings reduzieren – auf Kosten zusätzlichen numerischen Aufwandes, der aber in der Regel erträglich ist.

1.3 Näherungen für die Schrödinger-Gleichung

Ganz allgemein hängt eine genähert dargestellte Wellenfunktion von einer (endlichen) Anzahl von Parametern ab, z.B. den Basisentwicklungskoeffizienten in der FBR- oder DVR-Darstellung. Eine Näherung für die Schrödinger-Gleichung (1.1) zu finden, die mit der gewählten Wellenfunktions-Darstellung kompatibel ist, bedeutet, Bewegungsgleichungen für diese Parameter zu finden. Dies lässt sich über Variationsverfahren erreichen, z.B. indem man den Ansatz für die Wellenfunktion in das Variations-Prinzip von Dirac-Frenkel [75, 76]

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - i\frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \quad (1.28)$$

einsetzt; Variation bzgl. der einzelnen Parameter liefert dann die gewünschten Bewegungsgleichungen. Wir wollen dies im folgenden an zwei Beispielen verdeutlichen.

⁴Bei sehr schmaler Energieverteilung ist es möglich, praktisch reflexionsfreie CAPs zu definieren [74], die allerdings nicht die Form (1.27) haben.

Die Verwendung eines Variationsprinzips bietet auch den wichtigen Vorteil, dass die daraus resultierenden Bewegungsgleichungen automatisch die Norm der Wellenfunktion erhalten, und (solange der Hamilton-Operator \hat{H} nicht zeitabhängig ist) ebenso die Gesamtenergie (s. Anhang A in [44]).

1.3.1 Die „Standard“-Methode

Wie in Abschnitt 1.1.4 dargelegt, kann man für jeden Freiheitsgrad $\kappa = 1, \dots, f$ einen Satz von Basisfunktionen $\{\chi_j^{(\kappa)}(Q_\kappa) \mid j = 1 \dots N_\kappa\}$ wählen und dann die Gesamtwellenfunktion in der entsprechenden Produktbasis darstellen:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{N_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa) \quad (1.29)$$

Hierbei sind $C_{j_1 \dots j_f}(t)$ Entwicklungskoeffizienten, die die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion enthalten. Diese Entwicklungskoeffizienten sind die Parameter, für die wir nun Bewegungsgleichungen über das Variations-Prinzip (1.28) erhalten wollen. Es ergibt sich:

$$i \dot{C}_{j_1 \dots j_f}(t) = \sum_{l_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{l_f=1}^{N_f} \langle \chi_{j_1}^{(1)} \cdots \chi_{j_f}^{(f)} \mid \hat{H} \mid \chi_{l_1}^{(1)} \cdots \chi_{l_f}^{(f)} \rangle C_{l_1 \dots l_f}(t) \quad (1.30)$$

Somit hat man es mit einer der Struktur nach einfachen linearen Differentialgleichung (nämlich für den Vektor $C_{j_1 \dots j_f}$) erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten (nämlich den Matrixelementen $\langle \chi_{j_1}^{(1)} \cdots \chi_{j_f}^{(f)} \mid \hat{H} \mid \chi_{l_1}^{(1)} \cdots \chi_{l_f}^{(f)} \rangle$) zu tun. Folglich kann man zur Lösung von Gl. (1.30) eine Reihe von Integratoren einsetzen, die dediziert für solche Gleichungssysteme entwickelt wurden, z.B. Chebyshev [77]- oder Lanczos [78]-Methoden.

Wenn das Quantensystem jedoch viele Freiheitsgrade besitzt, so stößt man mit dieser Vorgehensweise schnell an die Grenzen des Möglichen. Allein das Speichern des C -Vektors benötigt enorme Mengen an Speicherplatz – nimmt man an, dass man für jeden Freiheitsgrad dieselbe Zahl N von Basisfunktionen benötigt, so beträgt der Speicheraufwand für den C -Vektor $16 \times N^f$ Bytes (bei komplexen Zahlen in doppelter Genauigkeit). Bei einem Wert von $N = 20$ bedeutet dies für $f = 6$ einen Speicherbedarf von ca. 1 GiB, für $f = 8$ schon ca. 400 GiB pro C -Vektor – und für effiziente Integrator-Algorithmen muss man üblicherweise mehrere ($\approx 3 - 10$) dieser Vektoren im Speicher vorhalten. Ebenso wird die Anwendung der Hamilton-Matrix auf den C -Vektor bei steigendem f rasch sehr aufwändig. Wie wir in Abschnitt 1.1.4 gesehen hatten, skaliert dieser Aufwand im besten Fall (DVR-Darstellung und separabler KE-Operator) mit $O(fN^{f+1})$. Dadurch wird die Anwendung der Standard-Methode jenseits von $f = 6$ praktisch unmöglich, oder erfordert den Einsatz von massiv parallelen Rechnerarchitekturen.

1.3.2 Die Time-Dependent Hartree-Methode

Um das Problem des exponentiellen Wachstums des numerischen Aufwandes mit der Zahl der Freiheitsgrade zu umgehen, kann man die multi-dimensionale Wellenfunktion als einfaches Produkt von eindimensionalen, zeitabhängigen Wellenfunktionen ansetzen:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = A(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \quad (1.31)$$

Die eindimensionalen Wellenfunktionen $\varphi^{(\kappa)}(Q_\kappa, t)$ werden als *Einteilchen-Funktionen* bzw. *single particle functions* (SPFs) bezeichnet. Deren Produkt $\prod_{\kappa=1}^f \varphi^{(\kappa)}$ wird auch *Hartree-Produkt* genannt, weshalb die resultierende Methode den Namen *zeitabhängige Hartree-Methode* (*time-dependent Hartree*, TDH) trägt.

Da man in (1.31) Phasen- und Normierungsfaktoren zwischen dem Koeffizienten $A(t)$ und den SPFs verschieben kann, ist der genannte Ansatz noch durch Nebenbedingungen zu ergänzen. In differentieller Form haben diese die Gestalt

$$\langle \varphi^{(\kappa)} | \dot{\varphi}^{(\kappa)} \rangle = 0 \quad ; \quad \kappa = 1 \dots f \quad (1.32)$$

Diese Nebenbedingungen sorgen auch dafür, dass die SPFs während der zeitlichen Entwicklung normiert bleiben (sofern sie dies anfänglich waren).

Die SPFs selbst werden wiederum in einer zeitunabhängigen Basis (z.B. DVR) dargestellt:

$$\varphi^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_\kappa} c_\alpha^{(\kappa)}(t) \chi_\alpha^{(\kappa)}(Q_\kappa) \quad (1.33)$$

Bei der Anwendung des Variationsprinzips von Dirac-Frenkel, Gl. (1.28), hat man also Variationen nach den $c_\alpha^{(\kappa)}$ sowie nach A durchzuführen; zur besseren Lesbarkeit werden wir allerdings die resultierenden Bewegungsgleichungen in den SPFs $\varphi^{(\kappa)}$ ausdrücken. Die genannte Variation unter Beachtung der Nebenbedingungen (1.32), führt zu einem System von gekoppelten, nicht-linearen Differentialgleichungen [44]:

$$i\dot{A}(t) = \langle H \rangle(t) A(t) \quad (1.34)$$

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)}(t) = (1 - \hat{P}^{(\kappa)}(t)) \hat{H}^{(\kappa)}(t) \varphi^{(\kappa)}(t) \quad (1.35)$$

mit

$$\langle H \rangle(t) = \left\langle \prod_{\kappa=1}^f \varphi^{(\kappa)}(t) \left| \hat{H} \right| \prod_{\kappa=1}^f \varphi^{(\kappa)}(t) \right\rangle \quad (1.36)$$

$$\hat{P}^{(\kappa)}(t) = |\varphi^{(\kappa)}(t)\rangle \langle \varphi^{(\kappa)}(t)| \quad (1.37)$$

$$\hat{H}^{(\kappa)}(t) = \left\langle \prod_{\lambda \neq \kappa} \varphi^{(\lambda)}(t) \left| \hat{H} \right| \prod_{\lambda \neq \kappa} \varphi^{(\lambda)}(t) \right\rangle \quad (1.38)$$

Die *Projektoren* $\hat{P}^{(\kappa)}$ und die *Mean-Field-Operatoren* $\hat{H}^{(\kappa)}$ wirken dabei jeweils nur auf den Freiheitsgrad κ .

Hinsichtlich des Skalierungsverhaltens der TDH-Methode wollen wir an dieser Stelle nur den Aufwand für die Speicherung der Wellenfunktion Ψ untersuchen.⁵ Neben dem Koeffizienten $A(t)$ müssen die Entwicklungskoeffizienten $c_\alpha^{(\kappa)}(t)$ für die SPFs gespeichert werden. Somit beläuft sich der gesamte Speicheraufwand für Ψ auf $\sum_\kappa N_\kappa \sim fN$ Speichereinheiten. Er skaliert folglich linear mit der Zahl f der Freiheitsgrade, was natürlich sehr viel günstiger ist als das exponentielle Skalierungsverhalten der Standard-Methode. Allerdings handelt es sich bei der TDH-Darstellung (1.31) um eine Näherung, die nur bei schwach korrelierten Systemen zu brauchbaren Ergebnissen führt.

⁵In Abschnitt 2.4 werden wir auch den numerischen Aufwand zur Auswertung der Bewegungsgleichungen für die MCTDH-Methode untersuchen; dies wird gleichzeitig das Verhalten für die TDH-Methode liefern, da sich diese als Grenzfall der MCTDH-Methode verstehen lässt.

Kapitel 2

Die Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Methode (MCTDH)

Die in Abschnitt 1.3 vorgestellten Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung sind, wie dort erwähnt, nur begrenzt einsetzbar: der numerische Aufwand für die Standard-Methode wächst zu schnell mit der Zahl f der Freiheitsgrade ($\sim N^f$), und die TDH-Methode liefert nur für schwach korrelierte Systeme brauchbare Ergebnisse. Mit der in diesem Kapitel beschriebenen *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Methode* [42–45] (MCTDH) liegt gewissermaßen ein Kompromiss zwischen diesen beiden Methoden vor: sie ist in der Lage, auch stark korrelierte Systeme erfolgreich zu behandeln, und besitzt dabei trotzdem ein günstigeres Skalierungsverhalten als die Standard-Methode.

2.1 Ansatz und Bewegungsgleichungen

Die grundlegende Idee der MCTDH-Methode ist es, statt wie in der Standard-Methode viele zeitlich konstante Basisfunktionen nur wenige, aber zeitabhängige Basisfunktionen zu benutzen. Dadurch kann sich der durch die Basisfunktionen aufgespannte Teilraum des Hilbertraumes der zeitlichen Entwicklung des Wellenpakets anpassen. Diese zeitabhängigen Basisfunktionen bezeichnen wir wie in der TDH-Methode (Abschnitt 1.3.2) als *Einteilchen-Funktionen* bzw. SPFs (*single particle functions*). Mit diesem Ansatz erhält die Gesamtwellenfunktion folgende Form:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \quad (2.1)$$

wobei n_κ die Zahl der SPFs für den Freiheitsgrad κ bezeichnet. Falls $n_\kappa = 1$ für alle κ , so ist dieser Ansatz identisch mit dem Ansatz der TDH-Methode, Gl. (1.31), womit sich TDH als Spezialfall von MCTDH erweist.

Die SPFs selbst werden wiederum in der zeitunabhängigen Basis (welche wir im folgenden zur besseren Unterscheidung von der SPF-Basis als *primitive Basis* bezeichnen wollen) ausgedrückt:

$$\varphi_j^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_\kappa} c_{\alpha j}^{(\kappa)}(t) \chi_\alpha^{(\kappa)}(Q_\kappa) \quad (2.2)$$

Ein wesentlicher Punkt beim MCTDH-Ansatz ist, dass die Zahl n_κ der SPFs in der Regel deutlich kleiner gewählt werden kann als die Zahl N_κ der primitiven Basisfunktionen.

Um Bewegungsgleichungen für den Vektor von Entwicklungskoeffizienten $A_{j_1 \dots j_f}(t)$ (im folgenden *A-Vektor* genannt) und die SPFs $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t)$ ($\kappa = 1 \dots f$) zu erhalten, wird dieser Ansatz wiederum in das Variationsprinzip von Dirac-Frenkel (1.28) eingesetzt. Da es möglich ist, im Ansatz (2.1) eine lineare Transformation zwischen den SPFs und dem *A*-Vektor durchzuführen, ohne die Gesamtwellenfunktion Ψ zu ändern, muss man bei dieser Variation zusätzliche Nebenbedingungen aufstellen, um wohldefinierte und singularitätsfreie Bewegungsgleichungen zu erhalten. Diese Nebenbedingungen sind:

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(0) | \varphi_l^{(\kappa)}(0) \rangle = \delta_{jl} \quad (2.3)$$

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) | \dot{\varphi}_l^{(\kappa)}(t) \rangle = -i \langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) | \hat{g}^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)}(t) \rangle \quad (2.4)$$

wobei die Nebenbedingungs-Operatoren $\hat{g}^{(\kappa)}$ hermitesch sein müssen, aber ansonsten beliebige Form haben können. Diese Nebenbedingungen stellen sicher, dass die anfänglich orthonormalen SPFs $\varphi_j^{(\kappa)}$ auch orthonormal bleiben. Die Matrixelemente der Nebenbedingungs-Operatoren bezeichnen wir mit $g_{jl}^{(\kappa)} = \langle \varphi_j^{(\kappa)} | \hat{g}^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)} \rangle$.

Bevor wir die endgültigen Bewegungsgleichungen für $A_{j_1 \dots j_f}(t)$ und $\varphi_j^{(\kappa)}(t)$ präsentieren, wollen wir zunächst einige Abkürzungen einführen, um die Notation des folgenden übersichtlicher zu gestalten. Zunächst definieren wir den Gesamtindex J und die *Konfigurationen* Φ_J :

$$A_J = A_{j_1 \dots j_f} \quad (2.5)$$

$$\Phi_J = \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} \quad (2.6)$$

Des weiteren definieren wir den Projektor $\hat{P}^{(\kappa)}$, der auf den Teilraum projiziert, welcher von den SPFs für den Freiheitsgrad κ aufgespannt wird:

$$\hat{P}^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} | \varphi_j^{(\kappa)} \rangle \langle \varphi_j^{(\kappa)} | \quad (2.7)$$

Als nützlich erweisen sich außerdem die *Lochfunktionen* $\Psi_l^{(\kappa)}$, welche als Linearkombinationen von Produkten der SPFs aller Freiheitsgrade bis auf den κ -ten definiert sind,

so dass $\Psi_l^{(\kappa)}$ von allen Freiheitsgraden Q_λ außer Q_κ abhängt (d.h. $\lambda = 1 \dots f$ aber $\lambda \neq \kappa$):

$$\begin{aligned} \Psi_l^{(\kappa)} &= \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{n_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{n_{\kappa+1}} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f} \varphi_{j_1}^{(1)} \cdots \varphi_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \varphi_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \cdots \varphi_{j_f}^{(f)} \\ &= \sum_J^\kappa A_{J_l^\kappa} \prod_{\lambda \neq \kappa} \varphi_{j_\lambda}^{(\lambda)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Hierbei haben wir im zweiten Ausdruck die Abkürzung J_l^κ eingeführt, welche einen Gesamtindex J bezeichnet, bei dem der Index für den Freiheitsgrad κ auf l (statt j_κ) gesetzt wurde. \sum_J^κ bedeutet eine Summation über alle Indizes aller Freiheitsgrade außer κ . Mit Hilfe der Lochfunktionen können wir die *Dichtematrizen* $\rho^{(\kappa)}$ für den Freiheitsgrad κ definieren:

$$\rho_{jl}^{(\kappa)} = \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \Psi_l^{(\kappa)} \rangle \quad (2.9)$$

Setzt man die Definition (2.8) der Lochfunktionen herein und beachtet die Orthogonalität der SPFs, so ergibt sich als alternativer Ausdruck:

$$\begin{aligned} \rho_{jl}^{(\kappa)} &= \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{n_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{n_{\kappa+1}} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} j j_{\kappa+1} \dots j_f}^* A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f} \\ &= \sum_J^\kappa A_{J_j^\kappa}^* A_{J_l^\kappa} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Die Lochfunktionen benutzen wir außerdem, um schließlich die *Mean-Field*-Matrizen $\langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)}$ zu definieren:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{jl}^{(\kappa)} &= \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \hat{H} | \Psi_l^{(\kappa)} \rangle \\ &= \sum_J^\kappa \sum_L^\kappa A_{J_j^\kappa}^* A_{L_l^\kappa} \left\langle \prod_{\lambda \neq \kappa} \varphi_{j_\lambda}^{(\lambda)} \left| \hat{H} \right| \prod_{\lambda \neq \kappa} \varphi_{l_\lambda}^{(\lambda)} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Bei diesen handelt es sich um $n_\kappa \times n_\kappa$ -Matrizen von Operatoren, die nur auf den Freiheitsgrad κ wirken.

Fasst man abschließend die SPFs für den Freiheitsgrad κ zu einem Vektor $\varphi^{(\kappa)} = (\varphi_1^{(\kappa)}, \dots, \varphi_{n_\kappa}^{(\kappa)})^\top$ zusammen, so ergeben sich letztendlich folgende MCTDH-Bewegungsgleichungen [44]:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle A_L - \sum_{\kappa=1}^f \sum_{l=1}^{n_\kappa} g_{j_\kappa l}^{(\kappa)} A_{J_l^\kappa} \quad (2.12)$$

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)} = \hat{g}^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} \varphi^{(\kappa)} + (1 - \hat{P}^{(\kappa)}) [(\rho^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)} - \hat{g}^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa}] \varphi^{(\kappa)} \quad (2.13)$$

(wobei $\mathbf{1}_{n_\kappa}$ die $n_\kappa \times n_\kappa$ -Einheitsmatrix bezeichnet)

2.1.1 Wahl der Nebenbedingungen

Die Wahl der Nebenbedingungs-Operatoren $\hat{g}^{(\kappa)}$ aus Gl. (2.4) ist zwar beliebig (so lange die Hermitizität erfüllt ist), jedoch kann sie die numerische Performance des MCTDH-Algorithmus beeinflussen, da durch eine andere Wahl der $\hat{g}^{(\kappa)}$ das Verhältnis zwischen dem Aufwand für die Propagation des A -Vektors (Gl. (2.12)) und dem für die Propagation der SPFs (Gl. (2.13)) verschoben werden kann.

Die beiden Fälle, die in der Praxis von MCTDH die bedeutendste Rolle spielen, lassen sich am besten diskutieren, wenn man vom Hamilton-Operator \hat{H} den sog. separablen Teil abspaltet – das sind diejenigen Terme, die jeweils nur auf einen einzigen Freiheitsgrad wirken:

$$\hat{H} = \sum_{\kappa=1}^f \hat{h}^{(\kappa)} + \hat{H}_R \quad (2.14)$$

$\hat{h}^{(\kappa)}$ wirkt dabei nur auf den Freiheitsgrad κ , und \hat{H}_R bezeichnet den Rest-Hamiltonian.

Die einfachste Wahl für die Nebenbedingungen ist:

$$\hat{g}^{(\kappa)} = 0 \quad \text{für alle } \kappa \quad (2.15)$$

Damit vereinfachen sich die Bewegungsgleichungen (2.12, 2.13) zu:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle A_L \quad (2.16)$$

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)} = (1 - \hat{P}^{(\kappa)}) \left[\hat{h}^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} + (\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H}_R \rangle^{(\kappa)} \right] \varphi^{(\kappa)} \quad (2.17)$$

Im allgemeinen wird durch die Wahl (2.15) die Bewegung der SPFs minimiert. Im Grenzfall $n_\kappa = N_\kappa$ führt dies dazu, dass der Projektor $\hat{P}^{(\kappa)}$ zum Einheitsoperator wird, und gemäß Gl. (2.17) sind damit die SPFs zeitlich konstant, d.h. man hat wie in der Standardmethode eine zeitunabhängige Basis. Gl. (2.16) wird dann zur Bewegungsgleichung der Standardmethode, vgl. Gl. (1.30).

Die zweite praktisch relevante Wahl der Nebenbedingungen lautet:

$$\hat{g}^{(\kappa)} = \hat{h}^{(\kappa)} \quad \text{für alle } \kappa \quad (2.18)$$

Damit ergeben sich folgende vereinfachte Bewegungsgleichungen:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \hat{H}_R | \Phi_L \rangle A_L \quad (2.19)$$

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)} = \left[\hat{h}^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} + (1 - \hat{P}^{(\kappa)}) (\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H}_R \rangle^{(\kappa)} \right] \varphi^{(\kappa)} \quad (2.20)$$

Diese Form der Bewegungsgleichungen kann von Vorteil sein, wenn der separable Teil des Hamilton-Operators dominant ist.

2.2 Natürliche Orbitale und Konvergenz

Zu den Dichtematrizen $\rho^{(\kappa)}$ (Gl. (2.10)) lassen sich *Dichte-Operatoren* $\hat{\rho}^{(\kappa)}$ definieren:

$$\hat{\rho}^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} \sum_{l=1}^{n_\kappa} |\varphi_j^{(\kappa)}\rangle \rho_{lj}^{(\kappa)} \langle \varphi_l^{(\kappa)}| \quad (2.21)$$

Es lässt sich zeigen [44], dass diese Operatoren in der Ortsdarstellung folgende Form haben:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(\kappa)}(Q_\kappa, Q'_\kappa) &= \int \cdots \int dQ_1 \cdots dQ_{\kappa-1} dQ_{\kappa+1} \cdots dQ_f \\ &\times \Psi(Q_1, \dots, Q_\kappa, \dots, Q_f) \Psi^*(Q_1, \dots, Q'_\kappa, \dots, Q_f) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Diese Form erklärt, warum hier von Dichtematrizen bzw. -Operatoren die Rede ist, denn es werden aus der Gesamtwellenfunktion Ψ alle Freiheitsgrade bis auf den κ -ten ausintegriert; die Wellenfunktion für den Freiheitsgrad κ wird sozusagen mit der Wahrscheinlichkeitsdichte der anderen Freiheitsgrade gewichtet.

Durch Diagonalisieren der Dichte-Operatoren erhält man für jeden Freiheitsgrad als Eigenwerte die sog. *natürlichen Besetzungen* und als Eigenvektoren die sog. *natürlichen Orbitale*, welche jeweils zeitabhängig sind. Diese sind im Gegensatz zu den SPFs eindeutig definiert und hängen z.B. nicht von der Wahl der Nebenbedingungen ab, denn die Darstellung der Dichte-Operatoren gemäß Gl. (2.22) enthält nur die Gesamtwellenfunktion. Des weiteren zeigt sich, dass die Dichte-Operatoren positiv semidefinit sind:

$$\begin{aligned} \langle \xi | \hat{\rho}^{(\kappa)} | \xi \rangle &= \iint dQ_\kappa dQ'_\kappa \xi^*(Q_\kappa) \rho^{(\kappa)}(Q_\kappa, Q'_\kappa) \xi(Q'_\kappa) \\ &= \int \cdots \int dQ_1 \cdots dQ_{\kappa-1} dQ_{\kappa+1} \cdots dQ_f \\ &\quad \times \left[\int dQ'_\kappa \Psi^*(Q_1, \dots, Q'_\kappa, \dots, Q_f) \xi(Q'_\kappa) \right] \\ &\quad \times \left[\int dQ_\kappa \Psi(Q_1, \dots, Q_\kappa, \dots, Q_f) \xi^*(Q_\kappa) \right] \\ &= \int \cdots \int dQ_1 \cdots dQ_{\kappa-1} dQ_{\kappa+1} \cdots dQ_f \\ &\quad \times \left| \int dQ_\kappa \Psi(Q_1, \dots, Q_\kappa, \dots, Q_f) \xi^*(Q_\kappa) \right|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Insofern sind die natürlichen Besetzungen alle nicht-negativ, und die natürlichen Orbitale lassen sich folglich nach der Größe dieser Besetzungen sortieren.

Die natürlichen Orbitale mit den größten Besetzungen tragen am meisten zur Darstellung der Gesamtwellenfunktion bei, während solche mit verschwindender Besetzung für diese Darstellung vernachlässigbar sind. Daraus ergibt sich ein wichtiges Kriterium für die Konvergenz des MCTDH-Verfahrens: in jedem Zeitschritt werden für jeden

Freiheitsgrad die natürlichen Besetzungen bestimmt und man überprüft den Wert der kleinsten vorkommenden Besetzung. Wird dieser während der Propagation zu groß, so ist dies ein Hinweis, dass für den entsprechenden Freiheitsgrad die Zahl der SPFs zu klein gewählt wurde. Die genaue Größe dieses Grenzwertes hängt, neben der gewünschten Genauigkeit, auch von der betrachteten Anwendung ab. Für die Berechnung von Spektren zeigt die Erfahrung, dass eine Grenze von $\sim 10^{-4}$ ausreichend ist; für die vorliegende Arbeit ist jedoch eine höhere Genauigkeit notwendig, da sich die zu berechnenden Wirkungsquerschnitte zum Teil um mehrere Größenordnungen unterscheiden und wir dennoch akkurate Resultate für die niedrigen Querschnitte erhalten wollen. Wir streben daher an, dass für alle Freiheitsgrade die kleinsten natürlichen Besetzungen unter 10^{-6} liegen sollen.

2.3 Form des Hamilton-Operators

Die Berechnung der Mean-Field-Matrizen $\langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)}$ aus Gl. (2.11) und der Matrix-Elemente $\langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle$ aus Gl. (2.12) (bzw. deren Varianten mit \hat{H}_R statt \hat{H}) kann sehr aufwändig sein, da dies bei allgemeinem Hamilton-Operator $(f - 1)$ - bzw. f -dimensionale Integrationen erfordern würde. Dies würde den Effizienz-Vorteil von MCTDH zunichte machen. Daher ist es für eine sinnvolle Anwendbarkeit von MCTDH notwendig, dass der Rest-Hamiltonian \hat{H}_R (vgl. Gl. (2.14)) folgende Form hat:

$$\hat{H}_R = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^f \hat{h}_r^{(\kappa)} \quad (2.24)$$

D.h. \hat{H}_R muss sich darstellen lassen als Summe von Produkten von Operatoren, die jeweils nur auf einen Freiheitsgrad wirken. Dies spiegelt die Form der MCTDH-Wellenfunktion wieder (s. Gl. (2.1)), welche ja eine Summe von Produkten von Funktionen jeweils eines Freiheitsgrades ist.

Mit dieser Form ergibt sich für die Matrix-Elemente aus Gl. (2.12)

$$\langle \Phi_J | \hat{H}_R | \Phi_L \rangle = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^f \langle \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} | \hat{h}_r^{(\kappa)} | \varphi_{l_\kappa}^{(\kappa)} \rangle \quad (2.25)$$

und für die Mean-Field-Matrizen aus Gl. (2.11)

$$\langle H_R \rangle_{jl}^{(\kappa)} = \sum_{r=1}^s c_r \left[\sum_J^\kappa \sum_L^\kappa A_{J_j}^* A_{L_l} \prod_{\lambda \neq \kappa} \langle \varphi_{j_\lambda}^{(\lambda)} | \hat{h}_r^{(\lambda)} | \varphi_{l_\lambda}^{(\lambda)} \rangle \right] \hat{h}_r^{(\kappa)} \quad (2.26)$$

d.h. statt hoch-dimensionaler Integrale müssen jetzt nur noch eine Reihe von eindimensionalen Integralen, $\langle \varphi_j^{(\kappa)} | \hat{h}_r^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)} \rangle$, ausgeführt werden.

Der Rest-Hamiltonian \hat{H}_R wird im allgemeinen sowohl Terme der kinetischen Energie als auch der potentiellen Energie beinhalten. Für die kinetischen Terme zeigt die Erfahrung, dass diese bei allen praktisch relevanten Koordinatensystemen bereits in der

Form von Gl. (2.24) vorliegen. Für die Terme der potentiellen Energie gilt dies jedoch in der Regel nur bei Modell-Systemen; insbesondere Potentialenergieflächen aus quantenchemischen Berechnungen liegen hingegen in einer Form vor, die nicht unmittelbar mit Gl. (2.24) in Übereinstimmung gebracht werden kann. Für diese Fälle wurde das POTFIT-Verfahren [44, 79, 80] entwickelt, welches beliebige Potentialenergie-Funktionen in die für MCTDH notwendige Form transformieren kann.

2.3.1 Das Potfit-Verfahren

Um die Potentialenergie-Funktion $V(Q^{(1)}, \dots, Q^{(f)})$ in die gewünschte Form einer Summe von Produkten eindimensionaler Funktionen zu bringen, wird sie zunächst auf dem vollständigen Produktgitter ausgewertet:

$$V_{i_1 \dots i_f} := V(Q_{i_1}^{(1)}, \dots, Q_{i_f}^{(f)}) \quad (2.27)$$

wobei $Q_{i_\kappa}^{(\kappa)}$ die Gitterpunkte für den Freiheitsgrad κ bezeichnen ($1 \leq i_\kappa \leq N_\kappa$). Dieser multidimensionale *Potentialvektor* wird dann für jeden Freiheitsgrad zu einer symmetrischen *Potential-Dichtematrix* $\varrho^{(\kappa)}$ kontrahiert:

$$\varrho_{jl}^{(\kappa)} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{i_{\kappa-1}=1}^{N_{\kappa-1}} \sum_{i_{\kappa+1}=1}^{N_{\kappa+1}} \cdots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} j i_{\kappa+1} \dots i_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} l i_{\kappa+1} \dots i_f} \quad (2.28)$$

Die Eigenvektoren dieser Matrizen bezeichnen wir als *natürliche Potentiale* $\mathbf{v}_j^{(\kappa)}$ (mit Komponenten $v_{ij}^{(\kappa)}$), die Eigenwerte als *natürliche Potentialbesetzungen* $\lambda_j^{(\kappa)}$. Die natürlichen Potentiale für jeden Freiheitsgrad sind orthonormal, daher lässt sich aus ihnen eine Produktbasis für den Funktionsraum über dem Produktgitter aufbauen, und der ursprüngliche Potentialvektor kann dargestellt werden als

$$V_{i_1 \dots i_f} = \sum_{j_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{N_f} C_{j_1 \dots j_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \cdots v_{i_f j_f}^{(f)} \quad (2.29)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten (*C-Vektor*) gegeben sind über

$$C_{j_1 \dots j_f} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \cdots v_{i_f j_f}^{(f)} \quad (2.30)$$

Da die Potential-Dichtematrizen aus dem Potentialvektor analog zu den Dichtematrizen aus der Gesamtwellenfunktion gebildet werden, vgl. Gl. (2.22), folgt mit einem ähnlichen Argument wie dort, dass sie positiv semidefinit sind. Somit sind die natürlichen Potentialbesetzungen alle nicht negativ und können der Größe nach sortiert werden, ($\lambda_1^{(\kappa)} \geq \lambda_2^{(\kappa)} \geq \dots$). Es lässt sich zeigen (s. Anhang D in [44]), dass der *C-Vektor* aus Gl. (2.29) wie folgt nach oben abgeschätzt werden kann:

$$|C_{j_1 \dots j_f}|^2 \leq \min \left\{ \lambda_{j_1}^{(1)}, \dots, \lambda_{j_f}^{(f)} \right\} \quad (2.31)$$

Somit kann man für jeden Freiheitsgrad κ eine Entwicklungsordnung m_κ wählen, ab der die natürlichen Besetzungen eine vorgegebene Grenze unterschreiten, und erhält eine verkürzte Darstellung V^{app} des Potentialvektors:

$$V_{i_1 \dots i_f}^{\text{app}} := \sum_{j_1=1}^{m_1} \dots \sum_{j_f=1}^{m_f} C_{j_1 \dots j_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \dots v_{i_f j_f}^{(f)} \quad (2.32)$$

Die Güte dieser Näherung lässt sich mittels des \mathcal{L}^2 -Fehlers Δ messen:

$$\Delta^2 = \|V - V^{\text{app}}\|^2 = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} (V_{i_1 \dots i_f} - V_{i_1 \dots i_f}^{\text{app}})^2 \quad (2.33)$$

Im Falle zweier Freiheitsgrade ($f = 2$) ist die so erreichte Näherung optimal, in dem Sinne, dass es zu vorgegebenen Ordnungen $m_{1,2}$ keine anderen $C_{j_1 j_2}$ bzw. $\mathbf{v}_j^{(1,2)}$ gibt, die zu einem niedrigeren Fehler Δ führen würden. [81] Für eine höhere Zahl von Freiheitsgraden gilt diese Aussage nicht mehr; man kann den Fehler aber mit Hilfe der vernachlässigten natürlichen Potentialbesetzungen abschätzen:

$$\frac{1}{f} \sum_{\kappa=1}^f \sum_{j=m_\kappa+1}^{N_\kappa} \lambda_j^{(\kappa)} \leq \Delta_{\text{opt}}^2 \leq \Delta^2 \leq \sum_{\kappa=1}^f \sum_{j=m_\kappa+1}^{N_\kappa} \lambda_j^{(\kappa)} \quad (2.34)$$

Hierbei ist Δ_{opt} der minimale \mathcal{L}^2 -Fehler, der sich (bei vorgegebenen Ordnungen m_κ) für ein \tilde{V}^{app} gemäß (2.32) aus optimalen $\tilde{\mathbf{v}}_j^{(\kappa)}$ bzw. $\tilde{C}_{j_1 \dots j_f}$ ergeben würde.

Für $f > 2$ kann man den Fehler Δ noch reduzieren, indem man die mit obiger Methode bestimmten natürlichen Potentiale in einer iterativen Prozedur optimiert (für nähere Details siehe z.B. [44]). In der Praxis führt dies meist nur zu einer marginalen Verbesserung von Δ , was bedeutet, dass die anfänglich bestimmten natürlichen Potentiale bereits nahe am Optimum liegen – näher als durch die Abschätzung (2.34) erkennbar ist. Allerdings ist es häufig sinnvoll, das „Optimum“ anders zu definieren; üblicherweise möchte man eine besonders gute Näherung der Potentialenergie-Funktion in den Koordinatenbereichen, wo die Wellenfunktion voraussichtlich am stärksten ist. Bereiche mit hoher Potentialenergie oder Randbereiche der Koordinatengitter gehören in der Regel nicht dazu. In solchen Fällen betrachtet man statt des \mathcal{L}^2 -Fehlers ein gewichtetes Fehlermaß und setzt es bei der iterativen Optimierung der natürlichen Potentiale ein. Dies führt in der Regel zu einer deutlichen Verbesserung der genäherten Potentialfunktion in den gewünschten Bereichen.

Durch das oben beschriebene Vorgehen hat man die Zahl der Entwicklungsterme von $\prod_{\kappa=1}^f N_\kappa$ auf $\prod_{\kappa=1}^f m_\kappa$ verringert. Eine weitere Reduktion um einen Faktor m_κ ist möglich, indem man den C -Vektor mit den natürlichen Potentialen eines Freiheitsgrades kontrahiert:

$$D_{i_\kappa; j_1 \dots j_{\kappa-1} j_{\kappa+1} \dots j_f} := \sum_{j_\kappa=1}^{m_\kappa} C_{j_1 \dots j_f} v_{i_\kappa j_\kappa}^{(\kappa)} \quad (2.35)$$

Damit lässt sich Gl. (2.32) umschreiben zu:

$$V_{i_1 \dots i_f}^{\text{app}} = \sum_{j_1=1}^{m_1} \cdots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{m_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{m_{\kappa+1}} \cdots \sum_{j_f=1}^{m_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \cdots v_{i_{\kappa-1} j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} D_{i_{\kappa}; j_1 \dots j_{\kappa-1} j_{\kappa+1} \dots j_f} v_{i_{\kappa+1} j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \cdots v_{i_f j_f}^{(f)} \quad (2.36)$$

Die Zahl der Entwicklungskoeffizienten ist also auf $\prod_{\kappa' \neq \kappa} m_{\kappa'}$ reduziert worden. Der Faktor m_{κ} trägt nicht mehr zu dieser Zahl bei, daher kann man $m_{\kappa} = N_{\kappa}$ wählen, wodurch die Genauigkeit des genäherten Potentials gesteigert wird. In der Regel wählt man für diese Kontraktion denjenigen Freiheitsgrad κ , für den die größte Zahl von natürlichen Potentialen erforderlich wäre, um die Ersparnis um den Faktor m_{κ} möglichst groß zu machen.

Über die Notation $v_j^{(\kappa)}(Q_i^{(\kappa)}) := v_{ij}^{(\kappa)}$ kann man die natürlichen Potentiale $\mathbf{v}_j^{(\kappa)}$ als eindimensionale Funktionen der Koordinaten $Q^{(\kappa)}$ auffassen, welche jedoch nur auf den Gitterpunkten $Q_i^{(\kappa)}$ definiert sind. Damit kann man Gl. (2.36) umschreiben zu:

$$V^{\text{app}} \left(Q_{i_1}^{(1)}, \dots, Q_{i_f}^{(f)} \right) = \sum_{j_1=1}^{m_1} \cdots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{m_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{m_{\kappa+1}} \cdots \sum_{j_f=1}^{m_f} v_{j_1}^{(1)}(Q_{i_1}^{(1)}) \cdots v_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)}(Q_{i_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)}) \\ \times D_{j_1 \dots j_{\kappa-1} j_{\kappa+1} \dots j_f} \left(Q_{i_{\kappa}}^{(\kappa)} \right) v_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)}(Q_{i_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)}) \cdots v_{j_f}^{(f)}(Q_{i_f}^{(f)}) \quad (2.37)$$

Dies verdeutlicht den Zusammenhang mit der ursprünglich gewünschten Darstellung als Summe von Produkten eindimensionaler Funktionen gemäß Gl. (2.24), wobei die Gesamtzahl der Entwicklungsterme wie beschrieben $s = \prod_{\kappa' \neq \kappa} m_{\kappa'}$ beträgt. Diese Produktdarstellung ist zwar nur auf den Gitterpunkten definiert, dies stellt jedoch kein Problem für die Anwendung des MCTDH-Algorithmus dar, da während der Propagation nur die Werte der Potentialfunktion auf den Gitterpunkten benötigt werden.

2.4 Numerischer Aufwand

Zur Diskussion des numerischen Aufwands für den MCTDH-Algorithmus nehmen wir an, dass für jeden Freiheitsgrad die Zahl der primitiven Basisfunktionen N beträgt, und die Zahl der SPFs n . Dann benötigt man für die Speicherung einer MCTDH-Wellenfunktion für den A -Vektor (Gl. (2.1)) n^f Speicherplätze und für die SPFs (Gl. (2.2)) fnN Speicherplätze (von jeweils 16 Byte bei komplexen Zahlen von doppelter Genauigkeit). Nehmen wir als Beispiel $N = 20$ und $n = 5$, so führt dies auf einen Speicherbedarf pro Wellenfunktion von lediglich 254 kiB bei $f = 6$, 6.0 MiB bei $f = 8$, und 149 MiB bei $f = 10$. Solche Systeme lassen sich also mit MCTDH schon auf einem modernen Desktop-PC untersuchen.

Nicht nur der Speicherbedarf, auch der numerische Aufwand wird durch die MCTDH-Methode gesenkt. Betrachten wir hierzu die Gleichung für die zeitliche Entwicklung des A -Vektors im Fall der Nebenbedingungen $\hat{g}^{(\kappa)} = \hat{h}^{(\kappa)}$, Gl. (2.19), und setzen in diese die Produktform der Matrix-Elemente des Rest-Hamiltonians \hat{H}_R gemäß Gl. (2.25) ein, so

ergibt sich:

$$i\dot{A}_{j_1 \dots j_f} = \sum_{r=1}^s c_r \sum_{l_1=1}^{n_1} \langle \varphi_{j_1}^{(1)} | \hat{h}_r^{(1)} | \varphi_{l_1}^{(1)} \rangle \cdots \sum_{l_f=1}^{n_f} \langle \varphi_{j_f}^{(f)} | \hat{h}_r^{(f)} | \varphi_{l_f}^{(f)} \rangle A_{l_1 \dots l_f} \quad (2.38)$$

Hierfür benötigt man zunächst die Produkte der Einteilchen-Operatoren $\hat{h}_r^{(\kappa)}$ mit den SPFs $|\varphi_l^{(\kappa)}\rangle$. Dabei handelt es sich um Matrix-Vektor-Produkte auf dem primitiven Gitter, welche einen Aufwand von N^2 FLOPs erfordern. (Allerdings sind in der Regel viele der Einteilchen-Operatoren Potentialterme, welche auf dem primitiven Gitter diagonal sind, und für die der Aufwand auf N FLOPs sinkt.) Diese Matrix-Vektor-Produkte sind für alle s Hamiltonian-Terme und für alle n SPFs aller f Freiheitsgrade zu berechnen, was zu einem Gesamtaufwand von $O(sfnN^2)$ FLOPs führt. Die Berechnung der Überlapps $\langle \varphi_j^{(\kappa)} | \hat{h}_r^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)} \rangle$ selbst benötigt dann noch weitere $O(sfn^2N)$ FLOPs, was jedoch wegen $n \ll N$ gegenüber dem vorigen Term in der Regel vernachlässigbar ist.

Bei der weiteren Auswertung von Gl. (2.38) geht man von hinten nach vorne vor, d.h. zunächst berechnet man $\sum_{l_f} \langle \varphi_{j_f}^{(f)} | \hat{h}_r^{(f)} | \varphi_{l_f}^{(f)} \rangle A_{l_1 \dots l_f} =: B_{l_1 \dots l_{f-1} j_f}^{(r)}$. Jede Berechnung eines Elements dieses B -Vektors benötigt n FLOPs, und es sind sn^f solcher Elemente zu berechnen. Anschließend berechnet man $\sum_{l_{f-1}} \langle \varphi_{j_{f-1}}^{(f-1)} | \hat{h}_r^{(f-1)} | \varphi_{l_{f-1}}^{(f-1)} \rangle B_{l_1 \dots l_{f-1} j_f}^{(r)} =: C_{l_1 \dots l_{f-2} j_{f-1} j_f}^{(r)}$, wofür derselbe Aufwand an FLOPs notwendig ist. Insgesamt ist dies für alle f Freiheitsgrade durchzuführen, womit sich ein gesamter Aufwand von $O(sfn^{f+1})$ FLOPs ergibt.

Bei der Auswertung der Bewegungsgleichung für die SPFs, Gl. (2.13), erweist sich vor allem die Auswertung der Mean-Field-Matrizen als aufwändig. Durch Verwendung der Produktform des Hamiltonians erhalten diese die Form (2.26), für deren Auswertung ähnliche Überlegungen gelten wie für Gl. (2.38), so dass sich ein ähnlicher numerischer Aufwand ergibt. Allerdings sind die Mean-Field-Matrizen für jeden Freiheitsgrad zu bestimmen, was den Aufwand um den Faktor f auf $O(sf^2n^{f+1})$ FLOPs steigert.

Insgesamt dominieren somit zwei Terme den Rechenaufwand für MCTDH,

$$\#\text{FLOPs} \approx c_1 s f n N^2 + c_2 s f^2 n^{f+1} \quad (2.39)$$

wobei $c_{1,2}$ Proportionalitätskonstanten sind. Für kleine Systeme ($f \lesssim 4$) dominiert üblicherweise der erste Term, während für große Systeme ($f \gtrsim 6$) der zweite Term aufgrund seines exponentiellen Anstiegs mit f deutlich überwiegt. In jedem Fall ist der Gewinn gegenüber dem Aufwand von fN^{f+1} bei der Standard-Methode (vgl. Abschnitt 1.3.1) enorm.

2.5 Modenkombination

Obwohl der MCTDH-Algorithmus den numerischen Aufwand zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung deutlich reduziert, leidet er auch (wie die

Standard-Methode) unter einem exponentiellen Skalierungsverhalten. Wie oben beschrieben, skaliert der Speicheraufwand für eine Wellenfunktion mit $fnN + n^f$, wobei mit wachsendem f der zweite Term deutlich dominant ist. Es wäre daher interessant, diesen Aufwand für den A -Vektor (Term n^f) zu reduzieren und dafür den Aufwand für die SPFs (Term fnN) zu erhöhen, wenn sich dadurch der Gesamtaufwand reduzieren lässt.

Dies ist in der Tat möglich, indem man jeweils mehrere Freiheitsgrade zusammenfasst zu sog. *kombinierten Moden*. Die Koordinaten dieser zusammengefassten Freiheitsgrade bezeichnen wir mit $q_\kappa = (Q_i, Q_j, \dots)$, die Gesamtzahl von kombinierten Moden mit p . Statt eindimensionalen SPFs treten nun mehrdimensionale Moden-SPFs $\varphi_j^{(\kappa)}(q_\kappa, t)$ auf, und zwar \tilde{n}_κ Stück für die Mode κ . Die Gesamtwellenfunktion wird nun als Summe von Produkten dieser Moden-SPFs dargestellt:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \Psi(q_1, \dots, q_p, t) = \sum_{j_1=1}^{\tilde{n}_1} \cdots \sum_{j_p=1}^{\tilde{n}_p} A_{j_1 \dots j_p}(t) \prod_{\kappa=1}^p \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \quad (2.40)$$

Die MCTDH-Bewegungsgleichungen (2.12), (2.13) erhalten auch für diesen Ansatz ihre Form.

Nehmen wir an, dass von den f Freiheitsgraden jeweils d Stück zu einer Mode kombiniert werden, so ergeben sich insgesamt $p = f/d$ Moden. Die primitiven Gitter dieser Moden sind einfach die Produktgitter der jeweiligen Freiheitsgrade, d.h. für jede Mode beträgt die Länge des primitiven Gitters nun N^d . Somit skaliert der Speicheraufwand für eine Wellenfunktion mit $p\tilde{n}N^d + \tilde{n}^p$. Für großes f wird auch hier der zweite Term dominant sein, und es ergeben sich Einsparungen, solange $\tilde{n} < n^d$ ist.

Dass dies in der Praxis auch der Fall ist, ist nicht sofort offensichtlich, denn die Moden-SPFs basieren ja auf deutlich größeren primitiven Gittern (Länge N^d statt N), so dass man auch erwarten würde, dass zum Erreichen der Konvergenz die Zahl der SPFs entsprechend (n^d statt n) gesteigert werden müsste. Allerdings zeigt sich, dass eine derartige Steigerung der Zahl von SPFs in der Regel nicht notwendig ist, und sich Konvergenz schon für $\tilde{n} \ll n^d$ erreichen lässt. Dies liegt daran, dass die Zahl der notwendigen SPFs für einen Freiheitsgrad (bzw. Mode) von der Stärke der Kopplung dieses Freiheitsgrades (bzw. Mode) an den Rest des Systems abhängt. Durch die Kombination mehrerer, insbesondere stark koppelnder Freiheitsgrade in eine Mode wird diese Kopplung nun innerhalb der Moden-SPFs behandelt und nicht mehr über Kopplung von eindimensionalen SPFs.

Ein ähnliches Argument gilt übrigens für die Produkt-Entwicklung (2.24) des Hamilton-Operators. Wegen der Modenkombination müssen die Operatoren $\hat{h}_r^{(\kappa)}$ nun nur noch auf jeweils eine Mode, also mehrere Freiheitsgrade, statt auf einen einzigen Freiheitsgrad wirken. Starke Korrelationen zwischen Freiheitsgraden im Hamilton-Operator müssen damit nicht mehr durch eine große Zahl von Termen in dieser Produkt-Entwicklung dargestellt werden. Durch die Reduktion der Gesamtzahl s dieser Terme kann der numerische Aufwand bei der Auswertung der Bewegungsgleichungen, der ja linear mit s skaliert (s. Gl. (2.39)), in bestimmten Fällen deutlich reduziert werden.

f	Standard	MCTDH		
		$d = 1$	$d = 2$	$d = 3$
6	976 Mi	254 ki	203 ki	3.67 Mi
12	$6.55 \cdot 10^{16}$	3.64 Gi	15.6 Mi	8.10 Mi
18	$4.19 \cdot 10^{24}$	55.5 Ti	14.9 Gi	185 Mi

Tabelle 2.1: Speicherbedarf für eine Wellenfunktion (in Bytes) in Abhängigkeit von der Zahl f der Freiheitsgrade, für die Standard-Methode und MCTDH ohne ($d = 1$) bzw. mit Modenkombination ($d = 2, 3$), unter Annahme einer primitiven Basislänge von $N = 20$ und $n = 5$ bzw. $\tilde{n} = dn$ SPFs pro Freiheitsgrad bzw. Mode.

Als Zahlenbeispiel betrachten wir wiederum $N = 20$ und $n = 5$. Bei Kombination von jeweils d Freiheitsgraden zeigt die Erfahrung, dass man ca. $\tilde{n} = dn$ SPFs für die kombinierten Moden benötigt. Der Speicherbedarf für eine Wellenfunktion, der sich unter diesen Annahmen ergibt, ist für verschiedene Modenkombinationen in Tab. 2.1 angeführt. Wie man sieht, ist Modenkombination erst ab einer größeren Zahl von Freiheitsgraden sinnvoll. Bei $f = 6$ dominiert noch der Aufwand für die Speicherung der SPFs, so dass durch die Modenkombination kaum Speicher gespart ($d = 2$) bzw. sogar mehr Speicher verbraucht ($d = 3$) wird. Hingegen ist bei $f = 18$, wo der Aufwand für die Speicherung des A -Vektors dominiert, erst durch eine Kombination von jeweils drei Freiheitsgraden ein praktikabler Speicherverbrauch erreichbar.

Teil II

Die H₂-H₂-Kollision

Kapitel 3

Das H₂-Molekül

In diesem Kapitel wollen wir einige grundlegende Eigenschaften des H₂-Moleküls rekapitulieren. Hierzu gehört insbesondere die Unterscheidung von *para*-H₂ und *ortho*-H₂ sowie das Rotations- und Vibrations-Spektrum. Zunächst gehen wir jedoch auf die *Born-Oppenheimer-Näherung* ein, welche für die gesamte Quantentheorie der Moleküle von herausragender Wichtigkeit ist, da sie es erlaubt, die Behandlung der Elektronenbewegung und der Kernbewegung voneinander zu trennen.

3.1 Trennung der Elektronen- und Kernbewegung: Die Born-Oppenheimer-Näherung

Wie jedes Molekül besteht auch das H₂-Molekül aus elektrisch positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Elektronen. Der Quantenzustand eines Moleküls beinhaltet sowohl den Zustand der Kerne als auch den der Elektronen, d.h. die Gesamtwellenfunktion hängt sowohl von den Koordinaten \mathbf{X}_k der Kerne als auch den Koordinaten \mathbf{x}_i der Elektronen ab; hinzu kommen die Spin-Freiheitsgrade der Kerne und Elektronen. Unter Vernachlässigung aller spin-abhängigen Wechselwirkungen hat der Hamilton-Operator die Gestalt

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen \hat{T}_e bzw. \hat{T}_K die Operatoren der kinetischen Energie für die Elektronen bzw. für die Kerne, welche in kartesischen Koordinaten die Form

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{1}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} \quad \text{bzw.} \quad \hat{T}_K = - \sum_k \frac{1}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}_k^2} \quad (3.2)$$

haben (i nummeriert die Elektronen, k die Kerne; m_e bezeichnet die Elektronenmasse, M_k die Kernmassen). Zur Potentialenergie tragen die elektrische Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander (\hat{V}_{ee}), zwischen den Kernen untereinander (\hat{V}_{KK})

sowie zwischen Elektronen und Kernen (\hat{V}_{eK}) bei:

$$\hat{V}_{ee} = + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \quad \hat{V}_{KK} = + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_l|} \quad \hat{V}_{eK} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_k|} \quad (3.3)$$

wobei Z_k für die jeweilige Kernladungszahl und e für die Elementarladung steht.

Ein wesentlicher Grundstein der theoretischen Behandlung der Moleküldynamik besteht in der Tatsache, dass sich die Atomkerne aufgrund ihrer sehr viel größeren Masse¹ deutlich langsamer bewegen als die Elektronen. Dadurch „sehen“ die Elektronen ein quasi-statisches elektrisches Potential der Atomkerne, indem sie sich rasch bewegen. Diese Beobachtung führt auf einen Ansatz, bei dem die Kernkoordinaten zunächst als statische Parameter betrachtet werden und nur die Wellenfunktion der Elektronen in Abhängigkeit dieser Parameter bestimmt wird. Der zugehörige Hamilton-Operator ist

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} \quad (3.4)$$

und zunächst bestimmt man dessen Eigenwerte $E_\alpha(\underline{X})$ und Eigenzustände $\Phi_\alpha(\underline{x}; \underline{X})$ in Abhängigkeit von den Parametern $\underline{X} = (\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots)$:

$$\hat{H}_e \Phi_\alpha(\underline{x}; \underline{X}) = E_\alpha(\underline{X}) \Phi_\alpha(\underline{x}; \underline{X}) \quad (3.5)$$

Für jedes feste \underline{X} bilden die Φ_α einen orthonormalen Satz von Basisfunktionen in \underline{x} , so dass man die Gesamtwellenfunktion Ψ nach diesen entwickeln kann:

$$\Psi(\underline{x}, \underline{X}, t) = \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\underline{X}, t) \Phi_{\alpha}(\underline{x}; \underline{X}) \quad (3.6)$$

Setzt man dies in die Schrödinger-Gleichung $i\dot{\Psi} = \hat{H}\Psi$ ein, so muss man beachten, dass der Term \hat{T}_K auch auf die Φ_α wirkt, da er Ableitungen nach den \mathbf{X}_k enthält. Es ergibt sich

$$i \sum_{\alpha} \dot{\Psi}_{\alpha}(\underline{X}, t) \Phi_{\alpha}(\underline{x}; \underline{X}) = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(\underline{x}; \underline{X}) \left[E_{\alpha}(\underline{X}) + \hat{T}_K \right] \Psi_{\alpha}(\underline{X}, t) \quad (3.7)$$

$$- \sum_{\alpha} \sum_k \frac{1}{2M_k} \left[2 \frac{\partial \Psi_{\alpha}(\underline{X}, t)}{\partial \mathbf{X}_k} \cdot \frac{\partial \Phi_{\alpha}(\underline{x}; \underline{X})}{\partial \mathbf{X}_k} + \Psi_{\alpha}(\underline{X}, t) \frac{\partial^2 \Phi_{\alpha}(\underline{x}; \underline{X})}{\partial \mathbf{X}_k^2} \right]$$

Es zeigt sich, dass man die Terme auf der zweiten Zeile dieser Gleichung in vielen Fällen vernachlässigen kann, insbesondere wenn die elektronischen Energieniveaus E_α große Abstände voneinander aufweisen. Diese Näherung ist als *Born-Oppenheimer-Näherung* [82] bekannt. Mit ihr ergibt sich aus Gl. (3.7) unter Beachtung der Orthonormalität der Φ_α :

$$i\dot{\Psi}_{\alpha}(\underline{X}, t) = \left[\hat{T}_K + E_{\alpha}(\underline{X}) \right] \Psi_{\alpha}(\underline{X}, t) \quad (3.8)$$

d.h. für jeden elektronischen Zustand α gibt es eine Energiefläche $E_\alpha(\underline{X})$, die für die jeweilige Kernwellenfunktion Ψ_α die Rolle eines Potentials spielt. Die Kerne bewegen sich dann gemäß der gewohnten Schrödinger-Gleichung auf dieser Potentialenergiefläche.

¹Schon für das H-Atom ist der Kern, das Proton, ca. 1836 mal schwerer als das Elektron.

3.2 Elektronische Zustände von H₂

Für zweiatomige Moleküle erhalten wir mit der im vorigen Abschnitt vorgestellten Methodik die Potentialenergieflächen $E_\alpha(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$, wobei \mathbf{X}_1 und \mathbf{X}_2 die räumliche Position der beiden Atomkerne angeben. Da das physikalische System aber invariant unter Translationen und Rotationen ist, kann E_α nur eine Funktion des relativen Abstandes der Atomkerne $r = |\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1|$ sein. Für Diatome hat man es also mit Potentialenergiekurven $E_\alpha(r)$ zu tun.

Für das H₂-Molekül ist die Berechnung dieser Potentialkurven mit sehr hoher Genauigkeit möglich, da dieses System nur zwei Elektronen besitzt. Dieses Problem ist daher in der Literatur vielfach und umfassend untersucht worden. In Abb. 3.1 zeigen wir den Verlauf der Potentialkurven für den elektronischen Grundzustand sowie für einige niedrigliegende Anregungszustände des H₂-Moleküls, wobei die Kurven mit Hilfe der *ab-initio*-Daten von Kolos et al. [83–85] erstellt wurden.

Für die vorliegende Anwendung ist nur der elektronische Grundzustand von H₂ von Interesse, der mit dem molekularen Termsymbol $^1\Sigma_g^+$ bezeichnet wird. Dieses besagt, dass in diesem Zustand die beiden Elektronenspins zu einem Gesamtspin $S = 0$ koppeln (¹), dass die Projektion des Gesamtbahndrehimpulses der Elektronen auf die Kern-

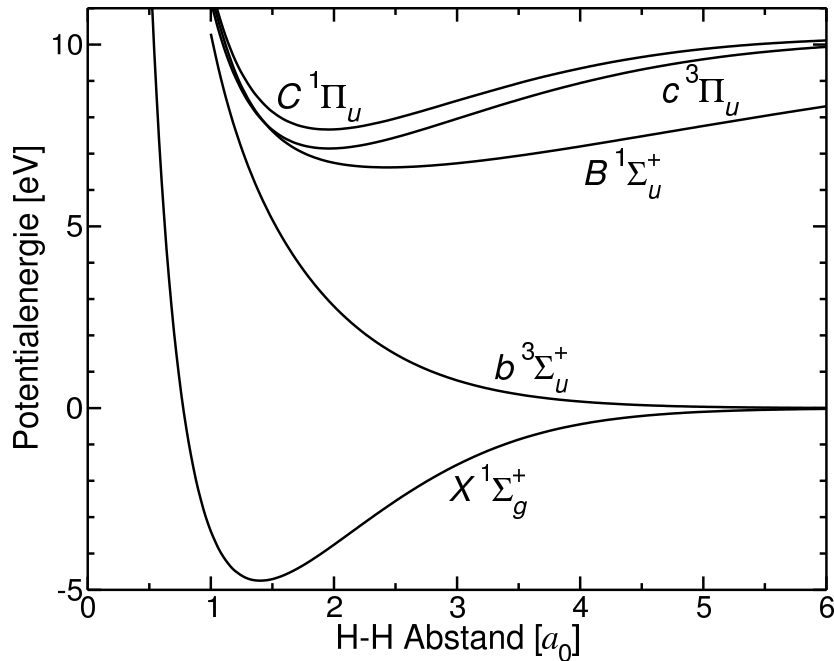


Abbildung 3.1: Potentialkurven für den elektronischen Grundzustand ($X^1\Sigma_g^+$) und für einige niedrigliegende elektronische Anregungszustände des H₂-Moleküls. Den Kurven liegen die *ab-initio*-Daten von Kolos et al. zugrunde [83–85]. Der Potentialnullpunkt wird dabei durch zwei unendlich weit voneinander entfernte H-Atome im Grundzustand dargestellt.

