

Quantendynamik korrelierter Elektronen- und Kernbewegung

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Thomas Schaupp

aus Nürtingen

Würzburg 2021



Quantendynamik korrelierter Elektronen- und Kernbewegung

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Thomas Schaupp

aus Nürtingen

Würzburg 2021

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

03.03.2021

Gutachter der Schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Volker Engel

2. Gutachter: Prof. Dr. Roland Mitric

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

2. Prüfer: Prof. Dr. Roland Mitric

3. Prüfer: Prof. Dr. Holger Helten

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

07.05.2021

Doktorurkunde ausgehändigt am

Aus dieser Arbeit gingen folgende Publikationen hervor:

- [80] SCHAUPP, T., ALBERT, J., AND ENGEL, V. Time-dependent electron momenta from Born-Oppenheimer calculations. *The European Physical Journal B* 91, 6 (2018), 97.
- [81] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. A classical ride through a conical intersection. *J. Chem. Phys.* 150, 3 (2019), 034301.
- [83] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. On the calculation of time-dependent electron momenta within the Born-Oppenheimer approximation. *The Journal of Chemical Physics* 150, 16 (2019), 164110.
- [82] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. Electronic and nuclear flux dynamics at a conical intersection. *The Journal of Chemical Physics* 151, 8 (2019), 084309.
- [84] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. Born–Oppenheimer and non-Born–Oppenheimer contributions to time-dependent electron momenta. *The Journal of Chemical Physics* 152, 20 (2020), 204310.
- [86] SCHAUPP, T., RENZIEHAUSEN, K., BARTH, I., AND ENGEL, V. Time-dependent momentum expectation values from different quantum probability and flux densities. *The Journal of Chemical Physics* 154, 6 (2021), 064307.
- [85] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. (to be published) *Philos. Trans. R. Soc., A* (2021)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quantenmechanische Grundlagen	3
2.1	Dirac-Notation	3
2.2	Quantenmechanische Postulate	4
2.2.1	Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsdichte	4
2.2.2	Observablen und Erwartungswerte	4
2.2.3	Schrödinger-Gleichung	5
2.2.4	Impulsraum	7
2.3	Zeitentwicklungsoperator	8
2.4	Ehrenfest-Theorem	9
2.4.1	Ehrenfest-Theorem für den Orts- und Impulsoperator	9
2.5	Kontinuitätsgleichung	10
2.6	Adiabatische Entwicklung	12
2.7	Born-Oppenheimer-Näherung	14
2.8	Diabatische Entwicklung	15
2.9	Transformation zwischen dem adiabatischen und dem diabatischen Bild . .	17
2.9.1	Transformation über die Entwicklung in eine andere Basis	17
2.9.2	Transformation über adiabatische Kopplungselemente	18
2.9.2.1	Beispiel für eine Transformationsmatrix an einem Zwei- Niveausystem	20
2.10	Zusammenhang zwischen Quanten- und klassischer Mechanik durch die Bohmsche Mechanik	21
3	Numerische Methoden	24
3.1	Grid-basierte Rechnungen	24
3.1.1	Ortsgrid	24
3.1.2	K-Grid	25
3.1.3	Zeitgrid und Kurzzeitpropagator	28
3.2	Quantenmechanische Methoden	28
3.2.1	Split-Operator-Methode	28
3.2.2	Imaginäre Zeitpropagation	29
3.3	Klassische Methoden	31
3.3.1	Verlet-Algorithmus	31
3.3.2	Velocity-Verlet-Algorithmus	32

4	Modellsysteme	33
4.1	Atomare Einheiten	33
4.2	1D Shin-Metiu-Modell	33
4.3	1D Shin-Metiu-Modell mit zwei Elektronen	35
4.4	2D Shin-Metiu-Modell	37
4.5	Quantenmechanische Propagation	39
4.5.1	Gekoppelte Dynamik	39
4.5.2	Propagation innerhalb der BO-Näherung	42
5	Vergleich Quanten- und klassische Mechanik in der Umgebung einer konischen Durchschneidung	43
5.1	Klassische Propagation	43
5.2	Klassische und quantenmechanische Dynamiken	44
5.2.1	Diabatischer Fall	45
5.2.2	Gemischter Fall	48
5.2.3	Adiabatischer Fall	51
5.3	Zusammenfassung: Vergleich der klassischen und quantenmechanischen Propagation	55
6	Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte	56
6.1	Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte innerhalb der BO-Näherung	56
6.1.1	Wahrscheinlichkeitsflussdichten innerhalb des 1D Shin-Metiu Modells	56
6.1.2	Vergleich der exakten und BO Dynamik	59
6.2	Zusammenfassung: Flussdichten innerhalb der BO-Näherung	63
6.3	Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte in der Umgebung einer konischen Durchschneidung	64
6.3.1	Dynamiken zur Flussdichte	64
6.3.1.1	Diabatischer Fall auf der Symmetrielinie	65
6.3.1.2	Diabatischer Fall auf der Diagonalen	69
6.3.1.3	Gemischter Fall	72
6.3.1.4	Adiabatischer Fall	75
6.4	Zusammenfassung: Untersuchung der Wahrscheinlichkeitsflussdichte in der Umgebung einer CI	80
7	Elektronischer Impulserwartungswert innerhalb der BO-Näherung	81
7.1	BO-Simulation im 1D Shin-Metiu Modell	82
7.2	Unterschied zwischen der Geschwindigkeits- und Längenform des elektronischen Impulserwartungswerts	86
7.3	Grenzwert der BO-Näherung	90
7.3.1	Verbesserung der BO-Näherung durch Erhöhung der Masse	91

7.3.2	Verbesserung der BO-Näherung durch Annäherung an den diabatischen Grenzwert	95
7.3.2.1	Diabatische BO-Näherung	96
7.3.2.2	Erste Parametrisierung	97
7.3.2.3	Zweite Parametrisierung	104
7.3.2.4	Diabatischer Grenzwert	110
7.4	Erweiterung auf drei Teilchen	114
7.5	Erweiterung auf zwei Dimensionen	119
7.6	Zusammenfassung aus den Untersuchungen zum elektronischen Impulserwartungswert innerhalb der BO-Näherung	124
8	Einführung einer neuen Flussdichte	125
8.1	Interpretation der Flussdichte	126
8.1.1	Adiabatische Untersuchung der Flussdichte	133
8.1.2	Flussdichte innerhalb der BO Näherung	135
8.2	Flussdichte in zwei Dimensionen	137
8.2.1	Flussdichte innerhalb der BO Näherung in zwei Dimensionen	147
8.3	Zusammenfassung: Charakterisierung einer neuen Flussdichte	151
9	Zusammenfassung	152
10	Summary	156
	Abkürzungsverzeichnis	160
	Abbildungsverzeichnis	161
	Tabellenverzeichnis	174
	Literaturverzeichnis	175
	Danksagung	184

1 Einleitung

Durch den technischen Fortschritt lassen sich immer größer werdende Systeme quantenmechanisch beschreiben. [77, 100] Dieser Erfolg ist vor allem der computerunterstützten Berechnung und der Entwicklung neuer effizienter Verfahren in der theoretischen Chemie zu verdanken. [29, 46, 47] Aufgrund der Komplexität ist eine Beschreibung der Systeme jedoch nur durch Näherungsverfahren möglich. Eine der bekanntesten und am meisten angewandten Näherungen ist die Born-Oppenheimer (BO) Näherung. [25, 26] Diese liefert für Berechnungen im elektronischen Grundzustand meist sehr gute Ergebnisse und versagt, wenn mehrere Zustände miteinander koppeln, was bei elektronisch angeregten Zuständen die Regel ist. [35, 60, 111] Allerdings gibt es auch Größen bei deren Berechnung die BO Näherung versagt, obwohl die Bedingungen der Näherung erfüllt sind. Dies ist unter anderem der Fall für die Bestimmung der elektronischen Wahrscheinlichkeitsflussdichte und der Matrixelemente des elektronischen Impulsoperators, welche eine wichtige Rolle in der Berechnung von Infrarotspektren spielen. [30, 66, 102]

Elektronisch angeregte Zustände sind von grundlegender Bedeutung für eine Vielzahl chemischer Prozesse, die zum Beispiel in Solarzellen stattfinden. [3, 27, 50] Dabei spielen konische Durchschneidungen (conical intersections) (CIs) eine entscheidende Rolle für Relaxationsprozesse zwischen zwei Zuständen. [36] Die Berechnungen dieser Prozesse erfolgen meist durch semi-klassische Methoden, deren Ergebnisse stark von den gewählten Berechnungsmethoden abhängen können. [57, 75, 108]

Die Aussagekraft quantenchemischer Berechnungen hängt somit stark von den Eigenschaften der zu bestimmenden Größe, den Grenzen der verwendeten Näherungen und dem Rechenverfahren ab. Die Untersuchung dieser Punkte ist deshalb von fundamentaler Bedeutung und meist nur in einfachen Systemen möglich. Aus diesem Grund bilden Modellsysteme, in denen eine exakte Berechnung der Elektronen-Kerndynamik möglich ist, die Grundlage für das Verständnis komplexerer Systeme.

Diese Arbeit befasst sich mit grundlegenden Untersuchungen verschiedener quantenmechanischer Größen und deren Berechnung innerhalb von Näherungen, wobei besonders auf die Eigenschaften der BO Näherung eingegangen wird. Dies geschieht anhand von Modellsystemen. [98, 99] Diese Modelle erlauben die Beschreibung der korrelierten Elektronen-Kerndynamik, innerhalb einer numerisch exakten Lösung.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 werden die für diese Arbeit wichtigen mathematischen Beziehungen und quantenmechanischen Relationen vorgestellt. In Kapitel 3 wird der verwendete numerische Rahmen, so wie die verwendeten Berechnungsmethoden zur Lösung der quantenmechanischen Probleme, aufgezeigt. Die verwendeten Modellsysteme werden in Kapitel 4 beschrieben.

Kapitel 5 befasst sich mit der Wellenpaketdynamik in der Nähe eine CI. Dabei wird auf

eine klassische Näherung eingegangen und die Beschreibung der Dynamik für verschiedene Situationen untersucht. [81]

Kapitel 6 setzt sich mit der Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte auseinander. Im ersten Teil wird das Verschwinden der elektronischen Wahrscheinlichkeitsflussdichte innerhalb der BO Näherung untersucht. Der zweite Teil befasst sich mit dem Verhalten der Flussdichten in der Umgebung einer CI. [82]

In Kapitel 7 wird auf die Berechnung des elektronischen Impulserwartungswerts innerhalb der BO Näherung eingegangen. Zwei Möglichkeiten diesen zu berechnen werden vorgestellt, wobei eine Methode versagt, während die andere sehr gute Ergebnisse liefert. Im weiteren Verlauf wird dieser Sachverhalt aufgeklärt und weiter auf den Grenzwert der BO Näherung eingegangen. [80, 83, 84]

In Kapitel 8 wird eine neue Dichte (Translationsdichte) und eine Flussdichte (Translationsflussdichte) vorgestellt. Anschließend wird auf die Bedeutung und Eigenschaften der neuen Größen eingegangen, wobei auch deren Verfügbarkeit innerhalb der BO Näherung untersucht wird.

Die beiden letzten Kapitel 9 und 10 liefern eine Zusammenfassung dieser Arbeit auf deutsch und englisch.

2 Quantenmechanische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für diese Arbeit zusammengefasst.

2.1 Dirac-Notation

Die Dirac-Notation, auch Bra-Ket-Notation genannt, ist ein darstellungsfreier Formalismus für quantenmechanische Systeme. Dabei werden quantenmechanische Zustände durch Vektoren, den sogenannten Kets $|a\rangle$ und den dazugehörigen dualen Vektoren, den Bras $\langle a|$, repräsentiert. [33]

Die mathematische Beschreibung der Quantenmechanik erfolgt im Hilbert-Raum \mathcal{H} , dieser entspricht einem unendlich dimensionalen, komplexen, linearen Vektorraum. Die Vektoren dieses Raums sind die Kets, entsprechend sind die Vektoren des dualen Raums \mathcal{H}^* die Bras. Die verschiedenen Vektoren sind durch ein Skalarprodukt (Bra-Ket),

$$\langle a | b \rangle = a^* b, \quad (2.1)$$

miteinander verbunden. [71, S. 139-149] Der Bra-Vektor $\langle a|$ ist dabei der adjungierte Vektor des Kets $|a\rangle$. [33, S. 18-21]

Der Hilbertraum lässt sich stets durch einen Satz orthonormierter Vektoren, die über das Skalarprodukt normiert sind $\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$ (δ_{ij} = Kronecker-Delta), aufspannen. Ein solche Menge von Vektoren wird als vollständiges Orthonormalsystem (VON) bezeichnet und erfüllt die Vollständigkeitsrelation,

$$\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \mathbb{1}. \quad (2.2)$$

Jeder Vektor $|b\rangle$ lässt sich als Linearkombination der Basisvektoren ausdrücken:

$$|b\rangle = \sum_i \underbrace{\langle a_i | b \rangle}_{c_i} |a_i\rangle. \quad (2.3)$$

Die komplexen Zahlen c_i sind die Entwicklungskoeffizienten.

Der bislang besprochene mathematische Rahmen reicht noch nicht aus um kontinuierliche Größen wie zum Beispiel den Ortsraum zu beschreiben, dazu werden zusätzlich noch die uneigentlichen Hilbert-Vektoren oder auch Dirac-Vektoren benötigt. Diese Dirac-Vektoren $|r\rangle$ können dabei analog zu den Vektoren im Hilbertraum über ein Skalarprodukt normiert werden,

$$\langle r_i | r_j \rangle = \delta(r_i - r_j), \quad (2.4)$$

mit $\delta(r_i - r_j) =$ Delta-Distribution und spannen ein VON auf. Die entsprechende Vollständigkeitsrelation für die kontinuierlichen Zustände ist:

$$\int dr_i |r_i\rangle\langle r_i| = \mathbb{1}. \quad (2.5)$$

Allgemein lässt sich auch ein VON $|\alpha\rangle$ konstruieren, das sowohl aus kontinuierlichen als auch diskreten Zuständen besteht. Die Entwicklung von $|\Psi\rangle$ in diese Basis kann wie folgt beschrieben werden [71, S.139-185]:

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle\alpha_i|\Psi\rangle|\alpha_i\rangle + \int d\alpha_i \langle\alpha_i|\Psi\rangle|\alpha_i\rangle. \quad (2.6)$$

2.2 Quantenmechanische Postulate

In diesem Kapitel soll kurz auf einige wichtige quantenmechanische Postulate der Quantenmechanik eingegangen werden. [90–93]

2.2.1 Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsdichte

Ein quantenmechanischer Zustand eines Systems (Teilchens) wird vollständig durch einen Zustandsvektor $|\Psi\rangle$ beschrieben. [7, S. 19-32] Meist wird die Wellenfunktion im Ortsraum betrachtet $\Psi(r)$. Dafür wird der allgemeine Zustand $|\Psi\rangle$ mithilfe von Gleichung 2.5 in die Basis des Ortsraums $|r\rangle$ entwickelt, [96, S. 109-113] [22]

$$|\Psi\rangle = \int dr |r\rangle \underbrace{\langle r|\Psi\rangle}_{\Psi(r)}. \quad (2.7)$$

Die ortsabhängige Wellenfunktion $\Psi(r)$ entspricht dem Koeffizienten $\langle r|\Psi\rangle$. Die Wellenfunktion $\Psi(r)$ hat selbst keine direkte physikalische Bedeutung, jedoch gibt das Betragsquadrat die Wahrscheinlichkeitsdichte ($\rho(r)$) wieder, das System am Ort r zu finden,

$$|\Psi(r)|^2 = \rho(r). \quad (2.8)$$

Für normierte Funktionen ist die Wahrscheinlichkeit, das System (Teilchen) im kompletten Ortsraum zu finden, gleich eins, [7, S. 19-32]

$$\int dr \rho(r) = 1. \quad (2.9)$$

2.2.2 Observablen und Erwartungswerte

In der Quantenmechanik werden direkt messbare physikalische Größen (Observablen) durch hermitesche Operatoren beschrieben. Misst man an einem System, welches sich im Zustand $|\Psi\rangle$ befindet, die Observable A so geht durch den Messvorgang der Zustand in

einen Eigenzustand ($|a_i\rangle$) des zugeordneten Operators \hat{A} über und es wird der dazugehörige Eigenwert a_i gemessen. Entwickelt man $|\Psi\rangle$ in die Basis der Eigenfunktionen von \hat{A} (Gl. 2.3), so lässt sich über das Betragsquadrat

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_i \underbrace{\langle\Psi|a_i\rangle}_{c_i^*} \underbrace{\langle a_i|\Psi\rangle}_{c_i} = \sum_i \underbrace{|c_i^2|}_{w_i} = 1, \quad (2.10)$$

die Wahrscheinlichkeit w_i berechnen mit der ein Messwert a_i gemessen wird. [71, S.185-204] Wie oben bereits erwähnt, geht bei der Messung $|\Psi\rangle$ in einen Eigenzustand $|a_i\rangle$ des Operators \hat{A} über. Aus diesem Messprinzip der Quantenmechanik lässt sich auch direkt die Unschärferelation erkennen, denn zwei Observablen A und B können nur dann gleichzeitig gemessen werden, wenn die zugeordneten Operatoren gemeinsame Eigenzustände besitzen. [96, S. 11-17]

Der Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_i \sum_j \underbrace{\langle\Psi|a_i\rangle}_{c_i^*} \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle \underbrace{\langle a_j|\Psi\rangle}_{c_j} = \sum_i \sum_j \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle \underbrace{c_i^* c_j}_{a_j|a_j} \\ &= \sum_i \sum_j \underbrace{\langle a_i|a_j\rangle}_{\delta_{ij}} a_j c_i^* c_j = \sum_i \underbrace{|c_i^2|}_{w_i} a_i = \sum_i w_i a_i \end{aligned} \quad (2.11)$$

ist der Mittelwert, welcher durch viele Messungen der Observablen A erhalten wird. Wie in der Gleichung zu sehen ist, setzt sich der Erwartungswert aus einer über die Messwahrscheinlichkeit w_i gewichteten Summe der Eigenwerte a_i zusammen. [7, S. 21-23]

2.2.3 Schrödingergleichung

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi(r, t)$ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung (time-dependent Schrödinger equation) (TDSE),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t), \quad (2.12)$$

beschrieben. [7, S. 23-25] Der Operator \hat{H} wird als Hamiltonoperator bezeichnet und ist der Observablen der Gesamtenergie des Systems zugeordnet. Dieser setzt sich in dieser Arbeit aus dem impulsabhängigen (\hat{p}) Operator der kinetischen Energie $\hat{T}(p)$ und einem ortsabhängigen (\hat{r}) Operator der potentiellen Energie $\hat{V}(r)$ zusammen,

$$\hat{H} = \hat{T}(p) + \hat{V}(r). \quad (2.13)$$

Der Impulsoperator \hat{p} entspricht im Ortsraum einem Differentialoperator

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}, \quad (2.14)$$

was die Anwendung von impulsabhängigen Operatoren auf die Wellenfunktion, wie dem Operator der kinetischen Energie,

$$\widehat{T}(p) = \frac{\widehat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \quad (2.15)$$

mit $m =$ Masse der Teilchen im Ortsraum verkompliziert. [95, S. 26-29] Eine elegante Lösung, um solche Operatoren anwenden zu können, bietet die Darstellung der Wellenfunktion im Impulsraum $\Psi(p)$ (siehe Kapitel 2.2.4), da die Operatoren dort rein multiplikativ wirken.

