

Mehrdimensionale dynamische Studien
an vibronisch gekoppelten Systemen und
Modellstudien über Relaxations- und
Oberflächen-Haftungsprozesse mit der
zeitabhängigen
Multikonfigurations-Hartree-Methode
(MCTDH) für Wellenfunktionen und
Dichteoperatoren

Dissertation
Christoph Cattarius
2004

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Physiker Christoph Cattarius

aus Kusel

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 2004

Mehrdimensionale dynamische Studien
an vibronisch gekoppelten Systemen und
Modellstudien über Relaxations- und
Oberflächen-Haftungsprozesse mit der
zeitabhängigen
Multikonfigurations-Hartree-Methode
(MCTDH) für Wellenfunktionen und
Dichteoperatoren

Gutachter: Privatdozent Dr. Hans-Dieter Meyer
Prof. Dr. Joachim P. Spatz

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Kurzfassung	2
Einleitung	3
I. Dynamische Allmoden-Studien an vibronisch gekoppelten Systemen mit Hilfe der MCTDH-Methode	11
1. Grundlagen der Moleküldynamik	13
1.1. Die Schrödingergleichung	13
1.2. Die adiabatische Näherung	14
1.3. Zusammenbruch der adiabatischen Näherung, Vibronische Kopplung .	17
1.4. Die diabatische Basis	18
1.5. Taylorreihenentwicklung des diabatischen Potentials	19
1.6. Symmetrierauswahlregeln	22
1.7. Verbindung zwischen diabatischer und adiabatischer Potentialmatrix .	26
1.8. Photoelektronenspektrum	29
2. Die zeitabhängige Multikonfigurations-Hartree-Methode	35
2.1. Zeitabhängige Methoden der Wellenpaketpropagation	35
2.1.1. Standardpropagationsverfahren	36
2.1.2. Zeitabhängige Hartree-Methode	37
2.2. Der MCTDH-Wellenfunktionsansatz	40

2.3.	Zwangsbedingungen und Eindeutigkeit der MCTDH-Ansatzes	41
2.4.	Die MCTDH-Bewegungsgleichungen	41
2.5.	Wahl der MCTDH-Eindeutigkeitsoperatoren	43
2.5.1.	Triviale Wahl	43
2.5.2.	Wahl über separable Hamiltonterme	44
2.6.	Dichtematrix und natürliche Orbitale	45
2.7.	Nichtadiabatische Systeme	46
2.8.	Bemerkungen zur effektiven Form des Hamiltonoperators	47
2.9.	Modenkombination	48
3.	Bestimmung des diabatischen Potentials mittels Least-Square-Fit	49
3.1.	<i>Least-Square-Fit</i> Berechnung der Kopplungsparameter	50
3.2.	Sukzessive Verwendung des LSF-Algorithmus	51
3.3.	Wahl der Energiepunkte	52
3.4.	Aufbau des Programms	53
3.4.1.	Vorbereitende Arbeiten	53
3.4.2.	Ein- und Ausgabedateien	53
3.4.3.	Verarbeitung der Daten	54
3.5.	Vorteil dieses Verfahrens	55
3.6.	Zukünftige Erweiterungen	55
4.	Das Butatrien Kation	59
4.1.	Historische Entwicklung	61
4.2.	Das Modell der vibronischen Kopplung für das Butatrien Kation . . .	62
4.3.	Grundzustandsrechnungen	63
4.4.	Symmetriebetrachtungen	65
4.5.	<i>Ab initio</i> Rechnungen der Potentialenergieflächen	72
5.	Resultate der MCTDH-Rechnungen	75
5.1.	Die numerische Umsetzung des Experimentes	75
5.2.	Spektren und Autokorrelationen	77
5.2.1.	Das lineare 5-Moden Modell	77
5.2.2.	Bilineares 15-Moden-Modell	82
5.2.3.	Vollständig quadratisches und bilineares 18-Moden-Modell . .	83

5.2.4. Vergleich der verschiedenen Modelle	88
6. Torsions-Modell	93
6.1. Mathematischer Ansatz	93
6.2. Spektrum	95
7. Numerische Nachbetrachtungen	97
7.1. Topologie der Potentialenergieflächen und der konischen Durchschneidung	97
7.2. Schwingungszustände und ihre Dichte	99
7.3. Numerische Nachbetrachtung und Details der MCTDH-Rechnungen .	100
II. Mehrdimensionale Dichteoperator-Propagationen in offenen Quantensystemen mit der MCTDH-Methode: Modellstudien über Schwingungsrelaxationen und Oberflächen-Haftungsprozesse	103
8. Theorie des Dichteoperatorformalismus	105
8.1. Dichteoperator für reine und gemischte Gesamtheiten	105
8.2. Bewegungsgleichung für den Dichteoperator	108
8.3. Reduzierte Dynamik	110
8.4. Lindblad-Operatoren	111
9. MCTDH für Dichteoperatoren	113
9.1. MCTDH-Ansatz	113
9.2. Hermitizitätsbedingung	114
9.2.1. Typ-I-Dichteoperator	114
9.2.2. Typ-II-Dichteoperator	115
9.3. Die MCTDH-Bewegungsgleichungen	117
9.3.1. Typ-I-Bewegungsgleichungen	117
9.3.2. Typ-II-Bewegungsgleichungen	118
9.4. Vergleich der beiden Darstellungen	119

10. Anregungsmechanismus im MCTDH-Formalismus	121
10.1. Typ I	123
10.2. Typ II	123
10.3. Konvergenzkriterium	124
10.4. Berechnung des Anregungsspektrums	124
11. Das CO/Cu(100)-System	129
11.1. Das Wechselwirkungspotential und seine POTFIT-Darstellung	129
11.1.1. Das Tully-Potential	129
11.1.2. Das berechnete MCTDH-Potential	131
11.2. Präparation des Anfangszustandes	132
11.2.1. Relaxation	133
11.2.2. Thermalisierung	133
11.2.3. Dipolanregung	134
11.2.4. Der Dissipationsmechanismus	135
12. Ergebnisse	137
12.1. Lebensdauerabschätzungen	138
12.1.1. Zur Methode	139
12.1.2. Sechsdimensionale Rechnung	144
12.2. Thermalisierungen	144
13. Sticking-Prozesse	149
13.1. Potential	149
13.2. Dissipationsmechanismus und komplexes absorbierendes Potential	151
13.3. Ergebnisse	152
Zusammenfassung und Ausblick	159
A. Zum Wellenfunktionsteil	163
A.1. Normalmoden	163
A.2. Transformation zwischen kartesischen Koordinaten und Normalkoordinaten	166

B. Iterative Berechnung der Wirkung eines Operators auf Dichteoperatoren	169
B.1. Typ I	169
B.1.1. Herleitung der impliziten Gleichungen	169
B.1.1.1. Variation nach $\delta B_{j_1 \dots j_f}$	170
B.1.1.2. Variation nach $\delta \sigma_i^{(\kappa)}$	171
B.1.2. Herleitung der Rekursionsgleichungen	173
B.2. Typ II	174
B.2.1. Herleitung der impliziten Gleichungen	174
B.2.1.1. Variation nach $\delta B_{J,L} = \delta B_{j_1 \dots j_f, l_1 \dots l_f}$	175
B.2.1.2. Variation nach $\left \delta \varphi_j^{(\kappa)} \right\rangle$	177
B.2.1.3. Variation nach $\left\langle \delta \varphi_j^{(\kappa)} \right $	178
B.2.2. Herleitung der Rekursionsgleichungen	178
Literaturverzeichnis	181
Index	201
Danksagungen	201

Abbildungsverzeichnis

3.1. Qualitatives Verhalten während eines Fitverfahrens	56
4.1. Experimentelles Photoelektronenspektrum von Butatrien	60
4.2. Orbitale der beiden tiefsten elektr. Zustände des Butatrien Kations .	61
4.3. Konische Durchschneidung	73
5.1. Die numerische Umsetzung des Experimentes	76
5.2. Das Photoelektronenspektrum von Butatrien	80
5.3. Die beiden Teile des Photoelektronenspektrums	81
5.4. Photoelektronenspektrum mit 15 Moden (teilweise bilinear)	82
5.5. Spektrum des vollständigen 18-Moden-Modells	84
5.6. Spektrum des vollständigen 18-Moden-Modells (hochauflösend)	85
5.7. Autokorrelationen des X^2B_{2g} Zustandes	89
5.8. Autokorrelationen des A^2B_{2u} Zustandes	90
5.9. Besetzungsdichten bei Anregung in X^2B_{2g}	90
5.10. Besetzungsdichten bei Anregung in A^2B_{2u}	91
6.1. Spektrum mit alternativem Modell gerechnet	96
7.1. Linienspektrum	99
7.2. Spektrale Dichte	100
12.1. Darstellung des CO/Cu(100)-Systems	139
12.2. Spektrum von CO/Cu(100) (zweidimensional)	140
12.3. Spektrum von CO/Cu(100) (sechsdimensional)	145
12.4. Thermalisierte Spektren des CO/Cu(100)-Systems	147

13.1. Zeitliche Änderung der Mischung abhängig von Korrugation und Relaxationszeit	154
13.2. Haftungskoeffizienten	157
13.3. Diffraktionsverhalten	158

Tabellenverzeichnis

4.1. Grundzustandsgeometrie des Butatrien Moleküls	63
4.2. Schwingungsfrequenzen des neutralen Butatrien Moleküls	64
4.3. Die Schwingungsmoden	68
5.1. Die linearen Kopplungsparameter	79
5.2. Bilineare Kopplungsparameter des bilinearen 15-Moden Modells . . .	83
5.3. Bilineare Kopplungsparameter der Gegendiagonalen	84
5.4. Bilineare und quadratische Kopplungsterme auf der Diagonalen . . .	86
6.1. Die Modellparameter des Torsionsmodells	95
7.1. Technische Details der MCTDH-Rechnungen	102
11.1. Original Potentialparameter des Tully-Potentials	131
11.2. Die Abhängigkeit der Lebensdauern der Schwingungszustände von der Oberflächentemperatur	136
12.1. Lorentz-Parameter der z -Schwingung	141
12.2. Lorentz-Parameter der r -Schwingung	142
12.3. Spektralwerte CO/Cu(100)-Systems	143
13.1. Haftwahrscheinlichkeiten	153

Abstract

The first part of the present PhD thesis studies the multidimensional conical intersection between the first two excited electronic states of the octa-atomic butatriene cation $C_4H_4^+$. This intersection is energetically low lying and is located in the vicinity of the Franck–Condon region of the neutral molecule’s ground state. The conical intersection thus dominates the nuclear dynamics in ionization processes of this molecule. This is a particularly interesting example of vibronic coupling, introducing what appears to be a new, structured band into the energy spectrum. In this work, the potential energy surfaces and their intersection are investigated by *ab initio* methods. A diabatic model Hamiltonian including all possible linear, quadratic and bilinear vibronic coupling terms is introduced. The coupling constants are then determined via a fit of the model to *ab initio* data. The nuclear dynamics of all 18 vibrational modes is evaluated by propagating the wavepacket using the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method. Finally, the photoelectron spectrum of butatriene is computed and compared with the experimental one.

The second part is addressed to the extension of the MCTDH method to the propagation of density operators. With this method we have studied the relaxation of a vibrationally excited CO molecule adsorbed onto a Cu(100) metal surface. For the CO/Cu(100) interaction potential we have used a tailored model, which was taken from the literature. The surface is treated as an external heat bath and is described by a relaxation operator when propagating the reduced density which describes the CO molecule. To apply infrared excitations on the MCTDH method for density operators an iterative method has been developed and implemented. We have studied surface relaxation processes, thermalisations and sticking processes. The sticking processes of a surface-atom model has been investigated in dependence of the surface corrugation and the initial particle energy.

Kurzfassung

Der erste Teil der vorliegenden Dissertationsschrift widmet sich der mehrdimensionalen konischen Durchschneidung, welche durch die beiden tiefsten elektronischen Zustände des Butatrien Kations $C_4H_4^+$ gebildet wird. Diese konische Durchschneidung liegt energetisch tief und räumlich in der Nähe des Franck–Condon Bereichs des Grundzustandes des neutralen Moleküls. In diesem Molekül wird deshalb die Dynamik des Ionisierungsprozesses durch diese konische Durchschneidung dominiert. Dies ist ein besonders interessanter Vertreter vibronisch gekoppelter Systeme, da ein eigenes strukturiertes Band im Energiespektrum erscheint. In dieser Arbeit haben wir die Potentialenergieflächen und ihre Durchschneidung mittels *ab initio* Methoden bestimmt. Ein diabatischer Modell-Hamiltonoperator, unter Berücksichtigung aller linearen, quadratischen und bilinearen vibronischen Kopplungstermen, wird hergeleitet. Die Kopplungsterme werden über einen Fit an die *ab initio* Daten bestimmt. Die Kerndynamik aller 18 Schwingungsmoden wird mittels Wellenpaketpropagation unter Zuhilfenahme der multikonfigurrellen zeitabhängigen (*multiconfiguration time-dependent*) Hartree (MCTDH) Methode untersucht. Das Photoelektronenspektrum von Butatrien wird berechnet und mit experimentellen Daten verglichen.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Erweiterung der MCTDH-Methode auf die Propagation von Dichteoperatoren. Mit dieser Methode haben wir Relaxationsprozesse eines schwingungsangeregten CO-Moleküls, adsorbiert auf einer Cu(100)-Metalloberfläche, untersucht. Für das CO/Cu(100)-Wechselwirkungspotential passen wir ein in der Literatur vorhandenes Potentialmodell für unsere Bedürfnisse an. Die Oberfläche betrachten wir als externes Wärmebad, welches durch einen Relaxationsoperator beschrieben wird. Das CO-Molekül beschreiben wir durch eine reduzierte Dichte, deren Propagation berechnet wird. Um Infrarot Anregungen im MCTDH-Dichteformalismus zu berechnen, wurde eigens eine iterative Methode entwickelt und implementiert. Es wurden Oberflächen-Relaxationsprozesse, Thermalisierungen und Haftungsprozesse behandelt. Die Haftungsprozesse eines Oberflächen-Atom-Modells wurden in Abhängigkeit von der Oberflächenkorrugation und der Einschussenergie des einfallenden Teilchens untersucht.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich theoretischen Untersuchungen molekularer Systeme. Solche Systeme verlangen detaillierte Kenntnisse der elektronischen Potentialenergieflächen (PES, *potential energy surface*¹, auch Potentialfläche). Die Interaktion zwischen den elektronischen Zuständen wird in vielen Fällen durch die Kerndynamik stark beeinflusst. Diese Kopplung zwischen Kernschwingung (*vibration*) und elektronischer (*electronic*) Bewegung wird als vibronische Kopplung (VC, *vibronic coupling*) bezeichnet. Da der Effekt der vibronischen Kopplung die gesamte Dynamik des Moleküls dominieren kann, muss sie korrekt beschrieben werden. Besondere Aufmerksamkeit muss dabei den degenerierten Punkten der Potentialflächen gewidmet werden. In solchen degenerierten Punkten schneiden sich zwei Potentialflächen in einer $f - 2$ dimensionalen Fläche, wobei f die Anzahl der (Schwingungs-) Freiheitsgrade des Systems ist. So eine Schnittfläche wird als konische Durchschneidung (CI, *conical intersection*) [1–5] bezeichnet. Konische Durchschneidungen ermöglichen sehr schnelle Übergänge zwischen den elektronischen Potentialflächen [4, 6–8] und treten in polyatomaren Systemen häufig auf.

Der Effekt von konischen Durchschneidungen auf die Dynamik molekularer Systeme wurde bereits in einer Vielzahl von Systemen intensiv untersucht. Die ersten Beispiele sind in Referenz [4] gesammelt. Weitere sehr interessante Beispiele sind das Pyrazin Molekül, $C_4N_2H_4$ [9–14], das Ethylen Kation, $C_2H_4^+$ [4, 15, 16], das Ozon Kation, O_3^+ [17], das Benzol Kation, $C_6H_6^+$ [6, 18, 19], das Hydrogen Zyanid (Blausäure) Kation, HCN^+ [20], das NO_3 Radikal [21] und das Allen Kation, $C_3H_4^+$ [22, 23].

¹Um die Lesbarkeit nicht unnötig einzuschränken, werden die in der gängigen Literatur üblichen englischen Akronyme verwendet.

Das Butatrien Kation, $C_4H_4^+$, war historisch das erste nicht Jahn–Teller-System, bei dem der Einfluss der konischen Durchschneidung auf die Kerndynamik untersucht wurde [24,25]. Diese Studien brachten zutage, dass eine konische Durchschneidung zu einem dramatischen Zusammenbruch der Born–Oppenheimer-Näherung führt und somit das berechnete Spektrum qualitativ verändert.

Mehr als 20 Jahre später erlauben neue quantenmechanische Methoden die Untersuchung der Kerndynamik unter Berücksichtigung aller 18 Freiheitsgrade des Butatrien Kations. Besonders die multikonfigurale zeitabhängige Hartree (MCTDH, *multiconfiguration time-dependent Hartree*) Methode ist ein sehr modernes Verfahren zur effektiven Propagation von Wellenpaketen in Systemen mit vielen Freiheitsgraden. MCTDH wurde in den 90er Jahren von H.-D. Meyer und Mitarbeitern in Heidelberg entwickelt [26–31].

Die MCTDH-Methode hat ihre hohe Effizienz, Genauigkeit und Stabilität bereits in zahlreichen Studien eindrucksvoll demonstrieren können. Als Beispiele seien hier [12–14,27,32–44] zitiert. Dabei wurde eine große Vielzahl sehr unterschiedlicher Systeme untersucht. Als Beispiele seien hier einige Arbeiten explizit genannt: Photodissoziation ($NOCl$, NO_2 , CH_3I) [27, 32], Oberflächenstreuung (N_2/LiF) [36, 41], reaktive Streuung ($H+D_2, D+H_2$) [39, 42] und Photoabsorption (Pyrazin) bzw. Photoionisation (Allen, Butatrien und Benzol) [12–14, 23, 40, 45] in vibronisch gekoppelten Systemen. Die letztgenannten Arbeiten zeigen deutlich die Stärke von MCTDH. Hier war es möglich, Wellenpakete mit 24 (Pyrazin), 15 (Allen), 18 (Butatrien) und 13 (Benzol) Freiheitsgraden auf 2 (Pyrazin und Butatrien) bzw. 3 (Allen) und 5 (Benzol) vibronisch gekoppelten elektronischen Potentialflächen zu propagieren. Die Behandlung so hochdimensionaler Systeme mit einem Standardverfahren ist undenkbar. Die Dynamik ist in diesen Beispielen nicht trivial, sondern wegen einer konischen Durchschneidung stark korreliert. Die Untersuchung des Butatrien Systems ist Gegenstand dieser Arbeit. Es ist sogar gelungen, ein 80 dimensionales Spin-Boson-Modell mit MCTDH zu lösen [46]. Diese beeindruckende Arbeit aus Berkeley zeigt, dass MCTDH inzwischen eine ernsthafte Konkurrenz zur Feynman Pfadintegral-Methode geworden ist. Hervorzuheben ist die besonders eindrucksvolle Berechnung des Absorptionsspektrums des Pyrazin Moleküls mit zwei elektronischen Potentialenergieflächen und all seinen 24 Freiheitsgrade [13, 14]. Wang *et al.* führten eine Erweiterung der MCTDH-Methode durch, womit Systeme mit bis zu 1000

Freiheitsgrade erfolgreich untersucht werden konnten [47].

Der große Vorteil der MCTDH-Methode liegt in der Kompaktheit der Wellenfunktion. Allerdings handelt es sich bei den Bestimmungsgleichungen der Entwicklungskoeffizienten und Basisfunktionen um nichtlineare gekoppelte Differentialgleichungen. Aus diesem Grunde wurde für das MCTDH-Programm eine eigene Integrationsmethode, das sog. *constant mean-field* Verfahren, entwickelt [28]. Dieses Verfahren nutzt aus, dass aufwendig zu berechnende Größen sich zeitlich langsamer ändern als die MCTDH-Entwicklungskoeffizienten und Basisfunktionen. Der Rechenzeitgewinn kann durch dieses Verfahren hierbei bis zu einer Größenordnung betragen.

In Kapitel 1 wird die Theorie der vibronischen Kopplung und die Bedeutung konischer Durchschneidungen, insbesondere ihr Einfluss auf den Zusammenbruch der Born–Oppenheimer-Näherung, detailliert beschrieben. Die MCTDH-Methode wird dann in Kapitel 2 ausführlich diskutiert. Im folgenden 3. Kapitel entwickeln wir dann eine flexible algorithmische Methode, um die Parameter, welche im vibronisch gekoppelten Hamiltonoperator auftreten, berechnen zu können. Das Butatrien Kation ist Gegenstand intensiver Untersuchungen in Kapitel 4. Dort wird auch der vibronisch gekoppelte Hamiltonoperator des Butatrien Kations entwickelt. Die Ergebnisse der MCTDH-Rechnungen werden in Kapitel 5 und 6 präsentiert. Den Raum, den eine Dissertationsschrift bietet, wird in Kapitel 7 genutzt, um die Numerik der durchgeführten Rechnungen näher darzustellen. Längere (analytische) Rechnungen zu Teil I befinden sich im Anhang A.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der MCTDH-Methode auf die numerische Propagation von Dichteoperatoren. Mit ähnlichen Ansätzen wie für Wellenfunktionen war es möglich, analoge MCTDH-Bewegungsgleichungen für Dichteoperatoren herzuleiten [14, 48]. Allerdings lässt sich nicht der gesamte Formalismus, wie er für Wellenfunktionen gilt, auf Dichteoperatoren übertragen. Dichteoperatoren müssen während der gesamten Propagation ihre Hermitizität beibehalten. Dies erfordert weitere zusätzliche Bedingungen an MCTDH-artige Entwicklungen des Dichteoperators. Es wurden zwei Typen von MCTDH-Entwicklungen für Dichteoperatoren gefunden. Die beiden Typen weisen ein unterschiedliches Konvergenzverhalten auf. Typ I ist besser geeignet bei starker Mischung und schwacher Korrelation, Typ II bei starker Korrelation und schwacher Mischung.

Werden quantenmechanische Systeme an eine Umgebung angekoppelt, spricht man von offenen Systemen. Die Berücksichtigung der Umgebung geschieht durch Dissipationsoperatoren, die in der Bewegungsgleichung zum Liouville–von Neumann-Term, $-i[H, \rho]/\hbar$, hinzuaddiert werden. Die Dissipationsoperatoren werden in Markov-Näherung, also lokal in der Zeit, gewählt. In der Regel werden Operatoren vom Lindblad-Typ [49] bevorzugt, da diese die vollständige Positivität garantieren. Die MCTDH-Methode kann (zur Zeit) nur Dissipationsoperatoren in Markov-Näherung verwenden.

Um die Eigenschaften der MCTDH-Bewegungsgleichungen für Dichteoperatoren zu testen, wurden von A. Raab *et al.* erste Testrechnungen am Pyrazin Molekül sowie am Hénon–Heils-Modell mit geeigneten Modell-Dissipationsoperatoren durchgeführt [14]. Diese Studien zeigten die große numerische Effizienz des verwendeten MCTDH-Verfahrens für Dichteoperatoren. Diese Ergebnisse ermutigten uns, das bereits rudimentär implementierte MCTDH-Verfahren für Dichteoperatoren umfassend zu implementieren und weiter zu entwickeln.

Als Untersuchungsobjekt wählten wir die Schwingungsrelaxation eines auf einer Kupferoberfläche adsorbierten CO-Moleküls (CO/Cu(100)). Der mit der Schwingungsrelaxation verbundene Energietransfer zwischen Molekül und Oberfläche ist als Prozess in der Oberflächendynamik von fundamentalem Interesse.

Als Beispiele experimenteller Studien von diatomaren Adsorbaten auf Oberflächensubstraten seien hier aufgeführt: CO auf einer NaCl(100)-Einkristalloberfläche [50] und CO auf einer Cu(100)-Metalloberfläche [51]. Die verwendete experimentelle Messmethode stellt dabei die Infrarotspektroskopie dar.

Der Relaxationsprozess wird hauptsächlich als nichtadiabatischer Energietransfer zwischen der Schwingungsenergie des Moleküls zu den Elektronen (Elektron-Loch-Paar-Anregung) des Substrates verstanden. Solche Prozesse laufen auf sehr kurzen Zeitskalen ab. Die theoretische Beschreibung solcher Energietransfers zwischen Adsorbat und Oberfläche über eine nichtadiabatische Kopplung stellt wegen der Beteiligung eines Kontinuums von elektronischen Zuständen (des Substrates) ein herausforderndes Problem dar.

Die Schwingungsrelaxation via nichtadiabatischer Kopplung hängt sehr stark von der Separation zwischen Adsorbat und Oberfläche ab. Bei großen Abständen verhält sich die Oberfläche dem schwingenden Molekül gegenüber wie ein klassischer

Leiter. Das Molekül wechselwirkt dabei mit seiner Spiegelladung hinter der Metalloberfläche. Dabei muss das Molekül nicht als ganzes geladen sein, es reicht eine asymmetrische Ladungsverteilung, z.B. ein nicht verschwindendes Dipol- oder Quadrupolmoment. Geht man zu Abständen über, bei denen Chemisorption auftritt, spielt die Bindung Adsorbat-Oberfläche die wichtigste Rolle.

Ursache der Relaxation ist ein periodischer Ladungstransfer zwischen Metall und Adsorbat als Funktion der Molekülschwingung [52]. Dieser periodische Ladungstransfer führt zu Elektron-Loch-Anregungen im Substrat, das somit Energie von der Molekülschwingung aufnimmt. Quantenmechanisch lässt sich das als nichtadiabti-scher Energietransfer von der Schwingung zu den elektronischen Freiheitsgraden verstehen.

Eine weitere Möglichkeit des Energietransfers stellt die Phononanregung der Metallgitterschwingungen dar. Dieser Mechanismus tritt allerdings nur dann auf, wenn die Schwingungsfrequenz innerhalb des Phononenbandes des Festkörpers liegt [52]. Für das CO/Cu(100)-System ist dieser Kanal weitaus weniger wichtig als der Mechanismus der elektronischen Anregung.

Wegen des nichtadiabatischen Prozesses und dem daraus resultierenden schnellen Reaktionspfad sind die Relaxationszeiten sehr kurz. Sie liegen typischerweise im Picosekundenbereich. Erste theoretische Arbeiten errechneten Lebensdauern im Bereich von 1.3 ps bis 1.7 ps [52, 53] für das CO/Cu(100)-System.

Um die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat theoretisch studieren zu können, ist eine geeignete Modellvorstellung nötig. Eine häufig verwendete Modellvorstellung liegt darin, den Festkörper auf einen Cluster mit endlicher Anzahl von Atomen zu beschränken [52, 54]. Dabei ist klar, dass mit wachsender Clustergröße der Rechenaufwand überproportional anwächst. Die bisher größten verwendeten Cluster haben eine Größe von bis zu 14 Atomen [52]. Der Vorteil in diesem Ansatz liegt darin, dass eine Betrachtung der vollständigen Dynamik möglich ist. Wegen der Vielzahl der Freiheitsgrade ist aber oft nur eine klassische oder semi-klassische Behandlung möglich. Um die Beschränkungen, die infolge der endlichen Größe der verwendeten Cluster entstehen, zu umgehen, haben Tully und Mitarbeiter stochastische Simulationen des CO/Cu(100)-Systems für unterschiedliche Temperaturen durchgeführt [55]. Dabei wurden sowohl Phonon- als auch Elektron-Loch-Paar-Anregungen berücksichtigt. Eine empirische Potentialfunktion für die Gas-

Oberfläche-Wechselwirkung wurde diesen Rechnungen zugrunde gelegt.

Möchte man die Oberfläche allerdings vollständig betrachten, sind andere Zugänge erforderlich. Eine Möglichkeit ist die Separation zwischen Molekül und Oberfläche. Das Molekül wird dann als ein offenes System betrachtet, welches mit seiner Umgebung (der Festkörperoberfläche) wechselwirkt. Da die Umgebung (auch Bad genannt) unendlich viele Freiheitsgrade besitzt, ist der Einfluss auf die Dynamik des Systems nur noch approximativ zu berücksichtigen. Diese Situation wird mittels einer reduzierten Dynamik im Dichteoperatorformalismus beschrieben. Reduziert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die partielle Spur des Dichteoperators über die Freiheitsgrade der Umgebung gebildet wird. Dies führt dazu, dass die Freiheitsgrade der Umgebung in diesem Formalismus nicht mehr explizit auftauchen [56–58]. Die Dynamik der reduzierten Dichte wird dann mittels verallgemeinerter Master-Gleichungen beschrieben [59–63]. Sind die Korrelationszeiten des Bades gegenüber denen des System vernachlässigbar, kann die bekannte Markov-Näherung [49, 56–58, 64, 65] verwendet werden. Der Dichteoperatorformalismus wird leider sehr kompliziert und schwer anwendbar, wenn auf die Markov-Näherung verzichtet werden muss.

Um die Dynamik zwischen System und Bad zu berechnen, ist nun die numerische Propagation dieser Dichteoperatoren notwendig. Die Beschreibung von Molekulardynamik mittels Dichteoperatoren hat in der letzten Zeit zunehmendes Interesse hervorgerufen [66–73]. Das Heidelberger MCTDH-Verfahren zur Propagation von Dichteoperatoren [14, 48, 74] stellt dabei eine erfolgversprechende Methode dar.

In Kapitel 8 wird der Dichteoperatorformalismus in seinen Grundzügen dargestellt. Kapitel 9 stellt die wichtigsten Details der Theorie des MCTDH-Verfahrens für Dichteoperatoren vor, während im folgenden Kapitel 10 der Anregungsmechanismus in MCTDH-Form hergeleitet wird. Das Oberflächen-Wechselwirkungspotential und seine Adaption für unsere MCTDH-Rechnungen erläutern wir in Kapitel 11; die Ergebnisse werden in Kapitel 12 vorgestellt.

In Kapitel 13 werden wir für ein Modellsystem unelastische Streuprozesse eines Teilchens auf einer Oberfläche untersuchen. Bei unelastischer Streuung wird über die Dissipation kinetische Energie der streuenden Teilchen durch die Oberfläche absorbiert, so dass der das Teilchen beschreibende Dichteoperator sich in zwei Teile aufspaltet: ein auf der Oberfläche haftender Anteil und ein ins Vakuum zurückreflek-

tierter Teil. Für verschiedene senkrechte Einschussimpulse des gestreuten Teilchens auf die Oberfläche haben wir in Abhängigkeit von der Relaxationsstärke und der Oberflächenkorrugation die Haftungskoeffizienten des unelastischen Streuvorgangs ermittelt.

Die Arbeit schließt mit einem Anhang. Der Anhang enthält längere Formelherleitungen und Übersichten, welche während des Textes die Lesbarkeit unnötig erschwert hätten.

Teil I.

Dynamische Allmoden-Studien an vibronisch gekoppelten Systemen mit Hilfe der MCTDH-Methode

1. Grundlagen der Moleküldynamik

In diesem Kapitel werden zunächst die wichtigsten Konzepte der Quantentheorie dargestellt. Wir beschränken uns hierbei auf die für die Behandlung (großer) molekularer Systeme notwendigen Aspekte. Als wichtigste Näherungsmethode für polyatomare Systeme wird die adiabatische Näherung (auch als adiabatische Born–Oppenheimer-Näherung bekannt) kurz skizziert. In Systemen, bei denen die elektronischen Energieflächen entartete Punkte (diese Punkte liegen auf mehrdimensionalen Flächen, die auch als konische Durchschneidung bezeichnet werden) aufweisen, kommt es zu einem Zusammenbruch der adiabatischen Näherung. Für solche Systeme wird die Methode der vibronischen Kopplung vorgestellt und diskutiert.

Das Kapitel endet mit einer Darstellung über die Berechnung von Photoelektronenspektren.

1.1. Die Schrödingergleichung

Die Basisgleichung der nichtrelativistischen Quantentheorie ist die Schrödingergleichung. Diese Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung des quantenmechanischen Zustandes eines Systems (z.B. Atom, Molekül). Dieser Zustand wird durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben. Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t), \quad (1.1)$$

wobei wir den Hamiltonoperator (auch Hamiltonian genannt) \mathbf{H} – den Operator der Gesamtenergie – eingeführt haben. Neben der Zeit t hängt die Wellenfunktion Ψ noch von den Kernkoordinaten \mathbf{Q} und den elektronischen Koordinaten \mathbf{q} ab. Der Fettdruck der Koordinaten soll darauf hinweisen, dass in \mathbf{Q} (\mathbf{q}) alle Kernkoordinaten (elektronischen Koordinaten) zusammengefasst sind.

Energien und Eigenzustände können mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}\varphi_n = E_n\varphi_n \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.2)$$

bestimmt werden. Die Wellenfunktionen φ_n sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \mathbf{H} mit den dazu gehörenden Energieeigenwerten E_n . Über

$$\Psi(t) = \sum_n \langle \varphi_n | \Psi(0) \rangle e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \varphi_n \quad (1.3)$$

sind die Eigenfunktionen und -werte mit der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (1.1) verbunden.

1.2. Die adiabatische Näherung

Große molekulare Systeme können wegen der hohen Anzahl von Koordinaten nur näherungsweise behandelt werden. Die adiabatische Näherung [75] (nach Referenz [76] auch adiabatische Born–Oppenheimer-Näherung genannt) stellt in der molekularen Physik und Chemie eine der wichtigsten Möglichkeiten dar, Systeme mit einer großen Anzahl von Koordinaten für Kerne und Elektronen, näherungsweise lösen zu können.

Die grundlegende Idee der adiabatischen Näherung liegt in der Annahme, dass die Elektronenbewegung von den Kernbewegungen entkoppelt werden kann (die physikalische Motivation liegt darin begründet, dass die Elektronenmasse über drei Größenordnungen kleiner als die Kernmasse ist).

Spalten wir zunächst den Hamiltonoperator in

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_{el} + \mathbf{U}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (1.4)$$

auf. Die Operatoren \mathbf{T}_N und \mathbf{T}_{el} sind die kinetischen Energieoperatoren der Kerne und der Elektronen. Der Term $\mathbf{U}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ umfasst das gesamte Wechselwirkungspotential in Abhängigkeit von den Elektronenkoordinaten \mathbf{q} und den Kernkoordinaten \mathbf{Q} .

Der große Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass dynamische Prozesse in zwei Schritten gelöst werden können. Im ersten Schritt wird das elektronische (Schrödinger-) Problem für feste Kernkoordinaten ($\mathbf{T}_N = \mathbf{0}$) gelöst. Die orthonormalen elektronischen Wellenfunktionen $\Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q})$ und die durch

$$[\mathbf{H}_{\text{el}} - V_n(\mathbf{Q})\mathbf{1}] \Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) = \mathbf{0} \quad (1.5)$$

mit

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \mathbf{T}_{\text{el}} + \mathbf{U}(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \quad (1.6)$$

definierten Energien $V_n(\mathbf{Q})$ hängen von den Kernkoordinaten nur parametrisch ab. Die Wellenfunktionen Φ_n bilden einen vollständigen orthonormalen Basissatz.