Kern-Achse null ist (Σ), und dass die elektronische Wellenfunktion symmetrisch ist sowohl unter Spiegelung an einer Ebene, die die Kern-Kern-Achse enthält (⁺), als auch unter Raumspiegelung (g , gerade Parität). Die niedrigsten erlaubten elektrischen Dipolübergänge vom Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ können zu den Zuständen $^1\Sigma_u^+$ (bei 11.2 eV) und $^1\Pi_u$ (bei 12.3 eV) stattfinden [1]. Bei Molekülkollisionen sind theoretisch auch andere elektronische Übergänge möglich, jedoch wird aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 3.1 deutlich, dass diese bei den in dieser Arbeit betrachteten Kollisionsenergien (von weniger als 2 eV) keinerlei Rolle spielen.

3.3 Rotations- und Vibrationsspektrum von H₂

Nun wenden wir uns der Kernbewegung für den elektronischen Grundzustand zu, dessen Potentialkurve wir gemäß der Notation von Abschnitt 3.1 als $E_0(r)$ bezeichnen. Zunächst bietet es sich an, von den Koordinaten $\mathbf{X}_{1,2}$ zu Schwerpunkts- und Relativkoordinaten $\mathbf{R} = (\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2)/2$ bzw. $\mathbf{r} = \mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1$ zu wechseln. Damit erhält der Hamilton-Operator für die Kernbewegung die Form

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + E_0(r) \quad (3.9)$$

mit der Gesamtmasse $M = 2m_{\text{H}}$ und der reduzierten Masse $\mu = m_{\text{H}}/2$, wobei $m_{\text{H}} = 1837.15$ a.u. die Masse des H-Atoms bezeichnet. Wir separieren nun die Kernwellenfunktion Ψ_{nucl} in Schwerpunkts- und Relativbewegung,

$$\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_{\text{SP}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{rel}}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

wobei Ψ_{SP} bzw. Ψ_{rel} den Hamilton-Operatoren $\hat{H}_{\text{SP}} = -(1/2M) \partial^2/\partial \mathbf{R}^2$ bzw. $\hat{H}_{\text{rel}} = -(1/2\mu) \partial^2/\partial \mathbf{r}^2 + E_0(r)$ unterliegen. Der Schwerpunkt bewegt sich also wie ein freies (d.h. keinem Potential unterliegendes) Teilchen. Wir können uns daher in das Inertialsystem begeben, in dem der Schwerpunkt in Ruhe ist, so dass \hat{H}_{SP} keinen Beitrag mehr zur Energie des Systems liefert.

Für die Lösung der Relativbewegung erinnern wir daran, dass aufgrund von Rotationsinvarianz die elektronische Energie E_0 nur vom Kernabstand r abhängen kann. Daher bietet es sich an, für die Relativkoordinate \mathbf{r} sphärische Polarkoordinaten (r, θ, ϕ) zu verwenden, womit der zugehörige Hamilton-Operator die Gestalt

$$\hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{1}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + E_0(r) \quad (3.11)$$

annimmt. Damit kann man erneut die Wellenfunktion separieren,

$$\Psi_{\text{rel}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\theta\phi}(\theta, \phi) \frac{1}{r} \Psi_r(r) \quad (3.12)$$

und zunächst den Winkelanteil mit dem (r -abhängigen) Hamiltonian $\hat{H}_{\theta\phi} = -(1/2\mu r^2)[(\sin \theta)^{-1} \partial_{\theta}(\sin \theta \partial_{\theta}) + (\sin \theta)^{-2} \partial_{\phi}^2]$ lösen. Dessen Eigenfunktionen sind die

bekanntes Kugelflächenfunktionen $Y_j^m(\theta, \phi)$ (siehe S. 3) mit Eigenwerten $j(j+1)/2\mu r^2$. Setzt man dies ein, so reduziert sich das System auf ein eindimensionales Problem, und der verbleibende Hamilton-Operator für Ψ_r lautet

$$\hat{H}_r = \frac{j(j+1)}{2\mu r^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + E_0(r) \quad (3.13)$$

(Die Vereinfachung des Differentialoperators auf r kam dadurch zustande, dass wir in (3.12) den Faktor $1/r$ abgespalten hatten.) Beim ersten Term dieses Hamiltonians handelt es sich um das von der Gesamttrotation hervorgerufene *Zentrifugalpotential*, das von der *Rotationsquantenzahl* j abhängt.

Die Potentialkurve $E_0(r)$ für den elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ wird also durch das Zentrifugalpotential deformiert, was in Abb. 3.2 exemplarisch gezeigt wird. Die durch-

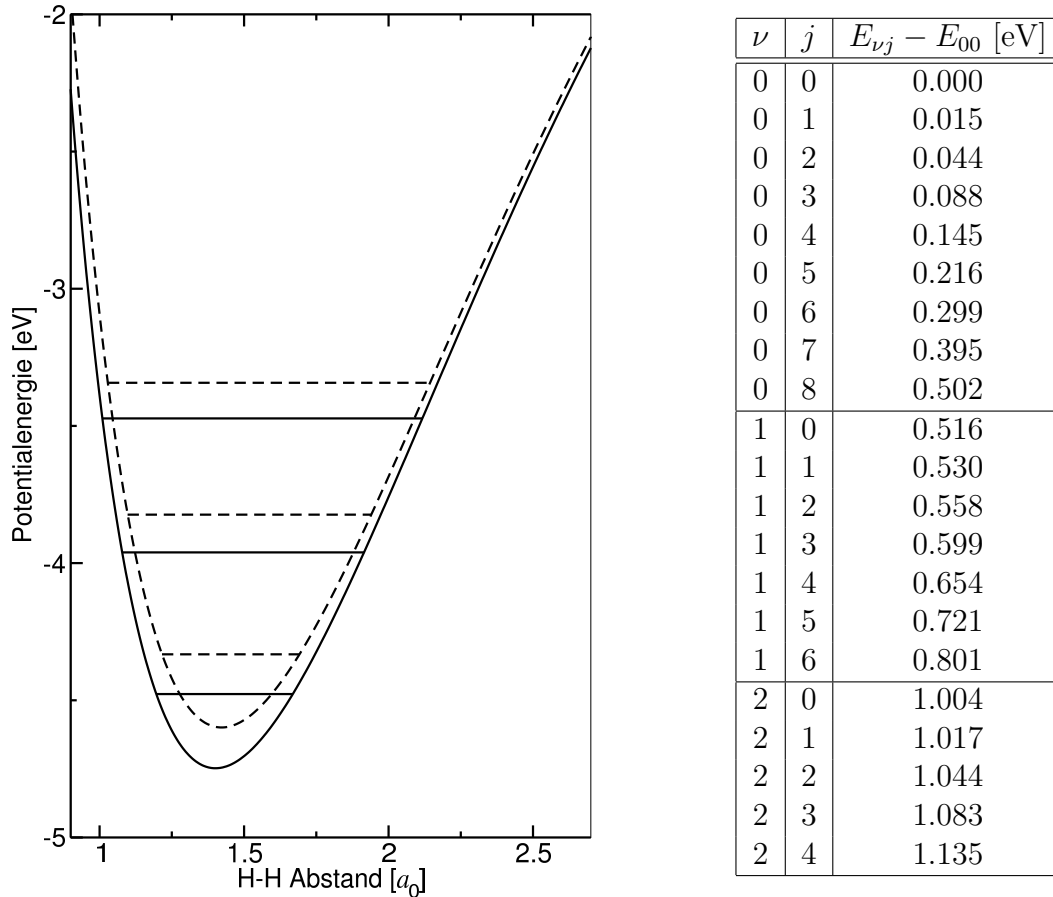


Abbildung 3.2: *Links:* Grundzustands-Potentialkurve des H₂-Moleküls für $j=0$ (durchgezogene Linie) und $j=4$ (gestrichelte Linie) mit Lage der Vibrationsniveaus $\nu=0, 1, 2$. *Rechts:* Rotations- und Vibrationsenergien des H₂-Moleküls. ν ist die Vibrations-, j die Rotations-Quantenzahl. Die Energien $E_{\nu j}$ sind relativ zum Grundzustands-Niveau $E_{00} = -4.477$ eV angegeben. Man beachte, dass aufgrund der Austausch-Symmetrie (s. Abschnitt 3.4) nur Rotationsübergänge mit geradzahligem Δj möglich sind.

gezogene Linie zeigt dabei die Originalkurve ($j = 0$), während die gestrichelte Linie die für $j = 4$ verzerrte Kurve zeigt. Für $j = 0$ liegt das Minimum der Potentialkurve bei -4.748 eV und wird bei $r = 1.401 a_0$ erreicht.

Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung mit dem Hamiltonian aus Gl. (3.13) ist für jedes j numerisch zu lösen. Bei den zugehörigen Eigenfunktionen handelt es sich um Vibrationsmoden, die Eigenwerte sind die Vibrationsenergie-Niveaus. Abb. 3.2 zeigt ebenfalls die Lage dieser Niveaus mit den Quantenzahlen $\nu = 0, 1, 2$ für die Fälle $j = 0$ und $j = 4$. Für $j = 0$ liegt das Energieniveau $\nu = 0$ bei $E_{00} = -4.477 \text{ eV}$, d.h. die Nullpunktsenergie (Abstand von E_{00} zum Potentialminimum) beträgt hierbei 270 meV . Die nebenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Anregungsenergien für die niedrigsten Rotations- und Vibrationsniveaus. Es wird deutlich, dass die Rotationsniveaus sehr viel dichter beieinander liegen (Abstände jeweils einige 10 meV) als die Vibrationsniveaus (Abstände jeweils etwa 0.5 eV). Bei der Betrachtung der Energieniveaus ist allerdings zu beachten, dass H₂-Moleküle aufgrund der Austausch-Symmetrie (s. folgender Abschnitt) in den zwei Sorten *para*-H₂ bzw. *ortho*-H₂ vorliegen, welche jeweils nur Zustände mit geradem bzw. ungeradem j bevölkern können. Rotationsübergänge sind daher nur mit geradzahligem Änderungen Δj möglich.

3.4 Symmetrie im H₂-Molekül

Aus den Grundlagen der Quanten-Statistik ist bekannt, dass die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus ununterscheidbaren Teilchen beim Austausch zweier dieser Teilchen entweder gleich bleiben muss (falls die Teilchen *Bosonen* sind, also ganzzahligen Spin $= 0, 1, 2, \dots$ haben) oder das Vorzeichen wechseln muss (falls die Teilchen *Fermionen* sind, also halbzahligem Spin $= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ haben). Beim H₂-Molekül haben wir es mit einem System aus zwei ununterscheidbaren Teilchen – nämlich den einzelnen Wasserstoff-Atomen – zu tun. Jedes dieser Wasserstoff-Atome besteht aus einem Proton und einem Elektron, welche jeweils Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, also Fermionen sind.

Für die Symmetrie-Betrachtungen der Gesamtwellenfunktion des H₂-Moleküls sind nicht nur die räumlichen Freiheitsgrade ($\mathbf{x}_{1,2}$ für die Elektronen bzw. $\mathbf{X}_{1,2}$ für die Kerne) einzubeziehen, sondern auch die Spin-Freiheitsgrade ($s_{1,2}$ für die Elektronenspins bzw. $S_{1,2}$ für die Kernspins). Unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung (s. Abschnitt 3.1) kann man zunächst die elektronische Wellenfunktion abseparieren, und auch der räumliche und Spin-Anteil der Kernwellenfunktion sind in guter Näherung separabel, so dass wir die Gesamtwellenfunktion folgendermaßen ansetzen können (mit $q_i = (\mathbf{x}_i, s_i)$ und $Q_i = (\mathbf{X}_i, S_i)$):

$$\Psi_{\text{tot}}(q_1, q_2, Q_1, Q_2) = \Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) \xi(S_1, S_2) \Phi(q_1, q_2; \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) \quad (3.14)$$

Wir fragen nun nach den Symmetrie-Eigenschaften der einzelnen Teil-Wellenfunktionen beim Austausch der beiden Atomkerne, d.h. bei der Transformation $Q_1 \leftrightarrow Q_2$. Da es sich hierbei um den einfachen Austausch zweier Fermionen (nämlich der Atomkern-Protonen) handelt, muss Ψ_{tot} insgesamt das Vorzeichen wechseln. Für den elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ gilt, dass dieser symmetrisch ist unter dem Austausch von \mathbf{X}_1

und \mathbf{X}_2 , d.h. Φ wechselt das Vorzeichen nicht. Insofern muss genau eine der Wellenfunktionen Ψ_{nucl} und ξ ihr Vorzeichen wechseln, um das korrekte Transformationsverhalten von Ψ_{tot} zu erreichen. Es sind also zwei Fälle zu unterscheiden.

Im ersten Fall koppeln die Kernspins zum Gesamtspin $I = 0$. Die zugehörige Kernspin-Wellenfunktion ist $\xi = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ und somit antisymmetrisch beim Tausch der Kerne. Die räumliche Kernwellenfunktion Ψ_{nucl} muss sich also symmetrisch beim Kerntausch verhalten. Ein solches H₂-Molekül wird als *para*-H₂ bezeichnet.

Im zweiten Fall koppeln die Kernspins zum Gesamtspin $I = 1$. Hier lauten die zugehörigen Kernspin-Wellenfunktionen $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ bzw. $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$, welche sich beim Kerntausch alle symmetrisch transformieren. Folglich verhält sich hier die Kernwellenfunktion antisymmetrisch, und man spricht von *ortho*-H₂.

Man beachte, dass sich diese Symmetrie-Eigenschaften auf die Kernwellenfunktion in der Form $\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$ beziehen. In Abschnitt 3.3 hatten wir gesehen, dass man diese in Schwerpunkts-, Rotations- und Vibrationsanteile separieren kann (vgl. Gl. (3.10), (3.12)):

$$\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) = \Psi_{\text{SP}}(\mathbf{R}) \Psi_{\theta\phi}(\theta, \phi) \Psi_r(r)/r \quad (3.15)$$

Wie verhalten sich nun diese einzelnen Anteile beim Tausch der Kerne? Ψ_{SP} und Ψ_r sind unter der Transformation $\mathbf{X}_1 \leftrightarrow \mathbf{X}_2$ invariant, da schon ihre Argumente $\mathbf{R} = (\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2)/2$ bzw. $r = |\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1|$ darunter invariant sind. Die Eigenfunktionen für den Winkelanteil $\Psi_{\theta\phi}$ sind, wie im vorigen Abschnitt bemerkt, die Kugelflächenfunktionen $Y_j^m(\theta, \phi)$. Der Tausch $\mathbf{X}_1 \leftrightarrow \mathbf{X}_2$ bedeutet für die Relativkoordinate $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ bzw. in sphärischen Polarkoordinaten $(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi)$. Die Kugelflächenfunktionen transformieren hierunter gemäß $Y_j^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^j Y_j^m(\theta, \phi)$. Zusammengefasst gilt also:

$$\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{X}_2, \mathbf{X}_1) = (-1)^j \Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) \quad (3.16)$$

Daraus ergibt sich eine wichtige Einschränkung für die Rotationszustände von *para*-H₂ bzw. *ortho*-H₂. Da bei *para*-H₂ die Kernwellenfunktion symmetrisch bei Kerntausch sein muss, sind nur gerade Werte der Rotationsquantenzahl j zulässig. Umgekehrt sind für *ortho*-H₂ nur ungerade Werte von j erlaubt, denn die Kernwellenfunktion muss sich antisymmetrisch verhalten. Insbesondere bedeutet dies, dass für *ortho*-H₂ der niedrigstmögliche Rotationszustand $j = 1$ ist; *ortho*-H₂ weist also immer ein Mindestmaß an Rotationsenergie auf (und zwar ca. 15 meV).

Unter Standardbedingungen setzt sich H₂-Gas in einem Verhältnis von nahezu 3:1 aus *ortho*-H₂ und *para*-H₂ zusammen. Dieser Wert spiegelt den Entartungsgrad der nuklearen Spinzustände wieder (3 für $I = 1$ bei *ortho*-H₂; 1 für $I = 0$ bei *para*-H₂). Bei tiefen Temperaturen jedoch ändert sich das Verhältnis und *para*-H₂ wird zur dominierenden Form (für $T \lesssim 80$ K; vgl. Abb. 1 in [86]), denn der Grundzustand von *para*-H₂ liegt energetisch unter dem von *ortho*-H₂, da letzteres immer die angesprochene Mindestrotation besitzt. Jedoch wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen *para*-H₂ und *ortho*-H₂ nur äußerst langsam erreicht, da die Konversion zwischen den beiden Formen auch Änderungen der Kernspin-Zustände erfordert. Die Konversion kann durch magnetische Katalysatoren wie Fe₂O₃ stark beschleunigt werden, da diese die Kernspins über deren magnetische Momente leicht beeinflussen können.

Kapitel 4

Das H₂-H₂-System

Dieses Kapitel beschreibt das mathematische Handwerkszeug, welches wir benötigen, um quantendynamische Simulationen des H₂-H₂-Systems effizient mit der MCTDH-Methode durchführen zu können. Hierzu gehören die Wahl eines geeigneten (körperfesten) Koordinatensystems, die Darstellung des Operators der kinetischen Energie und der Kernwellenfunktion in diesem Koordinatensystem, sowie die Anpassung der verfügbaren elektronischen Potentialenergieflächen an eine für MCTDH geeignete Form.

4.1 Wahl des Koordinatensystems

Für eine effiziente Anwendung des MCTDH-Verfahrens ist es notwendig, die Lage der Atomkerne in einem geeigneten Koordinatensystem zu beschreiben, denn dieses hat Einfluss sowohl auf die Form des Operators \hat{T} der kinetischen Energie wie auch auf die funktionale Form der elektronischen Potentialenergiefläche V ; insbesondere muss letztere in der Regel in der Form (2.24) entwickelt werden, und bei ungeeigneter Wahl des Koordinatensystems kann die Zahl s der hierfür notwendigen Terme sehr groß werden. Im folgenden wollen wir eine Koordinatensystem-Wahl beschreiben, die allgemein für die Kollision zweier Diatome geeignet ist; das H₂-H₂-System ist dann ein Spezialfall davon.

Wir starten mit den kartesischen Koordinaten $\mathbf{X}_A, \mathbf{X}_B, \mathbf{X}_C, \mathbf{X}_D$ der vier Atomkerne (mit Massen m_A, \dots, m_D) in einem raumfesten Bezugssystem (*space-fixed*, SF). Von diesen gehen wir zu den relativen Koordinaten

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{X}_B - \mathbf{X}_A \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{X}_D - \mathbf{X}_C \\ \mathbf{R} &= \frac{m_C \mathbf{X}_C + m_D \mathbf{X}_D}{m_C + m_D} - \frac{m_A \mathbf{X}_A + m_B \mathbf{X}_B}{m_A + m_B} \end{aligned} \quad (4.1)$$

über, wobei letzterer Vektor die Verbindung zwischen den Schwerpunkten der beiden zweiatomigen Moleküle beschreibt (vgl. Abb. 4.1). Die übrigen drei räumlichen Frei-

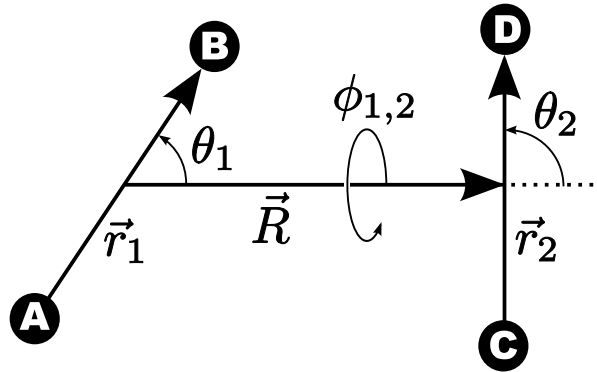


Abbildung 4.1: Verwendete Koordinaten zur Beschreibung des vieratomigen Systems.

heitsgrade beschreiben den Schwerpunkt des Gesamtsystems, von dem wir im folgenden annehmen, dass er in Ruhe sei.

Die verbleibenden neun Freiheitsgrade kann man noch weiter reduzieren, indem man die Gesamttotation des Systems absepariert. Anders als bei der Abtrennung der Schwerpunkts-Bewegung führt dies jedoch zu deutlich komplizierteren Bewegungsgleichungen, da man hierzu die kinetische Energie als Funktion von Drehwinkeln ausdrücken muss, die in einem körperfesten Bezugssystem gemessen werden. In der klassischen Physik spart man sich in der Regel diesen Schritt, da es in der Regel weniger Aufwand erfordert, die einfacheren Bewegungsgleichungen mit den zusätzlichen Freiheitsgraden der Gesamttotation zu lösen, als die komplizierteren Bewegungsgleichungen ohne diese Freiheitsgrade. In der Quantenphysik hingegen skaliert der Aufwand exponentiell mit der Zahl der Freiheitsgrade (vgl. Abschnitte 1.3.1 und 2.4) – jeder eingesparte Freiheitsgrad kann hier den Aufwand deutlich senken¹. Wir wollen daher diesen Weg beschreiten und die Gesamttotation des Systems abseparieren.

Dazu ist es notwendig, zu einem körperfesten Bezugssystem (*body-fixed*, BF) überzugehen; allerdings handelt es sich bei dem hier betrachteten physikalischen System aus zwei kollidierenden Molekülen offensichtlich nicht um einen festen Körper, so dass man bei der Definition eines „körperfesten“ Bezugssystems einen gewissen Freiraum hat – wir werden ein System wählen, dessen Achsen anhand der Vektoren \mathbf{R} und \mathbf{r}_1 definiert sind. Die Drehung der raumfesten Achsen auf die körperfesten Achsen lässt sich mit Hilfe dreier Eulerwinkel α, β, γ beschreiben (siehe z.B. [87]). Im Hinblick auf die quantenmechanische Beschreibung des Systems wird es sich als hilfreich erweisen, bei diesem Übergang zum BF-System noch einen Zwischenschritt einzulegen, und zwar in Gestalt des E2-Bezugssystems, bei dem (namensgebend) nur die ersten beiden der drei Eulerdrehungen durchgeführt werden.

¹Für MCTDH sinkt der Aufwand etwa um einen Faktor, der der Zahl n_κ der SPFs für den eingesparten Freiheitsgrad entspricht.

4.1.1 Das E2-Bezugssystem

Durch die ersten beiden Eulerdrehungen wollen wir die z -Achse so drehen, dass sie in Richtung des Vektors \mathbf{R} liegt. Konkret geschieht dies durch Drehung um den Winkel β um die SF- y -Achse und anschließender Drehung um den Winkel α um die SF- z -Achse. Explizit hat die zugehörige Drehmatrix damit folgende Form:

$$\begin{aligned} U^{\text{E2}} &= U_z(\alpha)U_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \beta \cos \alpha & -\sin \alpha & \sin \beta \cos \alpha \\ \cos \beta \sin \alpha & \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die drei Einheitsvektoren \mathbf{n}_i ($i = 1 \dots 3$), welche die Achsen des E2-Systems definieren, entstehen durch Anwendung dieser Drehung auf die SF-Achsenvektoren \mathbf{e}_i ($\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0)^\top$ usw.) und haben (in SF) folgende explizite Form:

$$\mathbf{n}_1 = \begin{pmatrix} \cos \beta \cos \alpha \\ \cos \beta \sin \alpha \\ -\sin \beta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{n}_2 = \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{n}_3 = \begin{pmatrix} \sin \beta \cos \alpha \\ \sin \beta \sin \alpha \\ \cos \beta \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Die gedrehte z -Achse \mathbf{n}_3 liegt also genau dann in Richtung von \mathbf{R} , wenn (β, α) die räumlichen Polarkoordinaten von \mathbf{R} sind (mit β als Polar- und α als Azimuth-Winkel). Diese Definition der E2-Achsen \mathbf{n}_i hängt somit nur von den Koordinaten von \mathbf{R} ab und ist unabhängig von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 .

4.1.2 Das BF-Bezugssystem

Das BF-Bezugssystem wollen wir so definieren, dass (wie in E2) die gedrehte z -Achse parallel zu \mathbf{R} liegen soll und außerdem der Vektor \mathbf{r}_1 in der gedrehten xz -Ebene, d.h. die gedrehte y -Achse muss orthogonal sein sowohl zu \mathbf{R} als auch zu \mathbf{r}_1 . Die Einheitsvektoren \mathbf{u}_i ($i = 1 \dots 3$), welche das BF-System definieren, lassen sich damit wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_3 &= \mathbf{R}/R \\ \mathbf{u}_2 &= (\mathbf{R} \times \mathbf{r}_1)/s \\ \mathbf{u}_1 &= \mathbf{u}_2 \times \mathbf{u}_3 \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei $R = |\mathbf{R}|$ und $s = |\mathbf{R} \times \mathbf{r}_1| = [R^2 r_1^2 - (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_1)^2]^{1/2}$. Es ist zu betonen, dass $\mathbf{u}_3 = \mathbf{n}_3$ nur von den Koordinaten von \mathbf{R} abhängt, während \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 zusätzlich von den Koordinaten von \mathbf{r}_1 abhängen. Diese Abhängigkeiten werden eine wichtige Rolle für die quantenmechanische Behandlung des Systems spielen, da sie Auswirkungen auf die Vertauschungsrelationen zwischen den Operatoren haben, die zu diesen Vektoren gehören.

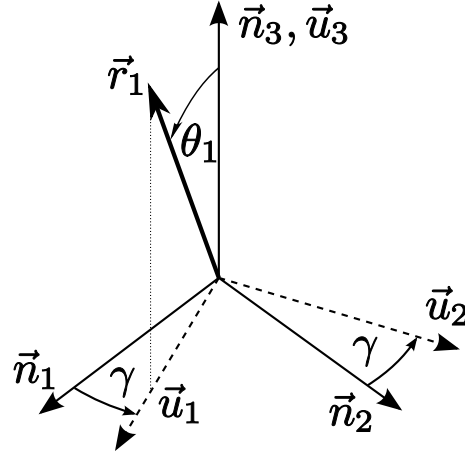


Abbildung 4.2: Das Bezugssystem BF ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$) entsteht aus E2 ($\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3$) durch Drehung um den Winkel γ um die Achse \mathbf{n}_3 .

Da E2 und BF dieselbe z -Achse besitzen ($\mathbf{n}_3 = \mathbf{u}_3$), muss es möglich sein, das Achsenpaar ($\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$) durch eine Drehung um \mathbf{n}_3 in ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$) zu überführen. (Hierbei handelt es sich gerade um die dritte Eulerdrehung.) Der Zusammenhang zwischen den E2- und den BF-Achsen ist also gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 &= +\cos \gamma \mathbf{n}_1 + \sin \gamma \mathbf{n}_2 \\ \mathbf{u}_2 &= -\sin \gamma \mathbf{n}_1 + \cos \gamma \mathbf{n}_2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Orientierung der Vektoren \mathbf{r}_i ($i = 1, 2$) wollen wir durch sphärische Polarkoordinaten $(\theta_i^{\text{E2}}, \phi_i^{\text{E2}})$ im E2-System bzw. $(\theta_i^{\text{BF}}, \phi_i^{\text{BF}})$ im BF-System beschreiben. Wegen $\mathbf{n}_3 = \mathbf{u}_3$ sind jedoch die Polarwinkel in diesen Systemen gleich, $\theta_i^{\text{E2}} = \theta_i^{\text{BF}}$, so dass wir diese im weiteren kurz mit θ_i bezeichnen können. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich, handelt es sich beim E2-Azimuthwinkel ϕ_1^{E2} gerade um den Drehwinkel γ aus (4.5), und für den BF-Azimuthwinkel gilt aufgrund der Wahl der BF- x -Achse $\phi_1^{\text{BF}} = 0$. Ebenso besteht zwischen den Azimuthwinkeln für \mathbf{r}_2 der einfache Zusammenhang $\phi_2^{\text{BF}} = \phi_2^{\text{E2}} - \gamma$.

Zusammenfassend benutzen wir also neben den drei Vektorlängen R, r_1, r_2 sechs Winkel zur Beschreibung des Systems:

- in E2: (β, α) zur Orientierung von \mathbf{R} in SF, $(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}})$ zur Orientierung von \mathbf{r}_1 sowie $(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}})$ zur Orientierung von \mathbf{r}_2 in E2.
- in BF: (γ, β, α) zur Orientierung von BF in SF, θ_1 zur Orientierung von \mathbf{r}_1 sowie $(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}})$ zur Orientierung von \mathbf{r}_2 in BF.

4.2 Operator der kinetischen Energie

Die Herleitung der korrekten Form des Operators der kinetischen Energie \hat{T} in körperfesten Koordinaten erfordert eine ausführliche mathematische Behandlung. Das hier vor-

gestellte Resultat für Diatom-Diatom-Systeme folgt im Wesentlichen den Ausführungen von Gatti et al. [88–90], allerdings versucht die vorliegende Arbeit, auf die dort verwendete (jedoch etwas unübersichtliche) Darstellung von Drehimpuls-Operatoren in Winkelvariablen weitgehend zu verzichten und statt dessen alle Drehimpuls-Operatoren in E2 und BF durch ihre SF-Komponenten auszudrücken. Dies geschieht durch Projektion auf die E2-Achsen \mathbf{n}_i (4.3) bzw. die BF-Achsen \mathbf{u}_i (4.4), welche im quantenmechanischen Kontext nun selbst Operator-Charakter besitzen, da sie ja anhand der operatorwertigen Ortsvektoren \mathbf{R} und \mathbf{r}_1 definiert sind. Einige der mathematischen Details dieses Ansatzes sind zur besseren Lesbarkeit dieses Kapitels in den Anhang A ausgelagert worden.

4.2.1 \hat{T} als Ausdruck von Drehimpulsoperatoren

Als Ausgangspunkt nehmen wir die Form von \hat{T} mit den in (4.1) angegebenen raumfesten Relativ-Koordinaten $\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$:

$$\hat{T} = \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{2\mu_1} \hat{\mathbf{p}}_1^2 + \frac{1}{2\mu_2} \hat{\mathbf{p}}_2^2 \quad (4.6)$$

Hierbei sind $\mu_1 = m_A m_B / m_1$ und $\mu_2 = m_C m_D / m_2$ die reduzierten Massen der beiden Moleküle, wobei $m_1 = m_A + m_B$ und $m_2 = m_C + m_D$ die beiden Molekülmassen bezeichnen. $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ist die reduzierte Masse des Gesamtsystems, und $\hat{\mathbf{P}} = -i\partial/\partial\mathbf{R}$ bzw. $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\partial/\partial\mathbf{r}_i$ sind die Operatoren der zu \mathbf{R} bzw. \mathbf{r}_i konjugierten Impulse.

Als nächstes drücken wir die Impuls-Operatoren $\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{p}}_i$ durch die zugehörigen Drehimpuls-Operatoren $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}}$ bzw. $\hat{\mathbf{j}}_i = \hat{\mathbf{r}}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i$ aus, wobei wir die Identitäten

$$\hat{\mathbf{P}}^2 = \frac{1}{R^2} \hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{p}}_i^2 = \frac{1}{r_i^2} \hat{\mathbf{j}}_i^2 - \frac{1}{r_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} r_i \quad (4.7)$$

verwenden. Die Vektoren $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{j}}_i$ wollen wir außerdem im E2- bzw. BF-System ausdrücken. Allgemein sind die E2- bzw. BF-Komponenten eines (operatorwertigen) Vektors $\hat{\mathbf{A}}$ definiert durch die Projektionen auf die jeweiligen Achsen-Vektoren (vgl. Gl. (4.3), (4.4)), also

$$\hat{A}_a^{\text{E2}} := \hat{\mathbf{n}}_a \cdot \hat{\mathbf{A}} \quad \text{bzw.} \quad \hat{A}_a^{\text{BF}} := \hat{\mathbf{u}}_a \cdot \hat{\mathbf{A}} \quad (a = 1, 2, 3 \text{ bzw. } x, y, z) \quad (4.8)$$

Neben den x, y, z -Komponenten solcher Vektoren werden wir auch die zugehörigen *Leiter-Operatoren* verwenden, welche wir mittels

$$\hat{A}_\pm := \hat{A}_x \pm i\hat{A}_y \quad (4.9)$$

definieren. Einige Eigenschaften der so definierten Drehimpulsoperator-Komponenten sind in Anhang A.1 beschrieben. Insbesondere besteht die Problematik, dass wegen $\hat{L}_z^{\text{E2}} = \hat{L}_z^{\text{BF}} = 0$ (siehe Gln. (A.27), (A.30)) keine gewohnten Vertauschungsrelationen

zwischen den E2- bzw. BF-Komponenten von $\hat{\mathbf{L}}$ bestehen können. Es ist daher sinnvoll, $\hat{\mathbf{L}}$ aus dem Ausdruck für \hat{T} zu entfernen. Dies erreicht man, indem man $\hat{\mathbf{L}}$ durch den Gesamt-Drehimpuls $\hat{\mathbf{J}} := \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2$ ausdrückt, also $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{j}}_1 - \hat{\mathbf{j}}_2$, was Gl. (4.6) schließlich in

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{dist}} + \hat{T}_{\text{ang}} \quad \text{überführt, wobei} \quad (4.10)$$

$$\hat{T}_{\text{dist}} = -\frac{1}{2\mu_1 r_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} r_1 - \frac{1}{2\mu_2 r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} r_2 - \frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} 2\hat{T}_{\text{ang}} &= \frac{1}{\mu_1 r_1^2} \hat{\mathbf{j}}_1^2 + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} \hat{\mathbf{j}}_2^2 + \frac{1}{\mu R^2} (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{j}}_1 - \hat{\mathbf{j}}_2)^2 \\ &= \left(\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu R^2} \right) \hat{\mathbf{j}}_1^2 + \left(\frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu R^2} \right) \hat{\mathbf{j}}_2^2 \\ &\quad + \frac{1}{\mu R^2} \hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{2}{\mu R^2} \left(\hat{\mathbf{j}}_1 \cdot \hat{\mathbf{j}}_2 - \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{j}}_1 - \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{j}}_2 \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

\hat{T}_{dist} wirkt dabei ausschließlich auf die Atom- bzw. Molekülabstände, während \hat{T}_{ang} (bei gegebenen r_1, r_2, R) auf die Winkelvariablen wirkt. Die in (4.12) auftretenden Skalarprodukte zwischen $\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{j}}_1$ und $\hat{\mathbf{j}}_2$ wollen wir schließlich in E2- bzw. BF-Komponenten dieser Drehimpulsoperatoren ausdrücken. Wie in Anhang A.1.4 gezeigt wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} 2\hat{T}_{\text{ang}} &= \left(\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu R^2} \right) \hat{\mathbf{j}}_1^2 + \left(\frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu R^2} \right) \hat{\mathbf{j}}_2^2 + \frac{1}{\mu R^2} \hat{\mathbf{J}}^2 \\ &\quad + \frac{1}{\mu R^2} \left(2\hat{j}_{1z}^{\text{E2}} \hat{j}_{2z}^{\text{E2}} + \hat{j}_{1+}^{\text{E2}} \hat{j}_{2-}^{\text{E2}} + \hat{j}_{1-}^{\text{E2}} \hat{j}_{2+}^{\text{E2}} - 2(\hat{j}_{1z}^{\text{E2}} + \hat{j}_{2z}^{\text{E2}})^2 \right. \\ &\quad \left. - \hat{j}_+^{\text{BF}} e^{+i\gamma} (\hat{j}_{1-}^{\text{E2}} + \hat{j}_{2-}^{\text{E2}}) - \hat{j}_-^{\text{BF}} e^{-i\gamma} (\hat{j}_{1+}^{\text{E2}} + \hat{j}_{2+}^{\text{E2}}) \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

wobei γ den Drehwinkel zwischen dem E2- und dem BF-Bezugssystem bezeichnet (vgl. Gl. (4.5)). Die Darstellung (4.13) besitzt den Vorteil, dass für alle darin auftretenden Drehimpulsoperator-Komponenten (fast) die gewohnten Drehimpuls-Vertauschungsrelationen gelten, nämlich (A.24) bzw. (A.25) für die E2-Komponenten von $\hat{\mathbf{j}}_1$ bzw. $\hat{\mathbf{j}}_2$ sowie (A.31) für die BF-Komponenten von $\hat{\mathbf{J}}$. Dieser Umstand erleichtert es, die Wirkung der einzelnen Terme von (4.13) auf geeignete Basisfunktionen auszuwerten, was Gegenstand des folgenden Abschnittes ist.

4.2.2 Wirkung von \hat{T}_{ang} auf die E2-Basis

Das weitere Ziel ist es, den Winkelteil der Kernwellenfunktion Ψ_{nucl} in einer Basis darzustellen, in der (4.13) weitgehend diagonal ist. Es ist naheliegend, eine solche Basis aus den Eigenfunktionen der dort vorkommenden Drehimpulsoperatoren aufzubauen. In Anhang A.2.2 wird gezeigt, dass eine Basis aus gemeinsamen Eigenzuständen der Operatoren $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{j}^z, \hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{j}_{1z}^{\text{E2}}, \hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{j}_{2z}^{\text{E2}}\}$ hierfür geeignet ist. Diese Eigenzustände bezeichnen wir als *E2-Basiszustände*; wir notieren sie mit den zu diesen Operatoren gehörenden Quantenzahlen als $|J, M; j_1, k_1; j_2, k_2\rangle^{\text{E2}}$.

Zur weiteren Vereinfachung hilft folgende physikalische Betrachtung: in Abwesenheit von äußeren Feldern (was bei unserer Anwendung gegeben ist) kann die Orientierung der raumfesten z -Achse beliebig gewählt werden, und physikalische Observable können nicht von dieser Wahl abhängen. Insbesondere müssen damit unsere Resultate unabhängig von \hat{J}^z , der Projektion des Gesamtdrehimpulses $\hat{\mathbf{J}}$ auf diese SF-Achse, sein, d.h. sie dürfen nicht von der Quantenzahl M abhängen. Daher können wir uns im Folgenden auf den Fall $M = 0$ beschränken.

Schließlich möchten wir die Ortsdarstellung der genannten E2-Basiszustände angeben, und zwar in den sechs Winkelkoordinaten $\{\alpha, \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}}\}$, welche im E2-Bezugssystem benutzt werden, um die Orientierung der Atome bzw. Moleküle zueinander zu beschreiben (siehe Ende des Abschnitts 4.1.2). Wie in Anhang A.2.2 ebenfalls gezeigt wird, hat diese Ortsdarstellung (im Fall $M = 0$) die Form

$$\begin{aligned} \langle \alpha, \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}} | J, 0; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} \\ = (-1)^{k_1+k_2} Y_J^{k_1+k_2}(\beta, 0) Y_{j_1}^{k_1}(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}}) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}}) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die Unabhängigkeit vom Eulerwinkel α ist eine Folge des Spezialfalls $M = 0$; wir werden im Folgenden daher die Abhängigkeiten von M und α nicht mehr explizit erwähnen. Ebenso werden wir in den kommenden Abschnitten unsere Betrachtungen vollständig in E2-Koordinaten durchführen, so dass wir zur Vereinfachung der Notation die Winkelvariablen ϕ_i^{E2} von nun an in ϕ_i umbenennen.

In der durch (4.14) gegebenen E2-Ortsdarstellung lässt sich der Winkelteil des Operators \hat{T} , gegeben durch Gl. (4.13), relativ leicht ausdrücken, da für fast alle vorkommenden Terme die Wirkung in der E2-Basis bekannt ist (vgl. (A.67)). Lediglich die Ausdrücke der Form $\hat{J}_{\pm}^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} \hat{j}_{i\mp}^{\text{E2}}$ erfordern eine engere Betrachtung; in Anhang A.2.3 zeigen wir, dass gilt:

$$\hat{J}_{\pm}^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} \hat{j}_{i\mp}^{\text{E2}} | J, 0; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} = C_{\mp}(J, k_1 + k_2) C_{\mp}(j_i, k_i) | \dots, k_i \mp 1, \dots \rangle^{\text{E2}} \quad (4.15)$$

mit $C_{\pm}(x, y) = \sqrt{x(x+1) - y(y \pm 1)}$. Damit ist die Wirkung von \hat{T}_{ang} auf die E2-Basiszustände vollständig ermittelt.

Bevor wir im folgenden Abschnitt darauf eingehen, wie wir die Kernwellenfunktion in diesen E2-Basiszuständen entwickeln können, weisen wir noch darauf hin, dass der Gesamtdrehimpuls-Operator $\hat{\mathbf{J}}^2$ mit dem Hamilton-Operator des Systems kommutiert – daher können wir im folgenden annehmen, dass sich das System in einem Eigenzustand von $\hat{\mathbf{J}}^2$ befindet, denn dies bleibt auch während der zeitlichen Entwicklung des Systems der Fall. Die Quantenzahl J ist also eine „gute“ Quantenzahl, und alle Berechnungen (in unserem Fall der Wirkungsquerschnitte) sind mit J als Parameter durchzuführen und schließlich mit dem Faktor $(2J + 1)$ zu gewichten (denn der Eigenwert $J(J + 1)$ von $\hat{\mathbf{J}}^2$ ist genau $(2J + 1)$ -fach entartet).

4.2.3 Darstellung der Wellenfunktion, Abseparieren von β und endgültige Wirkung von \hat{T}

Für die numerische Behandlung der Schrödinger-Gleichung ist es notwendig, sowohl den Operator \hat{T} der kinetischen Energie als auch den Potentialenergie-Operator \hat{V} effizient auf die Wellenfunktion anwenden zu können. Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, dass \hat{T}_{ang} eine einfache Wirkung auf die E2-Basiszustände hat; dies trifft nicht in gleichem Maße für \hat{V} zu. Hierfür ist es statt dessen günstiger, die Wellenfunktion in Ortsdarstellung anzugeben, denn dann ist die Wirkung von \hat{V} rein multiplikativ. Für unsere Anwendung erweist es sich als vorteilhaft, eine gemischte Darstellung zu wählen, bei der die Winkelkoordinaten $\phi_{1,2}$ durch ihre konjugierten Impulse $k_{1,2}$ ersetzt werden. Dieses Vorgehen soll nun näher erläutert werden.

Die volldimensionale Wellenfunktion Ψ_{nucl} hängt in der Ortsdarstellung von den Molekül- bzw. Atomabständen R, r_1, r_2 sowie von den im vorigen Abschnitt besprochenen E2-Winkelkoordinaten $\beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ ab. Wir entwickeln Ψ_{nucl} in der Ortsdarstellung der E2-Basiszustände (4.14):

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) &= \sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \langle \beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 | J; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle \\ &= \sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \mathcal{Y}_J^{m_1+m_2}(\beta) Y_{j_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{j_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (4.16)$$

wobei wir die Abkürzung $\mathcal{Y}_J^m(\beta) = (-1)^m Y_J^m(\beta, 0)$ eingeführt haben. Den Übergang von den Winkeln $\phi_{1,2}$ zu ihren konjugierten Impulsen $k_{1,2}$ erreicht man durch Fourier-Transformation:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= \mathcal{F}[\Psi_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\phi_1 e^{-ik_1\phi_1} \int_0^{2\pi} d\phi_2 e^{-ik_2\phi_2} \Psi_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Wegen

$$\int_0^{2\pi} d\phi e^{-ik\phi} Y_j^m(\theta, \phi) = \sqrt{2\pi} \delta_{km} \tilde{P}_j^m(\cos \theta) \quad (4.18)$$

(zur Definition der \tilde{P}_j^m vgl. S. 3) erhalten wir aus (4.16) und (4.17):

$$\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = \frac{1}{2\pi} \mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta) \sum_{j_1 j_2} \Psi_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(R, r_1, r_2) \tilde{P}_{j_1}^{k_1}(\cos \theta_1) \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) \quad (4.19)$$

Wie wir sehen, kann die β -Abhängigkeit von $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}$ absepariert werden; dadurch wird es möglich, alle Berechnungen ohne Berücksichtigung dieses Freiheitsgrades durchzuführen, was für die numerische Behandlung natürlich ein großer Vorteil ist. Allerdings müssen wir uns auch vergewissern, dass der abseparierte Teil bei Anwendung des

Hamilton-Operators auf $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}$ tatsächlich invariant bleibt. Wir definieren also nun über

$$\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) =: \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) \quad (4.20)$$

eine *reduzierte Kernwellenfunktion* Ψ , welche von den verbleibenden sieben Freiheitsgraden abhängt. Eine weitere Abseparation von Freiheitsgraden ist nicht allgemein möglich; unsere Quantendynamik-Simulationen werden also in diesem sieben-dimensionalen Raum durchzuführen sein.

Nun wollen wir die einzelnen Teile des Hamilton-Operators auf $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}$ anwenden; dabei wird sich zum einen zeigen, dass der abseparierte Teil $\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)/r_1 r_2 R$ tatsächlich invariant ist; zum anderen ermitteln wir so die Wirkung des Hamilton-Operators auf Ψ . Betrachten wir zunächst die Wirkung von \hat{T}_{dist} , Gl. (4.11). Man erkennt schnell, warum es sinnvoll war, den Faktor $(r_1 r_2 R)^{-1}$ bei der Definition von Ψ herauszuziehen, denn es ergibt sich direkt:

$$\hat{T}_{\text{dist}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \left(-\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) \Psi \quad (4.21)$$

Wenden wir uns nun der Wirkung von \hat{T}_{ang} zu. Da für die E2-Komponenten von $\hat{\mathbf{j}}_i$ die gewohnten Drehimpuls-Vertauschungsrelationen gelten (vgl. (A.24) und (A.25)), ist die Wirkung der Operatoren $\hat{\mathbf{j}}_i^2$, \hat{j}_{iz}^{E2} und $\hat{j}_{i\pm}^{\text{E2}}$ auf die E2-Winkel θ_i, ϕ_i gegeben durch die gewohnten Differentialoperatoren:

$$\hat{\mathbf{j}}_i^2 = - \left(\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right) \quad (4.22)$$

$$\hat{j}_{iz}^{\text{E2}} = -i \frac{\partial}{\partial \phi_i} \quad (4.23)$$

$$\hat{j}_{i\pm}^{\text{E2}} = e^{\pm i \phi_i} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta_i} + i \cot \theta_i \frac{\partial}{\partial \phi_i} \right) \quad (4.24)$$

Anwendung dieser Operatoren auf die Entwicklung (4.16) und anschließende Fourier-Transformation gemäß (4.17) liefern, wie in Anhang A.2.4 gezeigt wird, folgende Wirkung der einzelnen Teile von (4.13) auf $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}$ bzw. Ψ :

$$\hat{\mathbf{j}}_i^2 \tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \left(-\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{k_i^2}{\sin^2 \theta_i} \right) \Psi(\dots) \quad (4.25)$$

$$\hat{j}_{iz}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} k_i \Psi(\dots) \quad (4.26)$$

$$\hat{j}_{1\pm}^{\text{E2}} \hat{j}_{2\mp}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \hat{D}_{1\pm}^{k_1 \mp 1} \hat{D}_{2\mp}^{k_2 \pm 1} \Psi(\dots, k_1 \mp 1, \dots, k_2 \pm 1) \quad (4.27)$$

$$\hat{j}_{\mp}^{\text{BF}} e^{\mp i \gamma} \hat{j}_{i\pm}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} C_{\mp}(J, k_1 + k_2) \hat{D}_{i\pm}^{k_i \mp 1} \Psi(\dots, k_i \mp 1, \dots) \quad (4.28)$$

wobei zur Abkürzung die nur auf die Freiheitsgrade θ_i wirkenden Differentialoperatoren $\hat{D}_{i\pm}^m := \pm \partial / \partial \theta_i - m \cot \theta_i$ eingeführt wurden. (\dots) deutet unveränderte Argumente an.

Schließlich geben wir an dieser Stelle im Vorgriff auf Kapitel 4.4.1 noch die Wirkung des Potentialenergie-Operators \hat{V} an. Da die Potentialenergie-Funktion nur von der relativen Lage der Atomkerne zueinander abhängt, kann sie nicht vom Eulerwinkel β abhängen, welcher ja die Lage des Gesamtsystems im Raum beschreibt. Daher ergibt sich mit Gl. (4.51):

$$\hat{V}\tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \sum_{\Omega=-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_\Omega(R, r_1, \theta_1, r_2, \theta_2) \Psi(\cdots, k_1 - \Omega, \cdots, k_2 + \Omega) \quad (4.29)$$

Die Gleichungen (4.21) sowie (4.25) bis (4.29) zeigen in der Tat, dass der Faktor $\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)/r_1 r_2 R$ invariant ist und somit abgespalten werden kann. Es reicht also aus, dass wir die Wirkung der Operatoren \hat{T} und \hat{V} auf die Wellenfunktion Ψ betrachten; daher geben wir hier als abschließende Zusammenfassung die entsprechende Wirkung von \hat{T} an:

$$\begin{aligned} \hat{T}\Psi = & \left[-\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right. \\ & + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + \left(\frac{1}{2\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{2\mu R^2} \right) \hat{\mathbf{j}}_1^2 + \left(\frac{1}{2\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{2\mu R^2} \right) \hat{\mathbf{j}}_2^2 \\ & + \frac{1}{2\mu R^2} \left(\hat{j}_{1+} \hat{j}_{2-} + \hat{j}_{1-} \hat{j}_{2+} - 2k_1^2 - 2k_2^2 - 2k_1 k_2 \right) \\ & \left. - \frac{C_-(J, k_1+k_2)}{2\mu R^2} (\hat{j}_{1+} + \hat{j}_{2+}) - \frac{C_+(J, k_1+k_2)}{2\mu R^2} (\hat{j}_{1-} + \hat{j}_{2-}) \right] \Psi \quad (4.30) \end{aligned}$$

mit

$$\left[\hat{\mathbf{j}}_i^2 \Psi \right] (\cdots, \theta_i, k_i, \cdots) = \left(-\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{k_i^2}{\sin^2 \theta_i} \right) \Psi(\cdots, \theta_i, k_i, \cdots) \quad (4.31)$$

$$\left[\hat{j}_{i\pm} \Psi \right] (\cdots, \theta_i, k_i \pm 1, \cdots) = \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta_i} - k_i \cot \theta_i \right) \Psi(\cdots, \theta_i, k_i, \cdots) \quad (4.32)$$

4.2.4 Näherungen für die kinetische Energie

Frühere Arbeiten anderer Autoren [25, 26, 35–37] zum H₂-H₂-System berücksichtigen zwar ebenfalls alle Freiheitsgrade, führen jedoch in der kinetischen Energie eine Entkopplungs-Näherung durch, die *Coupled-States-Näherung* [14, 91, 92] (CS). Mit den von uns verwendeten Koordinaten bedeutet diese Näherung, dass man in Gl. (4.30) die letzten beiden Terme (die die Größen C_+ und C_- enthalten) weglässt. Dadurch wird $\Omega = k_1 + k_2$ zu einer Konstanten der Bewegung, so dass sich die Dimensionalität des Systems effektiv um einen Freiheitsgrad reduziert – Ψ hängt dann nur noch z.B. von k_1 ab, aber alle Rechnungen sind mit Ω als weiterem Parameter (neben J) durchzuführen.

Eine andere häufig verwendete Näherung ist die *Rigid-Rotor-Näherung*, bei der die beiden H₂-Moleküle als starre Rotoren (engl. *rigid rotors*) behandelt werden, d.h. die

Freiheitsgrade r_1 und r_2 werden eingefroren. Für die kinetische Energie gemäß Gl. (4.30) bedeutet dies, dass die Terme mit $\partial^2/\partial r_i^2$ wegfallen, und dass die Größe $1/2\mu_i r_i^2$ durch die Rotationskonstante für H_2 im Grundzustand, $B_{\text{rot}} = 60.853 \text{ cm}^{-1} = 7.5448 \text{ meV}$ [93], ersetzt wird.

4.3 Symmetrie-Betrachtungen

Die Symmetrie-Eigenschaften einzelner H_2 -Moleküle wurden schon in Abschnitt 3.4 behandelt. Insbesondere haben wir dort festgestellt, dass es zwei Arten von H_2 -Molekülen gibt: *para*- H_2 , welches nur Rotationszustände mit gerader Quantenzahl j annehmen kann, und *ortho*- H_2 , welches nur mit ungeradem j auftritt. Bei der Kollision zweier H_2 -Moleküle sind daher zwei Fälle zu unterscheiden: erstens die Kollision eines *para*- H_2 mit einem *ortho*- H_2 , zweitens die Kollision zweier *para*- H_2 bzw. zweier *ortho*- H_2 . Im ersten Fall kann man die H_2 -Moleküle als unterscheidbare Teilchen betrachten, während es sich im zweiten Fall um ein System aus zwei ununterscheidbaren Teilchen handelt, so dass man weitere Symmetriebetrachtungen anstellen muss. Dies wollen wir im folgenden zunächst allgemein für die Kollision zweier ununterscheidbarer Moleküle diskutieren.

4.3.1 Kernspin-Kopplung und Statistik

In einem System aus zwei identischen Molekülen muss die Gesamtwellenfunktion wie gewohnt unter dem Vertauschen der beiden Moleküle bis auf einen eventuellen Vorzeichenwechsel unverändert bleiben. Hierbei sind, wie schon bei der Symmetrie-Diskussion für das H_2 -Molekül in Abschnitt 3.4 geschildert, alle Freiheitsgrade zu beachten, also räumliche Koordinaten der Elektronen (\underline{x}) und Kerne (\underline{X}) sowie deren Spins (\underline{s} bzw. \underline{S}). Unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung (s. Abschnitt 3.1) und der Tatsache, dass bei den hier untersuchten Energien die Kernspins keinen Einfluss auf die Kernbewegung haben, kann man die Gesamtwellenfunktion wie folgt ansetzen:

$$\Psi_{\text{tot}}(\underline{x}, \underline{X}, \underline{s}, \underline{S}) = \Psi_{\text{nucl}}(\underline{X}) \xi(\underline{S}) \Phi(\underline{x}, \underline{s}; \underline{X}) \quad (4.33)$$

Im folgenden beschränken wir uns auf den Fall, dass der elektronische Zustand Φ symmetrisch beim Tausch der Kerngerüste der Moleküle ist, wie dies auch beim elektronischen Grundzustand des H_2 - H_2 -Systems der Fall ist.

Für die Diskussion des Kernspin-Anteils ξ ist zu beachten, dass zunächst die Kernspins der Atomkerne der beiden Moleküle jeweils zu einem Molekular-Kernspin \mathbf{I}_1 bzw. \mathbf{I}_2 koppeln. Dabei müssen die Quantenzahlen I_1 und I_2 gleich sein, $I_1 = I_2 = I$, denn sonst wären die Moleküle unterscheidbar. \mathbf{I}_1 und \mathbf{I}_2 koppeln dann zu einem Gesamtkernspin $\mathbf{I}_{\text{tot}} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$, dessen Quantenzahl I_{tot} gemäß der gewohnten Arithmetik der Drehimpuls-Addition zwischen $I_{\text{tot}} = 0$ und $I_{\text{tot}} = 2I$ liegen kann. Die Kernspin-Wellenfunktionen können dabei sowohl symmetrisch als auch antisymmetrisch sein;

da man in der Regel keinen Einfluss darauf hat, wie die Molekular-Kernspins koppeln, ist es notwendig, die statistische Häufigkeit der (anti)symmetrischen Kernspin-Wellenfunktionen zu ermitteln.