Für den Fall, dass der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist und die Wellenfunktion wie folgt angesetzt werden kann,

$$\Psi(r, t) = f(t)\psi(r), \quad (2.16)$$

lässt sich die Schrödingergleichung (Gl. 2.12) in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Teil separieren,

$$\frac{1}{f(t)}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t) = \frac{1}{\psi(r)}\widehat{H}\psi(r). \quad (2.17)$$

Die linke Seite ist somit eine Funktion die von der Zeit t abhängt, während die rechte Seite nur vom Ort r abhängt. Variiert man t , so kann sich nur die linke Seite verändern, allerdings muss die Gleichung weiterhin erfüllt sein, somit müssen beide Seiten einer Konstanten E entsprechen. Die Konstante hat dabei die Einheit der Energie.

Die beiden Seiten können also separat voneinander betrachtet werden,

$$\frac{1}{f(t)}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t) = E, \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{\psi(r)}\widehat{H}\psi(r) = E. \quad (2.19)$$

Aus dem ortsabhängigen Teil (Gl. 2.19) folgt direkt die zeitunabhängige Schrödingergleichung (time-independent Schrödinger equation) (TISE),

$$\widehat{H}\psi(r) = E\psi(r). \quad (2.20)$$

Aufgrund der Hermitizität des Hamiltonoperators bilden die Energieeigenzustände $\psi_n(r)$ ein VON, welches oft für Basisentwicklungen benutzt wird. Die Lösung des zeitabhängigen Teils ist:

$$f(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}. \quad (2.21)$$

Setzt man das Ergebnis aus Gleichung 2.21 in Gleichung 2.16 ein, so erhält man für die

Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(r, t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \psi(r). \quad (2.22)$$

Der in Gleichung 2.16 verwendete Ansatz gilt nur für Eigenzustände des zeitunabhängigen Hamiltonoperators. Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Zustände ist ebenfalls zeitunabhängig

$$|\Psi(r, t)|^2 = \underbrace{e^{\frac{iE}{\hbar}t} e^{-\frac{iE}{\hbar}t}}_1 |\psi(r)|^2 = |\psi(r)|^2, \quad (2.23)$$

weshalb sie auch als stationäre Zustände bezeichnet werden. [7, S. 23-25]

2.2.4 Impulsraum

Analog zu der in Kapitel 2.2.1 eingeführten Darstellung der Wellenfunktion im Ortsraum $\Psi(r)$, kann der Zustand $|\Psi\rangle$ auch in die Basis des Impulsraums $|p\rangle$ entwickelt werden [96, S. 99-115] [22, S. 84-94]

$$|\Psi\rangle = \int dp |p\rangle \underbrace{\langle p | \Psi \rangle}_{\Psi(p)}, \quad (2.24)$$

und man erhält die impulsabhängige Wellenfunktion $\Psi(p)$. Wendet man die Vollständigkeitsrelation des Impulsraums (Gl. 2.5) auf $\Psi(r)$ an, so lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Orts- und dem Impulsraum herstellen,

$$\Psi(r) = \int dp \underbrace{\langle r | p \rangle}_{\Psi_p(r)} \underbrace{\langle p | \Psi \rangle}_{\Psi(p)}. \quad (2.25)$$

Die Komponente $\Psi_p(r)$ ist die Darstellung der Impulseigenfunktion $|p\rangle$ im Ortsraum und stellt eine Verbindung zwischen den Räumen her. $\Psi_p(r)$ lässt sich über den Ausdruck $\langle r | \hat{p} | p \rangle$ und die Darstellung des Impulsoperators \hat{p} im Ortsraum (Gl. 2.14) berechnen,

$$\langle r | \hat{p} | p \rangle = p \langle r | p \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \langle r | p \rangle \quad (2.26)$$

und man erhält

$$\Psi_p(r) = \langle r | p \rangle = N e^{\frac{ipr}{\hbar}}. \quad (2.27)$$

Für einen eindimensionalen Fall ist die Konstante N als $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ bestimmt. Durch Einsetzen von Gleichung 2.27 in Gleichung 2.25 wird ersichtlich, dass beide Räume über eine Fourier-Transformation miteinander verknüpft sind,

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{\frac{ipr}{\hbar}} \Psi(p). \quad (2.28)$$

Auf dieselbe Art und Weise kann man die entgegengesetzte Fourier-Transformation erhalten. Dafür wird die Gleichung

$$\Psi(p) = \int dr \underbrace{\langle p | r \rangle}_{\Psi_r(p)} \underbrace{\langle r | \Psi \rangle}_{\Psi(r)} \quad (2.29)$$

benutzt. Über den Ausdruck $\langle p | \hat{r} | r \rangle$ und den Ortsoperator \hat{r} in der Impulsdarstellung,

$$\hat{r} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, \quad (2.30)$$

lässt sich die Eigenfunktion des Ortsoperators $|r\rangle$ im Impulsraum $\Psi_r(p)$ bestimmen:

$$\Psi_r(p) = \langle p | r \rangle = N e^{-\frac{ipr}{\hbar}}. \quad (2.31)$$

Dadurch ergibt sich für den eindimensionalen Fall

$$\Psi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dr e^{-\frac{ipr}{\hbar}} \Psi(r). \quad (2.32)$$

Die de-Broglie-Beziehung [56],

$$p = \hbar k, \quad (2.33)$$

liefert schließlich noch den Zusammenhang zum Wellenvektor k , welcher die Ausbreitungsrichtung der Wellenfunktion beschreibt. [96, S. 99-115]

2.3 Zeitentwicklungsoperator

Im Kapitel 2.2.3 wurde die TDSE vorgestellt (Gl. 2.12). Aus dieser ergibt sich, für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator, der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, t_0)$ (Propagator) [107, S. 147-183]

$$\Psi(r, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} \Psi(r, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(r, t_0). \quad (2.34)$$

Dieser beschreibt die zeitliche Entwicklung des Zustands $\Psi(r, t_0)$ von t_0 bis t .

Entwickelt man den Zustand $\Psi(r, t_0)$ in die Eigenzustände des Hamiltonoperators $\psi_n(r)$ (Kapitel 2.1, Gl. 2.3) unter Verwendung von Gleichung 2.34 so erhält man eine allgemeine Lösung der TDSE in der Basis von $\psi_n(r)$,

$$\Psi(r, t) = \hat{U}(t, t_0) \sum_n \underbrace{\left[\int dr \psi_n(r) \Psi(r, t_0) \right]}_{c_n(t_0)} \psi_n(r). \quad (2.35)$$

Die Gleichung lässt sich weiter vereinfachen indem man den Operator $\hat{U}(t, t_0)$ in einer

Taylorreihe entwickelt,

$$\begin{aligned}\Psi(r, t) &= \widehat{U}(t, 0) \sum_n c_n(0) \psi_n(r) = \sum_n \left[c_n(0) \left(1 - \frac{i}{\hbar} \widehat{H}t - \frac{1}{2\hbar^2} \widehat{H}^2 t^2 + \dots \right) \psi_n(r) \right] \\ &= \sum_n c_n(0) \left(1 - \frac{i}{\hbar} E_n t - \frac{1}{2\hbar^2} E_n^2 t^2 + \dots \right) \psi_n(r) = \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(r),\end{aligned}\quad (2.36)$$

mit $t_0 = 0$. [107, 147-183] Jeder Zustand $\Psi(r, t)$ kann also als Superposition der Energieeigenzustände $\psi_n(r)$ dargestellt werden, welche sich abhängig vom Eigenwert E_n (Eigenenergie des Zustands) in der Zeit entwickeln. Eine solche Darstellung wird auch als Wellenpaket bezeichnet. [107, S.3-7]

2.4 Ehrenfest-Theorem

Das Ehrenfest-Theorem ist eine elementare Relation, welche 1927 vorgestellt wurde um den Zusammenhang zwischen der Wellenmechanik und der klassischen Mechanik zu verdeutlichen. [37] Allgemein beschreibt es die zeitliche Änderung von Erwartungswerten ($\langle \widehat{A} \rangle$):

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{A} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \widehat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \left| \widehat{A} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \widehat{A} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle. \quad (2.37)$$

Für das Ehrenfest-Theorem erhält man schließlich unter Verwendung von Gleichung 2.12 [107, S. 35-38]:

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{A} \rangle = \frac{-1}{i\hbar} \langle \widehat{H} \Psi | \widehat{A} | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \widehat{A} | \widehat{H} \Psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\widehat{A}, \widehat{H}] | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} \right\rangle. \quad (2.38)$$

2.4.1 Ehrenfest-Theorem für den Orts- und Impulsoperator

Für die Anwendung des Ehrenfest-Theorems auf den Ortsoperator \widehat{r} verschwindet der Term $\left\langle \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} \right\rangle$ (Gl. 2.38), da der Ortsoperator nicht explizit zeitabhängig ist. Für $\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \widehat{V}(r)$ erhält man

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \widehat{r} \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \left\langle \Psi \left| \left[\widehat{r}, \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \widehat{V}(r) \right] \right| \Psi \right\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\langle \Psi \left| \left[\widehat{r}, \frac{\widehat{p}^2}{2m} \right] \right| \Psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \underbrace{\langle \Psi | [\widehat{r}, \widehat{V}(r)] | \Psi \rangle}_{=0} \\ &= \frac{1}{i\hbar 2m} \left\langle \Psi \left| \underbrace{[\widehat{r}, \widehat{p}]}_{=i\hbar} \widehat{p} + \widehat{p} \underbrace{[\widehat{r}, \widehat{p}]}_{=i\hbar} \right| \Psi \right\rangle\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{r}\rangle = \frac{1}{m}\langle\hat{p}\rangle. \quad (2.39)$$

Die zeitliche Entwicklung des Ortserwartungswertes steht somit im direkten Zusammenhang mit dem Erwartungswert des Impulsoperators und ähnelt dem Zusammenhang zwischen Ort r_{cl} und Impuls p_{cl} aus der klassischen Physik,

$$\frac{d}{dt}r_{cl} = \frac{1}{m}p_{cl}. \quad (2.40)$$

Analog zum Ortsoperator \hat{r} kann das Ehrenfest-Theorem auch auf den Impulsoperator \hat{p} angewendet werden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle &= \frac{1}{i\hbar}\left\langle\Psi\left|\underbrace{\left[\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m}\right]}_{=0}\right|\Psi\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\left\langle\Psi\left|[\hat{p}, \hat{V}(r)]\right|\Psi\right\rangle = -\left\langle\Psi\left|\left[\frac{\partial}{\partial r}, \hat{V}(r)\right]\right|\Psi\right\rangle \\ &= -\left\langle\Psi\left|\frac{\partial}{\partial r}(\hat{V}(r))\right|\Psi\right\rangle - \left\langle\Psi\left|\hat{V}(r)\frac{\partial}{\partial r}(\Psi)\right\rangle + \left\langle\Psi\left|\hat{V}(r)\frac{\partial}{\partial r}(\Psi)\right\rangle \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \left\langle-\frac{\partial\hat{V}(r)}{\partial r}\right\rangle = \langle\hat{F}(r)\rangle. \quad (2.41)$$

Auch hier wird die Ähnlichkeit zur klassischen Physik deutlich,

$$\frac{d}{dt}p_{cl} = -\frac{\partial V_{cl}(r_{cl})}{\partial r_{cl}} = F_{cl}(r_{cl}), \quad (2.42)$$

wenn man die Kraft $\langle\hat{F}(r)\rangle$ einführt. Die klassische Physik gilt somit für die Mittelwerte (Erwartungswerte). Dies bedeutet aber nicht, dass im allgemeinen die Erwartungswerte $\langle\hat{r}\rangle$ und $\langle\hat{p}\rangle$ den klassischen Bewegungsgleichungen folgen. Verschwindet allerdings die zweite und alle höheren Ableitungen der Kraft so gilt $\langle\hat{F}(r)\rangle = \hat{F}(\langle r\rangle)$ und die Erwartungswerte folgen den klassischen Bewegungsgleichungen. [95, S. 29-31]

2.5 Kontinuitätsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla\mathbf{j} = 0 \quad (2.43)$$

ist aus der Elektrodynamik bekannt, in welcher sie mit dem Ladungserhaltungssatz verknüpft ist. Dort besagt sie, dass die zeitliche Änderung der Ladungsdichte ρ in einem Volumenelement V gleich der Stromdichte oder dem Stromfluss \mathbf{j} durch die Oberfläche O

des Volumenelements entspricht,

$$\int dV \frac{\partial}{\partial t} \rho + \oint dO \mathbf{j} = 0. \quad (2.44)$$

Mit dem Gauß'schen Satz,

$$\int dV \nabla \mathbf{F} = \oint dO \mathbf{F}, \quad (2.45)$$

welcher die Volumeneigenschaften mit den Oberflächeneigenschaften eines Vektorfelds verknüpft, lässt sich schließlich die Integralform der Kontinuitätsgleichung herleiten:

$$\int dV \frac{\partial}{\partial t} \rho + \int dV \nabla \mathbf{j} = 0. \quad (2.46)$$

Damit diese Relation für beliebige Volumina V erfüllt ist, muss schließlich die Kontinuitätsgleichung (Gl. 2.43) erfüllt sein. [70] Analog zur Elektrodynamik kann man nun eine Kontinuitätsgleichung für die Quantenmechanik aufstellen, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ (siehe Kapitel 2.2.1) mit einer Wahrscheinlichkeitsstromdichte (Flussdichte) $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ verknüpft. Nach Gleichung 2.43 kann man $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t)$ berechnen um den Term der Flussdichte $-\nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ zu erhalten. Dazu wird direkt die TDSE (Gl. 2.12 mit \widehat{H} aus Gleichung 2.13) eingesetzt und man erhält

$$\begin{aligned} -\nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \left(-\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \widehat{V}(\mathbf{r}) \right) \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \widehat{V}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \left[\Psi^*(\mathbf{r}, t), \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\left[\Psi^*(\mathbf{r}, t), \widehat{V}(\mathbf{r}) \right]}_{=0} \Psi(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &= \frac{-\hbar}{2m i} \left\{ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \right] - \left[\nabla^2 \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &= \frac{-\hbar}{2m i} \nabla \left\{ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \right] - \left[\nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \right\}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Durch den Vergleich von Gleichung 2.47 mit der Kontinuitätsgleichung (Gl. 2.43) ergibt sich direkt die Flussdichte

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2m i} \left\{ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \right] - \Psi(\mathbf{r}, t) \left[\nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right] \right\}. \quad (2.48)$$

Der Ausdruck kann unter Verwendung von

$$\left(\frac{\hbar}{i} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left[\nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \right] \right)^* = -\frac{\hbar}{i} \Psi(\mathbf{r}, t) \left[\nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) \right] \quad (2.49)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i}\Psi^*(\mathbf{r},t)[\nabla\Psi(\mathbf{r},t)] + \left(\frac{\hbar}{i}\Psi^*(\mathbf{r},t)[\nabla\Psi(\mathbf{r},t)]\right)^* &= 2\Re\left\{\frac{\hbar}{i}\Psi^*(\mathbf{r},t)[\nabla\Psi(\mathbf{r},t)]\right\} \\ &= 2\Re\{\Psi^*(\mathbf{r},t)\hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r},t)\} \end{aligned} \quad (2.50)$$

noch weiter vereinfacht werden, sodass man

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{m}\Re\{\Psi^*(\mathbf{r},t)\hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r},t)\} \quad (2.51)$$

erhält (\Re = Realteil). Die Kontinuitätsgleichung für die Quantenmechanik beschreibt die Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r},t)$. [S. 219-227] [31]

2.6 Adiabatische Entwicklung

Die Lösung der TISE (Gl. 2.20) für ein gekoppeltes System aus Elektronen (r = Elektronencoordinate) und Atomkernen (R = Kerncoordinate) gestaltet sich oft als schwierig. Der adiabatische Ansatz besteht darin, die Lösung des elektronischen Problems von dem der Kerne zu separieren.

Der Gesamthamiltonoperator,

$$\hat{H} = \hat{T}_k(p_R) + \hat{T}_e(p_r) + \underbrace{\hat{V}_{kk}(R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{ek}(r,R)}_{\hat{V}(r,R)}, \quad (2.52)$$

für ein System aus mehreren Atomkernen und Elektronen, setzt sich aus der kinetischen Energie der Kerne $\hat{T}_k(p_R)$, der kinetischen Energie der Elektronen $\hat{T}_e(p_r)$ und den potentiellen Energietermen für die Repulsion der Kerne $\hat{V}_{kk}(R)$, die Repulsion der Elektronen $\hat{V}_{ee}(r)$ und der Attraktion der verschieden geladenen Teilchen $\hat{V}_{ek}(r,R)$, hervorgerufen durch die Coulomb-Kräfte, zusammen. Löst man die TISE für eine konstante Kerncoordinate R so verschwindet der kinetische Term für die Kerne, da dieser Ableitungen nach den Kernkoordinaten enthält ($\hat{T}_k(p_R) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$) und das elektronische Problem kann von den Kernen separiert werden ($\hat{H} = \hat{T}_k(p_R) + \hat{H}_e$). Mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(p_r) + \hat{V}_{kk}(R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{ek}(r,R) \quad (2.53)$$

lässt sich die elektronische Schrödingergleichung (electronic Schrödinger equation) (ESE),

$$\hat{H}_e \varphi_n(r,R) = V_n(R)\varphi_n(r,R), \quad (2.54)$$

aufstellen und parametrisch für jede Kerengeometrie lösen. [107, S. 335-339] Die Lösung der ESE ergibt für jede Kerengeometrie R ein VON an reellen elektronischen Eigenfunktionen $\varphi_n(r,R)$. Die zugehörigen Eigenwerte $V_n(R)$ stellen adiabatische Potentialhyperflächen für die Kerne im Potential der Elektronen dar [107, S. 335-339]. Diese adiabatischen

Potentialflächen können sich lediglich an Entartungspunkten berühren aber nicht durchschneiden [110].