Wir können nun die Gesamtwellenfunktion Ψ in diesen Wellenfunktionen entwickeln

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{Q}) \Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q}), \quad (1.7)$$

wobei wir die von Kernkoordinaten abhängenden Entwicklungskoeffizienten χ_n eingeführt haben. Die χ_n werden auch als Kernwellenfunktionen bezeichnet. Den Ansatz (1.7) setzen wir in die zeitunabhängige Schrödingergleichung (1.2) ein:

$$[\mathbf{H} - E\mathbf{1}] \Psi(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) = 0. \quad (1.8)$$

Multiplizieren wir Gleichung (1.8) von links mit $\Phi_m^*(\mathbf{q}; \mathbf{Q})$ und integrieren wir über die elektronischen Freiheitsgrade \mathbf{q} , so erhalten wir den Satz gekoppelter Differentialgleichungen

$$[\mathbf{T}_N + V_n(\mathbf{Q})\mathbf{1} - E\mathbf{1}] \chi_m(\mathbf{Q}) = - \sum_n \Lambda_{mn} \chi_n(\mathbf{Q}) \quad (1.9)$$

für die Schwingungswellenfunktionen $\chi_n(\mathbf{Q})$ [5, 77, 78]. Dabei haben wir die sog. nicht-adiabatischen Kopplungselemente

$$\Lambda_{mn} = \int d\mathbf{q} \Phi_m^*[\mathbf{T}_N, \Phi_n] \quad (1.10)$$

$$= \langle \Phi_m | \mathbf{T}_N | \Phi_n \rangle + \hbar^2 \sum_k \frac{1}{M_k} \langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \Phi_n \rangle \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad (1.11)$$

eingeführt. Für Gleichung (1.11) wurde hierbei ein kinetischer Energieoperator der Form

$$\mathbf{T}_N = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad (1.12)$$

angenommen (der Summationsindex k bezeichnet die Kernfreiheitsgrade, M_k sind die zugehörigen reduzierten Kernmassen).

Bei Gleichung (1.9) handelt es sich um ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Unterstellen wir nichtentartete elektronische Zustände Φ_n und berücksichtigen wir nur die Diagonalelemente der Differentialgleichung (1.9), so erhalten wir den diagonalen Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_N = \mathbf{T}_N + \Lambda_{nn} + V_n(Q), \quad (1.13)$$

d.h. ein entkoppeltes Differentialgleichungssystem für die Kernwellenfunktionen χ_n . Diese Näherung ist äquivalent zur Vereinfachung der Summe (1.7) zu

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \chi_n(\mathbf{Q}) \Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q}), \quad (1.14)$$

womit sich die Gesamtwellenfunktion zu einem Produkt aus Kern- und Elektronenwellenfunktion reduziert. Die Vernachlässigung der Nichtdiagonalterme Λ_{mn} in (1.9) erlaubt somit die getrennte Behandlung der Kernwellenfunktionen $\chi_n(\mathbf{Q})$. Der Faktor $\Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q})$ beschreibt die Elektronenverteilung in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten \mathbf{Q} . Die Kernbewegung führt hier ausschließlich zu einer Deformation der Elektronenverteilung. Die Kernbewegung erlaubt in dieser Näherung keinen Übergang zwischen elektronischen Zuständen; für jede Kerngeometrie erhält man also

eine stationäre Elektronenverteilung. Die Elektronenverteilung folgt der Kernbewegung instantan, d.h. ohne zeitliche Verzögerung. Die Vernachlässigung der Nichtdiagonalterme in (1.9) wird als adiabatische Näherung bezeichnet. In der sog. Born–Oppenheimer-Näherung werden die diabatischen Kopplungselemente Λ_{mn} gänzlich vernachlässigt. Die Größen $V_n(\mathbf{Q})$ nennt man adiabatische Energien.

1.3. Zusammenbruch der adiabatischen Näherung, Vibronische Kopplung

Die adiabatische Näherung erfordert die Vernachlässigung der nichtadiabatischen Kopplungsterme Λ_{mn} ($m \neq n$) in Gleichung (1.9). Diese Näherung ist immer gut, wenn die entsprechenden Potentialflächen genügend stark voneinander separiert sind. Wegen der Orthonormalität der Φ_n und $\langle \Phi_m | \mathbf{H}_{el} | \Phi_n \rangle = V_m \delta_{mn}$ ergibt sich aus dem Hellmann–Feynman-Theorem [79–81]:

$$\left\langle \Phi_m \left| \frac{\partial}{\partial q_i} \Phi_n \right. \right\rangle = \frac{\langle \Phi_m | \frac{\partial U}{\partial q_i} | \Phi_n \rangle}{V_n - V_m} \quad m \neq n. \quad (1.15)$$

Bei großer Energieseparation werden die Kopplungsparameter Λ_{nm} in Gleichung (1.9) genügend klein. Die Näherung wird umso schlechter, je weniger stark die beiden Potentialflächen voneinander separiert sind. Sie divergiert, falls beide Potentialflächen entartete Punkte miteinander besitzen. Die adiabatische Näherung ist deshalb hauptsächlich für den Grundzustand anwendbar, da dieser von den höheren angeregten elektronischen Zuständen meistens genügend stark separiert ist. Der Mechanismus des Elektronenübergangs über die Kerndynamik wird als vibronische (VC, *vibronic=vibration, electronic*) Kopplung bezeichnet.

Der Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung lässt sich auch leicht anschaulich verstehen. Über entartete Energiepunkte ermöglicht die Kerndynamik den Elektronen sehr schnell zwischen den elektronischen Zuständen zu wechseln. Die Grundannahme der adiabatischen Näherung, bei der gerade die Elektronenbewegung von der Kerndynamik abgekoppelt wird, ist somit nicht mehr erfüllt.

1.4. Die diabatische Basis

Durch die adiabatische Näherung wird der kinetische Energieoperator $\mathbf{T}_N + \mathbf{\Lambda}$ diagonal. Dies kann erreicht werden, indem man $\{\Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q}_0)\}_n$ als Basis für die elektronischen Wellenfunktionen mit einer festen Kerngeometrie \mathbf{Q}_0 wählt. Die Gesamtwellenfunktion lässt sich damit schreiben als

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{Q}) \Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q}_0).$$

Dies wird als *crude* (rohe) adiabatische Näherung bezeichnet. Die diabatischen Kopplungsterme verschwinden, $\Lambda_{nm} = 0$, und der kinetische Energieoperator \mathbf{T}_N wird diagonal. Dafür erhält man einen nichtdiagonalen Potentialoperator \mathbf{V} , der aber für numerische Untersuchungen weit besser geeignet ist, als ein nichtdiagonaler Impulsoperator. Möchte man das System an einer anderen Geometrie als an \mathbf{Q}_0 beschreiben, sind allerdings viele elektronische Basisfunktionen nötig.

Um den Vorteil der *crude* adiabatischen Basis auszunutzen, ohne den Nachteil der vielen elektronischen Basisfunktionen in Kauf nehmen zu müssen, beschränkt man sich auf eine Teilmenge elektronischer Zustände die untereinander stark gekoppelt sind und mit allen anderen nur sehr schwach wechselwirken. Mit S sei die Anzahl dieser gekoppelten elektronischen Zustände bezeichnet. Mit einer unitären $S \times S$ Transformationsmatrix \mathbf{U} werden die Basisfunktionen in die diabatische Basis

$$\phi_n^{\text{dia}}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{m=1}^S (\mathbf{U})_{nm} \Phi_m(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \quad n = 1, \dots, S \quad (1.16)$$

transformiert. Dabei wird die Transformation \mathbf{U} so gewählt, dass im Punkt \mathbf{Q}_0 die beiden Basen übereinstimmen:

$$\phi_n^{\text{dia}}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0) = \Phi_n(\mathbf{q}; \mathbf{Q}_0). \quad (1.17)$$

Die Transformationsmatrix \mathbf{U} lässt sich durch Lösen von Differentialgleichungen oder durch algebraische Methoden bestimmen (siehe z.B. [82]).

In dieser Näherung wird der kinetische Energieoperator in guter Näherung diagonal, während der diabatische Potentialenergieoperator \mathbf{V}_{dia} zu einer vollen Matrix wird:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{V}_{\text{dia}} \mathbf{U} = \mathbf{V}_{\text{adia}}. \quad (1.18)$$

Die Gesamtwellenfunktion wird zu

$$\Psi_\nu(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^S \chi_{i\nu}(\mathbf{Q}) \phi_i^{\text{dia}}(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \quad (1.19)$$

und für die Kernwellenfunktion erhalten wir den Satz gekoppelter Differentialgleichungen [4]:

$$\sum_{j=1}^S [\mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{\text{dia}}(\mathbf{Q}) - E\mathbf{1}]_{ij} \chi_{j\nu}(\mathbf{Q}) = 0 \quad i = 1, \dots, S. \quad (1.20)$$

Die Matrixelemente des diabatischen Potentials lassen sich über

$$\begin{aligned} (\mathbf{V}_{\text{dia}}(\mathbf{Q}))_{nm} &= \int d\mathbf{q} \phi_n^{\text{dia}*}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \mathbf{H}_{\text{el}} \phi_m^{\text{dia}}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \\ &= \left\langle \phi_n^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_m^{\text{dia}} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.21)$$

berechnen. Die Eigenwerte der diabatischen Potentialmatrix entsprechen wegen dieser Konstruktion gerade den adiabatischen Potentialen V_n der Gleichung (1.5).

1.5. Taylorreihenentwicklung des diabatischen Potentials

Mit Standardprogrammen der Quantenchemie (z.B. Gaussian TM [83]), ist es leicht möglich, zu einer vorgegebenen Molekülgeometrie, die dazugehörige adiabatische Energie zu berechnen. Bei vielen Methoden wird auch zusätzlich der Potentialgradient und unter Umständen auch die Hessesche Potentialmatrix errechnet. Da das

diabatische Potential an \mathbf{Q}_0 mit dem adiabatischen übereinstimmt, bietet es sich an, das diabatische Potential um diesen Punkt in eine Taylorreihe zu entwickeln. In der Praxis wird häufig die Geometrie des Energieminimums des Grundzustandes als \mathbf{Q}_0 gewählt. Dieser Punkt wird oft auch als Franck–Condon-Punkt bezeichnet. Die Taylorreihe um den Franck–Condon-Punkt \mathbf{Q}_0 lautet dann für f Freiheitsgrade zunächst:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{V}^{\text{dia}}(\mathbf{Q}))_{mn} &= \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_n^{\text{dia}} \right\rangle_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_0} \\
&+ \sum_{i=1}^f \frac{\partial}{\partial Q_i} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_n^{\text{dia}} \right\rangle_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_0} Q_i \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_n^{\text{dia}} \right\rangle_{\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_0} Q_i Q_j \\
&+ \text{Terme höherer Ordnung.}
\end{aligned} \tag{1.22}$$

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass wir für die Kernkoordinaten dimensionslose Massen-Frequenz-skalierte Normalkoordinaten des Grundzustandes verwenden. In diesem Koordinatensystem gilt $\mathbf{Q}_0 = \mathbf{0}$. Im Anhang A.1 wird dieses Normalmodensystem näher erläutert.

Zur Vereinfachung der Notation geben wir für die Diagonal- und Außerdiagonalterme die folgenden Abkürzungen bzw. Relationen an:

- Terme nullter Ordnung:

$$\left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_m^{\text{dia}} \right\rangle =: \epsilon_m \tag{1.23}$$

$$\left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_n^{\text{dia}} \right\rangle = 0 \quad (m \neq n), \tag{1.24}$$

wobei angenommen wird, dass die beteiligten Zustände unterschiedliche Symmetrien aufweisen.

- Terme erster Ordnung (Energiegradienten):

$$\frac{\partial}{\partial Q_i} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_m^{\text{dia}} \right\rangle =: \kappa_i^{(m)} \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Q_i} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_n^{\text{dia}} \right\rangle &=: \lambda_i^{(m,n)} \\ &= \lambda_i^{(n,m)} \quad (m \neq n) \end{aligned} \quad (1.26)$$

- Terme zweiter Ordnung (*force constants*):

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_m^{\text{dia}} \right\rangle =: \frac{\omega_i}{2} + \gamma_{i,i}^{(m)} \quad (1.27)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_m^{\text{dia}} \right\rangle =: \gamma_{i,j}^{(m)} \quad (i \neq j) \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \left\langle \phi_m^{\text{dia}} \left| \mathbf{H}_{\text{el}} \right| \phi_n^{\text{dia}} \right\rangle &=: \mu_{i,j}^{(m,n)} \\ &= \mu_{i,j}^{(n,m)} \quad (m \neq n). \end{aligned} \quad (1.29)$$

In (1.27) haben wir bei den quadratischen Koeffizienten die Frequenzen ω_i des Grundzustandes eingeführt. Die Absicht dahinter wird weiter unten noch deutlich werden. Werden nur zwei elektronische Potentialflächen ($S = 2$) berücksichtigt, wird aus der Potentialmatrix (1.22) unter Verwendung von (1.23)-(1.29)

$$\begin{aligned}
\mathbf{V}_{\text{dia}} = & \sum_{i=1}^f \frac{\omega_i^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} Q_i^2 \\
& + \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \\
& + \sum_{i=1}^f \begin{pmatrix} \kappa_i^{(1)} & 0 \\ 0 & \kappa_i^{(2)} \end{pmatrix} Q_i \\
& + \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \begin{pmatrix} \gamma_{i,j}^{(1)} & 0 \\ 0 & \gamma_{i,j}^{(2)} \end{pmatrix} Q_i Q_j \\
& + \sum_{i=1}^f \begin{pmatrix} 0 & \lambda_i \\ \lambda_i & 0 \end{pmatrix} Q_i \\
& + \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \begin{pmatrix} 0 & \mu_{i,j} \\ \mu_{i,j} & 0 \end{pmatrix} Q_i Q_j. \tag{1.30}
\end{aligned}$$

Zur Vereinfachung wurde in Gleichung (1.30) noch $\lambda_i := \lambda_i^{(1,2)} = \lambda_i^{(2,1)}$ und $\mu_{i,j} := \mu_{i,j}^{(1,2)} = \mu_{i,j}^{(2,1)}$ gesetzt.

Die ersten beiden Terme in Gleichung (1.30) stellen den harmonischen Grundzustands-Hamiltonoperator dar, der allerdings auf der Diagonalen der elektronischen 2×2 Matrix verschoben ist.

1.6. Symmetrierauswahlregeln

Geometrische Überlegungen erlauben es, die Anzahl der in Gleichung (1.30) auftretenden Parameter zu reduzieren. Ausgangspunkt hierzu sind Auswahlregeln für die in den Ausdrücken (1.25)-(1.29) vorkommenden Matrixelemente.

Betrachten wir zunächst die Matrixelemente der linearen Kopplungen ($\kappa_i^{(m)}$ und $\lambda_i^{(m,n)}$ in den Ausdrücken (1.25) und (1.26)). Hier sind die Matrixelemente nur dann von Null verschieden, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen der elektronischen Zustände ϕ_m^{dia} und ϕ_n^{dia} mit der irreduziblen Darstellung der Schwin-

gungsmode Q_i die total symmetrische Darstellung Γ_A enthält. Führen wir mit $\Gamma_{\phi_m^{\text{dia}}}$ und $\Gamma_{\phi_n^{\text{dia}}}$ die irreduziblen Darstellungen der Symmetrien der elektronischen Potenti-
alflächen und mit Γ_i die irreduzible Darstellung der Normalkoordinate Q_i ein, lautet die Auswahlregel für die linearen Kopplungsparameter [4]:

$$\Gamma_{\phi_m^{\text{dia}}} \times \Gamma_i \times \Gamma_{\phi_n^{\text{dia}}} \supset \Gamma_A. \quad (1.31)$$

Wir setzen voraus, dass die Symmetrien der beiden elektronischen Flächen unterschiedlich sind ($\Gamma_{\phi_m^{\text{dia}}} \neq \Gamma_{\phi_n^{\text{dia}}}$). Für den Spezialfall $m = n$ (Diagonalterme, $\kappa_i^{(m)}$) bedeutet dies, dass diese Schwingungsmoden total symmetrisch sein müssen. Wegen der Gleichheit der elektronischen Zustände gilt $\Gamma_{\phi_m^{\text{dia}}} \times \Gamma_{\phi_m^{\text{dia}}} = \Gamma_A$. Die entsprechende Schwingungsmode muss deshalb ebenfalls total symmetrisch sein.

Für die bilinearen Kopplungsparameter ($\gamma_{i,j}^{(m)}$ und $\mu_{i,j}^{(m,n)}$ in den Ausdrücken (1.27)-(1.29)) gilt dann entsprechend

$$\Gamma_{\phi_m^{\text{dia}}} \times \Gamma_i \times \Gamma_j \times \Gamma_{\phi_n^{\text{dia}}} \supset \Gamma_A \quad (1.32)$$

als Auswahlregel.

G_1 bezeichne die Menge aller total symmetrischen Moden.

$$G_1 : \Gamma_i \subset \Gamma_A. \quad (1.33)$$

Da diese Moden den energetischen Abstand der beiden elektronischen Flächen modulieren, werden sie als *Tuning*-Moden bezeichnet.

Mit G_2 soll die Menge von Modenpaaren bezeichnet sein, welche bilineare und quadratische Kopplungen auf der Diagonalen ermöglicht:

$$G_2 : \Gamma_i \times \Gamma_j \subset \Gamma_A. \quad (1.34)$$

In G_2 sind somit Moden jeweils gleicher Symmetrie gepaart. Die zu G_2 gehörenden Kopplungsparameter $\gamma_{i,j}^{(m)}$ verändern die Frequenzen und sorgen für Duschinsky-Rotationen [84].

G_3 ist die Menge aller Moden, die für die lineare Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen verantwortlich sind:

$$G_3 : \Gamma_i \times \Gamma_{\phi_1} \times \Gamma_{\phi_2} \subset \Gamma_A, \quad (1.35)$$

wobei $\Gamma_{\phi_s^{\text{dia}}}$ ($s = 1, 2$) die irreduzible Darstellung der Symmetrie der beiden elektronischen Flächen bezeichnet. Diese Moden werden als lineare (*intrastate*) Kopplungsmoden bezeichnet.

Abschließend sei noch in G_4 die Menge aller Paare von Moden zusammengefasst, die bilinear die beiden elektronischen Flächen miteinander koppeln:

$$G_4 : \Gamma_i \times \Gamma_j \times \Gamma_{\phi_1^{\text{dia}}} \times \Gamma_{\phi_2^{\text{dia}}}. \quad (1.36)$$

Im Rahmen des zu untersuchenden Butatrien Kations werden wir auf die Symmetrieeigenschaften nochmals zu sprechen kommen.

Mit dieser Nomenklatur lässt sich dann der diabatische Hamiltonoperator für ein System mit zwei elektronischen Potentialflächen schreiben als

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\text{dia}} &= \mathbf{T}_N(\mathbf{Q}) + \mathbf{V}_{\text{dia}}(\mathbf{Q}) \\
&= \mathbf{T}_N(\mathbf{Q}) + \sum_{i=1}^f \frac{\omega_i}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} Q_i^2 \\
&\quad + \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \\
&\quad + \sum_{i \in G_1} \begin{pmatrix} \kappa_i^{(1)} & 0 \\ 0 & \kappa_i^{(2)} \end{pmatrix} Q_i \\
&\quad + \sum_{(i,j) \in G_2} \begin{pmatrix} \gamma_{i,j}^{(1)} & 0 \\ 0 & \gamma_{i,j}^{(2)} \end{pmatrix} Q_i Q_j \\
&\quad + \sum_{i \in G_3} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_i \\ \lambda_i & 0 \end{pmatrix} Q_i \\
&\quad + \sum_{(i,j) \in G_4} \begin{pmatrix} 0 & \mu_{i,j} \\ \mu_{i,j} & 0 \end{pmatrix} Q_i Q_j
\end{aligned} \tag{1.37}$$

mit dem Operator der kinetischen Energie

$$\mathbf{T}_N(\mathbf{Q}) = - \sum_{i=1}^f \frac{\omega_i}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \mathbf{1}. \tag{1.38}$$

Hier wird der Grund für die Abspaltung der Grundzustandsfrequenzen ω_i bei den quadratischen Kopplungstermen in (1.27) deutlich: würde zwischen den elektronischen Flächen keine vibronische Kopplung stattfinden (alle Kopplungsparameter, $\kappa_i^{(m)}$, λ_i , $\gamma_{i,j}^{(m)}$ und $\mu_{i,j}$, verschwinden), würde (1.37) gerade den Hamiltonoperator ungekoppelter harmonischer Oszillatoren darstellen.

1.7. Verbindung zwischen diabatischer und adiabatischer Potentialmatrix

In den vorigen Abschnitten wurde aufgezeigt, wie die Entwicklungskoeffizienten der diabatischen Potentialmatrix über die Ableitungen des diabatischen Hamiltonoperators am Franck–Condon-Punkt berechnet werden können. Wir folgten zunächst dem in [4] aufgezeigten Potentialreihenansatz. Da bei dem später näher untersuchten Butatrien Kation nur zwei elektronische Zustände zur Dynamik beitragen, beschränkten wir uns auf den Spezialfall $S = 2$ (die Erweiterung auf $S > 2$ ist leicht durchzuführen). Das Molekül bestehe außerdem aus N Atomen. Abzüglich der sechs trivialen (drei Translationen und drei Rotationen) Molekülschwingungen müssen dann $f = 3N - 6$ Freiheitsgrade berücksichtigt werden. Den Potentialreihenansatz brachen wir außerdem nach der zweiten Potenz ab. In diesem Abschnitt werden wir einen direkten Zusammenhang zwischen dem diabatischen und dem adiabatischen Potential herstellen. Dies wird uns erlauben, an einer späteren Stelle ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich die diabatischen Kopplungsparameter aus den adiabatischen Werten bestimmen lassen.

Betrachten wir aber zunächst den diabatischen Hamiltonoperator (1.37) etwas näher. Der zweite Term in (1.37) entspricht der harmonischen Näherung der Schwingung des Grundzustandes des Systems. Das heißt, dass die Schwingung des Grundzustandes als ungestörte harmonische Schwingung behandelt wird. Die Frequenzen ω_i entsprechen gerade den Schwingungsfrequenzen dieses Grundzustandes, während die Q_i die entsprechenden dimensionslosen Normalmoden sind. Der nächste Term beinhaltet den Energieparameter $\epsilon_1(\epsilon_2)$, welcher der vertikalen Energie des ersten (zweiten) elektronischen Zustandes am Franck–Condon-Punkt entspricht. Die nächsten vier Summen beschreiben die linearen und bilinearen Kopplungsterme.

Die Indexmengen G_1 bis G_4 beschreiben alle physikalisch erlaubten Schwingungsmoden der jeweiligen Kopplungen. Ohne Auswahlregeln würden die Indizes i und j über alle Freiheitsgrade des Systems laufen.

Es stellt sich uns nun die Aufgabe, die Parameter in der diabatischen Potentialmatrix

$$\mathbf{V}_{\text{dia}} = \mathbf{H}_{\text{dia}} - \mathbf{T}_N \quad (1.39)$$

zu bestimmen. In der adiabatischen Darstellung ist die Potentialmatrix diagonal, wobei die adiabatischen Potentiale $V_{1,2}(\mathbf{Q})$ auf der Diagonalen stehen:

$$\mathbf{V}_{\text{adia}}(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{Q}) & 0 \\ 0 & V_2(\mathbf{Q}) \end{pmatrix}. \quad (1.40)$$

Normalerweise ist die Transformation von der adiabatischen zur diabatischen Darstellung schwierig durchzuführen. Beginnen wir aber mit unserem diabatischen Modellpotential $\mathbf{V}_{\text{dia}}(\mathbf{Q})$ in (1.37), können wir gerade den umgekehrten Weg gehen. Da eine unitäre Matrix \mathbf{U} existiert, welche die Transformation durchführt, können wir

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{V}_{\text{dia}} \mathbf{U} = \mathbf{V}_{\text{adia}} \quad (1.41)$$

ansetzen und \mathbf{U} durch Diagonalisierung von \mathbf{V}_{dia} bestimmen. Die Eigenwerte der adiabatischen Potentialmatrix sind natürlich gerade die adiabatischen Energien V_1 und V_2 , welche wir mit Standardprogrammen der Quantenchemie berechnen können.

Da wir uns hier auf zwei elektronische Zustände beschränkt haben, können wir die Eigenwerte der diabatischen Potentialmatrix analytisch berechnen. Man erhält mittels elementarer Algebra:

$$\begin{aligned}
V_{1,2}(\mathbf{Q}) &= \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\kappa_i^{(1)} + \kappa_i^{(2)} \right) Q_i \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{(i,j) \in G_2} \left(\gamma_{i,j}^{(1)} + \gamma_{i,j}^{(2)} \right) Q_i Q_j \\
&\quad \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\epsilon_2 - \epsilon_1 + \sum_{i \in G_1} \left(\kappa_i^{(2)} - \kappa_i^{(1)} \right) Q_i + \sum_{(i,j) \in G_2} \left(\gamma_{i,j}^{(2)} - \gamma_{i,j}^{(1)} \right) Q_i Q_j \right)^2} \\
&\quad + 4 \left(\sum_{i \in G_3} \lambda_i Q_i + \sum_{(i,j) \in G_4} \mu_{i,j} Q_i Q_j \right)^2. \tag{1.42}
\end{aligned}$$

Wir können nun die adiabatischen Energiewerte berechnen und mittels eines Fits die in Gleichung (1.42) auftretenden Parameter bestimmen. Diese Methode werden wir später in Kapitel 3 näher beschreiben.

Im linear vibronisch gekoppelten Modell kann man die Parameter durch Differentiation von $\mathbf{V}_{\text{adia}}(\mathbf{Q})$ am Franck–Condon-Punkt $\mathbf{Q} = 0$ berechnen [85]:

$$\kappa_i^{(s)} = \left. \frac{\partial V_s(\mathbf{Q})}{\partial Q_i} \right|_{\mathbf{Q}=0} \quad s = 1, 2 \tag{1.43}$$

$$\lambda_i^2 = \left. \frac{1}{8} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} [V_2(\mathbf{Q}) - V_1(\mathbf{Q})]^2 \right|_{\mathbf{Q}=0}. \tag{1.44}$$

Für den quadratischen Ansatz wird dann diese Methode instabil und es ist ein Least-Square-Fit vorzuziehen, wie er in Kapitel 3 beschrieben wird.

Der Vollständigkeit sei noch die Transformation zwischen den diabatischen und adiabatischen Wellenfunktionen angegeben:

$$\begin{pmatrix} |\Phi_1\rangle \\ |\Phi_2\rangle \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} |\phi_1^{\text{dia}}\rangle \\ |\phi_2^{\text{dia}}\rangle \end{pmatrix}. \tag{1.45}$$

1.8. Photoelektronenspektrum

Wird das Molekül durch Absorption eines Photons mit den Energie E in einen höheren Zustand angeregt, lässt sich mit Fermis Goldener Regel [86],

$$P_{\nu_i \rightarrow \nu_f s_i \rightarrow s_f}(E) \sim \left| \langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}} | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle \right|^2 \delta(E_{\nu_f s_f} - E_{\nu_i s_i} - E), \quad (1.46)$$

die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit berechnen. Der Anfangszustand (Endzustand) befinde sich dabei im Schwingungszustand ν_i (ν_f) und im elektronischen Zustand s_i (s_f). Mit $\hat{\mathbf{D}}$ sei der Übergangsoperator bezeichnet. Spaltet man den Anregungsoperator $\hat{\mathbf{D}}$ in einen Kern- und Elektronenanteil

$$\hat{\mathbf{D}} = \hat{\mathbf{D}}_{\text{N}} + \hat{\mathbf{D}}_{\text{el}} \quad (1.47)$$

auf, erhält man für die Übergangsmatrixelemente in (1.46)

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}} | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle \\ &= \langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}}_{\text{N}} + \hat{\mathbf{D}}_{\text{el}} | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle \\ &= \delta_{s_i s_f} \left\langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \left| \hat{\mathbf{D}}_{\text{N}} \right| \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \right\rangle \\ & \quad + \langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}}_{\text{el}} | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Der erste Term beschreibt Infrarotanregung und der zweite elektronische Anregung. Den zweiten Term können wir schreiben als

$$\langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}}_{\text{el}} | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle = \langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}}(\mathbf{Q}) | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \rangle \quad (1.49)$$

mit

$$\hat{\mathbf{D}}(\mathbf{Q}) = \langle \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}}_{\text{el}} | \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle. \quad (1.50)$$

Nimmt man $\hat{\mathbf{D}}(\mathbf{Q})$ als konstant an (Condon-Näherung), so wird das Matrixelement des Übergangsoperators proportional zum Franck–Condon-Faktor $\langle \chi_{\nu_i s_i} | \chi_{\nu_f s_f} \rangle$.

Formel (1.46) basiert auf zeitunabhängigen Wellenfunktionen. Da wir in dieser Arbeit aber dynamische Wellenpaketstudien durchführen, müssen wir zunächst den Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Bild und der statischen Regel (1.46) herstellen. Dazu entwickeln wir (vgl. Gleichung (1.3)) die zeitabhängigen Kernwellenfunktionen des elektronischen Endzustandes $\tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, t)$ in zeitunabhängige¹:

$$|\tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, t)\rangle = \sum_{\nu_f} |\chi_{\nu_f s_f}\rangle \langle \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) | \tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, 0)\rangle e^{-\frac{iE_{\nu_f s_f}}{\hbar}t}. \quad (1.51)$$

Wählt man in (1.51) die Anfangswellenfunktion zu

$$|\tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, 0)\rangle = \left(\langle \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}}_{\text{el}} | \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\rangle + \delta_{s_i s_f} \hat{\mathbf{D}}_{\text{N}} \right) |\chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q})\rangle \quad (1.52)$$

ergibt sich für die Entwicklungskoeffizienten in (1.51)

$$\langle \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) | \tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, 0)\rangle = \langle \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}} | \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\rangle. \quad (1.53)$$

Die Entwicklungskoeffizienten tauchen in Fermis Goldener Regel (1.46) gerade als Übergangsmatrixelemente auf. Führen wir zunächst noch die Autokorrelationsfunktion

$$C(t) = \sum_{s_f} \langle \tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, 0) | \tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, t)\rangle \quad (1.54)$$

ein. Mit der Entwicklung (1.51) folgt dann

$$\begin{aligned} C(t) &= \sum_{\nu_f, s_f} |\langle \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) | \tilde{\chi}_{s_f}(\mathbf{Q}, 0)\rangle|^2 e^{-\frac{iE_{\nu_f s_f}}{\hbar}t} \\ &\stackrel{(1.53)}{=} \sum_{\nu_f, s_f} \left| \langle \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}} | \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\rangle \right|^2 e^{-\frac{iE_{\nu_f s_f}}{\hbar}t}. \end{aligned}$$

¹Die Tilde soll die Unterscheidung zwischen zeitabhängigen und zeitunabhängigen Kernwellenfunktionen vereinfachen.

Mittels Fouriertransformation lässt sich aus der Autokorrelation $C(t)$ der Absorptionsquerschnitt

$$\begin{aligned}
 I(E) &= 2\pi \sum_{\nu_f} \left| \langle \chi_{\nu_i s_i}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_i}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{D}} | \chi_{\nu_f s_f}(\mathbf{Q}) \Phi_{s_f}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle \right|^2 \delta(E_{\nu_f s_f} - E_{\nu_i s_i} - E) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{\frac{i(E + E_{\nu_i s_i})t}{\hbar}} dt
 \end{aligned} \tag{1.55}$$

bestimmen.

Für die Autokorrelation $C(t)$ möchten wir noch die nützlichen Relationen

$$C(-t) = C^*(t) \tag{1.56}$$

$$\begin{aligned}
 C(t) &= \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \\
 &= \langle \Psi(t/2)^* | \Psi(t/2) \rangle,
 \end{aligned} \tag{1.57}$$

eingeführen, die den großen Vorteil aufweisen, die Propagationszeit zu halbieren. Die Relation (1.57) ist gültig für eine reelle Anfangswellenfunktion $\Psi(0)$ und symmetrische Hamiltonoperatoren [32, 87]. Wegen (1.56) muss nur über positive Zeiten propagiert werden.

Man beachte, dass die Gesamtwellenfunktion Ψ Beiträge von jeder der (beiden) vibronisch gekoppelten elektronischen Zustände aufweist und die Autokorrelation $C(t)$ somit die Summe über all diese Komponenten darstellt.

Im Experiment werden die beiden tiefsten elektronischen Zustände durch Photoanregung gleichzeitig besetzt. Technisch müssen zwei Rechnungen durchgeführt werden: die Anfangswellenfunktion $\Psi(0)$ muss zum Zeitpunkt $t = 0$ jeweils auf eine elektronische Fläche gesetzt werden und getrennt propagiert werden. Man erhält dadurch zwei getrennte Spektren. Unterstellt man, dass der Ionisierungsprozess für beide elektronischen Zustände mit der gleichen Wahrscheinlichkeit und zufällig verteilten Phasenrelationen auftritt, müssen beide Teilspektren gleichberechtigt addiert werden.

Wegen der endlichen Propagationszeit T in den Rechnungen verursacht die Fouriertransformation (1.55) Artefakte. Das berechnete Spektrum entspricht dem mit der Auflösungsfunktion

$$\tilde{g}_0(E) = 2 \frac{\sin(ET)}{E} \quad (1.58)$$

gefalteten exakten Spektrum. Dieses Artefakt ist bekannt als Gibbs-Phänomen [88]. Es lässt sich reduzieren, indem die Autokorrelation mit der Funktion [13, 30]

$$g_n(t) = \cos^n \left(\frac{\pi t}{2T} \right) \Theta(T - |t|) \quad (1.59)$$

multipliziert wird. Die Funktion Θ bezeichnet die Heaviside-Stufenfunktion. Die natürliche Zahl n ist in dieser Arbeit auf 2 gesetzt. Die Multiplikation der Autokorrelationsfunktion $C(t)$ mit $g_n(t)$ entspricht einer Faltung des Spektrums mit der Fouriertransformation von $g_n(t)$. Für $n = 1$ und 2 lauten diese

$$\tilde{g}_1(E) = 4\pi T \cdot \frac{\cos(ET)}{(\pi - 2ET)(\pi + 2ET)} \quad (1.60)$$

$$\tilde{g}_2(E) = \frac{\pi^2}{E} \cdot \frac{\sin(ET)}{(\pi - ET)(\pi + ET)}. \quad (1.61)$$

Man beachte, dass $\tilde{g}_{1,2}(E)$ für große Energiewerte mit E^{-2} bzw. E^{-3} verschwindet, während \tilde{g}_0 nur mit E^{-1} abfällt. Ebenfalls ist der negative Anteil von \tilde{g}_n umso kleiner je größer n ist.

Leider werden die Faltungsfunktionen umso breiter je größer n ist. Ihre Halbwertsbreiten (FWHM, *full width at half maximum*) sind $\Delta E = 2.5 \text{ eV} \cdot \text{fs}/T$, $\Delta E = 3.4 \text{ eV} \cdot \text{fs}/T$ und $\Delta E = 4.2 \text{ eV} \cdot \text{fs}/T$ für $n = 0, 1$ und 2. Die größere Qualität wird also durch eine etwas schlechtere Auflösung bezahlt.