Der maximale Wert der Gesamt-Kernspin-Quantenzahl, $I_{\text{tot}} = 2I$, tritt für den Fall von (anschaulich gesprochen) parallel stehenden Molekular-Kernspins auf, daher ist für diesen Fall die Kernspin-Wellenfunktion ξ symmetrisch unter Molekülaustausch. Dieser Fall ist $(4I+1)$ -fach entartet. Die weiteren möglichen Werte für I_{tot} führen abwechselnd zu antisymmetrischem bzw. symmetrischem ξ : $I_{\text{tot}} = 2I-1$ mit antisymmetrischem ξ ($(4I-1)$ -fach entartet), $I_{\text{tot}} = 2I-2$ mit symmetrischem ξ ($(4I-3)$ -fach entartet), usw. Schlussendlich folgt, dass $I_{\text{tot}} = 0$ für ganzzahliges I zu einem symmetrischen ξ und für halbzahliges I zu einem antisymmetrischen ξ führt. Somit können wir die Gesamtzahl N_s bzw. N_a der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Fälle für ξ durch Addition der jeweiligen Entartungsgrade berechnen; für ganzzahliges I ergibt sich

$$N_s = \sum_{\substack{i=0 \\ i \text{ gerade}}}^{2I} (2i+1) = (I+1)(2I+1) \quad N_a = \sum_{\substack{i=1 \\ i \text{ ungerade}}}^{2I-1} (2i+1) = I(2I+1) \quad (4.34)$$

und für halbzahliges I ergibt sich ebenfalls

$$N_s = \sum_{\substack{i=1 \\ i \text{ ungerade}}}^{2I} (2i+1) = (I+1)(2I+1) \quad N_a = \sum_{\substack{i=0 \\ i \text{ gerade}}}^{2I-1} (2i+1) = I(2I+1) \quad (4.35)$$

Setzt man dies ins Verhältnis zur Gesamtzahl $N = N_s + N_a = (2I+1)^2$ von möglichen Gesamt-Kernspin-Zuständen, so erhält man die statistischen Gewichte:

$$W_s = \frac{I+1}{2I+1} \quad \text{bzw.} \quad W_a = \frac{I}{2I+1} \quad (4.36)$$

Dies sind, wohlgemerkt, die statistischen Gewichte der (anti)symmetrischen Gesamt-Kernspin-Zustände ξ . Für ganzzahliges I handelt es sich bei den beteiligten Molekülen um Bosonen, so dass die Gesamtwellenfunktion Ψ_{tot} aus Gl. (4.33) beim Vertauschen der beiden Moleküle ihr Vorzeichen behalten muss. Für die räumliche Kernwellenfunktion Ψ_{nucl} bedeutet dies, dass sie sich für symmetrisches ξ ebenfalls symmetrisch verhalten muss, bzw. für antisymmetrisches ξ ebenfalls antisymmetrisch. Daher sind in diesem Fall die statistischen Gewichte W_+ für symmetrisches Ψ_{nucl} bzw. W_- für antisymmetrisches Ψ_{nucl} gegeben über

$$W_+ = W_s = \frac{I+1}{2I+1} \quad \text{bzw.} \quad W_- = W_a = \frac{I}{2I+1} \quad (4.37)$$

Für halbzahliges I hingegen verhalten sich die Stoßpartner wie Fermionen, so dass die Gesamtwellenfunktion beim Molekülaustausch ihr Vorzeichen ändern muss. Ein symmetrisches ξ hat hier also ein antisymmetrisches Ψ_{nucl} zu Folge, und umgekehrt. Die statistischen Gewichte für symmetrisches bzw. antisymmetrisches Ψ_{nucl} kehren sich daher um:

$$W_+ = W_a = \frac{I}{2I+1} \quad \text{bzw.} \quad W_- = W_s = \frac{I+1}{2I+1} \quad (4.38)$$

Im folgenden konzentrieren wir uns auf den Fall einer ganzzahligen Molekular-Kernspinquanzenzahl I , da dieser sowohl für *para*-H₂ ($I = 0$) als auch für *ortho*-H₂ ($I = 1$) vorliegt. Dann sind die statistischen Gewichte für die Symmetrie von Ψ_{nucl} über (4.37) gegeben. In der Betrachtung der Kollisionsdynamik müssen in der Regel beide Symmetrie-Fälle berücksichtigt werden, d.h. es sind Rechnungen mit symmetrischem Ψ_{nucl} durchzuführen und mit W_+ zu gewichten, und ebenso Rechnungen mit antisymmetrischem Ψ_{nucl} mit Gewicht W_- . Nur für die Kollision zweier *para*-H₂-Moleküle tritt der Spezialfall ein, dass wegen $I = 0$ und somit $W_- = 0$ nur räumlich symmetrische Kernwellenfunktionen zu berücksichtigen sind.

4.3.2 Transformation der Kernwellenfunktion

Es ist noch die Frage zu diskutieren, welche Auswirkungen der Molekülaustausch auf die von uns verwendeten E2-Koordinaten hat, und wie sich die in diesen Koordinaten ausgedrückte Kernwellenfunktion unter einem solchen Austausch transformiert. Insbesondere sind wir am Transformationsverhalten der in (4.20) definierten reduzierten Kernwellenfunktion Ψ interessiert.

Das Vertauschen der beiden Moleküle entspricht in Abb. 4.1 der Transformation $(A, B) \leftrightarrow (C, D)$. Gemäß Gl. (4.1) bedeutet dies für die Relativ-Vektoren den Übergang von \mathbf{R} zu $-\mathbf{R}$ und das Vertauschen von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 . Die Wirkung des Molekülaustausches auf die Kernwellenfunktion Ψ_{nucl} beschreiben wir mit dem Operator $\hat{\mathcal{X}}$:

$$\hat{\mathcal{X}}\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{\text{nucl}}(-\mathbf{R}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4.39)$$

Wie wirkt sich diese Koordinatentransformation nun auf die E2-Koordinaten aus? Gemäß der im Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Definition des E2-Bezugssystems hängen die E2-Achsenvektoren \mathbf{n}_i von der Orientierung des Vektors \mathbf{R} im SF-Bezugssystem ab, welche mit den Eulerwinkeln (β, α) beschrieben wird. Diese Winkel sind (in der von uns benutzten Konvention) gleichzeitig die sphärischen Polarkoordinaten von \mathbf{R} in SF. Bei Vorzeichenwechsel von \mathbf{R} transformieren diese bekanntlich zu $(\pi - \beta, \pi + \alpha)$. Setzt man die so transformierten Eulerwinkel in die expliziten Formeln (4.3) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}'_1 &= (\cos \beta \cos \alpha, \cos \beta \sin \alpha, -\sin \beta)^\top &= \mathbf{n}_1 \\ \mathbf{n}'_2 &= (\sin \alpha, -\cos \alpha, 0)^\top &= -\mathbf{n}_2 \\ \mathbf{n}'_3 &= (-\sin \beta \cos \alpha, -\sin \beta \sin \alpha, -\cos \beta)^\top &= -\mathbf{n}_3 \end{aligned} \quad (4.40)$$

Die Achsenvektoren \mathbf{n}_2 und \mathbf{n}_3 werden also gespiegelt, während \mathbf{n}_1 seine Richtung beibehält. Geometrisch entspricht dies gerade einer Rotation des E2-Bezugssystems um die E2- x -Achse um 180°. Wie in Abb. 4.3 veranschaulicht wird, bedeutet dies für die E2-Winkel die Transformation $(\theta, \phi) \rightarrow (\pi - \theta, 2\pi - \phi)$. Mit den so ermittelten Änderungen der Winkelkoordinaten können wir die Wirkung des Tausch-Operators $\hat{\mathcal{X}}$ auf die E2-Basiszustände (4.14) auswerten (mit $\Omega = k_1 + k_2$):

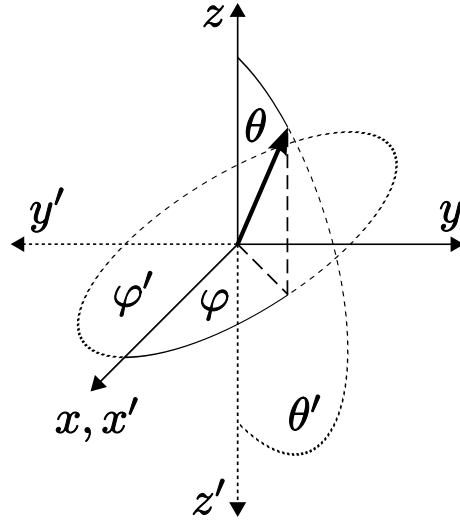


Abbildung 4.3: Bei Rotation des Koordinatensystems um 180° um die x -Achse ändern sich die sphärischen Polarkoordinaten (θ, ϕ) zu $(\theta', \phi') = (\pi - \theta, 2\pi - \phi)$.

$$\begin{aligned}
 & \langle \beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 | \hat{\mathcal{X}} | J; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} \\
 & = \langle \pi - \beta, \pi - \theta_2, 2\pi - \phi_2, \pi - \theta_1, 2\pi - \phi_1 | J; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle \\
 & = (-1)^\Omega Y_J^\Omega(\pi - \beta, 0) Y_{j_1}^{k_1}(\pi - \theta_2, 2\pi - \phi_2) Y_{j_2}^{k_2}(\pi - \theta_1, 2\pi - \phi_1) \quad (4.41)
 \end{aligned}$$

Unter Verwendung bekannter Beziehungen für die Kugelflächenfunktionen können wir das Transformationsverhalten der einzelnen Teile von (4.41) ermitteln. Zunächst verwenden wir $Y_j^k(\theta, \phi)^* = (-1)^k Y_j^{-k}(\theta, \phi)$ zur Bestimmung von

$$\begin{aligned}
 Y_j^k(\theta, \pi - \phi) & = (2\pi)^{-1/2} \tilde{P}_j^k(\cos \theta) e^{ik(\pi - \phi)} = (2\pi)^{-1/2} \tilde{P}_j^k(\cos \theta) e^{-ik\phi} (-1)^k \\
 & = (-1)^k \left[(2\pi)^{-1/2} \tilde{P}_j^k(\cos \theta) e^{ik\phi} \right]^* = (-1)^k Y_j^k(\theta, \phi)^* \\
 & = [(-1)^k]^2 Y_j^{-k}(\theta, \phi) = Y_j^{-k}(\theta, \phi) \quad (4.42)
 \end{aligned}$$

Diese Beziehung, sowie $Y_j^k(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^j Y_j^k(\theta, \phi)$, liefern dann

$$\begin{aligned}
 Y_j^k(\pi - \theta, 2\pi - \phi) & = Y_j^k(\pi - \theta, \pi + (\pi - \phi)) = (-1)^j Y_j^k(\theta, \pi - \phi) \\
 & = (-1)^j Y_j^{-k}(\theta, \phi) \quad (4.43)
 \end{aligned}$$

woraus als Spezialfall (für $\phi = 2\pi$) folgt

$$Y_J^\Omega(\pi - \beta, 0) = (-1)^J Y_J^{-\Omega}(\beta, 2\pi) = (-1)^J Y_J^{-\Omega}(\beta, 0) \quad (4.44)$$

Damit liefert (4.41) schließlich:

$$\begin{aligned}
 & \langle \beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 | \hat{\mathcal{X}} | J; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} \\
 & = (-1)^\Omega (-1)^J Y_J^{-\Omega}(\beta, 0) (-1)^{j_1} Y_{j_1}^{-k_1}(\theta_2, \phi_2) (-1)^{j_2} Y_{j_2}^{-k_2}(\theta_1, \phi_1) \\
 & = (-1)^{J+j_1+j_2} (-1)^{-\Omega} Y_J^{-\Omega}(\beta, 0) Y_{j_2}^{-k_2}(\theta_1, \phi_1) Y_{j_1}^{-k_1}(\theta_2, \phi_2) \\
 & = (-1)^{J+j_1+j_2} \langle \beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 | J; j_2, -k_2; j_1, -k_1 \rangle^{\text{E2}} \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

Der Faktor $(-1)^{J+j_1+j_2}$ kann für das $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Systems noch weiter vereinfacht werden: da wir es ja mit der Kollision zweier *para*- H_2 - bzw. zweier *ortho*- H_2 -Moleküle zu tun haben, sind die Quantenzahlen j_1 und j_2 beide gerade bzw. beide ungerade; ihre Summe $j_1 + j_2$ ist also auf jeden Fall gerade, so dass $(-1)^{j_1+j_2} = 1$.

Neben dem verbleibenden Faktor $(-1)^J$ besteht die Wirkung von $\hat{\mathcal{X}}$ auf die E2-Basiszustände also darin, die Quantenzahlen (j_i, k_i) der Moleküle zu vertauschen und zusätzlich bei allen magnetischen Quantenzahlen das Vorzeichen zu ändern. Daher können wir die Wirkung von $\hat{\mathcal{X}}$ auf die Fourier-transformierte Kernwellenfunktion $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}$ direkt angeben²:

$$\hat{\mathcal{X}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = (-1)^J \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_2, \theta_2, -k_2, r_1, \theta_1, -k_1) \quad (4.46)$$

Da wir die β -Abhängigkeit abseparieren wollen, setzen wir (4.20) in (4.46) ein und erhalten

$$\begin{aligned} & \hat{\mathcal{X}} \left[\frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) \right] \\ &= (-1)^J \frac{\mathcal{Y}_J^{-(k_1+k_2)}(\beta)}{r_1 r_2 R} \Psi(R, r_2, \theta_2, -k_2, r_1, \theta_1, -k_1) \\ &= \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} (-1)^{k_1+k_2} (-1)^J \Psi(R, r_2, \theta_2, -k_2, r_1, \theta_1, -k_1) \end{aligned} \quad (4.47)$$

Dabei wurde im letzten Schritt die Beziehung $Y_J^{-k}(\beta, 0) = Y_J^k(\beta, 0)(-1)^k$ verwendet. Wie wir sehen, bleibt (wie bei der Anwendung des Hamilton-Operators) der β -abhängige Teil der Kernwellenfunktion invariant, wenn wir die Wirkung von $\hat{\mathcal{X}}$ auf die reduzierte Kernwellenfunktion Ψ über

$$\hat{\mathcal{X}} \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = (-1)^{J+k_1+k_2} \Psi(R, r_2, \theta_2, -k_2, r_1, \theta_1, -k_1) \quad (4.48)$$

definieren.

4.4 Potentialenergie-Flächen

In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Potentialenergieflächen für das $\text{H}_2\text{-H}_2$ -System vorgestellt werden, für die im Rahmen dieser Arbeit die Wirkungsquerschnitte für diverse Rotations- und Vibrationsübergänge bei der $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Kollision berechnet wurden.

Die beiden jüngsten Flächen für dieses System stammen zum einen von Diep und Johnson [19, 20] (DJ, Abschnitt 4.4.2) und zum anderen von Boothroyd et al. [21] (BMKP, Abschnitt 4.4.3). Die DJ-Fläche behandelt die Wasserstoff-Moleküle wie starre Rotoren, d.h. die Koordinaten r_1 und r_2 sind fixiert (*Rigid-Rotor*-Näherung, RR). Hingegen

²Eine explizite Rechnung durch Einsetzen der Wirkung (4.45) in die Entwicklung (4.16) und anschließende Fourier-Transformation gemäß (4.17) führt zum selben Ergebnis.

handelt es sich bei der BMKP-Fläche um eine volldimensionale Fläche, d.h. sie behandelt alle sechs Koordinaten. Einige frühere Arbeiten [27–29] verwenden jedoch die RR-Näherung auch für die BMKP-Fläche, so dass wir zum besseren Vergleich mit deren Ergebnissen auch zwei vier-dimensionale RR-Varianten der BMKP-Fläche in unsere Untersuchungen miteinbeziehen (Abschnitt 4.4.4). Des Weiteren wurde in der Literatur Kritik an der BMKP-Fläche geübt, da diese zu große Anisotropien enthalte, und es wurde eine modifizierte, weniger stark anisotrope Version dieser Fläche vorgeschlagen, die BMKPE-Fläche [25] (Abschnitt 4.4.5). Auch diese Variante haben wir in unsere Rechnungen einbezogen.

Zunächst jedoch müssen diese der Literatur entnommen Potentialenergieflächen in eine Form gebracht werden, die mit dem von uns verwendeten Koordinatensystem kompatibel ist. Dies beschreibt der nächste Abschnitt 4.4.1. Anschließend werden wir die oben genannten Flächen einzeln vorstellen und insbesondere darauf eingehen, welche Maßnahmen notwendig sind, um diese in der für die Behandlung mit MCTDH notwendigen Form als Summe aus Produkten darzustellen (vgl. Abschnitt 2.3, Gl. (2.24)).

4.4.1 Fourier-Transformation des Potentials

In Kapitel 4.2.3 wurde bemerkt, dass wir in unserem Koordinatensystem statt der Azimutwinkel ϕ_1 und ϕ_2 deren konjugierte Impulse k_1 und k_2 verwenden. Die Potentialenergieflächen für das H₂-H₂-System, welche sich in der Literatur finden lassen, liegen jedoch als Funktion des relativen Winkels $\phi = \phi_1 - \phi_2$ vor. Es ist daher notwendig, eine Transformation für das Potential durchzuführen, um auch dieses als Funktion von k_1 und k_2 darzustellen.

Der Zusammenhang zwischen der Darstellung der Wellenfunktion als Funktion der konjugierten Impulse $k_{1,2}$ und als Funktion der Winkel $\phi_{1,2}$ ist durch Fourier-Transformationen gemäß Gl. (4.17) gegeben. Für die Potentialenergiefläche $V(q, \phi)$ (wobei q alle übrigen Koordinaten zusammenfasse) führen wir nun ebenfalls eine Fourier-Transformation über ϕ durch:

$$\tilde{V}_\Omega(q) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi e^{-i\Omega\phi} V(q, \phi) \quad (4.49)$$

wobei Ω die einzelnen Fourierkomponenten durchnummeriert und die ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ durchläuft. Für die Rück-Transformation des Potentials gilt:

$$V(q, \phi) = \sum_{\Omega=-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_\Omega(q) e^{i\Omega\phi} \quad (4.50)$$

Für die Wirkung des Potentialenergie-Operators \hat{V} auf die Wellenfunktion $\Psi(q, k_1, k_2)$

gilt dann:

$$\begin{aligned}
 (\hat{V}\Psi)(q, k_1, k_2) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\phi_1 e^{-ik_1\phi_1} \int_0^{2\pi} d\phi_2 e^{-ik_2\phi_2} V(q, \phi_1 - \phi_2) \Psi(q, \phi_1, \phi_2) \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\phi_1 e^{-ik_1\phi_1} \int_0^{2\pi} d\phi_2 e^{-ik_2\phi_2} \sum_{\Omega=-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_\Omega(q) e^{i\Omega(\phi_1-\phi_2)} \Psi(q, \phi_1, \phi_2) \\
 &= \sum_{\Omega=-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_\Omega(q) \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\phi_1 e^{-i(k_1-\Omega)\phi_1} \int_0^{2\pi} d\phi_2 e^{-i(k_2+\Omega)\phi_2} \Psi(q, \phi_1, \phi_2) \\
 &= \sum_{\Omega=-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_\Omega(q) \Psi(q, k_1 - \Omega, k_2 + \Omega) \tag{4.51}
 \end{aligned}$$

Es sei angemerkt, dass die Fourier-Komponenten \tilde{V}_Ω reell sind, und dass man sich auf die Berechnung der Komponenten mit $\Omega \geq 0$ beschränken kann, denn es gilt:

$$\tilde{V}_{-\Omega}(q) = \tilde{V}_\Omega(q)^* = \tilde{V}_\Omega(q) \tag{4.52}$$

Grund für die erste dieser Beziehungen ist, dass das Potential V reell ist, d.h. $V(q, \phi)^* = V(q, \phi)$, was man direkt in Gl. (4.49) einsetzen kann:

$$\tilde{V}_\Omega(q)^* = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i\Omega\phi} V(q, \phi) = \tilde{V}_{-\Omega}(q) \tag{4.53}$$

Grund für die zweite Beziehung aus Gl. (4.52) ist, dass das Potential V außerdem in der Koordinate ϕ symmetrisch und periodisch mit 2π ist:

$$\begin{aligned}
 \tilde{V}_{-\Omega}(q) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i\Omega\phi} V(q, \phi) = -\frac{1}{2\pi} \int_{2\pi}^0 d\phi e^{-i\Omega\phi} V(q, 2\pi - \phi) \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi e^{-i\Omega\phi} V(q, \phi) = \tilde{V}_\Omega(q) \tag{4.54}
 \end{aligned}$$

wobei zunächst die Definition (4.49) benutzt wurde, dann die Variablentransformation $\phi \rightarrow 2\pi - \phi$ vorgenommen wurde, und schließlich die angesprochene Symmetrie und Periodizität von V benutzt wurde.

4.4.2 Die Fläche von Diep/Johnson

In Ref. [19, 20] behandeln Diep und Johnson die H_2 -Moleküle als starre Rotoren. Die Bindungslängen r_1 und r_2 sind dabei auf 1.449 a.u. eingefroren, was der gemittelten Bindungslänge im Schwingungs-Grundzustand von H_2 entspricht. Zur Berechnung der *ab-initio*-Energien benutzen die Autoren die *Coupled-Cluster*-Methode unter

Einbeziehung von Einfach-, Zweifach- und störungstheoretischen Dreifach-Anregungen (CCSD(T)), außerdem führen sie eine Extrapolation zum vollständigen Basis-Satz durch. Die drei Winkel θ_1 , θ_2 , ϕ werden im 30°-Abstand durchschritten, woraus sich (angesichts der Symmetrie des Systems) 37 verschiedene Orientierungen der Moleküle zueinander ergeben. Für den Molekülabstand R betrachten Diep und Johnson den Bereich zwischen 2.0 und 10.0 Å. Somit berechnen die Autoren die Potential-Energie auf 1480 Koordinatenpunkten.

In dieser Arbeit benutzen wir jedoch nicht diese *ab-initio*-Energien direkt, sondern die von Diep und Johnson angegebene Entwicklung in folgender Funktionsform:

$$V_{\text{DJ}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1 l_2 l} V_{l_1 l_2 l}^{\text{DJ}}(R) G_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (4.55)$$

Dabei werden nur die Terme $l_1 l_2 l = 000, 022, 202$ und 224 benutzt. Bei den $V_{l_1 l_2 l}^{\text{DJ}}$ handelt es sich um analytische Funktionen des Molekülabstands R , die eine Anzahl von Parametern enthalten, welche an die berechneten *ab-initio*-Energien gefittet wurden. Die winkelabhängigen Funktion $G_{l_1 l_2 l}$ sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} G_{000}(\theta_1, \theta_2, \phi) &= 1 \\ G_{202}(\theta_1, \theta_2, \phi) &= \frac{5}{2}(3 \cos^2 \theta_1 - 1) \\ G_{022}(\theta_1, \theta_2, \phi) &= \frac{5}{2}(3 \cos^2 \theta_2 - 1) \\ G_{224}(\theta_1, \theta_2, \phi) &= \frac{45}{4\sqrt{70}} [2(3 \cos^2 \theta_1 - 1)(3 \cos^2 \theta_2 - 1) \\ &\quad - 16 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi + \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos 2\phi] \end{aligned}$$

Es ist ersichtlich, dass die Potentialfunktion V_{DJ} bereits in der für MCTDH passenden Form (2.24) vorliegt, da es sich um eine Summe von Produkten von Funktionen handelt, die jeweils nur von einem der Freiheitsgrade R , θ_1 , θ_2 , ϕ abhängen. Daher ist es nicht notwendig, POTFIT (s. Abschnitt 2.3.1) zu verwenden. Darüberhinaus kann die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene Fourier-Transformation des Potentials analytisch durchgeführt werden, wobei sich nur Fourier-Komponenten mit $|\Omega| \leq 2$ als von null verschieden erweisen.

4.4.3 Die BMKP-Fläche

Die bis dato aufwändigste Potentialenergie-Fläche für das H₂-H₂-System stammt von Boothroyd, Martin, Keogh und Peterson [21]. Im Gegensatz zur DJ-Fläche werden dabei alle sechs Freiheitsgrade des Systems berücksichtigt. Für diese „BMKP-Fläche“ wurden mittels der MRD-CI-Methode (multi-reference double excitation configuration interaction) *ab-initio*-Energien für 48 180 Koordinatenpunkte berechnet, und eine analytische Funktionsform an diese Datenpunkte gefittet. Die Autoren geben für diesen Fit einen mittleren Fehler von der Größenordnung eines Milli-Hartree (≈ 27 meV) an.

Die BMKP-Fläche erweist sich für die Anwendung der MCTDH-Methode als relativ problematisch. Dies liegt daran, dass die analytische Form dieser Fläche Terme enthält, die von allen sechs Kern-Kern-Abständen abhängen. Diese Terme lassen sich nicht auf natürliche Weise in niedrig-dimensionale Terme faktorisieren, welche nur von den von uns benutzten Koordinaten abhängen. Solch eine Faktorisierung wäre jedoch wünschenswert, da sie die Formulierung der Potentialfläche als Summe von Produkten von niedrig-dimensionalen Termen (s. Abschnitt 2.3, Gl. (2.24)) erleichtern würde. Daher ist es in diesem Fall notwendig, die POTFIT-Methode (s. Abschnitt 2.3.1) für das voll-dimensionale Potential anzuwenden.

In diesem Fall wird dazu zunächst die Potentialfunktion auf einem sechs-dimensionalen Produktgitter (in den Koordinaten $R, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi$) berechnet. Anschließend wird die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene Fourier-Transformation über den Winkel ϕ durchgeführt, wobei sich eine Beschränkung auf $\Omega \leq 3$ als ausreichend erweist (dies ergibt einen RMS-Fehler von 0.035 meV über das gesamte Produktgitter). Schließlich wurde der POTFIT-Algorithmus verwendet, um die so berechneten fünf-dimensionalen Fourier-Komponenten $\tilde{V}_\Omega(R, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2)$ einzeln in die Form (2.24) zu bringen. Für $\Omega = 0, 1, 2$ bzw. 3 wurden dabei 735, 490, 490 bzw. 343 POTFIT-Terme verwendet. Diese Termzahl ergibt für $\Omega = 0$ einen RMS-Fehler von 0.014 meV und einen maximalen Fehler von 0.16 meV auf dem „relevanten“ Bereich des Produktgitters. (Dieser ist definiert als derjenige Bereich, wo die Potentialenergie weniger als 3.0 eV über dem Potential-Minimum liegt.) Für die übrigen Fourier-Komponenten ergeben sich vergleichbare Fehlerwerte. Die so erreichte Genauigkeit stellt sicher, dass die POTFIT-Prozedur keinen verfälschenden Einfluss auf die Ergebnisse der Wellenpaket-Propagationen haben wird.

4.4.4 4D-Einschränkungen der BMKP-Fläche

Zwei Studien zu Rotationsübergängen im $\text{H}_2\text{-H}_2$ -System aus der jüngeren Vergangenheit (Sultanov/Guster [27]; Lee et al. [28,29]) vergleichen Wirkungsquerschnitte für die DJ- und die BMKP-Fläche, behandeln dabei jedoch die H_2 -Moleküle auch im Fall der BMKP-Fläche als starre Rotoren. Mathematisch gesehen bedeutet dies, dass statt der vollen sechs-dimensionalen Fläche folgende vier-dimensionale Fläche verwendet wird:

$$V_{\text{BMKP}}^{\text{cut}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = V_{\text{BMKP}}(R, r_{\text{RR}}, r_{\text{RR}}, \theta_1, \theta_2, \phi) \quad (4.56)$$

wobei die H_2 -Bindungslängen wie im Fall der DJ-Fläche auf $r_{\text{RR}} = 1.449$ a.u. eingefroren sind.

Eine alternative vier-dimensionale Einschränkung der BMKP-Fläche ergibt sich, wenn man statt eines einfachen Schnittes durch die Fläche bei $r_1 = r_2 = r_{\text{RR}}$ die volle sechs-dimensionale Fläche über r_1 und r_2 mittelt. Für Kollisionen von H_2 -Molekülen im Grundzustand bietet sich für diese Mittelung natürlich eine Gewichtung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte des H_2 -Vibrations-Grundzustandes an. Wenn χ_0 diese Grundzustands-Wellenfunktion bezeichnet, so führt dies auf folgende Potentialenergie-

funktion:

$$V_{\text{BMKP}}^{\text{avg}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \int dr_1 \int dr_2 V_{\text{BMKP}}(R, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi) |\chi_0(r_1)|^2 |\chi_0(r_2)|^2 \quad (4.57)$$

Zum Vergleich mit den Resultaten aus den genannten Studien haben wir auch diese beiden Flächen, $V_{\text{BMKP}}^{\text{cut}}$ und $V_{\text{BMKP}}^{\text{avg}}$, in unsere Untersuchungen aufgenommen. In beiden Fällen wurde zunächst die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene Fourier-Transformation durchgeführt und anschließend die resultierenden drei-dimensionalen Fourier-Komponenten $\tilde{V}_{\text{BMKP},\Omega}^{\text{cut/avg}}(R, \theta_1, \theta_2)$ mittels POTFIT in die für die Behandlung mit MCTDH notwendige Form gebracht.

4.4.5 Die BMKPE-Variante

Bei Untersuchungen zur Vibrations-Abregung im H₂-H₂-System stellten Pogrebnya und Clary fest [25], dass die BMKP-Fläche im Vergleich zu experimentellen Daten zu hohe Ratenkoeffizienten bei niedrigen Temperaturen vorhersagt. Die Autoren schreiben dieses Verhalten der Existenz von starken Anisotropien in der BMKP-Fläche zu, und schlagen eine weniger stark anisotrope Variante („BMKPE“) vor. Diese erhält man aus der BMKP-Fläche durch Entwicklung in folgenden Winkel-Funktionen [17]

$$\Phi_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi) = \frac{4\pi}{\sqrt{2(1 + \delta_{\mu 0})}} (Y_{l_1}^{\mu}(\theta_1, 0) Y_{l_2}^{-\mu}(\theta_2, \phi) + Y_{l_1}^{-\mu}(\theta_1, 0) Y_{l_2}^{\mu}(\theta_2, \phi)) \quad (4.58)$$

wobei diese Entwicklung auf $l_1, l_2 \leq l_{\text{max}} = 2$ beschränkt wird. Man beachte, dass hierbei nur gerade l_1 und l_2 einen Beitrag liefern, da H₂ homonuklear ist. Außerdem kann man sich auf $\mu \geq 0$ beschränken, denn $\Phi_{l_1 l_2 \mu} = \Phi_{l_1 l_2, -\mu}$. Die BMKPE-Fläche hat somit folgende Form:

$$V_{\text{BMKPE}}(R, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{l_2=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\mu=0}^{\min(l_1, l_2)} A_{l_1 l_2 \mu}(R, r_1, r_2) \Phi_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (4.59)$$

Wenn man in (4.58) die Kugelflächenfunktionen Y_l^{μ} auf die bekannte Weise durch Legendre-Polynome P_l^{μ} ausdrückt (siehe S. 3), so erhält man

$$\Phi_{l_1 l_2 \mu}(\theta_1, \theta_2, \phi) = N_{l_1 l_2 \mu} P_{l_1}^{\mu}(\cos \theta_1) P_{l_2}^{\mu}(\cos \theta_2) [e^{i\mu\phi} + e^{-i\mu\phi}] \quad (4.60)$$

mit Normierungskonstanten $N_{l_1 l_2 \mu}$. Daraus ist ersichtlich, dass die BMKPE-Fläche bereits in der Fourier-transformierten Form (4.50) vorliegt. Außerdem ist die Fläche bereits zum Teil (nämlich in den Koordinaten θ_1 und θ_2) in der Summe-von-Produkten-Form (2.24). Die verbleibenden drei-dimensionalen Funktionen $A_{l_1 l_2 \mu}(R, r_1, r_2)$ werden wiederum mit POTFIT behandelt, um die gesamte sechs-dimensionale BMKPE-Fläche in die Form (2.24) zu bringen.

Für die Wellenpaketpropagation wurde eine *kombinierte Mode* (siehe Abschnitt 2.5) für die Koordinaten (r_1, r_2) eingesetzt, so dass für die Funktionen $A_{l_1 l_2 \mu}$ eine Zwei-Moden-POTFIT-Zerlegung (in (R) und (r_1, r_2)) durchzuführen war. Für $l_1 l_2 \mu = 000, 200, 020$,

220, 221 bzw. 222 wurden dabei 16, 18, 18, 17, 13 bzw. 11 POTFIT-Terme verwendet. Im Falle von A_{000} bedeutet dies einen mittleren bzw. maximalen Fehler von 0.019 meV bzw. 0.10 meV auf dem relevanten Teil des Gitters. Die anderen Komponenten zeigen ähnlich niedrige Fehlerwerte. Unsere POTFIT-Näherung der BMKPE-Fläche ist somit so genau, dass sie keinen Einfluss auf die berechneten Wirkungsquerschnitte hat.

Neben der von Pogrebnya und Clary ursprünglich vorgeschlagenen BMKPE-Fläche mit $l_{\max} = 2$ haben wir zusätzlich eine Variante mit mehr Termen in der Entwicklung (4.59), nämlich mit $l_{\max} = 4$ untersucht. (Konsistent mit der Behandlung der vollen BMKP-Fläche (Abschnitt 4.4.3) wurde hierbei aber der Term mit $\mu > 3$ vernachlässigt.) Im folgenden bezeichnen wir diese beiden verschiedenen Flächen mit BMKPE(2) bzw. BMKPE(4).

Kapitel 5

Berechnung von Wirkungsquerschnitten

In der klassischen Physik kann man die Größe eines bestimmten Objektes ermitteln, indem man dieses mit einer hohen Zahl N_{inc} von Partikeln beschießt und die Zahl N_{sc} der abgelenkten Partikel misst. Der Strahl der einfallenden Partikel sollte dabei soweit homogen sein, dass ihre Zahl pro Flächeneinheit, n_{inc} , über die Ausdehnung des zu testenden Objekts hinweg konstant ist. Dann ergibt sich der Querschnitt σ des Objekts senkrecht zur Strahlrichtung aus $\sigma = N_{\text{sc}}/n_{\text{inc}}$.

Dieses anschauliche Maß wird auch bei der Streuung von und an mikroskopischen Teilchen verwendet, um die Wahrscheinlichkeit für bestimmte Prozesse zu charakterisieren, obwohl die mikroskopischen Teilchen keine klare Begrenzung haben und somit nicht von einem „Querschnitt“ im klassischen Sinn gesprochen werden kann. Man spricht daher vom *Wirkungsquerschnitt*. Auch bei der in dieser Arbeit betrachteten Kollision zweier Moleküle verwenden wir diese Größe zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeiten von Übergängen zwischen bestimmten Quantenzuständen der Stoßpartner.

5.1 Der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt

5.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Wir betrachten die Kollision zweier Teilchen, welche sich vor dem Stoß im Quantenzustand i befinden. i umfasse dabei alle internen Quantenzahlen beider Stoßpartner, also z.B. Vibrations-, Rotations- und magnetische Quantenzahlen. Der quantenmechanische integrale Wirkungsquerschnitt für den Übergang zum Endzustand f hängt von der Kollisionsenergie E_{coll} (d.h. der kinetischen Energie der Relativbewegung zwischen den beiden Stoßpartnern) ab und berechnet sich über [94]

$$\sigma_{f \leftarrow i}(E_{\text{coll}}) = \frac{\pi}{2\mu E_{\text{coll}}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{f \leftarrow i}^{(J)}(E) \quad (5.1)$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse der Relativbewegung (vgl. auch die Ausführungen zum Koordinatensystem in Abschnitt 4.1), und $P_{f \leftarrow i}^{(J)}(E)$ bezeichnet die *Übergangswahrscheinlichkeit* zwischen dem Anfangszustand i und dem Endzustand f . Sie berechnet sich über

$$P_{f \leftarrow i}^{(J)}(E) = \left| \delta_{fi} - S_{fi}^{(J)}(E) \right|^2 \quad (5.2)$$

aus den *Streumatrix*-Elementen $S_{fi}^{(J)}$; im folgenden Abschnitt werden wir zeigen, wie wir diese mittels Wellenpaketpropagation berechnen können. E steht für die Gesamtenergie des Systems, sie hängt mit der Kollisionsenergie über $E = E_{\text{coll}} + E_i$ zusammen, wobei E_i die interne Anregungsenergie der Stoßpartner vor der Kollision ist.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{f \leftarrow i}^{(J)}$ bzw. die Streumatrix-Elemente $S_{fi}^{(J)}$ hängen von der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J ab, denn unser Operator der kinetischen Energie \hat{T} enthält ja aufgrund des Abseparierens des Rotationszustands des Gesamtsystems J -abhängige Terme, etwa das Zentrifugal-Potential $J(J+1)/2\mu R^2$ (vgl. Gl. (4.30)). Dieses Abseparieren ist auch der Grund für den Faktor $(2J+1)$ in (5.1), denn der Eigenwert $J(J+1)$ des Gesamtdrehimpuls-Operators $\hat{\mathbf{J}}^2$ ist $(2J+1)$ -fach entartet, so dass alle Beiträge für ein gegebenes J mit diesem Faktor zu gewichten sind.

Die Summe über J in (5.1) ist im übrigen konvergent, was sich wie folgt anschaulich begründen lässt. Der Gesamtdrehimpuls setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} der Relativbewegung und den internen Drehimpulsen $\mathbf{j}_{1,2}$ der Stoßpartner, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$. Für große Werte von J gilt somit näherungsweise $J \approx L$. Klassisch gesehen ist L das Produkt aus dem Stoßparameter b , welcher den minimalen Abstand der Stoßpartner bei angenommenem wechselwirkungsfreiem Ablauf der Kollision angibt, und dem Relativimpuls $p_0 = \sqrt{2\mu E_{\text{coll}}}$, $L = bp_0$. Der partielle Stoßquerschnitt für Gesamtdrehimpuls J kann daher mit dem Stoßparameter $b \approx J/p_0$ assoziiert werden. Mit wachsendem J wird b letztendlich so groß, dass aufgrund zu großer Entfernung der Stoßpartner keine Wechselwirkung mehr stattfinden kann, d.h. die entsprechenden Streumatrix-Elemente $S^{(J)}$ verschwinden. Der Bereich von Werten von J , der noch nennenswert zum Wirkungsquerschnitt (5.1) beiträgt, hängt gemäß dieser Betrachtung von p_0 bzw. E_{coll} ab – je höher die Kollisionsenergie, desto mehr J -Terme muss man in der Summe (5.1) mit einbeziehen.

5.1.2 Wirkungsquerschnitte für das H₂-H₂-System

Im konkret betrachteten Fall der H₂-H₂-Kollision umfasst der Anfangszustand i die initialen Vibrationsquantenzahlen $\nu_{1,2}$, die Rotationsquantenzahlen $j_{1,2}$ sowie die magnetischen Quantenzahlen $m_{1,2}$ der beiden Stoßpartner. Ebenso umfasst der Endzustand f die finalen Quantenzahlen $\nu'_{1,2}$, $j'_{1,2}$ und $m'_{1,2}$. Hinsichtlich der magnetischen Quantenzahlen ist zu beachten, dass diese bei der von uns verwendeten Methodik in einem körperfesten Bezugssystem berechnet werden; beobachtbar wären jedoch allenfalls magnetische Quantenzahlen, die in einem raumfesten Bezugssystem (Laborsystem) bestimmt sind. Die Umrechnung von körperfesten zu raumfesten m, m' wäre zwar möglich,

wir wollen hier jedoch nicht näher darauf eingehen, da die experimentelle Trennung der Anfangs- bzw. Endzustände nach magnetischen Quantenzahlen schwierig ist und in der Regel nicht durchgeführt wird. Statt dessen ist der Strahl der einfallenden Teilchen üblicherweise unpolarisiert, so dass die $\sigma_{f \leftarrow i}$ über die initialen $m_{1,2}$ zu mitteln sind. Analog ist eine Summation über die finalen $m'_{1,2}$ durchzuführen. Für reale Anwendungen wollen wir also Wirkungsquerschnitte in folgender Form betrachten:

$$\sigma_{\nu'_1 \nu'_2 j'_1 j'_2 \leftarrow \nu_1 \nu_2 j_1 j_2}(E_{\text{coll}}) = \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} \frac{\sigma_{\nu'_1 \nu'_2 j'_1 j'_2 m'_1 m'_2 \leftarrow \nu_1 \nu_2 j_1 j_2 m_1 m_2}(E_{\text{coll}})}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} \quad (5.3)$$

Der rechnerische Aufwand zur Bestimmung dieser Wirkungsquerschnitte kann reduziert werden, wenn man beachtet, dass das System invariant unter Raumspiegelung ist. Dies führt dazu, dass die $\sigma_{f \leftarrow i}$ invariant sind, wenn alle magnetischen Quantenzahlen gleichzeitig das Vorzeichen wechseln, also $(m_1, m_2, m'_1, m'_2) \rightarrow (-m_1, -m_2, -m'_1, -m'_2)$.

5.2 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten

5.2.1 Hamilton-Operator für Streuprozesse

Jeder der beiden Stoßpartner wird, isoliert betrachtet, durch einen internen Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{int}}^{(n)}$ ($n = 1, 2$) beschrieben. Zusätzlich besteht zwischen den Stoßpartnern ein Wechselwirkungspotential \hat{V}_{ww} , welches gemäß Definition für große Abstände R der Stoßpartner verschwindet, $\hat{V}_{\text{ww}} \rightarrow 0$ für $R \rightarrow \infty$. Des weiteren enthält der Operator der kinetischen Energie (4.30) Terme, die durch das Abspalten der Gesamttrotation des Systems zustande gekommen sind, z.B. das Zentrifugalfpotential. Diese Terme sind alle proportional zu $1/R^2$ und verschwinden also ebenfalls für $R \rightarrow \infty$; wir wollen sie daher dem Operator \hat{V}_{ww} zuschlagen. Schließlich kommt zum Hamilton-Operator des Gesamtsystems noch die kinetische Energie $\hat{T}_R = -\frac{1}{2\mu} \partial_R^2$ der Relativbewegung hinzu:

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{V}_{\text{ww}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad (5.4)$$

wobei die internen Hamilton-Operatoren zusammengefasst wurden, $\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}_{\text{int}}^{(1)} + \hat{H}_{\text{int}}^{(2)}$.

Wie bereits erwähnt, hängt \hat{H} von der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J ab, so dass auch die Übergangswahrscheinlichkeiten eine Abhängigkeit von J besitzen. Zur Vereinfachung der Notation wollen wir jedoch in diesem Abschnitt darauf verzichten, diese Abhängigkeit in allen Formeln explizit zu erwähnen.

5.2.2 S-Matrix-Elemente

Für die Berechnung der S -Matrix-Elemente aus der zeitabhängigen Wellenfunktion $\Psi(t)$ bietet sich die Methode von Tannor und Weeks [95] an. Demnach berechnet sich

S_{fi} aus:

$$S_{fi}(E) = \frac{(2\pi)^{-1}}{\Delta_f^*(E) \Delta_i(E)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iEt} \langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle \quad (5.5)$$

Hierbei bezeichnet Ψ_i den Anfangszustand des Systems ($e^{-i\hat{H}t}\Psi_i = \Psi(t)$ stellt also die propagierte Wellenfunktion dar), und Ψ_f stellt eine Referenzwellenfunktion für den Endkanal mit den Quantenzahlen f dar. $\Delta_i(E)$ bzw. $\Delta_f(E)$ bezeichnen die Energieverteilungen von Ψ_i bzw. Ψ_f ; in Abschnitt 5.2.4 werden wir darauf eingehen, wie diese berechnet werden können. E steht wiederum für die Gesamtenergie des Systems.

Zur Anwendbarkeit von (5.5) ist es notwendig, dass sich Ψ_i zusammensetzt als direktes Produkt aus einem rein *einlaufenden* Wellenpaket $\chi_i(R)$ in der Stoßkoordinate R und einem Eigenzustand ψ_i des internen Hamilton-Operators \hat{H}_{int} , wobei i wie erwähnt die initialen internen Quantenzahlen der Stoßpartner zusammenfasst. Ebenso ist Ψ_f ein direktes Produkt aus einem rein *auslaufenden* Wellenpaket $\chi_f(R)$ und dem finalen (Referenz-)Eigenzustand ψ_f von \hat{H}_{int} .

Wir nehmen an, dass sich das initiale bzw. finale Relativbewegungs-Wellenpaket $\chi_i(R)$ bzw. $\chi_f(R)$ in einem Bereich konzentriert, wo die Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern in der Hinsicht vernachlässigbar ist, dass dort keine Übergänge zwischen den Zuständen i und f stattfinden können. Diese Annahme ist dann auch für Zeiten $t < 0$ zutreffend. Da wir in dieser Arbeit nur *inelastische* Prozesse untersuchen, d.h. $i \neq f$, ist somit der Überlapp $\langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle$ aus Gl. (5.5) vernachlässigbar für $t \leq 0$. Folglich kann man in (5.5) die untere Integralgrenze auf $t = 0$ setzen.

Auch die obere Integralgrenze aus (5.5) kann in der Praxis durch eine endliche Zeit T ersetzt werden, denn das propagierte Wellenpaket streicht während der Propagation über das Referenzwellenpaket Ψ_f hinweg und wird dieses nach endlicher Zeit vollständig passiert haben. Ab diesem Zeitpunkt ist der Überlapp $\langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle$ also wiederum vernachlässigbar klein. Diese Beobachtung führt noch auf einen weiteren Aspekt: die Anteile des propagierten Wellenpakets, die bereits über Ψ_f hinweg gelaufen sind, spielen für die weitere Analyse keine Rolle und können durch ein *komplex-absorbierendes Potential* (CAP, siehe Abschnitt 1.2) vernichtet werden. Dadurch kann die Verwendung eines extrem langen R -Gitters vermieden werden, ohne dass es zu Reflexionen des Wellenpakets am Gitterende kommt. Der Startpunkt R_c des CAP wird dabei so gewählt, dass $\chi_f(R)$ für $R > R_c$ vernachlässigbar klein ist. Als Kriterium für den Endzeitpunkt T der Propagation kann dann gewählt werden, dass der Großteil (z.B. 99%) der Intensität des Wellenpakets vom CAP absorbiert worden ist.

Mit diesen praktischen Betrachtungen erhalten wir somit als Formel zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten (für $i \neq f$):

$$P_{f \leftarrow i}(E) = \frac{(2\pi)^{-2}}{|\Delta_f(E)|^2 |\Delta_i(E)|^2} \left| \int_0^T dt e^{iEt} \langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle \right|^2 \quad (5.6)$$

5.2.3 Konstruktion des Anfangs- bzw. Referenzwellenpakets

Wie beschrieben, muss sich die Anfangswellenfunktion Ψ_i schreiben lassen als Produkt eines einlaufenden Relativbewegungs-Wellenpakets χ_i und eines Eigenzustands ψ_i von \hat{H}_{int} . Konkret nimmt Ψ_i für die hier betrachtete Kollision zweier Diatome folgende Form an (mit den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Koordinaten):

$$\Psi_i(R, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = \chi_i(R) \psi_i(r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) \quad (5.7)$$

Dabei wird das einlaufende Wellenpaket χ_i als Gaußsches Paket mit Ortszentrum R_0 , Breite d_0 und Impuls p_0 ($p_0 < 0$, da Paket einlaufend) angesetzt:

$$\chi_i(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi d_0}} \exp \left[- \left(\frac{R - R_0}{2d_0} \right)^2 + ip_0(R - R_0) \right] \quad (5.8)$$

Der Eigenzustand ψ_i von \hat{H}_{int} ergibt sich bei unterscheidbaren Teilchen einfach als direktes Produkt der Anfangszustände der beiden Stoßpartner, also

$$\psi_i(r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = \zeta_{\nu_1 j_1 m_1}(r_1, \theta_1, k_1) \zeta_{\nu_2 j_2 m_2}(r_2, \theta_2, k_2) \quad (5.9)$$

mit

$$\zeta_{\nu j m}(r, \theta, k) = \xi_{\nu}^{(j)}(r) \tilde{P}_j^m(\cos \theta) \delta_{km} \quad (5.10)$$

Hierbei bezeichnet $\xi_{\nu}^{(j)}$ die ν -te Schwingungs-Eigenfunktion des H_2 -Moleküls im Rotationszustand j (also die Eigenfunktionen zum Hamiltonian aus Gl. (3.13)), und \tilde{P}_j^m bezeichnet wie gehabt normierte assoziierte Legendre-Polynome (siehe S. 3). Im Falle von ununterscheidbaren Stoßpartnern ist bei Ψ_i noch auf eine korrekte (Anti-)Symmetrisierung zu achten; dieser Fall wird in Abschnitt 5.3 behandelt werden.

Die Konstruktion des Referenzwellenpakets Ψ_f geschieht analog zu Ψ_i . Das auslaufende Wellenpaket χ_f wird analog zu (5.8) als Gaußsches Paket mit Ortszentrum R'_0 , Breite d'_0 und Impuls p'_0 ($p'_0 > 0$, da Paket auslaufend) angesetzt. In der Praxis wird d'_0 relativ klein gewählt (jedenfalls deutlich kleiner als d_0), damit das propagierte Wellenpaket rasch vollständig über das Referenzwellenpaket hinwegstreichen kann. Dies führt auch zu einer relativ breiten Energieverteilung des Referenzwellenpakets, so dass die genaue Wahl von p'_0 keine Rolle für die Übergangswahrscheinlichkeiten spielt. In der Regel kann man $p'_0 = -p_0$ wählen. Der Aufbau des internen Teils ψ_f des Referenzwellenpakets geschieht analog zu Gl. (5.9), jedoch mit den finalen Quantenzahlen $f = (\nu'_1 j'_1 m'_1 \nu'_2 j'_2 m'_2)$.

5.2.4 Berechnung der Energieverteilungen

Zur Auswertung der Übergangswahrscheinlichkeiten nach Gl. (5.6) werden noch die Energieverteilungen $|\Delta_{i,f}(E)|^2$ des Anfangs- und Referenzwellenpakets benötigt. Für

$|\Delta_i(E)|^2$ bietet sich die Möglichkeit, diese über die Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion zu berechnen (zur Herleitung siehe Anhang B):

$$|\Delta_i(E)|^2 = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{iEt} \langle \Psi_i | \Psi(t) \rangle \quad (5.11)$$

Da die Propagationszeit T gemäß den Schilderungen in Abschnitt 5.2.2 so groß gewählt ist, dass $\Psi(t)$ bereits weitestgehend über das Referenzwellenpaket Ψ_f hinweggestrichen ist, und da außerdem Ψ_i in der gleichen Region wie Ψ_f (bzw. sogar näher an der Wechselwirkungsregion als Ψ_f) lokalisiert ist, kann man in (5.11) die obere Integralgrenze durch T ersetzen.

Diese Methode kann jedoch nicht verwendet werden, um auch die Energieverteilung $|\Delta_f(E)|^2$ des Referenzwellenpakets zu berechnen, da dieses nicht propagiert wird und somit keine Autokorrelationsfunktion $\langle \Psi_f | \exp(-i\hat{H}t) | \Psi_f \rangle$ vorliegt. (Zudem müsste solch eine Propagation für jeden Endkanal f durchgeführt werden, und da f die Schwingungs-, Rotations- und magnetischen Quantenzahlen beider Stoßpartner umfasst, wären dies in der Praxis einige hundert Propagationen.) Eine gute Näherung der Energieverteilung kann man jedoch erhalten, indem man statt des vollen Hamilton-Operators \hat{H} den Mean-Field-Hamiltonian $\hat{H}_f = \langle \psi_f | \hat{H} | \psi_f \rangle$ betrachtet [96], der also eine Mittelung von \hat{H} über den internen Teil ψ_f des Referenzwellenpakets darstellt. Bei \hat{H}_f handelt es sich um einen eindimensionalen Operator, der nur noch auf die Koordinate R wirkt. Die Energieverteilung lässt sich dann über $|\Delta_f(E)|^2 = \langle \chi_f | \delta(E - \hat{H}_f) | \chi_f \rangle$ berechnen (vgl. Gl. (B.4)), was auf die Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung hinausläuft. Dies lässt sich effizient numerisch erledigen.

Die letztgenannte Methode kann selbstverständlich auch verwendet werden, um $|\Delta_i(E)|^2$ aus dem analog gebildeten Mean-Field-Hamiltonian $\hat{H}_i = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle$ zu berechnen. Ein Vergleich der beiden Methoden liefert dann eine Einschätzung für die Qualität der Mean-Field-Näherung. Bei den von uns im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ergaben sich praktisch identische Ergebnisse für die beiden Methoden; lediglich in den Energiebereichen, wo die Energieverteilung fast verschwindet, kommt es zu Diskrepanzen. Für diese Energiebereiche ist die numerische Qualität der propagierten Wellenfunktion allerdings sowieso relativ schlecht, und falls diese Bereiche noch physikalisch relevant sind, ist es ratsam, weitere Propagationen mit einem in diesem Energiebereich konzentrierten Anfangswellenpaket durchzuführen (vgl. auch Abb. 6.1 und die Diskussion am Ende von Abschnitt 6.1).

5.3 Kollision ununterscheidbarer Moleküle

5.3.1 Symmetrisierung der Wellenfunktion

Im Falle der Kollision identischer Teilchen muss gemäß den Ausführungen in Kap. 4.3 die räumliche Kernwellenfunktion beim Vertauschen der beiden Stoßpartner entweder

symmetrisch oder antisymmetrisch sein, je nachdem, ob die Kernspins zu einem symmetrischen oder antisymmetrischen Kernspin-Zustand koppeln. Dort wurde in Gl. (4.48) bereits beschrieben, wie sich die reduzierte (d.h. nach Abspalten der Gesamttrotation verbleibende) Kernwellenfunktion Ψ unter der Wirkung des Molekülausch-Operators $\hat{\mathcal{X}}$ transformiert. Unsere Anfangswellenfunktion Ψ_i setzt sich gemäß (5.7) aus dem Relativbewegungs-Wellenpaket χ_i und der internen Wellenfunktion ψ_i zusammen. χ_i bleibt vom Vertauschen der Stoßpartner unberührt, da es nur von der invarianten Koordinate R abhängt. Die Wirkung von $\hat{\mathcal{X}}$ auf die interne Wellenfunktion ψ_i ist daher gegeben über

$$\hat{\mathcal{X}}\psi_i(r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = (-1)^{J+k_1+k_2} \psi_i(r_2, \theta_2, -k_2, r_1, \theta_1, -k_1) \quad (5.12)$$

Eine symmetrisierte bzw. antisymmetrisierte Anfangswellenfunktion erhält man über

$$\psi_i^\pm := \psi_i \pm \hat{\mathcal{X}}\psi_i \quad (5.13)$$

und anschließender Normierung. Mit ψ_i aus (5.9) ergibt sich (unnormiert)

$$\begin{aligned} \psi_i^\pm(r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= \zeta_{\nu_1, j_1, m_1}(r_1, \theta_1, k_1) \zeta_{\nu_2, j_2, m_2}(r_2, \theta_2, k_2) \\ &\pm (-1)^{J+k_1+k_2} \zeta_{\nu_1, j_1, m_1}(r_2, \theta_2, -k_2) \zeta_{\nu_2, j_2, m_2}(r_1, \theta_1, -k_1) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Die Konstruktion der $\zeta_{\nu jm}$ ist in (5.10) gegeben; beachtet man $\tilde{P}_j^m = (-1)^m \tilde{P}_j^{-m}$, so zeigt sich

$$\begin{aligned} \zeta_{\nu jm}(r, \theta, -k) &= \xi_\nu^{(j)}(r) \tilde{P}_j^m(\cos \theta) \delta_{m, -k} = \xi_\nu^{(j)}(r) (-1)^m \tilde{P}_j^{-m}(\cos \theta) \delta_{-m, k} \\ &= (-1)^m \zeta_{\nu, j, -m}(r, \theta, k) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Somit finden wir schließlich für die (anti-)symmetrisierte interne Anfangswellenfunktion (mit Normierung):

$$\begin{aligned} \psi_i^\pm(r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= (2 + 2 \delta_{\nu_1 \nu_2} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1, -m_2})^{-1/2} \\ &\times [\zeta_{\nu_1, j_1, m_1}(r_1, \theta_1, k_1) \zeta_{\nu_2, j_2, m_2}(r_2, \theta_2, k_2) \\ &\pm (-1)^J \zeta_{\nu_2, j_2, -m_2}(r_1, \theta_1, k_1) \zeta_{\nu_1, j_1, -m_1}(r_2, \theta_2, k_2)] \end{aligned} \quad (5.16)$$

Auf die gleiche Weise sind (anti-)symmetrisierte Referenzwellenfunktion ψ_f^\pm zu bilden. Wir wollen noch erwähnen, dass es je nach verwendeter Modenkombination (vgl. Abschnitt 2.5) knifflig sein kann, eine auf solche Weise symmetrisierte Wellenfunktion als MCTDH-Wellenfunktion (d.h. in der Entwicklung (2.40)) darzustellen. Anhang C beschreibt, wie dieses Problem im vorliegenden Fall gelöst wurde.

5.3.2 Der symmetrisierte Wirkungsquerschnitt

Wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, sind in der Regel Rechnungen sowohl für symmetrisches $\psi_{i/f}^+$ als auch für antisymmetrisches $\psi_{i/f}^-$ durchzuführen und mit den in (4.37) gegebenen Faktoren W_\pm zu gewichten. Der Wirkungsquerschnitt ergibt sich also zu

$$\sigma_{f \leftarrow i}(E_{\text{coll}}) = W_+ \sigma_{f \leftarrow i}^+(E_{\text{coll}}) + W_- \sigma_{f \leftarrow i}^-(E_{\text{coll}}) \quad (5.17)$$

wobei $\sigma_{f \leftarrow i}^\pm$ wie gehabt über Gl. (5.1) berechnet wird, nun allerdings mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{f \leftarrow i}^\pm$, welche man über (5.6) aus den Anfangs- bzw. Referenzwellenfunktionen $\psi_{i/f}^\pm$ erhält.