Durch den Basissatz an elektronischen Eigenfunktionen kann nun die Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, R)$ in die adiabatische Basis entwickelt werden

$$\Psi(r, R) = \sum_n \underbrace{\left(\int dr \varphi_n(r, R) \Psi(r, R) \right)}_{\psi_n(R)} \varphi_n(r, R), \quad (2.55)$$

mit $\psi_n(R)$ als Kernwellenfunktion zum Zustand n . [25, 26] Setzt man diese Entwicklung in die TISE (Gl. 2.20) ein und projiziert von links auf $\varphi_m(r, R)$ erhält man einen Satz an gekoppelten Differentialgleichungen für die Kernwellenfunktionen $\psi_n(R)$,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m(r, R) | \underbrace{\hat{T}_k(p_R) + \hat{H}_e}_{\hat{H}(r, R)} | \sum_n \psi_n(R) \varphi_n(r, R) \rangle_r \\ = \langle \varphi_m(r, R) | E | \sum_n \psi_n(R) \varphi_n(r, R) \rangle_r. \end{aligned} \quad (2.56)$$

E ist die Gesamtenergie und enthält die elektronische-, Translations-, Schwingungs- und Rotationsenergie. Wendet man \hat{H}_e auf seine Eigenfunktionen $\varphi_n(r, R)$ an, nutzt anschließend deren Orthogonalität aus $\langle \varphi_m(r, R) | \varphi_n(r, R) \rangle = \delta_{mn}$ und setzt explizit $\hat{T}_k(p_R) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$ ein so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_n \underbrace{\langle \varphi_m(r, R) | \hat{H} | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{H_{mn}} \psi_n(R) \\ = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi_n(R) + \sum_n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} 2 \underbrace{\langle \varphi_m(r, R) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{\tau_{mn}(R)} \frac{\partial}{\partial R} \right. \\ \left. - \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\langle \varphi_m(r, R) | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{\tau_{mn}^{(2)}(R)} \right] \psi_n(R) + V_n(R) \psi_n(R) = E \psi_n(R). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Betrachtet man den Term $\tau_{mn}(R)$, so erkennt man, dass dieser antihermitesch ist $\tau_{mn}(R) = -\tau_{nm}^*(R)$. Somit verschwindet dieser Term für $n = m$ ($\tau_{nn}(R) = 0$), da die elektronische Wellenfunktion $\varphi_n(r, R)$ reell ist. Das Gleichungssystem kann dann, wie nachfolgend für ein System mit zwei elektronischen Zuständen gezeigt, ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \tau_{11}^{(2)}(R) & 2\tau_{12}(R) \frac{\partial}{\partial R} + \tau_{12}^{(2)}(R) \\ 2\tau_{21}(R) \frac{\partial}{\partial R} + \tau_{21}^{(2)}(R) & \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \tau_{22}^{(2)}(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(R) & 0 \\ 0 & V_2(R) \end{pmatrix} \right] \\ \cdot \begin{pmatrix} \psi_1(R) \\ \psi_2(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1(R) \\ \psi_2(R) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Aus der Matrixdarstellung wird ersichtlich, dass das Gleichungssystem nur über Nebendiagonalelemente in der linken Matrix ($\tau_{mn}(R)$ und $\tau_{mn}^{(2)}(R)$) gekoppelt ist, während die rechte Matrix diagonal ist. Diese Kopplungselemente enthalten Ableitungen der elektronischen

Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten und werden als nicht adiabatische kinetische Kopplungselemente (non-adiabatic coupling terms) (NACTs) bezeichnet. [107, S. 335-339] Spannt eine Gruppe von Zuständen einen Hilbertraum auf, so müssen die NACTs die Divergenzbedingung

$$\tau^{(2)}(R) = \tau^2(R) + \frac{\partial}{\partial R} \tau(R) \quad (2.59)$$

im betrachteten Raum R erfüllen. [8, 10, 54] Entsprechend kann durch Einsetzen der Divergenzbedingung in Gleichung 2.57 und geschicktes Umformen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_n \left(\frac{\partial}{\partial R} + \tau_{mn}(R) \right)^2 \psi_n(R) + V_n(R) \psi_n(R) = E \psi_n(R) \quad (2.60)$$

erhalten werden. [73, 101] Diese Gleichung gilt nur, wenn die Gruppe aus Basiszuständen $\varphi_n(r, R)$ einen Hilbertraum über R aufspannt, was an einer konischen Durchschneidung (conical intersection) (CI) nicht der Fall ist. Die Gleichung 2.57 ist hingegen allgemein gültig. [14, S. 26-28]

2.7 Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer (BO) Näherung ist eine der wichtigsten Näherungsmethoden in der Quantenchemie. Diese liefert für den elektronischen Grundzustand und in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes meist sehr gute Ergebnisse. Sie beruht auf der Annahme, dass die elektronische Wellenfunktion $\varphi(r, R)$ nur sehr schwach von der Kerndynamik abhängt. Dementsprechend sind die NACTs ($\tau(R)$ und $\tau^{(2)}(R)$) aus Gl. 2.57 (Kapitel 2.6) sehr klein und können näherungsweise Null gesetzt werden. Durch die Vernachlässigung der NACTs vereinfacht sich Gleichung 2.57 und man erhält

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_n(R)}_{\widehat{H}_n^{BO}} \right] \psi_n^{BO}(R) = E \psi_n^{BO}(R). \quad (2.61)$$

Gleichung 2.61 hängt nur noch von der Kernkoordinate R ab, mit $\psi_n^{BO}(R)$ als BO Kernwellenfunktion und \widehat{H}_n^{BO} als BO Kernhamiltonoperator. Entsprechend gibt es keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen elektronischen Zuständen mehr. Dies hat zur Folge, dass die gesamte Kerndynamik in einem einzigen elektronischen Zustand (auf einer Potentialhyperfläche $V_n(R)$) stattfindet. [107, S. 335-339]

Die BO Gesamtwellenfunktion $\Psi_n^{BO}(r, R)$ lässt sich durch den Produktansatz

$$\Psi_n^{BO}(r, R) = \psi_n^{BO}(R) \varphi_n(r, R) \quad (2.62)$$

aufstellen. [106, S. 43-45] Kommen sich elektronische Zustände sehr nahe, wie es zum Beispiel bei einer vermiedenen Kreuzung oder einer konischen Durchschneidung (conical intersection) (CI) der Fall ist, so hängt $\varphi(r, R)$ stark von der Kerndynamik ab und die NACTs ($\tau(R)$ und $\tau^{(2)}(R)$) können nicht mehr vernachlässigt werden. In solchen Regionen wird die Energiedifferenz der elektronischen Zustände vergleichbar mit dem Abstand der Vibrationsniveaus, wodurch strahlungslose Übergänge zwischen elektronischen Zuständen ermöglicht werden. Dies führt zum Zusammenbruch der BO Näherung, da sie ohne äußere Störung keine elektronischen Übergänge erlaubt. [107, S. 335-339]

Eine Möglichkeit die Güte der BO Näherung zu charakterisieren, besteht in der Berechnung der sogenannten Fidelity Funktion

$$F(t) = \left| \int dR \int dr \left(\Psi^{BO}(r, R, t) \right)^* \Psi(r, R, t) \right|^2. \quad (2.63)$$

Dazu wird ein exakt propagiertes Wellenpaket $\Psi(r, R, t)$ auf ein BO Wellenpaket $\Psi^{BO}(r, R, t)$ projiziert. Die Fidelity Funktion nimmt einen Wert von Eins an, falls die exakte und BO Propagation identisch sind, je weiter der Wert von Eins abweicht desto schlechter ist die BO Näherung. [113, 114]

2.8 Diabatische Entwicklung

Wie bereits in Kapitel 2.7 erwähnt, versagt die BO Näherung in Regionen in denen die elektronische Wellenfunktion stark von der Dynamik der Kernbewegung abhängt. Die adiabatische Entwicklung (Kapitel 2.6) liefert dagegen auch in diesen Regionen gute Ergebnisse, allerdings sind die NACTs ($\tau(R)$ und $\tau^{(2)}(R)$) meist sehr schwer zu berechnen, da sie Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten enthalten. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, bietet die diabatische Entwicklung, welche darauf beruht, die NACTs zu entfernen oder möglichst klein werden zu lassen. Es gibt eine Vielzahl verschiedener Methoden um eine diabatische Basis zu erzeugen [14, 36, 38, 41].

Eine der simpelsten Methoden besteht darin, eine elektronische Basis (elektronische Wellenfunktion $\varphi(r, R_0)$) zu wählen, welche nicht von der Kernkoordinate R abhängt. Dafür kann die ESE analog zu Kapitel 2.6, für eine feste Kerngeometrie R_0 gelöst werden [14, S. 28-29],

$$\widehat{H}_e^d \varphi_n(r, R_0) = \left[\widehat{T}_e(p_r) + \widehat{V}(r, R_0) \right] \varphi_n(r, R_0) = E_n^d(R_0) \varphi_n(r, R_0). \quad (2.64)$$

Eine elektronische Basis welche nicht von der Kerngeometrie abhängt wird auch als 'crude adiabatic basis' bezeichnet. Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, R)$ kann gemäß

$$\Psi(r, R) = \sum_n \underbrace{\left(\int dr \varphi_n(r, R_0) \Psi(r, R) \right)}_{\psi_n^d(R)} \varphi_n(r, R_0) \quad (2.65)$$

in diese Basis entwickelt werden, mit $\psi_n^d(R)$ als diabatische Kernwellenfunktion. [36, S. 175-180] Der Gesamthamiltonoperator \widehat{H} kann für die diabatische Lösung der TISE (Gl. 2.20) in folgende Form gebracht werden:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_k(p_R) + \underbrace{\widehat{T}_e(p_r) + \widehat{V}(r, R_0)}_{\widehat{H}_e^d} + \underbrace{\widehat{V}(r, R) - \widehat{V}(r, R_0)}_{\widehat{U}(r, R)}. \quad (2.66)$$

Setzt man nun die Gesamtwellenfunktion aus Gleichung 2.65 und den Hamiltonoperator aus Gleichung 2.66 in die TISE (Gl. 2.20) ein und projiziert von links auf $\varphi_m(r, R_0)$, so erhält man ein Set an gekoppelten Gleichungen [107, S. 339-342]:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_m(r, R_0) | \widehat{T}_k(p_R) + \widehat{H}_e^d + \widehat{U}(r, R) | \sum_n \psi_n^d(R) \varphi_n(r, R_0) \rangle_r \\ & = \langle \varphi_m(r, R_0) | E | \sum_n \psi_n^d(R) \varphi_n(r, R_0) \rangle_r. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Die Integration über die Elektronenkoordinate r und die Ausnutzung der Orthogonalität der elektronischen Basis ($\langle \varphi_m(r, R_0) | \varphi_n(r, R_0) \rangle = \delta_{mn}$) führt auf

$$\begin{aligned} & \widehat{T}_k(p_R) \psi_n^d(R) + E_n^d(R_0) \psi_n^d(R) + \sum_n \underbrace{\langle \varphi_m(r, R_0) | \widehat{U}(r, R) | \varphi_n(r, R_0) \rangle_r}_{U_{mn}(R)} \psi_n^d(R) \\ & = E \psi_n^d(R). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Die diabatischen Potentiale $V_n^d(R)$ haben somit die Form:

$$V_n^d(R) = U_{nn}(R) + E_n^d(R_0). \quad (2.69)$$

Für zwei elektronische Zustände ergibt sich in der Matrixschreibweise

$$\left[\begin{pmatrix} \widehat{T}_1(p_R) & 0 \\ 0 & \widehat{T}_2(p_R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1^d(R) & U_{12}(R) \\ U_{21}(R) & V_2^d(R) \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1^d(R) \\ \psi_2^d(R) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1^d(R) \\ \psi_2^d(R) \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Gleichung 2.70 zeigt, dass, im Gegensatz zum adiabatischen Bild, keine kinetischen Kopplungsterme vorliegen. Das diabatische Bild erleichtert somit deutlich die Berechnung der Kopplungselemente, da es sich hier nicht um Ableitungen nach den Kernkoordinaten handelt. Die Diagonalelemente der Potentialmatrix stellen die diabatischen Potentialflächen für die Bewegung der Kerne dar, welche empfindlich von der Wahl der Referenzgeometrie R_0 abhängen und sich im Gegensatz zu den adiabatischen Potentialflächen schneiden können. Es ist anzumerken, dass im allgemeinen die Basis, um ein Problem korrekt zu beschreiben, im diabatischen Bild viel größer sein muss als im adiabatischen Bild. Dies ist darin begründet, dass, im Gegensatz zur diabatischen Annahme, die elektronische Wellenfunktion sehr wohl von der Kernbewegung abhängt. [107, S. 339-342]

2.9 Transformation zwischen dem adiabatischen und dem diabatischen Bild

In den vorherigen Kapiteln wurden zwei verschiedene Basissätze vorgestellt, die adiabatische und die diabatische Basis. Für beide Entwicklungen wurde die Schrödingergleichung aufgestellt und beide Basissätze sollten zum selben Ergebnis führen. Dies wiederum bedeutet, dass die Basissätze durch eine orthogonale Transformation verknüpft sein müssen. Es stellt sich nun die Frage, wie und unter welchen Bedingungen man die beiden Basissätze ineinander überführen kann.

2.9.1 Transformation über die Entwicklung in eine andere Basis

Eine der simpelsten Methoden eine Transformation zwischen den beiden Bildern herzustellen besteht darin, die elektronische Basis in das jeweils andere Bild zu entwickeln. Der Entwicklungskoeffizient entspricht dann der Transformationsmatrix \mathbf{A} . Dies setzt allerdings voraus, dass die elektronische Basis für beide Bilder bereits bekannt ist. Deshalb wird diese Methode meist nur angewendet, wenn man aus der adiabatischen Basis $\varphi(r, R)$ die diabatische Basis $\varphi(r, R_0)$ an einer festen Kerngeometrie R_0 definiert (siehe Kapitel 2.8). Die Gleichungen

$$\varphi_n(r, R) = \sum_m \underbrace{\langle \varphi_m(r, R_0) | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{A_{nm}(R)} \varphi_m(r, R_0) \quad (2.71)$$

und

$$\varphi_m(r, R_0) = \sum_n \underbrace{\langle \varphi_n(r, R) | \varphi_m(r, R_0) \rangle_r}_{A_{nm}^T(R)} \varphi_n(r, R) \quad (2.72)$$

zeigen die Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion in das jeweils andere Bild und die Berechnung der Transformationsmatrixkoeffizienten ($A_{nm}(R)$ und $A_{nm}^T(R)$). Über die Transformationsmatrizen ($\mathbf{A}(R)$ und $\mathbf{A}^T(R)$) können dann die jeweiligen Matrizen der Potentiale (\mathbf{V}^d und \mathbf{V}^a) in das andere Bild überführt werden:

$$\mathbf{V}^a(R) = \mathbf{A}(R) \mathbf{V}^d(R) \mathbf{A}^T(R), \quad (2.73)$$

$$\mathbf{V}^d(R) = \mathbf{A}^T(R) \mathbf{V}^a(R) \mathbf{A}(R). \quad (2.74)$$

2.9.2 Transformation über adiabatische Kopplungselemente

Existiert eine orthogonale Transformationsmatrix $\mathbf{A}(R)$, die die adiabatische Kopplungsmatrix $\boldsymbol{\tau}(R)$ entfernt, so kann die adiabatische Kernwellenfunktionsmatrix ($n, m =$ elektronische Quantenzahl)

$$\boldsymbol{\psi}(R) = \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi_{m-1}(R) \\ \psi_m(R) \\ \psi_{m+1}(R) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

gemäß

$$\boldsymbol{\psi}(R) = \mathbf{A}(R)\boldsymbol{\psi}^d(R) \quad (2.76)$$

aus der diabatischen Matrix

$$\boldsymbol{\psi}^d(R) = \begin{pmatrix} \vdots \\ \psi_{m-1}^d(R) \\ \psi_m^d(R) \\ \psi_{m+1}^d(R) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

erhalten werden. [8] [14, S. 33-37] Dieser Ansatz kann in den Ausdruck $(\nabla_R + \boldsymbol{\tau}(R))^2\boldsymbol{\psi}(R)$ der adiabatischen Schrödingergleichung (Gl. 2.60) eingesetzt werden und man erhält

$$\begin{aligned} & (\nabla_R + \boldsymbol{\tau}(R))^2\mathbf{A}(R)\boldsymbol{\psi}^d(R) \\ &= \mathbf{A}(R)\nabla_R^2\boldsymbol{\psi}^d(R) + 2(\nabla_R\mathbf{A}(R) + \boldsymbol{\tau}(R)\mathbf{A}(R))\nabla_R\boldsymbol{\psi}^d(R) \\ &+ [(\boldsymbol{\tau}(R) + \nabla_R)(\nabla_R\mathbf{A}(R) + \boldsymbol{\tau}(R)\mathbf{A}(R))]\boldsymbol{\psi}^d(R), \end{aligned} \quad (2.78)$$

wobei im dritten Term von Gleichung 2.78 der Differentialoperator nicht über die eckigen Klammern hinauswirkt. [14, S. 33-37] Solange es sich in einer bestimmten Region R bei den Matrixelementen von $\boldsymbol{\tau}(R)$ um analytische Funktionen handelt, besteht zwischen der Transformationsmatrix $\mathbf{A}(R)$ und $\boldsymbol{\tau}(R)$ eine Orthogonalitätsbedingung [25] [14, S. 14],

$$\nabla_R\mathbf{A}(R) + \boldsymbol{\tau}(R)\mathbf{A}(R) = 0. \quad (2.79)$$

Ob es sich bei $\boldsymbol{\tau}(R)$ um eine analytische Funktion handelt, kann mit der 'extended curl condition' überprüft werden. Ist diese in dem Raumbereich R erfüllt, so handelt es sich in dieser Region um eine analytische Funktion. Für ein zweidimensionales System, mit

($q = x, y$)

$$\tau_{qmn} = \langle \varphi_m(r, R) | \frac{\partial}{\partial R_q} \varphi_n(r, R) \rangle_r \quad (2.80)$$

und

$$\boldsymbol{\tau}_q(R) = \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \tau_{qm-1n-1}(R) & \tau_{qm-1n}(R) & \tau_{qm-1n+1}(R) & \dots \\ \dots & \tau_{qmn-1}(R) & \tau_{qmn}(R) & \tau_{qmn+1}(R) & \dots \\ \dots & \tau_{qm+1n-1}(R) & \tau_{qm+1n}(R) & \tau_{qm+1n+1}(R) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

lautet die 'extended curl condition' [12]

$$\frac{\partial}{\partial R_y} \boldsymbol{\tau}_x(R) - \frac{\partial}{\partial R_x} \boldsymbol{\tau}_y(R) - (\boldsymbol{\tau}_x(R) \boldsymbol{\tau}_y(R) - \boldsymbol{\tau}_y(R) \boldsymbol{\tau}_x(R)) = 0. \quad (2.82)$$

Setzt man die Orthogonalitätsbedingung von Gleichung 2.79 in Gleichung 2.78 ein, so vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$(\nabla_R + \boldsymbol{\tau}(R))^2 \mathbf{A}(R) \boldsymbol{\psi}^d(R) = \mathbf{A} \nabla_R^2 \boldsymbol{\psi}^d(R). \quad (2.83)$$

Gleichung 2.76 und der neu gefundene Ausdruck aus Gleichung 2.83 können dann wiederum in die adiabatische Schrödingergleichung (Gl. 2.60) eingesetzt werden und man erhält

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{A} \nabla_R^2 \boldsymbol{\psi}^d(R) + \mathbf{V}(R) \mathbf{A}(R) \boldsymbol{\psi}^d(R) = \mathbf{E} \mathbf{A}(R) \boldsymbol{\psi}^d(R). \quad (2.84)$$

Multipliziert man diese Gleichung von links mit $\mathbf{A}^T(R)$ und nutzt die Orthogonalität der Matrizen aus ($\mathbf{A}^T(R) \mathbf{A}(R) = \mathbb{1}$), erhält man die Schrödingergleichung für das diabatische Bild [14, S. 33-37],

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 \boldsymbol{\psi}^d(R) + \underbrace{\mathbf{A}^T(R) \mathbf{V}(R) \mathbf{A}(R)}_{U(R) + \mathbf{E}(R_0)} \boldsymbol{\psi}^d(R) = \mathbf{E} \boldsymbol{\psi}^d(R). \quad (2.85)$$

Analog zu Gleichung 2.85 kann mit der Transformationsmatrix aus dem diabatischen Potential das adiabatische erhalten werden,

$$\mathbf{A}(R) [U(R) + \mathbf{E}(R_0)] \mathbf{A}^T(R) = \mathbf{V}(R). \quad (2.86)$$

Da die adiabatische Matrix ($\mathbf{V}(R)$) per Definition diagonal ist, wird aus Gleichung 2.86 deutlich, dass durch das Diagonalisieren der diabatischen Matrix ($U(R) + \mathbf{E}(R_0)$) die adiabatische erhalten wird. Dies bedeutet, dass die Eigenwerte der diabatischen Matrix den Elementen der adiabatischen Matrix entsprechen. [107, S. 139-142]

Die allgemeine Lösung der Transformationsmatrix $\mathbf{A}(R)$ aus der Matrix Differentialglei-

chung (Gl. 2.79) ist ein Wegintegral [9],

$$\mathbf{A}(R) = e^{\underbrace{-\int_{R_0}^R \boldsymbol{\tau}(R') dR'}_{\gamma(R)}} \mathbf{A}(R_0). \quad (2.87)$$

Dabei wird ausgehend von einer Referenzgeometrie R_0 , die Transformationsmatrix $\mathbf{A}(R)$ über das Wegintegral $\gamma(R)$ aufgebaut. $\gamma(R)$ stellt einen Transformationswinkel für die über $\boldsymbol{\tau}$ gekoppelten Zustände dar.