In gemessenen Spektren sind Spektrallinien nie streng monochromatisch. Aufgrund experimenteller Rahmenbedingungen werden keine diskreten Linien gemessen, sondern (verbreiterte Lorentz- oder Gauß-förmige) Linienprofile. Die Breite dieser Profile rührt von unterschiedlichen Ursachen her. Während die natürliche Linienbreite ihren Ursprung in der endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände hat, erhöhen experimentelle Ursachen (wie z.B. Auflösung des Spektrometers, Doppler-

verbreiterung, Kollisionsverbreiterung) die Breite der Linien im Spektrum. Im Extremfall lässt sich nur noch ein diffuses Spektrum messen. Für eine ausführliche Diskussion dieser Effekte siehe zum Beispiel Referenz [89]. Diese experimentell bedingte Linienverbreiterung lässt sich durch die Multiplikation der Autokorrelationsfunktion mit der Gaußfunktion

$$h(t) = e^{-(t/\tau)^2} \quad (1.62)$$

numerisch simulieren. Die Größe τ ist eine geeignete Dämpfungskonstante. Diese Multiplikation ist äquivalent zu einer Faltung des Spektrums mit einer Gaußfunktion, welche am halben Maximum (FWHM, *full width at half maximum*) eine Breite von

$$\omega_D = \frac{2\sqrt{2 \ln 2}}{\tau} \quad (1.63)$$

aufweist.

2. Die zeitabhängige Multikonfigurations-Hartree- Methode

Im vorigen Kapitel wurde dargestellt, wie der Hamiltonoperator für ein vibronisch gekoppeltes System bestimmt werden kann. Der Hamiltonoperator ist der Differentialoperator der Gesamtenergie in der Schrödingergleichung. In diesem Kapitel möchten wir uns nun mit numerischen Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung beschäftigen. Als ihre Lösung erhält man die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion; ihre Zeitenwicklung wird auch als (Wellenfunktions-) Propagation bezeichnet.

Nach einem Überblick über verschiedene numerische Propagationmethoden werden wir unser Augenmerk auf die zeitabhängige Multikonfigurations-Hartree- (MCTDH, *multiconfiguration time-dependent Hartree*) Methode richten. Die MCTDH-Methode stellt die zentrale numerische Methode in dieser Arbeit dar. Wir bedienen uns dabei des in Heidelberg entwickelten MCTDH-Programmpaketes [90]. Da auch in Teil II (dort für die numerische Propagation von Dichteoperatoren) die MCTDH Methode eine zentrale Rolle einnimmt, werden wir diese Methode detailliert darstellen.

2.1. Zeitabhängige Methoden der Wellenpaketpropagation

Bis 1975, als Hellers erste Arbeit [91] über die Propagation Gauß-förmiger Wellenpakete erschien, wurde angenommen, dass die Behandlung der zeitunabhängigen Schrö-

dingergleichung effizienter sei als die Behandlung der zeitabhängigen. Begünstigt durch die Entwicklung leistungsfähiger Integratoren (z.B. der Split-Operator [92–94], der Tschebyscheff-Integrator [95] und das iterative Lanczos-Verfahren [96]) gewannen zeitabhängige Methoden zunehmend an Bedeutung. Wegen Gleichung (1.3) sind beide Methoden äquivalent (solange der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist).

Besondere Effizienzsteigerung erlangte die zeitabhängige Methode durch die Entwicklung geeigneter Approximationen für die Wellenfunktion. Da im zeitunabhängigen Verfahren die Wellenfunktionen im Phasenraum stark lokalisiert sind, eignen sich solche Approximationen besser für die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. In diesem Abschnitt möchten wir zunächst einige Standardapproximationen beschreiben, um dann im nächsten Abschnitt die MCTDH-Methode einzuführen.

2.1.1. Standardpropagationsverfahren

Im sog. Standardpropagationsverfahren wird zunächst der unendlich dimensionale Hilbertraum durch die zeitunabhängige endliche Produktbasis

$$\left\{ \chi_{j_1}^{(1)}(Q_1) \cdots \chi_{j_f}^{(f)}(Q_f) \right\}_{j_\kappa=1, \dots, N_\kappa} \quad (2.1)$$

eindimensionaler Funktionen näherungsweise aufgespannt. Diese Basis spannt einen Raum der Dimension $N_1 \times \dots \times N_f$ auf; mit f sei hier die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet und N_κ die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen im Freiheitsgrad κ . Die Entwicklung der Wellenfunktion in dieser Produktbasis,

$$\Psi^N(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{N_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa), \quad (2.2)$$

ist numerisch exakt.

Um eine effizientere Behandlung der Wirkung des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktionen durchführen zu können, werden in der Praxis die Basisfunktionen durch eine diskrete Variablendarstellung (DVR, *discrete variable representation*) [30, 97–103] dargestellt.

Die numerische Behandlung dieser (im Rahmen der endlichen Produktbasis) exakten Methode wächst exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade f . Benutzt man

für jeden Freiheitsgrad die gleiche Anzahl von Basisfunktionen (bzw. Gitterpunkte), $N = N_1 = \dots = N_f$, skaliert der numerische Aufwand mit fN^{f+1} [30]. Durch dieses Skalierungsverhalten ist die Standardmethode nur für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden tauglich.

2.1.2. Zeitabhängige Hartree-Methode

In den letzten Dekaden des vorigen Jahrhunderts wurden zahlreiche approximative Methoden zur Lösung molekularer Dynamik im zeitabhängigen Bild entwickelt [29, 91, 104–113]. Die zeitabhängige Hartree (TDH, *time-dependent* Hartree) Methode [105, 106, 108, 109] wurde dabei zur Behandlung von Systemen mit mehreren Freiheitsgraden besonders häufig verwendet. Die TDH-Approximation enthält bereits einige Konzepte der in dieser Arbeit verwendeten MCDTH-Methode. Aus diesem Grunde wird die TDH-Approximation hier kurz skizziert. In der TDH-Approximation wird die Wellenfunktion durch

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = a(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{\kappa}(Q_{\kappa}, t) \quad (2.3)$$

geschrieben. In Gleichung (2.3) beschreibt $a(t)$ einen (redundanten) komplexen Phasenfaktor mit $|a(t)| = 1$. Die Funktionen φ_{κ} werden als Einteilchenfunktionen (SPF, *single-particle function*) bezeichnet. Das Produkt $\prod_{\kappa=1}^f \varphi_{\kappa}(Q_{\kappa}, t)$ bezeichnet man als Hartree-Produkt.

Durch Gleichung (2.3) sind die Einteilchenfunktionen allerdings noch nicht eindeutig festgelegt. Dies ist sofort einsichtig, wenn man beachtet, dass sowohl Phasen als auch Normierungsfaktoren beliebig zwischen den Einteilchenfunktionen und $a(t)$ verschoben werden können.

Die Phasen zwischen den Einteilchenfunktionen lassen sich wegen des Phasenfaktors $a(t)$ beliebig wählen. Um die Phasen festzulegen, wird die differentielle Zwangsbedingung

$$\left\langle \varphi_{\kappa}(t) \left| \dot{\varphi}_{\kappa}(t) \right. \right\rangle = 0 \quad (2.4)$$

eingeführt. Diese Zwangsbedingung sorgt dafür, dass die Norm der Einteilchenfunktion während der Propagation erhalten bleibt. Die Einteilchenfunktionen müssen also nur noch zu Beginn der Propagation auf eins normiert werden,

$$\|\varphi_\kappa(t=0)\| = 1, \quad (2.5)$$

um während der Propagation orthonormiert zu bleiben.

Die Bewegungsgleichungen für den Phasenfaktor $a(t)$ und die Einteilchenfunktionen $\varphi_\kappa(t)$ lassen sich aus dem Dirac–Frenkel-Variationsprinzip [114, 115]

$$\left\langle \delta\Psi \left| \mathbf{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle = 0 \quad (2.6)$$

ableiten. An dieser Stelle soll allerdings lediglich das Endergebnis angegeben werden. Wir benutzen hier ein Einheitensystem, bei dem $\hbar = 1$ gilt. Die Differentialgleichungen für die Koeffizienten und die Einteilchenfunktionen lauten

$$i\dot{a}(t) = \langle \mathbf{H} \rangle a(t), \quad (2.7)$$

$$i\dot{\varphi}_\kappa(t) = (1 - P_\kappa) \mathbf{H}_\kappa \varphi_\kappa(t), \quad (2.8)$$

mit

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \left\langle \varphi_1 \cdots \varphi_f \left| \mathbf{H} \right| \varphi_1 \cdots \varphi_f \right\rangle, \quad (2.9)$$

den *Mean-Field* (auf deutsch etwa: gemittelttes Feld)

$$\mathbf{H}_\kappa = \left\langle \varphi_1 \cdots \varphi_{\kappa-1} \varphi_{\kappa+1} \cdots \varphi_f \left| \mathbf{H} \right| \varphi_1 \cdots \varphi_{\kappa-1} \varphi_{\kappa+1} \cdots \varphi_f \right\rangle \quad (2.10)$$

und den Projektoren

$$P_\kappa = |\varphi_\kappa\rangle \langle \varphi_\kappa| \quad (2.11)$$

auf den Raum der Einteilchenfunktionen.

Während beim Standardpropagationsverfahren die Anzahl der Bewegungsgleichungen exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade wächst, steigt bei der TDH-Methode ihre Anzahl nur linear an. Die TDH-Methode kann deshalb zur Untersuchung sehr großer Systeme (mehrere hundert Freiheitsgrade) herangezogen werden [113, 116–118].

Da allerdings die Wellenfunktion Ψ nur durch eine einzige Konfiguration $\varphi_1 \cdot \dots \cdot \varphi_f$ dargestellt wird, wird die TDH-Methode nur in günstigen Fällen befriedigende Ergebnisse liefern.

In einer kurzen prägnanten Notation lassen sich die TDH-Bewegungsgleichungen zusammengefasst schreiben als

$$i\dot{\Psi} = \mathbf{H}_{\text{eff}}\Psi, \quad (2.12)$$

wobei wir den effektiven Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \sum_{\kappa=1}^f \mathbf{H}_{\kappa} - (f-1) \langle \mathbf{H} \rangle \quad (2.13)$$

eingeführt haben. Gleichung (2.12) ähnelt formal der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (1.1). Im Gegensatz zur linearen zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung handelt es sich aber bei Gleichung (2.12) um ein ganzes System gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen, welche simultan zu lösen sind.

Die TDH-Näherung ist eine recht grobe Näherung, denn sie vernachlässigt die Korrelationen zwischen den Freiheitsgraden vollständig. Ein einfaches Beispiel soll dies verdeutlichen. Sei

$$\mathbf{H} = h_1 + h_2 + W_1 W_2, \quad (2.14)$$

wobei h_{κ} und W_{κ} nur auf den Freiheitsgrad κ wirken, so erhält man als Fehlerterm

$$\mathbf{H} - \mathbf{H}_{\text{eff}} = (W_1 - \langle W_1 \rangle) (W_2 - \langle W_2 \rangle). \quad (2.15)$$

Nur stark lokalisierte Wellenpakete führen hier zu kleinen Fehlern.

2.2. Der MCTDH-Wellenfunktionsansatz

Die MCTDH-Methode stellt sowohl im Teil I als auch später im Teil II die zentrale Methode zur Propagation von Wellenfunktionen (Teil I) bzw. Dichteoperatoren (Teil II) dar. Aus diesem Grunde wird an dieser Stelle diese Methode für Wellenfunktionen ausführlich dargestellt.

Der große Nachteil des Standardpropagationsverfahrens (vgl. Abschnitt 2.1.1) ist das starke Anwachsen von Speicher- und Rechenaufwand mit der Anzahl der Freiheitsgrade. Um dem zu entgehen, wird beim MCTDH-Ansatz die Wellenfunktion in einen kleineren Basissatz entwickelt. Diese Basis wird zusätzlich zeitabhängig gewählt, damit sich die Wellenfunktion exakter darstellen lässt. Der MCTDH-Ansatz lautet [26]

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t), \quad (2.16)$$

mit $n_\kappa \leq N_\kappa$. Die Einteilchenfunktionen $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$ sind Linearkombinationen der primitiven Basisfunktionen aus (2.2):

$$\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} = \sum_{i_\kappa=1}^{N_\kappa} c_{i_\kappa j_\kappa}^{(\kappa)}(t) \chi_{i_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa). \quad (2.17)$$

Ihre Anzahl kann hierbei für jeden Freiheitsgrad κ unabhängig gewählt werden. Um allerdings redundante Konfigurationen zu vermeiden, muss für alle κ

$$n_\kappa^2 \leq \prod_{\nu=1}^f n_\nu \quad (2.18)$$

gelten. Die Darstellung der Einteilchenfunktionen $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$ geschieht auf einem Gitter der Länge N_κ .

Als Spezialfälle sind sowohl das Standardverfahren ($n_\kappa = N_\kappa$) als auch die TDH-Methode ($n_1 = \dots = n_f = 1$) im MCTDH-Ansatz enthalten.

2.3. Zwangsbedingungen und Eindeutigkeit der MCTDH-Ansatzes

Unterstellen wir, dass die Einteilchenfunktionen während der Propagation für alle Zeit orthonormal bleiben, d.h. es gelte

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \middle| \varphi_l^{(\kappa)}(t) \right\rangle = \delta_{jl} \quad (2.19)$$

für alle t . Diese Forderung macht den Ansatz (2.16) allerdings nicht eindeutig. Unitäre Transformationen der Einteilchenfunktionen können durch entsprechende Transformationen der Entwicklungskoeffizienten $A_{j_1 \dots j_f}$ rückgängig gemacht werden, so dass die Wellenfunktion Ψ unverändert bleibt. Um die Eindeutigkeit der Propagation der Wellenfunktion zu gewährleisten, wird die Zwangsbedingung

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \middle| \dot{\varphi}_l^{(\kappa)}(t) \right\rangle = -i \left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \middle| g^{(\kappa)} \middle| \varphi_l^{(\kappa)}(t) \right\rangle \quad (2.20)$$

eingeführt und die Propagation mit orthonormierten Einteilchenfunktionen zum Zeitpunkt $t = 0$,

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(0) \middle| \varphi_l^{(\kappa)}(0) \right\rangle = \delta_{jl}, \quad (2.21)$$

begonnen. Der Zwangsoperator (auch Eindeutigkeitsoperator genannt) $g^{(\kappa)}$ ist ein beliebiger hermitescher Operator, welcher nur auf einen Freiheitsgrad κ wirkt. Auf die Wahl dieses Eindeutigkeitsoperators wird in Abschnitt 2.5 noch näher eingegangen.

2.4. Die MCTDH-Bewegungsgleichungen

Um eine übersichtlichere Notation zu erhalten, führen wir zuerst die Multiindizes

$$J = j_1 \dots j_f \quad (2.22)$$

$$J^\kappa = j_1 \dots j_{\kappa-1} j_{\kappa+1} \dots j_f \quad (2.23)$$

$$J_l^\kappa = j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f \quad (2.24)$$

ein, womit sich die MCTDH-Entwicklungskoeffizienten und Konfigurationen schreiben lassen als

$$A_J = A_{j_1 \dots j_f} \quad (2.25)$$

$$\Phi_J = \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}. \quad (2.26)$$

Führen wir noch die Projektoren auf den κ -ten Freiheitsgrad

$$P^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} \left| \varphi_j^{(\kappa)} \right\rangle \left\langle \varphi_j^{(\kappa)} \right| \quad (2.27)$$

und die Ein-Loch-Funktionen (*single-hole functions*)

$$\begin{aligned} \Psi_l^{(\kappa)} &= \sum_{j_1}^{n_1} \dots \sum_{j_{\kappa-1}}^{n_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}}^{n_{\kappa+1}} \dots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f} \varphi_{j_1}^{(1)} \dots \varphi_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \varphi_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \dots \varphi_{j_f}^{(f)} \\ &= \sum_{J^\kappa} A_{J_l^\kappa} \Phi_{J^\kappa} \end{aligned} \quad (2.28)$$

ein. Der Summationsindex J^κ zeigt an, dass sich die Summation über alle außer den κ -ten Freiheitsgrad erstreckt. Mit den Ein-Loch-Funktionen lassen sich die *Mean-Field*-Matrizen

$$\langle \mathbf{H} \rangle_{lm}^{(\kappa)} = \left\langle \Psi_l^{(\kappa)} \left| \mathbf{H} \right| \Psi_m^{(\kappa)} \right\rangle \quad (2.29)$$

und Dichtematrizen

$$\begin{aligned}
(\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})_{lm} &= \langle \Psi_l^{(\kappa)} | \Psi_m^{(\kappa)} \rangle \\
&= \sum_{j_1}^{n_1} \cdots \sum_{j_{\kappa-1}}^{n_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}}^{n_{\kappa+1}} \cdots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f}^* A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} m j_{\kappa+1} \dots j_f} \\
&= \sum_{J^\kappa} A_{J_l^\kappa}^* A_{J_m^\kappa}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

aufstellen [26, 27, 29, 30, 119]. Die Bewegungsgleichungen lauten damit

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \mathbf{H} | \Phi_L \rangle A_L - \sum_{\kappa=1}^f \sum_{l=1}^{n_\kappa} g_{J^\kappa l}^{(\kappa)} A_{J_l^\kappa}, \tag{2.31}$$

$$i\dot{\boldsymbol{\varphi}}^{(\kappa)} = g^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} \boldsymbol{\varphi}^{(\kappa)} + (1 - P^{(\kappa)}) \left((\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)} - g^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} \right) \boldsymbol{\varphi}^{(\kappa)}, \tag{2.32}$$

wobei wir für die Einteilchenfunktionen die Vektornotation

$$\boldsymbol{\varphi}^{(\kappa)} = \left(\varphi_1^{(\kappa)}, \dots, \varphi_{n_\kappa}^{(\kappa)} \right)^T \tag{2.33}$$

verwenden. $\mathbf{1}_{n_\kappa}$ beschreibe die $n_\kappa \times n_\kappa$ Einheitsmatrix.

2.5. Wahl der MCTDH-Eindeutigkeitsoperatoren

In den vorausgegangenen Abschnitten wurden die MCTDH-Bewegungsgleichungen hergeleitet, ohne explizit auf die Wahl der hermiteschen Eindeutigkeitsoperatoren $g^{(\kappa)}$ einzugehen. Ihre Wahl ist beliebig und hat keinen Einfluss auf die Qualität der MCTDH-Wellenfunktion; sie kann allerdings das numerische Verhalten der Lösung der MCTDH-Bewegungsgleichungen entscheidend beeinflussen.

2.5.1. Triviale Wahl

Zunächst wollen wir auf die triviale Wahl $g^{(\kappa)} = 0$ eingehen. Die Bewegungsgleichungen vereinfachen sich dann zu

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \mathbf{H} | \Phi_L \rangle A_L \quad (2.34)$$

$$i\dot{\varphi} = (1 - P^{(\kappa)}) (\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)} \varphi^{(\kappa)}. \quad (2.35)$$

Gilt in diesem Fall zusätzlich noch $n_\kappa = N_\kappa$, ist der Satz der Einteilchenfunktionen vollständig. Wegen des Projektors verschwindet die rechte Seite von Gleichung (2.35) und die Einteilchenfunktionen werden zeitunabhängig. Dieser Grenzfall entspricht dem Standardverfahren.

2.5.2. Wahl über separable Hamiltonterme

Spalten wir den Hamiltonoperator in separable Terme $h^{(\kappa)}$, die nur auf einen Freiheitsgrad wirken, und einen Restterm \mathbf{H}_R auf,

$$\mathbf{H} = \sum_{\kappa=1}^f h^{(\kappa)} + \mathbf{H}_R, \quad (2.36)$$

können wir die Eindeutigkeitsoperatoren wählen zu

$$g^{(\kappa)} = h^{(\kappa)}. \quad (2.37)$$

Als MCTDH-Bewegungsgleichungen ergeben sich dann

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \mathbf{H}_R | \Phi_L \rangle A_L \quad (2.38)$$

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)} = \left(h^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} + (1 - P^{(\kappa)}) (\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H}_R \rangle^{(\kappa)} \right) \varphi^{(\kappa)}, \quad (2.39)$$

wobei in die Matrixelemente $\langle \Phi_J | \mathbf{H}_R | \Phi_L \rangle$ und *Mean-Field*-Matrizen lediglich der Restterm \mathbf{H}_R eingeht.

Deshalb scheinen diese Bewegungsgleichungen numerisch weniger aufwendig zu sein als die Bewegungsgleichungen in Abschnitt 2.5.1. Gleichung (2.35) lässt sich allerdings schreiben als

$$i\dot{\varphi}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \left(h^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} + (\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \langle \mathbf{H}_R \rangle^{(\kappa)} \right) \varphi^{(\kappa)}, \quad (2.40)$$

so dass sich in der Praxis dieser Vorteil hauptsächlich auf die Propagation der A-Koeffizienten auswirkt.

2.6. Dichtematrix und natürliche Orbitale

In diesem Abschnitt werden wir uns der physikalischen Bedeutung der in (2.30) definierten Dichtematrix zuwenden. Dazu führen wir zunächst den entsprechenden Dichteoperator ein. Mit den Definitionen (2.28) und (2.30) ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(\kappa)}(Q_\kappa, Q'_\kappa) &= \sum_{j,l=1}^{n_\kappa} \varphi_j^{(\kappa)}(Q_\kappa) \rho_{lj}^{(\kappa)} \varphi_l^{(\kappa)*}(Q'_\kappa) \\ &= \int \Psi^*(Q_1, \dots, Q'_\kappa, \dots, Q_f) \Psi(Q_1, \dots, Q_\kappa, \dots, Q_f) \\ &\quad \times dQ_1 \dots dQ_{\kappa-1} dQ_{\kappa+1} \dots dQ_f \end{aligned} \quad (2.41)$$

Die Form des Dichteoperators ähnelt stark der aus der Elektronenstrukturtheorie bekannten Einteilchendichte [120]. Wegen der Unterscheidbarkeit der Teilchen, besitzt jeder Freiheitsgrad seine eigene Dichtematrix. Die Eigenwerte und Eigenvektoren des Operators $\hat{\rho}^{(\kappa)}$ werden als natürliche Besetzungen bzw. natürliche Orbitale bezeichnet [26, 27, 121, 122]. Die natürlichen Besetzungen kennzeichnen den Beitrag der zugehörigen natürlichen Orbitale zur Wellenfunktion Ψ . Eine konvergierte Wellenfunktion zeichnet sich durch genügend kleine natürliche Besetzungen der schwachbesetzten Einteilchenfunktionen aus. Die natürlichen Besetzungen erlauben somit eine Aussage über die Konvergenz in der Einteilchen-Basis.

2.7. Nichtadiabatische Systeme

Im ersten Kapitel wurde dargestellt, wie bei Systemen mit mehreren vibronisch gekoppelten Potentialenergieflächen der diabatische Hamiltonoperator konstruiert werden kann. Bei der numerischen Behandlung der Wellenpaketpropagation haben wir uns bisher auf eine Fläche beschränkt. In diesem Abschnitt werden wir die MCTDH-Methode für diabatische (=nicht-adiabatische) Systeme erweitern. Dazu bedienen wir uns der *Multi-Set*-Formulierung [30], bei der für jede elektronische Potentialfläche ein eigener Basissatz von Einteilchenfunktionen verwendet wird [123, 124]. Die Wellenfunktion Ψ und der Hamiltonoperator \mathbf{H} werden nach den elektronischen Zuständen entwickelt:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^S \Psi^{(\alpha)} |\alpha\rangle \quad (2.42)$$

und

$$\mathbf{H} = \sum_{\alpha,\beta=1}^S |\alpha\rangle \mathbf{H}^{(\alpha\beta)} \langle\beta|. \quad (2.43)$$

S bezeichne die Anzahl der elektronischen Flächen. Jede dieser Wellenfunktionen $\Psi^{(\alpha)}$ wird wiederum in der MCTDH-Form (2.16) entwickelt. Außer dem zusätzlichen Index α sind die Bewegungsgleichungen identisch zu den bisher hergeleiteten. Für die Wahl des Eindeutigkeitsoperator zu $g^{(\alpha,\kappa)} = 0$ (Abschnitt 2.5.1) ergeben sich

$$i\dot{A}_J^{(\alpha)} = \sum_{\beta=1}^S \sum_L \langle \Phi_J^{(\alpha)} | \mathbf{H}^{(\alpha\beta)} | \Phi_L^{(\beta)} \rangle A_L^{(\beta)} \quad (2.44)$$

$$i\dot{\varphi}^{(\alpha,\kappa)} = (1 - P^{(\alpha,\kappa)}) (\rho^{(\alpha,\kappa)})^{-1} \sum_{\beta=1}^S \langle \mathbf{H} \rangle^{(\alpha\beta,\kappa)} \varphi^{(\beta,\kappa)} \quad (2.45)$$

mit den *Mean-Field*-Matrizen

$$\langle \mathbf{H} \rangle_{jl}^{(\alpha\beta, \kappa)} = \left\langle \Psi_j^{(\alpha, \kappa)} \left| \mathbf{H}^{(\alpha\beta)} \right| \Psi_l^{(\beta, \kappa)} \right\rangle \quad (2.46)$$

als Bewegungsgleichungen. Die Indizes α und β geben die Zugehörigkeit zu elektronischen Flächen wieder. Für andere Eindeutigkeitsoperatoren lassen sich die Bewegungsgleichungen analog verallgemeinern. Weitere umfangreiche Ausführungen können in Referenz [124] gefunden werden.

2.8. Bemerkungen zur effektiven Form des Hamiltonoperators

Um eine hohe Effizienz der MCTDH-Methode zu gewährleisten, ist es nötig, die direkte Berechnung der Matrixelemente $\langle \Phi_J | \mathbf{H} | \Phi_L \rangle$ und der *Mean-Field*-Matrizen $\langle \mathbf{H}_R \rangle_{jl}^{(\kappa)} = \left\langle \Psi_j^{(\kappa)} \left| \mathbf{H}_R \right| \Psi_l^{(\kappa)} \right\rangle$ in den Bewegungsgleichungen möglichst zu vermeiden. Der Rechenaufwand dieser Größen erfordert nämlich f -fache bzw. $(f - 1)$ -fache Integrationen. Diese multidimensionalen Integrale können umgangen werden, wenn der Restterm \mathbf{H}_R in (2.36) als Summe über Projektionen von Einteilchenoperatoren,

$$\mathbf{H}_R = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^f h_r^{(\kappa)}, \quad (2.47)$$

(mit den Entwicklungskoeffizienten c_r) geschrieben werden kann. Ein Matrixelement von \mathbf{H}_R lässt sich dann als Summe von Produkten von eindimensionalen Integralen

$$\langle \Phi_J | \mathbf{H}_R | \Phi_L \rangle = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^f \left\langle \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} \left| h_r^{(\kappa)} \right| \varphi_{l_\kappa}^{(\kappa)} \right\rangle \quad (2.48)$$

schreiben. Wir erkennen hier, dass sowohl unser diabatisches Modellpotential \mathbf{V}_{dia} in Gleichung (1.38) als auch der kinetische Energieoperator \mathbf{T}_N (1.38) diese Form aufweisen. Die MCTDH-Methode sollte also eine äußerst geeignete Methode sein, um mit dem in Kapitel I eingeführten diabatischen Hamiltonoperator vibronisch gekoppelte Systeme mit vielen Freiheitsgraden effektiv zu studieren. Diese Behauptung werden wir in den folgenden Kapiteln untermauern.

2.9. Modenkombination

Eine weitere Effizienzsteigerung erlangt die MCTDH-Methode dadurch, dass es möglich ist, mit einer Einteilchenfunktion mehrere Freiheitsgrade gleichzeitig darzustellen [12]. Der ursprüngliche MCTDH-Ansatz (2.16) wird zu

$$\Psi(\tilde{Q}_1, \dots, \tilde{Q}_p, t) = \sum_{j_1=1}^{\tilde{n}_1} \cdots \sum_{j_p=1}^{\tilde{n}_p} A_{j_1 \dots j_p}(t) \prod_{\tilde{\kappa}=1}^p \varphi_{j_{\tilde{\kappa}}}^{(\tilde{\kappa})}(\tilde{Q}_{\tilde{\kappa}}, t), \quad (2.49)$$

wobei in der kombinierten Mode $\tilde{Q}_{\tilde{\kappa}} = (Q_{\kappa_1}, Q_{\kappa_2}, \dots, Q_{\kappa_d})$ insgesamt d ursprüngliche Koordinaten zusammengefasst sind. Die kombinierte MCTDH-Mode (auch MCTDH-*particle* genannt) $\tilde{\kappa}$ wird mit $\tilde{n}_{\tilde{\kappa}}$ Einteilchenfunktionen dargestellt. Für die Darstellung der kombinierten Einteilchenfunktionen wird wegen der größeren Gitterlänge $\tilde{N}_{\tilde{\kappa}}$ ($\tilde{N}_{\tilde{\kappa}} = N_{\kappa_1} \times \dots \times N_{\kappa_d}$) zunächst mehr Speicherbedarf benötigt. Durch die Modenkombination kann aber die Anzahl der MCTDH-Koeffizienten $A_{j_1 \dots j_p}$ (deutlich) verringert werden. Durch geschickte Kombination stark korrelierter Moden, kann sich somit Speicher- und Rechenbedarf drastisch reduzieren lassen. Für ausführlichere Details sei auf die Referenzen [30, 31] hingewiesen.

3. Bestimmung des diabatischen Potentials mittels Least-Square-Fit

Mit Symmetrieeigenschaften lässt sich (normalerweise) die Anzahl der Parameter im diabatischen Potential V_{dia} des Hamiltonoperators (1.37) reduzieren. Trotzdem müssen die verbleibenden Parameter noch bestimmt werden. Entwickelt man das diabatische Potential am Franck–Condon-Punkt bis zur zweiten Ordnung (die Energiewerte, Gradienten und Hessesche Matrix lassen sich wiederum mit Standardmethoden der Quantenchemie leicht berechnen) in eine Taylorreihe, lassen sich über Ableitungen am diabatischen Potential die linearen diabatischen Kopplungsterme (1.23)-(1.29) näherungsweise bestimmen (vgl. Gleichungen (1.43) und (1.44)). Die Bestimmung der bilinearen und quadratischen Kopplungsparameter wird instabil (vgl. Ausführungen in Abschnitt 1.7 und Referenz [13]).

Ein weiterer Nachteil dieser Methode liegt nun darin, dass in die Taylorentwicklung des diabatischen Potentials lediglich Informationen eingehen, die auf Berechnungen am Franck–Condon-Punkt beruhen; die globale Potentialform geht somit nicht in die Berechnung der diabatischen Kopplungsparameter ein. Dieses Verfahren wurde bisher bereits zahlreich angewandt (z.B. in [13, 22]). Der Nachteil der beschränkten Information über das diabatische Potential wurde während theoretischer Untersuchungen am Pyrazinmolekül von Raab *et al.* deutlich: so war es in dieser Studie nach der Bestimmung der diabatischen Kopplungsparameter erforderlich, die Kopplungsparameter teilweise noch deutlich manuell zu verändern, um befriedigende Ergebnisse zu erlangen. Die Absicht der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, eine Methode zu entwickeln, die ein möglichst realistisches diabatisches Modellpotential berechnen kann, welches (möglichst) ohne manuelle Adjustierungen

zufrieden stellende Ergebnisse liefert. Diese Methode werden wir in diesem Kapitel vorstellen. Dabei werden wir uns möglichst allgemein halten und die Konkretisierung auf das zu untersuchende Butatrien Kation im nächsten Kapitel durchführen.

3.1. Least-Square-Fit Berechnung der Kopplungsparameter

Ausgangspunkt zur Bestimmung unseres diabatischen Modellpotentials sind nun nicht mehr die Entwicklungskoeffizienten (1.23)-(1.29) der Taylorentwicklung (1.22) des diabatischen Potentials, sondern vielmehr die in Abschnitt 1.7 angegebene Relation zwischen diabatischem und adiabatischem Potential, (1.41) und (1.42). Unsere Vorgehensweise basiert deshalb auf der Kenntnis möglichst vieler Energiepunkte auf den adiabatischen Potentialenergieflächen. Zur Berechnung dieser Energiepunkte können wir auf eine große Anzahl quantenchemischer Programme (z.B. Gaussian, Molpro, Gamess, Turbomole, Vamp etc.) zurückgreifen. Wir setzen voraus, dass zu diesen Energiepunkten die Geometrie des Moleküls in Normalmoden gegeben sei. Da in den quantenchemischen Programmen die Struktur der Molekülgeometrie üblicherweise in kartesischen Koordinaten (oder auch als Z-Matrix) angegeben wird, wird im Abschnitt A.2 des Anhangs auf den Zusammenhang zwischen kartesischen Koordinaten und Normalkoordinaten näher eingegangen.

Als Bestimmungsmethode der Kopplungsparameter wählen wir die Methode der kleinsten (Abstands-) Quadrate, den so genannten *Least-Square-Fit* (LSF). Die LSF-Methode basiert auf der Minimierung einer Funktion $L(\epsilon_1, \epsilon_2, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\mu})$, die von den zu bestimmenden Parametern ϵ_1 , ϵ_2 , $\boldsymbol{\kappa}$, $\boldsymbol{\lambda}$, $\boldsymbol{\gamma}$ und $\boldsymbol{\mu}$ abhängt. Der Fettdruck soll für die Gesamtheit aller zu bestimmenden Parameter im Hamiltonoperator (1.37) stehen (z.B.: $\boldsymbol{\gamma} = \left\{ \gamma_{i,j}^{(s)} \right\}$ für $s = 1, 2$ und $(i, j) \in G_2$). Mit $E_1^{(n)}$ und $E_2^{(n)}$ seien die berechneten adiabatischen Energiepunkte auf den beiden Potentialenergieflächen in den entsprechenden Punkten \mathbf{Q}_n im Q-Raum bezeichnet. Damit lautet der Ansatz

für die zu minimierende LSF-Funktion

$$\begin{aligned}
L &= L(\epsilon_1, \epsilon_2, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\mu}) \\
&= \sum_{n=1}^{M_1} c_1^{(n)} \left[V_1(\epsilon_1, \epsilon_2, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\mu}; \mathbf{Q}_n) - E_1^{(n)} \right]^2 \\
&\quad + \sum_{n=1}^{M_2} c_2^{(n)} \left[V_2(\epsilon_1, \epsilon_2, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\mu}; \mathbf{Q}_n) - E_2^{(n)} \right]^2, \tag{3.1}
\end{aligned}$$

wo M_1 und M_2 die Anzahl der berechneten Energiepunkte auf den beiden Potentialflächen im \mathbf{Q} -Raum bezeichnen. V_1 und V_2 sind gerade die Energieeigenwerte aus Gleichung (1.42).