Es ist noch zu beachten, dass die Quantenzahlen-Kombination $i = (\nu_1, \nu_2, j_1, j_2, m_1, m_2)$ zur (bis auf ein eventuelles Vorzeichen) selben Wellenfunktion ψ_i^\pm führt wie die Kombination $\tilde{i} = (\nu_2, \nu_1, j_2, j_1, -m_2, -m_1)$. Dieser Zustand darf aber nicht doppelt gezählt werden, d.h. es ist entweder nur i oder nur \tilde{i} zu berücksichtigen. Außerdem verschwindet im Fall $i = \tilde{i}$ (d.h. $\nu_1 = \nu_2$ und $j_1 = j_2$ und $m_1 = -m_2$) für gerades bzw. ungerades J die Wellenfunktion ψ_i^- bzw. ψ_i^+ , d.h. solche Zustände sind unphysikalisch. Aus diesen Gründen ist es notwendig, die möglichen Kombinationen von Quantenzahlen einzuschränken. Wir treffen folgende Wahl für die erlaubten Kombinationen (mit der Abkürzung $x = \pm(-1)^J$):

$$\begin{aligned} & a) \ j_2 < j_1 \\ & b) \ j_2 = j_1 \text{ und } \nu_2 < \nu_1 \\ & c) \ j_2 = j_1 \text{ und } \nu_2 = \nu_1 \text{ und } \begin{cases} m_1 + m_2 \geq 0, \text{ falls } x = +1 \\ m_1 + m_2 > 0, \text{ falls } x = -1 \end{cases} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Für die Berechnung der Wirkungsquerschnitte ist Formel (5.3) noch durch Symmetrisierungsfaktoren zu korrigieren, die die richtige Zählung der Zustände berücksichtigen. Es ergibt sich (vgl. Gl. (63) in [94]):

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_1' \nu_2' j_1' j_2' \leftarrow \nu_1 \nu_2 j_1 j_2}^\pm(E_{\text{coll}}) &= (1 + \delta_{\nu_1 \nu_2} \delta_{j_1 j_2})(1 + \delta_{\nu_1' \nu_2'} \delta_{j_1' j_2'}) \\ &\times \sum_{m_1 m_2}^S \sum_{m_1' m_2'}^S \frac{\sigma_{\nu_1' \nu_2' j_1' j_2' m_1' m_2' \leftarrow \nu_1 \nu_2 j_1 j_2 m_1 m_2}^\pm(E_{\text{coll}})}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} \end{aligned} \quad (5.19)$$

wobei $\sum_{m_1 m_2}^S$ eine Summation unter Berücksichtigung der Bedingungen (5.18) anzeigt:

$$\sum_{m_1 m_2}^S = \begin{cases} \sum_{\substack{m_1 = -j_1 \\ m_1 + m_2 \geq 0}}^{j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{j_2} & \text{falls } j_1 = j_2 \text{ und } \nu_1 = \nu_2 \text{ und } x = +1 \\ \sum_{\substack{m_1 = -j_1 \\ m_1 + m_2 > 0}}^{j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{j_2} & \text{falls } j_1 = j_2 \text{ und } \nu_1 = \nu_2 \text{ und } x = -1 \\ \sum_{m_1 = -j_1}^{j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{j_2} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.20)$$

Im Falle der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision (Kapitel 6) betrachten wir insbesondere Rotationsanregungen aus dem Grundzustand. Für diesen Spezialfall vereinfacht sich die Querschnittsberechnung durch mehrere Effekte. Zum einen sind für *para*-H₂ die statistischen Gewichte (4.37) wegen $I = 0$ gegeben durch $W_+ = 1$ und $W_- = 0$, d.h. es sind nur räumlich symmetrische Wellenfunktion ψ^+ zu betrachten. Da im Grundzustand

$\nu_1 = \nu_2 = 0$ und $j_1 = j_2 = 0$ gelten, führt Bedingung (5.18) dazu, dass alle Beiträge mit $x \equiv +(-1)^J = -1$ wegfallen, d.h. nur gerade Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen J tragen zu (5.1) bei. Zusammengefasst erhalten wir also:

$$\sigma_{\nu'_1\nu'_2j'_1j'_2\leftarrow 0000}(E_{\text{coll}}) = \frac{\pi}{\mu E_{\text{coll}}} \sum_{J \text{ gerade}} (2J+1)(1 + \delta_{\nu'_1\nu'_2}\delta_{j'_1j'_2}) \sum_{m'_1m'_2}^{\text{S}} P_{\nu'_1\nu'_2j'_1j'_2m'_1m'_2\leftarrow 000000}^+(E) \quad (5.21)$$

Für diesen Fall betrachten wir insbesondere Übergänge zu rotationsangeregten Endzuständen ohne Trennung der finalen Schwingungszustände, so dass wir die Querschnitte $\sigma_{\nu'_1\nu'_2j'_1j'_2\leftarrow 0000}$ noch über $\nu'_{1,2}$ zu summieren haben. Dabei kommt wiederum eine Summation im Einklang mit den Bedingungen (5.18) zum Einsatz, nämlich

$$\sum_{\nu'_1\nu'_2}^{\text{S}} = \begin{cases} \sum_{\nu'_1=0}^{\infty} \sum_{\nu'_2=0}^{\nu'_1} & \text{falls } j'_1 = j'_2 \\ \sum_{\nu'_1=0}^{\infty} \sum_{\nu'_2=0}^{\infty} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.22)$$

Damit ergeben sich schließlich die Wirkungsquerschnitte für Rotationsanregungen zu

$$\sigma_{j'_1j'_2\leftarrow 00}(E_{\text{coll}}) = \frac{\pi}{\mu E_{\text{coll}}} (1 + \delta_{j'_1j'_2}) \sum_{J \text{ gerade}} (2J+1) \sum_{\nu'_1\nu'_2}^{\text{S}} \sum_{m'_1m'_2}^{\text{S}} P_{\nu'_1\nu'_2j'_1j'_2m'_1m'_2\leftarrow 000000}^+(E) \quad (5.23)$$

Allerdings ist zu betonen, dass für den hier betrachteten Anwendungsfall (*para*-H₂-*para*-H₂-Kollision aus dem Grundzustand) zu der Summe über ν'_1, ν'_2 praktisch ausschließlich die Schwingungs-Grundzustände ($\nu'_1 = \nu'_2 = 0$) beitragen. Bei den Rechnungen, die ausführlich in Abschnitt 6.2 präsentiert werden, zeigte sich, dass die Wirkungsquerschnitte zu schwingungsangeregten Endzuständen um ca. einen Faktor 10^5 kleiner sind als die für reine Rotationsanregungen, und somit für die Summe (5.23) keine Rolle spielen.¹

¹Die Wirkungsquerschnitte für Vibrationsanregungen sind damit sogar so klein, dass unsere Methodik für sie nur sehr ungenaue Ergebnisse liefert, wenn man die Rechnungen nicht mit extrem hoher Genauigkeit durchführt. Eine Abschätzung ihrer Größenordnung ist allerdings durchaus möglich; für die Schwingunganregung eines *para*-H₂-Moleküls schätzen wir so einen Querschnitt von $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ bei einer Kollisionsenergie von 1.2 eV. Da dies gegenüber den Rotationsanregungen vernachlässigbar klein ist, wurde auf die Durchführung von hochgenauen Rechnungen zur Ermittlung genauerer Querschnitte für Vibrationsanregungen (in der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision) verzichtet.

Kapitel 6

Rotations-Anregungen bei der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision

Wir haben die Kollision zweier *para*-H₂-Moleküle im Grundzustand untersucht, wobei Kollisions-Energien bis 1.2 eV betrachtet wurden. In diesem Energiebereich spielen Anregungen der Schwingungs-Freiheitsgrade nur eine untergeordnete Rolle – für die erste Vibrationsanregung ist ein Energiebetrag von 0.516 eV notwendig (vgl. Tabelle bei Abb. 3.2), wodurch solche Anregungen deutlich schwächer ausfallen als reine Rotationsanregungen. Daher haben wir für den *para*-H₂-*para*-H₂-Fall nur Übergänge zu rotationsangeregten Zuständen berücksichtigt. Für diese Übergänge, also H₂($j_1=0$)+H₂($j_2=0$) → H₂(j'_1)+H₂(j'_2), werden wir im folgenden die Kurznotation $00 \rightarrow j'_1 j'_2$ verwenden. Die zugehörigen Wirkungsquerschnitte wurden über Gl. (5.23) berechnet.

Diese von uns untersuchten Rotationsübergänge waren schon in der Vergangenheit Gegenstand theoretischer Forschung. Somit sind wir in der Lage, durch Vergleich mit Ergebnissen früherer Arbeiten unsere in den vorigen Kapiteln vorgestellte Methodik zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte inelastischer Stoßprozesse auf Korrektheit zu überprüfen.

6.1 Numerische Parameter

Die sieben Freiheitsgrade des Systems wurden für die Behandlung mit MCTDH zu vier Moden kombiniert (s. Abschnitt 2.5), nämlich (R), (r_1, r_2), (θ_1, k_1) und (θ_2, k_2). Trotz Modenkombination ist hierbei der numerische Aufwand für die Propagation des A -Vektors dominant, der Aufwand für die SPFs spielt nur eine untergeordnete Rolle. Es wurden auch einige Testrechnungen mit einer Kombination aus drei Moden durchgeführt, nämlich (R), (r_1, θ_1, k_1) und (r_2, θ_2, k_2), welche für ein ausgewogeneres Verhältnis zwischen dem A -Vektor und den SPFs sorgen sollte. Jedoch erwies sich dies als weniger performant, da die POTFIT-Zerlegung des BMKP-Potentials (für welches die zeitlich aufwändigsten Rechnungen durchzuführen waren) bei dieser Modenkombination deutlich mehr Terme erforderte, was die Einsparungen beim A -Vektor wieder

zunichte machte.

Als primitive Basis für die Kollisionskoordinate R wurde eine FFT-Darstellung (vgl. Abschnitt 1.1.3) mit 192 Gitterpunkten benutzt, wobei der Koordinatenbereich von $R_{\min} = 1.0 \text{ \AA} = 1.89 \text{ a.u.}$ bis $R_{\max} = 20.0 \text{ a.u.}$ reichte. Dies führt zu einem Gitterabstand, welcher einer maximalen kinetischen Energie von ca. 8 eV entspricht, so dass der Energiebereich der von uns betrachteten Kollisionen komfortabel abgedeckt ist.

Für die Bindungslängen r_1 und r_2 wurde als primitive Basis ein Harmonischer-Oszillator-DVR (vgl. Abschnitt 1.1.3) verwendet, wobei die Basis-Parameter so gewählt wurden, dass sie der harmonischen Näherung des H₂-Grundzustandspotentials entsprechen (Zentrum bei 1.4483 a.u., Frequenz 0.01931 a.u.). Es wurden jeweils 8 Gitterpunkte benutzt, so dass die kombinierte Mode (r_1, r_2) eine Basis aus insgesamt 64 Gitterpunkten besitzt.

Für die Koordinatenpaare (θ_1, k_1) und (θ_2, k_2) setzten wir ein spezielles zwei-dimensionales erweitertes Legendre-DVR ein [97] (*KLeg-DVR*). Dieses DVR orientiert sich an den Arbeiten von Corey und Lemoine [98] und vermeidet Singularitäten in der Darstellung des Operators der kinetischen Energie (s. Abschnitt 4.2). Für die θ -Gitter kamen dabei jeweils 7 Punkte zum Einsatz, außerdem wurde die Symmetrie der *para*-H₂-Moleküle berücksichtigt, aufgrund derer nur gerade Werte für die Rotations-Quantenzahlen $j_{1,2}$ möglich sind (s. Abschnitt 3.4). Die 7 Punkte entsprechen somit Werten von $j = 0, 2, \dots, 12$, d.h. die maximal darstellbare Rotations-Quantenzahl beträgt $j_{\max} = 12$. Die Gitter für die Koordinaten $k_{1,2}$ rangierten von -5 bis 5. Somit betrug die Länge der primitiven Basis für die zwei-dimensionalen KLeg-DVRs jeweils 77 Punkte.

Die MCTDH-Propagationen wurden mit folgender Anzahl von SPFs für die einzelnen Moden durchgeführt: 8 für (R) , 4 für (r_1, r_2) , jeweils 18 für (θ_1, k_1) und (θ_2, k_2) . Für große Werte der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J erwies sich allerdings schon eine geringere Zahl von SPFs als ausreichend zum Erreichen der Konvergenz, etwa 7/4/12/12 im Fall $J=70$. Dies liegt daran, dass bei hohem J das Zentrifugalpotential relativ stark ist, so dass sich die H₂-Moleküle nicht sehr nah kommen können, was zu einer verringerten Korrelation zwischen den einzelnen Moden (insbesondere den Winkel-Moden) führt. Mit der gewählten Zahl von SPFs konnte eine Besetzung des schwächst-besetzten natürlichen Orbitals (s. Abschnitt 2.2) von der Größenordnung 10^{-6} oder niedriger erreicht werden, was eine gute Konvergenz der MCTDH-Rechnung anzeigt.

Das Anfangs-Wellenpaket für die MCTDH-Propagation wurde gemäß der Beschreibung in Abschnitt 5.2.3 erstellt. Dabei wurden folgende Parameter für das Gauß-Paket in der Kollisionskoordinate R gewählt: Zentrum $R_0 = 8.0 \text{ a.u.}$, Breite $d = 0.25 \text{ a.u.}$, Anfangsimpuls $p_0 = -9.3 \text{ a.u.}$. Die Referenz-Wellenfunktionen, welche zur Analyse der Übergangswahrscheinlichkeiten benutzt werden, waren bei $R'_0 = 10.0 \text{ a.u.}$ zentriert, mit der Breite $d' = 0.15 \text{ a.u.}$ und Impuls $p'_0 = +9.3 \text{ a.u.}$. Das CAP, welches das Wellenpaket jenseits des Analysepunktes vernichten soll, setzte bei $R_c = 12.0 \text{ a.u.}$ ein, so dass die CAP-Länge insgesamt 8.0 a.u. betrug.

Die Verteilung der Kollisionsenergie für das genannte Anfangs-Wellenpaket ist in

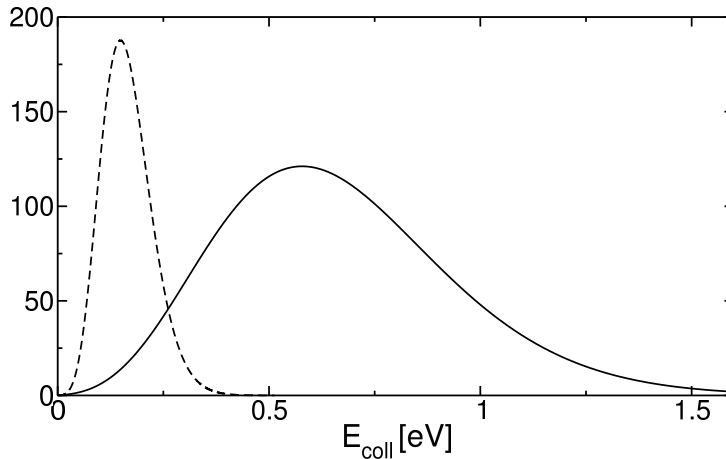


Abbildung 6.1: Energieverteilung der benutzten Anfangswellenpakete: Impuls $|p_0| = 9.3$ a.u., Breite $d = 0.25$ a.u. (durchgezogene Linie), und $|p_0| = 4.65$ a.u., $d = 0.585$ a.u. (gestrichelte Linie). Zur klareren Darstellung ist die Verteilung für hohe Energien in diesem Bild mit dem Faktor 3 multipliziert.

Abb. 6.1 zeigt (durchgezogene Linie). Der Energiebereich von 0.2 bis 1.2 eV ist dabei gut abgedeckt, jenseits davon ist die Intensität des Wellenpakets schwächer und es ist damit zu rechnen, dass Ergebnisse für sehr niedrige und sehr hohe Energien weniger genau sind. Es wurden daher noch weitere Berechnungen mit einem zweiten Anfangswellenpaket durchgeführt, welches besser auf den Bereich niedriger Kollisionsenergien zugeschnitten ist, nämlich mit $R_0 = 10.0$ a.u., $d = 0.585$ a.u. und $p_0 = -4.65$ a.u.. Für diese niederenergetischen Berechnungen mussten auch noch weitere Parameter geändert werden: das primitive Gitter für R erstreckt sich nun von 2.5–30.0 a.u., die Referenz-Wellenfunktionen liegen bei $R'_0 = 13.0$ a.u. mit Breite $d' = 0.40$ a.u. und Impuls $p'_0 = +4.65$ a.u., das CAP beginnt bei $R_c = 15.0$ a.u. und hat eine Länge von 15.0 a.u.. Aufgrund der niedrigen Kollisionsenergie sind hier die Korrelationen zwischen den Moden weniger stark, so dass eine SPF-Anzahl von 7/3/12/12 ausreicht. Außerdem genügt es, Propagationen bis $J = 36$ durchzuführen, um konvergierte Querschnitte bis zu Energien von $E_{\text{coll}} = 0.35$ eV zu erhalten.

Unsere endgültigen Ergebnisse wurden schließlich aus den Resultaten für beide Anfangswellenpakete kombiniert. Für $E_{\text{coll}} < 0.2$ eV wurden die Resultate der niederenergetischen Rechnung verwendet, für $E_{\text{coll}} > 0.3$ eV die der hochenergetischen Rechnung. Es zeigte sich, dass die Resultate beider Rechnungen im Übergangsintervall von 0.2–0.3 eV sehr gut übereinstimmten. Um künstliche Diskontinuitäten zu vermeiden, wurde für das Übergangsintervall eine Interpolation mit energieabhängiger Gewichtung zwischen den beiden Resultaten durchgeführt.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, dass im Falle der vollen BMKP-Fläche die Propagationen nicht für alle (geraden) Werte von J durchgeführt wurden, sondern nur für $J = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 24, 30, 34, 40, 50, 60, 70$. Die Übergangswahrscheinlichkeit

ten für die fehlenden J -Werte wurden dann mittels des in Anhang D beschriebenen Algorithmus interpoliert. Dieses Vorgehen ist im Falle der BMKP-Fläche sinnvoll, da die Propagationen hierfür aufgrund der aufwändigen POTFIT-Entwicklung relativ viel Zeit in Anspruch nehmen. Für die reduziert-dimensionalen Flächen sowie die BMKPE-Varianten wurden hingegen Propagationen für alle Werte von $J = 0, 2, 4, \dots, 68, 70$ durchgeführt.

6.2 Volldimensionale Rechnungen

6.2.1 Ergebnisse für die BMKP-Fläche

Wir präsentieren zunächst unsere Resultate für die Wirkungsquerschnitte für den Fall der volldimensionalen BMKP-Fläche (s. Abschnitt 4.4.3) und vergleichen diese mit den theoretischen Vorhersagen zweier anderer Gruppen. Als diese Arbeit begonnen wurde, lagen für diesen Fall nur die Ergebnisse von Lin und Guo [26] vor, welche jedoch unter der Verwendung der *Coupled-States*-Näherung (s. Abschnitt 4.2.4) berechnet wurden. Um einen besseren Vergleich mit der Arbeit von Lin und Guo zu ermöglichen, und um die Qualität der CS-Näherung zu überprüfen, haben wir daher zusätzliche Wirkungsquerschnitte unter Annahme dieser Näherung berechnet. Andere Resultate für das volldimensionale H₂-H₂-System ohne Annahme der CS-Näherung wurden erst vor Kurzem (März 2009) von Quéméner und Balakrishnan [99] veröffentlicht

Abb. 6.2 zeigt unsere Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte der Rotationsübergänge $00 \rightarrow 20$, $00 \rightarrow 22$, $00 \rightarrow 40$, $00 \rightarrow 42$ und $00 \rightarrow 44$, sowohl ohne als auch mit CS-Näherung. Zusätzlich sind die Vergleichsdaten von Lin/Guo (mit CS-Näherung) und Quéméner/Balakrishnan (ohne CS-Näherung) gezeigt.

Die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denen von Quéméner/Balakrishnan erweist sich als exzellent. Einerseits ist dies zu erwarten, denn schließlich behandeln beide Rechnungen das System ohne weitere als rein numerische Näherungen, und es kommt dieselbe Potentialfläche zum Einsatz. Andererseits basieren die Rechnungen auf sehr unterschiedlichen Ansätzen – Quéméner und Balakrishnan verwenden eine zeitunabhängige Methode¹, wir dagegen arbeiten mit der Propagation von Wellenpaketen. Die sehr gute Übereinstimmung kann somit als starkes Indiz gewertet werden, dass beide Resultate hinreichend gut konvergiert sind.

Der Einfluss der CS-Näherung erweist sich als relativ stark, denn die Wirkungsquerschnitte werden gegenüber dem ungenäherten Resultat deutlich reduziert – abgesehen vom Übergang $00 \rightarrow 20$, wo die CS-Näherung praktisch keinen Einfluss hat. Insbesondere im niederenergetischen Bereich der Übergänge $00 \rightarrow 22$ und $00 \rightarrow 44$ zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Untermauert werden unsere CS-Resultate bis zu einem gewissen Grad durch die Ergebnisse von Lin/Guo, denn für niedrige bis mitt-

¹Hierbei handelt es sich um die in Abschnitt 6.3.2 erwähnte Close-Coupling-Methode; im Gegensatz zum dort erwähnten Programmcode MOLSCAT setzen Quéméner/Balakrishnan allerdings einen neu entwickelten Code ein, der auch die Schwingungsfreiheitsgrade des Systems miteinbeziehen kann.

lere Kollisions-Energien (bis ca. 0.6 eV für $00 \rightarrow 20, 22, 40$ bzw. bis ca. 0.9 eV für $00 \rightarrow 42, 44$) stimmen die berechneten Wirkungsquerschnitte sehr gut überein. Für höhere Energien jedoch fallen die Ergebnisse von Lin/Guo gegenüber unseren spürbar ab. Wir haben Anlass zu der Annahme, dass dieser Unterschied auf eine unzureichende Konvergenz der Wirkungsquerschnitte von Lin/Guo bzgl. der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J (s. Gl. (5.1)) zurückzuführen ist. Denn bei unserer Arbeit zeigte sich,

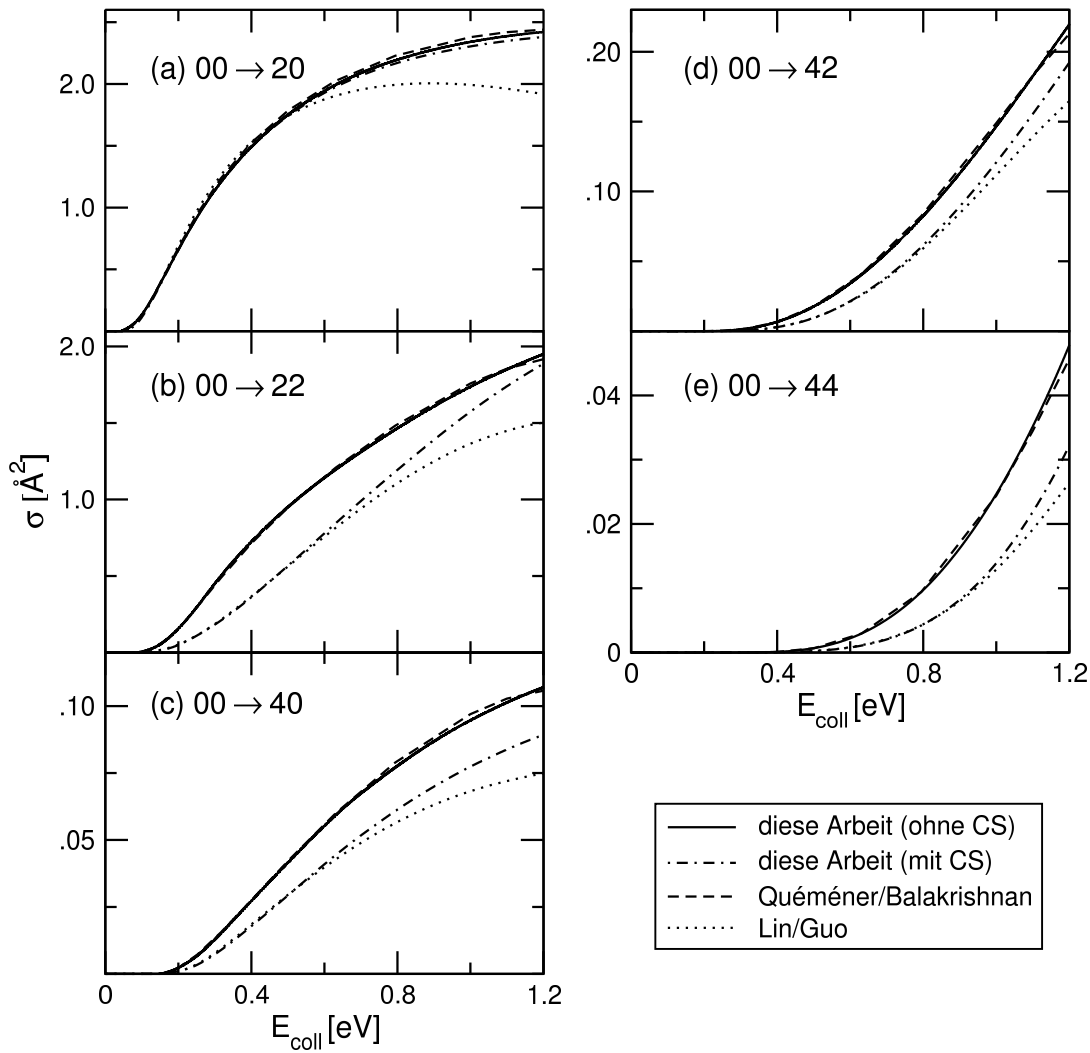


Abbildung 6.2: Wirkungsquerschnitte für Rotationsanregungen aus dem Grundzustand, hier für die BMKP-Fläche (volldimensionale Rechnungen). Gezeigt werden die Resultate dieser Arbeit, einmal ohne die CS-Näherung (durchgezogene Linie) und mit CS-Näherung (gestrichelpunktete Linie), sowie die Resultate von Quéméner und Balakrishnan [99] (ebenfalls ohne CS-Näherung; gestrichelte Linie) und die Resultate von Lin und Guo [26] (mit CS-Näherung; gepunktete Linie).

dass die Konvergenz bzgl. J für die Übergänge $00 \rightarrow 20$ und $00 \rightarrow 22$ Propagationen mit bis zu $J_{\max} = 70$ erforderte, hingegen hätte für den Übergang $00 \rightarrow 44$ schon $J_{\max} = 40$ ausgereicht. Dementsprechend sind die Unterschiede zwischen den beiden Resultaten ausgeprägter und treten schon bei niedrigerer Kollisions-Energie auf, je „niedriger“ der Übergang ist.

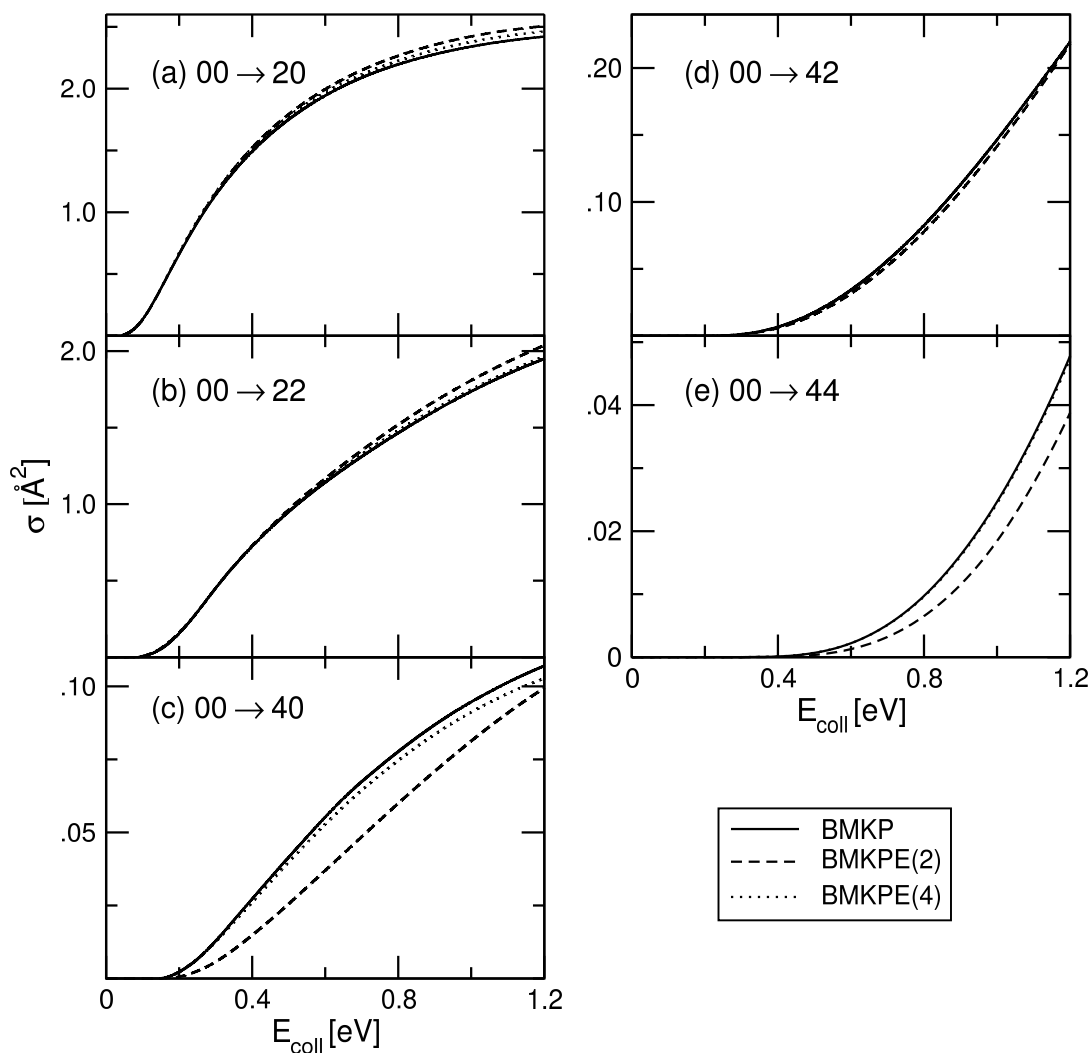


Abbildung 6.3: Wirkungsquerschnitte für Rotationsanregungen aus dem Grundzustand, für die Potentialflächen BMKP (durchgezogene Linie), BMKPE(2) (gestrichelte Linie) und BMKPE(4) (gepunktete Linie). In den Teilbildern (b), (d) und (e) sind die Kurven für BMKP und BMKPE(4) nahezu identisch.

6.2.2 BMKP mit reduzierter Anisotropie

Wie in Abschnitt 4.4.5 ausgeführt, wurde in der Vergangenheit Kritik an der BMKP-Fläche geübt, da diese zu große Anisotropien enthalte. Als Alternative wurde die weniger anisotrope Fläche BMKPE(2) vorgeschlagen, und für den Prozess der Vibrations-Abregung in $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Kollisionen ergab sich auch eine bessere Übereinstimmung der Wirkungsquerschnitte mit experimentellen Daten für diese modifizierte Fläche. Zum Teil lagen die Resultate für die BMKP-Fläche eine Größenordnung über denen für BMKPE(2).

Abb. 6.3 vergleicht unsere Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte von Rotationsanregungen für die volle BMKP-Fläche, für die BMKPE(2)-Fläche, und für die Variante BMKPE(4), bei der Anisotropien bis zu $l_{\text{max}} = 4$ beibehalten wurden (im Gegensatz zu $l_{\text{max}} = 2$ bei BMKPE(2); vgl. Gl. (4.59)). Es zeigt sich, dass die Unterschiede weit weniger stark ausgeprägt sind als für den genannten Fall der Vibrations-Abregung. Für fast alle untersuchten Übergänge gibt es nur schwache Abweichungen zwischen den drei Potential-Varianten. Eine Ausnahme stellt der Übergang $00 \rightarrow 40$ dar, bei dem der BMKPE(2)-Querschnitt deutlich niedriger liegt als die Vergleichsdaten. Dies ist besonders stark ausgeprägt im Bereich niedriger Kollisionsenergien, wie in Abb. 6.4 im Detail gezeigt wird. Nahe der Anregungsbarriere liegt hier der Wirkungsquerschnitt für BMKPE(2) fast eine Größenordnung unter dem für BMKP bzw. BMKPE(4).

Die Ergebnisse für BMKPE(4) sind für die hier untersuchten Rotationsübergänge praktisch identisch zu denen der vollen BMKP-Fläche. Es ist allerdings zu vermuten, dass für höhere Übergänge mit $\Delta j_{1,2} > 4$ auch Anisotropien höherer Ordnung eine große Rolle spielen, so dass sich in diesen Fällen auch Abweichungen zwischen BMKPE(4)

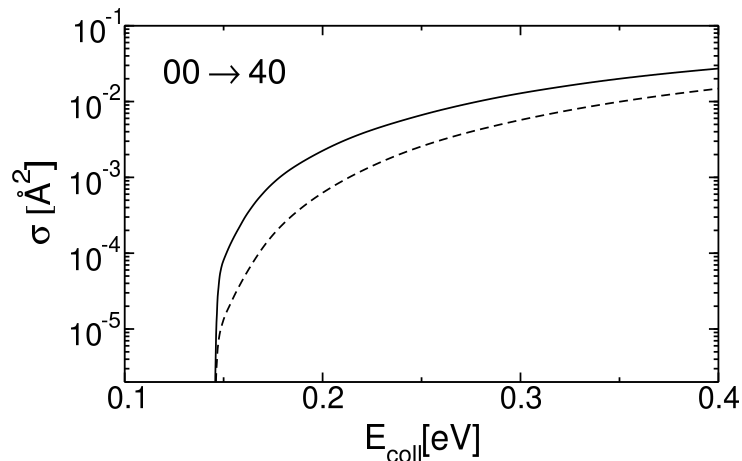


Abbildung 6.4: Detailansicht der niederenergetischen Region von Abb. 6.3(c). Gezeigt sind die Wirkungsquerschnitte für den Übergang $00 \rightarrow 40$ für die Flächen BMKP (durchgezogene Linie) und BMKPE(2) (gestrichelte Linie). Es sei angemerkt, dass in diesem Bild die Kurve für die Fläche BMKPE(4) praktisch identisch wäre zu der für BMKP, und ebenso die für die Diep/Johnson-Fläche zu der für BMKPE(2).

und BMKP zeigen würden. Welche der genannten Potential-Varianten die Realität besser beschreibt, lässt sich letztendlich nur durch einen Vergleich mit experimentellen Daten entscheiden. Für den Fall der Rotationsanregungen liegen solche Daten bisher allerdings nur für den Übergang $00 \rightarrow 20$ vor (s. Abschnitt 6.4), und für diesen Fall sind die hier gezeigten Unterschiede praktisch nicht relevant.

6.3 Reduziert-dimensionale Rechnungen

6.3.1 Überprüfung der *Rigid-Rotor*-Näherung

Viele der früheren theoretischen Arbeiten zu H₂-H₂-Kollisionen haben die H₂-Moleküle als starre Rotoren (englisch: *rigid rotors*) behandelt [12–14, 27–29, 31], d.h. die Bindungslängen $r_{1,2}$ werden auf einem festen Wert r_{RR} eingefroren. Diese Näherung ist naheliegend, da die Anregungsenergie für einen Vibrationsquant im Falle von H₂ bei 516 meV liegt, so dass für nicht zu hohe Kollisionsenergien praktisch nur der Vibrations-Grundzustand besetzt ist. Aus numerischer Sicht werden die Rechnungen durch das Auslassen der beiden Freiheitsgrade $r_{1,2}$ natürlich deutlich weniger aufwändig.

Lin und Guo haben im Rahmen ihrer volldimensionalen Rechnungen auch einen begrenzten Test der Qualität dieser RR-Näherung durchgeführt [26]. Dazu haben sie Berechnungen im Rahmen der CS-Näherung (s. Abschnitt 4.2.4) für eine empirische Potentialfläche von Green [13] durchgeführt und die Wirkungsquerschnitte mit den von Green im Rahmen der RR-Näherung erhaltenen Ergebnissen verglichen. Es zeigte sich, dass die Resultate sehr gut übereinstimmten. Dieser Vergleich war jedoch auf relativ niedrige Kollisionsenergien von weniger als 0.3 eV beschränkt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wollten wir daher überprüfen, wie gut die RR-Näherung im von uns betrachteten Energieintervall bis 1.2 eV ist, und ob sich die gute Übereinstimmung auch bei der deutlich komplexeren (im Vergleich zur Fläche von Green) BMKP-Fläche einstellt. Dazu haben wir für die beiden in Abschnitt 4.4.4 beschriebenen RR-Näherungen (V_{BMKP}^{cut} und V_{BMKP}^{avg}) dieser Fläche ebenfalls die Wirkungsquerschnitte berechnet und mit den Ergebnissen für die volle BMKP-Fläche verglichen.

Das Resultat dieses Vergleichs ist in Abb. 6.5 zu sehen. Da die drei Kurven (für V_{BMKP} , V_{BMKP}^{cut} und V_{BMKP}^{avg}) für alle betrachteten Rotationsübergänge sehr nahe beieinander liegen (am deutlichsten sind die Unterschiede noch beim Übergang $00 \rightarrow 20$), ziehen wir es vor, den Vergleich über die Differenzen $\sigma_{BMKP}^{cut/avg} - \sigma_{BMKP}$ zu illustrieren. Im Großen und Ganzen zeigt sich, dass die Unterschiede relativ gering sind, und somit die RR-Näherung im gesamten betrachteten Energiebereich gute Ergebnisse liefert. Es lässt sich beobachten, dass V_{BMKP}^{cut} dazu neigt, niedrigere Wirkungsquerschnitte als die volle BMKP-Fläche V_{BMKP} zu liefern, während V_{BMKP}^{avg} in der Regel zu erhöhten Wirkungsquerschnitten führt. Des weiteren zeigt sich, dass V_{BMKP}^{avg} für Übergänge, in denen ein H₂ im Grundzustand verbleibt (d.h. $00 \rightarrow 20$ und $00 \rightarrow 40$), zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit V_{BMKP} führt als V_{BMKP}^{cut} . Für die anderen Übergänge trifft dies tendenziell nur noch für niedrigere Kollisionsenergien ($E \lesssim 0.7$ eV) zu, über den ge-

samten Energiebereich betrachtet führen hier beide RR-Flächen insgesamt zu ähnlich großen Abweichungen von der vollen BMKP-Fläche.

Dieses Resultat lässt sich insofern verstehen, als die Fläche $V_{\text{BMKP}}^{\text{avg}}$ ja durch Mitteln von V_{BMKP} über $r_{1,2}$ mit der H_2 -Grundzustandsdichte erzeugt wurde. Es ist daher zu erwarten, dass die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen für $V_{\text{BMKP}}^{\text{avg}}$ und V_{BMKP} umso

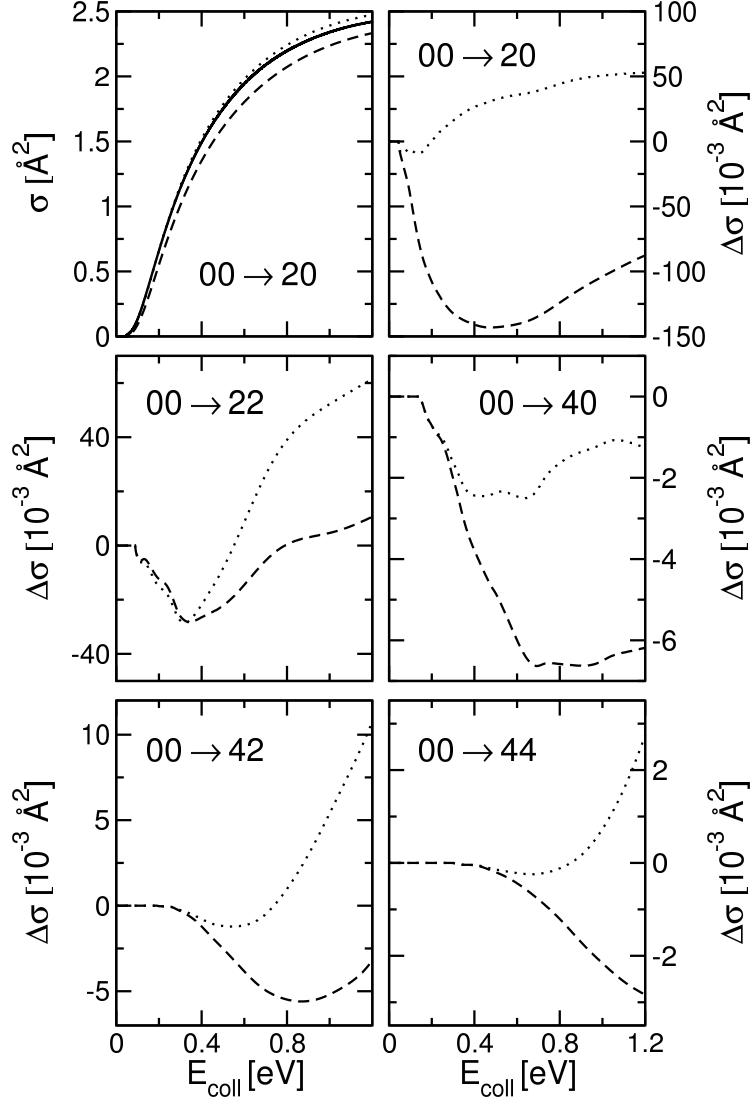


Abbildung 6.5: Vergleich der Wirkungsquerschnitte, die zum einen mit der BMKP-Fläche und zum andern mit den 4D-Einschränkungen der BMKP-Fläche (RR-Näherung) berechnet wurden. Links oben ist der Querschnitt für den Übergang $00 \rightarrow 20$ zu sehen. Die durchgezogene Linie zeigt die Ergebnisse für V_{BMKP} selbst, die gestrichelte Linie die für $V_{\text{BMKP}}^{\text{cut}}$, und die gepunktete Linie die für $V_{\text{BMKP}}^{\text{avg}}$. Da für alle Übergänge die Unterschiede zwischen den Querschnitten relativ klein sind, werden in den restlichen Teilbildern statt den Absolutwerten die Differenzen $\sigma_{\text{BMKP}}^{\text{cut/avg}} - \sigma_{\text{BMKP}}$ gezeigt.

besser ist, je stärker der Vibrationszustand der H₂-Moleküle noch mit dem Grundzustand eines freien H₂ übereinstimmt. Bei hohen Kollisionsenergien ist dies weniger der Fall, denn dann kommen sich die H₂-Moleküle relativ nahe, wodurch der Vibrationsgrundzustand verzerrt wird. Ebenso wird dieser Zustand durch Rotation des H₂-Moleküls beeinflusst (s. auch Abschnitt 3.3).

6.3.2 Vergleich mit früheren Ergebnissen

In jüngerer Vergangenheit gab es zwei theoretische Untersuchungen zu Rotationsanregungen bei *para*-H₂-*para*-H₂-Kollisionen, die die H₂-Moleküle als starre Rotoren behandelt haben. Es handelt sich dabei um die Arbeiten von Lee et al. [28, 29, 100] sowie von Sultanov und Guster [27]. In beiden Fällen wurden Wirkungsquerschnitte für die BMKP- und die DJ-Fläche berechnet.

Beide Arbeiten verwenden außerdem dieselbe zeitunabhängige *Close-Coupling*-Methode unter Verwendung des Programmcodes MOLSCAT [101], welcher allgemein für nichtreaktive Streuprozesse Anwendung findet. Hierbei wird in der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung die Gesamtwellenfunktion in einem geeigneten Basissatz entwickelt, was zu einem System von gekoppelten linearen Differentialgleichungen für Radialfunktionen $F_{j_1 j_2 j_{12} l}^{JM}(R)$ führt (J , M , j_1 , j_2 , j_{12} und l sind hierbei Quantenzahlen verschiedener Drehimpuls-Operatoren). Dieses Gleichungssystem wird mit Hilfe von MOLSCAT numerisch gelöst, und zwar für bis zu so großen Werten von R , dass man die $F_{j_1 j_2 j_{12} l}^{JM}(R)$ mit dem bekannten asymptotischen Verhalten der Streuwellenfunktionen vergleichen kann, woraus sich die S -Matrix-Elemente – und damit schließlich die Wirkungsquerschnitte – ableiten lassen.

Resultate für die BMKP-Fläche

Im Falle der BMKP-Fläche verwenden die beiden genannten Arbeiten die RR-genäherte Fläche $V_{\text{BMKP}}^{\text{cut}}$. Abb. 6.6 vergleicht daher unsere Ergebnisse für diese Fläche mit den Resultaten der beiden anderen Gruppen. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen unseren Resultaten und denjenigen von Lee et al.; für den Übergang $00 \rightarrow 40$ liegt unser Wirkungsquerschnitt etwas über dem von Lee et al., für die anderen Übergänge ist die Übereinstimmung nahezu perfekt. Hingegen zeigen die Ergebnisse von Sultanov/Guster leichte bis (im Fall $00 \rightarrow 40$) sehr deutliche Abweichungen von den anderen Resultaten. Dies ist überraschend, denn wie erwähnt verwenden Sultanov/Guster die selbe Methodik, Programmcode und Potentialfläche wie Lee et al. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit unseren Resultaten gehen wir aber davon aus, dass die Ergebnisse von Lee et al. die korrekteren sind; bei Sultanov/Guster sind wahrscheinlich eine schlechte Wahl von Basisparametern oder eine unzureichende Konvergenz Ursache für die Abweichungen von den anderen beiden Resultaten.

Resultate für die Diep/Johnson-Fläche

Abb. 6.7 vergleicht unsere Wirkungsquerschnitte für die RR-Fläche von Diep/Johnson mit den Resultaten der beiden genannten Gruppen. Erneut zeigt sich eine gute bis exzellente Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lee et al. Hingegen weichen die Resultate von Sultanov/Guster erneut davon ab. In diesem Fall ist diese Abweichung

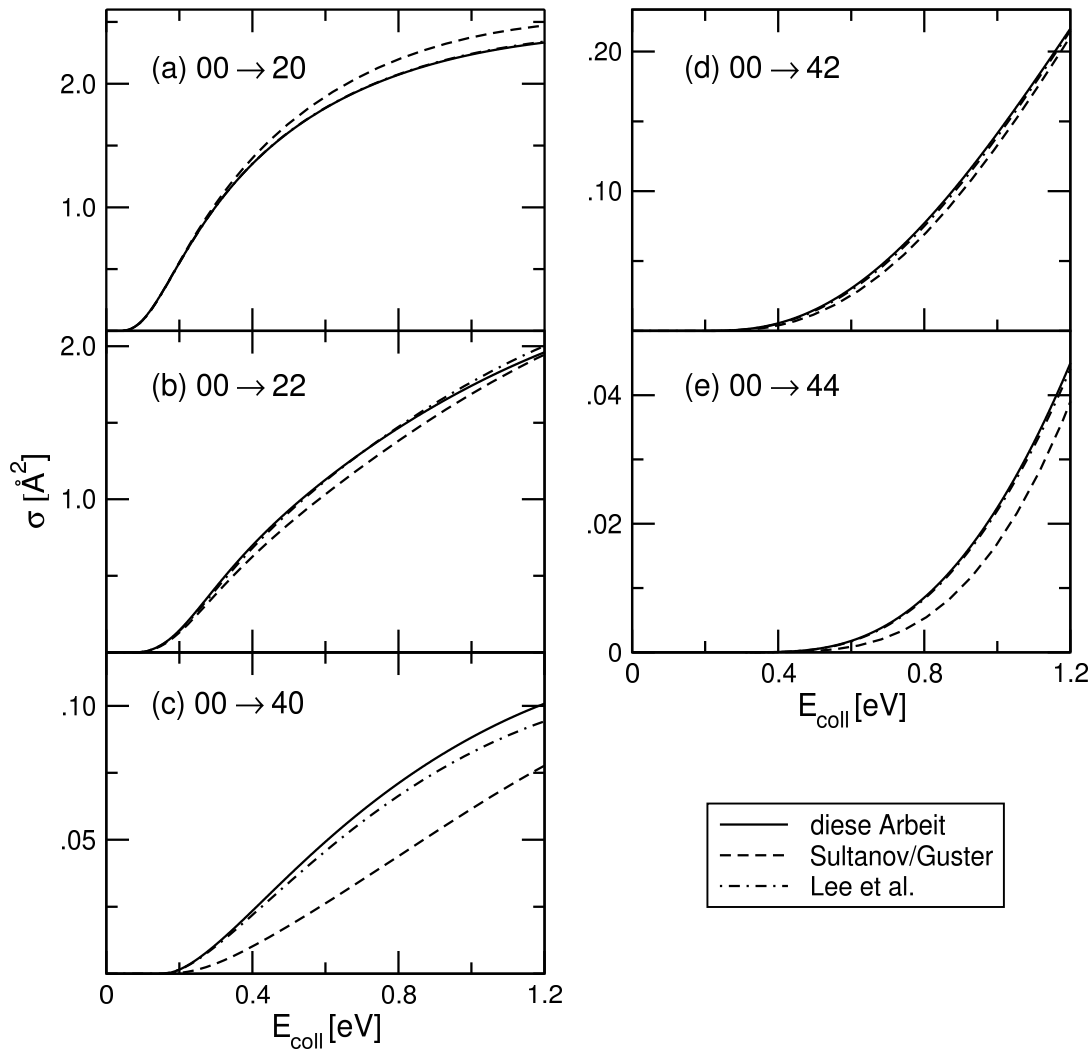


Abbildung 6.6: Wirkungsquerschnitte für Rotationsanregungen aus dem Grundzustand, hier für die BMKP-Fläche, aber unter Verwendung der RR-Näherung (Fläche $V_{\text{BMKP}}^{\text{cut}}$ aus Abschnitt 4.4.4). Gezeigt werden die Resultate dieser Arbeit (durchgezogene Linie), die Resultate von Sultanov und Guster [27] (gestrichelte Linie), sowie die von Lee et al. [28,29,100] (gestrichpunktete Linie). In Teilbild (a) sind unsere Resultate und die von Lee et al. praktisch identisch.

allerdings für alle Übergänge von ähnlicher Größenordnung, und sie zeigt insbesondere eine Systematik: die Querschnitte von Sultanov/Guster liegen durchgehend über den anderen Ergebnissen, und bei hohen Kollisionsenergien ist der Unterschied stärker ausgeprägt.

Im Falle der DJ-Fläche glauben wir, eine Ursache für diese systematischen Abweichungen gefunden zu haben. Die von Sultanov und Guster verwendete Methodik erfordert, wie erwähnt, die Lösung eines Systems von Differentialgleichungen für R -abhängige

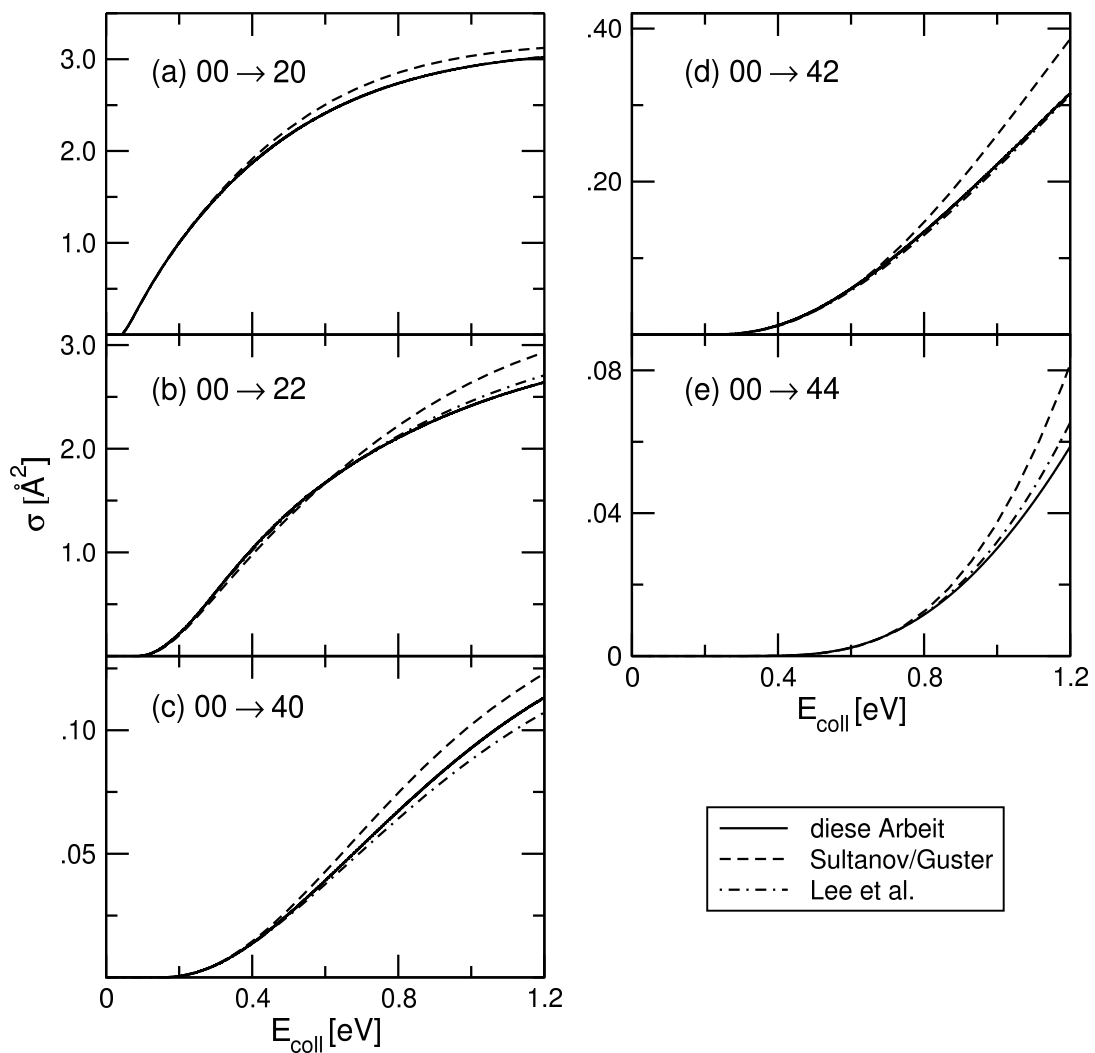


Abbildung 6.7: Wirkungsquerschnitte für Rotationsanregungen aus dem Grundzustand, hier für die Diep-Johnson-Potentialfläche. Gezeigt sind die Resultate dieser Arbeit (durchgezogene Linie), die von Sultanov und Guster [27] (gestrichelte Linie), sowie die von Lee et al. [28, 29] (gestrichpunktete Linie).

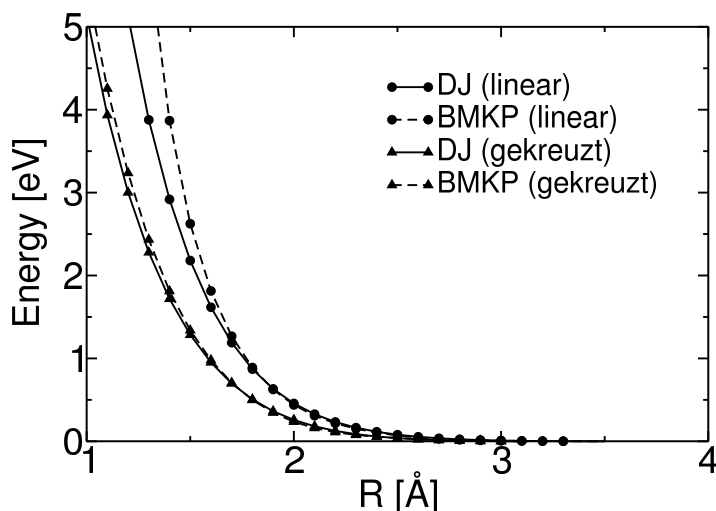


Abbildung 6.8: Die repulsive Potentialbarriere des $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Potentials gemäß der Potentialfläche von Diep-Johnson (durchgezogene Linie) und gemäß der BMKP-Fläche (gestrichelte Linie). Gezeigt sind zwei verschiedene Ausrichtungen: „linear“ ($\theta_1 = \theta_2 = 0$) und „gekreuzt“ ($\theta_1 = \theta_2 = \phi = 90^\circ$). Für BMKP sind die Bindungslängen gemäß der RR-Näherung auf $r_1 = r_2 = 1.449$ a.u. gesetzt.

Funktionen. Sultanov und Guster geben in ihrer Arbeit [27] an, dass für den Koordinatenbereich von R das Intervall $2.0\text{--}10.0$ Å gewählt wurde, denn dies ist der Bereich, wo für die DJ-Fläche *ab-initio*-Energien vorliegen. Nach unserer Auffassung ist es jedoch notwendig, für den hier betrachteten Bereich von Kollisionsenergien (bis 1.2 eV) auch kleinere Werte von R mit einzubeziehen.

Zwar liegen für $R < 2.0$ Å keine *ab-initio*-Daten für die DJ-Fläche vor, jedoch geben Diep und Johnson einen Fit an ihre Daten an, der in diesem Bereich verwendet werden kann. Abb. 6.8 zeigt den Potentialwall des $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Systems gemäß dieses Fits in Vergleich mit dem Verlauf gemäß der BMKP-Fläche, für welche in diesem Bereich *ab-initio*-Daten vorliegen. Gezeigt sind die energetisch ungünstigste „lineare“ Orientierung ($\theta_1 = \theta_2 = 0$) und die energetisch günstigste „gekreuzte“ Orientierung ($\theta_1 = \theta_2 = \phi = 90^\circ$) der Moleküle (s. Abb. 4.1 zur Definition der Winkel). Zwar gibt es deutlich erkennbare Unterschiede im Potentialverlauf zwischen den beiden Flächen – insbesondere für die lineare Orientierung, wo das DJ-Potential deutlich weniger steil verläuft als BMKP – jedoch spielt für die von uns betrachteten Kollisionsenergien nur der Bereich mit Potentialenergien von weniger als 2.0 eV eine bedeutende Rolle. Somit spricht nichts dagegen, die DJ-Fläche auch in diesem Koordinatenbereich zu verwenden.

Des weiteren zeigt Abb. 6.8, dass für $R = 2.0$ Å selbst die energetisch ungünstigste Molekülorientierung nur zu einer Potentialenergie von ca. 0.5 eV führt. Damit ist ersichtlich, dass bei Kollisionsenergien von bis zu 1.2 eV auch der Bereich mit $R < 2.0$ Å in Betracht gezogen werden muss, denn das Wellenpaket dringt während der Kollision mit Sicherheit in diesen Bereich ein. Eine Beschränkung auf $R \geq 2.0$ Å, wie von Sultanov/Guster vorgenommen, wird daher einen verfälschenden Einfluss auf die Ergebnisse

haben, und zwar umso stärker, je höher die Kollisionsenergie ist. Dies deckt sich exakt mit den oben genannten Beobachtungen.

6.4 Thermische Ratenkoeffizienten

Die bisher gezeigten zustands-aufgelösten Wirkungsquerschnitte $\sigma_{i \rightarrow f}(E)$ sind experimentell schwer zugänglich. Leichter messbar sind die thermischen Ratenkoeffizienten $k_{i \rightarrow f}(T)$, welche in folgender Master-Gleichung [102] auftreten:

$$\frac{dP_a}{dt} = \rho \sum_{b,a',b'} [P_{a'}P_{b'}k_{a'b' \rightarrow ab}(T) - P_aP_bk_{ab \rightarrow a'b'}(T)] \quad (6.1)$$

Diese Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten P_a für Moleküle im Zustand $a = (\nu, j)$ in einem Gas der Teilchendichte ρ und der Temperatur T . Der erste Term beschreibt dabei Kollisionen von Molekülpaaren im Zustand (a', b') , die zum Endzustand (a, b) führen und so positiv zum Wachstum von P_a beitragen. Der zweite Term beschreibt Kollisionen mit Übergängen in die andere Richtung und trägt daher negativ zum Wachstum von P_a bei.