2.9.2.1 Beispiel für eine Transformationsmatrix an einem Zwei-Niveausystem

Betrachtet man ein zwei Niveausystem mit den Kopplungselementen $\tau_{12} = -\tau_{21}$ so ist die Kopplungsmatrix $\boldsymbol{\tau}(R)$ gegeben durch [11, 13, 15]

$$\boldsymbol{\tau}(R) = \begin{pmatrix} 0 & \tau_{12}(R) \\ \tau_{21}(R) & 0 \end{pmatrix} = \tau_{12}(R) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.88)$$

Gemäß Gleichung 2.87 erhält man somit

$$\mathbf{A}(R) = e^{\underbrace{-\int_{R_0}^R \tau_{12}(R) dR}_{\gamma(R)}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{A}(R_0). \quad (2.89)$$

Die Exponentialfunktion aus Gleichung 2.89 kann in eine Taylorreihe entwickelt werden,

$$\begin{aligned} e^{\gamma(R) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}} &= 1 + \gamma(R) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\gamma^2(R)}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{\gamma^3(R)}{6} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} + \dots \\ &= \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \gamma^{2n}(R)}{(2n)!}}_{\cos(\gamma(R))} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \gamma^{2n+1}(R)}{(2n+1)!}}_{\sin(\gamma(R))} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.90)$$

sodass sich die Transformationsmatrix als

$$\mathbf{A}(R) = \begin{pmatrix} \cos(\gamma(R)) & \sin(\gamma(R)) \\ -\sin(\gamma(R)) & \cos(\gamma(R)) \end{pmatrix} \mathbf{A}(R_0). \quad (2.91)$$

ergibt [14, S. 58-61].

2.10 Zusammenhang zwischen Quanten- und klassischer Mechanik durch die Bohmsche Mechanik

In diesem Kapitel wird ein alternativer Formalismus zur Quantenmechanik, die Bohmsche Mechanik, vorgestellt. [23,24] Die Bohmsche Mechanik weist viele Parallelen zur klassischen Mechanik auf, wodurch die Zusammenhänge zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik veranschaulicht werden können.

Dazu wird die hydrodynamische Formulierung der TDSE und die quantenmechanische Hamilton-Jacobi Gleichung (HJG) hergeleitet. Die quantenmechanische HJG besitzt große Ähnlichkeit zur klassischen HJG und soll den Zusammenhang zwischen der Quanten- und klassischen Mechanik verdeutlichen.

Für die hydrodynamische Formulierung wird eine Wellenfunktion $\Psi(r, t)$ mit der reellen Amplitude $A(r, t)$ und der reellen Phase $S(r, t)$ angesetzt [55, S. 108-122] [107, S. 38-44],

$$\Psi(r, t) = A(r, t)e^{\frac{i}{\hbar}S(r, t)}. \quad (2.92)$$

Setzt man diesen Ansatz in die TDSE (Gl. 2.12, Kapitel 2.2.3) mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung 2.13 ein und kürzt über die Exponentialfunktion, so erhält man [34]

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial A(r, t)}{\partial t} - A(r, t) \frac{\partial S(r, t)}{\partial t} &= V(r) A(r, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 A(r, t)}{\partial r^2} \\ - \frac{i\hbar}{m} \frac{\partial A(r, t)}{\partial r} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} - \frac{i\hbar}{2m} A(r, t) \frac{\partial^2 S(r, t)}{\partial r^2} &+ \frac{1}{2m} A(r, t) \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r}. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Da diese Gleichung rein reelle und rein imaginäre Anteile enthält, lässt sich diese in zwei Gleichungen separieren. Für den reellen Anteil ergibt sich nach dem Umformen Gleichung

$$\frac{\partial S(r, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} + V(r) = \frac{\hbar^2}{2mA(r, t)} \frac{\partial^2 A(r, t)}{\partial r^2} \quad (2.94)$$

und für den imaginären Teil [34]

$$\frac{\partial A(r, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial A(r, t)}{\partial r} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} + \frac{A(r, t)}{2m} \frac{\partial^2 S(r, t)}{\partial r^2} = 0. \quad (2.95)$$

Diese beiden Gleichungen werden als hydrodynamische Formulierung der TDSE bezeichnet, wobei Gleichung 2.94 der quantenmechanischen HJG entspricht. Gleichung 2.95 kann durch Multiplikation von $2A(r, t)$ weiter zu einem bekannten Ausdruck umgeformt werden,

$$\frac{\partial A^2(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(A^2(r, t) \frac{1}{m} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} \right) = 0. \quad (2.96)$$

Der Ausdruck $A^2(r, t)$ entspricht einer Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r, t) = |\Psi(r, t)|^2$ und $\frac{\partial S(r, t)}{\partial r}$ kann als Impuls interpretiert werden. Somit ergibt sich aus dem Term in der Klammer eine Multiplikation aus einer Wahrscheinlichkeitsdichte und einer Geschwindigkeit, was wiederum einer Flussdichte $j(r, t) = \rho(r, t)v(r, t)$ entspricht und woraus sich aus Gleichung 2.96 die Kontinuitätsgleichung ergibt,

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(r, t)}{\partial r} = 0. \quad (2.97)$$

Diese wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.5 diskutiert und beschreibt in der Quantenmechanik die Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte. [107, S. 38-44] Die quantenmechanische HJG (Gl. 2.94) kann wie folgt umgeschrieben werden [55, S. 131-135] [107, S. 38-44]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(r, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} + V(r) + Q(\rho, r, t) &= 0 \\ Q(\rho, r, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \rho^{\frac{-1}{2}}(r, t) \frac{\partial^2 \rho^{\frac{1}{2}}(r, t)}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (2.98)$$

Diese Gleichung entspricht, bis auf den Term $Q(\rho, r, t)$, der klassischen HJG,

$$\frac{\partial S(r, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} \frac{\partial S(r, t)}{\partial r} + V(r) = 0 \quad (2.99)$$

und somit der klassischen Mechanik. Der Ausdruck $Q(\rho, r, t)$ kann als zeitabhängiges Quantenpotential betrachtet werden, welches den Zusammenhang zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik herstellt. $S(r, t)$ ist die Wirkung und $\frac{\partial S(r, t)}{m \partial r} = \frac{j(r, t)}{\rho(r, t)} = v(r, t)$ die Geschwindigkeit, somit erhält man den Ausdruck für die Hamiltonfunktion H ,

$$-\frac{\partial S(r, t)}{\partial t} = \underbrace{\frac{1}{2} m v^2(r, t)}_T + V(r) = H = E, \quad (2.100)$$

mit der kinetischen Energie T und der Gesamtenergie E . [34] Wendet man auf Gleichung 2.100 abermals $\frac{\partial}{\partial r}$ an und nutzt $\frac{\partial S(r, t)}{m \partial r} = v(r, t)$ aus, ergibt sich

$$-\frac{\partial V(r)}{\partial r} = m \left(v(r, t) \frac{\partial v(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial v(r, t)}{\partial t} \right). \quad (2.101)$$

Berücksichtigt man, dass die rechte Seite die Lagrangesche Zeitableitung

$$\frac{d v(r, t)}{dt} = v(r, t) \frac{\partial v(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial v(r, t)}{\partial t} \quad (2.102)$$

erfüllt, erhält man die zur HJG gleichbedeutende Newtonsche Bewegungsgleichung,

$$F_{cl} = m \frac{d v(r, t)}{dt} = m a, \quad (2.103)$$

mit der klassischen Kraft $F_{cl} = -\frac{\partial V}{\partial r}$ und der Beschleunigung a . [107, S. 38-44] Analog lässt sich aus der quantenmechanischen HJG ein newtonscher Ausdruck herleiten, welcher sich von Gleichung 2.103 durch eine zusätzliche quantenmechanische Kraft $F_q = -\frac{\partial Q(\rho, r, t)}{\partial r}$ unterscheidet,

$$F_{cl} + F_q = m a. \quad (2.104)$$

Oft wird fälschlicherweise für das klassische Limit die Grenzwertbildung $\hbar = 0$ durchgeführt [34]. Dadurch verschwindet die rechte Seite von Gleichung 2.94 und man erhält die klassischen Bewegungsgleichungen. Diese Annahme ist allerdings falsch, da sowohl $A(r, t)$ als auch $S(r, t)$ von \hbar abhängen. [107, S. 38-44]

3 Numerische Methoden

Der Großteil quantenmechanischer Probleme ist analytisch nicht oder nur mit sehr hohem Rechenaufwand lösbar, weshalb häufig auf numerische Berechnungen zurückgegriffen wird.

3.1 Grid basierte Rechnungen

Eine Untergruppe numerischer Rechenmethoden bilden Grid basierte Berechnungen. In diesen Methoden bildet man den Hilbertraum auf eine endliche, diskrete Basis, dem Grid (Gitter) ab. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die in dieser Arbeit verwendeten Grids vorgestellt, welche sich auf die Arbeit von Kosloff [112, S. 185-230] beziehen.

3.1.1 Ortsgrid

Eine Methode die Wellenfunktion numerisch wiederzugeben, besteht darin, die im Ortsraum kontinuierliche Wellenfunktion $\Psi(r)$, mit $r \in \mathbb{R}$ als Ortskoordinate, in ein diskretes Ortsgrid r_n zu überführen,

$$\Psi(r) \rightarrow \Psi(r_n). \quad (3.1)$$

Das Grid wird dabei von r_{start} bis r_{end} mit N_g ($N_g \in \mathbb{N}$) Gridpunkten/Stützstellen aufgespannt, sodass sich ein äquidistantes Ortsgrid mit der Schrittweite dr ergibt,

$$dr = \frac{r_{end} - r_{start}}{N_g - 1}. \quad (3.2)$$

Die Ortskoordinate r_n an der Stützstelle n ($n \in \{1, 2, \dots, N_g\}$) lässt sich dann gemäß

$$r_n = (n - 1)dr + r_{start} \quad (3.3)$$

berechnen. Die Wahl des Ortsgrids bestimmt maßgeblich die Genauigkeit, aber auch die Rechenzeit der numerischen Berechnung. Dementsprechend ist darauf zu achten, dass die kontinuierliche Wellenfunktion gut durch das Grid repräsentiert werden kann und die Rechenzeit möglichst gering ist. Eine Verbesserung der Auflösung der Wellenfunktion lässt sich durch eine Erhöhung der Stützstellen N_g erreichen. [94, S. 24]

3.1.2 K-Grid

Das k-Grid (Wellenvektor-Grid) wird verwendet, um impulsabhängige Operatoren einfach auf die Wellenfunktion anwenden zu können. Die Wellenfunktion wird dazu durch eine Fouriertransformation (siehe Kapitel 2.2.4) in den Impulsraum beziehungsweise k-Raum überführt.

Analog zum Ortsraum wird auch im k-Raum ein diskretes Grid aufgespannt, welches von k_{start} bis k_{end} mit N_g ($N_g \in \mathbb{N}$) Stützstellen reicht. Der Wechsel vom Ortsraum in den Impulsraum kann dann durch eine diskrete Fouriertransformation erfolgen. [45]

Der erste Eintrag auf dem k-Grid entspricht der Projektion auf eine konstante Funktion, sodass $k_{start} = 0$ ist und der Startwert, im Gegensatz zum Ortsgrid, nicht beliebig gewählt werden kann. Die Schrittweite im k-Raum dk ergibt sich dann wie folgt:

$$dk = \frac{k_{end}}{N_g - 1}. \quad (3.4)$$

Die Überführung in den k-Raum kann als Frequenzanalyse aufgefasst werden. Nach dem Shannon-Nyquist Abtasttheorem [97] ist diese Analyse nur dann eindeutig, wenn der Abstand zwischen den Gridpunkten im Raum dicht genug ist. Entsprechend können ebene Wellen, die im Ortsraum diskretisiert sind $\Psi(r_n)$ ($r_n =$ Ortsgridpunkt an der Position n) und sich um $z k_{max} = z \frac{2\pi}{dr}$ ($z \in \mathbb{Z}$) unterscheiden, numerisch nicht unterschieden werden, da gemäß

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (3.5)$$

dr somit ein Vielfaches der Wellenlänge λ wäre,

$$dr = \frac{z2\pi}{k} = z\lambda. \quad (3.6)$$

Dies soll durch Abbildung 3.1 verdeutlicht werden. Die Wellenvektoren der gezeigten Funktionen unterscheiden sich um k_{max} , wodurch beide Funktionen an den Gridpunkten denselben Wert annehmen und numerisch nicht zu unterscheiden sind. Entsprechend ist das Ende des Grids durch

$$k_{end} = \underbrace{\frac{2\pi}{dr}}_{k_{max}} - dk \quad (3.7)$$

gegeben und für die auftretenden Impulse gilt

$$k < k_{max}. \quad (3.8)$$

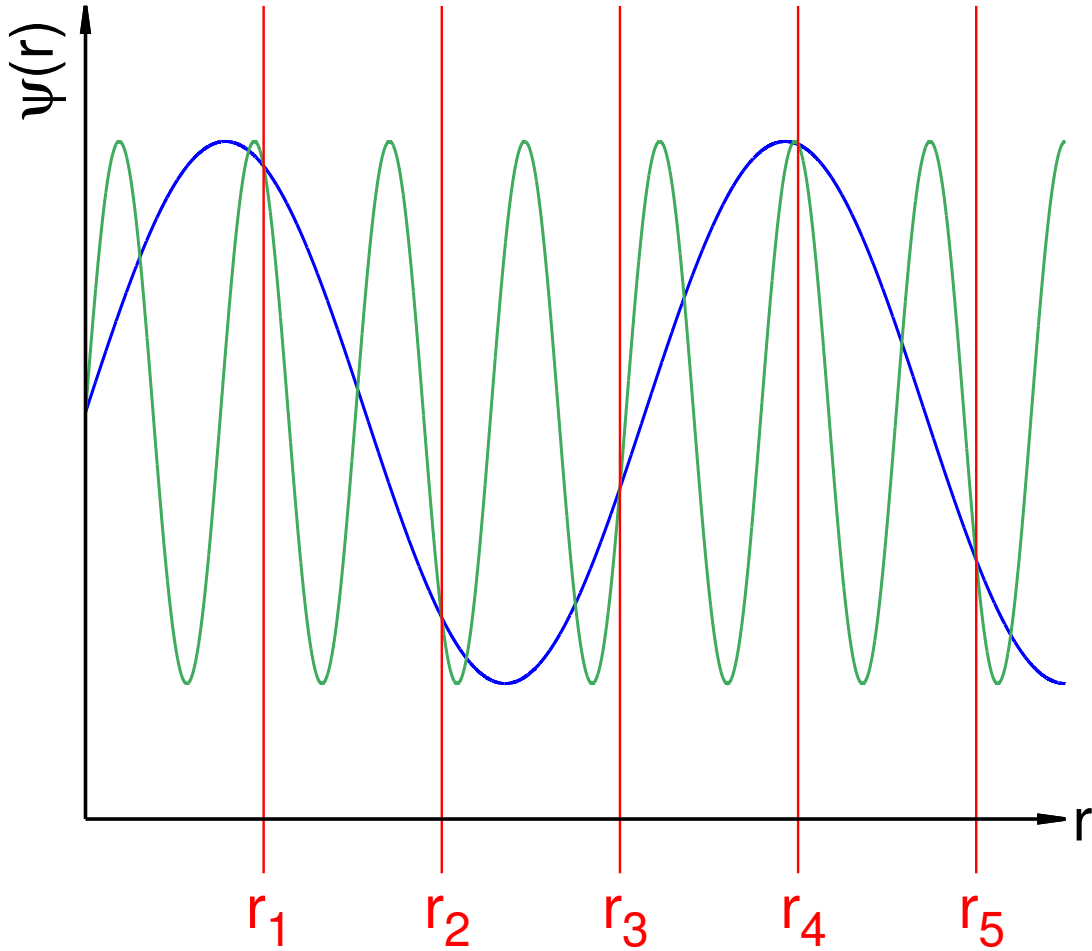


Abbildung 3.1: Gezeigt sind zwei ebene Wellen im Ortsraum. In blau ist $\Psi(r) = \sin(k'r) + a$ zu sehen und in grün $\Psi(r) = \sin((k' + k_{max})r) + a$, mit $k' > 0$ und $a \in \mathbb{R}$. Die roten Linien markieren die Gridpunkte des Ortsraums.