Die (positiven) Gewichte $c_{1,2}^{(n)}$ spielen eine wichtige Rolle. Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten die Art der Gewichte zu wählen. In Gebieten auf der Potentialenergiefläche, wo die Dichte der Wellenfunktion groß ist, sollten die Gewichte den Einfluss der entsprechenden Energiepunkte für das LSF-Verfahren erhöhen. Ein Kriterium für die Wahl dieser Gewichte ist der Energiewert: je niedriger die Energie, desto wichtiger sollte dieser Punkt sein. Wir wählen deshalb

$$c_{1,2}^{(n)} = \begin{cases} \exp \left(\alpha \left(\epsilon_{1,2} - E_{1,2}^{(n)} \right) \right) & E_{1,2}^{(n)} \leq \epsilon_{1,2} \\ \exp \left(\beta \left(\epsilon_{1,2} - E_{1,2}^{(n)} \right) \right) & E_{1,2}^{(n)} > \epsilon_{1,2} \end{cases} \tag{3.2}$$

als unsere Gewichtsfunktion (mit positiven Konstanten α und β). Es sei hier nochmals betont, dass ϵ_1 und ϵ_2 die (a)diabatischen Energien am Franck–Condon-Punkt bezeichnen. Energiepunkte oberhalb bekommen ein Gewicht kleiner als 1, während Energiepunkte unterhalb von ϵ_1 (oder ϵ_2) Gewichte größer als 1 erhalten. Wir haben auch andere Gewichtsfunktionen getestet, wie z.B. explizit \mathbf{Q} -abhängige. Die gewonnenen Erfahrungen bestärkten uns aber, die Gewichte wie in (3.2) zu wählen.

3.2. Sukzessive Verwendung des LSF-Algorithmus

Die Methode die Kopplungsparameter über einen *Least-Square-Fit* zu bestimmen, bietet nun eine Menge von Möglichkeiten und Vorteilen. Wir können Werte auswählen, die zu bestimmen sind. So können wir den ganzen Hamiltonoperator nur auf die

linearen Terme beschränken, wir können einzelne bilineare Terme hinzufügen oder bestimmte Werte fixieren. Während unserer Studien stellten wir fest, dass man am besten wie folgt vorgeht:

1. In einem ersten Schritt beschränkt man sich auf ein lineares Modell. Nur die Energiekonstanten (ϵ_1 und ϵ_2) und die linearen Koeffizienten ($\boldsymbol{\kappa}$ und $\boldsymbol{\lambda}$) werden berechnet, während alle übrigen Kopplungsparameter auf Null gesetzt werden. Bei einem linearen Modell werden üblicherweise nicht alle Schwingungsmoden in die Dynamik involviert sein, was für folgende Propagationsrechnungen eine große Erleichterung darstellen wird. Die beiden vertikalen Energien (ϵ_1 und ϵ_2) können alternativ auf feste Werte gesetzt werden. Die Frequenzen des Grundzustands ω_i ($i = 1, \dots, 3N - 6$) könnten wir ebenfalls mit dem LSF-Verfahren bestimmen. Aber auf eine Neubestimmung der Frequenzen ω_i wird am besten verzichtet. Hier verwendet man besser die Grundzustandsfrequenzen, die man aus *ab initio* Rechnungen des neutralen Grundzustandes erhält. Mit diesem vereinfachten Hamiltonoperator kann dann mittels der MCTDH-Propagationsmethode das System untersucht werden, um die Qualität der berechneten Kopplungsparameter einschätzen zu können. Gegebenenfalls sind noch adiabatische Energiepunkte zu berechnen, um die Güte des *Least-Square-Fits* zu verbessern.
2. In folgenden Schritten kann das Modell sukzessive um die bilinearen und quadratischen Terme erweitert werden. Der Einschluss aller Parameter erfordert die Behandlung aller $3N - 6$ Freiheitsgrade. Gegebenenfalls können wiederum einige Parameter auf feste Werte gesetzt werden.

3.3. Wahl der Energiepunkte

Um die linearen Parameter zu bestimmen, ist es notwendig Punkte entlang der entsprechenden Schwingungsmoden zu berechnen (z.B. für λ_5 müssen Energiepunkte entlang der fünften Schwingungsmode berechnet werden). Die Bestimmung der bilinearen Parameter erfordert Punkte in den zwei-dimensionalen Unterräumen, welche durch die entsprechenden Moden aufgespannt werden ($\mu_{i,j}$ oder $\gamma_{i,j}^{(s)}$, $s = 1, 2$ erfordern so zum Beispiel Punkte im Unterraum $\text{span}\{Q_i, Q_j\}$). Die Qualität des *Least-*

Square-Fits wächst mit der Anzahl der berechneten Punkte. Der LSF-Algorithmus erlaubt somit die iterative Verbesserung der berechneten Parameter durch Hinzufügen weiterer *ab initio* Energiepunkte.

3.4. Aufbau des Programms

Kommen wir nun zur Implementierung des bisher in diesem Kapitel vorgestellten Bestimmungsverfahrens für die Kopplungsparameter im Hamiltonoperator (1.37). Bei der Programmierung wurde größter Wert auf höchste Flexibilität gelegt.

3.4.1. Vorbereitende Arbeiten

Bevor überhaupt mit dem LSF-Verfahren die Kopplungsparameter in (1.37) bestimmt werden können, ist es erforderlich, Energiewerte auf den adiabatischen Energieflächen zu berechnen. Dazu muss das Molekül (entlang der Normalmoden) ausgelenkt werden. Hierzu haben wir ein Hilfsprogramm entwickelt, welches die kartesischen Koordinaten des Moleküls entlang einer vorgegebenen Schwingungsmode berechnet. Dieses Programm bedient sich der im Anhang A.2 hergeleiteten Transformationsgleichung (A.21). Die kartesischen Koordinaten sind als Eingabedaten für die quantenchemischen *ab initio* Programme erforderlich. Mit diesem Hilfsprogramm ist es ebenfalls möglich, das Molekül in mehreren Normalmoden gleichzeitig auszulernen. Auch lassen sich zufällig verteilte Energiepunkte in durch Normalmoden aufgespannten Unterräumen berechnen.

3.4.2. Ein- und Ausgabedateien

Das Programm wird mit mehreren Eingabedateien gesteuert:

- Eingabedatei:

In der Eingabedatei sind Angaben zu Anzahl der Atome zu machen. Ebenfalls sind dort die Dateinamen der Parameterdatei und der Datendatei anzugeben. Die Berechnung der Lage der tiefsten konischen Durchschneidung kann in dieser Datei ebenfalls gesteuert werden.

- Parameterdatei:

In dieser Datei sind alle Startwerte für die im Hamiltonoperator (1.37) auftauchenden Parameter angegeben. Hier kann ebenfalls angegeben werden, welche Parameter unverändert in die Rechnung eingehen sollen, und welche Parameter durch den *Least-Square-Fit* neu berechnet werden sollen.

- Datendatei:

Diese Datei enthält alle Daten der vorab durchgeführten *ab initio* Rechnungen. Die Datei beginnt mit der Grundzustandsgeometrie in kartesischen Koordinaten, gefolgt von den Massen der einzelnen Atome. Der erste Abschnitt endet mit den Normalmoden. Anschließend folgen dann die Daten aller gerechneten Energiepunkte (Energiewert, elektronische Energieflächen und die Molekülgeometrie in kartesischen Koordinaten). Um diese Daten aus den Ausgabedateien der Quantenchemie-Programme zu extrahieren, wurde wiederum ein Hilfsprogramm geschrieben.

Als Ausgabe erhält man eine Datei, welche dasselbe Format wie die Parameterdatei aufweist. In ihr sind sowohl alle neu gerechneten Kopplungsparameter als auch die unverändert gelassenen Größen angegeben. Informationen, welche Parameter in diesem Rechenschritt neu bestimmt wurden, sind ebenfalls in dieser Datei enthalten. Möchte man neu gerechnete adiabatische Energiepunkte in eine neue Rechnung mit einbeziehen, genügt es einfach, diese Ausgabedatei als Parameterdatei der neuen Rechnung zu verwenden.

3.4.3. Verarbeitung der Daten

Intern arbeitet das Programm vollständig mit Massen-Frequenz skalierten Normalmoden. Nach dem Einlesen der Eingabedatei werden aus den in der Parameterdatei angegebenen Normalmoden die Matrizen für die Transformationen zwischen kartesischen Koordinaten und Normalkoordinaten berechnet (vgl. Abschnitt A.2 im Anhang). Anschließend werden aus der Datendatei alle Energiepunkte ausgelesen und die entsprechende Molekülgeometrie aus den kartesischen Koordinaten in Normalkoordinaten berechnet. Mit einer numerischen Standardmethode, entnommen aus Press *et al.* [125], wird dann die Funktion $L(\epsilon_1, \epsilon_2, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\mu})$ (vgl. (3.1)) mini-

miert. Nach der Konvergenz des Verfahrens werden die endgültigen Parameter in die Ausgabedatei geschrieben und das Programm beendet sich.

3.5. Vorteil dieses Verfahrens

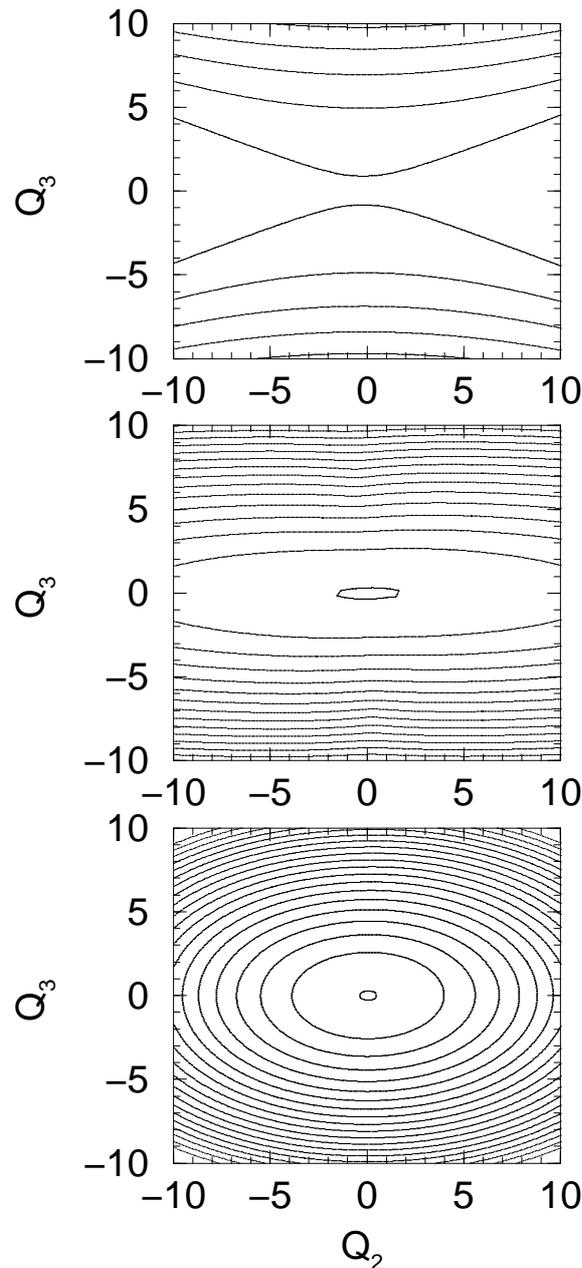
Eine der bisherigen Methoden (z.B. in [13, 22]) um die Modellparameter zu bestimmen, benutzte lediglich nur sehr wenige Punkte in enger Umgebung des Franck-Condon-Punktes. Aus diesen Daten wurden dann über Energiegradienten und Hesse Matrizen die Parameter bestimmt. Das Fehlen von Informationen in größeren Abständen von $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ kann zu flachen oder sogar zu negativ gekrümmten Potentialflächen führen. Eine negativ gekrümmte Potentialfläche führt zu ungebundenen Systemen, was wiederum zu einer unphysikalischen Dynamik des ganzen Systems führt. Weil das diabatische Modellpotential nicht exakt die *ab initio* Daten darstellt, kann eine unterschiedliche Wahl von Punkten zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dieser Effekt tritt überwiegend in Moden mit kleiner Frequenz auf. Dort sind die Potentialflächen sowieso schon recht flach. Während unserer Studien wurden wir mit diesem Problem konfrontiert. Die Berechnung zusätzlicher Punkte in den entsprechenden Unterräumen konnte diese Unzulänglichkeiten beseitigen. In Abbildung 3.1 ist dieses Verhalten qualitativ dargestellt. Wir greifen dabei schon auf später gewonnene Daten zurück.

In Abbildung 3.1 wird deutlich, dass genügend geeignete adiabatische Punkte berechnet werden müssen, um ein physikalisch sinnvolles Potentialmodell zu erhalten. In dem oberen Potentialmodell ist das gerechnete Modellpotential so flach, dass es keine gebundenen Zustände geben wird. Die Hinzunahme weiterer Energiepunkte führte schließlich zu einem Potential mit gebundenen Zuständen.

3.6. Zukünftige Erweiterungen

Mögliche zukünftige Erweiterungen betreffen natürlich die Erhöhung der Anzahl der verwendeten elektronischen Freiheitsgrade. Die Eigenwerte können dann natürlich nicht mehr wie in Gleichung (1.42) analytisch berechnet werden, sondern müssen dann ebenfalls numerisch gewonnen werden.

Abbildung 3.1.: Das qualitative Verhalten der Potentialenergiefläche nach verschiedenen Durchgängen des LSF-Verfahrens. Die beiden Moden Q_2 und Q_3 sind in dimensionslosen Massen-Frequenz skalierten Einheiten dargestellt. Die obere Grafik zeigt das gerechnete adiabatische Potential mit wenig gerechneten *ab initio* Energiepunkten. Das Potential ist in Q_2 -Richtung dissoziativ. In der mittleren Grafik sind noch einige *ab initio* Energiepunkte hinzugekommen. Die unterer Grafik zeigt das endgültige Resultat. Hier sind gebundene Zustände möglich. Wir greifen hier auf spätere Ergebnisse vor. Die Verbesserung der endgültigen Rechnung basiert hauptsächlich auf der Hinzunahme von 15 Punkten entlang der Mode ν_2 (Bereich: $-7.0 - 7.0$), 13 Punkten entlang Mode ν_3 (Bereich: $-6.0 - 6.0$) und 19 Punkten entlang der beiden durch diese Moden aufgespannten Diagonalen (Bereich: $(-10.0, \pm 10.0) - (10.0, \mp 10.0)$). Diese Zusatzpunkte fehlen in der oberen Grafik und sind in der mittleren nur teilweise berücksichtigt.



Eine weitere wichtige Erweiterung betrifft die Numerik. Bisher ist es nicht möglich, Aussagen über die Güte der durch das LSF-Verfahrens gewonnen Potentialparameter zu treffen. Über die Korrelationsmatrix ließen sich Aussagen über die numerische Qualität treffen und Konfidenzintervalle angeben. Außerdem sollte es damit leicht möglich sein, Informationen darüber zu erlangen, zu welchen Geometrien es noch

sinnvoll ist, zusätzliche Energiepunkte zu berechnen.

Nachdem dieses Programm für das vorliegende Butatrien-Kation verwendet wurde, wird es mittlerweile auch erfolgreich für vergleichende Studien an den konischen Durchschneidungen in Allen und Pentatetraien benutzt [126].

4. Das Butatrien Kation

In diesem Kapitel möchten wir auf die *ab initio* Rechnungen, die wir für das Butatrien Kation durchgeführt haben, näher eingehen.

Butatrien (C_4H_4) ist ein ebenes Molekül mit D_{2h} Symmetrie. Seine Strukturformel ist zusammen mit dem experimentellen Photoelektronenspektrum in Abbildung 4.1 enthalten. Es besitzt 18 Schwingungsmoden ($3N - 6$ mit $N = 8$), welche folgendermaßen

$$\Gamma = 4A_g + A_u + 3B_{2g} + 2B_{3g} + 3B_{1u} + 2B_{2u} + 3B_{3u} \quad (4.1)$$

durch irreduzible Darstellungen klassifiziert werden.

Der elektronische Grundzustand des $C_4H_4^+$ Kations besitzt B_{2g} Symmetrie (X^2B_{2g} Zustand) während der erste angeregte Zustand des Kations B_{2u} Symmetrie aufweist (A^2B_{2u} Zustand)¹. Aufgrund der großen Energieseparation zwischen dem nächsten ionischen Zustand (B^2B_{3u}), und den beiden tiefsten Zustände (X^2B_{2g} und A^2B_{2u}), können die höher liegenden Zustände von unseren Rechnungen ausgenommen werden. In Abbildung 4.2 sind die Orbitale dieser beiden tiefsten elektronischen Zustände dargestellt.

Die beiden tiefsten elektronischen Zustände des Butatrien Kation (X^2B_{2g} und A^2B_{2u}) werden über eine Photoionisierung des neutralen Grundzustandes angeregt. Die bekannte Born–Oppenheimer-Näherung kann wegen der vibronischen Kopplung nicht verwendet werden. In der gewöhnlichen (d.h. adiabatischen) Darstellung geschieht die Kopplung über den Operator der kinetischen Energie; die Kopplungselemente divergieren dann in der konischen Durchschneidung. Aus diesem Grund benutzen wir einen bereits mehrfach erprobten diabatischen Hamiltonoperator, der

¹Bemerkung: In älterer Literatur, wie z.B. in [24], werden diese beiden Zustände mit B_{3g} und B_{3u} Symmetrie gekennzeichnet. Der Grund für diese unterschiedlichen Zuweisungen liegt in einer anderen Wahl der Hauptträgheitsachse begründet. In dieser Arbeit wählen wir allerdings die gegenwärtige Standardnotation.

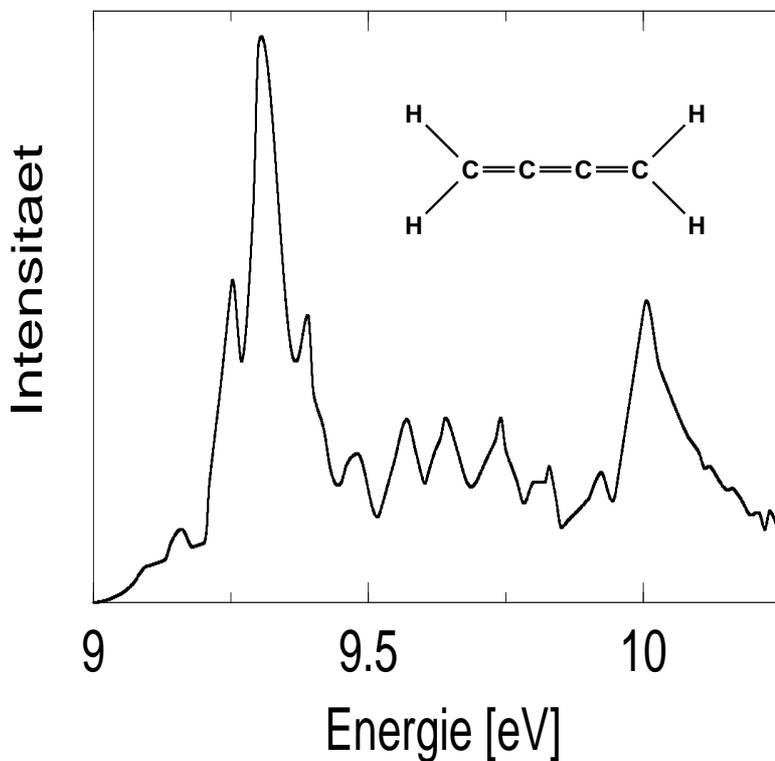


Abbildung 4.1.: Experimentelles Photoelektronenspektrum des Butatrien Kations $C_4H_4^+$; entnommen aus [127]. Die experimentelle Verbreiterung des Spektrums wurde mit $FWHM=0.04$ eV [4] abgeschätzt. Diese Breite entspricht einer Dämpfung von $\tau \approx 40$ fs. Die Strukturformel des Butatrien Moleküls ist ebenfalls dargestellt.

von Cederbaum *et al.* [24] (siehe auch Köppel *et al.* [4]) erstmals vorgeschlagen wurde (vgl. Abschnitt 1.7). In der diabatischen Darstellung sind die Elemente des Hamiltonoperators schwach variierende Funktionen der Kernkoordinaten; die elektronischen Zustände werden durch Potentialterme auf den Nebendiagonalen miteinander gekoppelt.

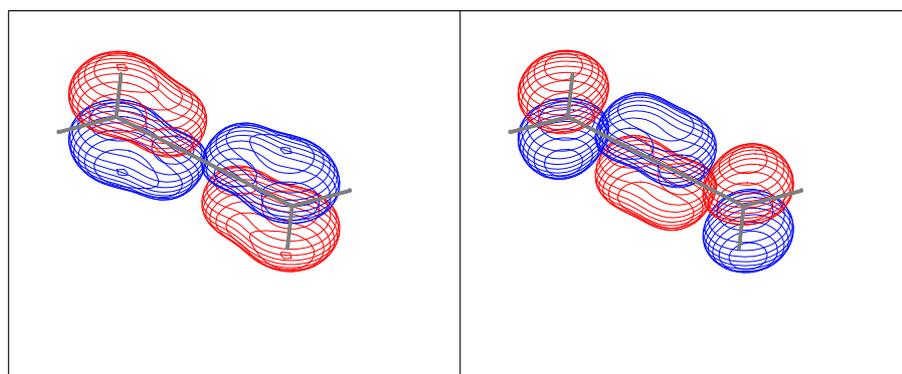


Abbildung 4.2.: Die Orbitale der beiden tiefsten elektronischen Zustände des Butatrien Kations, X^2B_{2g} (links) und A^2B_{2u} (rechts). Die Schwingungsmode, welche beide Zustände linear miteinander koppelt, muss hier A_u Symmetrie aufweisen. Das ist die Torsion der beiden CH_2 -Gruppen gegeneinander.

4.1. Historische Entwicklung

Das erste Photoelektronenspektrum (Abbildung 4.1) von Butatrien wurde 1974 gemessen [127]. In dieser Arbeit beobachteten Brogli *et al.* eine Struktur im Spektrum, deren Ursache sie damals nicht verstanden haben. Sie folgerten fälschlicherweise, dass es sich um ein zusätzliches Elektronenband handeln muss. Um dieses Problem experimentell zu untersuchen, haben sie die Wasserstoffatome durch Deuterium (D), Methylgruppen, t-Butylgruppen und durch Fluoratome ersetzt; das zusätzliche Band trat allerdings nur in Butatrien und seiner deuterierten Form auf. Sie glaubten deshalb fälschlicherweise, dass der Ursprung dieses – wie sie es nannten – *mystery band* [127] ein elektronischer Satellitenzustand sei.

Zwei Jahre später berechneten Niessen *et al.* [128] Ionisierungspotentiale von Butatrien. Bis zu einer Ionisierungsenergie von 11 eV fanden sie allerdings nur zwei elektronische Zustände. Der erste elektronische Satellitenzustand wurde erst bei Energien jenseits von 15 eV gefunden; aus diesem Grund kann das *mystery band* keine Satellitenlinie sein. Die erste Erklärung des Ursprungs des *mystery band* wurde in einer Arbeit von Cederbaum *et al.* [24] im Jahre 1977 gegeben. Sie wendeten ein Modell eines Hamiltonoperators von Butatrien an, der lineare vibronische Kopplungsterme enthielt (vgl. Kapitel 1). Mit einem relativ simplen 2-Moden-Modell waren sie in der Lage zu zeigen, dass das *mystery band* in der Tat durch eine vibronische Kopplung

hervorgehoben wird.

Mehr als 20 Jahre später erlauben uns neue quantenmechanische Methoden, das Butatrien Kation mit all seinen 18 Freiheitsgraden zu behandeln. Dabei werden wir die in Kapitel 2 vorgestellte MCTDH-Methode verwenden.

In dieser Arbeit (Ergebnisse veröffentlicht in [40]) haben wir die Parameter des diabatischen vibronischen Hamiltonoperators, wie in Kapitel 3 beschrieben, bestimmt. Terme bis zur zweiten Ordnung und alle 18 Freiheitsgrade fanden Berücksichtigung. Anschließend wird dann auf die Propagationsrechnungen, die wir mit dem MCTDH-Programmpaket [129] durchgeführt haben, eingegangen.

4.2. Das Modell der vibronischen Kopplung für das Butatrien Kation

Bevor wir uns den *ab initio* Rechnungen zuwenden können, müssen wir den im ersten Kapitel eingeführten vibronischen Hamiltonoperator für das Butatrien Kation aufstellen.

Als Kernkoordinaten benutzen wir die dimensionslosen Massen-Frequenz skalierten Normalmoden des Grundzustands. Im Ruhepunkt des neutralen Systems gelte $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$, wobei \mathbf{Q} der Vektor aller Normalkoordinaten ist.

Der Übersichtlichkeit wegen, werden wir an dieser Stelle den vollständigen (diabatischen) Hamiltonoperator (1.37) nochmals angeben. Er setzt sich zusammen aus dem Operator der kinetischen Energie $\mathbf{T}_N(\mathbf{Q})$ und dem diabatischen Potential, also

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\text{dia}} = & \mathbf{T}_N(\mathbf{Q})\mathbf{1} + \sum_{i=1}^{18} \frac{\omega_i^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} Q_i^2 + \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \\
& + \sum_{i \in G_1} \begin{pmatrix} \kappa_i^{(1)} & 0 \\ 0 & \kappa_i^{(2)} \end{pmatrix} Q_i + \sum_{(i,j) \in G_2} \begin{pmatrix} \gamma_{i,j}^{(1)} & 0 \\ 0 & \gamma_{i,j}^{(2)} \end{pmatrix} Q_i Q_j \\
& + \sum_{i \in G_3} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_i \\ \lambda_i & 0 \end{pmatrix} Q_i + \sum_{(i,j) \in G_4} \begin{pmatrix} 0 & \mu_{i,j} \\ \mu_{i,j} & 0 \end{pmatrix} Q_i Q_j. \quad (4.2)
\end{aligned}$$

Tabelle 4.1.: Geometrie des neutralen Butatriens (C_4H_4) in seinem Grundzustand. Zum Vergleich sind sowohl Ergebnisse einer älteren Rechnung [127] als auch experimentelle Resultate [131] angegeben.

Interne Koordinaten	unsere MP2 (D95**) Rechnung	STO-3G [127]	Experiment [131]
$\angle \text{H-C-H}$	118.341°	115.9°	116°
R(C-H)	1.0856 Å	1.085 Å	1.083 Å
R(C=C) zentrale Bindung	1.2843 Å	1.257 Å	1.283 Å
R(C=C) terminale Bindung	1.3360 Å	1.296 Å	1.318 Å

Der zweite Term auf der rechten Seite in Gleichung (4.2) entspricht dem Potential des neutralen Grundzustands in der harmonischen Näherung; die Schwingungen des neutralen Grundzustandes werden als ungestörte harmonische Oszillatoren behandelt. Die ω_i bezeichnen die Frequenzen der Schwingungen des neutralen Grundzustandes, während die Q_i die entsprechenden dimensionslosen Normalkoordinaten sind. Der nächste Term repräsentiert die Energie der beiden elektronischen Zustände X^2B_{2g} und A^2B_{2u} (ε_1 und ε_2) am Franck–Condon-Punkt, der mit der Ruhegeometrie des neutralen Grundzustandes, $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$, identisch ist. Die nächsten vier Summen beschreiben die linearen, bilinearen und quadratischen Kopplungsterme.

4.3. Grundzustandsrechnungen

Zunächst wurde der neutrale Grundzustand des Butatrien Moleküls untersucht. Unser Hauptaugenmerk lag dabei auf der Untersuchung der Normalschwingungen. Die Berechnung der Grundzustandsgeometrie haben wir über die zweite störungstheoretische Ordnung der Møller–Plesset-Störungstheorie (MP2) mit dem *Gaussian 94TM* Programmpaket [83] durchgeführt. Als Ausgangsbasisystem kam dabei Dunning's Doppel-Zeta Basis mit Polarisation (D95**) [130] zum Einsatz. Die Geometrie des Moleküls ist als Einsatz in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Zum Vergleich sind *ab initio* Ergebnisse einer Rechnung basierend auf STO-3G Basisfunktionen [127] und experimentelle Werte [131] in dieser Tabelle ebenfalls aufgelistet. Unsere berechneten Werte der Grundzustandsgeometrie liegen nah an den experimentellen Größen. Lediglich die Größen der C–C

Tabelle 4.2.: Harmonische Schwingungsfrequenzen (in eV) des Grundzustandes von Butatrien: Experimentelle [132] vs. gerechnete Frequenzen mittels MP2 Störungstheorie. Die Moden sind in aufsteigender Größe der MP2 Frequenzen angeordnet. Eine schematische Beschreibung der Art der Vibration ist ebenfalls angegeben. Die Werte, welche für die folgenden Rechnungen benutzt wurden, sind fett gedruckt (siehe Text für Details). Die Definitionen der Schwingungen können Tabelle 4.3 entnommen werden

Symmetrie	Mode	Experiment	MP2	Schematische Beschreibung
A_g	ν_8	0.1089	0.1091	C=C Streckschwingung (terminal)
	ν_{12}	0.1773	0.1775	CH ₂ Scherenschwingung
	ν_{14}	0.2578	0.2675	C=C Streckschwingung (zentral)
	ν_{15}	0.3713	0.3984	C-H Streckschwingung
A_u	ν_5	0.0912	0.0964	Torsion
B_{2g}	ν_4	0.0290	0.0606	Molekulare Biegung außerhalb der Ebene
	ν_7	0.0674	0.1000	CH ₂ Wackeln
B_{3g}	ν_3	0.0409	0.0296	Molekulare Biegung in der Ebene
	ν_9	0.0822	0.1258	CH ₂ Schaukeln
	ν_{18}	0.3793	0.4119	C-H Streckung
B_{1u}	ν_{11}	0.1699	0.1775	CH ₂ Scherenschwingung
	ν_{13}	0.1994	0.2054	C=C Streckschwingung
	ν_{16}	0.3712	0.3986	C-H Streckschwingung
B_{2u}	ν_1	0.0267	0.0250	Biegung in Ebene
	ν_{10}	0.1314	0.1302	CH ₂ Schaukeln
	ν_{17}	0.3819	0.4119	C-H Streckschwingung
B_{3u}	ν_2	?	0.0264	Molekulare Biegung außerhalb der Ebene
	ν_6	0.1059	0.0997	CH ₂ Wackeln

Bindungslängen sind deutlich größer gegenüber den Werten der STO-3G Rechnung.

Die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes können in Tabelle 4.2 gefunden werden. Beim Vergleich der experimentellen Werte mit den gerechneten, stellt man für die A_g und A_u Moden eine sehr gute Übereinstimmung fest. Auch die Werte für die B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} Moden sind in guter Übereinstimmung. Lediglich die Werte zu

den jeweiligen C–H Streckschwingungen weisen größere Abweichungen auf. Leider ist zwischen den B_{2g} und B_{3g} Moden überhaupt keine Übereinstimmung zu finden. Die Ursache könnte darin liegen, dass die Frequenzen falschen experimentellen Moden zugewiesen wurden. Wir haben versucht bei den folgenden Rechnungen die Zuweisungen neu anzuordnen; leider mit nicht zufrieden stellenden Ergebnissen. Neue experimentelle Resultate sollten deshalb nützlich sein. Wir waren allerdings in der Lage, unsere MP2 Rechnungen mittels einer weiteren *ab initio* Methode (CASSCF) zu bestätigen. Für die folgenden Rechnungen benutzen wir für die A_g , A_u , B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} Moden die experimentellen Frequenzen. Diese Größen sollten den fundamentalen (d.h. anharmonischen) Schwingungen besser entsprechen. Für die B_{2g} und B_{3g} – außer der C–H Streckmode (ν_{18}) – benutzen wir die berechneten MP2 Frequenzen. Die verwendeten Frequenzen sind in Tabelle 4.2 fett abgedruckt.

4.4. Symmetriebetrachtungen

Wegen der hohen Symmetrie des Butatrien Moleküls können wir die Bereiche über die die Summen in (4.2) laufen, einschränken. Im Grundzustand ist das Molekül planar und besitzt D_{2h} Symmetrie.

G_1 sei die Menge der Moden, welche A_g Symmetrie aufweisen:

$$G_1 : \quad \Gamma_i \subset \Gamma_A, \quad (4.3)$$

mit Γ_i als der irreduziblen Darstellung der Normalmoden Q_i und Γ_A als total symmetrische Darstellung. Diese Moden sind für die lineare Koppelung auf der Diagonalen verantwortlich.

Mit G_2 ist die Menge aller Paare von Moden bezeichnet, welche bilineare Kopplung hervorrufen:

$$G_2 : \quad \Gamma_i \times \Gamma_j \subset \Gamma_A. \quad (4.4)$$

Bei G_2 handelt es sich somit um Moden von paarweise gleicher Symmetrie.

G_3 ist die Menge der Moden, welche für die lineare Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen, X^2B_{2g} und A^2B_{2u} , sorgen:

$$G_3 : \quad \Gamma_i \times \Gamma_1 \times \Gamma_2 \subset \Gamma_A. \quad (4.5)$$

Hier sind Γ_1 und Γ_2 die irreduziblen Darstellungen der elektronischen Zustände. Im Falle des Butatrien Moleküls gibt es nur eine einzige Mode, die den elektronischen Zustand X^2B_{2g} mit dem Zustand A^2B_{2u} koppelt. Diese Mode muss A_u -Symmetrie aufweisen. Beim Butatrien Molekül ist dies gerade die Torsionsmode. Diese Mode wird auch als lineare *interstate* Kopplungsmode bezeichnet. Im Kapitel 6 werden wir das diabatische Potentialmodell für diese Mode verallgemeinern.

Schließlich ist G_4 die Menge aller Paare mit bilinearen Kopplungstermen auf der Nebendiagonalen des Hamiltonoperators (4.2):

$$G_4 : \quad \Gamma_i \times \Gamma_j \times \Gamma_1 \times \Gamma_2 \subset \Gamma_A. \quad (4.6)$$

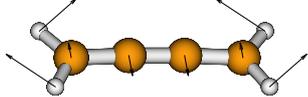
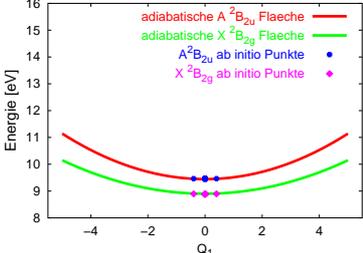
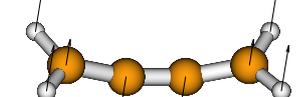
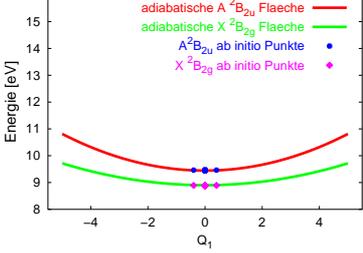
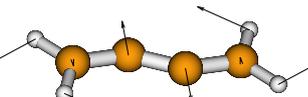
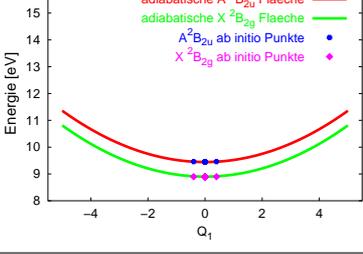
Als Beispiel sei ein Modenpaar mit B_{2g} und B_{2u} Symmetrie aufgeführt, welche die beiden elektronischen Zustände bilinear miteinander koppeln.

Mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Symmetrieeigenschaften reduziert sich die Anzahl der Parameter im Hamiltonoperator (4.2) auf insgesamt 79 (18 Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes, zwei vertikale Energien, acht zur Gruppe G_1 gehörenden *intrastate* Kopplungskonstanten auf der Diagonalen, eine lineare *interstate* Kopplungskonstante auf der Nebendiagonalen – zu G_3 gehörend, 34 bilineare zu G_2 gehörende *intrastate* Kopplungsterme auf der Diagonalen und 16 bilineare *interstate* Kopplungskonstanten auf der Nebendiagonalen, welche zur Gruppe G_4 gehören). Der Hamiltonoperator (4.2) kann jetzt mit dem älteren Modell von Cederbaum *et al.*, bei dem lediglich zwei lineare Schwingungsmoden berücksichtigt sind, verglichen werden. Die verwendeten Moden in diesem linearen 2-Moden Modell sind die koppelnde Torsionsmode mit A_u Symmetrie (Mode 5) und eine total symmetrische Mode mit A_g Symmetrie (Mode 14). Da nur lineare Kopplung berücksichtigt wurde, besteht dieses Modell aus sieben Parametern. Trotz seiner Einfachheit war dieses Modell in der Lage, sowohl den Ursprung des *mystery bands* zu erklären als auch die wesentlichen Bestandteile des Spektrums zu beschreiben. Allerdings war es notwendig die aus *ab initio* Rechnungen gewonnenen Parameter signifikant anzupassen, um das experimentelle Spektrum reproduzieren zu können.

Abschließend sei noch bemerkt, dass die Kopplungskonstanten auf der Diagonalen als *intrastate* Kopplungskonstanten bezeichnet werden; die dazugehörigen Normalmoden werden entsprechend als *Tuning* Moden bezeichnet [4]. Es sollte an

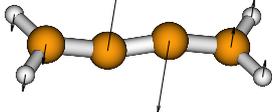
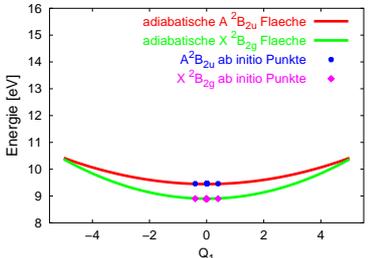
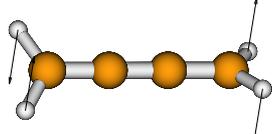
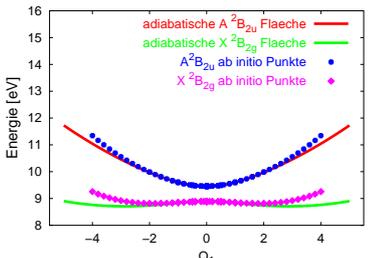
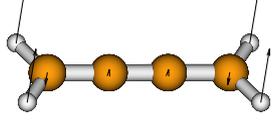
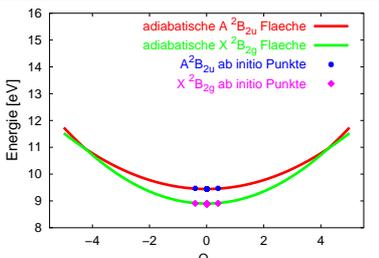
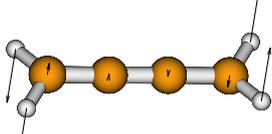
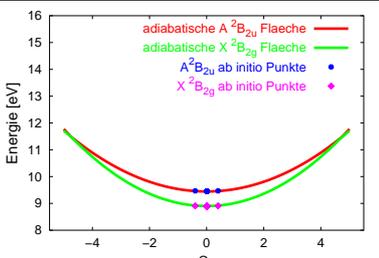
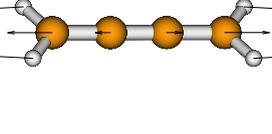
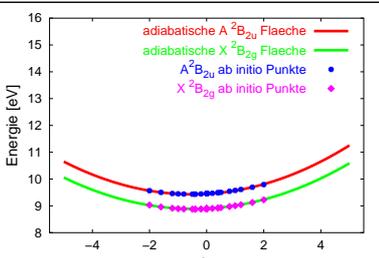
dieser Stelle deutlich gemacht werden, dass alle 18 Moden im vollständig quadratischen Hamiltonian (4.2) auftauchen und zur Dynamik des Systems beitragen. In Tabelle 4.3 sind alle Schwingungsmoden detailliert dargestellt und beschrieben. In den Schnitten entlang der Schwingungsmoden erkennt man insbesondere für alle Moden, die lineare Beiträge liefern, die gute Übereinstimmung zwischen den gerechneten Energiepunkten und dem Potentialmodell. Lediglich die koppelnde A_u Mode bildet hier eine Ausnahme. Mit wachsendem Abstand vom Franck–Condon-Punkt wird die Diskrepanz zwischen Energiepunkten der *ab initio* Rechnungen und dem Potentialmodell immer größer. Der Grund liegt darin, dass die zugehörige Kopplungskonstante (λ_5) nicht über das LSF-Verfahren bestimmt wurde, sondern auf einen festen Wert gesetzt wurde. Die Begründung dafür wird im nächsten Kapitel gegeben.

Tabelle 4.3.: Die Schwingungsmoden von Butatrien. In der linken Spalte befinden sich schematische Darstellungen der jeweiligen Schwingung. In der mittleren Spalte ist ein Schnitt entlang der beiden elektronischen Potentialflächen abgebildet; darin enthalten sind die mittels *ab initio* Rechnungen ermittelten Energiepunkte, die in die Fitrechnung Eingang genommen haben und auf einem Schnitt entlang dieser Moden liegen. In der dritten Spalte wird die Symmetrie der Schwingungsmoden klassifiziert und näher beschrieben.

Figur	Schnitt	Symmetrie
		$\nu_1: B_{2u}$, Biegeschwingung in der Ebene
		$\nu_2: B_{3u}$, Biegeschwingung außerhalb der Ebene
		$\nu_3: B_{3g}$, Biegeschwingung in der Ebene

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Schwingungsmoden– Fortsetzung

		$\nu_4: B_{2g}$, Biegeschwingung außerhalb der Ebene
		$\nu_5: A_u$, Torsion, koppelnde Mode
		$\nu_6: B_{3u}$, CH_2 Wackel- schwingung, symmetrisch
		$\nu_7: B_{2g}$, CH_2 Wackel- schwingung, asymmetrisch
		$\nu_8: A_g$, $C - C$ Streck- schwingung (terminal), <i>tuning</i> Mode

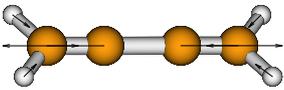
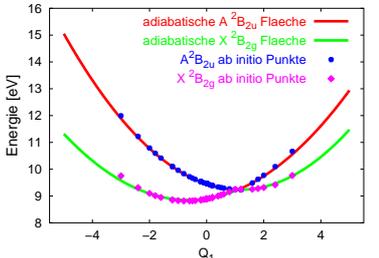
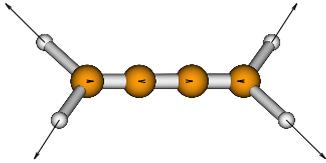
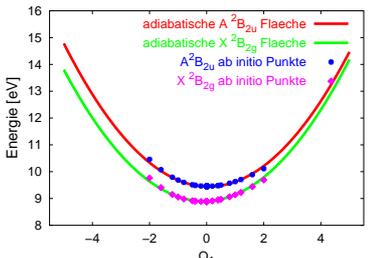
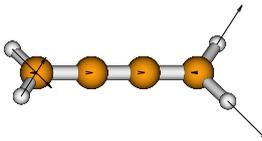
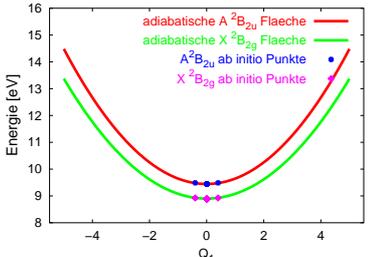
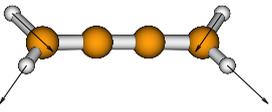
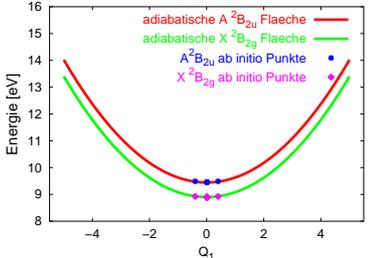
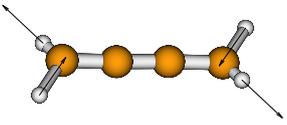
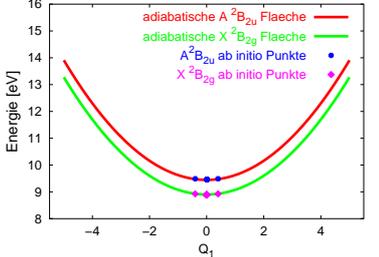
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Schwingungsmoden– Fortsetzung

		$\nu_9: B_{3g},$ CH_2 Schaukel- schwingung
		$\nu_{10}: B_{2u},$ CH_2 Schaukel- schwingung
		$\nu_{11}: B_{1u},$ CH_2 Klapp- schwingung, asymmetrisch
		$\nu_{12}: A_g,$ CH_2 Klapp- schwingung, <i>tuning</i> Mode, symmetrisch
		$\nu_{13}: B_{1u},$ $C - C$ Streck- schwingung

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Schwingungsmoden– Fortsetzung

		$\nu_{14}: A_g,$ $C - C$ Streck- schwingung (zentral), <i>tuning</i> Mode
		$\nu_{15}: A_g,$ $C - H$ Streck- schwingung, <i>tuning</i> Mode, symmetrisch
		$\nu_{16}: B_{1u},$ $C - H$ Streck- schwingung, asymmetrisch
		$\nu_{17}: B_{2u},$ $C - H$ Streck- schwingung
		$\nu_{18}: B_{3g},$ $C - H$ Streck- schwingung

4.5. Ab initio Rechnungen der Potentialenergieflächen

Zur Bestimmung der beiden Potentialenergieflächen des Kations benutzten wir die *outer-valence Green's function* (OVGF) Methode [133] wie sie im *Gaussian 94*TM Programmpaket [83] implementiert ist. Die gleiche Basis wie für den neutralen Grundzustand kam zur Anwendung. Der numerische Aufwand war gering: auf einem DEC ALPHA Rechner mit 500 MHz Prozessor benötigte eine Rechnung etwa 90 Sekunden für einen Geometriepunkt auf beiden Potentialflächen. Insgesamt wurden 1150 Energiepunkte auf jeweils beiden Flächen berechnet.

Am Franck–Condon-Punkt, $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$, errechneten wir Energiewerte von $\epsilon_1 = 8.8914$ eV und $\epsilon_2 = 9.4554$ eV, was eine vertikale Energielücke von $\Delta_0 = 0.5641$ eV ergibt. Wegen der unvollständigen Behandlung der Elektronenkorrelationen in der OVGF Methode sind die absoluten Energiewerte mit einem Fehler behaftet. Dieser Fehler wird für beide Zustände in etwa gleich groß sein. Seine Bedeutung für die Energielücke, die die eigentlich charakteristische Größe im vibronischen Hamiltonoperator ist, sollte deshalb nicht von signifikanter Bedeutung sein. Aus dem experimentellen Spektrum kann man approximative Werte für die Energielücke am Franck–Condon-Punkt angeben. Zum Beispiel kann man den Energieabstand der beiden höchsten Ausschläge im Spektrum nehmen. Man findet: $\epsilon_{1,\text{exp}} = 9.30$ eV, $\epsilon_{2,\text{exp}} = 9.98$ eV und $\Delta_{\text{exp}} = 0.68$ [127]. Allerdings sind diese Werte dem experimentellen Spektrum entnommen, welches den Einfluss der nuklearen Bewegung enthält. Daher sind diese Werte nur eine sehr grobe Näherung der Energielücke des starren Moleküls. Es ist bekannt, dass die Dynamik in der Nähe der konischen Durchschneidung sensitiv auf diese Energielücke reagiert. Deshalb muss bei einer möglichen Anpassung dieser Größe höchste Sorgfalt aufgewendet werden. Weiter unten werden wir sehen, dass eine sorgfältige Anpassungen der Lücke zu einem Wert führt, der sehr nahe am *ab initio* Wert liegt. In Abbildung 4.3 sind die beiden diabatischen Potentialflächen in Abhängigkeit der beiden dominantesten Schwingungsmoden (vgl. später Abschnitt 7.1) abgebildet. Abbildung 4.3(a) zeigt die diabatischen Potentialflächen ohne vibronische Kopplung. In Abbildung 4.3(b) wird der Effekt der vibronischen Kopplung deutlich: die untere Potentialkurve verbreitert sich und wird zu einem Doppelwall. Die beiden Flächen berühren sich in einem Punkt, der konischen Durchschneidung.

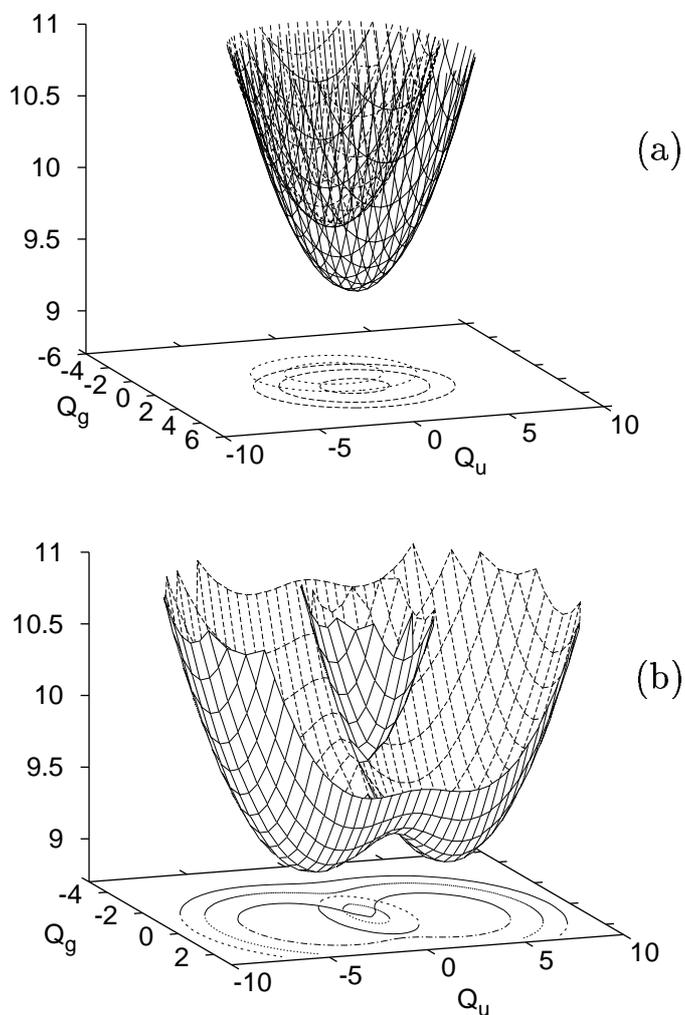


Abbildung 4.3.: Die Potentialflächen der beiden elektronischen Zustände des Butatrien Kations. (a) Ohne vibronische Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen.. (b) Unter Einschluss vibronischer Kopplung. Q_u stellt die anti-symmetrische A_u Mode (ν_5) und Q_g die symmetrische ν_{14} Mode (zentrale C–C-Schwingung). Die Grafik basiert auf den Parametern des 2-Moden-Modells von Cederbaum *et al.* [24] und ist [85] entnommen.

5. Resultate der MCTDH-Rechnungen

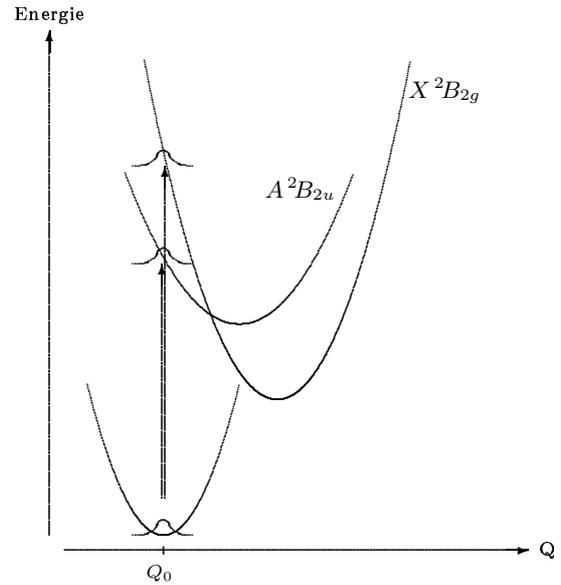
In diesem Kapitel werden wir ausführlich auf die Resultate des in Kapitel 3 vorgestellten 'Fitalgorithmus' eingehen. Wie dort bereits erwähnt wurde, liegt einer der Vorteile dieser Methode darin, einen beliebig komplexen Modellansatz für das Potential wählen zu können. Wir betrachteten drei unterschiedliche Modelle. Begonnen haben wir mit einem linearen Modell, bei dem nur fünf Schwingungsmoden in die Dynamik involviert sind. Dieses Potentialmodell bildete die Grundlage einer 5-Moden Propagationsrechnung mit der MCTDH-Methode. Sukzessive wurde dieses Potentialmodell um bilineare und quadratische Terme erweitert, um dann letztlich mit MCTDH eine Propagation unter Einschluss aller 18 Moden rechnen zu können. Die Ergebnisse der Propagationsrechnungen (wie z.B. Spektren, Autokorrelationen und Zustandsbesetzungen) der unterschiedlichen Potentialmodelle werden intensiv studiert und untereinander verglichen. Alle Rechnungen basieren auf denen im vorigen Kapitel dargestellten *ab initio* Daten.

Da die MCTDH-Methode nicht auf Normalkoordinaten angewiesen ist, werden wir im nächsten Kapitel zusätzlich ein System betrachten, bei der die koppelnde Torsionsmode über den Torsionswinkel direkt parametrisiert wird. In diesem Modell haben wir uns ausschließlich auf lineare Terme beschränkt. Dieses Modell werden wir in Kapitel 6 vorstellen.

5.1. Die numerische Umsetzung des Experimentes

Zunächst möchten wir uns der numerischen Umsetzung des Prozesses der Photoionisierung widmen. Wir unterstellen dabei, dass die Photoionisierung vom Grundzustand des neutralen C_4H_4 Moleküls aus geschieht. Den neutralen Grundzustand

Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der numerischen Umsetzung der Photoionisierung des neutralen C_4H_4 Moleküls in eine der beiden untersten (adiabatischen) Potentialflächen des $C_4H_4^+$ Kations. Details siehe Text.



nähern wir durch ein harmonisches Potential mit den Frequenzen aus Tabelle 4.2 an. Die Wellenfunktion des neutralen Grundzustands ist somit identisch zu einer Gaußfunktion, deren charakteristische Parameter – wie Breite und Lage – bekannt sind.

Durch die Photoionisierung wird ein Elektron entfernt und das Molekül geht entweder in den Zustand X^2B_{2g} oder A^2B_{2u} über (höhere Zustände finden innerhalb dieser Arbeit keine Berücksichtigung; vgl. Bemerkungen zu Beginn von Kapitel 4). Der Ionisierungsprozess findet auf einer sehr kurzen Zeitskala statt. Wir benutzen deshalb die Condon-Näherung, die besagt, dass die Anregung in die (beiden) elektronischen Zustände vertikal geschieht (entspricht den beiden vertikalen Pfeilen in Abbildung 5.1). Der Ionisierungsprozess hat also zunächst keinerlei Auswirkungen auf die Kerngeometrie. Diesen Anregungsmechanismus setzen wir numerisch um, indem wir die Wellenfunktion des Grundzustandes (Gaußfunktion) am Punkt Q_0 auf jeweils eine elektronische Fläche des Kations setzen und numerisch mit dem MCTDH-Verfahren propagieren. In Abbildung 5.1 ist der ganze Anregungsmechanismus schematisch dargestellt.

5.2. Spektren und Autokorrelationen

Im Fokus unserer Betrachtung liegt die Autokorrelationsfunktion und das daraus resultierende Spektrum. Unser Wunsch ist die bestmögliche Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentell gemessenen Spektrum unter Verwendung eines möglichst realistischen Potentialmodells. Indem wir unseren entwickelten Fit-Algorithmus verwendet haben, konnten wir das Butatrien Molekül in verschiedenen Schritten behandeln. Wir stellen hier zunächst den ersten Schritt dar, bei dem der Modellhamiltonoperator auf die Schwingungsmoden reduziert ist, welche nur lineare Beiträge liefern (d.h. die vier A_g und die eine koppelnde A_u Mode).

In weiteren Schritten haben wir dann sukzessive diesen linearen 5-Moden-Modellhamiltonoperator bis zum vollen 18-Moden-Hamiltonoperator mit allen bilinearen und quadratischen Termen erweitert.

5.2.1. Das lineare 5-Moden Modell

Um die linearen Parameter des vibronisch gekoppelten Hamiltonoperators zu bestimmen, haben wir *ab initio* Daten für Punkte entlang aller symmetrischen (A_g Symmetrie) Moden und der koppelnden A_u Mode berechnet. Diese Energiepunkte genügen, um die linearen *intrastate* Konstanten ($\kappa_i^{(1,2)}$, $i = 8, 12, 14, 15$) und die lineare vibronische Kopplungskonstante (λ_5) zu berechnen. Diese fünf Konstanten (zusammen mit den Grundzustandsfrequenzen und Energien den E_1 und E_2 am Franck–Condon-Punkt) genügen zur Beschreibung des linearen 5-Moden-Hamiltonoperators. Für dieses lineare Modell genügt es, in Gleichung (1.37) nur die Summen über G_1 und G_3 zu berücksichtigen.

Anschließend haben wir mit unserem Fit-Algorithmus die Parameter berechnet und daraus nach einer MCTDH-Propagationsrechnung das Photoelektronenspektrum abgeleitet und mit dem Experiment verglichen. Wir haben solange *ab initio* Energiepunkte berechnet (und somit die Qualität des Fittes verbessert) bis wir eine ausreichende Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Spektrum erreicht hatten. Gleichzeitig haben wir auch die Gewichte α und β in Gleichung (3.2) variiert; wir fanden heraus, dass $\alpha = 10$ und $\beta = 1$ ein geeignetes Wertepaar darstellt. Während den weiteren Untersuchungen stellten wir fest, dass die Wahl dieser Gewichte das Ergebnis stark beeinflusst. Die Wahl dieser Konstanten

sollte deshalb mit größter Umsicht erfolgen. Eine bessere Wahl der Gewichtsfunktionen in Gleichung (3.2) könnte zu besseren Ergebnissen führen; diese Untersuchung soll aber zukünftigen Studien vorbehalten sein.

Während der sukzessiven Berechnung der Kopplungskonstanten und der damit einher gehenden Verbesserung des Spektrums, erkannten wir, dass die verschiedenen Parameter des vibronisch gekoppelten Hamiltonoperators das Endergebnis unterschiedlich stark beeinflussen. So stellten wir fest, dass die vertikale Energielücke ($\Delta = \epsilon_2 - \epsilon_1$) und der lineare Kopplungsparameter λ_5 das Aussehen des Spektrums sehr stark dominieren. Da wir natürlich nicht erwarten können, dass die *ab initio* Daten ohne Fehler sind, erscheint es akzeptabel die Energielücke Δ und die die Kopplungskonstante λ_5 zu adjustieren. Diese Adjustierung wurde nach jedem Fit durchgeführt und ermöglichte es erst, eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen Spektrum herzustellen. Das Spektrum wurde berechnet aus der Fouriertransformation (1.55) der Autokorrelationsfunktion.

Für die Energielücke fanden wir heraus, dass $\Delta = 0.5441$ eV ein dem experimentellen Spektrum besser übereinstimmendes Spektrum liefert, als der ursprüngliche Wert von $\Delta_0 = 0.5641$ eV der *ab initio* Daten. Es ist klar, dass die Verringerung um 0.02 eV keine signifikante Änderung darstellt. Entsprechend dieser Anpassung veränderten wir die entsprechenden Energiewerte zu $\epsilon_1 = 8.9014$ eV und $\epsilon_2 = 9.4455$ eV.

Die Notwendigkeit den einen linearen Kopplungsparameter anzupassen erscheint plausibel: dieser Parameter beeinflusst einerseits durch die Einführung von Anharmonizität die Gestalt der adiabatischen Potentialfläche sehr stark und andererseits bestimmt er die nicht-adiabatische Kopplung zwischen den beiden Potentialflächen. Die dazugehörige Mode entspricht einer Torsion der beiden CH_2 Gruppen (genauer: eine anti-symmetrische Rotation der zwei CH_2 Gruppen um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Achse). Ein Modellansatz mit periodischen Funktionen sollte daher die Kopplung besser beschreiben als unser polynomialer Ansatz. Genau dies werden wir im Abschnitt 6 näher untersuchen. Für die Kopplungskonstante λ_5 auf der Außerdiagonalen errechneten wir zunächst den *ab initio* Wert $\lambda_5 = 0.2324$ eV. Als angepassten Wert fanden wir $\lambda_5 = 0.2880$ eV als die Größe, welche beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum lieferte.

In Anbetracht der Komplexität des Problems sind unsere Anpassungen äußerst

Tabelle 5.1.: Die vertikalen Energien ϵ_1 und ϵ_2 und alle linearen VC Konstanten (in eV). Tabelliert sind die endgültigen Werte des Fitalgorithmus' für das lineare 5-Moden-Modell (vgl. Unterabschnitt 5.2.1), ein bilineares 15-Moden-Modell (Unterabschnitt 5.2.2) und des vollen 18-Moden-Modells unter Einschluss aller bilinearen und quadratischen Kopplungskonstanten (Unterabschnitt 5.2.3). Zum Vergleich sind Werte des linearen 2-Moden-Modells von Cederbaum *et al.* [4] und Werte aus Referenz [24] angegeben. Der zu Grunde liegende vibronisch gekoppelte Hamiltonoperator ist gegeben in Gleichung (4.2). Die linearen *intrastate*-Konstanten $\kappa_i^{(s)}$ wurden durch einen Fit an die *ab initio* Daten gewonnen. Die *ab initio interstate*-Kopplungskonstante λ und die Energielücke Δ wurden – wie in Unterabschnitt 5.2.1 beschrieben – leicht angepasst. Die Energiesumme $\epsilon_1 + \epsilon_2$ ist irrelevant für das Spektrum; sie wurde lediglich angepasst, um die absolute Energieposition des experimentellen Spektrums zu reproduzieren.

	lineares 5-Moden- Modell	bilineares 14-Moden- Modell	volles 18- Moden-Mo- dell	lineares 2- Moden- Modell [4]	Hartree- Fock-Rech- nung [24]
ϵ_1	9.4114	9.4614	9.2887	9.45	9.00
ϵ_2	9.9555	10.0055	9.8328	9.85	10.31
$\Delta = \epsilon_2 - \epsilon_1$	0.5441	0.5441	0.5441	0.40	1.31
$\kappa_8^{(1)}$	-0.0531	-0.0532	-0.0533		-0.04
$\kappa_8^{(2)}$	-0.0594	-0.0598	-0.0606		-0.03
$\kappa_{12}^{(1)}$	0.0115	0.0128	0.0141		0.02
$\kappa_{12}^{(2)}$	0.0100	0.0090	0.0089		0.01
$\kappa_{14}^{(1)}$	-0.1628	-0.1625	-0.1625	-0.212	-0.26
$\kappa_{14}^{(2)}$	0.3422	0.3401	0.3576	0.255	0.29
$\kappa_{15}^{(1)}$	-0.0403	-0.0372	-0.0380		-0.04
$\kappa_{15}^{(2)}$	0.0321	0.0293	0.0314		0.07
λ	0.2880	0.2750	0.2770	0.318	0.26

moderat. Für die linearen Kopplungskonstanten $\kappa_i^{(s)}$ ($s = 1, 2; i = 8, 12, 14, 15$) auf der Hauptdiagonalen waren überhaupt keine Anpassungen nötig. Dies unterstreicht die hohe Qualität unserer berechneten *ab initio* Daten. Alle diese Werte sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zum Vergleich sind in Tabelle 5.1 die Parameter aus [4, 24, 25] ebenfalls mit angegeben. Eine weitere Diskussion der Resultate findet man auch im Abschnitt 7.1.

Um die Abhängigkeit zwischen den berechneten *ab initio* Punkten und der Po-

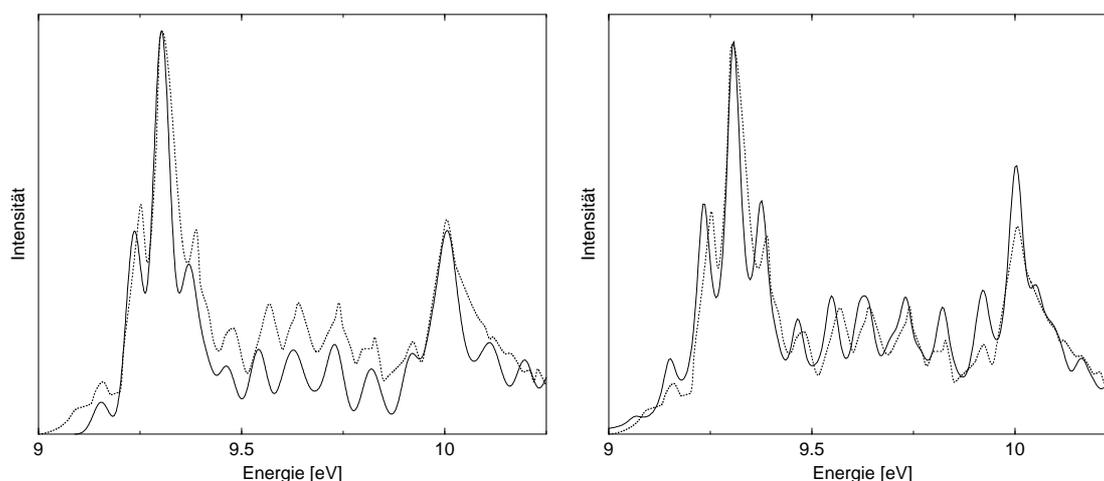


Abbildung 5.2.: Das berechnete Photoelektronenspektrum von Butatrien (durchgezogene Linien). Links: unsere 5-Moden Rechnung mit einer Dämpfung von $\tau = 50$ fs. Rechts: zum Vergleich das aus dem 2-Moden Modell von Cederbaum *et al.* berechnete Spektrum. Das experimentelle Spektrum aus Abbildung 4.1 ist gepunktet abgebildet.

tentialenergiefläche, welche sich aus den linearen vibronisch gekoppelten Hamiltonoperator mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Werten ergibt, wollen wir den Schnitt entlang der ν_{14} -Mode (C = C Streckschwingung) exemplarisch näher betrachten. In Abbildung 4.3 sind die Schnitte entlang aller Moden zusammen mit gerechneten Energiepunkten dargestellt. Es zeigt sich, dass das lineare vibronisch gekoppelte Modell in der Lage ist die *ab initio* Daten über einen erstaunlich großen Bereich entlang der Koordinate Q_{14} korrekt darzustellen. Man beachte, dass die Nullpunkts-Amplitude des Grundzustandes durch $|Q_{14}| \leq 1$ aufgespannt wird und das lineare vibronisch gekoppelte Modell die Region um die konische Durchschneidung sehr gut beschreibt. Der letzte Punkt ist essentiell für eine gute Beschreibung der Kerndynamik in den *ab initio* Rechnungen (vgl. Abschnitt 7.1).

Mit den Parametern aus Tabelle 5.1 berechneten wir das Photoelektronenspektrum von Butatrien im linearen vibronisch gekoppelten Ansatz. In Anbetracht der Tatsache, dass wir ein ähnlich verbreitertes Spektrum wie das experimentelle (dargestellt in Abbildung 4.1) erhalten wollen, haben wir eine phänomenologische Dämpfung mit $\tau = 50$ fs benutzt (vgl. Kapitel 1.8). Mit Gleichung (1.55) und Propagation bis zur Zeit $t = 100$ fs ergibt sich dann wegen der Gleichung (1.57) die Autokorrelation $C(t)$ bis $t = 200$ fs. Das dadurch errechnete Spektrum ist in Abbildung 5.2 dar-

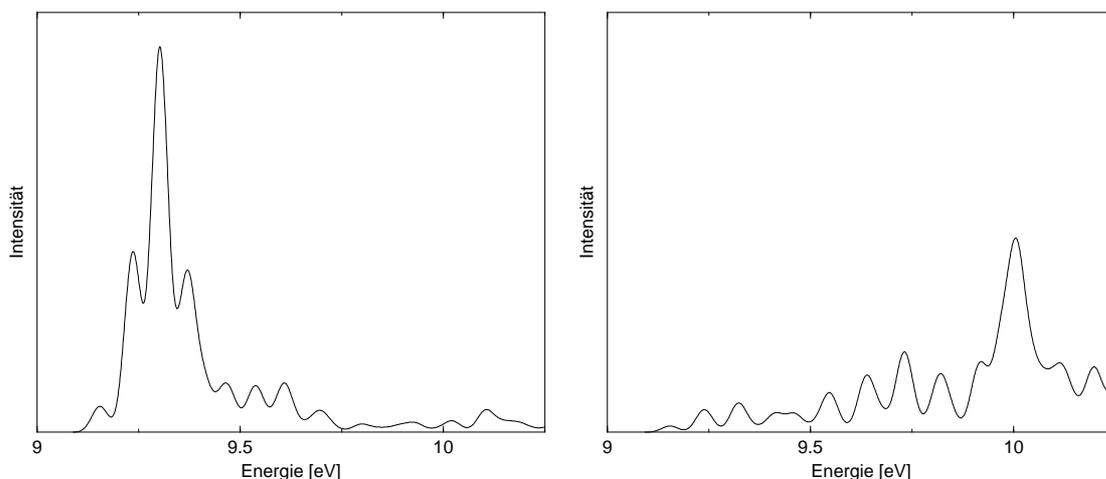


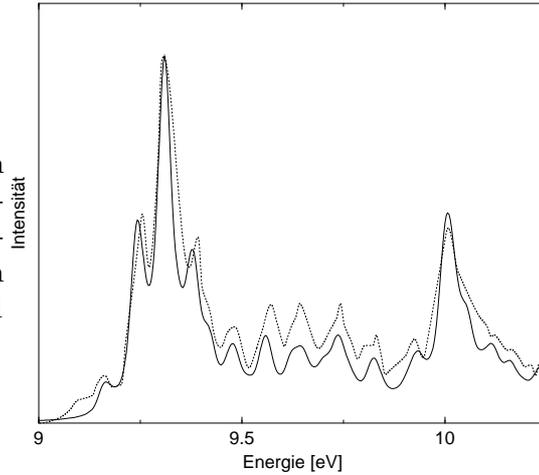
Abbildung 5.3.: Die beiden Teile des Photoelektronenspektrums, aus denen sich das gesamte Photoelektronenspektrum zusammensetzt. Links: Anfangswellenfunktion im tiefsten elektronischen Zustand (X^2B_{2g} Zustand). Rechts: Anfangswellenfunktion im nächsthöheren Zustand (A^2B_{2u} Zustand). Die Summe dieser beiden Teilspektren entspricht dem linken Spektrum in Abbildung 5.2

gestellt. Im Vergleich zum alten 2-Moden-Modell sind in unserem Spektrum die beiden größten Peaks fast genau so groß wie die entsprechenden Peaks des gemessenen Spektrums. Das *Mystery-Band* liegt in unserer Rechnung allerdings unterhalb des experimentellen Spektrums, wohingegen beim 2-Moden-Modell das *Mystery-Band* eine ähnlich hohe Intensität wie im Experiment aufweist.