Der thermische Ratenkoeffizient $k_{i \rightarrow f}(T)$ ergibt sich, indem man den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{i \rightarrow f}(E)$ über eine Boltzmann-Verteilung für die Temperatur T mittelt:

$$k_{i \rightarrow f}(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu_R\beta}} \beta^2 \int_0^\infty dE_{\text{coll}} e^{-\beta E_{\text{coll}}} E_{\text{coll}} \sigma_{i \rightarrow f}(E) \quad (6.2)$$

Hierbei ist $\beta = 1/k_B T$ und E die Gesamtenergie, welche über $E = E_{\text{coll}} + E_{\nu_1 j_1} + E_{\nu_2 j_2}$ mit der Kollisionsenergie E_{coll} zusammenhängt. $E_{\nu j}$ sind die Anregungsenergien der H₂-Moleküle im Anfangszustand i (s. auch die Tabelle bei Abb. 3.2). Im vorliegenden Fall starten beide H₂-Moleküle im Grundzustand, daher ist $E = E_{\text{coll}}$.

Das Integral in Gl. (6.2) ist aufgrund des Faktors $e^{-\beta E}$ konvergent. Für eine numerische Auswertung dieses Integrals kann daher die obere Integralgrenze durch eine endliche Energie \hat{E} ersetzt werden. Solange β nicht zu klein (d.h. die Temperatur T nicht zu groß) ist, muss dabei auch \hat{E} nicht so groß gewählt werden, dass der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\hat{E})$ bereits verschwindet (dies tut $\sigma(E)$ für $E \rightarrow \infty$ aus physikalischen Gründen: bei hoher Geschwindigkeit verbringen die Moleküle so wenig Zeit in der Wechselwirkungs-Region, dass praktisch keine Anregungen stattfinden können). Das restliche Integral von \hat{E} bis ∞ kann als Fehlermaß für diese Näherung dienen. Zu einer (kruden) Abschätzung für die Größe dieses Fehlermaßes gelangt man, indem man $\sigma(E) = \sigma(\hat{E})$ für $E > \hat{E}$ setzt und dann das Restintegral analytisch auswertet:

$$k_{i \rightarrow f}(T) \approx \sqrt{\frac{8}{\pi\mu_R\beta}} \beta^2 \left[\int_0^{\hat{E}} dE e^{-\beta E} E \sigma_{i \rightarrow f}(E) + \frac{1 + \beta\hat{E}}{\beta^2} e^{-\beta\hat{E}} \sigma_{i \rightarrow f}(\hat{E}) \right] \quad (6.3)$$

Im vorliegenden Fall haben wir gut konvergierte Wirkungsquerschnitte bis $E = 1.2$ eV berechnet. Jedoch enthält das Anfangswellenpaket auch Anteile mit höherer Kollisionsenergie (s. Abb. 6.1). Für diese höheren Energien ist die Intensität des Wellenpakets

zwar niedrig, so dass die Resultate in diesem Energiebereich weniger genau sind als für $E < 1.2 \text{ eV}$, aber dennoch sind diese Ergebnisse für die Berechnung der Ratenkoeffizienten brauchbar, denn die hohen Kollisionsenergien tragen im von uns betrachteten Temperaturintervall (100 K – 3000 K) relativ wenig zu diesen bei. Daher haben wir die Wirkungsquerschnitte zusätzlich im Bereich 1.2 eV bis 2.0 eV ausgewertet, und schließ-

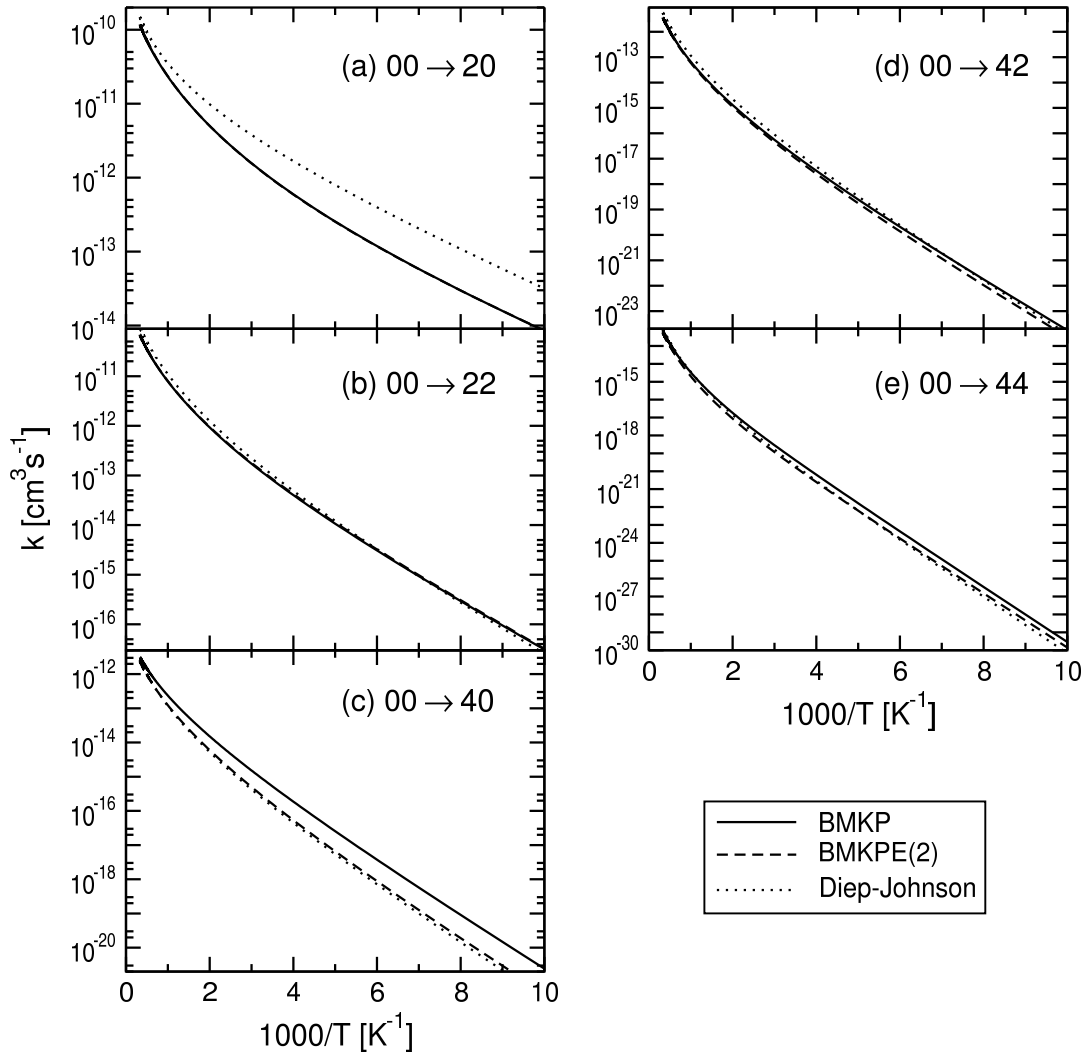


Abbildung 6.9: Ratenkoeffizienten für Rotationsanregungen als Funktion der inversen Temperatur. Gezeigt sind die Resultate für die Flächen BMKP (durchgezogene Linie), BMKPE(2) (gestrichelte Linie) und Diep-Johnson (gepunktete Linie). Es sei angemerkt, dass in den Teilbildern (a) und (b) die Kurven für BMKP und BMKPE(2) praktisch identisch sind; das gleiche trifft im Teilbild (c) und (e) auf die Kurven für DJ und BMKPE(2) zu.

lich die Ratenkoeffizienten gemäß Gl. (6.3) mit $\hat{E} = 2.0 \text{ eV}$ berechnet. Mit der dort angegebenen Abschätzung für das Restintegral schätzen wir den relativen Fehler dieser Berechnung für $T = 3000 \text{ K}$ (dort ist der Fehler am größten) auf weniger als 1% für den Koeffizienten $k_{00 \rightarrow 20}$ und auf ca. 12% für $k_{00 \rightarrow 44}$. Die Fehlerwerte für die anderen Ratenkoeffizienten liegen entsprechend dazwischen.

Abb. 6.9 zeigt die Ratenkoeffizienten der betrachteten Rotationsübergänge für die BMKP-Fläche, die BMKPE(2)-Fläche, und die Fläche von Diep-Johnson. Für den Übergang $00 \rightarrow 20$ gibt es praktisch keinen Unterschied zwischen den Ergebnissen für BMKP und BMKPE(2). Dies ist nicht überraschend, denn die entsprechenden Wirkungsquerschnitte liegen ebenfalls sehr nahe beieinander (s. Abb. 6.3(a)), insbesondere im Bereich niedriger Kollisionsenergien, welche für die Ratenkoeffizienten im hier betrachteten Temperaturintervall ausschlaggebend sind. Der Ratenkoeffizient für die DJ-Fläche liegt hingegen bei diesem Übergang deutlich über den anderen Werten, und zwar bis zu einem Faktor von ca. 4 bei niedrigen Temperaturen. Für den Übergang $00 \rightarrow 22$ hingegen sind die Unterschiede zwischen den Potentialflächen weniger ausgeprägt. BMKP und BMKPE(2) liefern wiederum fast identische Ergebnisse, während die DJ-Fläche für höhere Temperaturen ($T \gtrsim 250 \text{ K}$) zu etwas größeren Ratenkoeffizienten führt.

Im Falle des Übergangs $00 \rightarrow 40$ liegen die Ergebnisse für die Flächen BMKPE(2) und DJ sehr nahe beieinander, während die BMKP-Fläche deutlich größere Ratenkoeffizienten ergibt, die bei niedrigen Temperaturen ($T \lesssim 150 \text{ K}$) um ca. einen Faktor 6 höher sind als die für die anderen Flächen. Dieses Verhalten spiegelt wiederum den Verlauf der Wirkungsquerschnitte bei niedrigen Kollisionsenergien wieder, vgl. Abb. 6.4. Die fast identischen Resultate für BMKPE(2) und DJ zeigen, dass diesen beiden Flächen die im BMKP-Potential vorhandene Anisotropie höherer Ordnung fehlt, welche für diesen Rotationsübergang hauptverursachend ist. Die Übergänge $00 \rightarrow 42$ und $00 \rightarrow 44$ schließlich zeigen, ähnlich dem Übergang $00 \rightarrow 22$, nur geringe Unterschiede in den Ratenkoeffizienten für die drei betrachteten Potentialflächen.

Experimentelle Daten für zustands-aufgelöste Ratenkoeffizienten liegen nur für den Niedertemperaturbereich des Übergangs $00 \rightarrow 20$ vor [103]. In Abb. 6.10 vergleichen wir diese Messergebnisse von Maté et al. mit unseren theoretischen Resultaten für die BMKP- und die DJ-Fläche. Es zeigt sich, dass die Fläche von Diep und Johnson zu einer sehr viel besseren Übereinstimmung der Ratenkoeffizienten mit den experimentellen Werten führt als die BMKP-Fläche. Dieses Ergebnis wurde schon von Maté et al. selbst sowie von Lee et al. [28, 29] berichtet. Lee et al. führen diesen Unterschied zwischen den BMKP- und DJ-Ergebnissen auf den Umstand zurück, dass der führende anisotrope Term $V_{202} = V_{022}$ (s. Gl. (4.55)), welcher hauptverursachend für den Übergang $00 \rightarrow 20$ ist, im Falle der BMKP-Fläche für kleine Molekülabstände deutlich kleiner ist als im Falle der DJ-Fläche.

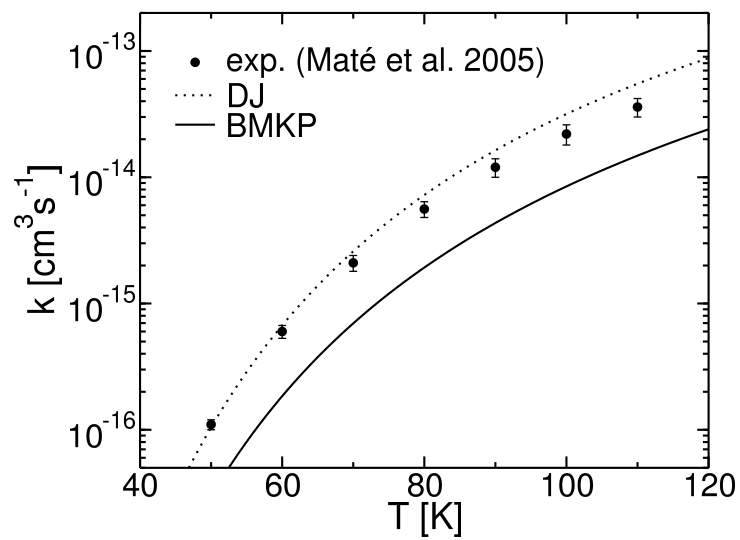


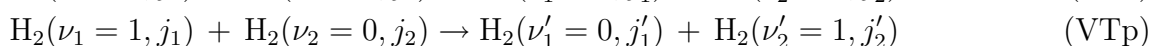
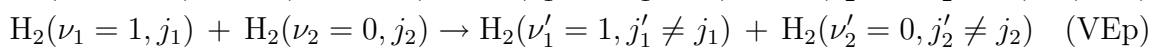
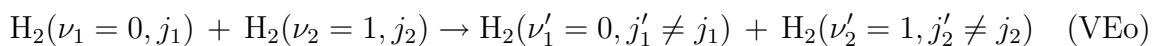
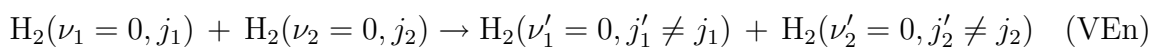
Abbildung 6.10: Vergleich der Ratenkoeffizienten für die Rotationsanregung $00 \rightarrow 20$. Die gefüllten Kreise mit Fehlerbalken (eine Standardabweichung) zeigen die experimentellen Ergebnisse von Maté et al. [103], während die beiden Kurven unsere theoretischen Ergebnisse für die BMKP-Fläche (durchgezogene Linie) bzw. die Diep-Johnson-Fläche (gestrichelte Linie) wiedergeben.

Kapitel 7

Transfer von Rotations- und Vibrations-Energie bei der *para*-H₂-*ortho*-H₂-Kollision

Als weitere Anwendung unserer Methodik zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten haben wir die Kollision eines *para*-H₂-Moleküls mit einem *ortho*-H₂-Molekül untersucht. Im Gegensatz zur Situation im vorigen Kapitel, wo beide Moleküle anfänglich im Grundzustand waren, haben wir diesmal auch die Situation untersucht, bei der eines der beiden Moleküle anfänglich vibrations-angeregt ($\nu = 1$) ist. Wir haben die integralen Wirkungsquerschnitte für verschiedene Rotationsübergänge – auch ausgehend von leicht rotations-angeregten Anfangszuständen – sowohl für den Fall des Vibrationstransfers (d.h. die Schwingungsanregung geht von einem H₂ auf das andere über) als auch für den vibrations-elastischen Prozess (d.h. die Schwingungsanregung verbleibt beim anfänglich angeregten H₂) berechnet. Für die Kollisionsenergie wurde der Bereich 0.1 bis 1.0 eV betrachtet.

Für die verschiedenen untersuchten Prozesse verwenden wir die folgende Notation:



VEn, VEo und VEp sind vibrations-elastische aber rotations-inelastische Prozesse. Für VEo verbleibt die Schwingungsanregung beim *ortho*-H₂, für VEp beim *para*-H₂, und für VEn liegt keine Schwingungsanregung vor. VTo stellt den Vibrationstransfer vom *ortho*-H₂ zum *para*-H₂ dar, VTp den Vibrationstransfer in die umgekehrte Richtung. Diese letzten beiden Prozesse sind für $j'_1 = j_1$ und $j'_2 = j_2$ quasi-resonant, da die Lage der Vibrationsniveaus nur schwach vom Rotationszustand abhängt.

Es wurden jeweils die drei Rotations-Anfangszustände $j_1 j_2 = 01, 03$ und 21 untersucht;

für die Rotationsübergänge verwenden wir wie schon in Kapitel 6 die Kurznotation $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$.

7.1 Numerische Parameter

Die Parameter für die primitiven Basen der einzelnen Freiheitsgrade wurden ähnlich wie im Fall der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision gewählt (s. Abschnitt 6.1). Der wesentliche Unterschied besteht in einer höheren Zahl von Gitterpunkten für die Schwingungskoodinaten r_1 und r_2 , da wir im *para*-H₂-*ortho*-H₂-Fall auch schwingungsangeregte Anfangszustände untersuchen. Die genauen Basisparameter lauten wie folgt: für den Molekülabstand R eine FFT-Darstellung mit 160 Gitterpunkten im Koordinatenbereich 1.89–16.0 a.u.; für die Bindungslängen r_1 und r_2 jeweils ein Harmonischer-Oszillator-DVR (Parameter: Gleichgewichtsabstand 1.449 a.u., Frequenz 0.019216 a.u., Masse $0.5 m_{\text{H}}$) mit 12 Gitterpunkten; für die Winkelkoordinaten (θ_1, k_1) bzw. (θ_2, k_2) jeweils ein zweidimensionales KLeg-DVR mit 7 Punkten für die θ -Gitter, und zwar unter Berücksichtigung der jeweiligen Symmetrie, d.h. die zugehörigen Rotationsquantenzahlen können die Werte $j_1 = 0, 2, \dots, 12$ bzw. $j_2 = 1, 3, \dots, 13$ annehmen; die k -Gitter erstrecken sich von -5 bis $+5$.

Die Freiheitsgrade wurden wie im *para*-H₂-*para*-H₂-Fall zu vier Moden kombiniert, für die die folgende Zahl von SPFs gewählt wurde: 10 für (R) , 8 für (r_1, r_2) , 18 für (θ_1, k_1) , 19 für (θ_2, k_2) . Im Vergleich zum *para*-H₂-*para*-H₂-Fall wurde die SPF-Anzahl für R leicht erhöht und für (r_1, r_2) verdoppelt. Dies war nötig, da aufgrund der initialen Schwingungsanregung eines der H₂-Moleküle nun die Schwingungsfreiheitsgrade stärker an der Dynamik teilnehmen und mit den anderen Freiheitsgraden koppeln.

Das initiale Wellenpaket für die MCTDH-Propagation wurde mit folgenden Parametern erstellt: Position $R_0 = 8.0$ a.u., Breite $d = 0.32$ a.u., Impuls $p_0 = -8.0$ a.u.. Die

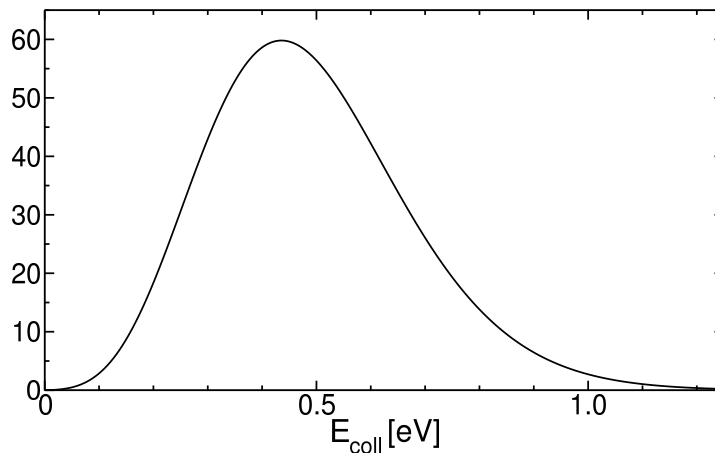


Abbildung 7.1: Energieverteilung des Anfangswellenpakets mit Impuls $|p_0| = 8.0$ a.u. und Ortsraum-Breite $d = 0.32$ a.u..

Verteilung der Kollisionsenergie für dieses Wellenpaket ist in Abb. 7.1 dargestellt und zeigt eine ausreichend hohe Intensität im Bereich von 0.1 bis 1.0 eV. Die Analyse-Wellenfunktionen waren bei $R'_0 = 9.0$ a.u. zentriert, mit Breite $d' = 0.15$ a.u. und Impuls $p'_0 = +8.0$ a.u.. Das CAP zur Absorption des auslaufenden Wellenpakets begann bei $R_c = 10.0$ a.u. und hatte somit eine Länge von 6.0 a.u..

Um konvergierte Wirkungsquerschnitte zu erhalten, mussten Propagationen mit Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen bis zu $J = 60$ durchgeführt werden. Die im *para*-H₂-*para*-H₂-Fall nur bei der BMKP-Potentialfläche verwendete Methode der J -Interpolation (s. Anhang D) kam hier durchgehend zum Einsatz, um die Anzahl der Propagationen zu reduzieren. Im hier vorliegenden Fall der *para*-H₂-*ortho*-H₂-Kollision ist die dadurch erzielte Ersparnis sogar größer, denn anders als im *para*-H₂-*para*-H₂-Fall erzwingt die Symmetrie hier keine Beschränkung auf gerade J . Es wurden daher Rechnungen für den folgenden Satz von J durchgeführt: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60.

Da wir für die *para*-H₂-*ortho*-H₂-Kollision auch Fälle mit initialer Rotationsanregung untersuchen wollten, war es außerdem notwendig, Propagationen für die verschiedenen Anfangswerte der magnetischen Quantenzahlen m_1 und m_2 durchzuführen. Der Gesamtwirkungsquerschnitt ergibt sich dann gemäß Gl. (5.3) durch Mittelung über die verschiedenen Anfangs- $m_{1,2}$. Unter Ausnutzung der räumlichen Symmetrie-Eigenschaften des Systems (der Wirkungsquerschnitt bleibt invariant unter gleichzeitigem Vorzeichenwechsel bei allen m, m') führt dies zu folgender Zahl von durchzuführenden Propagationen (pro J):

- 2 für $j_1 j_2 = 01$: $m_1 = 0, m_2 = 0, 1$
- 4 für $j_1 j_2 = 03$: $m_1 = 0, m_2 = 0, 1, 2, 3$
- 8 für $j_1 j_2 = 21$: $(m_1, m_2) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1), (2, 0), (2, 1), (-1, 1), (-2, 1)$

7.2 Vergleich zwischen den Flächen BMKP und BMKPE(2)

Die für die Untersuchungen dieses Kapitels durchzuführenden Rechnungen erwiesen sich als deutlich aufwändiger als im Fall der Kollision zweier *para*-H₂-Moleküle im Grundzustand (Kapitel 6). Dies liegt, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, insbesondere an der großen Zahl von Propagationen für verschiedene Anfangs- $k_{1,2}$, aber auch an der erhöhten Zahl von SPFs, welche jede der einzelnen Propagationen entsprechend verlangsamt. Insofern haben wir zunächst untersucht, ob es notwendig ist, die volle BMKP-Fläche zu verwenden, oder ob wir diese durch die BMKPE(2)-Fläche ersetzen können. Letztere hat ja schon für die meisten Rotationsübergänge bei der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision zu sehr ähnlichen Ergebnissen wie die BMKP-Fläche geführt (s. Abschnitt 6.2.2), und aufgrund ihrer Struktur ist sie für den MCTDH-Algorithmus hinsichtlich des Rechenaufwands deutlich besser geeignet. (Die Zerlegung gemäß Gl. (2.24) ist für BMKPE(2) wesentlich kürzer, so dass die Rechenzeit für eine Propagation um ca. den Faktor 20 unter der für BMKP liegt.)

Ausgehend vom Anfangszustand ($\nu_1 = 0, \nu_2 = 1, j_1 = 0, j_2 = 1$) haben wir Wirkungsquerschnitte für die Prozesse VEO und VTO sowohl mit der vollen BMKP-Fläche als auch mit BMKPE(2) berechnet. Die Ergebnisse für VEO sind in Abb. 7.2 zu sehen, die für VTO in Abb. 7.3. Die einzelnen Teilbilder zeigen für verschiedene Rotationsübergänge $01 \rightarrow j'_1 j'_2$ den Vergleich zwischen den Wirkungsquerschnitten für BMKP (durchgezogene Linie) und BMKPE(2) (gestrichelte Linie).¹

¹In Abb. 7.2 (Prozess VEO) ist das Teilbild für $01 \rightarrow 01$ ausgelassen, da dies den vollständig elastischen Stoß beschreibt, welcher von unserer Methodik zur Querschnittsberechnung nicht erfasst wird.

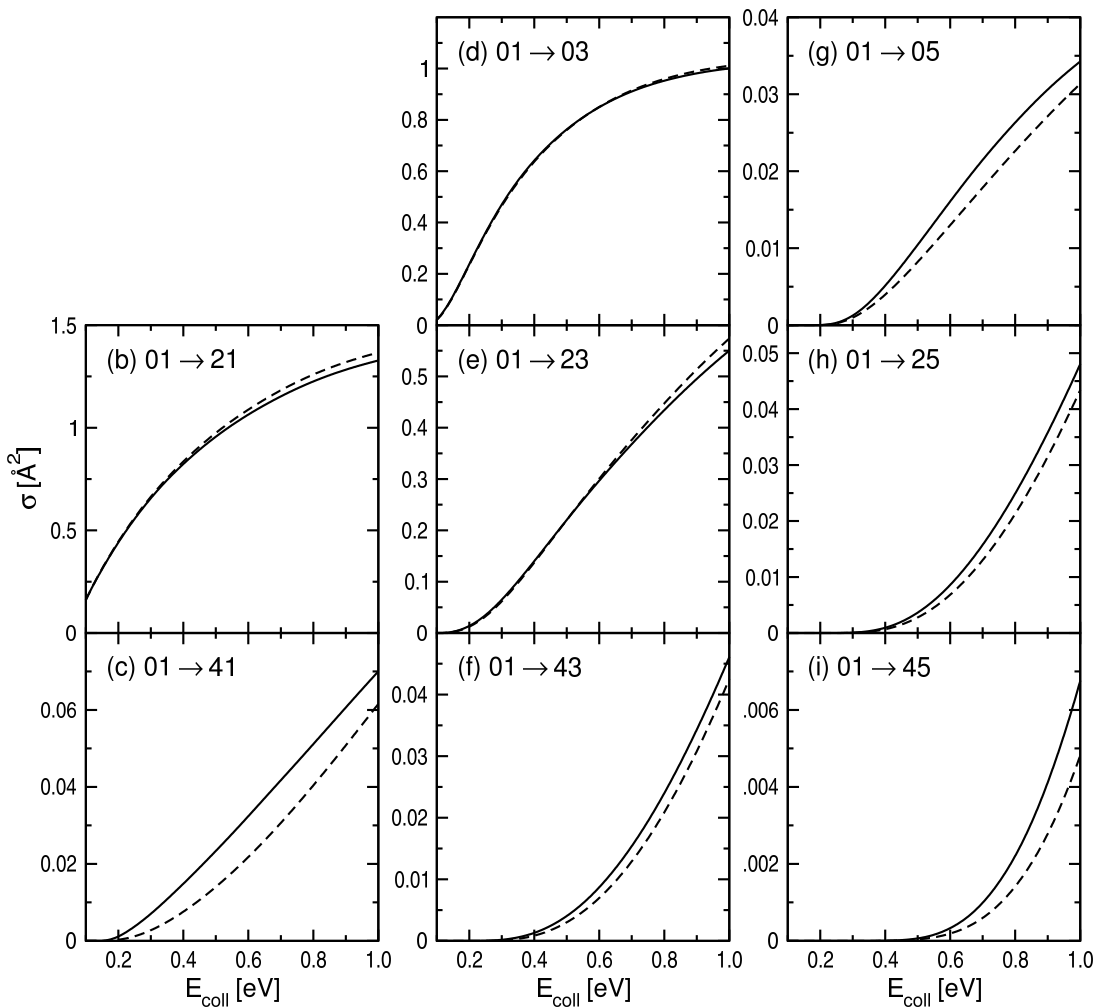


Abbildung 7.2: Vergleich der Wirkungsquerschnitte für den Kollisionsprozess VEO mit initialem Rotationszustand $j_1 j_2 = 01$, berechnet mit den Flächen BMKP (durchgezogene Linie) und BMKPE(2) (gestrichelte Linie). Die einzelnen Teilbilder zeigen die verschiedenen Rotationsübergänge $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$. (Für den elastischen Wirkungsquerschnitt $01 \rightarrow 01$ liegt kein Ergebnis vor.)

Für den vibrations-elastischen Prozess VEO ergeben sich die größten Unterschiede zwischen BMKP und BMKPE(2) bei Rotationsübergängen mit $\Delta j_{1,2} = 4$, d.h. bei $01 \rightarrow 41$, $01 \rightarrow 05$ und $01 \rightarrow 45$. Dies ist analog zum Fall der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision (s. Kap. 6.2.2), wo die größten Differenzen bei den Übergängen $00 \rightarrow 40$ und $00 \rightarrow 44$ zu finden waren (s. Abb. 6.3). Dieses Verhalten ist zu erwarten, da das BMKPE(2)-Potential um die Anisotropien höherer Ordnung bereinigt wurde, welche diese Rotationsübergänge verstärken.

Im Falle des Vibrationstransfers (VTo) sieht das Bild etwas anders aus, hier hängt der Unterschied zwischen den Wirkungsquerschnitten für BMKP und BMKPE(2) kaum von Δj_1 ab (linke Spalte in Abb. 7.3), aber stark von Δj_2 (obere Zeile in Abb. 7.3),

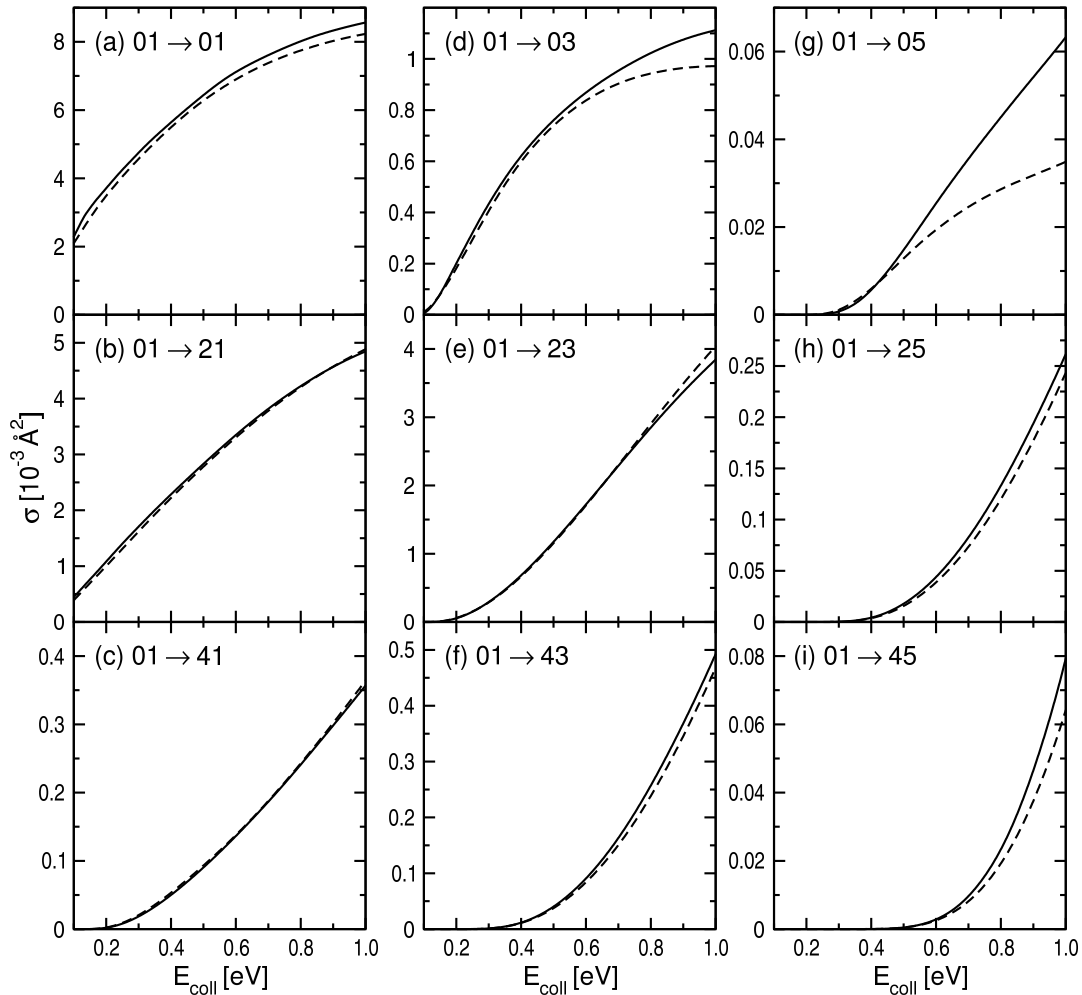


Abbildung 7.3: Vergleich der Wirkungsquerschnitte für den Kollisionsprozess VTo mit initialem Rotationszustand $j_1 j_2 = 01$, berechnet mit den Flächen BMKP (durchgezogene Linie) und BMKPE(2) (gestrichelte Linie). Die einzelnen Teilbilder zeigen die verschiedenen begleitenden Rotationsübergänge $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$.

insbesondere für den Übergang $01 \rightarrow 05$ ergibt sich mit BMKPE(2) ein deutlich reduzierter Wirkungsquerschnitt. Die Unterschiede werden jedoch weniger ausgeprägt, wenn in beiden H₂-Molekülen gleichzeitig Rotationsübergänge stattfinden (Teilbilder (efhi) in Abb. 7.3).

Auch wenn es für einzelne Rotationsübergänge bei den Prozessen VEO und VTO moderate und in einem Fall (VTO $01 \rightarrow 05$) deutliche Differenzen zwischen den Ergebnissen für BMKP und BMKPE(2) gibt, so sind doch im Ganzen gesehen die BMKPE(2)-Resultate eine gute bis brauchbare Näherung für die BMKP-Wirkungsquerschnitte. Daher wurden unsere weiteren Untersuchungen der *para*-H₂-*ortho*-H₂-Kollision sämtlich mit der BMKPE(2)-Potentialfläche durchgeführt.

7.3 Rotationsübergänge beim vibrations-elastischen Stoß

Für den vibrations-elastischen Stoß, bei dem kein Transfer von Vibrationsenergie stattfindet (d.h. $\nu'_1 = \nu_1$ und $\nu'_2 = \nu_2$), betrachten wir drei Fälle: erstens den Fall ohne Vibrationsanregungen (VEn, $\nu_1 = \nu_2 = 0$), zweitens ein vibrations-angeregtes *ortho*-H₂ (VEo, $\nu_1 = 0, \nu_2 = 1$), drittens ein vibrations-angeregtes *para*-H₂ (VEp, $\nu_1 = 1, \nu_2 = 0$). Wir haben für jeden dieser Fälle Wirkungsquerschnitte für verschiedene Rotationsübergänge berechnet, wobei drei verschiedene initiale Rotationszustände ($j_1 j_2 = 01, 03, 21$) betrachtet wurden. Für $j_1 j_2 = 01$ zeigt Abb. 7.4 die Wirkungsquerschnitte für die drei verschiedenen Vibrationsfälle VEO (durchgezogene Linie), VEp (gestrichelte Linie) und VEn (gepunktete Linie). Die einzelnen Teilbilder zeigen dabei die diversen Rotationsübergänge $01 \rightarrow j'_1 j'_2$.²

Das auffälligste Ergebnis aus Abb. 7.4 ist, dass durch die initiale Vibration eines H₂ Rotationsanregungen desselben H₂ verstärkt werden, während Rotationsanregungen des anderen H₂ etwas gedämpft werden. Als Beispiel sei der Rotationsübergang $01 \rightarrow 05$ betrachtet, bei dem das *para*-H₂ seinen Rotationszustand beibehält während das *ortho*-H₂ eine Anregung um $\Delta j_2 = 4$ erfährt: durch initiale Vibrationsanregung des *ortho*-H₂ (VEo) wird der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess gegenüber dem Fall ohne Vibrationsanregung (VEn) etwa verdoppelt. Hingegen führt eine initiale Vibrationsanregung des *para*-H₂ (VEp) zu einer Dämpfung dieses Prozesses um ca. ein Drittel. Spiegelbildlich ist die Situation für den Übergang $01 \rightarrow 41$, bei dem das *ortho*-H₂ seinen Rotationszustand beibehält während das *para*-H₂ um $\Delta j_1 = 4$ angeregt wird: hier ist der Wirkungsquerschnitt für VEp gegenüber VEn deutlich erhöht, während er für VEO etwas niedriger ausfällt.

Diese Spiegelbildlichkeit zieht sich auch für andere Rotationsübergänge durch Abb. 7.4, denn es besteht jeweils eine große Ähnlichkeit zwischen den Teilbildern g/c, d/b sowie h/f – es sind dabei nur jeweils die Kurven für VEp und VEO zu vertauschen. Die

²Wie schon in Abb. 7.2 ist dabei das Teilbild für $01 \rightarrow 01$ ausgelassen, da dies den vollständig elastischen Stoß beschreibt, für welchen unsere Methodik kein Ergebnis liefert.

Ähnlichkeit bezieht sich dabei auf das Verhältnis der Querschnitte für VEp bzw. VEO zu VEn, aber nicht auf die absoluten Werte, denn die Skalen der einzelnen Teilbilder unterscheiden sich zum Teil deutlich (bspw. um ca. den Faktor 5 zwischen den Teilbildern g/c). Die korrespondierenden Teilbilder hängen dabei jeweils darüber zusammen, dass zwischen ihnen die Änderungen der molekularen Rotationsquantenzahlen Δj_1 und Δj_2 vertauscht sind: bspw. für Teilbild g ist $\Delta j_1 = 0$ und $\Delta j_2 = 4$, während für Teilbild c $\Delta j_1 = 4$ und $\Delta j_2 = 0$ gilt.

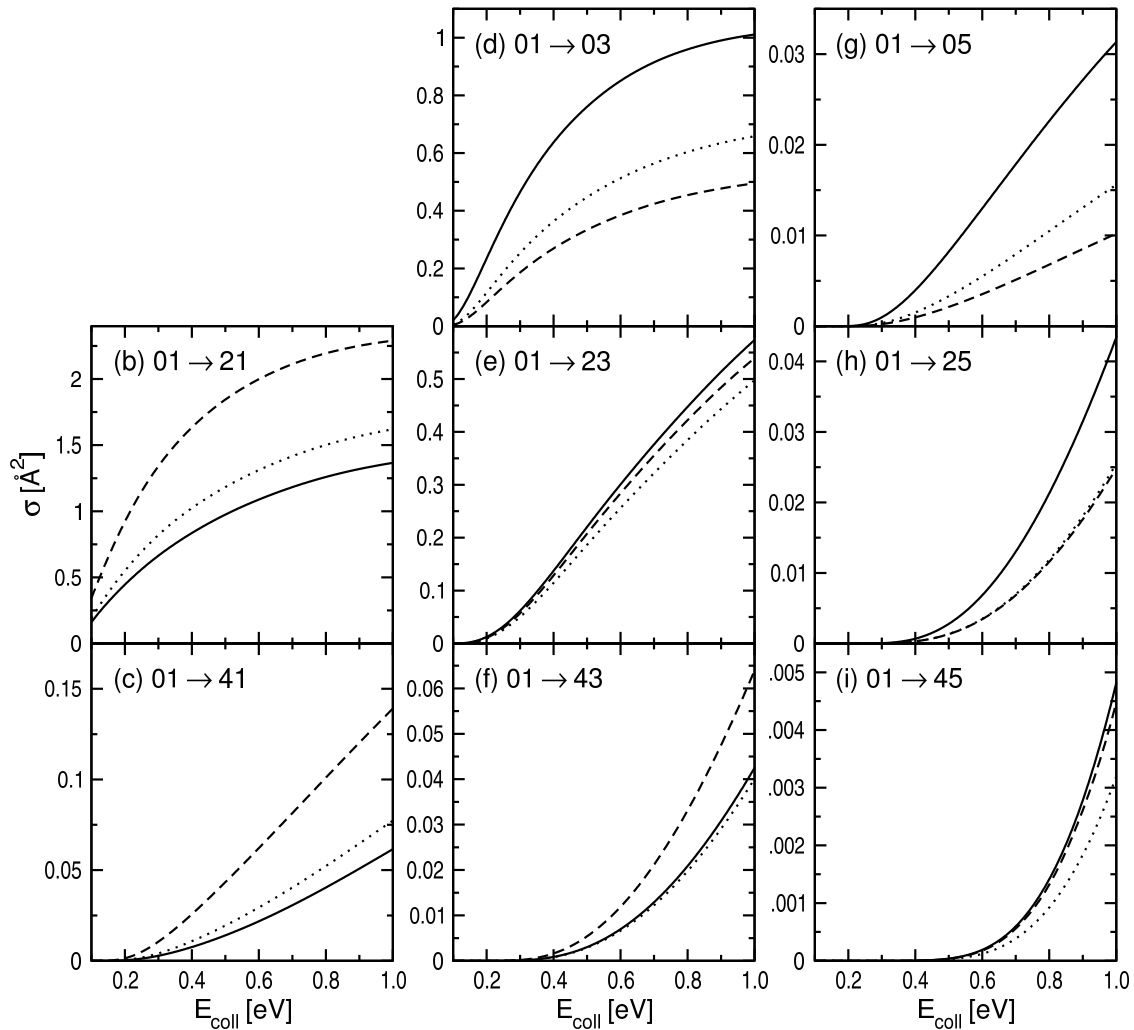


Abbildung 7.4: Vergleich der Wirkungsquerschnitte für die vibrations-elastischen Prozesse VEO (*ortho*-H₂ vibrations-angeregt, durchgezogene Linie), VEp (*para*-H₂ vibrations-angeregt, gestrichelte Linie) und VEn (keine Vibrationsanregung, gepunktete Linie), ausgehend vom Anfangszustand $j_1 = 0$, $j_2 = 1$. Die einzelnen Teilbilder zeigen die verschiedenen Rotationsübergänge $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$. (Für den elastischen Wirkungsquerschnitt $01 \rightarrow 01$ liegt kein Ergebnis vor.)

Des weiteren ist durchgängig der Effekt der Verstärkung des Wirkungsquerschnitts von Rotationsübergängen des schwingenden H₂ stärker als der Effekt der Dämpfung von Rotationsübergängen des nicht-schwingenden H₂, so dass sich für Übergänge wie 01 → 23 und 01 → 45, wo beide H₂-Moleküle Rotationsanregungen erfahren, sich die beiden gegenläufigen Effekte nur partiell aufheben und sich insgesamt eine leichte Erhöhung der Querschnitte für VE_p/VE_o gegenüber VEn ergibt.

Auch für andere initiale Rotationszustände als $j_1 j_2 = 01$ finden sich die erwähnten Effekte der Verstärkung bzw. Dämpfung von Rotationsübergängen durch initiale Vibration. Die Wirkungsquerschnitte für den Anfangszustand $j_1 j_2 = 03$ sind in Abb. 7.5 gezeigt, die für $j_1 j_2 = 21$ in Abb. 7.6. Beispielhaft seien die Übergänge 03 → 23 (Teilbild 7.5e) und 21 → 41 (Teilbild 7.6c) betrachtet, bei denen das *para*-H₂ um $\Delta j_1 = 2$ ange-

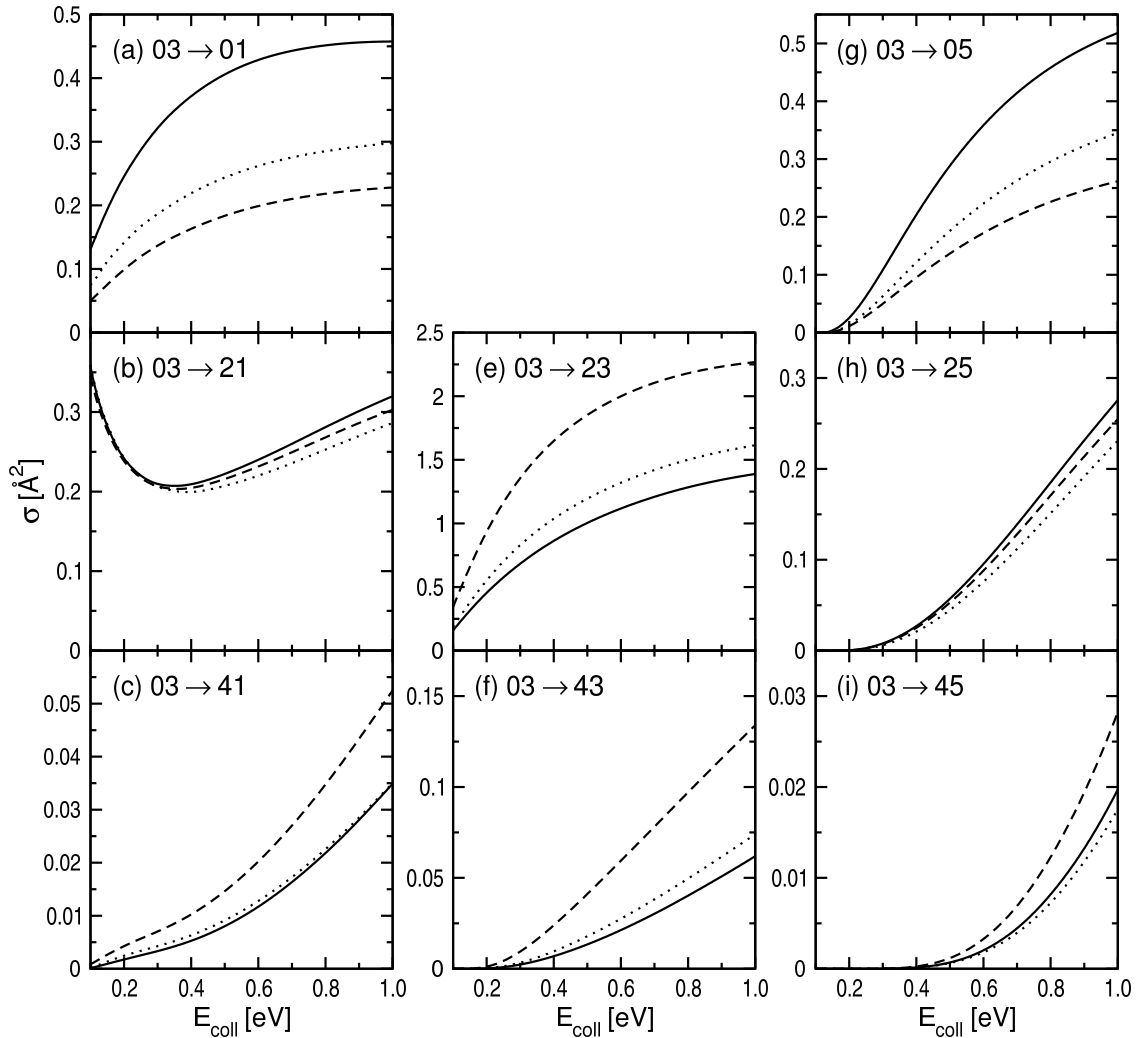


Abbildung 7.5: Wie Bild 7.4, jedoch für den Anfangszustand $j_1 = 0$, $j_2 = 3$. (Für den elastischen Wirkungsquerschnitt 03 → 03 liegt kein Ergebnis vor.)

regt wird während das *ortho*-H₂ seinen Rotationszustand beibehält. Diese Übergänge werden durch die Vibration des *para*-H₂ (Kurve VEp, gestrichelt) gegenüber dem vibrationslosen Fall (Kurve VEn, gepunktet) deutlich verstärkt, während sie durch Vibration des *ortho*-H₂ (Kurve VEO, durchgezogen) leicht gedämpft werden.

Auch die in Abb. 7.4 gefundene Spiegelbildlichkeit bei gleichzeitigem Vertauschen von $\Delta j_1/\Delta j_2$ und VEp/VEo zeigt sich in den Abbildungen 7.5 und 7.6, denn es besteht wiederum große Ähnlichkeit zwischen den relativen Kurvenverläufen in den Teilbildern 7.5g/e bzw. 7.6e/c, welche die Rotationsquantenzahl-Änderungen $\Delta j_1/\Delta j_2 = 0/2$ bzw. $2/0$ zeigen. Durch Miteinbeziehen des initialen Rotationszustandes zeigt sich diese Spiegelbildlichkeit sogar noch deutlicher: man kann zu einem Teilbild in Abb. 7.5 ein korrespondierendes Teilbild mit sehr ähnlichen relativen Kurvenverläufen in Abb. 7.6

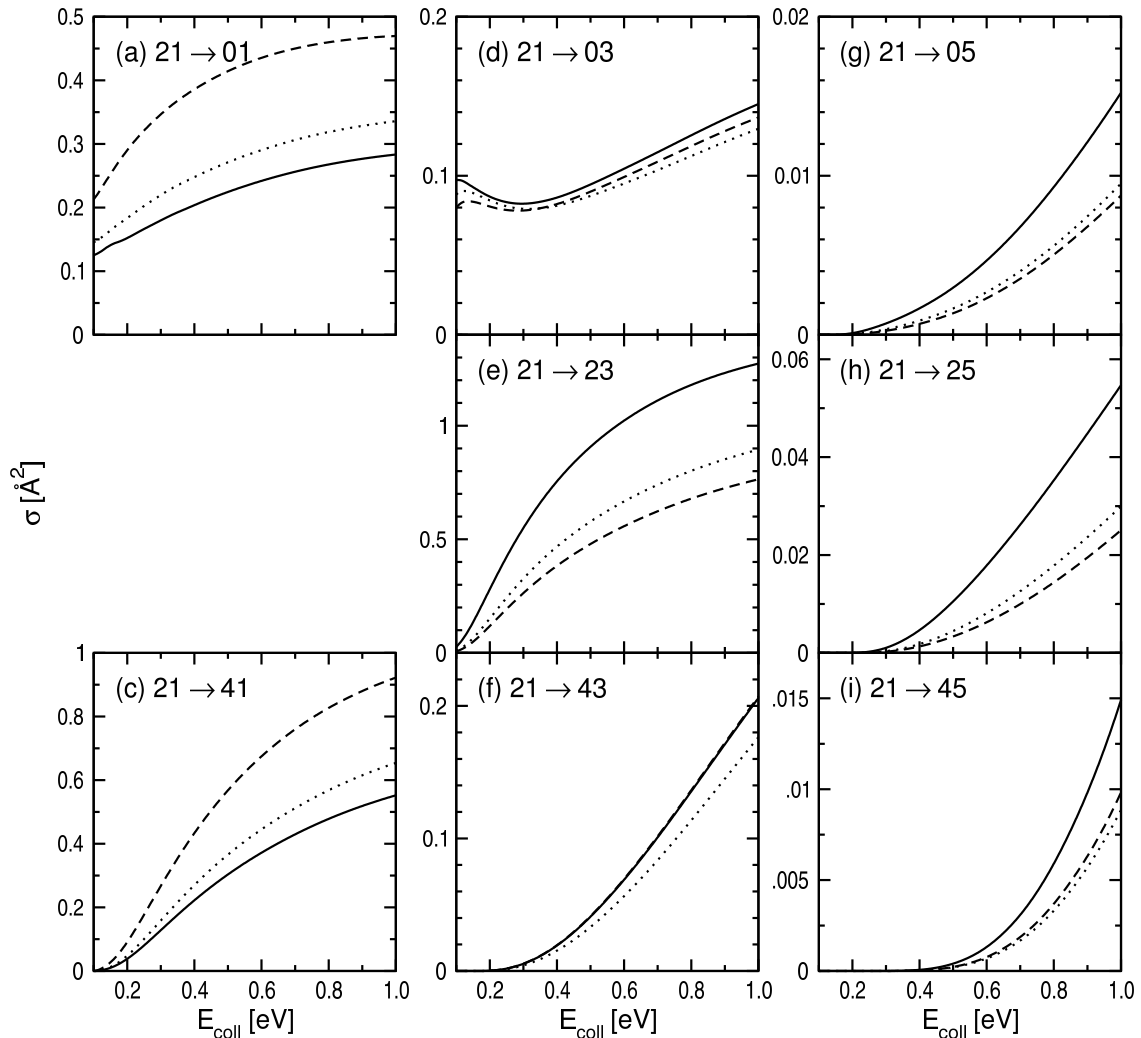


Abbildung 7.6: Wie Bild 7.4, jedoch für den Anfangszustand $j_1 = 2$, $j_2 = 1$. (Für den elastischen Wirkungsquerschnitt $21 \rightarrow 21$ liegt kein Ergebnis vor.)

finden, indem man den Ort des Teilbildes an der durch die Teilbilder a–e–i gebildeten Diagonalen spiegelt und die Kurven für VE_p und VE_o vertauscht. Beispiele für diese Korrespondenz sind 7.5a–7.6a, 7.5b–7.6d, 7.5c–7.6g, 7.5f–7.6h, usw.

Die Größe des Verstärkungs- bzw. Dämpfungseffekts ist von der Kollisionsenergie abhängig, allerdings jenseits des niederenergetischen Bereichs nur in geringem Maße. Dies ist exemplarisch für die drei Rotationsübergänge 01 → 41, 03 → 41 und 21 → 41 in Abb. 7.7 gezeigt. (Für die anderen Rotationsübergänge ergeben sich ähnliche Bilder.) Der Verstärkungs- bzw. Dämpfungsfaktor $\sigma^{\text{VEo/VEp}}/\sigma^{\text{VEn}}$ ist nahe der Anregungsschwelle des jeweiligen Rotationsüberganges stark schwankend bzw. divergent, was darauf zurückzuführen ist, dass die Anregungsschwellen für VE_o, VE_p und VEn sich leicht unterscheiden, da die entsprechenden Rotationsenergieniveaus leicht vom Vibrationszustand abhängen (vgl. Tabelle bei Abb. 3.2). Jenseits der Schwellenregion hängt der Verstärkungs- bzw. Dämpfungsfaktor nur noch schwach von der Kollisionsenergie E_{coll} ab und tendiert mit wachsendem E_{coll} gegen einen konstanten Wert. Daher können wir uns einen Überblick über die Größe des Verstärkungs- bzw. Dämpfungseffekts in Abhängigkeit vom Rotationsübergang verschaffen, indem wir die Querschnittsverhältnisse $\sigma^{\text{VEo/VEp}}/\sigma^{\text{VEn}}$ bei $E_{\text{coll}} = 1.0 \text{ eV}$ auswerten. Diese sind in Tab. 7.1 angegeben.

Die so bestimmte Größe der Verstärkung bzw. Dämpfung der Wirkungsquerschnitte für Rotationsübergänge durch Vibration des *ortho*-H₂ ist dabei in der linken Hälfte von Tab. 7.1 tabelliert. Außerdem sind die Absolutwerte der Änderung der Rotationsquantenzahlen des *ortho*-H₂, $|\Delta j_2|$, und des *para*-H₂, $|\Delta j_1|$, aufgeführt. Die Tabelle ist dabei zunächst nach absteigendem $|\Delta j_2|$ und anschließend (d.h. für Übergänge mit gleichem $|\Delta j_2|$) nach ansteigendem $|\Delta j_1|$ sortiert worden. Dadurch zeigt sich ein sehr systematischer Zusammenhang zwischen der Größe des Verstärkungs- bzw. Dämpf-

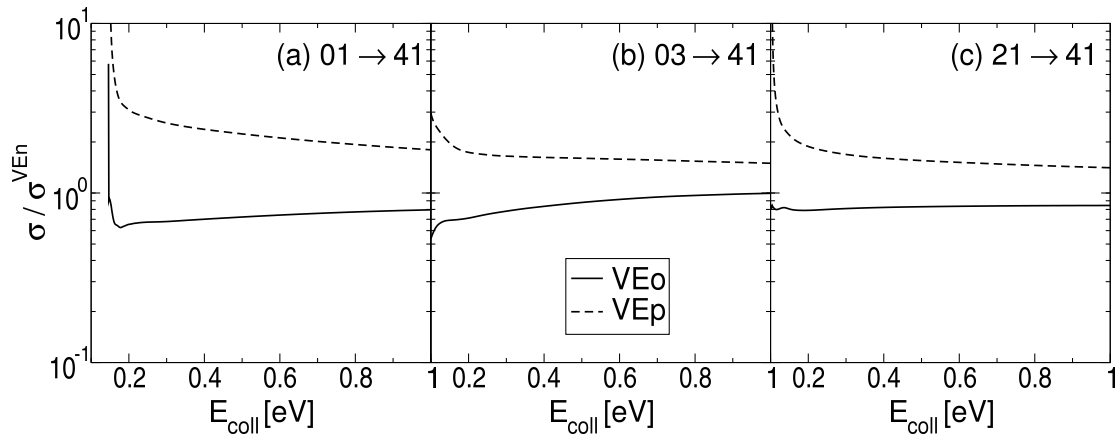


Abbildung 7.7: Verhältnis der Wirkungsquerschnitte σ^{VEo} bzw. σ^{VEp} für die Prozesse VE_o bzw. VE_p (vibrations-angeregtes *ortho*-H₂ bzw. *para*-H₂) zum Wirkungsquerschnitt σ^{VEn} für den Prozess VEn (keine Vibrationsanregungen), in Abhängigkeit von der Kollisionsenergie E_{coll} . Gezeigt sind drei verschiedene Rotationsübergänge.

fungseffekts und den Änderungen der molekularen Rotationsquantenzahlen, denn der Wert von $\sigma^{\text{VEo}}/\sigma^{\text{VEn}}$ ist in der gewählten Sortierung fast durchgehend fallend (nur der Übergang $01 \rightarrow 45$ reißt etwas aus). Dies bedeutet, dass der Verstärkungsfaktor durch Vibration des *ortho*-H₂ in erster Linie von der Änderung der Rotationsquantenzahl des *ortho*-H₂ abhängt – je stärker diese Änderung, desto stärker der Effekt. In zweiter Linie hängt der Verstärkungsfaktor von der Änderung der Rotationsquantenzahl des nicht-schwingenden H₂, also hier des *para*-H₂, ab – je stärker diese Änderung, desto schwächer der Effekt, bzw. der „Verstärkungs“-Faktor fällt sogar unter eins, so dass es zu einer Dämpfung des entsprechenden Rotationsübergangs kommt.