Setzt man Gleichung 3.7 in Gleichung 3.4 ein, so erhält man das Inkrement des Impulsraums

$$dk = \frac{2\pi}{dr N_g}. \quad (3.9)$$

Die Grenze der auftretenden Impulse muss allerdings noch weiter verschärft werden, da entgegengesetzt laufende Wellen mit $-k$ ($k > 0$ und $k < k_{max}$) ebenfalls unterschieden werden müssen. Abbildung 3.2 zeigt einen solchen Fall. Die blau dargestellte Funktion breitet sich entgegengesetzt zur grünen aus, auch in diesem Fall sind die Funktionen an den Gridpunkten nicht zu unterscheiden. Damit die Eindeutigkeit der Funktionen gewährleistet ist gilt für den Betrag der auftretenden Impulse

$$|k| < \frac{k_{max}}{2}. \quad (3.10)$$

Sind alle diese Bedingungen erfüllt, ist die Darstellung der Wellenfunktion im Ortsraum und damit auch die Projektion in den Impulsraum eindeutig. Durch $k_{start} = 0$ tauchen

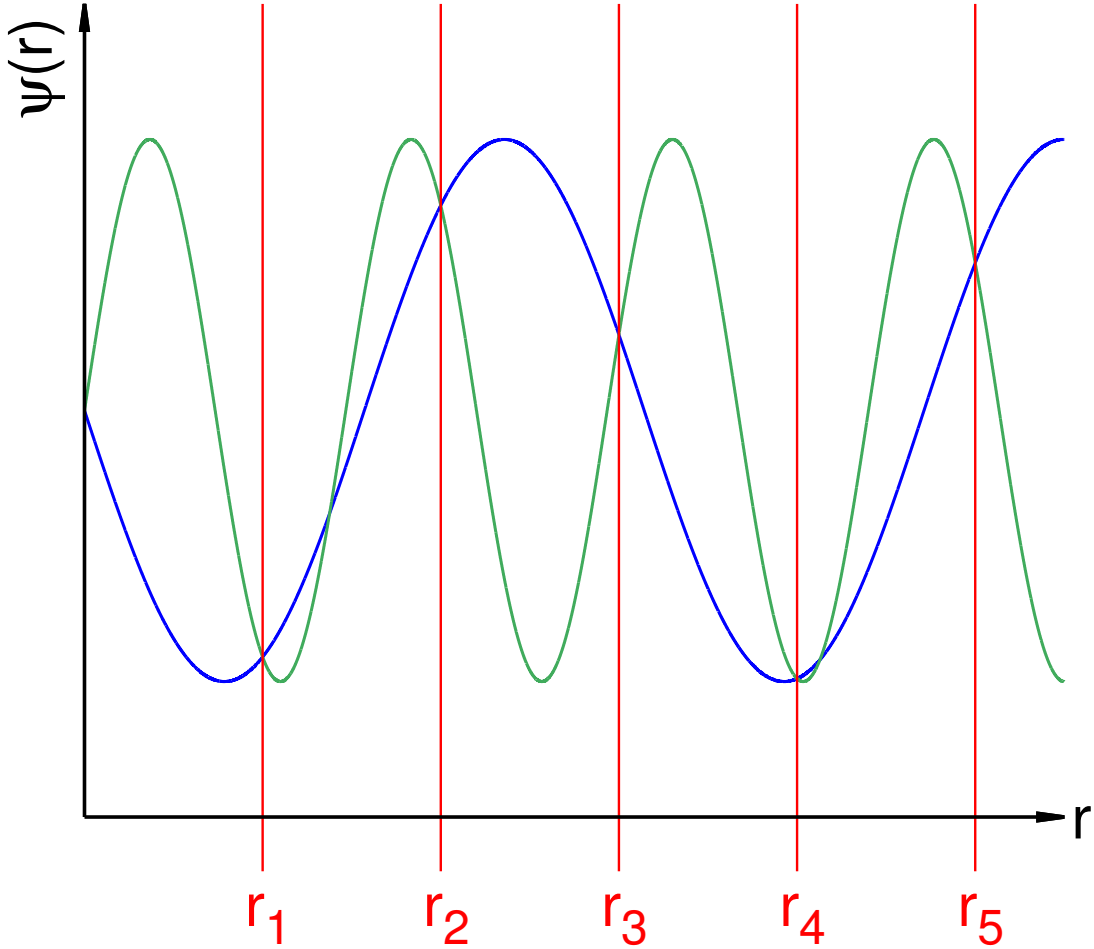


Abbildung 3.2: Gezeigt sind zwei ebene Wellen im Ortsraum. In blau ist $\Psi(r) = \sin(-k'r) + a$ zu sehen und in grün $\Psi(r) = \sin((k_{max} - k')r) + a$, mit $k' > 0$ und $a \in \mathbb{R}$. Die roten Linien markieren die Gridpunkte des Ortsraums.

die negativen Impulswerte am rechten Rand des k-Grids auf und man erhält für die Impulskoordinate am Gridpunkt n [94, S. 24-28]:

$$k_n = \begin{cases} (n-1) \frac{2\pi}{N_g dr} & n = 1, \dots, \frac{N_g}{2} + 1 \\ -(N_g + 1 - n) \frac{2\pi}{N_g dr} & n = \frac{N_g}{2} + 2, \dots, N_g \end{cases} \quad (3.11)$$

Gemäß dieser Gleichung wird der Impulsraum durch die Schrittweite im Ortsraum dr und die Anzahl an Stützstellen N_g festgelegt. Das Ortsgrid sollte dabei so gewählt werden, dass die maximale kinetische Energie E_{KinMax} durch das k-Grid repräsentiert werden kann,

$$E_{KinMax} \leq \frac{\hbar^2}{2m} k_{end}^2. \quad (3.12)$$

3.1.3 Zeitgrid und Kurzzeitpropagator

Analog zum Ortsgrid wird auch die Zeit in ein diskretes Grid überführt. Dafür wird die Zeitspanne von t_0 bis t_{end} in N_t ($N_t \in \mathbb{N}$) Zeitschritte unterteilt, die jeweils dt ($dt \in \mathbb{R}$) überspannen [61],

$$dt = \frac{t_{end} - t_0}{N_t}. \quad (3.13)$$

Durch die Diskretisierung der Zeit muss auch der Propagator $\hat{U}(t_{end}, t_0)$ (siehe Kapitel 2.3) in N_t Kurzzeitpropagatoren aufgespalten werden,

$$\hat{U}(t, t_0) = \prod_{i=0}^{N_t} \hat{U}(t_i + dt, t_i). \quad (3.14)$$

Diese Kurzzeitpropagatoren beschreiben die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion $\Psi(r, t_i)$ vom Zeitpunkt t_i bis $t_i + dt$,

$$\hat{U}(t, t_0)\Psi(r, t) = \prod_{i=0}^{N_t} \hat{U}(t_i + dt, t_i)\Psi(r, t_0) = \prod_{i=0}^{N_t} e^{\frac{-i}{\hbar}\hat{H}dt}\Psi(r, t_0). \quad (3.15)$$

Das Inkrement dt muss klein genug gewählt werden, um eine Oszillation mit der maximal auftretenden Energie E_{max} aufzulösen. Dafür sind mindestens zwei Stützstellen pro Periode nötig, sodass sich folgende Bedingung ergibt [94, S. 28-29]:

$$dt < \frac{\pi\hbar}{E_{max}}. \quad (3.16)$$

3.2 Quantenmechanische Methoden

In diesem Kapitel werden Näherungsverfahren vorgestellt, um quantenmechanische Problemstellungen auf den in Kapitel 3.1 eingeführten Grids zu lösen.

3.2.1 Split-Operator Methode

Die Split-Operator Methode ist eine Möglichkeit, die TDSE (siehe Kapitel 2.2.3) näherungsweise zu lösen. Dabei wird der Propagator $\hat{U}(t)$ in die einzelnen Terme des zeitunabhängigen Hamiltonoperators ($\hat{H} = \hat{V}(r) + \hat{T}(p)$) aufgespalten [43, 44],

$$\hat{U}(t) = e^{\frac{-i}{\hbar}\hat{H}t} = e^{\frac{-i}{\hbar}[\hat{V}(r)+\hat{T}(p)]t} \approx e^{\frac{-i}{\hbar}\hat{V}(r)t} e^{\frac{-i}{\hbar}\hat{T}(p)t}. \quad (3.17)$$

Diese Aufspaltung ist im allgemeinen mathematisch nicht exakt, da die einzelnen Terme des Hamiltonoperators nicht kommutieren ($[\hat{V}(r), \hat{T}(p)] \neq 0$). Entwickelt man die exakte

Form

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}(p)+\hat{V}(r))t} = 1 - \frac{i(\hat{T}(p) + \hat{V}(r))t}{\hbar} - \frac{(\hat{T}^2(p) + \hat{V}^2(r))t^2}{2\hbar^2} - \frac{(\hat{T}(p)\hat{V}(r) + \hat{V}(r)\hat{T}(p))t^2}{2\hbar^2} + O(dt^3) + \dots \quad (3.18)$$

und die aufgespaltene Form

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}(p)t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}(r)t} \\ &= \left(1 - \frac{i\hat{T}(p)t}{\hbar} - \frac{\hat{T}^2(p)t^2}{2\hbar^2} + O(t^3) + \dots \right) \left(1 - \frac{i\hat{V}(r)t}{\hbar} - \frac{\hat{V}^2(r)t^2}{2\hbar^2} + O(t^3) + \dots \right) \quad (3.19) \\ &= 1 - \frac{i(\hat{T}(p) + \hat{V}(r))t}{\hbar} - \frac{(\hat{T}^2(p) + \hat{V}^2(r))t^2}{2\hbar^2} - \frac{2\hat{T}(p)\hat{V}(r)t^2}{2\hbar^2} + O(t^3) + \dots \end{aligned}$$

in einer Taylor-Reihe, kann man die Größenordnung des Fehlers durch die Aufspaltung erkennen. Der erste Fehler tritt ab der zweiten Ordnung in t auf:

$$\hat{T}(p)\hat{V}(r) + \hat{V}(r)\hat{T}(p) \neq 2\hat{T}(p)\hat{V}(r). \quad (3.20)$$

Die Größenordnung des Fehlers lässt sich durch die symmetrische Aufspaltung eines Operators

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{i}{2\hbar}\hat{V}(r)t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}(p)t} e^{-\frac{i}{2\hbar}\hat{V}(r)t} = \left(1 - \frac{i\hat{V}(r)t}{2\hbar} - \frac{\hat{V}^2(r)t^2}{8\hbar^2} + O(t^3) + \dots \right) \\ & \cdot \left(1 - \frac{i\hat{T}(p)t}{\hbar} - \frac{\hat{T}^2(p)t^2}{2\hbar^2} + O(t^3) + \dots \right) \left(1 - \frac{i\hat{V}(r)t}{2\hbar} - \frac{\hat{V}^2(r)t^2}{8\hbar^2} + O(t^3) + \dots \right) \quad (3.21) \\ &= 1 - \frac{i(\hat{T}(p) + \hat{V}(r))t}{\hbar} - \frac{(\hat{T}^2(p) + \hat{V}^2(r))t^2}{2\hbar^2} \\ & - \frac{(\hat{T}(p)\hat{V}(r) + \hat{V}(r)\hat{T}(p))t^2}{2\hbar^2} + O(t^3) + \dots \end{aligned}$$

bis in die dritte Ordnung von t verschieben. Welcher Operator aufgespalten wird spielt dabei keine Rolle. Allerdings wird die Wellenfunktion meist im Ortsraum betrachtet, wodurch die Aufspaltung des potentiellen Terms den Vorteil bietet, nur eine Fourier-Transformation für den kinetischen Teil vornehmen zu müssen. Die Methode versagt jedoch falls einer der Operatoren sowohl vom Orts- als auch vom Impulsoperator abhängt.

3.2.2 Imaginäre Zeitpropagation

Die imaginäre Zeitpropagation ist eine numerische Methode die TISE (siehe Kapitel 2.2.3) zu lösen, um die Eigenfunktionen $\psi_n(r)$ und Eigenwerte E_n des Hamiltonoperators zu erhalten. [62]

Dafür wird ein Startwellenpaket $\Psi(r, t_0)$, welches die gesuchten Eigenfunktionen enthält, in der imaginären Zeit propagiert. Mathematisch bedeutet dies eine Substitution der Zeit:

$t = -i\tau$ ($\tau \in \mathbb{R}$). Somit ergibt sich für die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets:

$$\Psi(r, \tau) = \widehat{U}(\tau, \tau_0)\Psi(r, \tau_0) = e^{-\frac{1}{\hbar}\widehat{H}\tau}\Psi(r, \tau_0). \quad (3.22)$$

Das Wellenpaket kann in die Eigenfunktionsbasis des Hamiltonoperators entwickelt werden, wodurch die Funktionsweise dieser Methode ersichtlich wird,

$$\Psi(r, \tau) = \sum_{n=0} c_n(\tau_0)e^{-\frac{1}{\hbar}E_n\tau}\psi_n(r). \quad (3.23)$$

Aus Gleichung 3.23 geht hervor, dass durch die Propagation mit der imaginären Zeit jede Eigenfunktion $\psi_n(r)$ durch ihre Eigenenergie E_n ($E_n > 0$) gedämpft wird. Die Grundzustandsfunktion $\psi_0(r)$ erfährt somit, im Vergleich zu den höheren Zuständen, die niedrigste Dämpfung. Nach jedem Propagationsschritt $d\tau$ vergrößert sich dadurch der Anteil an der Grundzustandsfunktion in dem Wellenpaket $\Psi(r, \tau)$. Durch die imaginäre Zeit ist der Propagator $\widehat{U}(\tau, \tau_0)$ nicht unitär, wodurch die Normerhaltung verloren geht. Für lange Zeiten $\tau \rightarrow \infty$ würde somit auch der Funktionswert der Grundzustandsfunktion gegen Null abfallen, weshalb nach jedem Propagationsschritt $d\tau$ normiert werden muss. Beachtet man diese Normierungsbedingung, geht das Wellenpaket $\Psi(r, \tau_0)$ für $\tau \rightarrow \infty$ in den Grundzustand $\psi_0(r)$ über,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(r, \tau) \approx \psi_0(r). \quad (3.24)$$

Ist der Grundzustand erreicht, wird das System für jeden weiteren Zeitschritt $d\tau$ mit der Eigenenergie E_0 gedämpft,

$$\psi_0^u(r) = e^{-\frac{1}{\hbar}E_0d\tau}\psi_0(r). \quad (3.25)$$

$\psi_0^u(r)$ kennzeichnet die unnormierte Eigenfunktion. Durch die Überprüfung der Norm von $\psi_0^u(r)$, lässt sich die Eigenenergie E_0 berechnen:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0^u(r) | \psi_0^u(r) \rangle &= \underbrace{\langle \psi_0(r) | \psi_0(r) \rangle}_1 e^{-\frac{2}{\hbar}E_0d\tau}, \\ E_0 &= -\frac{\hbar}{2d\tau} \ln \langle \psi_0^u(r) | \psi_0^u(r) \rangle. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Über die imaginäre Zeitpropagation lassen sich auch iterativ energetisch höhere Zustände bestimmen. Dafür werden aus dem Wellenpaket $\Psi(r, \tau)$ alle bereits berechneten Zustände (m Anzahl der berechneten Zustände) $\psi_i(r)$ herausprojiziert

$$\Psi'(r, \tau) = \Psi(r, \tau) - \sum_{i=0}^m \langle \psi_i(r) | \Psi(r, \tau) \rangle_r \psi_i(r). \quad (3.27)$$

Das so gewonnene neue Wellenpaket $\Psi'(r, \tau)$ kann dann wieder der imaginären Zeitpropagation unterzogen werden, um den nächsten Zustand zu bestimmen.

3.3 Klassische Methoden

Numerische quantenmechanische Berechnungen sind meist sehr rechenintensiv und zeitaufwendig, weshalb für manche Problemstellungen eine Näherung über die klassische Mechanik von Nutzen sein kann. In diesem Kapitel werden deshalb numerische Methoden für die klassische Mechanik vorgestellt.

3.3.1 Verlet Algorithmus

Der Verlet Algorithmus dient zur Lösung der klassischen Bewegungsgleichung (Kapitel 2.10, Gl. 2.103) in einem Vielteilchensystem. [65,109]

In einem Vielteilchensystem sind die Bewegungen aller Teilchen miteinander gekoppelt, wodurch eine analytische Lösung des Problems unmöglich wird. Betrachtet man jedoch einen infinitesimalen Zeitschritt dt so kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die auf ein Teilchen P wirkende Kraft für den Zeitraum $t + dt$ konstant ist. Innerhalb dieses Zeitschrittes ist die Bewegung des Teilchens somit unabhängig von der Bewegung der anderen und es lässt sich die neue Position $r_P(t + dt)$ des Teilchens bestimmen. Dazu entwickelt man $r_P(t + dt)$ und $r_P(t - dt)$ in einer Taylorreihe um die Entwicklungsstellen t ,

$$r_P(t + dt) = r_P(t) + dt\dot{r}_P(t) + \frac{1}{2}dt^2\ddot{r}_P(t) + \frac{1}{6}dt^3\dddot{r}_P(t) + \dots, \quad (3.28)$$

$$r_P(t - dt) = r_P(t) - dt\dot{r}_P(t) + \frac{1}{2}dt^2\ddot{r}_P(t) - \frac{1}{6}dt^3\dddot{r}_P(t) + \dots \quad (3.29)$$

Addiert man diese beiden Gleichungen und berücksichtigt nur die Terme bis zur dritten Ordnung, so erhält man

$$r_P(t + dt) = 2r_P(t) - r_P(t - dt) + dt^2\ddot{r}_P(t), \quad (3.30)$$

zur Berechnung von $r_P(t + dt)$ beziehungsweise

$$\ddot{r}_P(t) = \frac{r_P(t + dt) - 2r_P(t) + r_P(t - dt)}{dt^2}, \quad (3.31)$$

zur Berechnung der Beschleunigung $\ddot{r}_P(t)$. Durch die Addition verschwinden die Terme erster und dritter Ordnung aus der Gleichung, wodurch die Geschwindigkeit $\dot{r}_P(t)$ nicht explizit in den Algorithmus mit eingeht. Diese kann jedoch über die finite Differenzenmethode erhalten werden,

$$\dot{r}_P(t) = \frac{|r_P(t + dt) - r_P(t - dt)|}{2dt}. \quad (3.32)$$

Der größte Nachteil des Algorithmus liegt darin, dass er nicht selbst startend ist. Denn wie Gleichung 3.30 zeigt, benötigt der Algorithmus die Position zum Zeitpunkt $t - dt$, welche im allgemeinen für $t = 0$ nicht bekannt ist.

3.3.2 Velocity Verlet Algorithmus

Der Velocity Verlet Algorithmus beruht auf dem Verlet Algorithmus, ist aber im Gegensatz dazu selbst startend. [65]

Dafür wird $z_P(t) = \frac{r_P(t+dt) - r_P(t)}{dt}$ definiert, wodurch sich die Gleichungen

$$r_P(t) = r_P(t - dt) + z_P(t - dt)dt \quad (3.33)$$

und

$$z_P(t) = z_P(t - dt) + \ddot{r}_P(t)dt \quad (3.34)$$

aufstellen lassen. [105] Diese beiden Gleichungen sind mathematisch äquivalent zu Gleichung 3.30. Führt man nun noch die Geschwindigkeit

$$v_P(t) = \frac{z_P(t) + z_P(t - dt)}{2} \quad (3.35)$$

ein, so lassen sich die Gleichungen

$$r_P(t + dt) = r_P(t) + v_P(t)dt + \frac{\ddot{r}_P(t)dt^2}{2} \quad (3.36)$$

und

$$v_P(t + dt) = v_P(t) + \frac{(\ddot{r}_P(t + dt) + \ddot{r}_P(t)) dt}{2} \quad (3.37)$$

aufstellen. [105] Diese Gleichungen sind wiederum äquivalent zu 3.30 und 3.32 jedoch unterscheiden sie sich numerisch. In dieser Form lassen sich alle Werte von $r_P(t + dt)$ und $v_P(t + dt)$ aus den Werten zum Zeitpunkt t berechnen, wodurch der Algorithmus selbst startend wird.

4 Modellsysteme

Für die Durchführung der Simulationen werden unterschiedliche Modelle verwendet, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden.

4.1 Atomare Einheiten

In dieser Arbeit wird für alle Berechnungen das Hartree atomare Einheiten (*a.u.*) System verwendet. Wodurch die Elementarladung e , die Masse des Elektrons m_e , das reduzierte Planksche Wirkungsquantum \hbar und die Coulomb-Konstante $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ per Definition Eins gesetzt werden. [51]

Alle nachfolgenden Gleichungen sind somit, falls nicht explizit erwähnt, in atomaren Einheiten aufzufassen. Einen guten Überblick über die Umrechnungsfaktoren verschiedener physikalischen Größen bietet [69].

4.2 1D Shin-Metiu-Modell

Bei dem ursprünglichen Shin-Metiu-Modell [98, 99] handelt es sich um ein simples Modellsystem, welches eingeführt wurde, um den Ladungstransfer in einem gebundenen System zu untersuchen. Das Modellsystem wurde in der Zwischenzeit für zahlreiche Untersuchungen eingesetzt und entsprechend verändert [1, 2, 40, 49].