In Abschnitt 1.8 wiesen wir darauf hin, dass sich das Spektrum aus zwei Teilen zusammensetzt. Experimentell wurden diese beiden Teile nicht einzeln gemessen. An dieser Stelle wollen wir aber dennoch diese beiden Teile auch getrennt zeigen. Das linke Spektrum in Abbildung 5.3 ist der Teil des Spektrums, welches aus der Ionisierung in den unteren elektronischen Zustand (X^2B_{2g}) entsteht. Rechts in Abbildung 5.3 finden wir den oberen Teil des Spektrum, bei dem die Propagation im oberen elektronischen Zustand (A^2B_{2u}) startet. Es ist deutlich erkennbar, dass die Dreizackstruktur im Gesamtspektrum ausschließlich von der Dynamik auf der unteren Fläche herrührt, während die Spitze bei $E \approx 10$ eV aus der Dynamik auf der oberen Energiefläche resultiert. Das *Mystery-Band* setzt sich dagegen aus beiden Teilspektren gleichermaßen zusammen.

Für die Dynamik und das Spektrum ist ebenfalls unerheblich, dass wir das ge-

Abbildung 5.4.: Photoelektronenspektrum mit bilinearen Termen auf der Außerdiagonalen (durchgezogene Linie); 15 Moden tragen bei. Auch hier ist wieder zum Vergleich das gemessene Spektrum aus Abbildung 4.1 gepunktet mit eingezeichnet.



samte Spektrum entlang der Energieachse verschoben haben, um es mit dem experimentellen in Übereinstimmung zu bringen. Diese Verschiebung gibt Aufschluss über fehlende Elektronen-Korrelationsenergie in den *ab initio* Rechnungen. Für das lineare 5-Moden-Modell erhalten wir $\delta[(\epsilon_1 + \epsilon_2)/2] = -0.51$ eV. Die Autokorrelation und die Besetzungen der elektronischen Zustände als Funktion der Zeit sind in den Abbildungen 5.7, 5.8, 5.9 und 5.10 dargestellt. Diese Abbildungen werden im Unterabschnitt 5.2.4 noch ausführlich diskutiert.

5.2.2. Bilineares 15-Moden-Modell

Als nächsten Schritt haben wir den Hamiltonoperator um bilineare Terme auf der Gegendiagonalen erweitert. Aus Symmetriegründen führt dies dazu, dass nun 15 Moden in die Dynamik involviert sind. Die Summen in Gleichung (1.37) sind über G_1 , G_3 und G_4 auszuführen.

Das damit gewonnene Spektrum ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Das Spektrum wurde hier um die fehlende Elektronen-Korrelationsenergie von $\delta[(\epsilon_1 + \epsilon_2)/2] = -0.56$ eV verschoben. Die linearen Kopplungskonstanten finden sich in Tabelle 5.1 und die zusätzlichen bilinearen Parameter in Tabelle 5.2. Im Vergleich zum linearen Spektrum des vorigen Abschnitts sind keine nennenswerten Unterschiede erkennbar.

5.2.3. Vollständig quadratisches und bilineares 18-Moden-Modell

Abschließend haben wir das vollständige Modell mit allen 18 Freiheitsgraden näher untersucht. In unserem Modellhamiltonoperator (1.37) müssen nun alle Summen berücksichtigt werden. Um die bilinearen und quadratischen Kopplungskonstanten auf der Diagonalen zu erhalten, wurden zusätzliche *ab initio* Rechnungen im G_2 Unterraum durchgeführt. Für alle $\kappa_i^{(s)}$ ($s = 1, 2$; $i = 8, 12, 14, 15$) und λ_5 wurde der Fit durchgeführt, wobei gleichzeitig die quadratischen und bilinearen Kopplungen $\gamma_{i,j}^{(s)}$ ($s = 1, 2$) und $\mu_{i,j}$ in den zu fittenden Datensatz eingefügt wurden. Auch hier war wieder eine Modifikation der linearen *off-diagonalen* Kopplungsgröße λ_5 notwendig, um das gerechnete Spektrum mit dem experimentellen Resultat in gute Übereinstimmung zu bringen.

Unsere ersten Studien führten allerdings zunächst zu unbefriedigenden Ergebnissen. Ergänzende Untersuchungen brachten hervor, dass die *on-diagonal* quadratischen Kopplungskonstanten $\gamma_{5,5}^{(s)}$ ($s = 1, 2$) für diese Unstimmigkeit verantwortlich sind. Aus diesem Grund entschieden wir uns, diese Parameter zu vernachlässigen und auf Null zu setzen. Im Hamiltonoperator muss eine Balance zwischen den verschiedenen Kopplungen und dem Teil, der die Potentialfläche des Grundzustandes des Systems beschreibt (welche in unserem Modell eine harmonische Form aufweist), herrschen. Die Kopplungen beschreiben die Potentialänderungen während des Ionisierungsprozesses. Verbessert man diese Beschreibung durch Erweiterung des li-

Tabelle 5.2.: Die zusätzlichen bilinearen VC Kopplungskonstanten (in eV) der Nebendiagonalen des 15-Moden Modells. Berechnet mit den Least-Square Fits an die *ab initio* Daten.

$A_u \times A_g$ Moden		ν_8	ν_{12}	ν_{14}	ν_{15}
$\mu_{i,j}$	ν_5	-0.0019	0.0069	-0.0137	-0.0104
$B_{2g} \times B_{2u}$ Moden		ν_1	ν_{10}	ν_{17}	
$\mu_{i,j}$	ν_4	-0.0141	0.0127	0.0133	
	ν_7	-0.0198	0.0104	0.0199	
$B_{3u} \times B_{3g}$ Moden		ν_3	ν_9	ν_{18}	
$\mu_{i,j}$	ν_2	0.0093	0.0142	-0.0004	
	ν_6	0.0103	-0.0100	-0.0140	

Tabelle 5.3.: Die bilinearen vibronischen Kopplungskonstanten (in eV) der Nebendiagonalen berechnet mit den Least-Square-Fits an die *ab initio* Daten.

$A_u \times A_g$ Moden		ν_8	ν_{12}	ν_{14}	ν_{15}
$\mu_{i,j}$	ν_5	-0.0022	0.0074	-0.0129	-0.0102
$B_{2g} \times B_{2u}$ Moden		ν_1	ν_{10}	ν_{17}	
$\mu_{i,j}$	ν_4	-0.0027	0.0172	0.0086	
	ν_7	-0.0046	0.0100	0.0188	
$B_{3u} \times B_{3g}$ Moden		ν_3	ν_9	ν_{18}	
$\mu_{i,j}$	ν_2	0.0022	0.0162	-0.0008	
	ν_6	0.0155	-0.0018	-0.0023	

nearen Modells, zum Beispiel durch Hinzunahme quadratischer Terme, wird eine verbesserte Beschreibung des Grundzustandes jenseits der harmonischen Näherung erforderlich (weitere Ausführungen in Abschnitt 6).

Die endgültigen linearen, bilinearen und quadratischen *on-diagonal* Kopplungskonstanten sind in den Tabellen 5.1, 5.3 und 5.4 aufgelistet. Mit diesen Werten haben wir das in Abb. 5.5 dargestellte Photoelektronenspektrum berechnet. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ist jetzt sehr gut.

Auch hier haben wir wieder das gesamte Spektrum an seine korrekte Position verschoben. Die Größe dieser Verschiebung zeigt an, dass eine Elektronen-Korrelationsenergie von $\delta[(\epsilon_1 + \epsilon_2)/2] = -0.39$ eV in den OVGf Rechnungen fehlt. Diese be-

Abbildung 5.5.: Das Spektrum des vollständigen 18-Moden-Modells unter Berücksichtigung aller Potentialparameter (durchgezogene Linie). Die phänomenologische Verbreiterung benutzt $\tau = 55$ fs. Wiederum ist hier das gemessene Spektrum aus Abbildung 4.1 zum Vergleich mit eingezeichnet (gepunktete Linie).

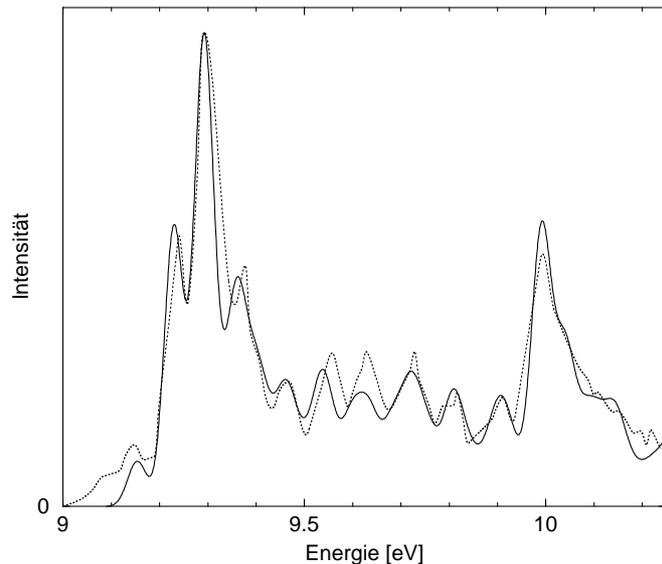
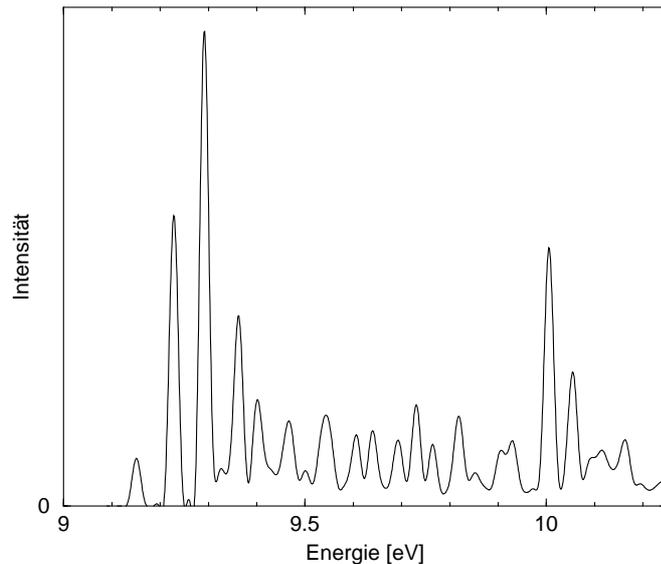


Abbildung 5.6.: Hochaufgelöstes Spektrum des vollständigen 18-Moden-Modells. Dieses Spektrum wurde aus der selben Autokorrelation wie das Spektrum in Abb. 5.5 errechnet; hier wurde allerdings auf eine phänomenologische Verbreiterung verzichtet.



merkenswerte Differenz zum entsprechenden Wert des linearen Modells resultiert aus der Einbeziehung der quadratischen on-diagonalen Kopplungskonstanten. Diese Terme verbessern die Beschreibung der (harmonischen) Nullpunktschwingungen der beiden elektronischen Zustände und verbessern somit die energetische Position des gesamten Spektrums.

Um das Spektrum in Einklang mit dem experimentellen Ergebnis zu bringen, ist ebenfalls eine zusätzliche Dämpfung notwendig. Wegen der höheren Liniendichte, welche aus der größeren Anzahl der in die Dynamik involvierten Moden resultiert, schwächt sich diese Dämpfung im Vergleich zum linearen Modell etwas ab. Wir benötigen, wenn alle 18 Moden berücksichtigt werden, eine Dämpfung von $\tau = 55$ fs. Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten Spektrum und dem experimentellen ist hier sehr gut.

Im Vergleich zum linearen 5-Moden-Modell (Abbildung 5.2, links) lassen sich einige signifikante Verbesserungen gegenüber den experimentellen Daten feststellen. Im Bereich höherer Energie des Spektrums ist eine bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum feststellbar. Auch der mittlere Energiebereich – das *Mystery-Band* – weist eine deutlich ausgeprägtere Übereinstimmung zum Experiment auf. Die Hinzunahme der bilinearen und quadratischen Kopplungsterme bringt somit eine sichtbare Verbesserung der Resultate mit sich.

Lassen wir die phänomenologische Dämpfung, welche die experimentelle Linien-

breite simuliert, gänzlich weg, zeichnen sich mehr spektrale Details ab und Effekte, basierend auf den zusätzlichen Moden, können beobachtet werden. In Abbildung 5.6 ist dieses 18 Moden Spektrum ohne Dämpfung dargestellt (vgl. Gleichung (1.62)). Wegen der endlichen Propagationszeit und der Gewichtung mit dem \cos^2 Term (siehe Gleichung (1.59)), wird das Linienspektrum trotzdem mit einer Fensterfunktion gefaltet. Die Fensterfunktion weist eine Breite von 20 meV beim halben Maximum (FWHM, *full width at half maximum*) auf.

Die Autokorrelationsfunktionen und die Besetzungen der beiden elektronischen Zustände sind als Funktionen der Zeit in den Abbildungen 5.7, 5.8, 5.9 und 5.10 dargestellt. In Abschnitt 5.2.4 werden diese Größen mit denen des linearen 5-Moden-Modells und des bilinearen 15-Moden-Modells verglichen.

Tabelle 5.4.: Bilineare und quadratische Kopplungskonstanten auf der Diagonalen des Hamiltonoperators (in eV) der beiden diabatischen B_{2g} und B_{2u} Potentialflächen von Butatrien (vgl. Gleichung (1.37)). Diese Werte wurden durch *Least-Square Fits* an die *ab initio* Werte berechnet. Der Parameter $\gamma_{5,5}^{(s)}$ ($s = 1, 2$) wurde auf Null gesetzt (siehe Text in Unterabschnitt 5.2.3). Diese Parameter entsprechen den Koeffizienten der Summe über G_2 in Gleichung (1.37).

A_g Moden		ν_8	ν_{12}	ν_{14}	ν_{15}
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_8	0.0024	-0.0001	-0.0046	-0.0036
	ν_{12}		0.0163	0.0010	0.0024
	ν_{14}			0.0002	-0.0024
	ν_{15}				0.0180
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_8	0.0058	0.0022	0.0018	-0.0035
	ν_{12}		0.0023	0.0038	0.0016
	ν_{14}			0.0238	0.0062
	ν_{15}				0.0215

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Bilineare und quadratische Kopplungskonstanten – Fortsetzung

A_u Mode		ν_5		
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_5	0.0000		
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_5	0.0000		
B_{2g} Moden		ν_4	ν_7	
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_4	0.0285	-0.0102	
	ν_7		0.0648	
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_4	0.0862	-0.0004	
	ν_7		0.0405	
B_{3g} Moden		ν_3	ν_9	ν_{18}
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_3	0.0616	0.0046	0.0011
	ν_9		0.0185	-0.0037
	ν_{18}			-0.0148
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_3	0.0617	-0.0140	0.0041
	ν_9		-0.0032	0.0022
	ν_{18}			-0.0111
B_{1u} Moden		ν_{11}	ν_{13}	ν_{16}
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_{11}	-0.0076	-0.0085	0.0027
	ν_{13}		-0.0092	-0.0009
	ν_{16}			-0.0067
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_{11}	0.0144	-0.0001	0.0025
	ν_{13}		0.0134	0.0028
	ν_{16}			0.0159
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>				

Bilineare und quadratische Kopplungskonstanten – Fortsetzung

B_{2u} Moden		ν_1	ν_{10}	ν_{17}
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_1	0.0365	0.0076	-0.0011
	ν_{10}		0.0120	0.0001
	ν_{17}			-0.0110
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_1	0.0545	-0.0055	0.0013
	ν_{10}		-0.0091	0.0052
	ν_{17}			-0.0080
B_{3u} Moden		ν_2	ν_6	
$\gamma_{i,j}^{(1)}$	ν_2	0.0194	-0.0031	
	ν_6		0.0604	
$\gamma_{i,j}^{(2)}$	ν_2	0.0415	-0.0040	
	ν_6		0.0303	

5.2.4. Vergleich der verschiedenen Modelle

In diesem Abschnitt möchten wir die Resultate der drei verschiedenen Modelle ausführlich vergleichen. Dabei richten wir unser Augenmerk vorwiegend auf die Autokorrelationen und Besetzungen der beiden elektronischen Flächen. Dabei müssen wir jeweils nach dem elektronischen Anregungszustand unterscheiden.

Betrachten wir zunächst die Autokorrelation des X^2B_{2g} Zustandes (Abbildung 5.7). Hier sind auf den ersten Blick die regelmäßig wiederkehrenden Strukturen (engl. *Recurrences*) auffällig. Die Größenordnung dieser Wiederkehr liegt in allen drei Fällen bei etwa $t \approx 50$ fs. Die Minima und Maxima fallen sehr genau zusammen. Die Autokorrelation der 5-Moden Rechnung weist dabei fast durchgehend höhere Werte als die der beiden anderen Systeme auf. Der starke Abfall der Autokorrelation innerhalb der ersten 25 fs fällt bei allen drei Systemen ungefähr gleich aus.

Bei den Autokorrelationen des A^2B_{2u} Zustandes (Abbildung 5.8) fällt zunächst der wesentlich stärkere Abfall innerhalb der ersten 10 fs auf. Das Wellenpaket sitzt hier zu Beginn der Propagation bei $t = 0$ auf der oberen A^2B_{2u} Fläche. Innerhalb sehr

kurzer Zeit wird die konische Durchschneidung erreicht und über die vibronische Kopplung wird das Anfangswellenpaket stark verändert. Während der gesamten Propagation bleiben die Werte der Autokorrelation deutlich unter denen des X^2B_{2g} Zustandes.

Ebenfalls von Bedeutung sind die Veränderungen in den Besetzungen der beiden elektronischen Zustände. In Abbildung 5.9 sind diese Besetzungen für die Anregung in den X^2B_{2g} Zustand abgebildet. Die Besetzungen für die Anregungen in den A^2B_{2u} Zustand befinden sich in Abbildung 5.10. Hier erkennen wir eine leicht erhöhte Dephasierung desselben elektronischen X^2B_{2g} Zustandes.

Trotz allem ist allerdings der Einfluss der zusätzlichen 13 Moden gegenüber dem 5-Moden-Modell relativ gering. Um dies näher zu studieren, haben wir ebenfalls den Energiefluss in diese 13 Moden untersucht. Dabei fanden wir heraus, dass sie lediglich 60 meV (Anfangswellenpaket im A^2B_{2u} Zustand) bzw. 40 meV (Anfangswellenfunktion im X^2B_{2g} Zustand) aufnehmen. Diese Ergebnisse sind hier umso erstaunlicher, wenn wir sie mit dem Pyrazin Molekül [12, 13] vergleichen, wo der Einfluss der zusätzlichen Moden eine ganze Größenordnung stärker ausfällt.

Abbildung 5.7.: Die Autokorrelationen bei initialer Besetzung des X^2B_{2g} Zustandes.

Durchgezogene Linie: quadratisches 18-Moden-Modell; gestrichelte Linie: bilineares 15-Moden-Modell; gepunktete Linie: lineares 5-Moden-Modell.

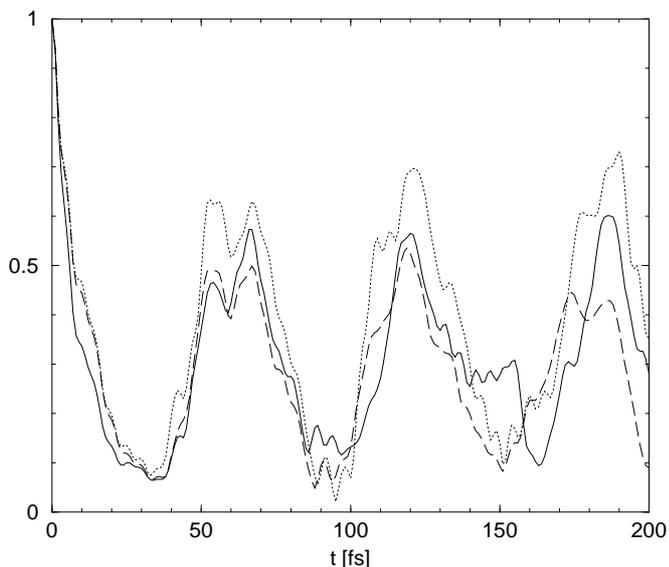


Abbildung 5.8.: Die Autokorrelationen bei Anregung in den A^2B_{2u} Zustand.

Durchgezogene Linie: quadratisches 18-Moden-Modell; gestrichelte Linie: bilineares 15-Moden-Modell; gepunktete Linie: lineares 5-Moden-Modell.

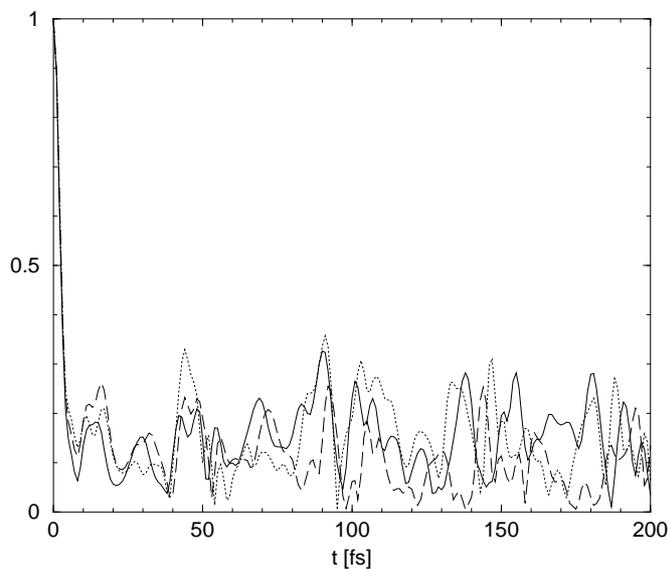


Abbildung 5.9.: Die Besetzungsdichten der beiden elektronischen Zustände bei Anregung in den unteren elektronischen X^2B_{2g} Zustand.

Durchgezogene Linie: quadratisches 18-Moden-Modell; gestrichelte Linie: bilineares 15-Moden-Modell; gepunktete Linie: lineares 5-Moden-Modell.

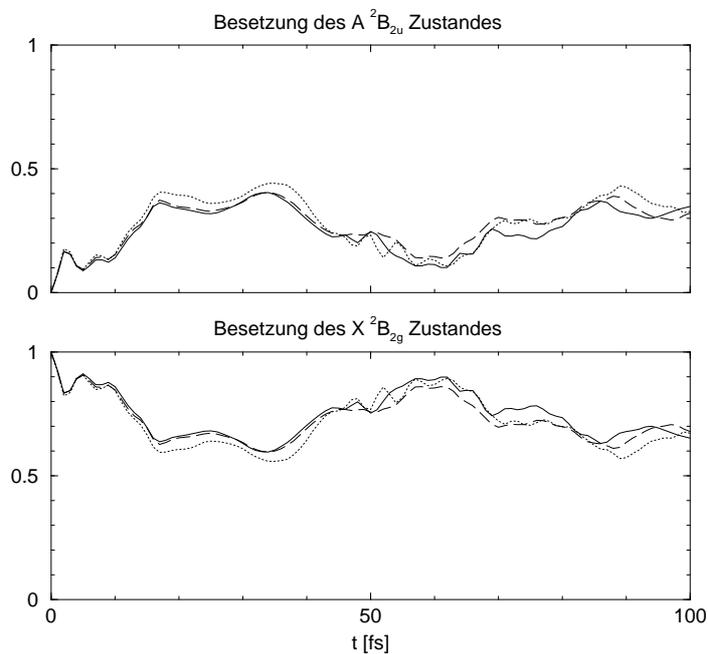
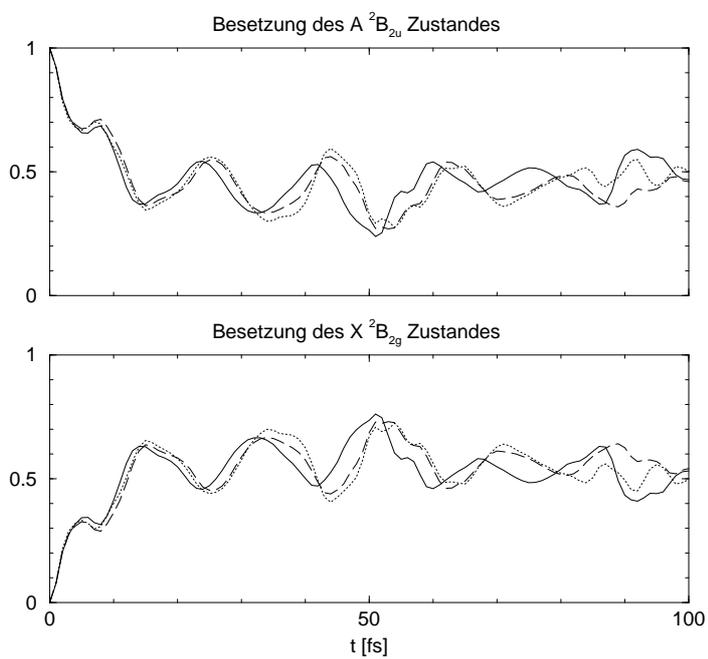


Abbildung 5.10.: Die Besetzungsdichten der beiden elektronischen Zustände bei Anregung des oberen elektronischen A^2B_{2u} Zustandes.

Durchgezogene Linie: quadratisches 18-Moden-Modell; gestrichelte Linie: bilineares 15-Moden-Modell; gepunktete Linie: lineares 5-Moden-Modell.



6. Torsions-Modell

Alle bisher durchgeführten Modellstudien haben gemeinsam, dass die Dynamik über die orthonormalen Normalkoordinaten parametrisiert wird. Auch zahlreiche bisher an vibronisch gekoppelten Systemen (z.B. in den Referenzen [13,18,22]) durchgeführten Studien verwenden ausschließlich Normalkoordinaten. Die Ursache liegt sicherlich in der Einfachheit, mit Normalkoordinaten umzugehen. Der wichtigste Grund liegt aber wohl darin, dass der kinetische Energieoperator (1.38) in Normalkoordinaten eine sehr einfache Gestalt annimmt.

Die verwendete MCTDH-Propagationsmethode ist allerdings nicht an die Verwendung von Normalkoordinaten gebunden. Es erscheint deshalb einsichtig, einen Modellhamiltonoperator zu entwickeln, der anstelle der Normalkoordinaten über interne Koordinaten (wie Bindungslängen, Torsionswinkel, etc.) parametrisiert wird. Wir möchten hier allerdings nur einen ersten Schritt tun, und lediglich die koppelnde A_u Mode über ihre interne Koordinate parametrisieren.

Die vibronische Kopplung beim Butatrien Kation geschieht über die Torsion der beiden CH_2 Gruppen gegeneinander. Wir ersetzen deshalb die Normalkoordinate Q_5 durch den Torsionswinkel α , der zwischen den CH_2 Gruppen und Molekülebene gebildet wird. Ein großer Vorteil dieser Parametrisierung liegt darin, dass eine durchgehende Rotation der beiden CH_2 -Gruppen gegeneinander prinzipiell möglich sein sollte. Der Nachteil liegt allerdings in einem komplizierteren kinetischen Energieoperator.

6.1. Mathematischer Ansatz

Der Übergang von Normalkoordinaten zu internen Koordinaten führt zu komplizierten kinetischen Energieoperatoren. Wir werden diesen kinetischen Energieoperator in einer Näherung betrachten, wobei wir die CH_2 Gruppen als starren Rotator be-

handeln. Durch den Übergang von der Normalkoordinate Q_5 zum Torsionswinkel α , transformiert sich der kinetische Energieoperator dann über

$$-\frac{\omega_5}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_5^2} \rightarrow -\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}, \quad (6.1)$$

wobei das Trägheitsmoment $I = mr^2$ und $m = 4m_H$ eingeführt wird. Vernachlässigen wir zusätzlich die Rotations-Schwingungs-Kopplung, können wir das Trägheitsmoment durch $I = mr_0^2$ mit $r_0 = 0.9322 \text{ \AA}$ (r_0 ist der Abstand zwischen Wasserstoffatom und der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Achse im Grundzustand) nähern.

Das periodische Potential auf der Diagonalen in Gleichung (4.2) nähern wir über

$$\begin{aligned} \frac{\omega_5}{2} Q_5^2 \rightarrow & A_s \sin^2(2\alpha) + B_s \sin^2(4\alpha) \\ & + C_s \sin^2(6\alpha) + D_s \sin^2(8\alpha), \end{aligned} \quad (6.2)$$

wobei A_s , B_s , C_s und D_s die Fourier-Koeffizienten der zwei diabatischen elektronischen Flächen $s = 1, 2$ sind. Wegen der symmetrischen Gestalt des Potentials werden in (6.2) nur gerade Terme benötigt. Man beachte, dass α hier den Auslenkungswinkel beschreibt. Der Winkel zwischen den beiden (anti-symmetrisch) ausgelenkten CH_2 Gruppen beträgt 2α .

Der (lineare) Kopplungsterm auf der Nebendiagonalen in (6.2) ist dann gegeben durch

$$\lambda_5 Q_5 \rightarrow \lambda_5 r_0 \sqrt{\omega_5 m_H} \sin(2\alpha), \quad (6.3)$$

wobei der Skalierungsfaktor $r_0 \sqrt{\omega_5 m_H} = 4.3541$ die Koordinaten der Normalmoden zum Winkel α in Verbindung setzt. Natürlich muss nun λ_5 aus den *ab initio* Daten unter Beachtung der Gleichungen (6.2) und (6.3) neu bestimmt werden. Ein Ansatz wie in (6.2) ist natürlich dem harmonischen Ansatz des molekularen Grundzustandes ebenfalls vorzuziehen; der gleiche Ansatz wird deshalb mit $s = 0$ auch für den (neutralen) Grundzustand benutzt. In Tabelle 6.1 sind alle diese Konstanten A_s bis D_s ($s = 0, 1, 2$) aufgelistet.

Wir haben unsere verbesserte Beschreibung der Torsion auf das lineare 5-Moden-Modell beschränkt. Wegen der unvollständigen Behandlung der kinetischen Energie

Tabelle 6.1.: Die Modellparameter der Potentialkurve entlang der Torsionsmode (in eV). Die Koeffizienten zu $s = 0$ gehören zum neutralen Grundzustand, jene für $s = 1, 2$ zu den diabatischen Zuständen des Kations (vgl. Gleichung (6.2)).

s	0	1	2
A_s	2.1281	1.1340	1.7173
B_s	-0.5108	-0.0935	-0.0935
C_s	0.2544	0.0278	-0.0273
D_s	-0.1274	0.0120	-0.0120
λ	0.3445		

in Gleichung (6.1) mit dem konstant gehaltenen Trägheitsmoment I (bzw. konstanten Radius r_0), war es notwendig das Trägheitsmoment I leicht anzupassen, um eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum zu erreichen. Dies erreichten wir durch die einfache Skalierung $I \rightarrow I \cdot 0.9$.

Vor der eigentlichen Propagation muss die Ausgangswellenfunktion berechnet werden. In der Näherung mit harmonischen Oszillatoren ist die Ausgangswellenfunktion ein Hartree-Produkt aus Gaußfunktionen. Mit dem periodischen Ansatz ist dies nicht mehr länger der Fall und eine neue Ausgangswellenfunktion muss bestimmt werden. Diese Wellenfunktion ist ebenfalls wieder ein Hartree-Produkt; aber die Gaußfunktion der ν_5 -Mode wird in diesem Modell durch die numerisch bestimmte Grundzustandswellenfunktion des periodischen Potentials (6.2) mit $s = 0$ ersetzt. Die Berechnung der Grundzustandswellenfunktion dieser Mode wurde durch das MCTDH-Programm durchgeführt.

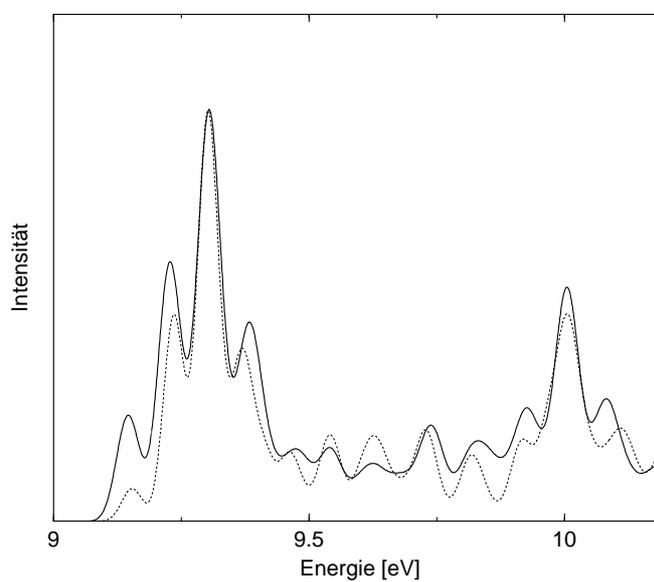
6.2. Spektrum

Das mit der verbesserten Beschreibung der Torsionsmode berechnete 5-Moden Photoelektronenspektrum ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Zum Vergleich ist das mit dem 5-Moden-Standard-Modell aus Abschnitt 5.2.1 berechnete Spektrum ebenfalls in Abbildung 6.1 nochmals dargestellt. Beachtet man, dass dieses erweiterte Modell ohne jegliche Anpassung der durch *ab initio* Rechnungen ermittelten Kopplungsparameter auskommt, so stellt es eine deutliche Verbesserung gegenüber den bisherigen Modellen dar.

Weitere Verbesserungen sollten mit einer genaueren Beschreibung der kinetischen Rotationsenergie in Gleichung (6.1) möglich sein: das Trägheitsmoment I ist im vorliegenden Modell auf einen festen Wert gesetzt. Eine erweiterte Beschreibung der kinetischen Rotationsenergie soll zukünftigen Studien vorbehalten sein.

Abbildung 6.1.: Berechnetes Spektrum unter Berücksichtigung von fünf Moden mit dem erweiterten Potential in der Torsionsmode (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist das Spektrum des linearen 5-Moden-Standardmodells aus Abbildung 5.2 (links) ebenfalls dargestellt (gepunktete Linie).



7. Numerische Nachbetrachtungen

7.1. Topologie der Potentialenergieflächen und der konischen Durchschneidung

Nachdem wir im letzten Kapitel die Parameter des Hamiltonoperators bestimmt haben, werden wir nun die konische Durchschneidung detailliert analysieren. Die konische Durchschneidung ist eine $f - 2$ dimensionale Fläche, wobei f die Anzahl der internen Freiheitsgrade ist. Im vorliegenden Fall besitzt die konische Durchschneidung also 16 Dimensionen. Ein besonders wichtiger Punkt dieser Fläche ist ihr Minimum, welche zugleich die tiefste konische Durchschneidung ist. Dieser Punkt bestimmt den Energiebereich, in dem die Born–Oppenheimer-Näherung zusammen bricht.

Die tiefste konische Durchschneidung im alten 2-Moden-Modell von Cederbaum *et al.* [4] wurde bei einer Energie von $E = 9.73$ eV gefunden. Dieser Energiewert liegt bei $E = 9.72$ eV in unserem linearen 5-Moden-Modell (siehe Unterabschnitt 5.2.1), bei $E = 9.77$ eV im bilinearen 15-Moden-Modell leicht darüber (vgl. Unterabschnitt 5.2.2) und in der vollständigen 18-Moden-Rechnung mit quadratischen und bilinearen Kopplungen bei $E = 9.61$ eV (vgl. Abschnitt 5.2.3) leicht darunter.