$j_1j_2 \rightarrow j'_1j'_2$	$\sigma^{\text{VEo}}/\sigma^{\text{VEn}}$	$ \Delta j_2 $	$ \Delta j_1 $	$j_1j_2 \rightarrow j'_1j'_2$	$\sigma^{\text{VEp}}/\sigma^{\text{VEn}}$	$ \Delta j_1 $	$ \Delta j_2 $
01 → 05	2.01	4	0	03 → 43	1.81	4	0
21 → 25	1.83	4	0	01 → 41	1.80	4	0
01 → 25	1.70	4	2	03 → 45	1.61	4	2
21 → 45	1.68	4	2	01 → 43	1.59	4	2
21 → 05	1.60	4	2	03 → 41	1.50	4	2
01 → 45	1.51	4	4	01 → 45	1.40	4	4
01 → 03 ^a	1.54	2	0	03 → 23	1.41	2	0
03 → 01 ^a	1.54	2	0	21 → 41	1.41	2	0
03 → 05	1.50	2	0	01 → 21 ^b	1.41	2	0
21 → 23	1.42	2	0	21 → 01 ^b	1.40	2	0
03 → 25	1.19	2	2	21 → 43	1.17	2	2
21 → 43	1.17	2	2	03 → 25	1.10	2	2
01 → 23	1.15	2	2	01 → 23	1.08	2	2
03 → 21 ^c	1.12	2	2	03 → 21 ^c	1.06	2	2
21 → 03 ^c	1.12	2	2	21 → 03 ^c	1.05	2	2
03 → 45	1.12	2	4	21 → 45	1.11	2	4
01 → 43	1.06	2	4	01 → 25	0.97	2	4
03 → 41	1.00	2	4	21 → 05	0.92	2	4
03 → 23	0.86	0	2	21 → 23	0.85	0	2
01 → 21 ^b	0.84	0	2	03 → 01 ^a	0.77	0	2
21 → 01 ^b	0.84	0	2	03 → 05	0.76	0	2
21 → 41	0.84	0	2	01 → 03 ^a	0.75	0	2
03 → 43	0.84	0	4	21 → 25	0.84	0	4
01 → 41	0.80	0	4	01 → 05	0.65	0	4

Tabelle 7.1: Verhältnisse der vibrations-elastischen Wirkungsquerschnitte für verschiedene Rotationsübergänge bei $E_{\text{coll}} = 1.0$ eV und Zusammenhang mit der Änderung der molekularen Rotationsquantenzahlen $\Delta j_{1,2}$. *Links*: Verstärkungs- bzw. Dämpfungsfaktor für die angegebenen Rotationsübergänge durch Vibration des *ortho*-H₂ ($\sigma^{\text{VEo}}/\sigma^{\text{VEn}}$), sortiert zunächst nach absteigender Absolutänderung der Rotationsquantenzahl des *ortho*-H₂, $|\Delta j_2|$, dann nach ansteigender Absolutänderung der Rotationsquantenzahl des *para*-H₂, $|\Delta j_1|$. *Rechts*: Dito für den Fall des vibrierenden *para*-H₂ ($\sigma^{\text{VEp}}/\sigma^{\text{VEn}}$), Sortierung analog, jedoch zunächst absteigend nach $|\Delta j_1|$, dann ansteigend nach $|\Delta j_2|$. Mit *a, b, c* sind Übergänge gekennzeichnet, für die Daten in beide Übergangsrichtungen vorliegen: (*a*) $01 \leftrightarrow 03$, (*b*) $01 \leftrightarrow 21$ und (*c*) $03 \leftrightarrow 21$.

Analog zeigt die rechte Hälfte von Tab. 7.1 den Verstärkungseffekt durch ein vibrierendes *para*-H₂. Entsprechend wurde die Tabelle zunächst absteigend nach der Änderung der Rotationsquantenzahl des *para*-H₂, dann ansteigend nach der entsprechenden Änderung für das *ortho*-H₂ sortiert. Erneut zeigt sich ein recht systematischer Zusammenhang zu $|\Delta j_{1/2}|$, denn in der gewählten Sortierung ist $\sigma^{\text{VEp}}/\sigma^{\text{VEo}}$ weitgehend kontinuierlich fallend (diesmal jedoch mit drei Ausreißern: $01 \rightarrow 45$, $21 \rightarrow 45$, $21 \rightarrow 25$). Wiederum finden wir, dass die Verstärkung der Wirkungsquerschnitte umso größer ist, je stärker sich die Rotationsquantenzahl des schwingenden H₂ (hier also des *para*-H₂, j_1) ändert, und umso schwächer bzw. es kommt sogar zur Dämpfung, je stärker sich die Rotationsquantenzahl des nicht-schwingenden (hier also des *ortho*-H₂, j_2) ändert.

Des weiteren kann man Tab. 7.1 entnehmen, dass der Verstärkungsfaktor für einen bestimmten Rotationsübergang $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$ nahezu identisch ist mit dem für den umgekehrten Rotationsübergang $j'_1 j'_2 \rightarrow j_1 j_2$. Die entsprechenden Daten liegen uns für die drei Übergänge $01 \leftrightarrow 03$, $01 \leftrightarrow 21$ und $03 \leftrightarrow 21$ vor (in der Tabelle mit *a*, *b* bzw. *c* gekennzeichnet). Für den Prozess VEO sind dabei die Verstärkungsfaktoren für die genannten Übergänge in Hin- und Rückrichtung gleich, für VEp zeigen sich minimale Unterschiede (am stärksten mit 0.75 zu 0.77 für $01 \leftrightarrow 03$), wobei diese Differenzen auch auf numerische Unsicherheiten zurückzuführen sein können. Die Unabhängigkeit des Verstärkungsfaktors von der Übergangsrichtung zeigt somit das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.

Abschließend zeigen wir eine Gesamtübersicht aller untersuchten Rotationsübergänge für den Prozess VEN in Abb. 7.8. Für den Anfangszustand $j_1 j_2 = 01$ zeigen alle Übergänge einen mit der Kollisionsenergie E_{coll} monoton ansteigenden Wirkungsquerschnitt. Die Reihenfolge der Übergänge folgt im Wesentlichen der Absolutänderung der Rotationsquantenzahlen: am stärksten sind die Übergänge $01 \rightarrow 21$ und $01 \rightarrow 03$, bei denen sich ein j um 2 ändert und das andere gleich bleibt. (Hierfür schreiben wir im folgenden kurz $|\Delta j_{1/2}| = 2/0$ bzw. $0/2$.) Anschließend folgt der Übergang $01 \rightarrow 23$ mit $|\Delta j_{1/2}| = 2/2$. Es schließen sich die Übergänge mit $|\Delta j_{1/2}| = 4/0$ bzw. $0/4$ an, dann solche mit $|\Delta j_{1/2}| = 4/2$ bzw. $2/4$, und den schwächsten Übergang bildet $01 \rightarrow 45$ mit den größten Änderungen von $j_{1,2}$. Es ist anzumerken, dass diese Reihenfolge sich für $j_1 j_2 = 01$ auch aus dem Betrachten der Energielücke, also der energetischen Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand ergibt: 44 meV für $01 \rightarrow 21$, 73 meV für $01 \rightarrow 03$, 117 meV für $01 \rightarrow 23$, 145 meV für $01 \rightarrow 41$ usw. Dies ist jedoch dem Umstand geschuldet, dass es sich bei $j_1 j_2 = 01$ um den Rotationsgrundzustand des *para*-H₂-*ortho*-H₂-Systems handelt, und erweist sich für andere Anfangszustände als nicht mehr zutreffend.

Für $j_1 j_2 = 03$ finden wir wiederum, dass die stärksten Übergänge diejenigen sind, bei denen sich die Rotationsquantenzahlen am wenigsten ändern: $03 \rightarrow 23$, $03 \rightarrow 05$ und $03 \rightarrow 01$ jeweils mit $|\Delta j_{1/2}| = 2/0$ bzw. $0/2$. Der Übergang $03 \rightarrow 21$ mit $|\Delta j_{1/2}| = 2/2$ reiht sich für hohe Kollisionsenergien in die genannte Systematik ein, fällt jedoch für niedrige Kollisionsenergien aus dem Rahmen, da er von dem monotonen Anstieg des Wirkungsquerschnitts σ mit E_{coll} abweicht, indem σ ein Minimum bei $E_{\text{coll}} = 0.39$ eV aufweist und für niedrige Kollisionsenergien wieder ansteigt. Dies kann man darauf

zurückführen, dass dieser Übergang quasi-resonant ist (Energilücke 29 meV), was eine Verstärkung des Wirkungsquerschnitts bei niedrigen Kollisionsenergien zur Folge hat. Die weitere Reihenfolge der Rotationsübergänge folgt wieder der Änderung der Rotationsquantenzahlen: zunächst $03 \rightarrow 25$ mit $|\Delta j_{1/2}| = 2/2$, dann der Reihe nach die Übergänge mit $|\Delta j_{1/2}| = 4/0, 4/2$ und $4/4$.

Auch für $j_1 j_2 = 21$ gilt die angesprochene Systematik, die Übergänge sortieren sich der

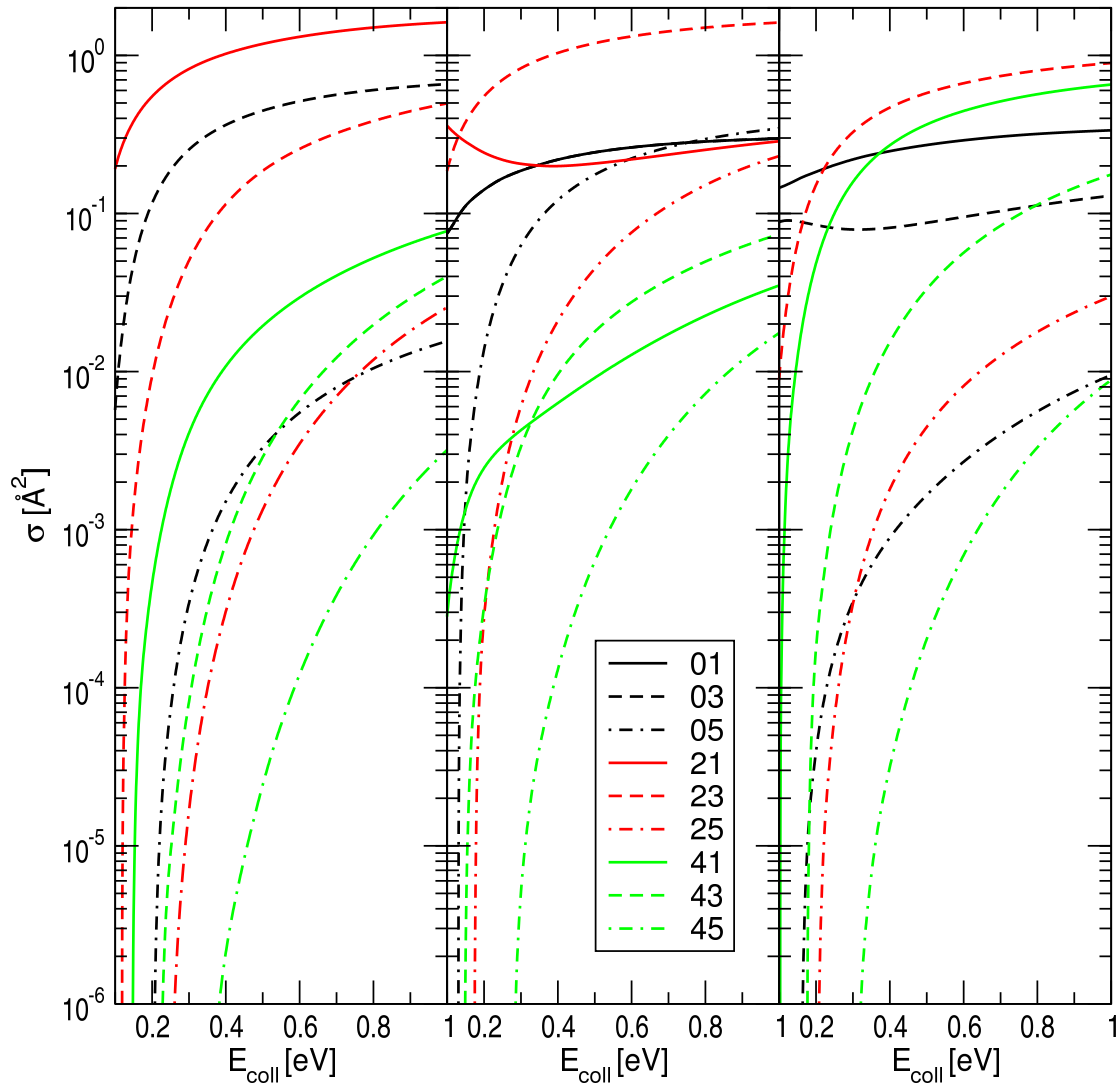


Abbildung 7.8: Vergleich der Wirkungsquerschnitte für den Prozess VEn (Rotationsübergänge beim vibrations-elastischen Stoß ohne initiale Schwingungsanregung), ausgehend von (links) $j_1 j_2 = 01$, (Mitte) $j_1 j_2 = 03$, (rechts) $j_1 j_2 = 21$. Die verschiedenen Kurven gehören zu verschiedenen Rotations-Endzuständen $j'_1 j'_2$ wie in der Legende angegeben.

Stärke nach gemäß $|\Delta j_{1/2}| = 0/2, 2/0, 2/2, 0/4, 2/4$ und $4/4$. Dabei fällt der Übergang $21 \rightarrow 03$ ebenso wie sein Umkehrprozess $03 \rightarrow 21$ aus dem Rahmen, da er von dem monotonen Anstieg von σ mit wachsendem E_{coll} abweicht, das Minimum befindet sich bei $E_{\text{coll}} = 0.31$ eV. Auch hier dürfte die Ursache für dieses Verhalten in der niedrigen Energielücke des Übergangs zu finden sein. Dieser Querschnittsverlauf der Übergänge $03 \leftrightarrow 21$ findet sich auch bei den Prozessen V_{Eo} und V_{Ep}, s. Abb. 7.5b und 7.6d.

Am Anfangszustand $j_1 j_2 = 21$ zeigt sich auch deutlich, dass die Energielücke nicht wesentlich über die Reihenfolge der Übergänge entscheidet. Der Übergang mit der niedrigsten Energielücke, $21 \rightarrow 03$ mit $\Delta E = 29$ meV, ist über weite Energiebereiche fast eine Größenordnung schwächer als $21 \rightarrow 23$ mit $\Delta E = 73$ meV. Selbst $21 \rightarrow 01$ mit $\Delta E = 44$ meV fällt (außer bei sehr niedrigen Kollisionsenergien) deutlich hinter diesen zurück. Insofern zeigt sich, dass nicht die Änderung der internen Energie der Moleküle für die Stärke des Übergangs entscheidend ist, sondern wie gezeigt die Änderungen der Rotationsquantenzahlen: Übergänge mit kleinen Änderungen von $j_{1,2}$ werden deutlich bevorzugt.

7.4 Rotationsübergänge bei Vibrationstransfer

Nun wenden wir uns den Vibrationstransfer-Prozessen V_{To} und V_{Tp} zu. Hierbei geht die Schwingungsanregung vom *ortho*-H₂ zum *para*-H₂ über (Prozess V_{To}) bzw. umgekehrt (Prozess V_{Tp}). Gleichzeitig können Rotationsübergänge $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$ stattfinden. Die Wirkungsquerschnitte für diese Prozesse in Abhängigkeit von der Kollisionsenergie E_{coll} sind für den Anfangszustand $j_1 = 0, j_2 = 1$ in Abb. 7.9 zu sehen. Die einzelnen Teilbilder zeigen die verschiedenen den Vibrationstransfer begleitenden Rotationsübergänge. Die durchgezogene Linie zeigt dabei den Wirkungsquerschnitt für V_{To}, die gestrichelte den für V_{Tp}.

Auffällig ist, dass die Kurven für V_{To} und V_{Tp} sehr nah beieinander liegen. Dies gilt für alle hier betrachteten Rotationsübergänge gleichermaßen, ebenso für den gesamten untersuchten Kollisionsenergie-Bereich, wobei tendenziell die relativen Unterschiede bei hohen Kollisionsenergien größer sind (bspw. zu sehen an den Übergängen $01 \rightarrow 05$ und $01 \rightarrow 41$). Diese Beobachtung gilt ebenfalls für andere initiale Rotationszustände: Abb. 7.10 zeigt die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für den Anfangszustand $j_1 j_2 = 03$, Abb. 7.11 die für $j_1 j_2 = 21$. In vielen Fällen liegen die Ergebnisse für V_{To} und V_{Tp} sehr nahe beieinander, die größten Abweichungen finden sich mit ca. 20–25% bei den Übergängen $03 \rightarrow 05, 03 \rightarrow 21$ und $21 \rightarrow 03$.

Bei genauer Betrachtung der Abb. 7.9 bis 7.11 zeigt sich dennoch ein leichter systematischer Unterschied zwischen den Prozessen V_{To} und V_{Tp}. Liegt das *para*-H₂-*ortho*-H₂-System anfänglich in seinem Rotations-Grundzustand $j_1 j_2 = 01$ vor (Abb. 7.9), so erweist sich in der Gesamtheit weder V_{To} noch V_{Tp} als der stärkere Prozess. In fünf der neun untersuchten Rotationsübergänge sind die Wirkungsquerschnitte praktisch identisch, in zwei Fällen ($01 \rightarrow 21, 01 \rightarrow 41$) ist V_{Tp} etwas stärker, in zwei anderen ($01 \rightarrow 05, 01 \rightarrow 45$) V_{To}. Für den Anfangszustand $j_1 j_2 = 03$ (Abb. 7.10), bei dem das

ortho-H₂ leicht rotations-angeregt startet, ist tendenziell der Prozess VTp stärker als VT_o, denn in sechs der neun untersuchten Übergänge liegt σ^{VTp} etwas über σ^{VT_o} , nur bei einem Übergang (03 \rightarrow 25) ist es umgekehrt, bei den verbleibenden zwei sind die Querschnitte praktisch identisch. Umgekehrt für den Anfangszustand $j_1 j_2 = 21$ (Abb. 7.11), bei dem das *para*-H₂ initial leicht rotations-angeregt ist: hier scheint VT_o der gegenüber VTp leicht stärkere Prozess zu sein, denn nun liegt σ^{VT_o} bei fünf Übergängen über σ^{VTp} , bei einem (21 \rightarrow 41) ist es umgekehrt, bei den übrigen steht es unentschieden. Insgesamt deuten diese Beobachtungen darauf hin, dass der Vibrationstransfer zu

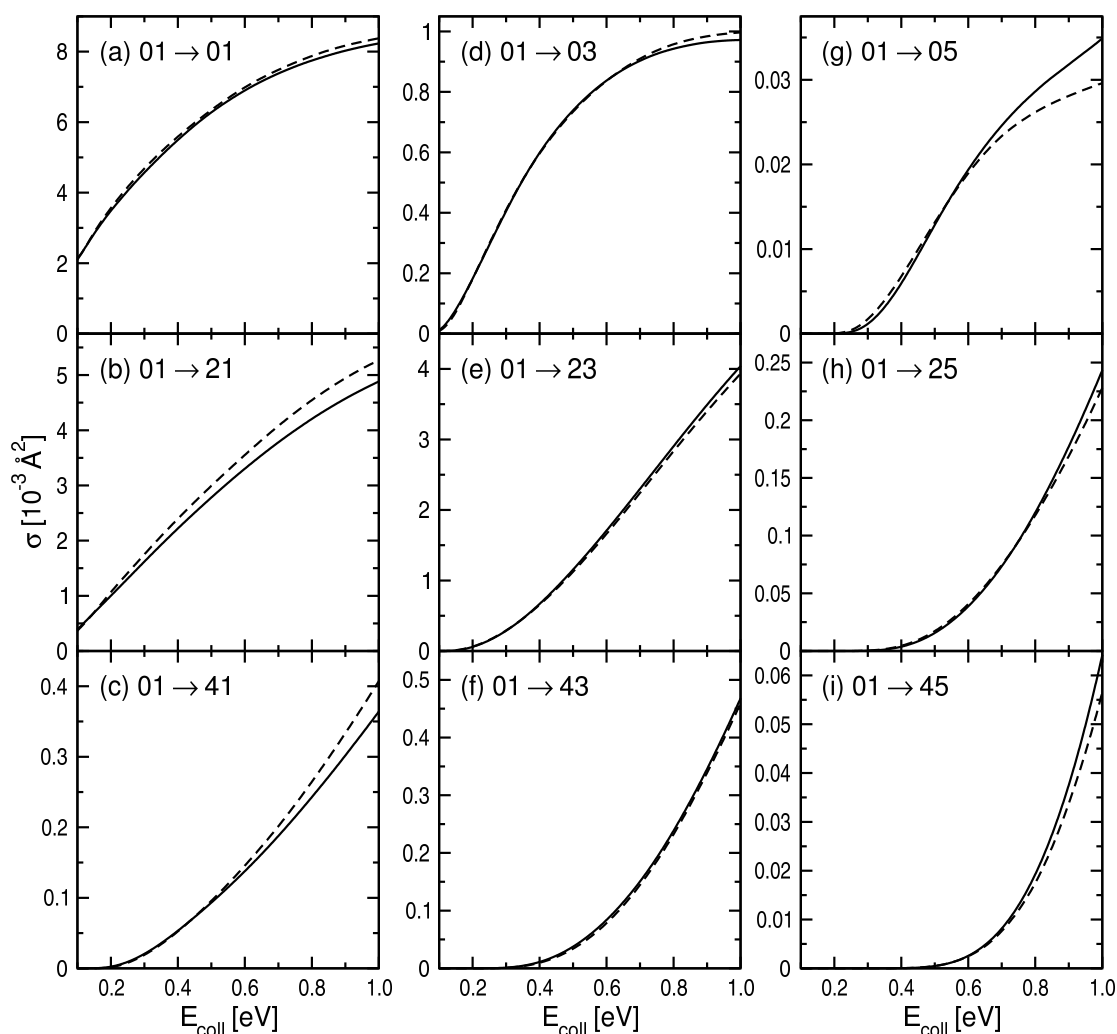


Abbildung 7.9: Vergleich der Wirkungsquerschnitte für die Prozesse VT_o (Vibrationstransfer vom *ortho*-H₂ zum *para*-H₂, durchgezogene Linie) und VT_p (Vibrationstransfer vom *para*-H₂ zum *ortho*-H₂, gestrichelte Linie), ausgehend vom Anfangszustand $j_1 = 0$, $j_2 = 1$. Die einzelnen Teilbilder zeigen die verschiedenen begleitenden Rotationsübergänge $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$.

einem initial rotations-angeregten H₂ hin tendenziell stärker ist als von diesem weg.

Wir halten fest, dass die Wirkungsquerschnitte für Vibrationstransfer-Prozesse kaum von der Richtung des Vibrationstransfers abhängen. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den vibrations-elastischen Prozessen, bei denen wir in Abschnitt 7.3 festgestellt hatten, dass der initiale Vibrationszustand großen Einfluss auf die Stärke der einzelnen Rotationsübergänge hat. Im Vibrationstransfer-Fall scheint es lediglich eine schwache Bevorzugung des Transfers der Vibration zu einem anfänglich rotations-angeregten H₂-Molekül statt von diesem weg zu geben; die Datenbasis für diese Tendenz ist jedoch zu dünn, um dies mit Gewissheit sagen zu können.

Einen Gesamtüberblick über alle untersuchten Rotationsübergänge für den Prozess VTo gibt Abb. 7.12 (die Ergebnisse für VTp unterscheiden sich wie beschrieben nur marginal davon). Als stärkste Übergänge erweisen sich reine Vibrationstransfer-

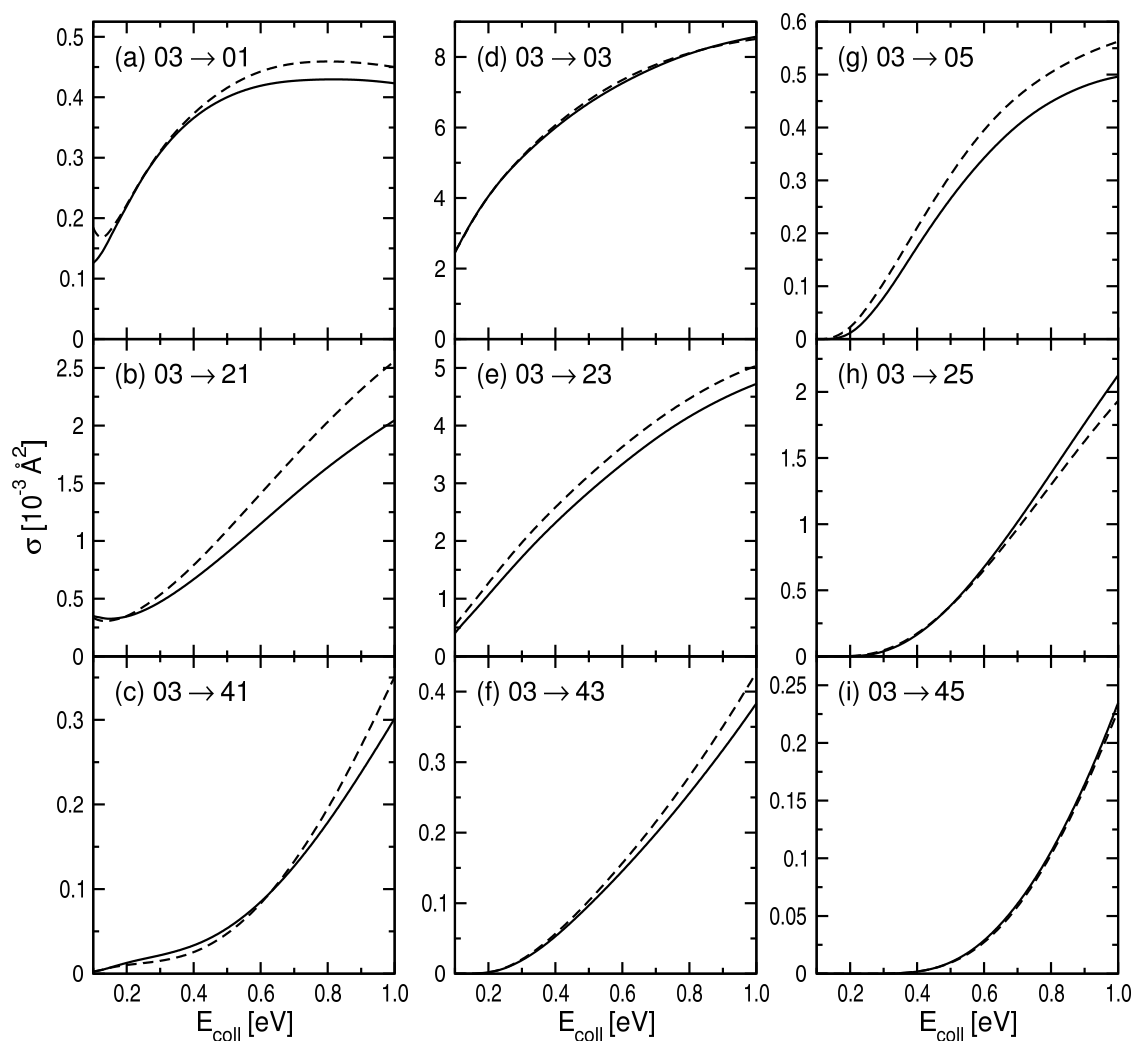


Abbildung 7.10: Wie Bild 7.9, jedoch für den Anfangszustand $j_1 = 0$, $j_2 = 3$.

Prozesse, bei denen keine Änderung der molekularen Rotationsquantenzahlen stattfinden, d.h. die rotations-elastischen Übergänge $01 \rightarrow 01$, $03 \rightarrow 03$ und $21 \rightarrow 21$. Diese dominieren im gesamten betrachteten Kollisionsenergiebereich mit deutlichem Abstand über die rotations-inelastischen Übergänge. Doch selbst diese Übergänge sind im Vergleich zu den vibrations-elastischen Prozessen (vgl. Abb. 7.8) relativ schwach, sie liegen etwa auf dem Niveau des Übergangs $\text{VEn } 03 \rightarrow 41$ und mehr als zwei Größenordnungen unter den stärksten vibrations-elastischen Übergängen. Trotz der Tatsache, dass die rotations-elastischen Vibrationstransfers quasi-resonant sind (die interne Anregungsenergie der beiden H_2 zusammen bleibt bis auf wenige meV gleich), stellen diese also einen wenig effizienten Mechanismus zum Energietransfer dar.

Die weitere Reihenfolge der Rotationsübergänge für den Prozess VTo folgt wieder grob der Systematik, die für den Prozess VEn diskutiert wurde, nämlich dass Übergänge

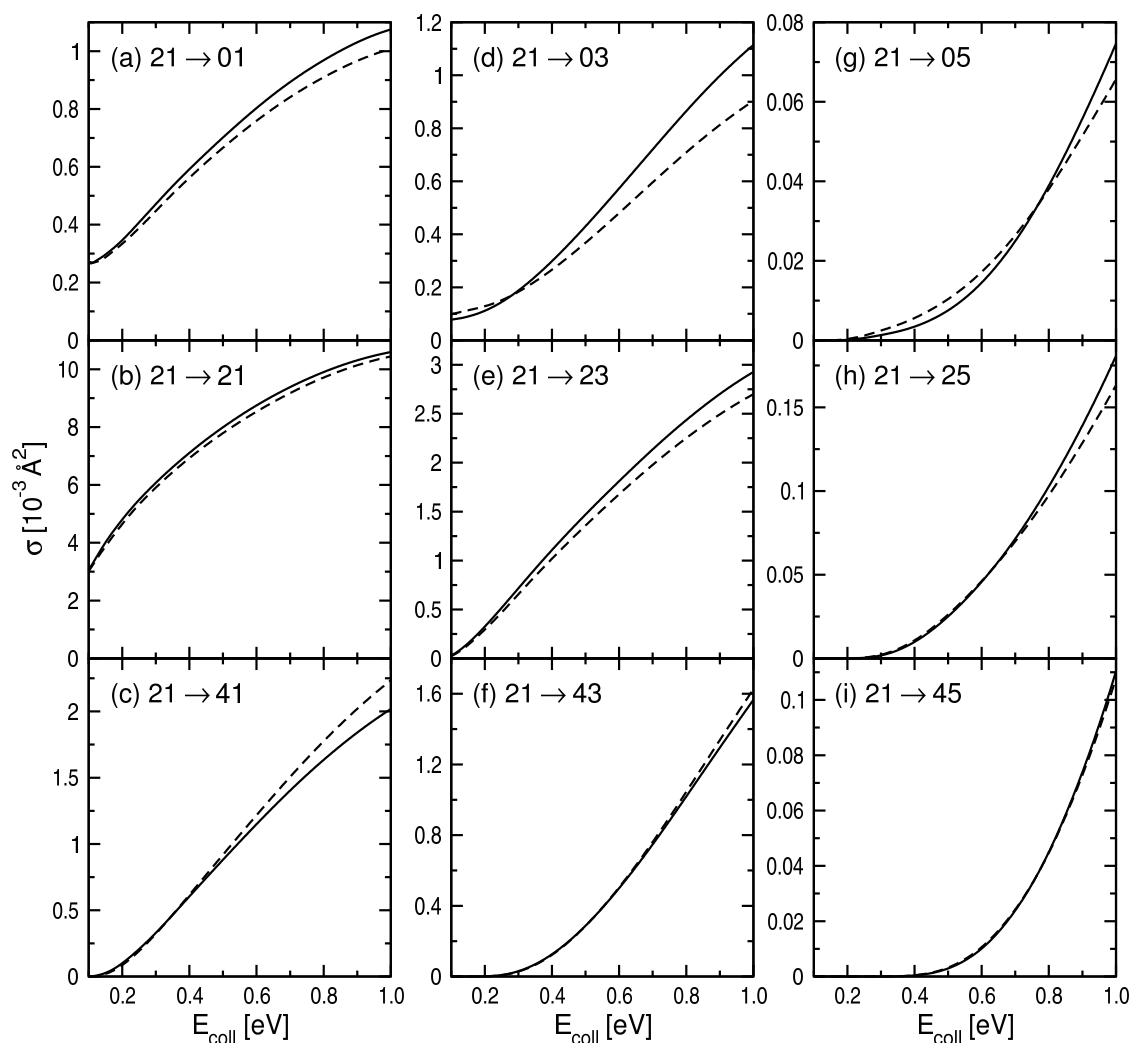


Abbildung 7.11: Wie Bild 7.9, jedoch für den Anfangszustand $j_1 = 2$, $j_2 = 1$.

mit kleinen Änderungen der Rotationsquantenzahlen $j_{1,2}$ bevorzugt werden. Nach den rotations-elastischen Übergängen sind dies zunächst jeweils Übergänge, bei denen sich ein j um 2 und das andere nicht ändert: $01 \rightarrow 21$, $03 \rightarrow 23$ und $21 \rightarrow 23$. Es folgen jeweils weitere Übergänge mit $|\Delta j_{1,2}| \leq 2$, erst abschließend solche mit $|\Delta j_{1,2}| = 4$. Ebenfalls wie beim Prozess VEn spielt die Energielücke der Übergänge eine eher untergeordnete Rolle für die Reihenfolge, z.B. ist für den Anfangszustand $j_1 j_2 = 03$ der

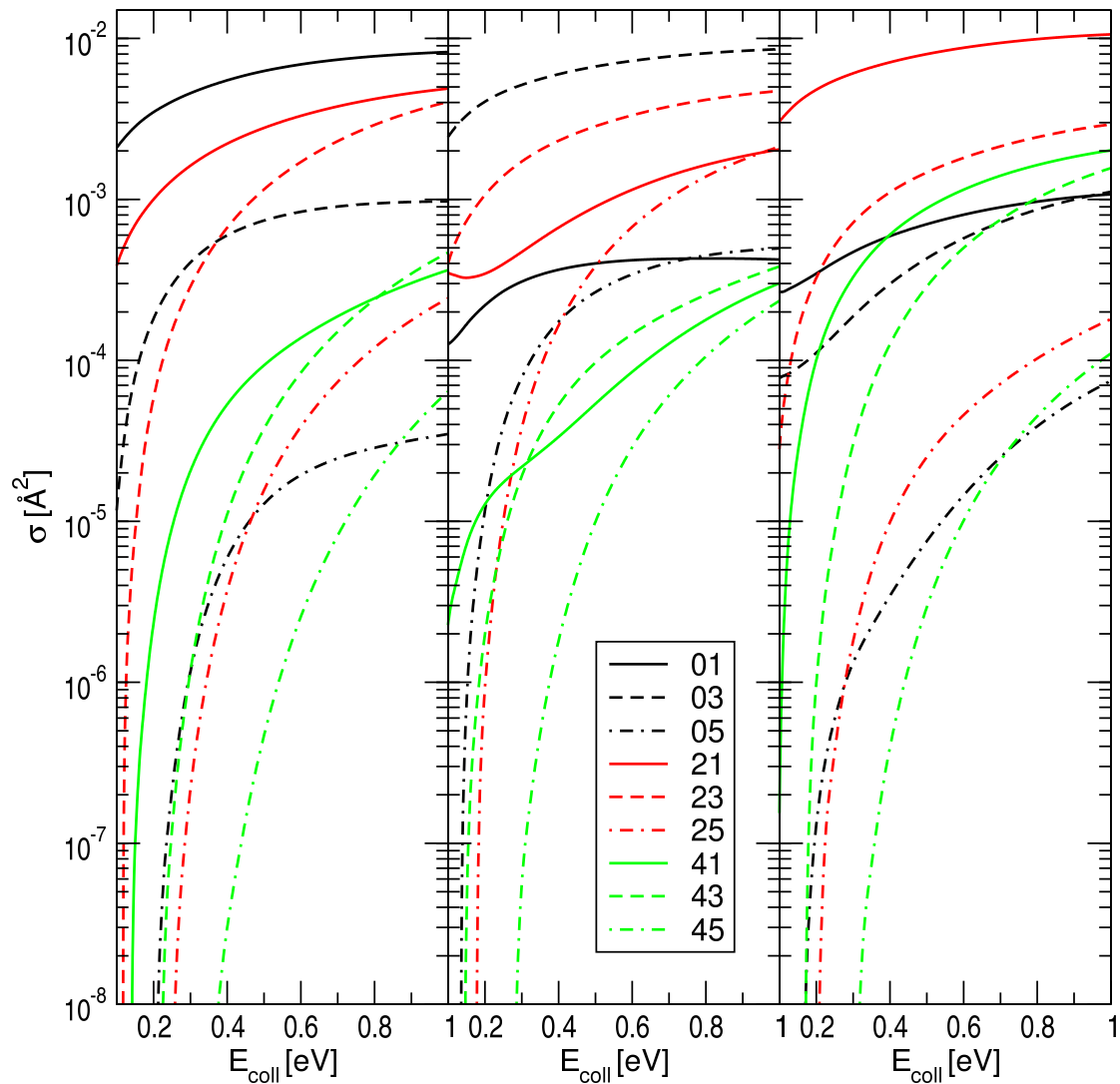


Abbildung 7.12: Vergleich der Wirkungsquerschnitte für den Prozess VTo (Rotationsübergänge bei gleichzeitigem Vibrationstransfer vom *ortho*-H₂ zum *para*-H₂), ausgehend von (links) $j_1 j_2 = 01$, (Mitte) $j_1 j_2 = 03$, (rechts) $j_1 j_2 = 21$. Die verschiedenen Kurven gehören zu verschiedenen Rotations-Endzuständen $j'_1 j'_2$ wie in der Legende angegeben.

Übergang $03 \rightarrow 25$ bei $E_{\text{coll}} = 1.0$ eV der drittstärkste Übergang, obwohl er eine Energielücke von 174 meV zu überwinden hat – insbesondere ist er deutlich stärker als der Übergang $03 \rightarrow 41$ mit der deutlich kleineren Energielücke von 69 meV. Die Stärke der Rotationsübergänge richtet sich also wie im vibrations-elastischen Fall im Wesentlichen nach der Änderung der molekularen Rotationsquantenzahlen.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Dissertation war die quantentheoretische Berechnung von integralen Wirkungsquerschnitten für Rotations- und Vibrationsübergänge bei der inelastischen Kollision von H_2 -Molekülen, wobei sowohl alle Freiheitsgrade des Systems miteinbezogen wurden wie auch die vollständige Form des Operators der kinetischen Energie verwendet wurde. Da frühere theoretische Arbeiten zu diesem Kollisionsprozess entweder dimensions-reduzierende Näherungen wie die *Rigid-Rotor*-Näherung (die Schwingungsfreiheitsgrade werden eingefroren) oder eine genäherte Form der kinetischen Energie (*Coupled-States*-Näherung) verwendet haben, stellt diese Arbeit die erstmalige Behandlung der H_2 - H_2 -Streuung auf diesem Niveau dar. Wesentliche Resultate dieser Dissertation wurden bereits publiziert [38–41]; erst die später veröffentlichte Arbeit von Quéméner und Balakrishnan [99, vom März 2009] kommt ebenfalls ohne die erwähnten Näherungen aus.

Zur Behandlung des H_2 - H_2 -Streusystems wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode der Wellenpaketpropagation mit Hilfe des *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*-Algorithmus (MCTDH) [42, 44, 46] eingesetzt, welcher ein allgemeines Verfahren zur näherungsweise Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für Systeme mit vielen Freiheitsgraden darstellt. Dabei wird zunächst für jeden betrachteten Rotations- bzw. Schwingungsübergang ein Anfangswellenpaket erstellt, das die internen Anregungszustände der beiden Moleküle vor der Kollision sowie die Relativbewegung der Moleküle zueinander beschreibt. Die zeitliche Entwicklung dieses Wellenpakets wird dann unter Benutzung des MCTDH-Verfahrens berechnet. Aus den Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen diesem zeitlichen Verlauf des Wellenpakets und diversen Referenzwellenpaketen, welche in Abhängigkeit von den Endzuständen der betrachteten Übergänge gebildet werden, kann dann die Wahrscheinlichkeit für die gewünschten inelastischen Streuprozesse berechnet werden. Diese Berechnungen sind für viele verschiedene Werte der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J durchzuführen, so dass schließlich durch Summation der Übergangswahrscheinlichkeiten über J die integralen Wirkungsquerschnitte berechnet werden können. Da bei diesem Verfahren das Anfangswellenpaket so gewählt werden kann, dass es eine breite Verteilung über die Kollisionsenergie (d.h. der kinetischen Energie der Relativbewegung) besitzt, erhält man auf diese Weise direkt die energieabhängigen Wirkungsquerschnitte in einem breiten Energiebereich.

Neben der Durchführung der beschriebenen Propagationen und deren Auswertungen waren für diese Arbeit eine Reihe von Modifikationen bzw. das Implementieren zusätzlicher Funktionalität im Heidelberger MCTDH-Programmpaket [104] notwendig. Als

erstes sei hierbei die zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten verwendete Methode von Tannor-Weeks [95] durch Fouriertransformation von Kreuzkorrelationsfunktionen (Kapitel 5.2) erwähnt, welche bislang nie im Zusammenspiel mit dem MCTDH-Verfahren verwendet worden war und hierzu neu implementiert werden musste. Darüber hinaus erwies sich die bisherige Implementation des zweidimensionalen erweiterten Legendre-DVR [97] (KLeg), welches in der Behandlung der Winkelfreiheitsgrade zum Einsatz kam, als fehleranfällig und wenig flexibel, so dass diese in wesentlichen Aspekten modifiziert werden musste. Nicht zuletzt tritt bei der Behandlung der $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Streuung auch das Problem zu Tage, dass man es mit ununterscheidbaren Teilchen zu tun hat und daher die Austauschsymmetrie der Gesamtwellenfunktion zu beachten hat, welche im Zusammenspiel mit der speziellen Darstellung der Wellenfunktion im MCTDH-Verfahren eine gesonderte Implementation erfordert (Anhang C).

Als erste Anwendung unserer Methodik wurde die Kollision zweier *para*- H_2 -Moleküle betrachtet, welche sich anfänglich im Grundzustand befinden (Kapitel 6). Hierfür wurden die Wirkungsquerschnitte für fünf verschiedene Rotationsanregungen berechnet, für Kollisionsenergien von bis zu 1.2 eV. Dieser Fall wurde bereits in der Vergangenheit mehrfach theoretisch untersucht und diente uns daher über den Vergleich mit früheren Resultaten im Wesentlichen zur Verifikation der Methodik. Als Potentialenergieflächen kamen sowohl die volldimensionale Fläche von Boothroyd et al. [21] (BMKP) sowie die *Rigid-Rotor*-Fläche von Diep und Johnson [19, 20] (DJ) zum Einsatz. Außerdem wurden zwei *Rigid-Rotor*-Varianten von BMKP und Modifikationen von BMKP mit reduzierter Anisotropie (BMKPE) untersucht.

Zunächst wurden volldimensionale Rechnungen unter Verwendung des vollständigen Operators der kinetischen Energie, also ohne CS-Näherung, durchgeführt. Die Resultate zeigten eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Quémener und Balakrishnan [99]. Es wurden auch weitere volldimensionale Rechnungen unter Verwendung der CS-Näherung durchgeführt, was einen besseren Vergleich mit den Resultaten von Lin und Guo [26] ermöglichte, da von diesen Autoren nur Ergebnisse mit CS-Näherung vorliegen. Hier zeigte sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung im niederenergetischen Bereich (bis zu ~ 0.6 eV), während für höhere Kollisionsenergien die Wirkungsquerschnitte von Lin und Guo systematisch unter den unsrigen liegen. Dies lässt sich unserer Meinung nach auf Konvergenzprobleme der Rechnungen von Lin und Guo zurückführen, da die beobachteten Unterschiede konsistent sind mit einer zu früh abgebrochenen Summation der partiellen Wirkungsquerschnitte über die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J (vgl. Gl. (5.1)).

Um unsere Methodik weiter zu verifizieren, wurden außerdem noch Rechnungen unter Verwendung der *Rigid-Rotor*-Näherung durchgeführt. Dadurch waren wir in der Lage, Vergleiche mit den Resultaten von Lee et al. [28, 29, 100] sowie von Sultanov und Guster [27] anzustellen. Auf beiden verwendeten Potentialenergieflächen (sowohl BMKP wie DJ) zeigte sich durchweg eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lee et al., während die Resultate von Sultanov/Guster zum Teil deutlich davon abwichen. Zumindest für die DJ-Potentialfläche können wir diese Abweichung dadurch erklären, dass in der Arbeit von Sultanov/Guster ein schlecht gewählter Koordinatenbereich für

den Molekülabstand R verwendet wurde.

Durch die zusätzlichen Rechnungen unter Verwendung der CS- bzw. der RR-Näherung waren wir auch in der Lage, die Qualität dieser Näherungen zu überprüfen. Für die RR-Näherung konnten wir feststellen, dass diese im betrachteten Kollisionsenergiebereich (bis zu 1.2 eV) recht gut funktioniert, denn sie liefert für alle untersuchten Rotationsübergänge ähnliche Wirkungsquerschnitte wie die volldimensionalen Rechnungen. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da die Schwingungsfreiheitsgrade aufgrund ihrer hohen Anregungsenergie (516 meV) im untersuchten Energiebereich praktisch nicht angeregt werden. Die CS-Näherung hingegen erweist sich als sehr problematisch: für fast alle betrachteten Rotationsübergänge liefert sie systematisch zu niedrige Wirkungsquerschnitte, die bei zwei Übergängen für kleine Kollisionsenergien sogar mehr als einen Faktor zwei hinter den ungenäherten Resultaten zurückbleiben. Das Berechnen akkurater Wirkungsquerschnitte erfordert also einen Verzicht auf die CS-Näherung, was mit der für die vorliegende Arbeit entwickelten Methodik ermöglicht wurde.

Die für unsere volldimensionalen Rechnungen verwendete BMKP-Potentialfläche wurde in der Vergangenheit von Pogrebnya und Clary kritisiert, da sie für niedrige Temperaturen im Vergleich zu experimentellen Daten zu hohe Ratenkoeffizienten für Vibrationsabregungen vorhersagt, und die Autoren haben eine Variante mit reduzierter Anisotropie vorgeschlagen, welche zu besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führt. [25] Wir haben die Auswirkungen dieser Modifikation, welche wir in dieser Arbeit als BMKPE(2) bezeichnen, auf die hier betrachteten Wirkungsquerschnitte untersucht, wobei zusätzlich eine weitere Variante mit weniger stark reduzierter Anisotropie, BMKPE(4), eingesetzt wurde. Es zeigte sich, dass die BMKPE(4)-Variante für alle untersuchten Rotationsübergänge praktisch identische Resultate wie die volle BMKP-Potentialfläche liefert. Auch die Resultate für die BMKPE(2)-Fläche stimmen weitgehend mit den BMKP-Resultaten überein, lediglich für den Übergang ($j_1 = 0, j_2 = 0$) \rightarrow ($j'_1 = 4, j'_2 = 0$) (kurz: 00 \rightarrow 40) liefert BMKPE(2) spürbar niedrigere Wirkungsquerschnitte.

Schließlich wurden aus den energieabhängigen Wirkungsquerschnitten noch die thermischen Ratenkoeffizienten für die betrachteten Rotationsübergänge berechnet. Dies ermöglichte uns einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen von Maté et al. [103], welche leider nur für den Übergang 00 \rightarrow 20 im Bereich bis 110 K vorliegen. Dabei zeigte sich, dass die mit Hilfe der DJ-Fläche erhaltenen Ratenkoeffizienten recht gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, während die aus der BMKP-Fläche berechneten Ratenkoeffizienten deutlich darunter liegen. Ein Ersetzen der BMKP-Fläche durch BMKPE(2) führt hier, anders als im erwähnten Fall der durch Pogrebnya und Clary untersuchten Vibrationsabregung, nicht zu einer Verbesserung, denn auch BMKPE(2) liefert hier dieselben zu kleinen Ratenkoeffizienten. Der BMKP-Fläche liegen zwar sehr aufwändige *ab-initio*-Rechnungen zugrunde, aber die schlechte Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Ratenkoeffizienten wirft einen Schatten auf ihre Qualität. Andererseits ist unter den *ab-initio*-Potentialflächen für volldimensionale Rechnungen die BMKP-Fläche zur Zeit alternativlos.

Als weitere Anwendung wurde die Kollision zwischen einem *para*-H₂- und einem *ortho*-H₂-Molekül untersucht (Kapitel 7), wobei verschiedene initiale Rotationszustände ($j_1 j_2 = 01, 03, 21$) und Schwingungszustände ($\nu_1 \nu_2 = 00, 10, 01$) betrachtet wurden. Es wurden die integralen Wirkungsquerschnitte für reine Rotationsübergänge (vibrations-elastische Prozesse) sowie für Vibrationstransfer mit begleitenden Rotationsübergängen im Kollisionsenergiebereich von 0.1 bis 1.0 eV berechnet. Zunächst konnten wir in Vergleichsrechnungen zeigen, dass für diese Anwendung die BMKPE(2)-Potentialfläche zu gut vergleichbaren Resultaten führt wie die vollständige BMKP-Fläche. Da BMKPE(2) in unserer Methodik zu einem deutlich geringeren numerischen Aufwand führt als BMKP, wurden schließlich alle Wirkungsquerschnitte mit dieser Potentialvariante berechnet.

Für die vibrations-elastischen Prozesse wurden drei Fälle betrachtet: entweder ist das *para*-H₂ schwingungsangeregt, oder das *ortho*-H₂, oder keines der Moleküle. Beim Vergleich der Wirkungsquerschnitte für reine Rotationsübergänge in diesen drei Fällen konnte ein deutlicher systematischer Effekt festgestellt werden: wenn eines der H₂-Moleküle schwingt, so werden Rotationsübergänge im schwingenden H₂ verstärkt, während Rotationsübergänge im nicht-schwingenden H₂ gedämpft werden. Die Stärke dieses Effekts ist relativ unabhängig von der Kollisionsenergie (solange diese nicht zu nahe an der Anregungsschwelle für den betrachteten Rotationsübergang liegt) und hängt stark mit der Absolutänderung der Rotationsquantenzahlen zusammen. In erster Linie ist die Verstärkung des Wirkungsquerschnitts um so größer, je stärker sich die Rotationsquantenzahl des schwingenden H₂ ändert; in zweiter Linie ist die Verstärkung wiederum um so schwächer, bzw. es kommt zur Dämpfung des Wirkungsquerschnitts, je stärker sich die Rotationsquantenzahl des nicht-schwingenden H₂ ändert. Die maximale Stärke dieses Effekts tritt (unter den von uns betrachteten Rotationsübergängen) für den Übergang $01 \rightarrow 05$ auf: hier liegt der Wirkungsquerschnitt bei schwingendem *ortho*-H₂ um den Faktor 2 über dem Wert, den wir für schwingungslose H₂ ermitteln; bei schwingendem *para*-H₂ hingegen fällt dieser Wirkungsquerschnitt auf $\sim 2/3$ seines schwingungslosen Wertes.

Die Absolutänderung der Rotationsquantenzahlen bestimmt auch die absolute Stärke der Rotationsübergangs-Wirkungsquerschnitte wesentlich. Denn je stärker sich diese ändern, desto kleiner ist der Wirkungsquerschnitt. Hingegen besteht kein solch direkter Zusammenhang mit der Energielücke des Übergangs, d.h. mit der Änderung der summierten internen Anregungsenergie der H₂-Moleküle. Im von uns betrachteten Kollisionsenergiebereich verlaufen die Wirkungsquerschnitte im allgemeinen monoton mit der Kollisionsenergie ansteigend, nur für die beiden quasi-resonanten Rotationsübergänge $03 \rightarrow 21$ und $21 \rightarrow 03$ ergibt sich ein Minimum und ein Wiederanstieg der Wirkungsquerschnitte zu kleinen Kollisionsenergien hin. Für diese Übergänge zeigt sich also ein recht effizienter Transfer der Rotationsenergie, insbesondere bei niedriger Kollisionsenergie.

Schließlich haben wir für die *para*-H₂-*ortho*-H₂-Kollision noch den Vibrationstransfer untersucht, d.h. den Übergang der Schwingungsanregung vom *para*-H₂ zum *ortho*-H₂ bzw. umgekehrt. Bei diesem Prozess treten auch begleitende Rotationsübergänge auf,

für die wir wiederum die integralen Wirkungsquerschnitte berechnet haben. Dabei zeigte sich, dass die Größe der Wirkungsquerschnitte praktisch nicht von der Richtung des Vibrationstransfers abhängt, d.h. die Stärke der begleitenden Rotationsübergänge ist unabhängig davon, ob anfänglich das *para*-H₂ oder das *ortho*-H₂ vibrations-angeregt war. Dies steht also in deutlichem Gegensatz zum vibrations-elastischen Fall.

Die Wirkungsquerschnitte für einen Rotationsübergang bei gleichzeitigem Vibrations-transfer liegen generell etwa zwei bis drei Größenordnungen unter dessen vibrations-elastischem Pendant. Wenig überraschend erweisen sich unter allen Vibrationstransfer-Prozessen die rotations-elastischen (welche quasi-resonant sind) als die stärksten, doch auch sie sind noch deutlich schwächer als die stärksten vibrations-elastischen Übergänge. Trotz der Quasi-Resonanz ist dieser Prozess also nicht besonders effektiv. Betrachtet man schließlich die Gesamtheit aller Rotationsübergänge bei gleichzeitigem Vibrationstransfer, so zeigt sich erneut eine deutliche Abhängigkeit von der Absolutänderung der Rotationsquantenzahlen der beiden H₂: je stärker sich diese ändern, desto kleiner ist der Wirkungsquerschnitt.

Mit der vorliegenden Dissertation konnte gezeigt werden, dass die Behandlung von vier-atomigen Streusystemen mit der MCTDH-Methode unter Einbeziehung aller Freiheitsgrade und ohne Näherungen in der kinetischen Energie effizient möglich ist. Die Behandlung der H₂-H₂-Streuung ist mit dieser Arbeit natürlich keineswegs erschöpft; insbesondere deuterierte Varianten dieses Streusystems (z.B. H₂+HD) eröffnen ein breites Feld für weitere Studien. Zukünftige Untersuchungen hierzu mittels der MCTDH-Methodik sind bereits in Planung.

Anhang A

Drehimpulsoperatoren und körperfeste Bezugssysteme

Dieser Anhang enthält einige mathematische Details zur Herleitung der Darstellung des Operators der kinetischen Energie in Form (4.30). Dabei werden wir folgende Konventionen für die Notation verwenden:

- Im Gegensatz zu Kapitel 4 verzichten wir auf die explizite Kennzeichnung von Operatoren, schreiben also J statt \hat{J} usw.
- Vektorkomponenten, die sich auf das raumfeste Achsensystem (SF) beziehen, bezeichnen wir mit oberen griechischen Indizes (J^α, l^β, \dots). Körperfeste E2- bzw. BF-Vektorkomponenten bezeichnen wir mit unteren lateinischen Indizes ($J_a^{\text{BF}}, l_b^{\text{E2}}, \dots$).
- Bei expliziter Angabe bestimmter (SF/E2/BF-)Indizes werden wir diese mit x, y, z bezeichnen, um sie vom Molekül-Index $i = 1, 2$ unterscheiden zu können.
- Außerdem verwenden wir eine Summenkonvention, indem über doppelt vorkommende (obere oder untere) Indizes summiert wird, z.B. $J^\alpha l^\alpha := \sum_{\alpha=x,y,z} J^\alpha l^\alpha$.

Häufige Verwendung in diesem Anhang findet das *Levi-Civita-Symbol* $\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$, das folgende Werte annimmt: $+1$ für $\alpha\beta\gamma \in \{xyz, yzx, zxy\}$; -1 für $\alpha\beta\gamma \in \{zyx, yxz, xzy\}$; ansonsten 0 . Mit diesem Symbol lassen sich die Komponenten des Vektorprodukts zweier Vektoren \mathbf{u} und \mathbf{v} koncis ausdrücken,

$$(\mathbf{u} \times \mathbf{v})^\alpha = \epsilon^{\alpha\beta\gamma} u^\beta v^\gamma, \quad (\text{A.1})$$

ebenso die bekannten Vertauschungsrelationen zwischen den x, y, z -Komponenten eines Drehimpulsoperators \mathbf{L} :

$$[L^\alpha, L^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} L^\gamma \quad (\text{A.2})$$

Eine wichtige Identität für die Summation zweier Levi-Civita-Symbole über einen gemeinsamen Index ist

$$\epsilon^{\alpha\beta\gamma} \epsilon^{\alpha\beta'\gamma'} = \delta^{\beta\beta'} \delta^{\gamma\gamma'} - \delta^{\beta\gamma'} \delta^{\gamma\beta'} \quad (\text{A.3})$$

welche sich leicht durch explizites Einsetzen der oben genannten Werte von $\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$ beweisen lässt. Eine Anwendung findet diese Identität in folgendem Korollar:

Korollar A.1: Bestehen zwischen den Vektoren \mathbf{A} , \mathbf{u} , \mathbf{v} die Vertauschungsrelationen $[A^\alpha, u^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}u^\gamma$ und $[A^\alpha, v^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}v^\gamma$, so gilt auch für das Vektorprodukt $\mathbf{w} = \mathbf{u} \times \mathbf{v}$ die Relation $[A^\alpha, w^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}w^\gamma$.