Das verwendete Modell (Abb. 4.1) besteht aus zwei fixierten positiv geladenen Ionen mit den Ladungen Q_{F1} und Q_{F2} , welche sich an den Positionen R_{F1} und R_{F2} befinden. Zwischen diesen fixierten Ionen befindet sich ein bewegliches positiv geladenes Teilchen/Atomkern (Ladung Q_R , Position R und Masse m_R) und ein bewegliches Elektron (Ladung Q_r , Position r und Masse m_e), welche sich in einer Dimension bewegen können.

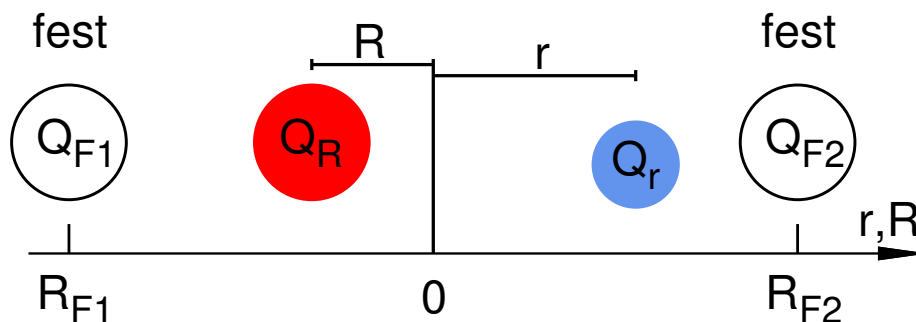


Abbildung 4.1: Gezeigt ist das 1D Shin-Metiu-Modell. Q_{F1} und Q_{F2} bezeichnet feste positive Ionen an den Positionen R_{F1} und R_{F2} . In rot ist das bewegliche positive Teilchen Q_R (Position R) und in blau das bewegliche Elektron Q_r (Position r) zu sehen.

Für das Modellsystem werden standardmäßig die Werte aus Tabelle 4.1 verwendet, falls nicht explizit auf eine andere Parametrisierung hingewiesen wird. Das Modell beschreibt somit im Normalfall die Bewegung eines Protons und eines Elektrons im elektrischen Feld von zwei festen Protonen (H_3^{2+} Ion).

Tabelle 4.1: Standardsystemparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell.

Parameter	Erläuterung
$Q_{F1} = e = 1 a.u.$	Ladung erstes festes Ion
$Q_{F2} = e = 1 a.u.$	Ladung zweites festes Ion
$R_{F1} = -5 \text{ \AA}$	Position erstes festes Ion
$R_{F2} = 5 \text{ \AA}$	Position zweites festes Ion
$Q_R = e = 1 a.u.$	Ladung bewegliches Ion/Atomkern
$Q_r = -e = -1 a.u.$	Ladung Elektron
$m_R = m_p = 1836,15 a.u.$	Masse des beweglichen Ions/Kerns entspricht einem Proton
$m_e = 1 a.u.$	Masse des Elektrons

Der Hamiltonoperator

$$\widehat{H}(r, R) = \widehat{T}(p_R) + \widehat{T}(p_r) + \widehat{V}(r, R) = \frac{\widehat{p}_R^2}{2m_R} + \frac{\widehat{p}_r^2}{2} + \widehat{V}(r, R) \quad (4.1)$$

des Systems setzt sich aus der kinetischen Energie der beweglichen Teilchen ($\widehat{T}(R)$ und $\widehat{T}(r)$) und der Coulomb-Wechselwirkung $\widehat{V}(R, r)$ zusammen. Ein Teil der Coulomb-Wechselwirkung $\widehat{V}(r, R)$ wird dabei, wie im Original Shin-Metiu-Modell [98], durch Errorfunktionen *erf* beschrieben,

$$\begin{aligned} \widehat{V}(r, R) = & \frac{Q_{F1}Q_R}{|R_{F1} - R|} + \frac{Q_{F2}Q_R}{|R_{F2} - R|} + \frac{Q_RQ_r \operatorname{erf}\left(\frac{|R-r|}{P_{r,R}}\right)}{|R - r|} \\ & + \frac{Q_{F1}Q_r \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F1}-r|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F1} - r|} + \frac{Q_{F2}Q_r \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F2}-r|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F2} - r|} + \Delta E, \end{aligned} \quad (4.2)$$

wodurch sogenannte Soft-Coulomb-Potentiale entstehen. Diese besitzen, im Gegensatz zum Coulomb-Potential, eine endliche energetische Höhe und weisen somit keine Singularität auf. Dies macht die numerische Behandlung einfacher. Die Abschirmparameter $P_{r,R}$ und P_{r,R_F} steuern die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung und dienen dazu verschiedenste Systemsituationen zu realisieren. Der letzte Term ΔE dient dazu, das globale Minimum des Potentials auf den Nullpunkt zu setzen.

Numerisch erfolgt die Propagation in dem System über die Split-Operator Methode (Kapitel 3.2.1) und die Lösung der ESE (Gl. 2.54) mithilfe der imaginäre Zeitpropagation (siehe Kapitel 3.2). Die dafür verwendeten Standardparameter sind Tabelle 4.2 zu entnehmen

und beruhen auf vorherigen Untersuchungen [40].

Tabelle 4.2: Numerische Standardparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell.

Parameter	Erläuterung
$[R_{start}; R_{end}] = [-6; 6] \text{ \AA}$	Gridlänge für R
$N_R = 512$	Anzahl Gridpunkte in R
$[r_{start}; r_{end}] = [-12; 12] \text{ \AA}$	Gridlänge für r
$N_r = 512$	Anzahl Gridpunkte in r
$dt = 0.5 \text{ a.u.}$	Zeitschritt für die Split-Operator Methode
$d\tau = 0.5 \text{ a.u.}$	Zeitschritt für die imaginäre Zeitpropagation

4.3 1D Shin-Metiu-Modell mit zwei Elektronen

In dem hier vorgestellten Modell handelt es sich um eine Erweiterung des 1D Shin-Metiu-Modells durch ein zusätzliches Elektron. Dieses Modell beinhaltet somit eine Elektron-Elektron Wechselwirkung und wurde bereits für verschiedenste Untersuchungen verwendet [39, 42, 104].

Es besteht, wie auch das 1D Shin-Metiu-Modell, aus zwei fixierten positiv geladenen Ionen mit den Ladungen Q_{F1} und Q_{F2} , an den Positionen R_{F1} und R_{F2} . Zwischen diesen Ionen befinden sich ein bewegliches positiv geladenes Teilchen/Atomkern (Ladung Q_R , Position R , Masse m_R) und zwei bewegliche Elektronen (Ladungen Q_{r1} und Q_{r2} , Position r_1 und r_2 , Masse jeweils m_e), die sich in einer Dimension bewegen können (Abb. 4.2). Der Standardparametersatz ist Tabelle 4.3 zu entnehmen, durch welchen effektiv ein H_3^+ Ion beschrieben wird.

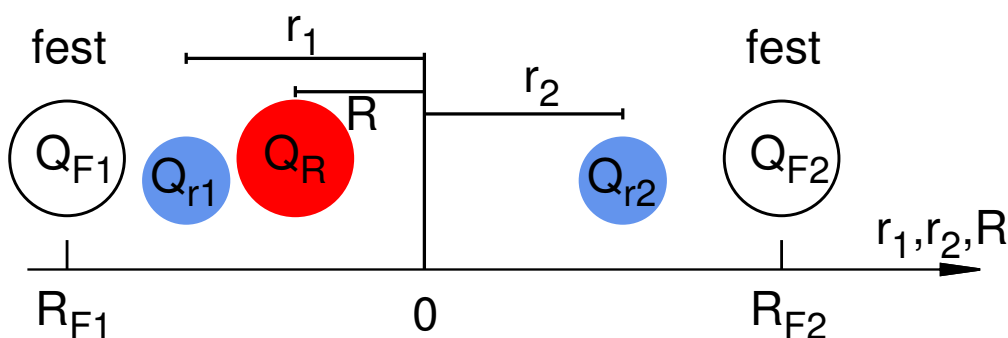


Abbildung 4.2: Gezeigt ist das 1D Shin-Metiu-Modell mit zwei Elektronen. Q_{F1} und Q_{F2} sind feste positive Ionen an den Positionen R_{F1} und R_{F2} . In rot ist das bewegliche positive Teilchen Q_R (Position R) zu sehen. In blau sind die beweglichen Elektronen Q_{r1} und Q_{r2} (Positionen r_1 und r_2) dargestellt.

Tabelle 4.3: Standardsystemparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell mit zwei Elektronen.

Parameter	Erläuterung
$Q_{F1} = e = 1 a.u.$	Ladung erstes festes Ion
$Q_{F2} = e = 1 a.u.$	Ladung zweites festes Ion
$R_{F1} = -5 \text{ \AA}$	Position erstes festes Ion
$R_{F2} = 5 \text{ \AA}$	Position zweites festes Ion
$Q_R = e = 1 a.u.$	Ladung bewegliches Ion/Atomkern
$Q_{r1} = Q_{r2} = -e = -1 a.u.$	Ladung Elektronen
$m_R = m_p = 1836,15 a.u.$	Masse des beweglichen Ions/Kerns entspricht einem Proton
$m_e = 1 a.u.$	Masse der Elektronen

Durch das zusätzliche Elektron erhält der Hamiltonoperator des Systems

$$\begin{aligned} \widehat{H}(r_1, r_2, R) &= \widehat{T}(p_R) + \widehat{T}(p_{r1}) + \widehat{T}(p_{r2}) + \widehat{V}(r, R) \\ &= \frac{\widehat{p}_R^2}{2m_R} + \frac{\widehat{p}_{r1}^2}{2} + \frac{\widehat{p}_{r2}^2}{2} + \widehat{V}(r_1, r_2, R) \end{aligned} \quad (4.3)$$

einen zusätzlichen kinetischen Energieterm und das Potential

$$\begin{aligned} \widehat{V}(r, R) &= \frac{Q_{F1}Q_R}{|R_{F1} - R|} + \frac{Q_{F2}Q_R}{|R_{F2} - R|} + \frac{Q_{r1}Q_{r2} \operatorname{erf}\left(\frac{|r_1 - r_2|}{P_{r,r}}\right)}{|r_1 - r_2|} \\ &+ \frac{Q_RQ_{r1} \operatorname{erf}\left(\frac{|R - r_1|}{P_{r,R}}\right)}{|R - r_1|} + \frac{Q_RQ_{r2} \operatorname{erf}\left(\frac{|R - r_2|}{P_{r,R}}\right)}{|R - r_2|} \\ &+ \frac{Q_{F1}Q_{r1} \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F1} - r_1|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F1} - r_1|} + \frac{Q_{F1}Q_{r2} \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F1} - r_2|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F1} - r_2|} \\ &+ \frac{Q_{F2}Q_{r1} \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F2} - r_1|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F2} - r_1|} + \frac{Q_{F2}Q_{r2} \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F2} - r_2|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F2} - r_2|} \end{aligned} \quad (4.4)$$

zusätzliche Wechselwirkungsterme, welche wie zuvor durch Soft-Coulomb-Potentiale beschrieben werden. Über die Parameter $P_{r,R}$, P_{r,R_F} und $P_{r,r}$ kann die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung eingestellt werden. Für die numerische Realisierung des Systems werden standardmäßig die Werte aus Tabelle 4.4 verwendet, welche auf den Untersuchungen von [39, 42, 104] beruhen.

Tabelle 4.4: Numerische Standardparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell mit 2 Elektronen.

Parameter	Erläuterung
$[R_{start}; R_{end}] = [-6; 6] \text{ \AA}$	Gridlänge für R
$N_R = 256$	Anzahl Gridpunkte in R
$[r_{start}; r_{end}] = [-15; 15] \text{ \AA}$	Gridlänge für r_1 und r_2
$N_r = 256$	Anzahl Gridpunkte in r_1 und r_2
$dt = 1.0 \text{ a.u.}$	Zeitschritt für die Split-Operator Methode
$d\tau = 0.5 \text{ a.u.}$	Zeitschritt für die imaginäre Zeitpropagation

4.4 2D Shin-Metiu-Modell

Eine andere Erweiterung des 1D Shin-Metiu-Modells besteht darin, die Anzahl der Freiheitsgrade zu erhöhen, sodass die Teilchen sich in zwei Dimensionen bewegen können. Durch diese Erweiterung ist es möglich konische Durchschneidungen (conical intersections) (CIs) zu untersuchen. Das Modell wurde das erste mal in [68] eingeführt um die Berry Phase [78] zu untersuchen. Anschließend wurden weitere Untersuchungen mit dem Modellsystem an CIs durchgeführt, [5, 48].

Analog zu den vorherigen Modellsystemen besteht dieses aus zwei fixierten positiv geladenen Ionen (Ladungen Q_{F1} und Q_{F2} , Positionen $\mathbf{R}_{F1} = (R_{F1x}, R_{F1y})$ und $\mathbf{R}_{F2} = (R_{F2x}, R_{F2y})$), einem beweglichen positiv geladenen Teilchen (Ladung Q_R , Position $\mathbf{R} = (R_x, R_y)$, Masse m_R) und einem beweglichen Elektron (Ladung Q_r , Position $\mathbf{r} = (r_x, r_y)$, Masse m_e), die sich jeweils in zwei Dimensionen bewegen können (Abb. 4.3). Die Standardparameter in Tabelle 4.5 sind so gewählt, dass im Ursprung des Koordinatensystems durch die drei Protonen eine D_{3h} Geometrie vorliegt. Dadurch kann am Ursprung eine CI zwischen zwei elektronischen Zuständen entstehen. Der Hamiltonoperator, mit den Impulsoperatoren des

Tabelle 4.5: Standardsystemparameter für das 2D Shin-Metiu-Modell.

Parameter	Erläuterung
$Q_{F1} = e = 1 \text{ a.u.}$	Ladung erstes festes Ion
$Q_{F2} = e = 1 \text{ a.u.}$	Ladung zweites festes Ion
$\mathbf{R}_{F1} = (-0.4\sqrt{3}, 1.2) \text{ a.u.}$	Position erstes festes Ion
$\mathbf{R}_{F2} = (0.4\sqrt{3}, 1.2) \text{ a.u.}$	Position zweites festes Ion
$Q_R = e = 1 \text{ a.u.}$	Ladung bewegliches Ion/Atomkern
$Q_r = -e = -1 \text{ a.u.}$	Ladung Elektronen
$m_R = m_p = 1836, 15 \text{ a.u.}$	Masse des bewegliches Ions/Kerns entspricht einem Proton
$m_e = 1 \text{ a.u.}$	Masse Elektronen

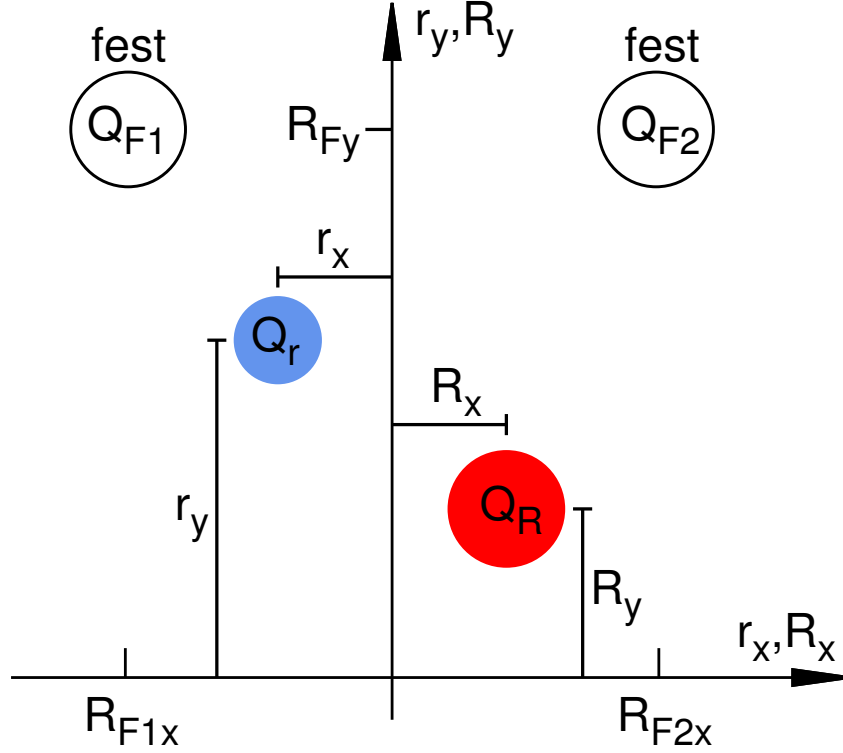


Abbildung 4.3: Gezeigt ist das 2D Shin-Metiu-Modell. Q_{F1} und Q_{F2} sind feste positive Ionen an den Positionen (R_{F1x}, R_{F1y}) und (R_{F2x}, R_{F2y}) . In rot ist das bewegliche positive Teilchen/Atomkern Q_R (Position (R_x, R_y)) und in blau das bewegliche Elektron Q_r (Position (r_x, r_y)) dargestellt.

beweglichen Kerns $\mathbf{p}_R = (p_{R_x}, p_{R_y})$ und des Elektrons $\mathbf{p}_r = (p_{r_x}, p_{r_y})$, lautet wie folgt:

$$\widehat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{\widehat{\mathbf{P}}_R^2}{2m_R} + \frac{\widehat{\mathbf{P}}_r^2}{2} + \widehat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (4.5)$$

In diesem Modellsystem wird das Coulomb-Potential

$$\begin{aligned} \widehat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & \frac{Q_{F1}Q_R}{\sqrt{P_R + |\mathbf{R} - \mathbf{R}_{F1}|^2}} + \frac{Q_{F2}Q_R}{\sqrt{P_R + |\mathbf{R} - \mathbf{R}_{F2}|^2}} \\ & + \frac{Q_{F1}Q_{F2}}{\sqrt{P_R + |\mathbf{R}_{F1} - \mathbf{R}_{F2}|^2}} + \frac{Q_{F1}Q_r}{\sqrt{P_r + |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{F1}|^2}} + \frac{Q_{F2}Q_r}{\sqrt{P_r + |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{F2}|^2}} \\ & + \frac{Q_RQ_r}{\sqrt{P_r + |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2}} + \left(\frac{|\mathbf{R}|}{P_{R0}}\right)^4 \end{aligned} \quad (4.6)$$

durch eine andere Form der Soft-Coulomb-Potentiale [58, 64, 103] als bisher ausgedrückt. Zusätzlich zu den Coulomb Wechselwirkungen erhält das Potential einen weiteren Term, welcher mit $|\mathbf{R}|^4$ eingeht und dafür sorgt, dass das System gebunden bleibt. Durch die Parameter P_R , P_r und P_{R0} können die einzelnen Wechselwirkungsterme variiert werden. Beruhend auf den Untersuchungen von [5, 48] werden, falls nicht explizit vorgegeben, numerisch folgende Parameter verwendet:

Tabelle 4.6: Numerische Standardparameter für das 2D Shin-Metiu-Modell.