Bei den beiden linearen Modellen liegen die Energiewerte der tiefsten konischen Durchschneidung sehr nahe beieinander. Die Parameter des 2-Moden-Modells können somit als effektive Kopplungsparameter interpretiert werden. Wobei hervorgehoben werden soll, dass diese Parameter sehr gut in der Lage sind den Mechanismus der vibronischen Kopplung zu beschreiben, obwohl die Potentialenergieflächen durch sie nicht korrekt beschrieben werden. Für diese beiden effektiven Moden sind die beiden diabatischen Potentialflächen in Abbildung 4.3 auf Seite 73 dargestellt. Eine korrekte Beschreibung des Mechanismus der vibronischen Kopplung ist somit wesentlich

wichtiger als die korrekte Beschreibung der Potentialenergieflächen.

Die tiefste konische Durchschneidung im vollen 18-Moden-Modell liegt nicht weit von den Werten der beiden linearen Modelle. Dies ist ein Indiz dafür, dass die zusätzlichen Moden nicht wesentlich zum Mechanismus der vibronischen Kopplung beitragen. Das steht im Gegensatz zu den Verhältnissen, die im Pyrazin System vorliegen [12, 13]. Es erklärt die Tatsache, dass die benötigte Dämpfung der Autokorrelationsfunktion im vollen System vergleichbar zum 5-Moden-System ist (siehe Abbildung 5.2 (links)).

Die am tiefsten liegende konische Durchschneidung liegt im unteren Energiebereich des *mystery* Bandes, welches genau zwischen den beiden elektronischen Bändern im Spektrum des Butatrien Kations liegt. Aus genau diesem Grund ist der Einfluss auf die Wechselwirkung sehr verschieden von anderen wichtigen Beispielsystemen mit vibronischer Kopplung. Ein wichtiges Beispiel stellt das Pyrazin Molekül dar, bei dem das Minimum der konischen Durchschneidung gerade im Bereich des oberen elektronischen Bandes liegt. Die Tatsache, dass im Butatrien Kation das Minimum im unteren Energiebereich liegt, ist der Ursprung für die ausgeprägte Struktur im Spektrum, die aus diesem Grunde auch den Namen *mystery band* erhielt.

Die vibronische Kopplung zwischen elektronischen Zuständen verschiedener Symmetrie ist ein herausragendes Beispiel für Symmetriebrechung. Für das lineare Modell wurden die Bedingungen für Symmetriebrechung in [4] diskutiert und für bilineare und quadratische in [134]. Die Symmetriegruppe des Grundzustandes von C_4H_4 ist D_{2h} . In allen hier diskutierten Modell-Hamiltonoperatoren wurde die Symmetrie des Grundzustandes des Ions durch den vorherrschenden Mechanismus der vibronischen Kopplung auf D_2 reduziert. Im Besonderen bedeutet das, dass das Ion sich längs der Kohlenstoffachse verdreht und uneben wird. Im 2-Moden-Modell sind im Energieminimum der konischen Durchschneidung die beiden CH_2 Gruppen gegeneinander um 40.7° verdreht (man beachte, dass wir eine leicht veränderte Gleichgewichtsgeometrie als in [4] verwendet haben). In den 5-Moden- und 18-Moden-Modellrechnungen fanden wir Winkel von jeweils 37.2° und 37.1° . Natürlich verändern in der Gleichgewichtsgeometrie des Ions auch alle anderen Koordinaten ihre Werte gegenüber der neutralen Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Moleküls. Abgesondert von der Rotation der beiden CH_2 Gruppen, unterliegt die zentrale C-C-Bindung der stärksten Veränderung. Sie verändert sich von 1.2843 \AA (vgl. Tabelle 4.1) nach 1.2891 \AA (2-

Moden-Modell), 1.2767 Å (5-Moden-Modell) und 1.2560 Å (18-Moden-Modell). Die beide am Ende gelegenen C-C-Gruppen verändern ihre Bindungslänge nur leicht von 1.3360 Å (vgl. Tabelle 4.1) zu 1.3328 Å (2-Moden-Modell), 1.3228 Å (5-Moden-Modell) und 1.3306 Å (18-Moden-Modell).

7.2. Schwingungszustände und ihre Dichte

Die berechneten Autokorrelationsfunktionen können – prinzipiell – benutzt werden, um die individuellen Linien des Spektrums mittels Filterdiagonalisierung (FD) zu bestimmen. Eine grundlegende Beschreibung der FD-Methode ist in [135–137] enthalten. Eine Verbindung der FD-Methode mit dem MCTDH-Verfahren wird in [138,139] diskutiert und angewendet. Die FD-Methode kann Spektrallinien nur bis zu einer kritischen Zustandsdichte auflösen. In unserem Fall handelt es sich dabei gerade um die Schwingungszustände des Kations. Mit den vorliegenden Daten war es nur möglich, die FD-Methode auf das lineare 5-Moden-Modell anzuwenden. Für das 18-Moden-Modell und die verwendeten Propagationszeiten stellten wir fest, dass die Liniendichten zu groß sind, um sie mit der FD-Methode auflösen zu können. Das sich ergebende Linienspektrum der 5-Moden-Rechnung ist in Abbildung 7.1 dargestellt. In Abbildung 7.1 wird zwischen den Zuständen verschiedener vibronischer Symmetrie (B_{2g} und B_{2u}) unterschieden. Wie erwartet wird der untere Bereich des

Abbildung 7.1.: Das Linienspektrum des linearen 5-Moden-Modells berechnet aus der Autokorrelationsfunktion mittels einer Filter-Diagonalisierung. Jede Linie repräsentiert einen vibronischen Eigenzustand des linearen Modells vibronischer Kopplung beim entsprechenden Energiepunkt. Die Größe der Linien entspricht der jeweiligen Intensität im Spektrum. Die gepunkteten Linien gehören zum X^2B_{2g} Zustand, die durchgezogenen Linien dagegen zum A^2B_{2u} Zustand.

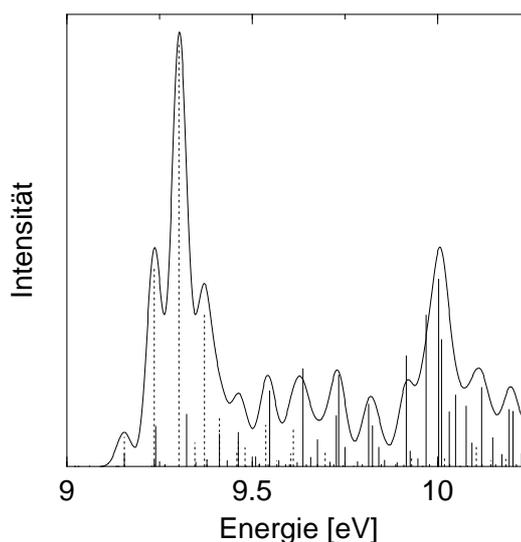
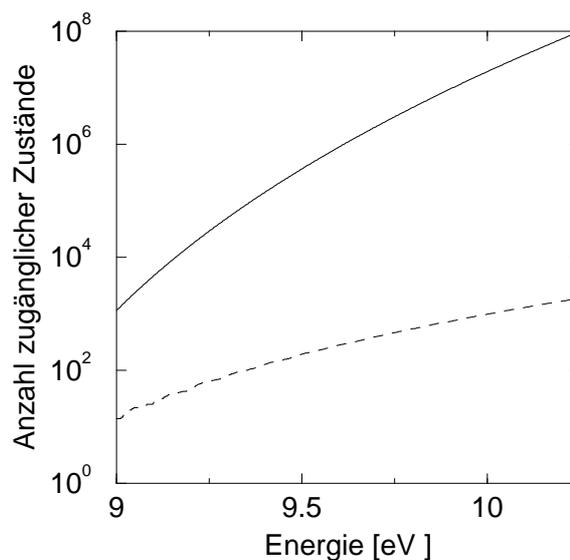


Abbildung 7.2.: Geschätzte Anzahl energetisch zugänglicher Zustände unter Berücksichtigung aller 18 Moden (durchgezogene Linie) und der vier A_g Moden und der einen A_u Mode (gestrichelte Linie).



Spektrums durch B_{2g} Zustände dominiert und die obere Region durch Zustände des B_{2u} Zustandes. Trotzdem sind im gesamten Spektrum Linien unterschiedlicher symmetrischer Herkunft verteilt (vgl. [4]).

In Abbildung 7.2 wird für das 5- und 18-Moden-Modell eine Abschätzung über die Anzahl der energetisch zugänglichen Zustände gezeigt. Wir erwarten, dass nur ein kleiner Teil von diesen Zuständen während der Propagation eine substantielle Besetzung aufweist. Aber die sehr große Anzahl von energetisch zugänglichen Zuständen illustriert eindrucksvoll die Komplexität der 18-Moden-Rechnung und die Leistungsfähigkeit der MCTDH-Methode. Die Zahl der Zustände ist der Grund dafür, dass die Filterdiagonalisierung scheitert. Um alle Linien auflösen zu können, bedarf es einer viel längeren Propagationszeit. Mit wachsender Propagationszeit wird es aber zunehmend schwieriger die Autokorrelation mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen.

7.3. Numerische Nachbetrachtung und Details der MCTDH-Rechnungen

Die Konvergenz einer MCTDH-Propagation einer Wellenfunktion wird bestimmt über die Größe des primitiven Gitters, auf welchem die Einteilchenfunktionen dar-

gestellt werden und die Gesamtanzahl dieser Funktionen. Dabei haben diese beiden Parameter einen entscheidenden Einfluss auf die benötigten Systemressourcen. Es ist einsichtig, dass für sehr große Systeme eine optimale Wahl dieser Parameter essentiell ist, um mit akzeptablen Systemressourcen auszukommen. Eine MCTDH-Rechnung ist konvergiert, wenn eine Vergrößerung der Anzahl der Gitterpunkte oder der Anzahl der Einteilchenfunktionen keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Ergebnisse (z.B. das Spektrum) hat.

Wir haben mehrere Modelle studiert, ein lineares 5-Moden-Modell, ein teilweise bilineares 15-Moden-Modell und ein vollständig quadratisch und bilineares 18-Moden-Modell. Beim 5-Moden-Modell haben wir die Moden zu drei MCTDH-Moden kombiniert, was für die MCTDH-Methode ein sehr kleines System darstellt und nur kleine Rechenzeiten und wenig Speicherbedarf benötigt. Bei diesem System wurde deshalb auf eine Optimierung der Gittergrößen und Anzahl der Einteilchenfunktionen verzichtet. Anders sah es bei den beiden anderen Modellen aus. Bei den 18-Moden-Rechnungen muss auf diese Größen besonders geachtet werden, da ansonsten die Rechenzeiten inakzeptabel lang und der Speicherbedarf zu groß würde. Glücklicherweise konnten wir bei der 18-Moden-Rechnung die Moden so miteinander kombinieren, dass wir lediglich insgesamt fünf MCTDH-Moden zu propagieren hatten. In Tabelle 7.1 befinden sich für die 5-Moden-Rechnung, die 18-Moden-Rechnung und der alternativen Rechnung die genauen MCTDH-Parameter.

Tabelle 7.1.: Technische Spezifikationen und Aufwand der MCTDH-Rechnungen. Die runden Klammern verdeutlichen die Kombinationen der Schwingungsmoden, die eckigen Klammern die benutzte Anzahl der Einteilchenfunktionen, um die Wellenfunktion der S_1 and S_2 Zustände darzustellen. Die Anzahl der verwendeten Moden in einer Kombination definiert die Dimension der zugehörigen Einteilchenfunktionen. Diese Einteilchenfunktionen werden auf einem Gitter dargestellt, dessen Größe das Produkt aus den Gitterpunkten der kombinierten Moden ist. In jeder Rechnung wurde das Wellenpaket 100 fs lang propagiert. Die Rechnungen wurden auf einer 500-MHz schnellen DEC-Alpha Arbeitsstation durchgeführt.

	Startwellenpaket	5 Moden 3 Teilchen	18 Moden 5 Teilchen	Torsion 3 Teilchen
Modenkombination (das heißt MCTDH- Moden)	X^2B_{2g} A^2B_{2u}	(Q_8) , (Q_5, Q_{14}) , (Q_{12}, Q_{15})	$(Q_{11}, Q_{13}, Q_{15}, Q_{16}, Q_{17}, Q_{18})$, (Q_1, Q_4, Q_7) , (Q_2, Q_4, Q_6) , (Q_5, Q_8, Q_{14}) , (Q_9, Q_{10}, Q_{12})	(Q_8) , (Q_5, Q_{14}) , (Q_{12}, Q_{15})
Anzahl der SPFen pro diabatischer Fläche	X^2B_{2g} A^2B_{2u}	$[6,6]$, $[8,8]$, $[7,6]$	$[7,6]$, $[9,9]$, $[9,9]$, $[11,11]$, $[9,8]$	$[7,6]$, $[8,8]$, $[8,8]$
Anzahl Gitterpunkte	X^2B_{2g} A^2B_{2u}	(15) , $(35,15)$, $(10,10)$	$(5,5,5,5,5,6)$, $(19,9,8)$, $(16,18,19)$, $(34,9,10)$, $(7,7,6)$	(15) , $(41,18)$, $(10,10)$
Propagationszeit [fs]	X^2B_{2g} A^2B_{2u}	100 100	100 100	100 100
Rechenzeit	X^2B_{2g} A^2B_{2u}	3min 40s 5min 29s	5h 42min 34s 6h 18min 38s	5min 58s 4min 5s
RAM [MByte]	X^2B_{2g} A^2B_{2u}	5.9 6.2	225.8 185.5	7.9 6.8

Teil II.

Mehrdimensionale Dichteoperator-Propagationen in offenen Quantensystemen mit der MCTDH-Methode: Modellstudien über Schwingungsrelaxationen und Oberflächen-Haftungsprozesse

8. Theorie des Dichteoperatorformalismus

Im ersten Teil widmeten wir uns der numerischen Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Die Schrödingergleichung eignet sich vorwiegend zur Beschreibung abgeschlossener Quantensysteme. Steht das quantenmechanische System im Kontakt zu einer Umgebung, spricht man von einem offenen System. Zur theoretischen Behandlung solcher offener Systeme bietet sich der Dichteoperatorformalismus (kurz auch Dichteformalismus) an. Im Gegensatz zum Wellenfunktionsformalismus der Schrödingergleichung wird das System dann durch einen Dichteoperator (oder Dichtematrix) beschrieben. Die numerische Propagation solcher Dichten ist ungleich aufwendiger als die Propagation von Wellenfunktionen. In diesem Kapitel möchten wir die Theorie des Dichteformalismus in seinen wesentlichen Grundzügen erläutern. Wir greifen dabei auf die in den Referenzen [57, 58, 140, 141] verwendeten Darstellungen zurück.

8.1. Dichteoperator für reine und gemischte Gesamtheiten

Das quantenmechanische System befinde sich in dem normierten Zustand und sei nach einem Satz von (orthonormalen) Basisfunktionen $|\varphi_l\rangle$ und mit bekannten Entwicklungskoeffizienten a_l entwickelt:

$$|\psi\rangle = \sum_l a_l |\varphi_l\rangle. \quad (8.1)$$

Der Erwartungswert des Operators A ist hier gegeben durch

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle. \quad (8.2)$$

Der Dichteoperator ρ sei definiert durch

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (8.3)$$

Betrachtet man gleichzeitig mehrere identische Objekte, bezeichnet man ihre Gesamtheit als (quantenmechanisches) Ensemble. Befinden sich alle zum Ensemble gehörenden Objekte im gleichen Zustand $|\psi\rangle$, spricht man von einem reinen Zustand oder einer reinen Gesamtheit. Für reine Zustände, Gleichung (8.3), gelten zum Beispiel folgende Beziehungen:

$$\text{Spur}(\rho) = 1 \quad (8.4)$$

$$\langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A) \quad (8.5)$$

$$\rho^2 = \rho \quad (8.6)$$

$$\rho^\dagger = \rho \quad (8.7)$$

mit

$$\text{Spur}(X) = \sum_l \langle \varphi_l | X | \varphi_l \rangle, \quad (8.8)$$

wobei X ein beliebiger Operator ist.

Unterstellen wir nun, dass sich die Objekte des Ensembles in einer Mischung unabhängig präparierter Zustände $|\psi_n\rangle$ mit den statistischen Gewichten w_n befinden. Der Dichteoperator des Ensembles,

$$\rho = \sum_n w_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad (8.9)$$

wird hier deshalb auch als Statistischer Operator bezeichnet. Der Summationsindex n zählt die Objekte des Ensembles ab. Sind die Zustände des Ensembles verschieden, spricht man von gemischter Gesamtheit, einem Gemisch oder von gemischten Zuständen. Beschreiben wir die Zustände analog zu (8.1) als Superpositionen,

$$|\psi_n\rangle = \sum_l a_l^{(n)} |\varphi_l\rangle, \quad (8.10)$$

wird der Dichteoperator des gemischten Ensembles (8.9) zu

$$\rho = \sum_{n'l'} w_n a_l^{(n)} a_l'^{(n)*} |\varphi_{l'}\rangle \langle \varphi_l|. \quad (8.11)$$

Bezüglich der Basis $|\varphi_n\rangle$ definieren wir noch die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \rho_{ll'} &= \langle \varphi_l | \rho | \varphi_{l'} \rangle \\ &= \sum_n w_n a_l^{(n)} a_l'^{(n)*}. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Wegen der Beziehung (8.12) wird der Dichteoperator auch als Dichtematrix bezeichnet. Der Erwartungswert eines Operators A im Ensemble berechnet sich hier über:

$$\langle A \rangle = \sum_n w_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle. \quad (8.13)$$

Der Gesamterwartungswert von A ist somit eine gewichtete Superposition der Einzelerwartungswerte aller Ensembleobjekte.

Für den Dichteoperator einer gemischten Gesamtheit gelten ferner:

$$\langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A) \quad (8.14)$$

$$\text{Spur}(\rho) = 1 \quad (8.15)$$

$$\rho^2 \neq \rho \quad \text{Spur}(\rho^2) < 1 \quad (8.16)$$

$$\rho^\dagger = \rho. \quad (8.17)$$

Das Kriterium für einen reinen Zustand ist somit

$$\text{Spur}(\rho^2) = 1 \quad (8.18)$$

und für gemischte Gesamtheiten gilt

$$0 < \text{Spur}(\rho^2) < 1. \quad (8.19)$$

Gemischte Gesamtheiten können nicht durch einen einzigen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ beschrieben werden.

8.2. Bewegungsgleichung für den Dichteoperator

Sei zum Zeitpunkt $t = 0$ das quantenmechanische Ensemble durch den Dichteoperator

$$\rho(0) = \sum_n w_n |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)| \quad (8.20)$$

repräsentiert. Die Zustände $|\psi_n(0)\rangle$ variieren nach der Schrödingergleichung (1.1) in der Zeit t . Für die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators ergibt sich aus dem Wellenfunktionsformalismus

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \sum_n w_n |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| \\
&= \sum_n w_n e^{-\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t} |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)| e^{\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t} \\
&= \sum_n w_n e^{-\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t} \rho_n(0) e^{\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t} \\
&= e^{-\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t} \rho(0) e^{\frac{i\mathbf{H}}{\hbar}t}.
\end{aligned} \tag{8.21}$$

Durch zeitliches Differenzieren von (8.21) erhält man die Bewegungsgleichung des Dichteoperators:

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = \sum_n w_n \left\{ i\hbar \frac{\partial |\psi_n(t)\rangle}{\partial t} \langle \psi_n(t)| + |\psi_n(t)\rangle i\hbar \frac{\partial \langle \psi_n(t)|}{\partial t} \right\} \tag{8.22}$$

$$= \sum_n w_n \{ \mathbf{H} |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| - |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| \mathbf{H} \} \tag{8.23}$$

$$= [\mathbf{H}, \rho(t)]. \tag{8.24}$$

Die Gleichung

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \rho(t)] = \mathcal{L}_0[\rho] \tag{8.25}$$

ist als Liouville–von Neumann–Gleichung (LvN–Gleichung) bekannt. \mathcal{L}_0 wird als (unitärer) Liouville–Operator bezeichnet. Man beachte, dass \mathcal{L}_0 ein Superoperator ist, denn er operiert auf Operatoren und nicht auf Wellenfunktionen. Die LvN–Gleichung führt zu einer unitären Zeitentwicklung des Dichteoperators $\rho(t)$. Beschreibt der Dichteoperator ρ einen reinen Zustand, ist die LvN–Gleichung äquivalent zur zeitabhängigen Schrödingergleichung (1.1) im Wellenfunktionsbild.

Steht das Ensemble in Kontakt mit einer Umgebung, muss Gleichung (8.25) modifiziert werden, um den Einfluss der Umgebung zu berücksichtigen. Wir sind hier nur an Systemen interessiert, bei denen die Umgebung (z.B. ein Wärmebad) durch Dis-

sipation dem System Energie entzieht. Die Form dieser dissipativen LvN-Gleichung werden wir im nächsten Abschnitt darstellen.

8.3. Reduzierte Dynamik

In diesem Abschnitt möchten wir uns der Form des dissipativen Liouville-Operators \mathcal{L}_D näher zuwenden. Bezeichnen wir mit S und B das System bzw. das umgebende (Wärme-) Bad. Der gesamte Dichteoperator ρ_{tot} ist hier zunächst noch von den Systemkoordinaten q_S und den Badkoordinaten q_B abhängig. Durch die partielle Spurbildung des Dichteoperators über alle Badmoden,

$$\begin{aligned}\rho \equiv \rho_S &= \text{Spur}_B(\rho_{\text{tot}}) \\ &= \int \int dq_B dq'_B \rho(q_S, q_B, q'_S, q'_B),\end{aligned}\tag{8.26}$$

lassen sich die Freiheitsgrade der Umgebung eliminieren. Im folgenden bezeichne der Dichteoperator ρ den in Gleichung (8.26) um die Badmoden reduzierten Dichteoperator.

Aus (8.26) lassen sich dann Integro-Differentialgleichungen für dissipative Liouville-Operatoren herleiten. Nimmt man zusätzlich noch an, dass die typischen Korrelationszeiten des Systems wesentlich größer als die Korrelationszeiten des umgebenden Wärmebades sind, gelangen wir zu dem in der Literatur als Markov-Näherung [56,57] bekannten Näherungsansatz. Durch diesen Näherungsansatz werden die Bestimmungsgleichungen lokal in der Zeit. Der sog. *Memory*-Effekt wird damit vermieden.

Formal lässt sich die ursprüngliche LvN-Gleichung (8.25) um den dissipativen Liouville-Superoperator $\mathcal{L}_D[\rho]$ erweitern:

$$\dot{\rho} = \mathcal{L}_0[\rho] + \mathcal{L}_D[\rho].\tag{8.27}$$

Dieser zusätzliche dissipativ wirkende Liouville-Operator \mathcal{L}_D beinhaltet die Einflüsse der Umgebung des Systems. Solch eine Umgebung kann ein (externes) Wärmebad darstellen, welches vom eigentlichen System Energie abzieht. Dieser Vorgang be-

zeichnet man als Dissipation des Systems. In unserer Modellvorstellung nimmt das Wärmebad nur Energie auf, gibt aber seinerseits keine Energie an das System ab.

8.4. Lindblad-Operatoren

Ohne Einfluss einer Umgebung ist die Zeitevolution reversibel. Bei Kontakt an ein Wärmebad ist dieser Sachverhalt nicht mehr gegeben. Solch ein System wird als offenes System bezeichnet; Systeme ohne äußeren Einfluss nennt man dagegen geschlossene Systeme. Erreicht das System nach der Zeitevolution seinen Ruhezustand im Energieminimum, sind die Informationen über die Vergangenheit des Systems verloren und nicht mehr rekonstruierbar. Mathematisch formuliert bedeutet dies, dass der Operator der zeitlichen Evolution lediglich eine Halbgruppe bildet.

Wir möchten uns hier ferner ausschließlich störungstheoretischer Ansätze bedienen. G. Lindblad leitete 1976 einen solchen dissipativen Liouville-Operator, der die eben genannten Voraussetzungen erfüllt, mit der Form

$$\mathcal{L}_D[\rho] = \sum_j \gamma_j \left(V_j \rho V_j^\dagger - \frac{1}{2} V_j^\dagger V_j \rho - \frac{1}{2} \rho V_j^\dagger V_j \right) \quad \gamma_j > 0 \quad (8.28)$$

her [49, 64, 65]. Der Dolch (*Dagger*) \dagger bedeutet dabei die Adjungierung dieser Operatoren. Die Operatoren V_j werden als Lindblad-Operatoren bezeichnet. Die positiven Relaxationskonstanten γ_j geben die Stärke der jeweiligen Dissipation an. Die γ_j sind ein Maß dafür, wie stark die Energie der Mode j in das Wärmebad dissipiert.

Bei der Herleitung von (8.28) wurde als Bedingung vorausgesetzt, dass die Dichteoperatoren während der Zeitevolution positiv definit bleiben. Diese Bedingung begründet sich aus der Vorstellung, dass Besetzungswahrscheinlichkeiten für alle Zeit positiv sein sollen.

Die dissipativ wirkende Umgebung wird in dieser Arbeit durch ein externes (Wärme-) Bad beschrieben. Bei einem näherungsweise harmonischen System können die Potentialterme V_j durch harmonische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, $V_j^\dagger = a_j^\dagger$ und $V_j = a_j$, ausgedrückt werden. Für die Vernichtungsoperatoren gilt:

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m_j \omega_j} q_j + \frac{i}{\sqrt{m_j \omega_j}} p_j \right). \quad (8.29)$$

Die adjungierten Operatoren a_j^\dagger werden entsprechend als Erzeugungsoperatoren bezeichnet. Die Dämpfungskonstante γ_j ist die Inverse der Relaxationszeit τ_j :

$$\gamma_j = \frac{1}{\tau_j}. \quad (8.30)$$

Die Relaxationszeit τ_j ist die charakteristische Zeit, innerhalb derer die Schwingungsenergie der j -ten Mode in das Bad abgegeben wird. Die Größen ω_j und m_j stellen die Systemfrequenzen bzw. -massen dar. Der mit diesen Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren aufgebaute Liouville-Operator entzieht dem System Energie – wobei eine Temperatur des Umgebungsbades von $T = 0$ angenommen wird. Betrachten wir das System bei einer nichtverschwindenden Badtemperatur ($T > 0$), bieten sich Formulierungen nach Caldeira und Leggett [142] an.

Die Form der durch (8.29) beschriebenen Dämpfung stellt in Verbindung mit der Lindblad-Form (8.28) einen für das MCTDH-Verfahren höchst geeigneten Mechanismus dar. Aus diesem Grund beschränken wir uns in dieser Arbeit ausschließlich auf Lindblad-Funktionale. Alternative Ansätze, wie sie zum Beispiel auf Redfield [143] zurückgehen, basieren auf Darstellungen in Eigenzuständen und sind somit für das MCTDH-Verfahren nicht geeignet. Auf Caldeira und Leggett [142] zurückgehende Ansätze sind zwar für das MCTDH-Verfahren prinzipiell geeignet, finden in dieser Arbeit aber keine Verwendung.

9. MCTDH für Dichteoperatoren

In Kapitel 2 wurde die MCTDH-Methode für die Propagation von Wellenfunktionen eingeführt. Die positiven Erfahrungen, die bereits mit dem MCTDH-Verfahren für Wellenfunktionen gemacht wurden, stimulierte die Heidelberger MCTDH-Entwicklergruppe um H.-D. Meyer, die MCTDH-Methode auf die Propagation von Dichteoperatoren auszuweiten. In diesem Kapitel werden wir das MCTDH-Verfahren für die Propagation für Dichteoperatoren vorstellen. Vorarbeiten wurden von Raab *et al.* [14, 48, 74] geleistet. Der numerische Aufwand ist für die Propagation von Dichteoperatoren höher als bei der Propagation von Wellenfunktionen. Wir verwenden hier ein Einheitensystem, bei dem $\hbar = 1$ gilt.

9.1. MCTDH-Ansatz

Analog zum Wellenfunktionsfall wird der Dichteoperator in Einteilchen-Dichteoperatoren (SPDO, *single-particle density operator*) $\sigma_{\tau_\kappa}^{(\kappa)}$ entwickelt,

$$\rho(Q_1, \dots, Q_f, Q'_1, \dots, Q'_f, t) = \sum_{\tau_1=1}^{n_1} \dots \sum_{\tau_f=1}^{n_f} B_{\tau_1 \dots \tau_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \sigma_{\tau_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, Q'_\kappa, t), \quad (9.1)$$

wo die $B_{\tau_1 \dots \tau_f}(t)$ die zeitabhängigen MCTDH-Entwicklungskoeffizienten bezeichnen.

Der MCTDH-Ansatz impliziert sowohl zeitabhängige Koeffizienten als auch zeitabhängige Einteilchen-Dichteoperatoren. Um die Eindeutigkeit des MCTDH-Ansatzes zu garantieren, müssen zusätzliche Zwangsbedingungen formuliert werden [48]. Eigenschaften die für Wellenfunktionen gelten (wie z.B. Orthonormalität der Einteilchenfunktionen) müssen für Dichteoperatoren neu formuliert werden. Hierzu

muss zunächst ein Skalarprodukt eingeführt werden. Das Hilbert–Schmidt-Skalarprodukt [144, 145],

$$\langle\langle A|B\rangle\rangle = \text{Spur} \{A^\dagger B\}, \quad (9.2)$$

stellt für Dichteoperatoren ein geeignetes Skalarprodukt dar. Die Umformulierung der ursprünglichen Zwangsbedingungen für die Einteilchenfunktionen (2.20)-(2.21) lauten damit für die Einteilchen-Dichteoperatoren:

$$\langle\langle \sigma_\mu^{(\kappa)}(0) | \sigma_\nu^{(\kappa)}(0) \rangle\rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (9.3)$$

$$\langle\langle \sigma_\mu^{(\kappa)}(t) | \dot{\sigma}_\nu^{(\kappa)}(t) \rangle\rangle = -i \langle\langle \sigma_\mu^{(\kappa)}(t) | \mathcal{G}^{(\kappa)} \sigma_\nu^{(\kappa)}(t) \rangle\rangle. \quad (9.4)$$

Der Zwangsoperator $\mathcal{G}^{(\kappa)}$ ist hier – wie in Abschnitt 2.3 – bis auf Hermitizität frei wählbar. Man beachte, dass $\mathcal{G}^{(\kappa)}$ ein Superoperator ist.

9.2. Hermitizitätsbedingung

Der Ansatz (9.1) garantiert zunächst nicht die Hermitizität des Dichteoperators (d.h. $\rho = \rho^\dagger$) während aller Zeit t . Ergänzend zum Wellenfunktionsformalismus müssen hier nun noch zusätzliche Voraussetzungen geschaffen werden. Dazu wurden zwei unterschiedliche Darstellungen eingeführt.

9.2.1. Typ-I-Dichteoperator

Eine Möglichkeit besteht darin, reelle Anfangswerte der MCTDH-Entwicklungskoeffizienten $B_{\tau_1 \dots \tau_f}$ und hermitesche Einteilchen-Dichteoperatoren zu wählen:

$$B_{\tau_1 \dots \tau_f}(0) = B_{\tau_1 \dots \tau_f}^*(0) \quad (9.5)$$

$$\sigma_{\tau_\kappa}^{(\kappa)}(0) = \sigma_{\tau_\kappa}^{(\kappa)\dagger}(0). \quad (9.6)$$

Die MCTDH-Bewegungsgleichungen erhalten diese beiden Eigenschaften während der zeitlichen Entwicklung [48]. Diese Darstellung werden wir als Typ-I-Dichteoperator bezeichnen. Führen wir noch die Multiindizes

$$\mathcal{T} = (\tau_1 \dots \tau_f) \quad (9.7)$$

$$\mathcal{T}_\kappa l = (\tau_1 \dots \tau_{\kappa-1} l \tau_{\tau+1} \dots \tau_f) \quad (9.8)$$

$$\mathcal{T}_\kappa = (\tau_1 \dots \tau_{\kappa-1} \tau_{\tau+1} \dots \tau_f) \quad (9.9)$$

ein, können wir vereinfacht

$$\rho = \sum_{\mathcal{T}} B_{\mathcal{T}} \Omega_{\mathcal{T}} \quad \text{mit} \quad \Omega_{\mathcal{T}} = \prod_{\kappa=1}^f \sigma_{\tau_\kappa}^{(\kappa)} \quad (9.10)$$

schreiben.