Beweis: Es gilt einerseits

$$\begin{aligned}
 [A^\alpha, w^\beta] &= [A^\alpha, \epsilon^{\beta\gamma\delta}u^\gamma v^\delta] = \epsilon^{\beta\gamma\delta} ([A^\alpha, u^\gamma]v^\delta + u^\gamma[A^\alpha, v^\delta]) \\
 &= \epsilon^{\beta\gamma\delta} (i\epsilon^{\alpha\gamma\eta}u^\eta v^\delta + i\epsilon^{\alpha\delta\eta}u^\gamma v^\eta) \\
 &= i (\epsilon^{\gamma\delta\beta}\epsilon^{\gamma\eta\alpha}u^\eta v^\delta + \epsilon^{\delta\beta\gamma}\epsilon^{\delta\eta\alpha}u^\gamma v^\eta) \\
 &= i ((\delta^{\delta\eta}\delta^{\beta\alpha} - \delta^{\delta\alpha}\delta^{\beta\eta})u^\eta v^\delta + (\delta^{\beta\eta}\delta^{\gamma\alpha} - \delta^{\beta\alpha}\delta^{\gamma\eta})u^\gamma v^\eta) \\
 &= i (\delta^{\beta\alpha}u^\delta v^\delta - u^\beta v^\alpha + u^\alpha v^\beta - \delta^{\beta\alpha}u^\gamma v^\gamma) \\
 &= i(u^\alpha v^\beta - u^\beta v^\alpha)
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

und andererseits

$$i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}w^\gamma = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}\epsilon^{\gamma\delta\eta}u^\delta v^\eta = i(\delta^{\alpha\delta}\delta^{\beta\eta} - \delta^{\alpha\eta}\delta^{\beta\delta})u^\delta v^\eta = i(u^\alpha v^\beta - u^\beta v^\alpha) \tag{A.5}$$

Die Gleichheit von (A.4) und (A.5) liefert den Beweis.

A.1 Drehimpulsoperatoren in SF, E2 und BF

Bei den drei Ortsvektoren \mathbf{R} , \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 handelt es sich um unabhängige Freiheitsgrade, daher sind die zugehörigen Drehimpulse \mathbf{L} , \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 ebenfalls unabhängig voneinander. Das Verhalten der SF-Komponenten dieser Drehimpulse darf hier als bekannt vorausgesetzt werden (siehe z.B. [87]), insbesondere erfüllen sie die gewohnten Vertauschungsrelationen untereinander

$$[L^\alpha, L^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}L^\gamma \quad [j_i^\alpha, j_i^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}j_i^\gamma \tag{A.6}$$

bzw. die Vertauschungsrelationen mit den zugehörigen Ortsvektoren

$$[L^\alpha, R^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}R^\gamma \quad [j_i^\alpha, r_i^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}r_i^\gamma \quad \text{usw.} \tag{A.7}$$

während die Kommutatoren zwischen unabhängigen Drehimpulsen bzw. Ortsvektoren, etwa $[L^\alpha, j_i^\beta]$ oder $[L^\alpha, r_i^\beta]$, alle verschwinden. Das Verhalten der SF-Komponenten des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ setzen wir ebenfalls als bekannt voraus, insbesondere gilt:

$$\begin{aligned}
 [J^\alpha, J^\beta] &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}J^\gamma & [J^\alpha, L^\beta] &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}L^\gamma & [J^\alpha, R^\beta] &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}R^\gamma \\
 [J^\alpha, j_i^\beta] &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}j_i^\gamma & [J^\alpha, r_i^\beta] &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}r_i^\gamma
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

A.1.1 Kommutatoren mit den Achsenvektoren

Die Achsenvektoren \mathbf{n}_a bzw. \mathbf{u}_a der körperfesten Bezugssysteme E2 bzw. BF hängen von den Ortsvektoren \mathbf{R} (für E2, siehe Gl. (4.3)) bzw. \mathbf{R} und \mathbf{r}_1 (für BF, siehe Gl. (4.4)) ab. Es ist daher als nächstes zu klären, wie die Vertauschungsrelationen zwischen diesen Achsenvektoren und den SF-Komponenten von $\mathbf{L}, \mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \mathbf{J}$ aussehen. Zunächst bemerken wir, dass die Komponenten von \mathbf{R} und \mathbf{r}_1 alle untereinander vertauschen, daher gilt auch

$$[n_a^\alpha, n_b^\beta] = 0 \quad [u_a^\alpha, u_b^\beta] = 0 \quad [n_a^\alpha, u_b^\beta] = 0 \quad (\text{A.9})$$

Die E2-Achsenvektoren

Wenden wir uns zuerst den E2-Achsenvektoren \mathbf{n}_a zu. Da \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 unabhängig von \mathbf{R} sind, ist direkt einsichtig, dass

$$[j_i^\alpha, n_a^\beta] = 0 \quad (i = 1, 2) \quad (\text{A.10})$$

\mathbf{L} ist jedoch von \mathbf{R} abhängig, daher kommutieren die L^α in der Regel nicht mit den n_a^β . Im Falle von $\mathbf{n}_3 = \mathbf{R}/R$ lässt sich der Kommutator einfach berechnen:

$$[L^\alpha, n_3^\beta] = [L^\alpha, R^{-1}R^\beta] = R^{-1}[L^\alpha, R^\beta] + [L^\alpha, R^{-1}]R^\beta = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}R^{-1}R^\gamma = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}n_3^\gamma \quad (\text{A.11})$$

wobei verwendet wurde, dass $R^{-1} = (R^\alpha R^\alpha)^{-1/2}$ ein Skalar bzgl. Drehungen von \mathbf{R} ist und daher mit den Komponenten des zugehörigen Drehimpulses kommutieren muss. Es ist zu betonen, dass für die beiden anderen E2-Achsenvektoren \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 Relationen der Form (A.11) *nicht* für alle SF-Komponenten L^α gelten. Dies macht man sich leicht anhand eines Beispiels für \mathbf{n}_2 deutlich, denn wegen $n_2^z = 0$ (vgl. (4.3)) gilt etwa:

$$[L^x, n_2^z] = 0 \neq -in_2^y = -i \cos \alpha \quad (\text{A.12})$$

Für die SF-Komponente $L^z = -i\partial/\partial\alpha$ gilt jedoch:

$$[L^z, \mathbf{n}_1] = -i \left[\frac{\partial}{\partial\alpha}, \begin{pmatrix} \cos\beta \cos\alpha \\ \cos\beta \sin\alpha \\ -\sin\beta \end{pmatrix} \right] = -i \begin{pmatrix} -\cos\beta \sin\alpha \\ \cos\beta \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} n_1^y \\ -n_1^x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

$$[L^z, \mathbf{n}_2] = -i \left[\frac{\partial}{\partial\alpha}, \begin{pmatrix} -\sin\alpha \\ \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix} \right] = -i \begin{pmatrix} -\cos\alpha \\ -\sin\alpha \\ 0 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} n_2^y \\ -n_2^x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

bzw. in Kurzform:

$$[L^z, n_1^\alpha] = i\epsilon^{z\alpha\beta}n_1^\beta \quad \text{und} \quad [L^z, n_2^\alpha] = i\epsilon^{z\alpha\beta}n_2^\beta \quad (\text{A.15})$$

Die Kommutatoren der Gesamtdrehimpuls-Komponenten lassen sich direkt auf die bisherigen Ergebnisse zurückführen und wir erhalten

$$[J^\alpha, n_3^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}n_3^\gamma \quad \text{und} \quad [J^z, n_a^\alpha] = i\epsilon^{z\alpha\beta}n_a^\beta \quad (\text{A.16})$$

während zwischen $J^{x,y}$ und $\mathbf{n}_{1,2}$ genau wie im Falle $L^{x,y}$ keine derartigen Vertauschungsrelationen bestehen.

Die BF-Achsenvektoren

Betrachten wir nun die BF-Achsenvektoren \mathbf{u}_a , die in Kapitel 4.1.2 eingeführt wurden. $\mathbf{u}_3 \equiv \mathbf{n}_3$ hängt dabei nur von \mathbf{R} ab, während $\mathbf{u}_{1,2}$ zusätzlich von \mathbf{r}_1 abhängen. Somit ist einzig der Drehimpuls \mathbf{j}_2 unabhängig von allen \mathbf{u}_a , und für ihn gelten die Vertauschungsrelationen

$$[j_2^\alpha, u_a^\beta] = 0 \quad (\text{A.17})$$

Für $\mathbf{u}_3 = \mathbf{n}_3$ können wir direkt die Ergebnisse des vorigen Abschnitts übernehmen:

$$[j_1^\alpha, u_3^\beta] = 0 \quad [L^\alpha, u_3^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_3^\gamma \quad [J^\alpha, u_3^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_3^\gamma \quad (\text{A.18})$$

Die Kommutatoren von \mathbf{j}_1 bzw. \mathbf{L} mit $\mathbf{u}_{1,2}$ besitzen keine einfache Form, sind hier aber glücklicherweise auch nicht von weiterem Interesse. Für den Kommutator zwischen \mathbf{J} und $\mathbf{u}_2 = \mathbf{s}/s$ (mit $\mathbf{s} = \mathbf{R} \times \mathbf{r}_1$ und $s = |\mathbf{s}|$) betrachten wir zunächst

$$[J^\alpha, s^\beta] = [J^\alpha, (\mathbf{R} \times \mathbf{r}_1)^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} s^\gamma \quad (\text{A.19})$$

was sich direkt aus Korrolar A.1 ergibt, dessen Anwendbarkeit aufgrund von (A.8) gegeben ist. Aus (A.19) folgt

$$\begin{aligned} [J^\alpha, s^2] &= [J^\alpha, s^\beta s^\beta] = s^\beta [J^\alpha, s^\beta] + [J^\alpha, s^\beta] s^\beta \\ &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} s^\beta s^\gamma + i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} s^\gamma s^\beta = i(\epsilon^{\alpha\beta\gamma} + \epsilon^{\alpha\gamma\beta}) s^\beta s^\gamma = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

wobei im zweiten Term die Summationsvariablen β und γ vertauscht wurden (denn Variablen, über die summiert wird, kann man einfach umbenennen). (A.20) bedeutet, dass s^2 ein Skalar bzgl. Rotationen des Gesamtsystems ist; daher ist auch $s^{-1} = (s^2)^{-1/2}$ solch ein Skalar und es gilt $[J^\alpha, s^{-1}] = 0$. Mit diesem Ergebnis und mit (A.19) ergibt sich schließlich

$$[J^\alpha, u_2^\beta] = [J^\alpha, s^{-1} s^\beta] = [J^\alpha, s^{-1}] s^\beta + s^{-1} [J^\alpha, s^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_2^\gamma \quad (\text{A.21})$$

Wegen $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 \times \mathbf{u}_3$ folgt aus (A.21) und (A.18) mit erneuter Hilfe von Korrolar A.1 sofort

$$[J^\alpha, u_1^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_1^\gamma \quad (\text{A.22})$$

so dass wir zusammenfassend feststellen können:

$$[J^\alpha, u_a^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\gamma \quad (\text{A.23})$$

Die BF-Achsenvektoren verhalten sich also bzgl. Rotationen des Gesamtsystems genau wie die Ortsvektoren; dies steht im Gegensatz zu den E2-Achsenvektoren, wo dies nur auf \mathbf{n}_3 bzw. nur für Rotationen um die SF- z -Achse zutrifft (vgl. (A.16)).

A.1.2 Drehimpulsoperatoren in E2

Nachdem wir im vorigen Abschnitt die Vertauschungsrelationen zwischen den SF-Komponenten der diversen Drehimpulse und den E2-Achsenvektoren gefunden haben, können wir uns nun den E2-Komponenten dieser Drehimpulse und ihren Vertauschungsrelationen untereinander zuwenden. So finden wir für \mathbf{j}_1 wegen (A.6) und (A.10):

$$[j_{1a}^{\text{E2}}, j_{1b}^{\text{E2}}] = [n_a^\alpha j_1^\alpha, n_b^\beta j_1^\beta] = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} n_a^\alpha n_b^\beta j_1^\gamma = i(\mathbf{n}_a \times \mathbf{n}_b)^\gamma j_1^\gamma = i\epsilon_{abc} n_c^\gamma j_1^\gamma = i\epsilon_{abc} j_{1c}^{\text{E2}} \quad (\text{A.24})$$

wobei benutzt wurde, dass für die Achsenvektoren die Beziehungen $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3$ usw. gelten, was sich allgemein als $\mathbf{n}_a \times \mathbf{n}_b = \epsilon_{abc} \mathbf{n}_c$ schreiben lässt. Analog gilt für die E2-Komponenten von \mathbf{j}_2

$$[j_{2a}^{\text{E2}}, j_{2b}^{\text{E2}}] = i\epsilon_{abc} j_{2c}^{\text{E2}} \quad (\text{A.25})$$

während die E2-Komponenten von \mathbf{j}_1 mit denen von \mathbf{j}_2 vertauschen,

$$[j_{1a}^{\text{E2}}, j_{2b}^{\text{E2}}] = [n_a^\alpha j_1^\alpha, n_b^\beta j_2^\beta] = 0 \quad (\text{A.26})$$

Die E2-Komponenten von \mathbf{j}_1 bzw. \mathbf{j}_2 zeigen also das gewohnte Kommutatorverhalten von Drehimpulsoperatoren. Anders sieht es dagegen mit \mathbf{L} aus, denn insbesondere für dessen E2-z-Komponente gilt

$$L_z^{\text{E2}} = \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{L} = R^{-1} \mathbf{R} \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) = 0 \quad (\text{A.27})$$

so dass Vertauschungsrelationen der Form (A.24) unmöglich zu erfüllen sind. Auch die E2-Komponenten von \mathbf{J} erfüllen keine gewohnten Drehimpuls-Vertauschungsrelationen. Es ist daher erstrebenswert, die Verwendung der Operatoren L_a^{E2} und J_a^{E2} zu vermeiden.

A.1.3 Drehimpulsoperatoren in BF

Schließlich betrachten wir noch die BF-Komponenten der erwähnten Drehimpulse und ihre Vertauschungsrelationen. Für \mathbf{j}_2 gilt wegen (A.17)

$$[j_{2a}^{\text{BF}}, j_{2b}^{\text{BF}}] = [u_a^\alpha j_2^\alpha, u_b^\beta j_2^\beta] = i\epsilon_{abc} j_{2c}^{\text{BF}} \quad (\text{A.28})$$

wobei die Herleitung analog zu (A.24) erfolgt. Für \mathbf{j}_1 gilt keine so einfache Beziehung, denn

$$[j_{1a}^{\text{BF}}, j_{1b}^{\text{BF}}] = [u_a^\alpha j_1^\alpha, u_b^\beta j_1^\beta] \quad (\text{A.29})$$

lässt sich nicht ohne weiteres vereinfachen, da $[j_1^\alpha, u_a^\beta]$ im allgemeinen nicht verschwindet. Somit wollen wir wenn möglich auf den Einsatz der Operatoren j_{1a}^{BF} verzichten. Gleiches gilt für L_a^{BF} , denn auch hier können wegen

$$L_z^{\text{BF}} = \mathbf{u}_3 \cdot \mathbf{L} = \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{L} = L_z^{\text{E2}} = 0 \quad (\text{A.30})$$

keine gewohnten Drehimpuls-Vertauschungsrelationen gelten. Anders sieht es hingegen für die BF-Komponenten des Gesamtdrehimpulses aus, denn mit Hilfe von (A.9) und (A.23) ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 [J_a^{\text{BF}}, J_b^{\text{BF}}] &= [u_a^\alpha J^\alpha, u_b^\beta J^\beta] \\
 &= u_a^\alpha u_b^\beta [J^\alpha, J^\beta] + u_a^\alpha [J^\alpha, u_b^\beta] J^\beta + u_b^\beta [u_a^\alpha, J^\beta] J^\alpha \\
 &= i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\alpha u_b^\beta J^\gamma + i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\alpha u_b^\gamma J^\beta - i\epsilon^{\beta\alpha\gamma} u_b^\beta u_a^\gamma J^\alpha \\
 &= i(\epsilon^{\alpha\beta\gamma} + \epsilon^{\alpha\gamma\beta} - \epsilon^{\beta\gamma\alpha}) u_a^\alpha u_b^\beta J^\gamma \\
 &= -i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\alpha u_b^\beta J^\gamma = -i(\mathbf{u}_a \times \mathbf{u}_b)^\gamma J^\gamma = -i\epsilon_{abc} u_c^\gamma J^\gamma \\
 &= -i\epsilon_{abc} J_c^{\text{BF}}
 \end{aligned} \tag{A.31}$$

Für die J_a^{BF} gelten also fast die gewohnten Drehimpuls-Vertauschungsrelationen, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. (Dieses für den Leser möglicherweise überraschende Resultat wurde zuerst von Klein [105] entdeckt; eine ähnliche Herleitung wie hier findet sich z.B. in [106].)

A.1.4 Skalarprodukte zwischen \mathbf{J} , \mathbf{j}_1 , \mathbf{j}_2

Zur Herleitung von Gl. (4.13) aus (4.12) müssen wir die Skalarprodukte zwischen den Drehimpulsen \mathbf{J} , \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 untersuchen. Alle Skalarprodukte sind zunächst in SF definiert, also $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}_1 = J^\alpha j_1^\alpha$ usw. Wie sich die Skalarprodukte in E2- bzw. BF-Komponenten ausdrücken, ist im Einzelfall zu untersuchen.

Wir beginnen mit der Betrachtung von

$$j_{1a}^{\text{E2}} j_{2a}^{\text{E2}} = n_a^\alpha j_1^\alpha n_a^\beta j_2^\beta = j_1^\alpha n_a^\alpha n_a^\beta j_2^\beta - [j_1^\alpha, n_a^\alpha] n_a^\beta j_2^\beta = j_1^\alpha \delta^{\alpha\beta} j_2^\beta = j_1^\alpha j_2^\alpha \tag{A.32}$$

Hierbei wurde neben (A.10) verwendet, dass $\{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3\}$ eine Basis des \mathbb{R}^3 bilden und somit die Vollständigkeitsrelation $n_a^\alpha n_a^\beta = \delta^{\alpha\beta}$ gilt. (A.32) besagt, dass sich das Skalarprodukt $\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2$ also auch einfach in E2-Komponenten ausdrücken lässt. Mit Hilfe der in (4.9) definierten Leiteroperatoren lässt es sich umformen zu

$$\begin{aligned}
 j_{1a}^{\text{E2}} j_{2a}^{\text{E2}} &= j_{1x}^{\text{E2}} j_{2x}^{\text{E2}} + j_{1y}^{\text{E2}} j_{2y}^{\text{E2}} + j_{1z}^{\text{E2}} j_{2z}^{\text{E2}} \\
 &= \frac{1}{2}(j_{1+}^{\text{E2}} + j_{1-}^{\text{E2}}) \frac{1}{2}(j_{2+}^{\text{E2}} + j_{2-}^{\text{E2}}) + \frac{1}{2i}(j_{1+}^{\text{E2}} - j_{1-}^{\text{E2}}) \frac{1}{2i}(j_{2+}^{\text{E2}} - j_{2-}^{\text{E2}}) + j_{1z}^{\text{E2}} j_{2z}^{\text{E2}} \\
 &= \frac{1}{2}(j_{1+}^{\text{E2}} j_{2-}^{\text{E2}} + j_{1-}^{\text{E2}} j_{2+}^{\text{E2}}) + j_{1z}^{\text{E2}} j_{2z}^{\text{E2}}
 \end{aligned} \tag{A.33}$$

Als nächstes betrachten wir

$$J_a^{\text{BF}} j_{ia}^{\text{BF}} = u_a^\alpha J^\alpha u_a^\beta j_i^\beta = J^\alpha u_a^\alpha u_a^\beta j_i^\beta - [J^\alpha, u_a^\alpha] u_a^\beta j_i^\beta = J^\alpha \delta^{\alpha\beta} j_i^\beta - i\epsilon^{\alpha\alpha\gamma} u_a^\gamma u_a^\beta j_i^\beta = J^\alpha j_i^\alpha \tag{A.34}$$

wobei neben (A.23) die Vollständigkeitsrelation $u_a^\alpha u_a^\beta = \delta^{\alpha\beta}$ (welche analog zu der für \mathbf{n}_a begründet wird) benutzt wurde. Das Skalarprodukt $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}_i$ lässt sich also auch einfach in BF-Komponenten ausdrücken, und eine zu (A.33) analoge algebraische Umformung liefert

$$J_a^{\text{BF}} j_{ia}^{\text{BF}} = \frac{1}{2}(J_+^{\text{BF}} j_{i-}^{\text{BF}} + J_-^{\text{BF}} j_{i+}^{\text{BF}}) + J_z^{\text{BF}} j_{iz}^{\text{BF}} \tag{A.35}$$

Nun haben wir aber im Abschnitt A.1.3 festgestellt, dass die BF-Komponenten von \mathbf{j}_1 keine gewohnten Vertauschungsrelationen befolgen, im Gegensatz zu dessen E2-Komponenten; daher möchten wir die j_{ia}^{BF} durch die j_{ia}^{E2} ausdrücken. Dazu bemerken wir zunächst, dass (wegen $\mathbf{u}_3 = \mathbf{n}_3$) $j_{iz}^{\text{BF}} = j_{iz}^{\text{E2}}$ und (wegen $L_z^{\text{E2}} = 0$, siehe (A.27)) $J_z^{\text{BF}} = J_z^{\text{E2}} = j_{1z}^{\text{E2}} + j_{2z}^{\text{E2}}$ gelten. Für die Leiteroperatoren finden wir mit Hilfe von Gl. (4.5):

$$\begin{aligned} j_{i\pm}^{\text{BF}} &= j_{ix}^{\text{BF}} \pm i j_{iy}^{\text{BF}} = \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{j}_i \pm i \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{j}_i = (\mathbf{u}_1 \pm i \mathbf{u}_2) \cdot \mathbf{j}_i \\ &= (\cos \gamma \mathbf{n}_1 + \sin \gamma \mathbf{n}_2 \mp i \sin \gamma \mathbf{n}_1 \pm i \cos \gamma \mathbf{n}_2) \cdot \mathbf{j}_i \\ &= [(\cos \gamma \mp i \sin \gamma) \mathbf{n}_1 \pm i(\cos \gamma \mp i \sin \gamma) \mathbf{n}_2] \cdot \mathbf{j}_i \\ &= e^{\mp i \gamma} (\mathbf{n}_1 \pm i \mathbf{n}_2) \cdot \mathbf{j}_i = e^{\mp i \gamma} (j_{ix}^{\text{E2}} \pm i j_{iy}^{\text{E2}}) = e^{\mp i \gamma} j_{i\pm}^{\text{E2}} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Mit diesem Ergebnis erhalten wir aus (A.34) und (A.35) schließlich

$$J^\alpha j_i^\alpha = \frac{1}{2} (J_+^{\text{BF}} e^{+i\gamma} j_{i-}^{\text{E2}} + J_-^{\text{BF}} e^{-i\gamma} j_{i+}^{\text{E2}}) + (j_{1z}^{\text{E2}} + j_{2z}^{\text{E2}}) j_{iz}^{\text{E2}} \quad (\text{A.37})$$

Somit haben wir alle in (4.13) auftretenden Skalarprodukte in denjenigen E2- bzw. BF-Komponenten ausgedrückt, für die (fast) die gewohnten Drehimpuls-Vertauschungsrelationen gelten: j_{ia}^{E2} (siehe (A.24) bzw. (A.25)) und J_a^{BF} (siehe (A.31)).

A.2 Die Wellenfunktion in E2-/BF-Koordinaten

In diesem Abschnitt wollen wir nach geeigneten Basiszuständen suchen, in denen der Winkelteil der Kernwellenfunktion entwickelt werden kann. Aufgrund der Form (4.13) des Winkelteils der kinetischen Energie liegt es nahe, hierfür gemeinsame Basiszustände der dort auftretenden Drehimpuls-Operatoren zu verwenden. Hierbei ist zu beachten, dass diese Drehimpulse gekoppelt sind – nicht nur über $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, sondern auch, weil ihre E2- bzw. BF-Komponenten von der Orientierung der Vektoren \mathbf{R} und (zum Teil) \mathbf{r}_1 abhängen.

A.2.1 Die BF-Basis

Zunächst wollen wir zeigen, dass die Operatoren $\{\mathbf{J}^2, J^z, J_z^{\text{BF}}, \mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{BF}}\}$ alle untereinander kommutieren. Die quadrierten Drehimpuls-Operatoren sind dabei wie die Skalarprodukte in SF definiert, d.h. $\mathbf{J}^2 = J^\alpha J^\alpha$ usw. Insofern sind alle Operatoren aus $\{\mathbf{J}^2, J^z, \mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2\}$ in SF definiert, und dass sie untereinander vertauschen, darf hier als bekannt vorausgesetzt werden. Es bleiben also nur die Vertauschungsrelationen zu prüfen, die J_z^{BF} bzw. j_{2z}^{BF} beinhalten.

a) \mathbf{j}_2^2 vertauscht mit allen BF-Komponenten von \mathbf{j}_2 . Denn mit (A.6) und (A.17) gilt:

$$\begin{aligned} [j_{2z}^{\text{BF}}, j_{2a}^{\text{BF}}] &= [j_2^\alpha j_2^\alpha, u_a^\beta j_2^\beta] = j_2^\alpha u_a^\beta [j_2^\alpha, j_2^\beta] + j_2^\alpha [j_2^\alpha, u_a^\beta] j_2^\beta + u_a^\beta [j_2^\alpha, j_2^\beta] j_2^\alpha + [j_2^\alpha, u_a^\beta] j_2^\alpha j_2^\beta \\ &= i \epsilon^{\alpha\beta\gamma} j_2^\alpha u_a^\beta j_2^\gamma + i \epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\beta j_2^\gamma j_2^\alpha = i(\epsilon^{\alpha\beta\gamma} + \epsilon^{\gamma\beta\alpha}) j_2^\alpha u_a^\beta j_2^\gamma = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

b) \mathbf{j}_1^2 vertauscht mit j_{2z}^{BF} . Hierbei verwenden wir (A.18) sowie die Tatsache, dass \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 unabhängige Drehimpulse sind (denn \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 sind unabhängige Freiheitsgrade) und ihre SF-Komponenten daher kommutieren:

$$[\mathbf{j}_1^2, j_{2z}^{\text{BF}}] = [j_1^\alpha j_1^\alpha, u_3^\beta j_2^\beta] = [j_1^\alpha j_1^\alpha, u_3^\beta] j_2^\beta + u_3^\beta [j_1^\alpha j_1^\alpha, j_2^\beta] = 0 \quad (\text{A.39})$$

c) Alle SF-Komponenten von \mathbf{J} vertauschen mit allen BF-Komponenten von \mathbf{j}_2 . Dies ergibt sich mit Hilfe von (A.8) und (A.23):

$$\begin{aligned} [J^\alpha, j_{2a}^{\text{BF}}] &= [J^\alpha, u_a^\beta j_2^\beta] = u_a^\beta [J^\alpha, j_2^\beta] + [J^\alpha, u_a^\beta] j_2^\beta = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\beta j_2^\gamma + i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} u_a^\gamma j_2^\beta \\ &= i(\epsilon^{\alpha\beta\gamma} + \epsilon^{\alpha\gamma\beta}) u_a^\beta j_2^\gamma = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Hieraus folgt sofort auch

$$[\mathbf{J}^2, j_{2a}^{\text{BF}}] = [J^\alpha J^\alpha, j_{2a}^{\text{BF}}] = 0 \quad (\text{A.41})$$

d) Alle BF-Komponenten von \mathbf{J} vertauschen mit allen BF-Komponenten von \mathbf{j}_2 . Hierzu verwenden wir zunächst (A.40) und schließlich (A.9) sowie (A.17):

$$[J_a^{\text{BF}}, j_{2b}^{\text{BF}}] = [u_a^\alpha J^\alpha, j_{2b}^{\text{BF}}] = [u_a^\alpha, j_{2b}^{\text{BF}}] J^\alpha = [u_a^\alpha, u_b^\beta j_2^\beta] J^\alpha = 0 \quad (\text{A.42})$$

e) Alle SF-Komponenten von \mathbf{J} vertauschen mit allen BF-Komponenten von \mathbf{J} (der Beweis verläuft exakt wie unter c), wobei dort \mathbf{j}_2 durch \mathbf{J} zu ersetzen ist):

$$[J^\alpha, J_a^{\text{BF}}] = 0 \quad (\text{A.43})$$

Hieraus folgt sofort auch

$$[\mathbf{J}^2, J_a^{\text{BF}}] = [J^\alpha J^\alpha, J_a^{\text{BF}}] = 0 \quad (\text{A.44})$$

f) J_z^{BF} vertauscht mit \mathbf{j}_i^2 ($i = 1, 2$). Dies geht direkt aus (A.18) bzw. (A.17) hervor:

$$[\mathbf{j}_i^2, J_z^{\text{BF}}] = [j_i^\alpha j_i^\alpha, u_3^\beta J^\beta] = u_3^\beta [j_i^2, J^\beta] = 0 \quad (\text{A.45})$$

Somit ist der Beweis erbracht, dass alle Operatoren aus $\{\mathbf{J}^2, J^z, J_z^{\text{BF}}, \mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{BF}}\}$ untereinander kommutieren. Es gibt daher eine Basis aus gemeinsamen Eigenzuständen dieser Operatoren, welche wir als *BF-Basiszustände* bezeichnen wollen. Wir sind insbesondere an der Ortsdarstellung dieser Basiszustände in den BF-Winkelkoordinaten $\{\alpha, \beta, \gamma, \theta_1, \theta_2, \phi_2^{\text{BF}}\}$ (siehe Ende des Abschnitts 4.1.2) interessiert; gemäß [88] können wir die BF-Basiszustände und diese Ortsdarstellung wie folgt konstruieren:

g) Für die BF-Komponenten von \mathbf{j}_2 gelten die gewöhnlichen Drehimpuls-Vertauschungsrelationen (A.28), daher besitzen $\{\mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{BF}}\}$ die gewohnten Drehimpuls-Eigenzustände $|j_2, k_2\rangle$ ($j_2 \geq 0; |k_2| \leq j_2$) mit den Eigenschaften

$$\mathbf{j}_2^2 |j_2, k_2\rangle = j_2(j_2 + 1) |j_2, k_2\rangle \quad (\text{A.46})$$

$$j_{2z}^{\text{BF}} |j_2, k_2\rangle = k_2 |j_2, k_2\rangle \quad (\text{A.47})$$

$$j_{2\pm}^{\text{BF}} |j_2, k_2\rangle = C_\pm(j_2, k_2) |j_2, k_2 \pm 1\rangle \quad (\text{A.48})$$

wobei $C_{\pm}(x, y) = \sqrt{x(x+1) - y(y \pm 1)}$. Die Ortsdarstellung ist bekanntlich gegeben über Kugelflächenfunktionen:

$$\langle \theta_2, \phi_2^{\text{BF}} | j_2, k_2 \rangle = Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) = (2\pi)^{-1/2} \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) \exp(ik_2 \phi_2^{\text{BF}}) \quad (\text{A.49})$$

wobei \tilde{P}_j^k ein normiertes assoziiertes Legendre-Polynom bezeichnet (siehe S. 3).

h) $\{\mathbf{J}^2, J^z, J_z^{\text{BF}}\}$ besitzen als gemeinsame Eigenfunktionen die Eigenzustände eines *symmetrischen Kreisels* (siehe z.B. [87]). Diese bezeichnen wir mit $|J, M, \Omega\rangle$ ($J \geq 0$; $|M| \leq J$; $|\Omega| \leq J$) und für sie gelten folgende Beziehungen:

$$\mathbf{J}^2 |J, M, \Omega\rangle = J(J+1) |J, M, \Omega\rangle \quad (\text{A.50})$$

$$J^z |J, M, \Omega\rangle = M |J, M, \Omega\rangle \quad (\text{A.51})$$

$$J_z^{\text{BF}} |J, M, \Omega\rangle = \Omega |J, M, \Omega\rangle \quad (\text{A.52})$$

$$J^{\pm} |J, M, \Omega\rangle = C_{\pm}(J, M) |J, M \pm 1, \Omega\rangle \quad (\text{A.53})$$

$$J_{\pm}^{\text{BF}} |J, M, \Omega\rangle = C_{\mp}(J, \Omega) |J, M, \Omega \mp 1\rangle^1 \quad (\text{A.54})$$

Diese Eigenzustände lassen sich in den Eulerwinkeln α, β, γ mit Hilfe der Wignerschen Rotations-Matrizen [107] $D_{M\Omega}^J$ ausdrücken:

$$\langle \alpha, \beta, \gamma | J, M, \Omega \rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M\Omega}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{A.55})$$

Wie in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, können wir uns aufgrund der Rotationsinvarianz des Systems auf den Fall $M = 0$ beschränken, für den (A.55) folgende Form annimmt:

$$\langle \alpha, \beta, \gamma | J, 0, \Omega \rangle = (2\pi)^{-1/2} (-1)^{\Omega} Y_J^{\Omega}(\beta, \gamma) \quad (\text{A.56})$$

i) Schließlich betrachten wir das Operatorpaar $\{j_1^2, j_{1z}^{\text{BF}}\}$. j_{1z}^{BF} ist in diesem Zusammenhang allerdings kein vom BF-Operatorensatz $\{\mathbf{J}^2, J^z, J_z^{\text{BF}}, j_1^2, j_2^2, j_{2z}^{\text{BF}}\}$ unabhängiger Operator, denn wegen $L_z^{\text{BF}} = 0$ gilt die Beziehung $J_z^{\text{BF}} = j_{1z}^{\text{BF}} + j_{2z}^{\text{BF}}$. Die Eigenzustände von $\{j_1^2, j_{1z}^{\text{BF}}\}$ sind $|j_1, k_1\rangle$ mit den Eigenschaften

$$j_1^2 |j_1, k_1\rangle = j_1(j_1+1) |j_1, k_1\rangle \quad (\text{A.57})$$

$$j_{1z}^{\text{BF}} |j_1, k_1\rangle = k_1 |j_1, k_1\rangle \quad (\text{A.58})$$

mit der Ortsdarstellung

$$\langle \theta_1, \phi_1^{\text{BF}} | j_1, k_1 \rangle = Y_{j_1}^{k_1}(\theta_1, \phi_1^{\text{BF}}) \quad (\text{A.59})$$

Wegen der genannten Abhängigkeit des Operators j_{1z}^{BF} von J_z^{BF} und j_{2z}^{BF} besteht für die magnetischen Quantenzahlen der Zusammenhang $k_1 = \Omega - k_2$. Außerdem gilt im BF-Bezugssystem für den Azimuthwinkel des Vektors \mathbf{r}_1 die Beziehung $\phi_1^{\text{BF}} = 0$ (vgl. Abschnitt 4.1.2), so dass sich für die Ortsdarstellung schließlich ergibt:

$$\langle \theta_1 | j_1, \Omega - k_2 \rangle = \tilde{P}_{j_1}^{\Omega - k_2}(\cos \theta_1) \quad (\text{A.60})$$

¹Die „verkehrte“ Wirkung von J_{\pm}^{BF} resultiert aus den „verkehrten“ Vertauschungsrelationen (A.31) für die BF-Komponenten von \mathbf{J} , die dazu führt, dass J_{+}^{BF} und J_{-}^{BF} ihre Wirkung vertauschen.

Aus den genannten Eigenzuständen erhält man die gemeinsamen Eigenzustände von $\{\mathbf{J}^2, J^z, J_z^{\text{BF}}, \mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{BF}}\}$ durch Bildung der Produkte $|J, M, \Omega\rangle \otimes |j_1, \Omega - k_2\rangle \otimes |j_2, k_2\rangle =: |J, M, \Omega; j_1; j_2, k_2\rangle^{\text{BF}}$, mit der Ortsdarstellung (für $M = 0$):

$$\begin{aligned} & \langle \alpha, \beta, \gamma, \theta_1, \theta_2, \phi_2^{\text{BF}} | J, 0, \Omega; j_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{BF}} \\ & = (2\pi)^{-1/2} (-1)^\Omega Y_J^\Omega(\beta, \gamma) \tilde{P}_{j_1}^{\Omega - k_2}(\cos \theta_1) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

A.2.2 Die E2-Basis

Wir wollen nun zeigen, dass auch die Operatoren $\{\mathbf{J}^2, J^z, \mathbf{j}_1^2, j_{1z}^{\text{E2}}, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{E2}}\}$ alle untereinander kommutieren. Wie im vorherigen Abschnitt genügt es dabei, diejenigen Kommutatoren zu betrachten, welche j_{1z}^{E2} und j_{2z}^{E2} involvieren.

a) \mathbf{j}_1^2 vertauscht mit allen E2-Komponenten von \mathbf{j}_1 . Denn mit (A.6) und (A.10) gilt:

$$\begin{aligned} [\mathbf{j}_1^2, j_{1a}^{\text{E2}}] & = [j_1^\alpha j_1^\alpha, n_a^\beta j_1^\beta] = j_1^\alpha n_a^\beta [j_1^\alpha, j_1^\beta] + j_1^\alpha [j_1^\alpha, n_a^\beta] j_1^\beta + n_a^\beta [j_1^\alpha, j_1^\beta] j_1^\alpha + [j_1^\alpha, n_a^\beta] j_1^\alpha j_1^\beta \\ & = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} j_1^\alpha n_a^\beta j_1^\gamma + i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} n_a^\beta j_1^\gamma j_1^\alpha = i(\epsilon^{\alpha\beta\gamma} + \epsilon^{\gamma\beta\alpha}) j_1^\alpha n_a^\beta j_1^\gamma = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

b) \mathbf{j}_1^2 vertauscht mit allen E2-Komponenten von \mathbf{j}_2 . Hierbei kommt neben der Unabhängigkeit von \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 wiederum Gl. (A.10) zum Einsatz:

$$[\mathbf{j}_1^2, j_{2a}^{\text{E2}}] = [j_1^\alpha j_1^\alpha, n_a^\beta j_2^\beta] = 0 \quad (\text{A.63})$$

c) Analog zu a) bzw. b) zeigt man, dass \mathbf{j}_2^2 mit allen E2-Komponenten von \mathbf{j}_2 bzw. \mathbf{j}_1 vertauscht:

$$[\mathbf{j}_2^2, j_{2a}^{\text{E2}}] = 0 \quad \text{bzw.} \quad [\mathbf{j}_2^2, j_{1a}^{\text{E2}}] = 0 \quad (\text{A.64})$$

d) Alle SF-Komponenten von \mathbf{J} vertauschen mit den E2- z -Komponenten von \mathbf{j}_i :

$$\begin{aligned} [J^\alpha, j_{iz}^{\text{E2}}] & = [J^\alpha, n_3^\beta j_i^\beta] = [J^\alpha, n_3^\beta] j_i^\beta + n_3^\beta [J^\alpha, j_i^\beta] \\ & = i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} n_3^\gamma j_i^\beta + i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} n_3^\beta j_i^\gamma = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$

wobei (A.16) und (A.8) verwendet wurden. Aus (A.65) folgt außerdem

$$[\mathbf{J}^2, j_{iz}^{\text{E2}}] = [J^\alpha J^\alpha, j_{iz}^{\text{E2}}] = 0 \quad (\text{A.66})$$

e) Alle E2-Komponenten von \mathbf{j}_1 vertauschen mit allen E2-Komponenten von \mathbf{j}_2 . Dies wurde bereits in (A.26) gezeigt.

Dies vervollständigt den Beweis, dass die Operatoren aus $\{\mathbf{J}^2, J^z, \mathbf{j}_1^2, j_{1z}^{\text{E2}}, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{E2}}\}$ alle untereinander kommutieren. Es gibt daher auch eine Basis aus gemeinsamen Eigenzuständen dieser Operatoren, welche wir *E2-Basiszustände* nennen wollen. Da sowohl die SF-Komponenten von \mathbf{J} als auch die E2-Komponenten von \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 gewöhnliche Drehimpuls-Vertauschungsrelationen befolgen, lassen sich die Eigenzustände der

Operator-Paare (\mathbf{J}^2, J^z) , $(\mathbf{j}_1^2, j_{1z}^{\text{E2}})$ und $(\mathbf{j}_2^2, j_{2z}^{\text{E2}})$ direkt angeben:

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}^2 |J, M\rangle &= J(J+1) |J, M\rangle & \mathbf{j}_i^2 |j_i, k_i\rangle &= j_i(j_i+1) |j_i, k_i\rangle \\
J^z |J, M\rangle &= M |J, M\rangle & j_{iz}^{\text{E2}} |j_i, k_i\rangle &= k_i |j_i, k_i\rangle \\
J^\pm |J, M\rangle &= C_\pm(J, M) |J, M \pm 1\rangle & j_{i\pm}^{\text{E2}} |j_i, k_i\rangle &= C_\pm(j_i, k_i) |j_i, k_i \pm 1\rangle
\end{aligned} \tag{A.67}$$

Aus diesen gehen wiederum durch direkte Produktbildung die gemeinsamen Eigenzustände $|J, M; j_1, k_1; j_2, k_2\rangle^{\text{E2}} := |J, M\rangle \otimes |j_1, k_1\rangle \otimes |j_2, k_2\rangle$ hervor. Diese E2-Basiszustände möchten wir wiederum in einer Ortsdarstellung angeben, dieses mal jedoch in den E2-Winkelkoordinaten $\{\alpha, \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}}\}$. Da der Unterschied zwischen dem E2- und dem BF-Bezugssystem lediglich in einer Drehung um die gemeinsame E2/BF- z -Achse besteht, sind die E2-Koordinaten eng mit den BF-Koordinaten verwandt. Diesen in Abschnitt 4.1.2 festgestellten Zusammenhang rufen wir hier noch einmal in Erinnerung: die Polarwinkel θ_i der Vektoren \mathbf{r}_i sind in beiden Bezugssystemen gleich, und für die Azimutwinkel gelten die Zusammenhänge $\phi_1^{\text{E2}} = \gamma$ und $\phi_2^{\text{E2}} = \phi_2^{\text{BF}} + \gamma$. Diese Beziehungen lassen sich verwenden, um die über Gl. (A.61) gegebene Basisfunktion von BF-Koordinaten in E2-Koordinaten umzuschreiben:

$$\begin{aligned}
&\langle \alpha, \beta, \gamma, \theta_1, \theta_2, \phi_2^{\text{BF}} | J, 0, \Omega; j_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{BF}} \\
&= (2\pi)^{-1/2} (-1)^\Omega Y_J^\Omega(\beta, \gamma) \tilde{P}_{j_1}^{\Omega-k_2}(\cos \theta_1) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) \\
&= (2\pi)^{-3/2} (-1)^\Omega \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) e^{i\Omega\gamma} \tilde{P}_{j_1}^{\Omega-k_2}(\cos \theta_1) \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) e^{ik_2\phi_2^{\text{BF}}} \\
&= (2\pi)^{-3/2} (-1)^\Omega \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) \tilde{P}_{j_1}^{\Omega-k_2}(\cos \theta_1) e^{i\Omega\gamma} \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) e^{ik_2\phi_2^{\text{E2}}} e^{-ik_2\gamma} \\
&= (2\pi)^{-3/2} (-1)^\Omega \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) \tilde{P}_{j_1}^{\Omega-k_2}(\cos \theta_1) e^{i(\Omega-k_2)\phi_1^{\text{E2}}} \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) e^{ik_2\phi_2^{\text{E2}}} \\
&= (2\pi)^{-1/2} (-1)^\Omega \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) Y_{j_1}^{\Omega-k_2}(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}}) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}}) \\
&= (-1)^\Omega Y_J^\Omega(\beta, 0) Y_{j_1}^{\Omega-k_2}(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}}) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}}) \\
&= \langle \alpha, \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}} | J, 0; j_1, \Omega - k_2; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}}
\end{aligned} \tag{A.68}$$

Dies liefert genau die E2-Basiszustände $|J, 0; j_1, k_1; j_2, k_2\rangle$, da ja der Zusammenhang $k_1 = \Omega - k_2$ gilt (aufgrund von $J_z^{\text{BF}} \equiv J_z^{\text{E2}} = j_{1z}^{\text{E2}} + j_{2z}^{\text{E2}}$, vgl. Abschnitt A.2.1i).

A.2.3 Wirkung der Operatoren $J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} j_{i\mp}^{\text{E2}}$ in E2

Der in Gl. (A.68) durchgeführte Übergang zwischen der E2- und BF-Ortsdarstellung macht es auch möglich, die Wirkung der Operatoren $J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} j_{i\mp}^{\text{E2}}$ auf die E2-Basiszustände auszuwerten. Betrachten wir als Beispiel den Term mit $j_{1\mp}^{\text{E2}}$ (den aufgrund von $M = 0$ nicht auftretenden Eulerwinkel α unterdrücken wir im Folgenden; erinnert sei an die Beziehungen $\phi_1^{\text{E2}} = \gamma$ und $\phi_2^{\text{E2}} = \phi_2^{\text{BF}} + \gamma$ sowie $\Omega = k_1 + k_2$):

$$\begin{aligned}
&\langle \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}} | J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} j_{1\mp}^{\text{E2}} | J, 0; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} \\
&= J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} j_{1\mp}^{\text{E2}} (-1)^\Omega Y_J^\Omega(\beta, 0) Y_{j_1}^{k_1}(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}}) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}}) \\
&= (-1)^\Omega J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} Y_J^\Omega(\beta, 0) [j_{1\mp}^{\text{E2}} Y_{j_1}^{k_1}(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}})] Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^\Omega J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} Y_J^\Omega(\beta, 0) C_\mp(j_1, k_1) Y_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\theta_1, \phi_1^{\text{E2}}) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{E2}}) \\
 &= \frac{(-1)^\Omega}{\sqrt{2\pi}^3} C_\mp(j_1, k_1) J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) e^{i(k_1 \mp 1)\phi_1^{\text{E2}}} \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) e^{ik_2\phi_2^{\text{E2}}} \\
 &= \frac{(-1)^\Omega}{\sqrt{2\pi}^3} C_\mp(j_1, k_1) J_\pm^{\text{BF}} \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) e^{i(\pm 1 + k_1 \mp 1 + k_2)\gamma} \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) e^{ik_2\phi_2^{\text{BF}}} \\
 &= \frac{(-1)^\Omega}{\sqrt{2\pi}^2} C_\mp(j_1, k_1) J_\pm^{\text{BF}} \tilde{P}_J^\Omega(\cos \beta) e^{i(k_1 + k_2)\gamma} \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) \\
 &= C_\mp(j_1, k_1) J_\pm^{\text{BF}} \frac{(-1)^\Omega}{\sqrt{2\pi}} Y_J^\Omega(\beta, \gamma) \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) \\
 &= C_\mp(j_1, k_1) [J_\pm^{\text{BF}} \langle \beta, \gamma | J, 0, \Omega \rangle] \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) \\
 &= C_\mp(j_1, k_1) C_\mp(J, \Omega) \langle \beta, \gamma | J, 0, \Omega \mp 1 \rangle \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) Y_{j_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2^{\text{BF}}) \\
 &= C_\mp(j_1, k_1) C_\mp(J, \Omega) \langle \beta, \gamma, \theta_1, \theta_2, \phi_2^{\text{BF}} | J, 0, \Omega \mp 1; j_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{BF}} \\
 &= C_\mp(j_1, k_1) C_\mp(J, \Omega) \langle \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}} | J, 0; j_1, k_1 \mp 1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} \tag{A.69}
 \end{aligned}$$

Hierbei wurde die Wirkung der Operatoren $j_{1\pm}^{\text{E2}}$ und J_\pm^{BF} aus den Gleichungen (A.54) und (A.67) verwendet. Für den Term mit $j_{2\pm}^{\text{E2}}$ statt $j_{1\pm}^{\text{E2}}$ gilt eine analoge Herleitung, mit dem Ergebnis:

$$\begin{aligned}
 &\langle \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}} | J_\pm^{\text{BF}} e^{\pm i\gamma} j_{2\mp}^{\text{E2}} | J, 0; j_1, k_1; j_2, k_2 \rangle^{\text{E2}} \\
 &= C_\mp(j_2, k_2) C_\mp(J, \Omega) \langle \beta, \theta_1, \phi_1^{\text{E2}}, \theta_2, \phi_2^{\text{E2}} | J, 0; j_1, k_1; j_2, k_2 \mp 1 \rangle^{\text{E2}} \tag{A.70}
 \end{aligned}$$

A.2.4 Wirkung auf die Kernwellenfunktion

Wir wollen die Wirkung der Operatoren j_i^2 , j_{iz}^{E2} , $j_{i\pm}^{\text{E2}}$ und $J_\mp^{\text{BF}} e^{\mp i\gamma} j_{i\pm}^{\text{E2}}$ auf die Fourier-transformierte Kernwellenfunktion $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}}$ bestimmen. Dabei benutzen wir die Entwicklung (4.16) für Ψ_{nucl} sowie die Fourier-Transformation $\tilde{\Psi}_{\text{nucl}} = \mathcal{F}[\Psi_{\text{nucl}}]$ gemäß Gl. (4.17). Als einfachsten Fall betrachten wir zunächst

$$\begin{aligned}
 j_{iz}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= \mathcal{F} \left[-i \frac{\partial}{\partial \phi_i} \Psi_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \right] \\
 &= \mathcal{F} \left[\sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \mathcal{Y}_J^{m_1 + m_2}(\beta) m_i Y_{j_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{j_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) \right] \\
 &= \frac{1}{2\pi} \sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \mathcal{Y}_J^{m_1 + m_2}(\beta) m_i \tilde{P}_{j_1}^{m_1}(\cos \theta_1) \delta_{m_1 k_1} \tilde{P}_{j_2}^{m_2}(\cos \theta_2) \delta_{m_2 k_2} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \mathcal{Y}_J^{k_1 + k_2}(\beta) k_i \sum_{j_1 j_2} \Psi_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(R, r_1, r_2) \tilde{P}_{j_1}^{k_1}(\cos \theta_1) \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) \\
 &= \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1 + k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} k_i \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) \tag{A.71}
 \end{aligned}$$

wobei Ψ über Gl. (4.20) definiert ist. Dieses wenig überraschende Ergebnis spiegelt lediglich die Tatsache wieder, dass $Y_{j_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i)$ Eigenfunktion des Operators $-i\partial/\partial\phi_i$

zum Eigenwert m_i ist. Dies lässt sich analog bei der Betrachtung des Operators \mathbf{j}_i^2 benutzen, und es ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_i^2 \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= \\ &= \mathcal{F} \left[\left(-\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} - \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right) \Psi_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \right] \\ &= \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \left(-\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{k_i^2}{\sin^2 \theta_i} \right) \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) \quad (\text{A.72}) \end{aligned}$$

Bei Anwendung der Operatoren $j_{i\pm}^{\text{E2}} = e^{\pm i \phi_i} (\pm \partial / \partial \theta_i + i \cot \theta_i \partial / \partial \phi_i)$ wird zwar ebenfalls $-i \partial / \partial \phi_i$ durch m_i ersetzt, allerdings ist bei der Fourier-Transformation der zusätzliche Faktor $e^{\pm i \phi_i}$ zu beachten, der dazu führt, dass statt des Faktors $\delta_{k_i m_i}$ der Faktor $\delta_{k_i, m_i \pm 1}$ auftritt (hier explizit am Beispiel $i = 1$):

$$\begin{aligned} j_{1\pm}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= \\ &= \mathcal{F} \left[e^{\pm i \phi_1} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta_1} + i \cot \theta_1 \frac{\partial}{\partial \phi_1} \right) \Psi_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \right] \\ &= \mathcal{F} \left[\sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{D}_{1\pm}^{m_1} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \mathcal{Y}_J^{m_1+m_2}(\beta) Y_{j_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) e^{\pm i \phi_1} Y_{j_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{D}_{1\pm}^{m_1} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \mathcal{Y}_J^{m_1+m_2}(\beta) \tilde{P}_{j_1}^{m_1}(\cos \theta_1) \delta_{k_1, m_1 \pm 1} \tilde{P}_{j_2}^{m_2}(\cos \theta_2) \delta_{k_2 m_2} \\ &= \frac{1}{2\pi} \hat{D}_{1\pm}^{k_1 \mp 1} \sum_{j_1 j_2} \Psi_{j_1 j_2}^{k_1 \mp 1, k_2}(R, r_1, r_2) \mathcal{Y}_J^{k_1+k_2 \mp 1}(\beta) \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) \\ &= \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2 \mp 1}(\beta)}{r_1 r_2 R} \hat{D}_{1\pm}^{k_1 \mp 1} \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1 \mp 1, r_2, \theta_2, k_2) \quad (\text{A.73}) \end{aligned}$$

wobei wir zur Abkürzung den nur auf θ_i wirkenden Differentialoperator

$$\hat{D}_{i\pm}^m := \pm \frac{\partial}{\partial \theta_i} - m \cot \theta_i \quad (\text{A.74})$$

eingeführt haben. Anders als \mathbf{j}_i^2 und j_{iz}^{E2} lässt also $j_{i\pm}^{\text{E2}}$ den Faktor $\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)$ *nicht* invariant, denn $k_1 + k_2$ ändert sich hier um ∓ 1 . Allerdings tritt im Operator der kinetischen Energie nicht $j_{i\pm}^{\text{E2}}$ alleine auf, sondern die Kombination $j_{1\pm}^{\text{E2}} j_{2\mp}^{\text{E2}}$ (siehe Gl. (4.13)). Da die Wirkung von $j_{2\mp}^{\text{E2}}$ auf θ_2, k_2 analog zu (A.73) gegeben ist, lässt sich unschwer erkennen, dass für den genannten Produkt-Operator gilt:

$$\begin{aligned} j_{1\pm}^{\text{E2}} j_{2\mp}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) &= \\ &= \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} \hat{D}_{1\pm}^{k_1 \mp 1} \hat{D}_{2\pm}^{k_2 \pm 1} \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1 \mp 1, r_2, \theta_2, k_2 \pm 1) \quad (\text{A.75}) \end{aligned}$$

Unter der Wirkung dieser Operator-Kombination bleibt der Faktor $\mathcal{Y}_J^{k_1+k_2}(\beta)$ also durchaus invariant. Abschließend gilt es noch, die Wirkung von $J_{\mp}^{\text{BF}} e^{\mp i \gamma} j_{i\pm}^{\text{E2}}$ zu ermit-

teln, wobei Gl. (A.69) zum Einsatz kommt (wieder exemplarisch für $i = 1$):

$$\begin{aligned}
 & J_{\mp}^{\text{BF}} e^{\mp i\gamma} j_{1\pm}^{\text{E2}} \tilde{\Psi}_{\text{nucl}}(R, \beta, r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) \\
 &= \mathcal{F} \left[\sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) \langle \beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 | J_{\mp}^{\text{BF}} e^{\mp i\gamma} j_{1\pm}^{\text{E2}} | J; j_1, m_1; j_2, m_2 \rangle^{\text{E2}} \right] \\
 &= \mathcal{F} \left[\sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) C_{\pm}(J, m_1 + m_2) C_{\pm}(j_1, m_1) \right. \\
 &\quad \left. \times \langle \beta, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 | J; j_1, m_1 \pm 1; j_2, m_2 \rangle^{\text{E2}} \right] \\
 &= \mathcal{F} \left[\sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) C_{\pm}(J, m_1 + m_2) C_{\pm}(j_1, m_1) \right. \\
 &\quad \left. \times \mathcal{Y}_J^{m_1 + m_2 \pm 1}(\beta) Y_{j_1}^{m_1 \pm 1}(\theta_1, \phi_1) Y_{j_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) \right]
 \end{aligned}$$

An dieser Stelle beachte man $C_{\pm}(j, m) Y_j^{m \pm 1}(\theta, \phi) = e^{\pm i\phi} (\pm \partial_{\theta} - i \cot \theta \partial_{\phi}) Y_j^m(\theta, \phi) = \hat{D}_{\pm}^m Y_j^m(\theta, \phi) e^{\pm i\phi}$, so dass wir weiter folgern können:

$$\begin{aligned}
 \dots &= \mathcal{F} \left[\sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) C_{\pm}(J, m_1 + m_2) \mathcal{Y}_J^{m_1 + m_2 \pm 1}(\beta) \right. \\
 &\quad \left. \times \hat{D}_{1\pm}^{m_1} Y_{j_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) e^{\pm i\phi_1} Y_{j_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) \right] \\
 &= \sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \Psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(R, r_1, r_2) C_{\pm}(J, m_1 + m_2) \mathcal{Y}_J^{m_1 + m_2 \pm 1}(\beta) \\
 &\quad \times \hat{D}_{1\pm}^{m_1} \tilde{P}_{j_1}^{m_1}(\cos \theta_1) \delta_{k_1, m_1 \pm 1} \tilde{P}_{j_2}^{m_2}(\cos \theta_2) \delta_{k_2, m_2} \\
 &= C_{\pm}(J, k_1 + k_2 \mp 1) \mathcal{Y}_J^{k_1 + k_2}(\beta) \hat{D}_{1\pm}^{k_1 \mp 1} \sum_{j_1 j_2} \Psi_{j_1 j_2}^{k_1 \mp 1, k_2} (R, r_1, r_2) \tilde{P}_{j_1}^{k_1 \mp 1}(\cos \theta_1) \tilde{P}_{j_2}^{k_2}(\cos \theta_2) \\
 &= \frac{\mathcal{Y}_J^{k_1 + k_2}(\beta)}{r_1 r_2 R} C_{\mp}(J, k_1 + k_2) \hat{D}_{1\pm}^{k_1 \mp 1} \Psi(R, r_1, \theta_1, k_1 \mp 1, r_2, \theta_2, k_2) \tag{A.76}
 \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt noch verwendet wurde, dass

$$C_{\pm}(J, K \mp 1) = \sqrt{J(J+1) - (K \mp 1)(K \mp 1 \pm 1)} = C_{\mp}(J, K) \tag{A.77}$$

Erneut zeigt sich, dass der Faktor $\mathcal{Y}_J^{k_1 + k_2}(\beta)$ invariant bleibt. Für den Operator $J_{\mp}^{\text{BF}} e^{\mp i\gamma} j_{2\pm}^{\text{E2}}$ ergibt sich ein zu (A.76) analoges Resultat, nur findet die entsprechende Wirkung selbstverständlich auf die Freiheitsgrade θ_2, k_2 statt.

Somit sind schließlich alle Operationen beschrieben, die zu der kinetischen Energie in Form der Gln. (4.30)–(4.32) führen.