Parameter	Erläuterung
$[R_{start}; R_{end}] = [-1.5; 1.5] a.u.$	Gridlänge für R_x und R_y
$N_R = 50$	Anzahl Gridpunkte in R_x und R_y
$[r_{start}; r_{end}] = [-8; 8] a.u.$	Gridlänge für r_x und r_y
$N_r = 80$	Anzahl Gridpunkte in r_x und r_y
$dt = 0.1 a.u.$	Zeitschritt für die Split-Operator Methode
$d\tau = 0.05 a.u.$	Zeitschritt für die imaginäre Zeitpropagation

4.5 Quantenmechanische Propagation

Für alle eingeführten Modellsysteme ist die quantenmechanische Propagation ähnlich. Lediglich die Anzahl der Teilchen und Freiheitsgrade ändert sich durch die Wahl des Modellsystems, wodurch im zweidimensionalen Fall \mathbf{r} und \mathbf{R} Vektoren sind. [5, 48, 68]

4.5.1 Gekoppelte Dynamik

Die Propagation des Wellenpakets $\Psi(r, R, t)$ erfolgt dabei über die Split-Operator Methode (Kapitel 3.2.1) auf dem tatsächlichen Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$, welches von den Koordinaten des beweglichen Elektrons und des beweglichen positiv geladenen Teilchens (meist Proton) abhängt. Aufgrund der Dimensionalität kann das Potential nur für das 1D Shin-Metiu Modell dargestellt werden (Abb. 4.4). Durch Lösen der ESE (Kapitel 2.6, Gl. 2.54) über die imaginäre Zeitpropagation (Kapitel 3.2.2) können die adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ (Abb. 4.5) und die zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_n(r, R)$ (Abb. 4.6) erhalten werden. Das normierte Startwellenpaket $\Psi(r, R, t = 0)$ für die Propagation hat grundsätzlich folgende Form (mit der Normierungskonstanten N und der Konstanten β):

$$\Psi(r, R, t = 0) = N e^{-\beta(R-R_{eq})^2} \varphi_n(r, R). \quad (4.7)$$

Durch die Beschreibung des Elektrons über die elektronische Wellenfunktion $\varphi_n(r, R)$ kann im adiabatischen Bild der elektronische Zustand gewählt werden in dem die Dynamik des Wellenpakets starten soll. Der bewegliche Atomkern wird durch eine Gaußfunktion beschrieben, die um R_{eq} zentriert ist.

Die Populationen $P_n(t)$, der einzelnen adiabatischen Zustände können durch eine Projektion des Wellenpakets auf die entsprechenden elektronischen Wellenfunktionen erhalten werden,

$$P_n(t) = \int dR \left| \int dr \varphi_n(r, R) \Psi(r, R, t) \right|^2. \quad (4.8)$$

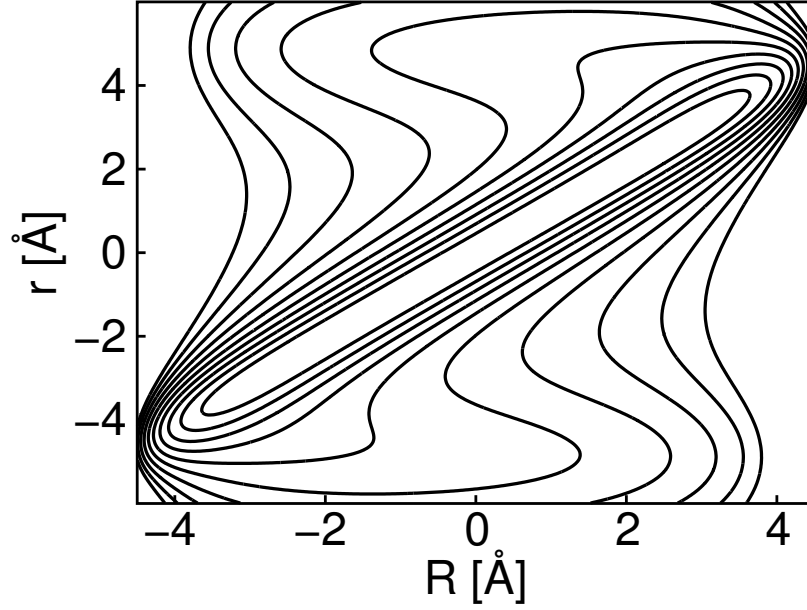


Abbildung 4.4: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ des 1D Shin-Metiu Modells mit den Parametern $P_{r,R} = 0.8 \text{ \AA}$ und $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$. Die Konturen reichen von 2 eV bis 20 eV , in 2 eV Schritten.

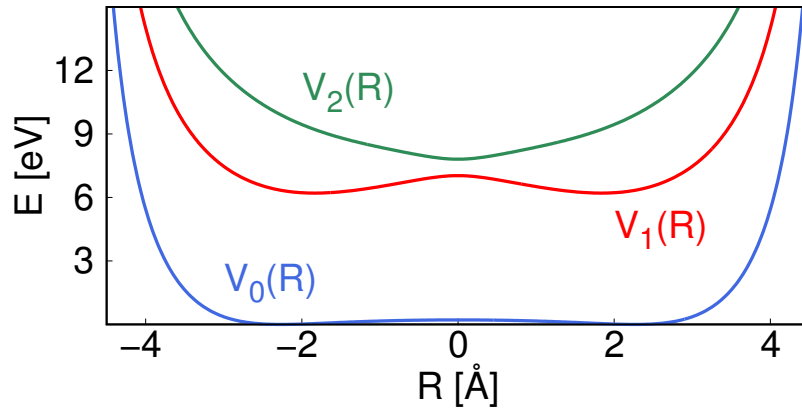


Abbildung 4.5: Die zum Wechselwirkungspotential (Abb. 4.4) zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ mit den elektronischen Quantenzahlen $n = 0, 1, 2$.

Die Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(r, R, t) = |\Psi(r, R, t)|^2 \quad (4.9)$$

kann, wie auch das Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$, aufgrund der Dimensionalität nur für das 1D Shin-Metiu Modell dargestellt werden, weshalb für die meisten Fälle integrierte Wahrscheinlichkeitsdichten (Kerndichte $\rho_N(R, t)$ und Elektronendichte $\rho_e(r, t)$) verwendet

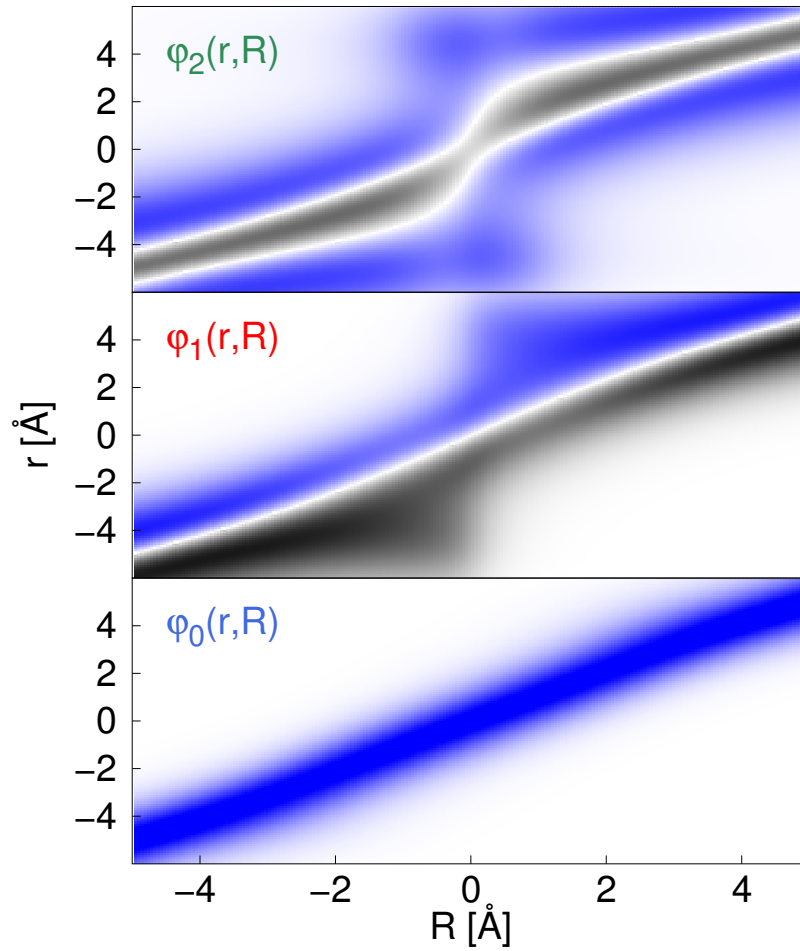


Abbildung 4.6: Elektronische Wellenfunktionen, zu den in Abbildung 4.5 dargestellten Potentialen, für die elektronischen Quantenzahlen $n = 0, 1, 2$. Der Farbcode reicht von $-0.5 a.u.$ (schwarz) bis $0.5 a.u.$ (blau).

werden,

$$\rho_N(R, t) = \int dr |\Psi(r, R, t)|^2, \quad (4.10)$$

$$\rho_e(r, t) = \int dR |\Psi(r, R, t)|^2. \quad (4.11)$$

4.5.2 Propagation innerhalb der BO-Näherung

Innerhalb der BO Näherung erfolgt die Propagation eines Kernwellenpakets $\Psi^{BO}(R, t)$ mit der Split-Operator Methode (Kapitel 3.2.1) und dem BO Kernhamiltonoperator (Kapitel 2.7 Gl. 2.61) in einem festen elektronischen Zustand, sodass ohne äußeren Einfluss die Dynamik auf nur diesem Zustand stattfindet. Das Startwellenpaket

$$\psi^{BO}(R, t = 0) = N e^{-\beta(R-R_{eq})^2} \quad (4.12)$$

entspricht dabei dem Kernwellenpaket aus Kapitel 4.5. Die gesamte BO Wellenfunktion

$$\Psi^{BO}(r, R, t) = \psi^{BO}(R, t) \varphi_n(r, R) \quad (4.13)$$

erhält man durch Multiplikation des Kernteils $\Psi^{BO}(R, t)$ mit der zum Potential $V_n(R)$ zugehörigen elektronischen Wellenfunktion $\varphi_n(r, R)$. Analog zu Kapitel 4.5 lässt sich eine Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho^{BO}(r, R, t) = \left| \Psi^{BO}(r, R, t) \right|^2, \quad (4.14)$$

eine Kerndichte

$$\rho_N^{BO}(R, t) = \left| \psi^{BO}(R, t) \right|^2 \quad (4.15)$$

und eine Elektronendichte

$$\rho_e^{BO}(r, t) = \int dR \left| \Psi^{BO}(r, R, t) \right|^2 \quad (4.16)$$

aufstellen.

5 Vergleich Quanten- und klassische Mechanik in der Umgebung einer konischen Durchschneidung [81]

Quantenmechanische Berechnungen sind meist sehr rechen- und zeitaufwendig, weshalb oft auf klassische oder semiklassische Näherungen [52, 76] zurück gegriffen wird. In diesem Kapitel werden quantenmechanische und klassische Wellenpaketdynamiken in der Umgebung einer CI verglichen, wobei über das 2D Shin-Metiu Modell verschiedene Situationen simuliert werden. Dabei handelt es sich um eine Erweiterung bereits vorausgegangener Untersuchungen an dem 1D Shin-Metiu Modell, [6, 79].

5.1 Klassische Propagation

Um die klassische Wellenpaketdynamik mit der quantenmechanischen vergleichen zu können ist die Nachbildung des quantenmechanischen Startwellenpakets $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t = 0)$ durch klassische Trajektorien ein entscheidender Faktor. Diese werden meist durch das Monte Carlo Sampling [74] erzeugt. Eine andere Methode, um die Vergleichbarkeit zu garantieren, besteht darin, die Trajektorien direkt aus dem Ortsgrid des quantenmechanischen Wellenpaket zu bilden. Dazu werden an jedem Gridpunkt im Orts- (\mathbf{r}_i und \mathbf{R}_j) und Impulsraum (\mathbf{p}_{r_n} und \mathbf{p}_{R_m}) Trajektorien erzeugt,

$$W(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0) = |\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, t = 0)|^2 |\Psi(\mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0)|^2, \quad (5.1)$$

welche über die Wahrscheinlichkeitsdichte des Wellenpakets an dieser Position gewichtet sind. Um die Anzahl der Trajektorien zu reduzieren kann gegebenenfalls nur ein Teil des Wellenpakets berücksichtigt werden, sodass Gridpunkte, an denen die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0)|^2$ unter einen gewissen Prozentsatz des Maximalwerts fällt, nicht berücksichtigt werden. In [79] wurde allerdings gezeigt, dass für eine gute klassische Beschreibung auch Bereiche, in denen $|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0)|^2$ einen niedrigen Funktionswert annimmt, eine wichtige Rolle spielen. Deshalb sollte der Grenzwert für die Berücksichtigung der Trajektorien möglichst niedrig liegen. Die Propagation der Trajektorien erfolgt dann über den Velocity Verlet Algorithmus (Kapitel 3.3.2) mit einem Zeitschritt von $dt = 0.1 \text{ a.u.}$. Analog zur quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichte

$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ lässt sich auch eine klassische Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho^{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{p}_r, \mathbf{p}_R, t) = N \sum_{i,j,n,m} W(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t) \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \delta(\mathbf{p}_r - \mathbf{p}_{r_n}) \delta(\mathbf{p}_R - \mathbf{p}_{R_m}) \quad (5.2)$$

berechnen (Normierungskonstante N). Numerisch werden die Trajektorien durch die δ -Funktionen auf dem Ortsgrid repräsentiert. Durch Integration lassen sich dann aus der Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte die integrierte Kerndichte

$$\rho_N^{cl}(\mathbf{R}, t) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p}_r \int d\mathbf{p}_R \rho^{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{p}_r, \mathbf{p}_R, t) \quad (5.3)$$

und Elektronendichte

$$\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{p}_r \int d\mathbf{p}_R \rho^{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{p}_r, \mathbf{p}_R, t), \quad (5.4)$$

erhalten.

5.2 Klassische und quantenmechanische Dynamiken

Nachfolgend werden unterschiedliche Wellenpaketdynamiken gezeigt, bei denen zwei angeregte elektronische Zustände durch eine CI gekoppelt sind. Für diese Berechnungen wird das 2D Shin-Metiu Modell (Kapitel 4.4) mit den Parametern $P_R = 10 a.u.$, $P_r = 0.5 a.u.$ und $P_{R0} = 1.5 a.u.$ verwendet. Die adiabatischen Potentiale sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Durch verschiedene Auslenkungen \mathbf{R}_{eq} und die Wahl der elektronischen Anfangskonfigu-

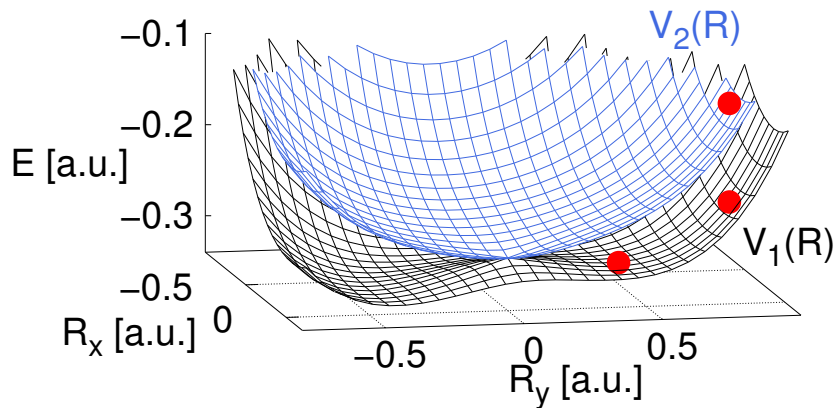


Abbildung 5.1: Adiabatische Potentialflächen für die elektronischen Quantenzahlen $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau), welche über eine CI an der Position $\mathbf{R} = (0.0, 0.0) a.u.$ verbunden sind. Die roten Punkte markieren die Position verschiedener Startkernwellenpakete.

ration $\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ im Startwellenpaket ($\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t = 0)$ Gl. 4.7, mit $\beta = 10 a.u.$) lassen sich verschiedenste Dynamiken realisieren. So findet einmal ein fast vollständiger Populations-transfer zwischen den beiden Zuständen statt (diabatischer Fall), einmal wird ca. 50 % der

Population übertragen (gemischter Fall) und einmal findet fast gar kein Übertrag statt (adiabatischer Fall).

5.2.1 Diabatischer Fall

Für diesen Fall startet das Wellenpaket im elektronischen Zustand mit $n = 2$ und $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (0.0, 0.8) \text{ a.u.}$ (Abb. 5.1 oberer roter Punkt). Für die klassische Beschreibung wurden 52632096 Trajektorien bis zu einem Abfall auf 1% des Maximalwerts von $|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0)|^2$ berücksichtigt.

Das Wellenpaket durchquert die CI beim ersten Mal also von oben und bewegt sich in den unteren elektronischen Zustand. Abbildung 5.2 zeigt den Populationsverlauf der beiden Zustände. Es ist zu erkennen, dass bereits nach etwa 3 fs ein fast vollständiger

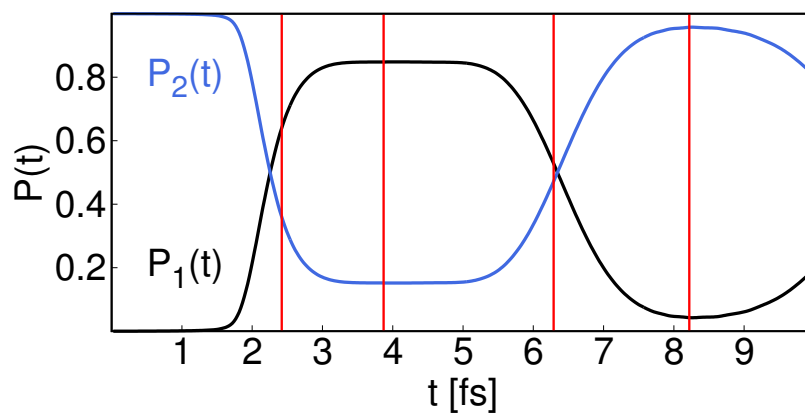


Abbildung 5.2: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände mit $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den diabatischen Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Kern- (Abb. 5.4) und Elektronendichten (Abb. 5.3) dargestellt werden.

Übertrag (ca. 85%) von dem zweiten in den ersten elektronischen Zustand erfolgt ist. Anschließend findet zwischen 5.5 fs und 8 fs ebenfalls ein fast vollständiger Übertrag in die entgegengesetzte Richtung statt. Dieser starke Populationstransfer zeigt, dass das Wellenpaket sehr viel Energie besitzt und sich entsprechend sehr schnell (ballistisch) durch die CI bewegt.