9.2.2. Typ-II-Dichteoperator

Eine weitere Wahl bietet die Darstellung der Einteilchen-Dichteoperatoren mittels Bra- und Ketvektoren. Als Bra- und Ketvektoren werden gerade die für die MCTDH-Wellenfunktion benutzten Einteilchenfunktionen verwendet:

$$\sigma_{\tau_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, Q'_\kappa t) = \left| \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \right\rangle \left\langle \varphi_{l_\kappa}^{(\kappa)}(Q'_\kappa, t) \right|. \quad (9.11)$$

Der in (9.7) eingeführte Multiindex \mathcal{T} wird zu einem Doppelindex (J, L) . Die Entwicklungskoeffizienten $B_{\tau_1 \dots \tau_f} = B_{j_1 \dots j_f, l_1 \dots l_f}$ müssen hier eine hermitesche Matrix bilden. Verglichen mit Typ I verdoppelt sich hier die Anzahl der Indizes:

$$B_{\tau_1 \dots \tau_f} = B_{j_1 \dots j_f, l_1 \dots l_f} = B_{l_1 \dots l_f, j_1 \dots j_f}^* \quad (9.12)$$

$$B_{\mathcal{T}} = B_{J, L} = B_{L, J}^* \quad (9.13)$$

Bemerkung: In Referenz [48] konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Zwangsoperators in Gleichung (9.4) zu

$$\mathcal{G}^{(\kappa)}(\sigma_j^{(\kappa)}) = \left[g^{(\kappa)}, \sigma_j^{(\kappa)} \right], \quad (9.14)$$

mit dem beliebigen hermiteschen Operator $g^{(\kappa)}$, der nur auf den κ -ten Freiheitsgrad wirkt, in den für Wellenfunktionen bekannten Zwangsbedingungen (2.20)-(2.21)

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(0) \left| \varphi_l^{(\kappa)}(0) \right. \right\rangle = \delta_{jl} \quad (9.15)$$

$$\left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \left| \dot{\varphi}_l^{(\kappa)}(t) \right. \right\rangle = -i \left\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) \left| g^{(\kappa)} \right| \varphi_l^{(\kappa)}(t) \right\rangle \quad (9.16)$$

resultiert. Diese beiden Zwangsbedingungen garantieren die Orthonormalität der Einteilchenfunktionen für alle Zeit t , so dass die Einteilchen-Dichteoperatoren aus Gleichung (9.11) selbstadjungiert bleiben. Detailliert lautet der Ansatz für Typ II:

$$\rho = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} \sum_{l_1=1}^{n_1} \dots \sum_{l_f=1}^{n_f} B_{j_1 \dots j_f, l_1 \dots l_f} \prod_{\kappa=1}^f \left| \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} \right\rangle \left\langle \varphi_{l_\kappa}^{(\kappa)} \right|. \quad (9.17)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit haben wir hier die Argumente weggelassen. Das Einführen der Multiindizes $J = (j_1 \dots j_f)$ und $L = (l_1 \dots l_f)$ ermöglicht die kurze Notation

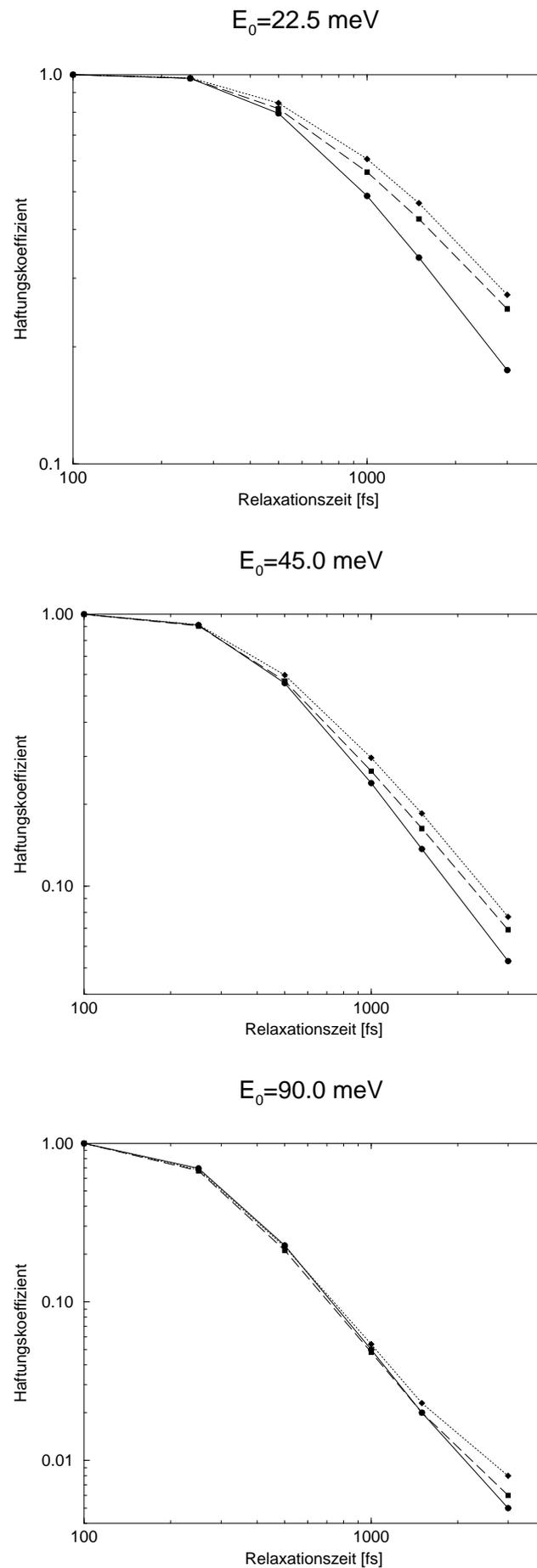
$$\rho = \sum_{J,L} B_{J,L} |\Phi_J\rangle \langle \Phi_L|, \quad (9.18)$$

mit

$$|\Phi_J\rangle = \prod_{\kappa=1}^f \left| \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} \right\rangle. \quad (9.19)$$

Die in Abschnitt 2.8 gemachten Aussagen bezüglich der Form des Hamiltonoperators treffen für die Propagation von Dichteoperatoren mit dem MCTDH-Verfahren in entsprechender Weise zu.

Abbildung 13.2.: Die graphische Darstellung der Haftungskoeffizienten für verschiedenen Einfallenergien E_0 senkrecht auftreffender Teilchen und unterschiedlich starke Oberflächenkorugationen η . Durchgezogene Linie, \bullet : $\eta = 1.0$; gestrichelte Linie, \blacksquare : $\eta = 0.3$; gepunktete Linie, \blacklozenge : $\eta = 0.1$. Da sich das System mit $\eta = 0.9$ nur schwach von dem Fall mit $\eta = 1.0$ unterschied, haben wir auf dessen Darstellung verzichtet. Man beachte die unterschiedlichen logarithmischen Skalen. Die Zahlenwerte entsprechen jenen aus Tabelle 13.1



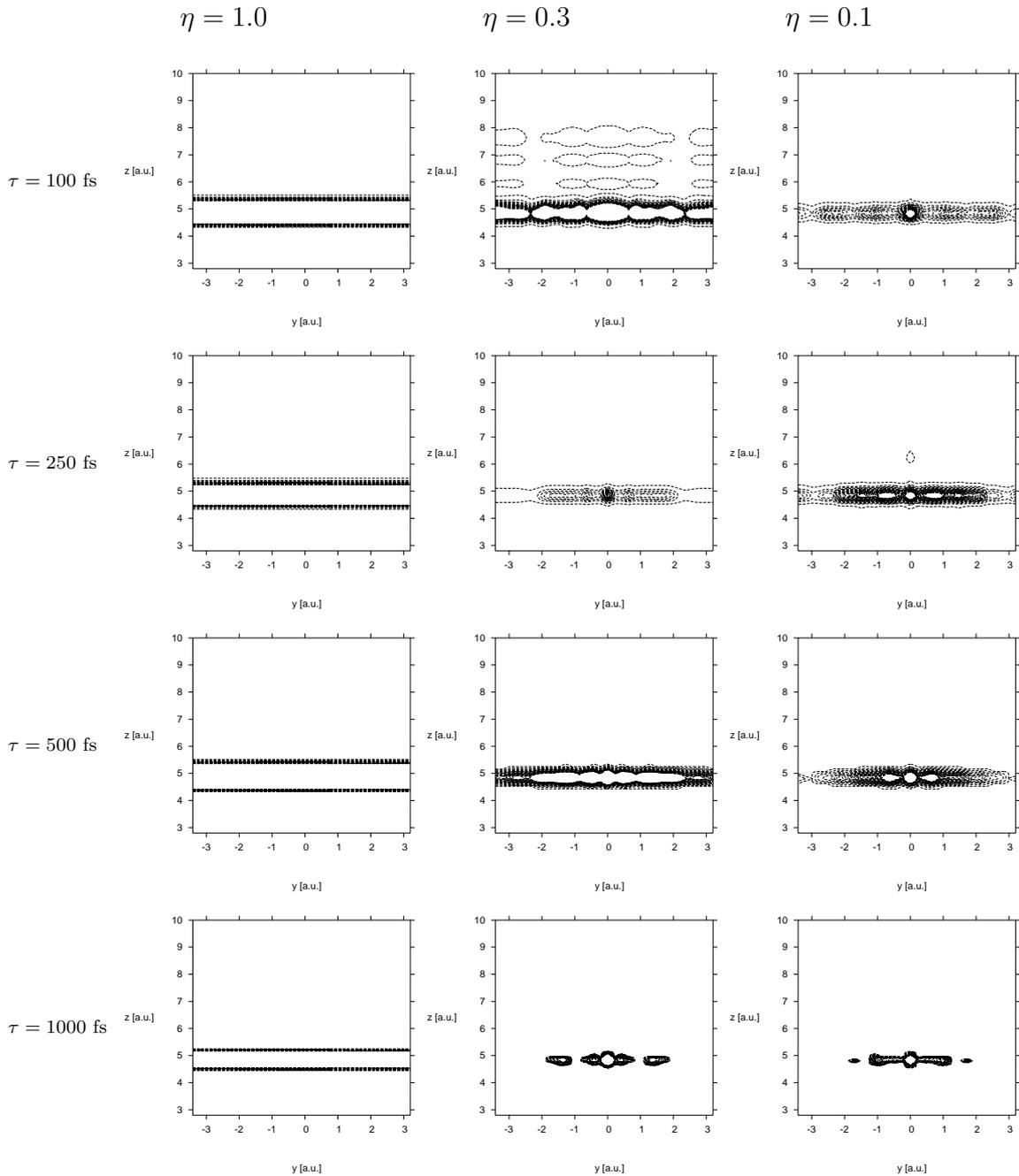


Abbildung 13.3.: Das Diffraktionsverhalten eines einfallenden Partikels mit einer Einschussenergie von $E_0 = 90$ meV. Dargestellt sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten nach einer Propagation von 10 ps für verschiedene Relaxationszeiten τ und unterschiedlich starker Oberflächenkorugation η . Der vertikale Koordinate entspricht dem senkrechten Abstand zur Oberfläche (z) während die horizontale Koordinate einer der untereinander äquivalenten Koordinaten längs der Oberfläche (x bzw. y) entspricht.

$$\mathbf{NM} = \mathbf{1}_{3N} \quad (\text{A.25})$$

$$\mathbf{MN} = \mathbf{1}_{3N-6}. \quad (\text{A.26})$$

Mit den obigen Gleichungen können also kartesische Koordinaten in Normalkoordinaten und umgekehrt transformiert werden. Da wir mit $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ die Referenzgeometrie am Franck–Condon-Punkt bezeichnen, müssen wir beachten, dass es sich bei dem Vektor \mathbf{R} deshalb um einen Verschiebungsvektor der kartesischen Grundzustandsgeometrie handelt.

- [10] S. Krempf, M. Winterstetter, H. Plöhn, and W. Domcke. Path-integral treatment of multi-mode vibronic coupling. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 926.
- [11] G. Stock, C. Woywod, W. Domcke, T. Swinney, and B. S. Hudson. Resonance Raman spectroscopy of the S_1 and S_2 states of pyrazine: Experiment and first principles calculation of spectra. *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 6851.
- [12] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Relaxation of a system with a conical intersection coupled to a bath: A benchmark 24-dimensional wavepacket study treating the environment explicitly. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3518–3529.
- [13] A. Raab, G. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the S_2 electronic state using a realistic 24-mode model Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 936–946.
- [14] A. Raab and H.-D. Meyer. A numerical study on the performance of the multi-configuration time-dependent Hartree method for density operators. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 10718–10729.
- [15] U. Manthe and H. Köppel. Dynamics on potential energy surfaces with a conical intersection: Adiabatic, intermediate and diabatic behaviour. *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 1658.
- [16] R. Schneider, W. Domcke, and H. Köppel. Aspects of dissipative electronic and vibrational dynamics of strongly vibronically coupled systems. *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 1045.
- [17] H. Müller, H. Köppel, L. S. Cederbaum, T. Schmelz, G. Chambaud, and P. Rosmus. Vibronic coupling effects in the ozone cation. *Chem. Phys. Lett.* **197** (1992), 599.
- [18] M. Döscher and H. Köppel. Multiple surface intersections and strong nonadiabatic coupling effects between the \tilde{D}^2E_{1u} and \tilde{E}^2B_{2u} states of $C_6H_6^+$. *Chem. Phys.* **225** (1997), 93.

- [19] H. Köppel, M. Döscher, and S. Mahapatra. Femtosecond wavepacket dynamics on strongly coupled potential energy surfaces. *Int. J. Quant. Chem.* **80** (2000), 942.
- [20] U. Manthe, H. Köppel, and L. S. Cederbaum. Dissociation and predissociation on coupled electronic potential energy surfaces: A three-dimensional wave packet dynamical study. *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 1708.
- [21] M. Mayer, L. S. Cederbaum, and H. Köppel. Ground state dynamics of NO_3 : Multimode vibronic borrowing including thermal effects. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 899.
- [22] S. Mahapatra, L. S. Cederbaum, and H. Köppel. Theoretical investigation of Jahn-Teller and pseudo-Jahn-Teller coupling effects on the photoelectron spectrum of allene. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 10452–10463.
- [23] S. Mahapatra, G. A. Worth, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, and H. Köppel. The $\tilde{A}^2\text{E} \tilde{B}^2\text{B}_2$ 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.
- [24] L. S. Cederbaum, W. Domcke, H. Köppel, and W. von Niessen. Strong vibronic coupling effects in ionization spectra: The "mystery band" of butatriene. *Chem. Phys.* **26** (1977), 169.
- [25] L. S. Cederbaum, H. Köppel, and W. Domcke. Multimode vibronic coupling effects in molecules. *Int. J. Quant. Chem.* **S15** (1981), 251.
- [26] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.* **165** (1990), 73–78.
- [27] 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.
- [28] M. H. Beck and H.-D. Meyer. An efficient and robust integration scheme for the equations of motion of the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method. *Z. Phys. D* **42** (1997), 113–129.

- [29] H.-D. Meyer. Multiconfiguration time-dependent Hartree method. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Chichester, 1998), P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, and P. R. Schreiner, Eds., vol. 5, John Wiley and Sons, pp. 3011–3018.
- [30] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys. Rep.* **324** (2000), 1–105.
- [31] H.-D. Meyer and G. A. Worth. Quantum molecular dynamics: Propagating wavepackets and density operators using the multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) method. *Theor. Chem. Acc.* **109** (2003), 251–267.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] A. P. J. Jansen and H. Burghgraef. MCTDH study of CH₄ dissociation on Ni (111). *Surf. Sci.* **344** (1995), 149.
- [35] J.-Y. Fang and H. Guo. Four-dimensional quantum dynamics of the CH₃I/MgO photodissociation. *Chem. Phys. Lett.* **235** (1995), 341.
- [36] M. Ehara, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) study on the rotational and diffractive inelastic molecule-surface scattering. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 8865.
- [37] F. Matzkies and U. Manthe. Accurate quantum calculations of thermal rate constants employing MCTDH: H₂+OH → H+H₂O and D₂+OH → D+DOH. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), 4828.
- [38] R. Milot and A. P. J. Jansen. Ten dimensional wavepacket simulations of methane scattering. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 1966.

- [39] A. Jäckle, M.-C. Heitz, and H.-D. Meyer. Reaction cross sections for the $\text{H}+\text{D}_2(\nu = 0, 1)$ system for collision up to 2.5 eV: A multiconfiguration time-dependent Hartree wave-packet propagation study. *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 241–248.
- [40] 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.
- [41] 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 $\text{N}_2/\text{LiF}(001)$. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 1382–1392.
- [42] 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 $\text{H}+\text{D}_2$ and $\text{D}+\text{H}_2$ reactive scattering systems. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 2604–2611.
- [43] M. Nest and H.-D. Meyer. Benchmark calculations on high-dimensional Henon-Heiles potentials with the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Method. *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 10499–10505.
- [44] M. Nest and H.-D. Meyer. Dissipative quantum dynamics of anharmonic oscillators with the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTH) Method. *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 24.
- [45] 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.
- [46] H. Wang. Basis set approach to the quantum dissipative dynamics: Application of the multiconfiguration time-dependent Hartree method to the spin-boson problem. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 9948.

- [47] H. Wang and M. Thoss. Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent Hartree theory. *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 1289.
- [48] A. Raab, I. Burghardt, and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree method generalized to the propagation of density operators. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 8759–8772.
- [49] G. Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Comm. Math. Phys.* **48** (1976), 119–130.
- [50] H.-C. Chang and G. E. Ewing. Infrared fluorescence from a monolayer of CO on NaCl(100). *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), 2125.
- [51] M. Morin, N. J. Levinos, and A. L. Harris. Vibrational energy transfer of CO/Cu(100): Nonadiabatic vibration/electron coupling. *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 3950.
- [52] M. Head-Gordon and J. C. Tully. Vibrational relaxation on metal surfaces: Molecular-orbital theory and application to CO/Cu(100). *J. Chem. Phys.* (1992), 3939.
- [53] T. T. Rantala and A. Rosén. Electronic damping of adsorbate motion: CO vibration on the Cu(100) surface. *Phys. Rev. B* **34** (1986), 837.
- [54] A. Bahel and Z. Bačić. Six-dimensional quantum treatment of the vibrations of diatomic adsorbates on solid surfaces: CO on Cu(100). *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 11164.
- [55] J. C. Tully and M. Gomez. Electronic and photon mechanism of vibrational relaxations: CO on Cu(100). *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (1993), 1914.
- [56] K. Lindenberg and B. J. West. *The Nonequilibrium statistical mechanics of open and closed systems*. VCH, New York, 1990.
- [57] N. G. V. Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. NH PL, Amsterdam, 1992.

- [58] K. Blum. *Density matrix theory and applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [59] S. Nakajima. On quantum theory of transport phenomena. *Progr. Theor. Phys.* **20** (1958), 948–959.
- [60] R. Zwanzig. Ensemble methods in the theory of irreversibility. *J. Chem. Phys.* **33** (1960), 1338–1341.
- [61] J. Prigogine and P. Résibois. On the kinetics of the approach to equilibrium. *Physica* **27** (1961), 629–646.
- [62] F. Haake. *Statistical treatment of open systems by generalized master equations, Springer tracts in modern physics*. Springer, Berlin, 1973.
- [63] U. Weiss. *Quantum dissipative systems*. World Scientific, Singapore, 1992.
- [64] V. Gorini, A. Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan. Completely positive dynamical semigroups of n-level systems. *J. Math. Phys.* **17** (1976), 821–825.
- [65] E. Christensen and D. E. Evans. Cohomology of operator algebras and quantum dynamical semigroups. *J. Lon. Math. Soc.* **20** (1979), 358–368.
- [66] M. Berman, R. Kosloff, and H. Tal-Ezer. Time-dependent solution of the Liouville-von Neumann equation: dissipative evolution. *J. Phys. A* **25** (1992), 1283.
- [67] M. Berman and R. Kosloff. Time-dependent solution of the Liouville-von Neumann equation: non-dissipative evolution. *Computer Phys. Comm.* **63** (1991), 1.
- [68] R. Kosloff and A. D. Hammerich. Non-adiabatic reactive routes and the applicability of multiconfiguration time-dependent self-consistent field approximation. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **91** (1991), 239.
- [69] W. T. Pollard and R. A. Friesner. Solution of the Redfield equation for the dissipative quantum dynamics of multilevel systems. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 5054.

- [70] B. Wolfseder and W. Domcke. Multi-mode vibronic coupling with dissipation. application of the monte carlo wavefunction propagation method. *Chem. Phys. Lett.* **235** (1995), 370.
- [71] B. Wolfseder and W. Domcke. Intramolecular electron-transfer dynamics in the inverted regime: quantum mechanical multi-mode model including dissipation. *Chem. Phys. Lett.* **259** (1995), 113.
- [72] T. Gerdts and U. Manthe. A wave packet approach to the Liouville-von Neumann equation for dissipative systems. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 3017.
- [73] I. Burghardt. Dynamics of predissociation in the condensed phase: Markovian master equation. *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 4192.
- [74] A. Raab and H.-D. Meyer. Multi-configurational expansions of density operators: Equations of motion and their properties. *Theo. Chem. Acc.* **104** (2000), 358–369.
- [75] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **84** (1927), 457.
- [76] C. J. Ballhausen and A. E. Hansen. Electronic spectra. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23** (1972), 15–38.
- [77] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, New York, 1954.
- [78] I. B. Bersuker and V. Z. Polinger. *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*. Springer, Berlin, 1989.
- [79] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [80] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.* **56** (1939), 340–343.
- [81] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1970.
- [82] T. Pacher, L. S. Cederbaum, and H. Köppel. Adiabatic and quasidiabatic states in a gauge theoretical framework. *Adv. Chem. Phys.* **84** (1993), 293.

- [83] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. GAUSSIAN 94, revision C.2, 1995.
- [84] F. Duschinsky. *Acta Physicochim. URSS* **7** (1937), 551.
- [85] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Multidimensional dynamics involving a conical intersection: Wavepacket calculations using the MCTDH method. In *Conical Intersections* (Singapore, 2004), W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, Eds., World Scientific Co., pp. 573–607.
- [86] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [87] V. Engel. The calculation of autocorrelation functions for spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **189** (1992), 76.
- [88] J. Stoer and R. Bulirsch. *Numerische Mathematik I, 5. Auflage*. Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [89] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1981.
- [90] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, H.-D. Meyer, M.-C. Heitz, S. Wefing, U. Manthe, S. Sukiasyan, A. Raab, M. Ehara, C. Cattarius, F. Gatti, F. Otto, M. Nest, and A. Markmann. The MCTDH Package, Versions 8.2, 8.3. See <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>, 2000-2003.
- [91] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 1544.
- [92] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr., and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comp. Phys.* **47** (1982), 412–433.

- [93] M. D. Feit and J. A. Fleck Jr. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 301.
- [94] M. D. Feit and J. A. Fleck Jr. Wave packet dynamics and chaos in the Henon-Heiles system. *J. Chem. Phys.* **80** (1984), 2578.
- [95] H. Tal-Ezer and R. Kosloff. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3967.
- [96] T. J. Park and J. C. Light. Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction. *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 5870.
- [97] 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.
- [98] A. S. Dickinson and P. R. Certain. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems. *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 4209.
- [99] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light. Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory. *Chem. Phys. Lett.* **89** (1982), 483–489.
- [100] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* **82** (1985), 1400.
- [101] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light. The discrete variable-finite basis approach to quantum scattering. *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 900–910.
- [102] J. C. Light. Discrete variable representations in quantum dynamics. In *Time-Dependent Quantum Molecular Dynamics* (New York, 1992), J. Broeckhove and L. Lathouwers, Eds., Plenum, pp. 185–199.
- [103] J. C. Light and T. Carrington Jr. Discrete variable representations and their utilization. *Adv. Chem. Phys.* **114** (2000), 263–310.

- [104] E. J. Heller. Time-dependent variational approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.* **64** (1976), 63.
- [105] R. B. Gerber, V. Buch, and M. A. Ratner. Time-dependent self-consistent field approximation for intramolecular energy transfer. I. Formulation and application to dissociation of van der Waals molecules. *J. Chem. Phys.* **77** (1982), 3022.
- [106] R. B. Gerber, M. A. Ratner, and V. Buch. Simplified time-dependent self-consistent field approximation for intramolecular dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **91** (1982), 173.
- [107] S. Sawada, R. Heather, B. Jackson, and H. Methiu. A strategy for time dependent quantum mechanical calculations using a Gaussian wave packet representation of the wave function. *J. Chem. Phys.* **83** (1985), 3009–3027.
- [108] R. H. Bisseling, R. Kosloff, R. B. Gerber, M. A. Ratner, L. Gibson, and C. Cerjan. Exact time-dependent quantum mechanical dissociation dynamics of I₂He: Comparison of exact time-dependent quantum calculation with the quantum time-dependent self-consistent field (tdscf) approximation. *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 2760.
- [109] J. Jortner and B. Pullman, Eds. *Large finite systems: Proceedings of the twentieth Jerusalem Symposium of Quantum Chemistry and Biochemistry* (Dordrecht, 1987), Reidel.
- [110] N. Makri and W. H. Miller. Time-dependent self-consistent (TDSCF) approximation for a reaction coordinate coupled to a harmonic bath: Single and multiconfiguration treatments. *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 5781.
- [111] J. Kucar, H.-D. Meyer, and L. Cederbaum. Time-dependent rotated Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.* **140** (1987), 525.
- [112] Z. Kotler, A. Nitzan, and R. Kosloff. Multiconfiguration time-dependent self-consistent field approximation for curve crossing in presence of a bath. A Fast Fourier Transform study. *Chem. Phys. Lett.* **153** (1988), 483.

- [113] R. B. Gerber, P. Jungwirth, E. Fredj, A. Rom, and D. L. Thompson, Eds. *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1998.
- [114] P. A. M. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930), 376–385.
- [115] J. Frenkel. *Wave Mechanics*. Clarendon Press, Oxford, 1934.
- [116] P. Jungwirth and R. B. Gerber. Quantum dynamics of large polyatomic systems using a classical based separable potential method. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 6046.
- [117] P. Jungwirth and R. B. Gerber. Quantum dynamics of many-atom systems by the classical based separable potential (CSP) method: Calculations for $\text{I}^-(\text{Ar})_{12}$ in full dimensionality. *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 8855.
- [118] P. Jungwirth, E. Fredj, and R. B. Gerber. Ultrafast quantum dynamics and resonance Raman spectroscopy of photoexcited $\text{I}_2(\text{B})$ in large argon and xenon clusters. *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 9332.
- [119] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum. The multi-configuration Hartree approach. In *Numerical Grid Methods and their Application to Schrödinger's Equation* (Dordrecht, 1993), C. Cerjan, Ed., Kluwer Academic Publishers, pp. 141–152.
- [120] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1989.
- [121] A. P. J. Jansen. A multiconfiguration time-dependent Hartree approximation based on natural single-particle states. *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 4055.
- [122] U. Manthe. Comment on “A multiconfiguration time-dependent Hartree approximation based on natural single-particle states”. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 2652.

- [123] J.-Y. Fang and H. Guo. Multiconfiguration time-dependent Hartree studies of the CH₃I/MgO photodissociation dynamics. *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 5831.
- [124] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. The effect of a model environment on the S₂ absorption spectrum of pyrazine: A wavepacket study treating all 24 vibrational modes. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 4412.
- [125] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [126] A. Markmann, G. A. Worth, and L. S. Cederbaum. Vibronic Coupling Model Hamiltonians Based on OVGf and ADC3 Level Calculations for the Charge Transfer in the Allene and Pentatetraene Cations: A Comparison (working title). *in preparation* (2004).
- [127] F. Brogli, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, A. S. Manocha, J. A. Pople, and L. Radom. The photoelectron spectrum of butatriene. *Chem. Phys.* **4** (1974), 107–119.
- [128] W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, L. S. Cederbaum, , and W. Domcke. Ionization potentials of ethylene, allene and butatriene by a Green function method. *Chem. Phys.* **18** (1976), 469.
- [129] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, 2000.
- [130] T. H. Dunning and P. J. Hay. *Methods of Electronic Structure Theory*. Plenum, New York, 1977.
- [131] A. Almenningen, O. Bastiansen, and M. Trøttemberg. An electron diffraction investigation of the molecular structure of butatriene. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961), 1557.
- [132] F. A. Miller and I. Matsubara. Butatriene: infrared and Raman spectra and structure. *Spectrochimica Acta* **22** (1966), 173.

- [133] L. S. Cederbaum. One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application. *J. Phys. B* **8** (1975), 290–303.
- [134] H. Müller, H. Köppel, and L. S. Cederbaum. Topology and dynamics of vibronically coupled potential energy surfaces: General aspects and application to the ozone cation. *New. J. Chem.* **17** (1993), 7.
- [135] D. Neuhauser. Bound state eigenfunctions from wave packets: Time \rightarrow energy resolution. *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 2611.
- [136] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor. A low-storage filter diagonalization method for quantum eigenenergy calculation or for spectral analysis of time signals. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 5085.
- [137] M. H. Beck and H.-D. Meyer. Extracting accurate bound-state spectra from approximate wave packet propagation using the filter-diagonalization method. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3730–3741.
- [138] M. H. Beck and H.-D. Meyer. Efficiently computing bound-state spectra: A hybrid approach of the multi-configuration time-dependent Hartree and filter-diagonalization methods. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 2036–2046.
- [139] F. Gatti, M. H. Beck, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. A hybrid approach of the multi-configuration time-dependent Hartree and filter-diagonalisation methods for computing bound-state spectra. Application to HO₂. *PCCP* **3** (2001), 1576–1582.
- [140] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1992.
- [141] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
- [142] A. O. Caldeira and A. J. Leggett. Path integral approach to quantum Brownian motion. *Physica* **121 A** (1983), 587.
- [143] A. G. Redfield. The theory of relaxation processes. *Adv. Magn. Reson.* **1** (1965), 1.

- [144] M. Reed and B. Simon. *Functional Analysis I*. Academic Press, New York, 1980.
- [145] E. Fick and G. Sauer mann. *The Quantum Statistics of Dynamic Processes*. Springer, Berlin, 1990.
- [146] A. D. McLachlan. A variational solution of the time-dependent Schrödinger equation. *Mol. Phys.* **8** (1964), 39.
- [147] A. Raab. *Untersuchung der Dynamik quantenmechanischer Systeme in Wechselwirkung mit Umgebungen mit Hilfe der zeitabhängigen Multikonfigurations-Hartree-Methode*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2000.
- [148] F. Neugebauer, D. Malzahn, and V. May. Calculation of molecular absorption spectra using a density matrix propagation scheme: an extension of Heller's formula. *Chem. Phys.* **201** (1995), 151–162.
- [149] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.* **34** (1929), 57–64.
- [150] R. Wallace. Analytic quantum mechanics of the morse oscillator. *Chem. Phys. Lett.* **1** (1976), 115.
- [151] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 7974.
- [152] A. Jäckle. *Die zeitabhängige Multikonfigurations-Hartree Methode und ihre Anwendung auf reaktive Streuprozesse*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 1997.
- [153] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces II. *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 3772.
- [154] W. H. Louisell. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. Wiley Classics Library, 1990.
- [155] R. P. Feynman. *Statistical mechanics*. W. A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts, 1972.

- [156] P. Saalfrank. private communication.
- [157] C. Cattarius and H.-D. Meyer. Multi-dimensional density operator propagations in open systems with the multiconfiguration time-dependent Hartree method: Model studies on vibrational relaxations and surfaces sticking processes. in preparation, 2004.
- [158] G. Wiesenekker, G. Kroes, and E. Baerends. An analytical six-dimensional potential energy surface for dissociation of molecular hydrogen on Cu(100). *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 7344.
- [159] J. Dahl and M. Springborg. The morse oscillator in position space, momentum space, and phase space. *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 4535.
- [160] E. Wilson, J. Decius, and P. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955.

Index

- Übergangsmatrixelemente, 29
- Übergangswahrscheinlichkeit, 29
- Absorptionsquerschnitt, 31
- Anregung
 - elektronische, 29
- Anregungsmechanismus, 121
- Anregungsoperator, 29
- Anregungsspektrum, 124
- Auflösungsfunktion, 32
- Autokorrelation, 31
- Basis
 - diabatische, 18
- Basisfunktionen, 37
- Besetzungen
 - natürliche, 45
- Boltzmann-Konstante, 133
- Born–Oppenheimer-Näherung, 14
- Caldeira, 112
- CAP, 151
- complex absorbing potential, 151
- Condon-Näherung, 29
- Dämpfungskonstante, 135
- Darstellung
 - irreduzibel, 22
- Delta-Puls, 121
- Dichteformalismus, 105
- Dichtematrizen, 42
- Dichteoperator
 - Typ I, 114
 - Typ II, 115
- Dichteoperatorformalismus, 105
- Diffraktion, 153
- Diffractionsverhalten, 155
- Dipolanregung, 134
- Dirac–Frenkel-Variationsprinzip, 38
- Dissipationsmechanismus, 135
- Durchschneidung
 - konische, 13, 72, 97
- Duschinsky-Rotationen, 23
- DVR, 36
- Ein-Loch-Funktionen, 42
- Einschussenergie, 152
- Einteilchen-Dichteoperator, 113

- Einteilchendichte, 45
- Einteilchenfunktionen, 37
- Elektronen-Korrelationsenergie, 82, 84
- Elektronenstrukturtheorie, 45
- Ensemble, 106
- Erzeugungsoperator, 135

- FD-Methode, 99
- Fermis Goldene Regel, 29
- Filterdiagonalisierung, 99
- force constants, 164
- Fouriertransformation, 31
- Franck–Condon-Faktor, 29
- Franck–Condon-Punkt, 20
- FWHM, 32, 33

- Gemisch, 107
- Gesamtheit
 - gemischte, 107
 - reine, 106
- Gibbs-Phänomen, 32
- Gitterpunkte, 37

- Haftkoeffizient, 152
- Haftprozess, 152
- Halbgruppe, 111
- Halbwertsbreite, 32
- Hamiltonian, 13
- Hamiltonoperator, 13
 - effektiver, 39
- Hartree-Methode
 - zeitabhängig, 37
- Hartree-Produkt, 37
- Heaviside-Stufenfunktion, 151

- Hellmann–Feynman-Theorem, 17
- Hilbertraum, 36

- Infrarotanregung, 29
- Ionisierungsenergie, 61
- Ionisierungspotentiale, 61

- Kernfreiheitsgrade, 16
- Kernkoordinaten, 13
- Kernmassen
 - reduzierte, 16
- Koordinaten
 - elektronische, 13
- Kopplungsmode
 - bilinear, 24
 - lineare, 24
- Kopplungsterme
 - nichtadiabatisch, 17
- Korrelationsenergie, 82, 84
- Korrugation, 152
- Kraftkonstanten, 164

- Lanczos-Verfahren, 36
- Lebensdauer, 139
- Lebensdauerabschätzungen, 138
- Legett, 112
- Lindblad, 111
- Lindblad-Operator, 111, 135
- Linienverbreiterung, 33
- Liouville–von Neumann-Gleichung, 109
- Liouville-Operator, 109
 - dissipativer, 110
- LvN-Gleichung, 109

- Markov-Näherung, 110

- MCTDH-Methode, 35
MCTDH-Mode, 48
Mean-Field, 38
Mean-Field-Matrizen, 42
Mean-Field-Superoperator, 118
Memory-Effekt, 110
Mischung, 106
Mode
 total symmetrisch, 23
Modenkombination, 48
Morsepotential, 149
Multiindex, 115
mystery band, 61

Näherung
 adiabatische, 14, 18
Normalkoordinaten, 20

Oberflächentemperatur, 135
Orbitale
 natürliche, 45
Orientierungsfaktor, 130
Outer-valence Green's function, 72
OVGF, 72

Photoelektronenspektrum, 29
Photoionisierung, 59
Potential
 komplex absorbierendes, 151
Produktbasis, 36

raising/lowering operator, 151
Redfield, 112
Relaxationszeit, 135
RLO, 151

Satellitenzustand
 elektronischer, 61
Schrödingergleichung, 13
 zeitabhängig, 13
 zeitunabhängig, 14
single-hole functions, 42
single-particle density operator, 113
single-particle function, 37
Skalierungsfaktor, 94
SPDO, 113
SPF, 37
Spurbildung
 partielle, 110
Standardpropagationsverfahren, 36
Statistischer Operator, 107
Sticking-Prozess, 149
Superoperator, 109
Symmetrierauswahlregeln, 22
Symmetriebrechung, 98

Torsionswinkel, 94
Trägheitsmoment, 94
Tschebyscheff-Integrator, 36
Tully-Potential, 129

Umgebung, 110

VC, 3, 17
Vernichtungsoperatoren, 135
vibronic coupling, 3, 17
vibronische Kopplung, 3, 17

Wärmebad, 110
Wellenfunktion, 13

Zustandssumme, 133

Zwangsbedingung, 37

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. L. S. Cederbaum danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe Theoretische Chemie am Physikalisch-Chemischen Institut.

Herrn Privatdozent Dr. Hans-Dieter Meyer danke ich herzlich für die intensive Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit und seine immerwährende Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie danke ich für die überaus kollegiale Atmosphäre, welche mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Frau Eva Zanders, unsere Sekretärin, danke ich insbesondere für die gewissenhafte Bearbeitung der Verlängerung all meiner Arbeitsverträge.

Herrn Prof. Dr. Joachim P. Spatz danke ich für seine Bereitschaft, diese Dissertation zu begutachten.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch das Projekt „Relaxationsprozesse adsorbierter Moleküle an Metalloberflächen: Reduzierte Dynamik mit Hilfe des *multiconfiguration time-dependent Hartree* (MCTDH)-Verfahrens“ diese Arbeit teilweise finanziell unterstützt. Auch ihr sei hier ausdrücklich gedankt.

Dem Institut für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg danke ich für die Aufnahme in ihr Graduiertenkolleg.

Meiner Freundin Katrin danke ich für ihre moralische Unterstützung und den seelischen Beistand.

Mein allergrößter Danke gilt meinen Eltern und Großeltern. Ohne deren Unterstützung wäre mein Studium und diese Arbeit letztendlich nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

a) 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.

b) 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.

Christoph Cattarius