Anhang B

Berechnung der Energieverteilung aus der Autokorrelationsfunktion

In diesem Abschnitt beschreiben wir, wie sich die Energieverteilung einer Wellenfunktion Ψ_0 aus der Autokorrelationsfunktion $c(t) = \langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle$ berechnen lässt (wobei $\Psi(t) = \exp(-i\hat{H}t)\Psi_0$). Dazu wird Ψ_0 zunächst in Eigenfunktionen Ψ_E des Hamilton-Operators \hat{H} ($\hat{H}\Psi_E = E\Psi_E$ mit $\langle \Psi_E | \Psi_{E'} \rangle = \delta(E - E')$) entwickelt:

$$\Psi_0 = \int dE \Delta(E) \Psi_E \quad (\text{B.1})$$

Für die Entwicklungskoeffizienten $\Delta(E)$ gilt also $\Delta(E) = \langle \Psi_E | \Psi_0 \rangle$. Nun betrachten wir die Wirkung des Operators $\delta(E - \hat{H})$ auf Ψ_0 , indem wir zum einen Gl. (B.1) einsetzen:

$$\begin{aligned} \delta(E - \hat{H}) \Psi_0 &= \int dE' \Delta(E') \delta(E - \hat{H}) \Psi_{E'} \\ &= \int dE' \Delta(E') \delta(E - E') \Psi_{E'} = \Delta(E) \Psi_E \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Zum anderen kann man die Fouriertransformation der δ -Funktion verwenden und erhält:

$$\begin{aligned} \delta(E - \hat{H}) \Psi_0 &= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i(E - \hat{H})t} \Psi_0 = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{iEt} e^{-i\hat{H}t} \Psi_0 \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{iEt} \Psi(t) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Durch Projektion auf Ψ_0 erhält man aus (B.2)

$$\langle \Psi_0 | \delta(E - \hat{H}) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \Delta(E) \Psi_E \rangle = \Delta(E) \langle \Psi_0 | \Psi_E \rangle = |\Delta(E)|^2 \quad (\text{B.4})$$

und aus (B.3)

$$\langle \Psi_0 | \delta(E - \hat{H}) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{iEt} \langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{iEt} c(t) \quad (\text{B.5})$$

Gleichsetzen von Gl. (B.4) und (B.5) liefert:

$$|\Delta(E)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iEt} c(t) \quad (\text{B.6})$$

Nun liegt in der Praxis die Autokorrelationsfunktion $c(t)$ nur für Zeiten $t > 0$ vor, da man Ψ_0 üblicherweise nur zeitlich vorwärts propagiert. Da der Hamilton-Operator \hat{H} hermitesch ist, $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$, gilt allerdings:

$$c(-t) = \langle \Psi_0 | e^{+i\hat{H}t} | \Psi_0 \rangle = (\langle \Psi_0 | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_0 \rangle)^* = c(t)^* \quad (\text{B.7})$$

Damit kann man das Fourier-Integral aus (B.6) in zwei Teile zerlegen, wobei im zweiten Teil die Substitution $t \rightarrow -t$ vorgenommen wird:

$$\begin{aligned} |\Delta(E)|^2 &= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{+\infty} dt e^{iEt} c(t) + \int_{-\infty}^0 dt e^{iEt} c(t) \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{+\infty} dt e^{iEt} c(t) + \int_0^{+\infty} dt e^{-iEt} c(-t) \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} dt [e^{iEt} c(t) + e^{-iEt} c(t)^*] = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} dt e^{iEt} c(t) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Die Kenntnis von $c(t)$ für $t > 0$ reicht also aus, um die Energieverteilung $|\Delta(E)|^2$ zu berechnen.

Die obige Herleitung hat einen hermiteschen Hamilton-Operator angenommen. Bei Verwendung eines komplex-absorbierenden Potentials (CAP) ist dies nicht mehr gegeben, da

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - i\hat{W} \quad (\text{B.9})$$

den nicht-hermiteschen Anteil $-i\hat{W}$ enthält. Für eine korrekte Behandlung der Dynamik muss jedoch das CAP für Zeiten $t < 0$ das Vorzeichen wechseln. Dies wird z.B. durch eine Betrachtung der Zeitableitung der Norm der Wellenfunktion deutlich, denn es gilt

$$\frac{d}{dt} \|\Psi(t)\|^2 = -i \langle \Psi(t) | \hat{H} - \hat{H}^\dagger | \Psi(t) \rangle = -2 \langle \Psi(t) | \hat{W} | \Psi(t) \rangle \quad (\text{B.10})$$

Da \hat{W} positiv semidefinit ist, führt dies zu $\|\Psi\| \rightarrow 0$ für $t \rightarrow +\infty$. Für den Grenzfall $t \rightarrow -\infty$ muss man in (B.10) das Vorzeichen von t (und damit das von d/dt) wechseln; damit auch hier $\|\Psi\| \rightarrow 0$ gilt, muss folglich auch \hat{W} das Vorzeichen wechseln. Formal haben wir es also mit einem zeitabhängigen Hamiltonian zu tun hat, nämlich:

$$\hat{H}(t) = \begin{cases} \hat{H}_0 - i\hat{W} & \text{für } t > 0 \\ \hat{H}_0 + i\hat{W} & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

Da $\hat{H}(t)$ jeweils für $t > 0$ und für $t < 0$ konstant ist, gilt weiterhin $\Psi(t) = \exp(-i\hat{H}(t)t)\Psi_0$ für alle t . Des weiteren sind \hat{H}_0 und \hat{W} beide hermitesch, so dass für $t > 0$ gilt: $[\hat{H}(-t)]^\dagger = [\hat{H}_0 + i\hat{W}]^\dagger = \hat{H}_0 - i\hat{W} = \hat{H}(t)$. Somit behält Gl. (B.7) ihre Gültigkeit, und ebenso das Endergebnis aus Gl. (B.8).

Anhang C

MCTDH-Form der symmetrisierten H₂-H₂-Wellenfunktion

Im Falle der Kollision ununterscheidbarer Stoßpartner stellt sich bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte das Problem, dass für einen Anfangszustand bzw. Endkanal mit den Quantenzahlen $(\nu_1, j_1, m_1, \nu_2, j_2, m_2)$ eine korrekt (anti-)symmetrisierte Anfangs- bzw. Referenzwellenfunktion ψ zu erstellen ist. Diese hat die Form (vgl. Gl. (5.16) und (5.10)):

$$\begin{aligned} \psi(r_1, \theta_1, k_1, r_2, \theta_2, k_2) = N & \left[\xi_{\nu_1}^{(j_1)}(r_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(\theta_1, k_1) \xi_{\nu_2}^{(j_2)}(r_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(\theta_2, k_2) \right. \\ & \left. + x \xi_{\nu_2}^{(j_2)}(r_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(\theta_1, k_1) \xi_{\nu_1}^{(j_1)}(r_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(\theta_2, k_2) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Dabei ist $\xi_{\nu}^{(j)}$ die ν -te Eigenfunktion des H₂-Moleküls mit Rotationsquantenzahl j , N ein Normierungsfaktor und $\tilde{Y}_j^m(\theta, k) = \tilde{P}_j^m(\cos \theta) \delta_{mk}$ mit normierten assoziierten Legendre-Polynomen \tilde{P}_j^m (vgl. S. 3). Der Faktor $x = \pm(-1)^J$ gibt an, ob es sich um die symmetrisierte (+) oder antisymmetrisierte (−) Wellenfunktion handelt, und beinhaltet das Symmetrieverhalten des Rotationszustandes des Gesamtsystems, $(-1)^J$.

Auf den ersten Blick hat Gl. (C.1) zwar die Form einer MCTDH-Wellenfunktion, und zwar in dem Sinne, dass es sich um eine Summe aus Produkten von eindimensionalen Wellenfunktionen (SPFs) gemäß Gl. (2.1) handelt. Jedoch erfordert die MCTDH-Darstellung auch, dass die SPFs orthonormal sind; dies ist in (C.1) nicht generell gegeben, denn die 1D-Funktionen für die Freiheitsgrade r_1 und r_2 , $\xi_{\nu_1}^{(j_1)}$ und $\xi_{\nu_2}^{(j_2)}$, bilden nur für $j_1 = j_2$ einen orthonormalen Satz. Diese 1D-Funktionen lassen sich daher im allgemeinen nicht direkt als SPFs verwenden.

Bei Verwendung von Modenkombination (siehe Kap. 2.5) bezieht sich die Forderung nach orthonormalen SPFs auf die mehrdimensionalen Moden-SPFs. Die korrekte Vorgehensweise zur Überführung von Gl. (C.1) in MCTDH-Form hängt dabei von der gewählten Art der Modenkombination ab, wie wir im folgenden anhand zweier Beispiele zeigen werden.

C.1 Moden $(r_1, \theta_1, k_1), (r_2, \theta_2, k_2)$

Bei Verwendung zweier Moden $q_1 = (r_1, \theta_1, k_1)$, $q_2 = (r_2, \theta_2, k_2)$ lässt sich Gl. (C.1) schreiben als

$$\psi(q_1, q_2) = N \varphi_{\nu_1, j_1, m_1}(q_1) \varphi_{\nu_2, j_2, m_2}(q_2) + x N \varphi_{\nu_2, j_2, -m_2}(q_1) \varphi_{\nu_1, j_1, -m_1}(q_2) \quad (\text{C.2})$$

wobei $\varphi_{\nu j m}(q) = \xi_{\nu}^{(j)}(r) \tilde{Y}_j^m(\theta, k)$. Hier zeigt sich nun, dass die Moden-SPFs für beide Moden bereits orthonormal sind, und zwar für alle Kombinationen von Quantenzahlen. Denn es gilt (für die Mode q_1 ; analog auch für Mode q_2):

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{\nu_1, j_1, m_1} | \varphi_{\nu_2, j_2, -m_2} \rangle &= \langle \xi_{\nu_1}^{(j_1)} | \xi_{\nu_2}^{(j_2)} \rangle \langle \tilde{Y}_{j_1}^{m_1} | \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2} \rangle \\ &= \langle \xi_{\nu_1}^{(j_1)} | \xi_{\nu_2}^{(j_2)} \rangle \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1, -m_2} = \langle \xi_{\nu_1}^{(j_1)} | \xi_{\nu_2}^{(j_1)} \rangle \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1, -m_2} \\ &= \delta_{\nu_1 \nu_2} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1, -m_2} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Durch die Kombination des „problematischen“ Freiheitsgrades r_i mit den Winkel-Freiheitsgraden θ_i und k_i kommt also die oben erwähnte Nicht-Orthogonalität der $\xi_{\nu}^{(j)}$ für $j_1 \neq j_2$ nicht zum Tragen.

C.2 Moden $(r_1, r_2), (\theta_1, k_1), (\theta_2, k_2)$

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Modenkombination stellt zwar vom Gesichtspunkt der Symmetrisierung aus eine gute Wahl dar, erwies sich aber in der Praxis als weniger effizient (bei der Durchführung der Wellenpaketpropagation) als die Zerlegung in die Moden $q_1 = (r_1, r_2)$, $q_2 = (\theta_1, k_1)$ und $q_3 = (\theta_2, k_2)$. Mit diesen Moden lässt sich Gl. (C.1) schreiben als:

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3) &= N \varphi_{\nu_1 j_1 \nu_2 j_2}(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\ &\quad + x N \varphi_{\nu_2 j_2 \nu_1 j_1}(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

wobei

$$\varphi_{\nu_1 j_1 \nu_2 j_2}(q_1) = \xi_{\nu_1}^{(j_1)}(r_1) \xi_{\nu_2}^{(j_2)}(r_2) \quad (\text{C.5})$$

Die Forderung nach Orthonormalität der Moden-SPFs bezieht sich nun auf jede Mode *einzel*n. Für die Moden q_2 und q_3 ist diese Forderung auch erfüllt ($\langle \tilde{Y}_{j_1}^{m_1} | \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2} \rangle = \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1, -m_2}$), jedoch nicht für die Mode q_1 , denn es gilt

$$\langle \varphi_{\nu_1 j_1 \nu_2 j_2} | \varphi_{\nu_2 j_2 \nu_1 j_1} \rangle = |\langle \xi_{\nu_1}^{(j_1)} | \xi_{\nu_2}^{(j_2)} \rangle|^2 \neq \delta_{j_1 j_2} \delta_{\nu_1 \nu_2} \quad (\text{C.6})$$

Um zu orthonormalen Moden-SPFs zu gelangen, bietet es sich an, die beiden nicht-orthonormalen Moden-Funktionen $\varphi_{\nu_1 j_1 \nu_2 j_2} =: \varphi_A$ und $\varphi_{\nu_2 j_2 \nu_1 j_1} =: \varphi_B$ durch ihre (anti-)symmetrisierten, normierten Kombinationen φ_+ und φ_- auszudrücken:

$$\varphi_{\pm} = (\varphi_A \pm \varphi_B) / N_{\pm} \quad (\text{C.7})$$

mit Normierungskonstanten

$$N_{\pm} = (2 \pm 2 |\langle \xi_{\nu_1}^{(j_1)} | \xi_{\nu_2}^{(j_2)} \rangle|^2)^{1/2}. \quad (\text{C.8})$$

φ_+ und φ_- sind per Konstruktion zueinander orthonormal. Mit der Ersetzung

$$\varphi_{A/B} = \frac{1}{2}(N_+\varphi_+ \pm N_-\varphi_-) \quad (\text{C.9})$$

erhält Gl. (C.4) die Gestalt:

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3) = & \frac{N}{2} [N_+ \varphi_+(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\ & + N_- \varphi_-(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\ & + x N_+ \varphi_+(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3) \\ & - x N_- \varphi_-(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3)] \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Diese Darstellung mit vier Summanden hat in der Tat MCTDH-Form, denn die hier verwendeten Moden-SPFs (φ_{\pm} für q_1 ; \tilde{Y}_j^m für $q_{2,3}$) sind jeweils orthonormal.

Der Vollständigkeit halber gehen wir noch auf den Spezialfall ein, dass die Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen der beiden H_2 -Moleküle übereinstimmen, d.h. $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ und $j_1 = j_2 = j$. Dann wird gemäß (C.8) $N_- = 0$ und φ_- gemäß Gl. (C.7) ist nicht definiert. In diesem Fall gilt aber ohnehin $\varphi_A = \varphi_B = \varphi_+$ und ψ in der Gestalt

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3) = & N \varphi_+(q_1) \tilde{Y}_j^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_j^{m_2}(q_3) \\ & + x N \varphi_+(q_1) \tilde{Y}_j^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_j^{-m_1}(q_3) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

besitzt bereits die korrekte MCTDH-Form. Ein weiterer Spezialfall ergibt sich für $j_1 = j_2 = j$ und $m_1 = -m_2 = m$, denn dann löschen sich entweder der zweite und vierte Term von (C.10) aus (für $x = +1$) oder der erste und der dritte Term (für $x = -1$), und es verbleibt:

$$\psi(q_1, q_2, q_3) = \begin{cases} N N_+ \varphi_+(q_1) \tilde{Y}_j^m(q_2) \tilde{Y}_j^{-m}(q_3) & \text{für } x = +1 \\ N N_- \varphi_-(q_1) \tilde{Y}_j^m(q_2) \tilde{Y}_j^{-m}(q_3) & \text{für } x = -1 \end{cases} \quad (\text{C.12})$$

Der Fall $j_1 = j_2$ und $\nu_1 = \nu_2$ und $m_1 = -m_2$ und $x = -1$ ist physikalisch ausgeschlossen, denn wie schon anhand Gl. (C.1) erkennbar ist, verschwindet in diesem Fall die (anti-)symmetrisierte Wellenfunktion; anders ausgedrückt, gibt es im Fall $j_1 = j_2$ und $\nu_1 = \nu_2$ und $m_1 = -m_2$ bei geradem J nur symmetrische und bei ungeradem J nur antisymmetrische Kernwellenfunktionen.

Gl. (C.10), (C.11) und (C.12) zusammen liefern für jede Kombination der Schwingungs-, Rotations- und magnetischen Quantenzahlen eine korrekt symmetrisierte MCTDH-Form der Wellenfunktion im Falle der 3-Moden-Darstellung.

C.2.1 Technische Details zur Implementierung

Für die Definition einer MCTDH-Wellenfunktion ist es gemäß Ansatz (2.1) bzw. (2.40) nötig, zum einen für jeden Freiheitsgrad bzw. jede Mode κ einen Satz von n_κ orthonormalen SPFs zu spezifizieren, und zum anderen den gewünschten A -Vektor anzugeben. Mit dem Heidelberger MCTDH-Programmpaket [104] wird der A -Vektor in der Regel simpel durch die direkte Angabe aller seiner von Null verschiedenen Komponenten spezifiziert. Für die SPF-Sätze besteht die Möglichkeit, diese anhand bestimmter Funktionsmuster und Parameter zu definieren. Im vorliegenden Beispiel wird man z.B. für den Freiheitsgrad r_1 die eindimensionalen SPFs $\{\xi_\nu^{(j_1)} \mid \nu = 0 \dots \nu_{\max}\}$ wählen, und einen analogen Satz für r_2 . Für die zweidimensionalen Winkelmoden q_2 und q_3 lassen sich sogar direkt die SPF-Sätze $\{\tilde{Y}_j^m\}$ wählen.

In unserem Beispiel sind die Freiheitsgrade r_1 und r_2 zur Mode q_1 kombiniert. Die Moden-SPFs werden in der Regel als Tensorprodukte aus den 1D-SPFs erzeugt; unter Verwendung der Notation (C.5) führt dies hier auf den Satz

$$\{\varphi_{\nu j_1 \nu' j_2} \mid \nu = 0, 1, 2, \dots; \nu' = 0, 1, 2, \dots\} \quad (\text{C.13})$$

Dies ist nach Konstruktion ein orthonormaler Satz von Moden-SPFs. Jedoch ist die Funktion $\varphi_{\nu_2 j_2 \nu_1 j_1}$, welche man gemäß (C.4) zur Darstellung der symmetrisierten Wellenfunktion benötigt, nicht in diesem Satz enthalten (sofern nicht $j_1 = j_2$). Zwar ließe sich diese Funktion als Linearkombination der Funktionen aus dem Satz (C.13) darstellen, jedoch wäre dies zum einen umständlich und zum anderen aufgrund der in der Praxis endlichen Größe des Satzes (C.13) relativ ungenau. Als Ausweg bietet es sich an, die Moden-SPFs nicht als simple Tensorprodukte der 1D-SPFs zu erzeugen, sondern derart, dass der Satz von Moden-SPFs die Funktionen φ_\pm aus (C.7) enthält. Dann lässt sich die korrekt symmetrisierte Wellenfunktion gemäß (C.10) darstellen. Diese Darstellung besitzt allerdings zwei (leicht lösbare) Probleme:

- Der Satz von Moden-SPFs kann nicht lediglich aus φ_\pm bestehen, sondern muss die vom Benutzer gewünschte Zahl von n Elementen enthalten. Es ist also ein Algorithmus notwendig, der nicht nur φ_\pm als Moden-SPFs erzeugt, sondern einen kompletten orthonormalen Satz.
- Die in (C.10) auftretenden Faktoren N_\pm müssten eigentlich vom Benutzer über die Angabe des A -Vektors spezifiziert werden. Zwar sind diese prinzipiell aus (C.8) bekannt, aber es erscheint unnötig umständlich, dass der Benutzer diese vor der Anwendung des MCTDH-Programms separat berechnen soll. Statt dessen können die N_\pm auch vom MCTDH-Programm selbst berechnet und in den A -Vektor einbezogen werden.

Ein solcher Algorithmus zum Aufbau der Moden-SPFs und gleichzeitigen Anpassung des A -Vektors wurde im Rahmen dieser Arbeit in das MCTDH-Programmpaket implementiert, wo er über das Schlüsselwort `nsym2d` aktiviert werden kann. Im folgenden soll dieser Algorithmus kurz beschrieben werden.

Ganz allgemein wollen wir den Fall betrachten, dass zwei Freiheitsgrade x und y (mit identischer primitiver Basis) zu einer zweidimensionalen Mode q_1 kombiniert werden. Als 1D-SPFs seien die Sätze $\{\alpha_i | i = 1 \dots n\}$ für x bzw. $\{\beta_i | i = 1 \dots n\}$ für y gewählt. Es sei außerdem ein vorläufiger A -Vektor $A'_{l_1 \dots l_f}$ spezifiziert. Der Algorithmus zum Erzeugen der `nsym2d`-Moden-SPFs und zur Anpassung des A -Vektors gestaltet sich dann wie folgt:

Schritt 1: Es wird das MCTDH-Standardverfahren zum Erzeugen von (vorläufigen) Moden-SPFs verwendet, indem die 1D-SPFs zu $\{\varphi'_l(q_1) = \alpha_{i_1}(x) \beta_{i_2}(y) | l = 1 \dots n\}$ kombiniert werden. Dabei hängen die Indizes wie folgt zusammen:

l	1	2	3	4	5	6	7	8	\dots
i_1	1	2	1	3	2	1	4	3	\dots
i_2	1	1	2	1	2	3	1	2	\dots

Schritt 2: Die Liste der endgültigen Moden-SPFs $\{\varphi_k\}$ sei anfänglich leer. Setze $l := 1$ und $k := 1$. (l zählt die vorläufigen und k die endgültigen Moden-SPFs.)

1. Für $p \in \{+1, -1\}$:

- (a) Bilde die (anti-)symmetrisierte Funktion $\varphi^p(x, y) := \varphi'_l(x, y) + p\varphi'_l(y, x)$ und orthogonalisiere diese zu den bisher gebildeten Moden-SPFs: $\varphi := \varphi^p - \sum_{k' < k} \langle \varphi_{k'} | \varphi^p \rangle \varphi_{k'}$. Berechne die Norm $N := \|\varphi\|$.
- (b) Falls die Norm nicht zu klein ist ($N > \epsilon$ mit geeigneter Schranke ϵ), speichere φ normiert als k -te endgültige Moden-SPF: $\varphi_k := \varphi/N$. Speichere ebenfalls $N_k := N$. Erhöhe k um eins. Ansonsten verwerfe φ .

2. Falls noch nicht die gewünschte Zahl an Moden-SPFs erreicht ist ($k < n$), erhöhe l um eins und springe zu Punkt 1. Ansonsten ist der Satz von orthonormalen Moden-SPFs nun komplett.

Schritt 3: Korrigiere den A -Vektor zu $A_{l_1 \dots l_f} := N_{l_1} A'_{l_1 \dots l_f}$. Anschließend ist der A -Vektor wieder auf eins zu normieren.

Der so gebildete Satz von Moden-SPFs enthält (sofern α_1 und β_1 linear unabhängig sind) insbesondere als erste beiden Elemente

$$\varphi_1(q_1) = [\alpha_1(x) \beta_1(y) + \beta_1(x) \alpha_1(y)] / N_1 \quad (\text{C.14})$$

$$\varphi_2(q_1) = [\alpha_1(x) \beta_1(y) - \beta_1(x) \alpha_1(y)] / N_2 \quad (\text{C.15})$$

was genau den φ_{\pm} aus (C.7) entspricht. Durch das vom Programm vorgenommene automatische Anpassen des A -Vektors um die Faktoren N_k genügt es in unserem Beispiel, wenn der Benutzer die MCTDH-Wellenfunktion als

$$\begin{aligned} \psi'(q_1, q_2, q_3) = & \varphi_1(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\ & + \varphi_2(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\ & + x \varphi_1(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3) \\ & - x \varphi_2(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3) \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

spezifiziert, wobei also nur die Zahlenwerte ± 1 als Komponenten des A -Vektors auftauchen.¹ Denn der `nsym2d`-Algorithmus modifiziert (C.16) zu

$$\begin{aligned}
 \psi(q_1, q_2, q_3) = & N_1 \varphi_1(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\
 & + N_2 \varphi_2(q_1) \tilde{Y}_{j_1}^{m_1}(q_2) \tilde{Y}_{j_2}^{m_2}(q_3) \\
 & + x N_1 \varphi_1(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3) \\
 & - x N_2 \varphi_2(q_1) \tilde{Y}_{j_2}^{-m_2}(q_2) \tilde{Y}_{j_1}^{-m_1}(q_3)
 \end{aligned} \tag{C.17}$$

was (nach Normierung) genau der gewünschten Form (C.10) entspricht, welche ja zur ursprünglich gewünschten Form (C.4) äquivalent ist.

¹Das MCTDH-Programm normiert den A -Vektor standardmäßig und selbständig zu eins, so dass sich der Benutzer über einen gemeinsamen Normierungsfaktor keine Gedanken machen muss.

Anhang D

Algorithmus zur J -Interpolation

Wie in Kapitel 5.1 ausgeführt wurde, erfordert die Berechnung des quantenmechanischen Wirkungsquerschnitts $\sigma_{fi}(E)$ die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{fi}^{(J)}(E)$ für alle Drehimpulsquantenzahlen J bis zu einem bestimmten J_{\max} , welches von der Kollisionsenergie abhängt (s. Gl. (5.1)). Für jeden Anfangszustand i von Interesse sind daher in der Regel einige Dutzend Propagationen mit verschiedenen Werten von J durchzuführen, was schnell zu einem Aufwand von mehreren hundert Propagationen führt.

Da die $P_{fi}^{(J)}(E)$ in der Regel eine sanfte Abhängigkeit von J aufweisen, liegt es nahe, den genannten Aufwand zu reduzieren, indem man die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht für alle Werte von J berechnet, sondern nur für eine kleine Auswahl von J -Werten, und anschließend die übrigen $P_{fi}^{(J)}$ aus den berechneten interpoliert. (Im Rest dieses Abschnitts werden wir zur Vereinfachung der Notation den Index fi nicht mehr explizit erwähnen.) Ein relativ grober Ansatz in dieser Richtung besteht in der sog. *J-Shifting-Näherung* [108–110], bei der *alle* $P^{(J)}(E)$ aus $P^{(0)}(E)$ berechnet werden. *J-Shifting* führt offensichtlich zu einer drastischen Reduzierung des Rechenaufwands, ist allerdings nur von beschränkter (und schwer abschätzbarer) Genauigkeit. In diesem Anhang stellen wir hingegen einen Algorithmus zur J -Interpolation vor, der Resultate von hoher und gut kontrollierbarer Genauigkeit erzielt, und dabei den Rechenaufwand um den Faktor 2–6 reduzieren kann (oder mehr, falls eine geringere Genauigkeit ausreichend ist).

Es seien die Übergangswahrscheinlichkeiten $P^{(J)}(E)$ und $P^{(J+N)}(E)$ berechnet worden, und daraus sollen per Interpolation die $P^{(J+n)}(E)$ für $0 < n < N$ bestimmt werden. Der Interpolations-Ansatz besteht darin, eine einfache Koordinaten-Transformation durchzuführen, welche die Kurven $P^{(J)}$ und $P^{(J+N)}$ zu möglichst großer Übereinstimmung führt. Diese Transformation besteht in einem Verschieben der Energie-Koordinate E um einen Wert Δ sowie einer Skalierung der Wahrscheinlichkeits-Koordinate P mit einem Faktor γ . Hierzu führen wir das Integral $F(\gamma, \Delta)$ ein, welches später minimiert

werden soll:

$$\begin{aligned} F(\gamma, \Delta) &= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE \left(\frac{1}{\gamma} P^{(J)}(E - \Delta) - \gamma P^{(J+N)}(E + \Delta) \right)^2 \\ &\equiv \frac{1}{\gamma^2} A(\Delta) + \gamma^2 B(\Delta) - 2C(\Delta) \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

wobei

$$\begin{aligned} A(\Delta) &= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE [P^{(J)}(E - \Delta)]^2 \\ B(\Delta) &= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE [P^{(J+N)}(E + \Delta)]^2 \\ C(\Delta) &= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE P^{(J)}(E - \Delta) P^{(J+N)}(E + \Delta) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Hierbei ist $[E_{\min}, E_{\max}]$ das Energie-Intervall, für das das Interpolations-Resultat bestimmt werden soll. Die optimalen Werte von γ und Δ findet man durch Minimieren des Integrals (D.1) bzgl. beider Parameter. Minimieren bzgl. γ liefert die Bedingung $\partial F/\partial \gamma = 0$, was auf

$$\gamma^4 = \frac{A(\Delta)}{B(\Delta)} \quad (\text{D.3})$$

führt. Eingesetzt in (D.1) erhalten wir:

$$F(\Delta) = 2 \left[\sqrt{A(\Delta)B(\Delta)} - C(\Delta) \right] \quad (\text{D.4})$$

Den optimalen Wert von Δ kann man durch numerische Suche nach dem Minimum von $F(\Delta)$ ermitteln.¹ Sollte F an seinem Minimum verschwinden, dann würden $P^{(J)}$ und $P^{(J+N)}$ nach der korrekten E -Verschiebung und P -Skalierung exakt übereinstimmen. Falls das Minimum von F hinreichend klein ist, so liefert das Interpolations-Schema voraussichtlich relativ genaue Ergebnisse. Ist andererseits dieses Minimum relativ groß, so sollte man überprüfen, ob die Genauigkeit der interpolierten Übergangswahrscheinlichkeiten noch ausreichend ist, etwa indem man eine weiteres $P^{(J')}$ mit einem Zwischenwert $J < J' < J + N$ berechnet und mit dem interpolierten Resultat vergleicht.

Schließlich kann man die zu interpolierenden Übergangswahrscheinlichkeiten $P^{(J+n)}(E)$ für $0 < n < N$ durch die Formel

$$P^{(J+n)}(E) = (1 - \beta_n) P^{(J)}(E - \alpha D_n) + \beta_n P^{(J+N)}(E + \alpha(D_N - D_n)) \quad (\text{D.5})$$

ermitteln, wobei

$$D_n = (J+n)(J+n+1) - J(J+1) \quad , \quad \beta_n = D_n/D_N \quad , \quad \alpha = 2\Delta/D_N \quad (\text{D.6})$$

¹In der Praxis minimieren wir statt $F(\Delta)$ die Funktion $F(\Delta)/C(\Delta)$, da sich diese als stabiler gegenüber einem schlecht gewählten Startwert von Δ erwiesen hat. Diese Änderung ist gerechtfertigt, da A und B in der Nähe von F 's Minimum sehr viel schwächer von Δ abhängen als C .

Diese Formel ergibt sich aus der Annahme, dass sowohl die relativen Gewichte ($(1 - \beta_n)$ und β_n) als auch die Energie-Verschiebungen linear von der Gesamtrrotationsenergie abhängen (diese skaliert mit $J(J + 1)$).²

Abb. D.1 zeigt exemplarisch einen Vergleich der berechneten und der interpolierten Übergangswahrscheinlichkeiten für $J = 14$ im Falle des Rotationsübergangs $00 \rightarrow 20$ bei der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision unter Verwendung der BMKPE(2)-Potentialfläche (s. Kapitel 6). Zur Interpolation wurden die berechneten Kurven für $J = 10$ und $J = 18$ verwendet. Dabei zeigt sich, dass zwar der Verlauf der berechneten Kurve sehr gut reproduziert werden kann (linkes Teilbild), ein wichtiges Detail geht jedoch bei der Interpolation verloren (mittleres Teilbild): die energetische Schwelle für den Übergang unterscheidet sich bei der interpolierten Kurve deutlich vom berechneten Ergebnis und liegt sogar außerhalb des Bereichs, der physikalisch angesichts der Lage der Schwellen für $J = 10$ bzw. $J = 18$ zu erwarten wäre. Diese Energie-Schwellen haben jedoch große Bedeutung für die Berechnung der thermischen Ratenkoeffizienten bei niedrigen Temperaturen (vgl. Gl. (6.2)), so dass es wünschenswert ist, auch dieses Detail der $P^{(J)}$ korrekt zu interpolieren.

Der Grund für das Versagen des bisher beschriebenen Interpolations-Schemas im Be-

²Alternativ kann die Formel $\beta_n = n/N$ verwendet werden. Dies kann zu besseren oder schlechteren Interpolations-Ergebnissen führen, abhängig vom betrachteten System und vom J -Intervall. Für diese Arbeit wurde jedoch ausschließlich die Form $\beta_n = D_n/D_N$ benutzt.

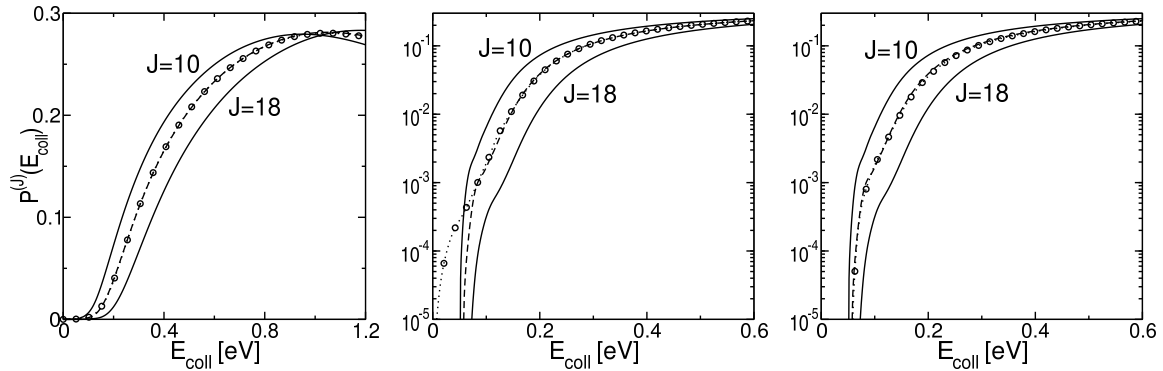


Abbildung D.1: Übergangswahrscheinlichkeiten $P^{(J)}(E)$ für den Rotationsübergang $00 \rightarrow 20$ bei der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision, unter Verwendung der BMKPE(2)-Fläche. Die durchgezogenen Linien zeigen die berechneten $P^{(J)}$ für $J = 10$ und $J = 18$, die gestrichelte Linie zeigt das berechnete $P^{(J=14)}$ und die gepunktete Linie das interpolierte $P^{(J=14)}$ (zur besseren Sichtbarkeit mit offenen Kreis-Symbolen verdeutlicht). *Links*: Lineare P -Skala; die berechnete und die interpolierte Kurve für $J = 14$ stimmen sehr gut überein. *Mitte*: Logarithmische P -Skala; es zeigt sich, dass die Energie-Schwelle für den Rotationsübergang bei der interpolierten Kurve stark vom berechneten Ergebnis abweicht. *Rechts*: Hier wurde die Interpolation nicht mit den $P^{(J)}$ selbst, sondern mit einer skalierten Funktion davon durchgeführt (s. Text); dadurch gelingt es, auch die Energie-Schwelle korrekt zu interpolieren.

reich der Energieschwelle liegt einfach darin, dass dort naturgemäß die Übergangswahrscheinlichkeiten sehr klein sind, so dass dieser Energiebereich kaum zum Integral (D.1) beiträgt. Insofern liegt es nahe, die $P^{(J)}(E)$ vor der Interpolation einer Skalierungsfunktion zu unterziehen, so dass auch niedrige Werte eine größere Rolle spielen. Im Rahmen dieser Arbeit haben wir hierzu die Funktion

$$P' = 1 - \log(P + \epsilon) / \log(\epsilon) \quad (\text{D.7})$$

gewählt, wobei ϵ ein Parameter ist, der klein gegenüber den vorkommenden Werten von P ist (hier etwa $\epsilon = 10^{-8}$). Die Interpolation wird dann mit den $P'^{(J)}(E)$ durchgeführt. Anschließend werden die interpolierten Werte zurückskaliert, in unserem Falle mittels

$$P = \exp[(1 - P') \log(\epsilon)] - \epsilon \quad (\text{D.8})$$

Wie das rechte Teilbild von Abb. D.1 zeigt, kann auf diese Weise auch die Energieschwelle sehr gut interpoliert werden.

Abschließend sind die Auswirkungen unseres Interpolations-Schemas auf den Wirkungsquerschnitt in Abb. D.2 exemplarisch für den erwähnten Rotationsübergang dargestellt, wobei die berechneten $P^{(J)}$ für $J = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 24, 30, 34, 40, 50, 60$ und 70 für die Interpolation verwendet wurden. (Diesen Satz von J haben wir im Falle der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision auf der BMKP-Fläche verwendet.) Es zeigt sich,

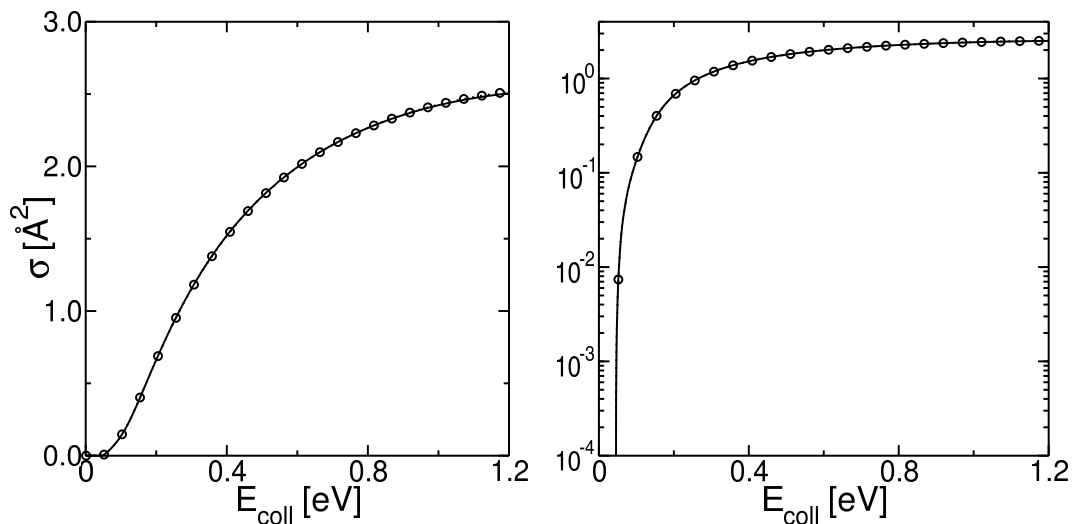


Abbildung D.2: Wirkungsquerschnitte $\sigma(E)$ für den Rotationsübergang $00 \rightarrow 20$ bei der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision, unter Verwendung der BMKPE(2)-Fläche. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis unter ausschließlicher Verwendung von berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten, während die gepunktete Linie (zur besseren Sichtbarkeit mit offenen Kreis-Symbolen verdeutlicht) das Ergebnis unter Verwendung der interpolierten Übergangswahrscheinlichkeiten darstellt. *Links*: Lineare σ -Skala. *Rechts*: Logarithmische σ -Skala. Beide Resultate stimmen über einen weiten Größenordnungsbereich von σ sehr gut überein.

dass es praktisch keinen Unterschied zwischen dem vollständig berechneten und dem interpolierten Wirkungsquerschnitt gibt. Der maximale Fehler des interpolierten Ergebnisses findet sich bei $E_{\text{coll}} = 1.2 \text{ eV}$ und beträgt weniger als 0.5%. Dieser Vergleich wurde zwar für die BMKPE(2)-Fläche erstellt, aber da sich die Ergebnisse zwischen dieser und der vollen BMKP-Fläche nur gering unterscheiden, ist davon auszugehen, dass diese Fehler-Abschätzung auch für die BMKP-Fläche (wo uns *nur* interpolierte Resultate vorliegen) Gültigkeit hat.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer, meinem Doktorvater, danke ich vielmals für seine intensive Betreuung meiner Arbeit, für sein großes Verständnis und seine Geduld, und für seine immerwährende Bereitschaft zu wissenschaftlichen und privaten Gesprächen.

Herrn Prof. Dr. Lorenz Cederbaum danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am Physikalisch-Chemischen Institut, und für sein freundliches und verständnisvolles Wesen.

Herrn Prof. Dr. Horst Köppel danke ich für seine Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten, sowie für das Organisieren mannigfaltiger, auch außerwissenschaftlicher Aktivitäten der Arbeitsgruppe, die wesentlich zum großartigen Arbeitsklima in der Heidelberger Theoretischen Chemie beitragen.

Unseren Sekretärinnen Annette Braun, Katrin Cramer-Langer und Eva Zanders danke ich für das reibunglose Bearbeiten aller bürokratischen Prozesse.

Dr. Fabien Gatti und Dr. Aditya Panda gilt mein großer Dank für die wissenschaftliche Zusammenarbeit im Rahmen dieser Arbeit. Fabien Gattis Arbeiten zum Operator der kinetischen Energie für Diatom-Diatom-Systeme waren für diese Arbeit unverzichtbar, und Aditya Panda war eine große Hilfe bei den Anwendungsrechnungen zur *para*-H₂-*ortho*-H₂-Kollision.

Allen gegenwärtigen und ehemaligem Mitarbeitern der MCTDH-Arbeitsgruppe danke ich für das Erstellen und die Wartung des Heidelberger MCTDH-Softwarepakets, ohne das diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sowie für viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen.

Die im Kapitel 6 verwendeten Vergleichsdaten zu Wirkungsquerschnitten für Rotationsanregungen bei der *para*-H₂-*para*-H₂-Kollision wurden freundlicherweise von Goulven Quéméner, S. Yin Lin und H. Guo, Teck-Ghee Lee sowie Renat A. Sultanov zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen vielmals danke.

Diese Arbeit wurde weitgehend unter Verwendung freier Software erstellt, und allen Mitarbeitern der verwendeten Software-Projekte (Linux, GNU, Debian, L^AT_EX, Grace, und viele mehr) gilt mein herzlicher Dank.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Graduiertenkolleg *Complex Processes: Modeling, Simulation, and Optimization* am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg, sowie der Deutschen For-

Danksagungen

schungsgemeinschaft (DFG).

Ying-Chih Chiang danke ich besonders für ihr liebevolles Verständnis, seelische Unterstützung und ihr beeindruckendes Talent zur Motivation.

Und nicht zuletzt gilt meinen Eltern ein riesiger Dank für ihre beständige Unterstützung in allen Lebenslagen und ihre große Geduld.

Literaturverzeichnis

- [1] G. B. Field, W. B. Somerville, and K. Dressler. Hydrogen molecules in astronomy. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **4** (1966), 207–244.
- [2] J. M. Shull and S. Beckwith. Interstellar molecular hydrogen. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **20** (1982), 163.
- [3] J. E. Dove, A. C. M. Rusk, P. H. Cribb, and P. G. Martin. Excitation and dissociation of molecular hydrogen in shock waves at interstellar densities. *Astrophys. J.* **318** (1987), 379.
- [4] J. le Bourlot, G. P. des Forets, and D. R. Flower. The cooling of astrophysical media by H₂. *Mon. Not. R. Astron. Soc* **305** (1999), 802.
- [5] G. Shaw, G. J. Ferland, N. P. Abel, P. C. Stencil, and P. A. M. van Hoof. Molecular hydrogen in star-forming regions: implementation of its microphysics in CLOUDY. *Astrophys. J.* **624** (2005), 794.
- [6] K. Takayanagi. On the inelastic collision between molecules II: Rotational transition of H₂-molecule in the collision with another H₂-molecule. *Progr. Theor. Phys.* **8** (1952), 497.
- [7] J. C. Beckerle. Exchange between rotational and translational energy in gas molecules. *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 2034.
- [8] R. Brout. Rotational energy transfer in H₂. *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 934.
- [9] K. Takayanagi. Rotational transition of hydrogen molecule by collision. *Proc. Physic. Soc. A* **70** (1957), 348.
- [10] W. D. Davison. Rotational energy transfer in molecular collisions: Transitions in parahydrogen. *Discuss. Faraday Soc.* **33** (1962), 71–84.
- [11] A. C. Allison and A. Dalgarno. The rotational excitation of molecular hydrogen. *Proc. Physic. Soc.* **90** (1967), 609.
- [12] G. Zarur and H. Rabitz. Effective potential formulation of molecule-molecule collisions with application to H₂–H₂. *J. Chem. Phys.* **90** (1974), 2057.

- [13] S. Green. Rotational excitations in H₂–H₂ collisions: Close-coupling calculations. *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 2271.
- [14] T. G. Heil, S. Green, and D. J. Kouri. The coupled states approximation for scattering of two diatoms. *J. Chem. Phys.* **68** (1978), 2562.
- [15] L. Monchick and J. Schaefer. Theoretical studies of H₂–H₂ collisions. II. Scattering and transport cross sections of hydrogen at low energies: Tests of a new ab initio vibrotor potential. *J. Chem. Phys.* **73** (1980), 6163.
- [16] G. Danby, D. R. Flower, and T. S. Monteiro. Rotationally inelastic collisions between H₂ molecules in interstellar magnetohydrodynamical shocks. *Mon. Not. R. Astron. Soc* **226** (1987), 739.
- [17] D. W. Schwenke. Calculations of rate constants for the three-body recombination of H₂ in the presence of H₂. *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 2076.
- [18] A. Aguado, C. Suarez, and M. Paniagua. Accurate global fit of the H₄ potential energy surface. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 4004.
- [19] P. Diep and J. K. Johnson. An accurate H₂–H₂ interaction potential from first principles. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 4465.
- [20] P. Diep and J. K. Johnson. Erratum: An accurate H₂–H₂ interaction potential from first principles. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 3480.
- [21] A. I. Boothroyd, P. G. Martin, W. J. Keogh, and M. J. Peterson. An accurate analytic H₄ potential energy surface. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 666.
- [22] R. E. Kolesnick and G. D. Billing. Rate constants for vibrational transitions in hydrogen and isotopes. *Chem. Phys.* **170** (1993), 201–207.
- [23] D. R. Flower. The rotational excitation of H₂ by H₂. *Mon. Not. R. Astron. Soc* **297** (1998), 334.
- [24] V. A. Zenevich and G. D. Billing. Vibrational-rotational energy transfer in H₂–H₂ collisions. I. Semiclassical decoupling approximation. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 2401.
- [25] S. K. Pogrebnya and D. C. Clary. A full-dimensional quantum dynamical study of vibrational relaxation in H₂+H₂. *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002), 523–528.
- [26] S. Y. Lin and H. Guo. Full-dimensional quantum wave packet study of rotationally inelastic transitions in H₂+H₂ collisions. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 5183–5191.
- [27] R. A. Sultanov and D. Guster. State resolved rotational excitation cross-sections and rates in H₂+H₂ collisions. *Chem. Phys.* **326** (2006), 641.

-
- [28] T.-G. Lee, N. Balakrishnan, R. C. Forrey, P. C. Stancil, D. R. Schulz, and G. J. Ferland. State-to-state rotational transitions in H_2+H_2 collisions at low temperatures. *J. Chem. Phys.* **125** (2006), 114302.
- [29] T.-G. Lee, N. Balakrishnan, R. C. Forrey, P. C. Stancil, D. R. Schulz, and G. J. Ferland. Erratum: State-to-state rotational transitions in H_2+H_2 collisions at low temperatures. *J. Chem. Phys.* **126** (2007), 179901.
- [30] J. Schaefer and W. Meyer. Theoretical studies of $\text{H}_2\text{-H}_2$ collisions. I. Elastic scattering of ground state para- and ortho- H_2 in the rigid rotor approximation. *J. Chem. Phys.* **70** (1979), 344.
- [31] R. A. Sultanov and D. Guster. Rotational energy transfer in H_2+H_2 . *Chem. Phys. Lett.* **428** (2006), 227.
- [32] D. R. Flower and R. Roueff. Rovibrational relaxation in collisions between H_2 molecules: I. Transitions induced by ground state para- H_2 . *J. Phys. B* **31** (1998), 2935.
- [33] D. R. Flower and R. Roueff. Rovibrational relaxation in collisions between H_2 molecules: II. Influence of the rotational state of the perturber. *J. Phys. B* **32** (1999), 3399.
- [34] D. R. Flower. Quantal coupled channels calculations of the rates of self-relaxation of ortho- and para- H_2 . *J. Phys. B* **33** (2000), 5243.
- [35] S. K. Pogrebnya, M. E. Mandy, and D. C. Clary. Vibrational relaxation in H_2+H_2 : full-dimensional quantum dynamical study. *Int. J. Mass. Spec.* **223-224** (2003), 335–342.
- [36] S. Y. Lin and H. Guo. Full-dimensional wave packet studies of collisional vibrational relaxation of both p- and o- H_2 . *J. Phys. Chem. A* **107** (2003), 7197–7203.
- [37] S. Y. Lin and H. Guo. Full-dimensional quantum wave packet study of collision-induced vibrational relaxation between para- H_2 . *Chem. Phys.* **289** (2003), 191–199.
- [38] F. Gatti, F. Otto, S. Sukiasyan, and H.-D. Meyer. Rotational excitation cross sections of para- $\text{H}_2 + para\text{-H}_2$ collisions. A full-dimensional wave packet propagation study using an exact form of the kinetic energy. *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 174311.
- [39] A. N. Panda, F. Otto, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Rovibrational energy transfer in ortho- $\text{H}_2 + para\text{-H}_2$ collisions. *J. Chem. Phys.* **127** (2007), 114310.
- [40] F. Otto, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Rotational excitations in para- $\text{H}_2 + para\text{-H}_2$ collisions: Full- and reduced-dimensional quantum wave packet studies comparing different potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **128** (2008), 064305.

- [41] F. Otto, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Erratum: “Rotational excitations in *para*-H₂ + *para*-H₂ collisions: Full- and reduced-dimensional quantum wave packet studies comparing different potential energy surfaces” [J. Chem. Phys. 128, 064305 (2008)]. *J. Chem. Phys.* **131** (2009), 049901.
- [42] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.* **165** (1990), 73–78.
- [43] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration Hartree framework: General aspects and application to NOCl. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 3199–3213.
- [44] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. The multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wave packets. *Phys. Rep* **324** (2000), 1–105.
- [45] H.-D. Meyer and G. A. Worth. Quantum molecular dynamics: Propagating wavepackets and density operators using the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method. *Theor. Chem. Acc.* **109** (2003), 251–267.
- [46] H.-D. Meyer, F. Gatti, and G. A. Worth, Eds. *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [47] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Multiconfigurational time-dependent Hartree study of complex dynamics: Photodissociation of NO₂. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 9062–9071.
- [48] U. Manthe and A. D. Hammerich. Wavepacket dynamics in five dimensions. Photodissociation of methyl iodide. *Chem. Phys. Lett.* **211** (1993), 7.
- [49] A. D. Hammerich, U. Manthe, R. Kosloff, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Time-dependent photodissociation of methyl iodide with five active modes. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 5623.
- [50] J. Trin, M. Monnerville, B. Pouilly, and H.-D. Meyer. Photodissociation of the ArHBr complex investigated with the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) approach. *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 600–609.
- [51] B. Pouilly, M. Monnerville, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Wave packet study of the UV photodissociation of the Ar₂HBr complex. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 184313.
- [52] A. Raab, G. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the S₂ electronic state using a realistic 24-mode model Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 936–946.
- [53] E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Theoretical study of excitations in furan: Spectra and molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 4585.

- [54] S. Mahapatra, G. A. Worth, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, and H. Köppel. The $\tilde{A}^2E \tilde{B}^2B_2$ photoelectron bands of allene beyond the linear coupling scheme: An *ab initio* dynamical study including all fifteen vibrational modes. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 5567–5576.
- [55] C. Cattarius, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. All mode dynamics at the conical intersection of an octa-atomic molecule: Multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) investigation on the butatriene cation. *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2088–2100.
- [56] H. Köppel, M. Döscher, I. Baldea, H.-D. Meyer, and P. G. Szalay. Multistate vibronic interactions in the benzene radical cation. II. Quantum dynamical simulations. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 2657–2671.
- [57] A. Markmann, G. A. Worth, and L. S. Cederbaum. Allene and pentatetraene cations as models for intramolecular charge transfer: Vibronic coupling Hamiltonian and conical intersections. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 144320–15.
- [58] M. Ehara, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) study on rotational and diffractive inelastic molecule-surface scattering. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 8865–8877.
- [59] M.-C. Heitz and H.-D. Meyer. Rotational and diffractive inelastic scattering of a diatom on a corrugated surface: A multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) study on $N_2/LiF(001)$. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 1382–1392.
- [60] R. van Harrevelt and U. Manthe. Off-normal incidence dissociative sticking of H_2 on $Cu(100)$ studied using six-dimensional quantum calculations. *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 124706.
- [61] C. Crespos, H.-D. Meyer, R. C. Mowrey, and G. J. Kroes. Multiconfiguration time-dependent Hartree method applied to molecular dissociation on surfaces: $H_2+Pt(111)$. *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 074706.
- [62] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Reactive scattering using the multiconfiguration time-dependent Hartree approximation: General aspects and application to the collinear $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reaction. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 5605.
- [63] F. Matzkies and U. Manthe. Accurate quantum calculations of thermal rate constants employing MCTDH: $H_2+OH \rightarrow H+H_2O$ and $D_2+OH \rightarrow D+DOH$. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4828.
- [64] S. Sukiasyan and H.-D. Meyer. Reaction cross section for the $H+D_2(\nu_0 = 1) \rightarrow HD+D$ and $D+H_2(\nu_0 = 1) \rightarrow DH+H$ systems. A multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) wave-packet propagation study. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 10641–10647.

- [65] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe. Accurate quantum dynamics of a combustion reaction: Thermal rate constants of $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4(\text{X}^1\text{A}_1) \rightarrow \text{OH}(\text{X}^2\Pi) + \text{CH}_3(\text{X}^2\text{A}_2'')$. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 4635.
- [66] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe. Calculating initial-state-selected reaction probabilities from thermal flux eigenstates: A transition-state-based approach. *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 204114–10.
- [67] D. O. Harris, G. G. Engerholm, and G. W. Gwinn. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators. *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 1515.
- [68] A. S. Dickinson and P. R. Certain. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems. *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 4209.
- [69] J. W. Cooley and J. W. Tukey. An algorithm for the machine calculation of complex fourier series. *Mathematics of Computation* **19**, 90 (1965), 297–301.
- [70] C. Leforestier and R. E. Wyatt. Optical potential for laser induced dissociation. *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 2334.
- [71] R. Kosloff and D. Kosloff. Absorbing boundaries for wave propagation problems. *J. Comp. Phys.* **63** (1986), 363.
- [72] D. Neuhauser and M. Baer. The time-dependent Schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions. *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 4351.
- [73] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 1409.
- [74] U. V. Riss and H.-D. Meyer. Reflection-free complex absorbing potentials. *J. Phys. B* **28** (1995), 1475.
- [75] P. A. M. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930), 376–385.
- [76] J. Frenkel. *Wave Mechanics*. Clarendon Press, Oxford, 1934.
- [77] H. Tal-Ezer and R. Kosloff. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3967.
- [78] T. J. Park and J. C. Light. Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction. *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 5870.
- [79] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 7974.
- [80] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces II. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3772.

- [81] E. Schmidt. Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen. *Math. Ann.* **63** (1906), 433.
- [82] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **84** (1927), 457.
- [83] W. Kołos and L. Wolniewicz. Potential energy curves for the $X^1\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_u^+$, and $C^1\Pi_u$ states of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 2429.
- [84] W. Kołos and L. Wolniewicz. Vibrational and rotational energies for the $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$, and $a^3\Sigma_g^+$ states of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 3672.
- [85] W. Kołos and J. Rychlewski. Ab initio potential energy curves and vibrational levels for the c , I , and i states of the hydrogen molecule. *J. Mol. Spec.* **66** (1977), 428–440.
- [86] A. Sternberg and D. A. Neufeld. The ratio of ortho- to para- H_2 in photodissociation regions. *Astrophys. J.* **516** (1999), 371.
- [87] R. N. Zare. *Angular momentum*. Wiley, New York, 1988.
- [88] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, Y. Justum, A. Nauts, and X. Chapuisat. Vector parametrization of the n -atom problem in quantum mechanics. I. Jacobi vectors. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 8804.
- [89] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, and X. Chapuisat. Vector parametrization of the n -atom problem in quantum mechanics. II. Coupled-angular-momentum spectral representations for four atom systems. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 8821.
- [90] F. Gatti and C. Iung. Exact and constrained kinetic energy operators for polyatomic molecules: The polyspherical approach. *Phys. Rep.* **484** (2009), 1–69.
- [91] R. T. Pack. Space-fixed vs. body-fixed axes in atom-diatom molecule scattering. Sudden approximations. *J. Chem. Phys.* **60** (1974), 633.
- [92] P. McGuire and D. J. Kouri. Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. j_z -conserving coupled states approximation. *J. Chem. Phys.* **60** (1974), 2488.
- [93] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [94] K. Takayanagi. The production of rotational and vibrational transitions in encounters between molecules. *Adv. At. Mol. Phys.* **1** (1965), 149.
- [95] D. J. Tannor and D. E. Weeks. Wave packet correlation function formulation of scattering theory: The quantum analog of classical S -matrix theory. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 3884.

- [96] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Calculation of H+H₂ and H+D₂ reaction probabilities within the multiconfiguration time-dependent Hartree approach employing an adiabatic correction scheme. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 2614.
- [97] S. Sukiasyan and H.-D. Meyer. On the effect of initial rotation on reactivity. A multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) wave-packet propagation study on the H+D₂ and D+H₂ reactive scattering systems. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 2604–2611.
- [98] G. C. Corey and D. Lemoine. Pseudospectral method for solving the time-dependent Schrödinger equation in spherical coordinates. *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 4115.
- [99] G. Quémener and N. Balakrishnan. Quantum calculations of H₂–H₂ collisions: From ultracold to thermal energies. *J. Chem. Phys.* **130** (2009), 114303.
- [100] T.-G. Lee. Private Mitteilung, Nov 2007. Korrigierte Daten für den 00 → 44-Wirkungsquerschnitt auf der BMKP-Fläche. Diese Daten liegen etwas höher als die in [28] publizierten.
- [101] J. M. Hutson and S. Green. MOLSCAT computer code, version 14 (1994), distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK).
- [102] H. Rabitz and S.-H. Lam. Rotational energy relaxation in molecular hydrogen. *J. Chem. Phys.* **63** (1975), 3532.
- [103] B. Maté, F. Thibault, G. Tejeda, J. M. Fernández, and S. Montero. Inelastic collisions in *para*-H₂: Translation-rotation state-to-state rate coefficients and cross sections at low temperature and energy. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 064313.
- [104] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). See <http://mctdh.uni-hd.de/>.
- [105] O. Klein. Zur Frage der Quantelung des asymmetrischen Kreisels. *Z. Phys.* **58** (1929), 730–734.
- [106] J. H. Van Vleck. The coupling of angular momentum vectors in molecules. *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 213–227.
- [107] E. P. Wigner. *Group Theory*. Academic Press, New York, 1959.
- [108] Q. Sun, J. M. Bowman, G. C. Schatz, J. R. Sharp, and J. N. L. Connor. *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 1677.
- [109] J. M. Bowman. Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 4960.
- [110] J. M. Bowman and H. M. Shnider. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 4428.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Frank Otto