In Abbildung 5.3 ist die Elektronendichte für die quantenmechanische (links) und klassische (rechts) Propagation für verschiedene Zeiten dargestellt. Die quantenmechanische wie auch die klassische Dichte bleiben während der gesamten Propagation beinahe konstant und ändern sich kaum beim Durchqueren der CI. Die beiden Dichten zeigen jedoch einen Unterschied. Sie sind zum Zeitpunkt $t = 0$ identisch und beinhalten einen Knoten entlang der Koordinate r_y . Dieser bleibt in der quantenmechanischen Propagation erhalten, während die Knotenstruktur in der klassischen Beschreibung gleich zu Beginn verschwindet. Im Gegensatz zur Quantenmechanik existiert in der klassischen Elektronendichte kein Raumbereich den die Trajektorien nicht betreten dürfen. Dies führt dazu, dass sich zu Beginn Trajektorien in diesen Bereich bewegen und anschließend darin gefangen sind. Ungeachtet

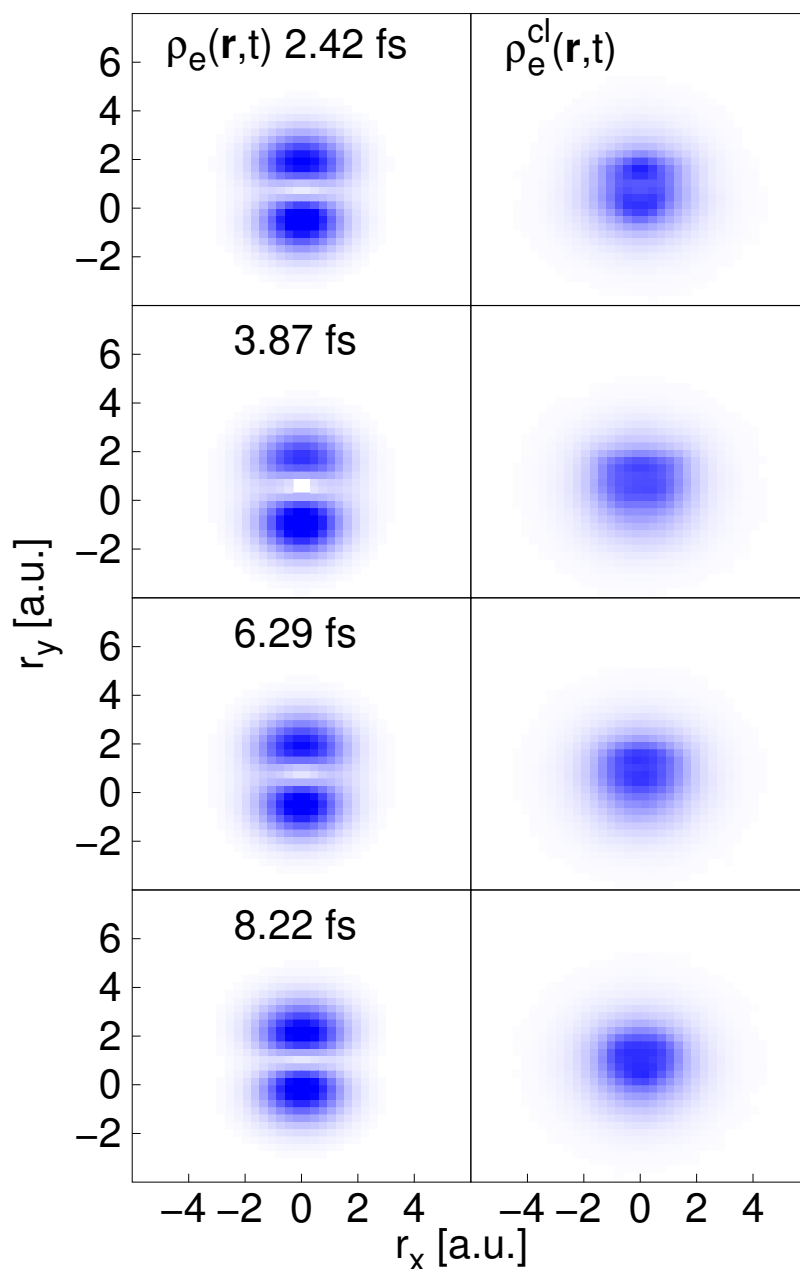


Abbildung 5.3: Elektronendichten für den diabatischen Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ (links) und klassische Dichte $\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis 0.1 a.u. (blau).

dieses Unterschieds lässt sich eine ähnliche Struktur zwischen der quantenmechanischen und klassischen Elektronendichte erkennen.

In Abbildung 5.4 sind die zu Abbildung 5.3 zugehörigen Kerndichten zu erkennen. Wie man an den quantenmechanischen Dichten (links) erkennen kann, ändert sich die Gestalt des Kernwellenpakets kaum, während es die CI durchquert. Das klassische Wellenpaket (rechts) bewegt sich im Mittel etwas langsamer als das quantenmechanische, aber stimmt ansonsten, trotz der unterschiedlichen Elektronendynamik, sehr gut mit dem quantenmechanischen überein. Für längere Zeiten wird der Unterschied größer, was durch die Anharmonizität des Potentials verursacht wird.

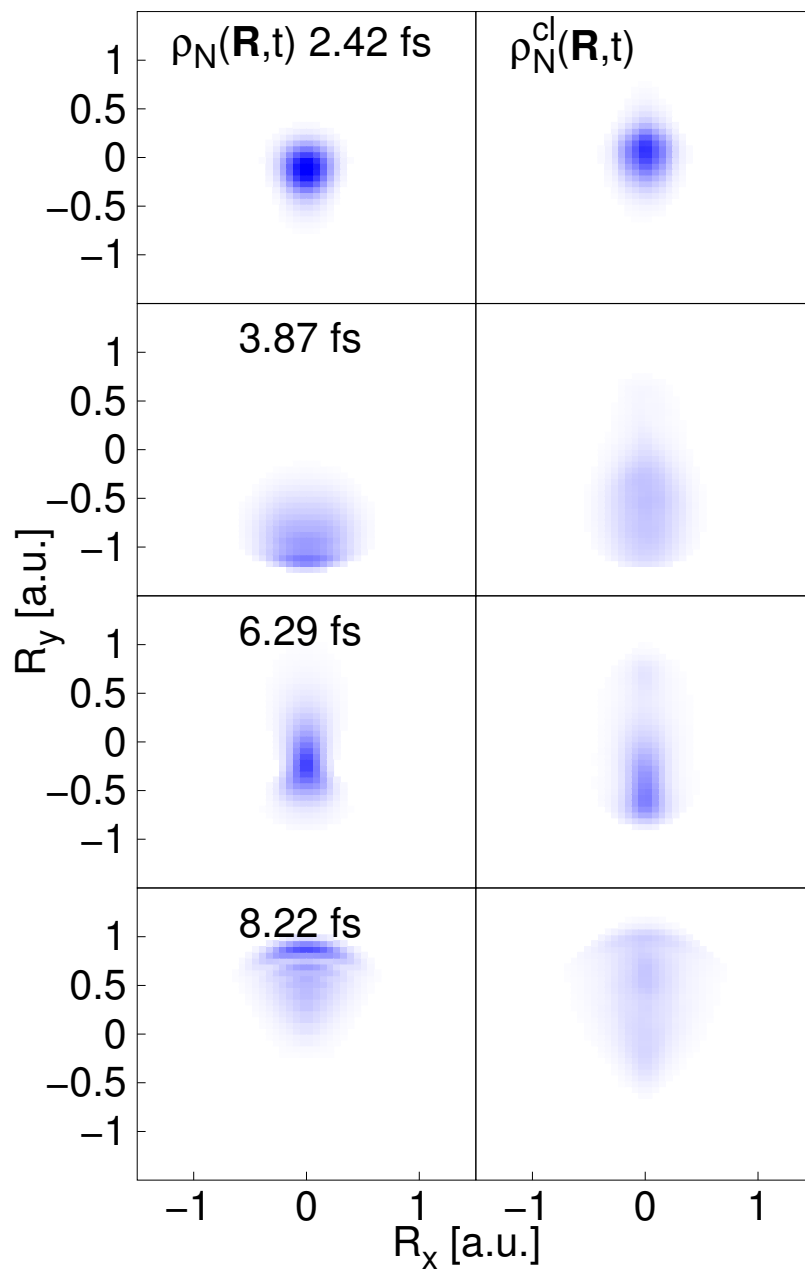


Abbildung 5.4: Kerndichten für den diabatischen Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ (links) und klassische Dichte $\rho_N^{\text{cl}}(\mathbf{R}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis 5 *a.u.* (blau).

5.2.2 Gemischter Fall

Das Wellenpaket startet im elektronischen Zustand $n = 1$ mit $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (0.0, 0.8)$ a.u. (Abb. 5.1 mittlerer roter Punkt). Für die klassische Beschreibung werden 52197084 Trajektorien bis zu einem Abfall auf 1% des Maximalwerts von $|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0)|^2$ berücksichtigt. Das Wellenpaket durchläuft die CI somit beim ersten Mal von unten, sodass sich das Wellenpaket von dem Zustand $n = 1$ in den Zustand $n = 2$ bewegt. Abbildung 5.5 zeigt den Populationsverlauf der beiden Zustände. Aus dem Populationsverlauf ist zu erkennen,

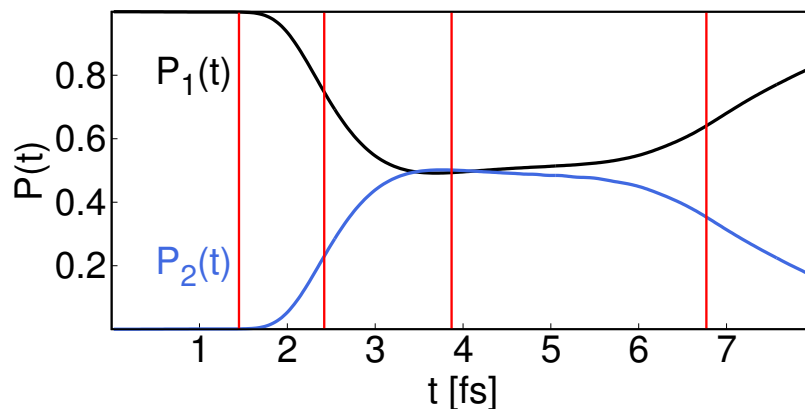


Abbildung 5.5: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände mit $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den gemischten Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Kern- (Abb. 5.7) und Elektronendichten (Abb. 5.6) dargestellt werden.

dass das Wellenpaket die CI zwischen $t = 1.8$ fs und $t = 3.5$ fs durchläuft. Dabei wird ca. 50% der Population übertragen, sodass beide Zustände gleich stark besetzt sind. Im späteren Verlauf ($t > 6$ fs) findet eine weitere Durchquerung statt, wobei der Großteil des Pakets in den $n = 1$ Zustand zurückkehrt.

Abbildung 5.6 zeigt die Elektronendichten zu verschiedenen Zeiten. Im Gegensatz zum diabatischen Fall ist hier eine zeitliche Veränderung der quantenmechanischen Elektronendichte (links) zu erkennen. Die Anfangskonfiguration der Dichte entspricht einer $2p_x$ Orbitaldichte und enthält einen Knoten entlang r_x . Diese Struktur ändert sich während die CI durchquert wird und nimmt ab etwa 4 fs, wenn beide Zustände gleich stark besetzt sind, eine ringförmige Struktur an. Die klassische Elektronendichte (rechts) zeigt zu Beginn eine ähnliche Struktur zur quantenmechanischen Dichte, allerdings verschwindet die Knotenstruktur, wie auch im diabatischen Fall gleich zu Beginn. Der Großteil der Dichte verbleibt in dieser Konfiguration. Beim Durchschreiten der CI bewegen sich jedoch einige Trajektorien ähnlich zur Quantenmechanik, sodass ab 4 fs eine Kreisstruktur zu erkennen ist. Die quantenmechanischen Aspekte lassen sich somit auch in der klassischen Beschreibung wiederfinden.

In Abbildung 5.7 sind die zugehörigen Kerndichten gezeigt. Diese verhalten sich ähnlich zum diabatischen Fall. Das quantenmechanische (links) wie auch das klassische (rechts) Wellenpaket zeigt keine signifikanten Änderungen beim Durchqueren der CI. Das klassische

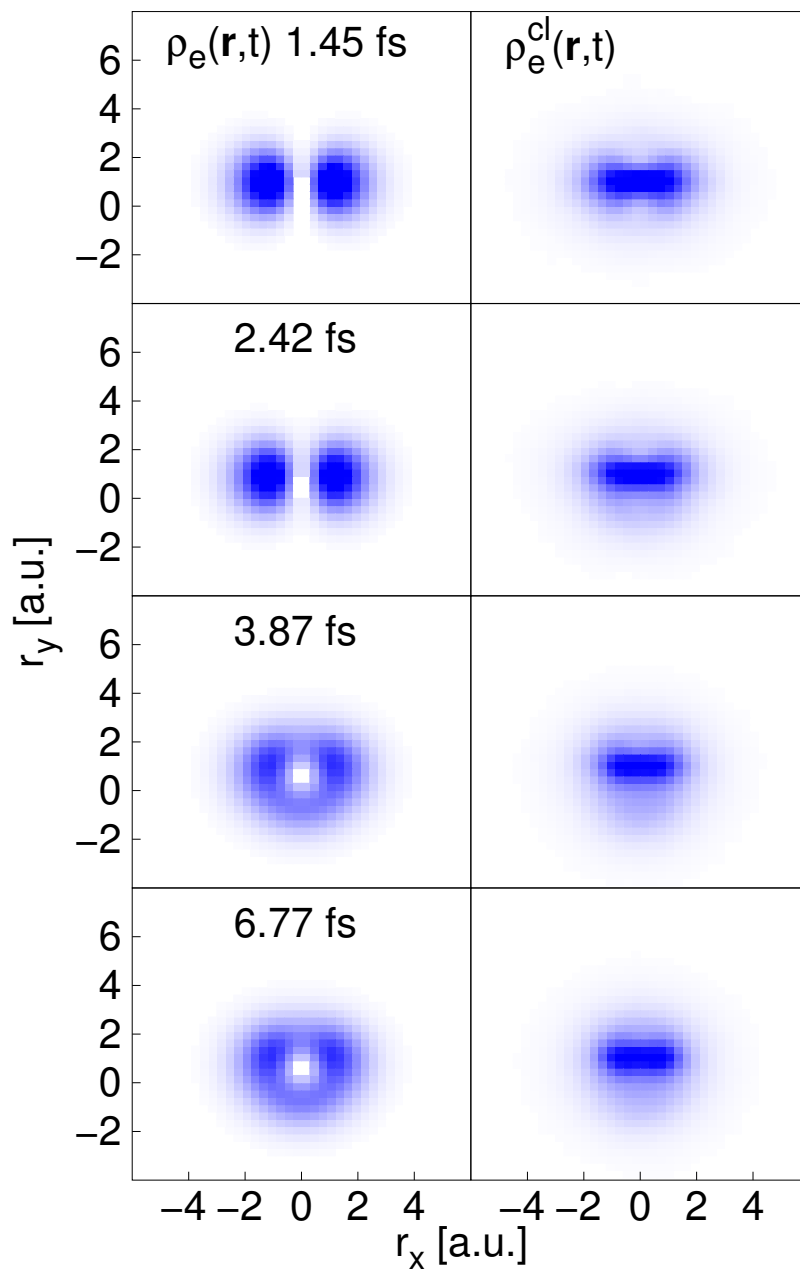


Abbildung 5.6: Elektronendichten für den gemischten Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ (links) und klassisch Dichte $\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis 0.1 a.u. (blau).

Wellenpaket bewegt sich etwas langsamer als das quantenmechanische, stimmt aber im Mittel sehr gut mit dem quantenmechanischen überein.

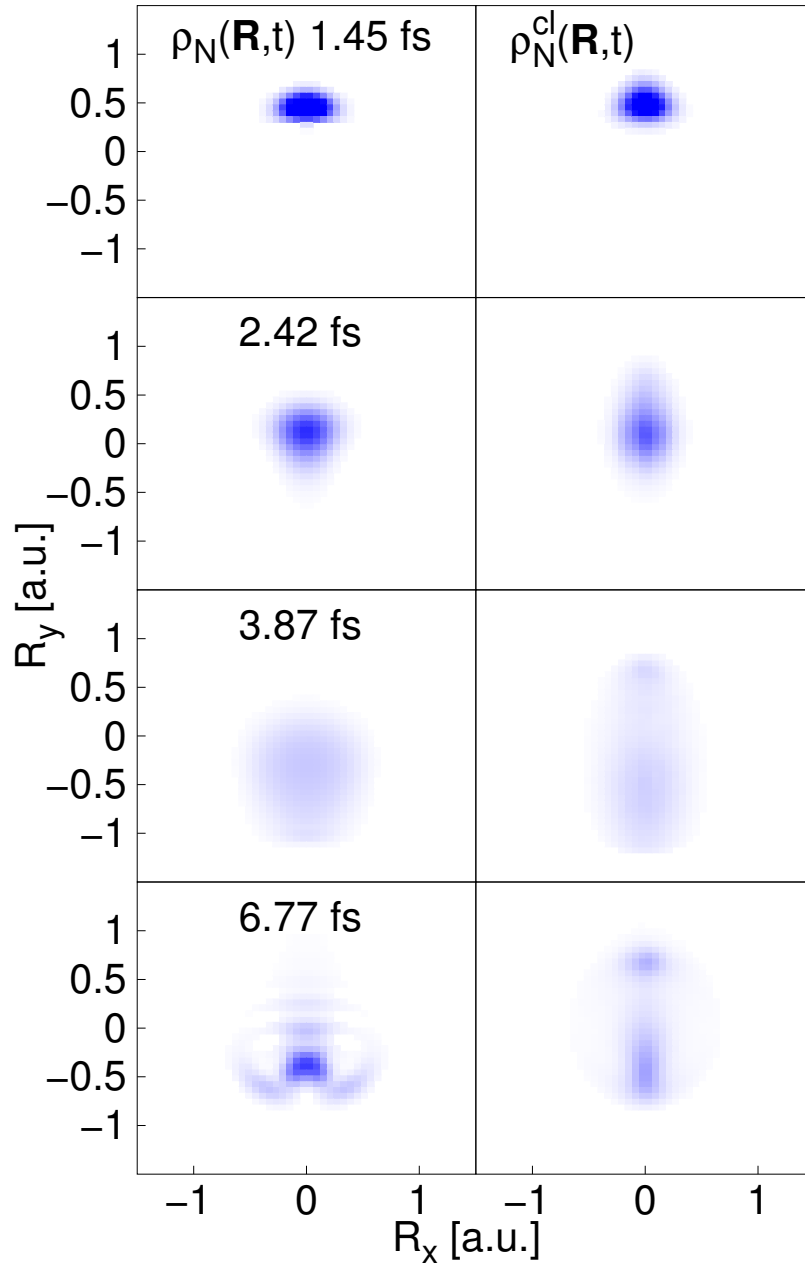


Abbildung 5.7: Kerndichten für den gemischter Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ (links) und klassische Dichte $\rho_N^{cl}(\mathbf{R}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis 5 *a.u.* (blau).

5.2.3 Adiabatischer Fall

Das Wellenpaket startet im elektronischen Zustand $n = 1$ mit $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (0.0, 0.4)$ *a.u.* (Abb. 5.1 unterer roter Punkt). Für die klassische Beschreibung werden 61223312 Trajektorien bis zu einem Abfall auf 1% des Maximalwerts von $|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{r_n}, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0)|^2$ berücksichtigt. Abbildung 5.8 zeigt den Populationsverlauf und die Fidelity Funktion (Gl. 2.63), auf welche weiter unten im Text näher eingegangen wird. Aus den Populationsverläufen ist zu erkennen, dass nahezu kein Übertrag in den $n = 2$ Zustand stattfindet und somit fast die gesamte Dynamik in einem elektronischen Zustand erfolgt. Die Elektronendichten sind

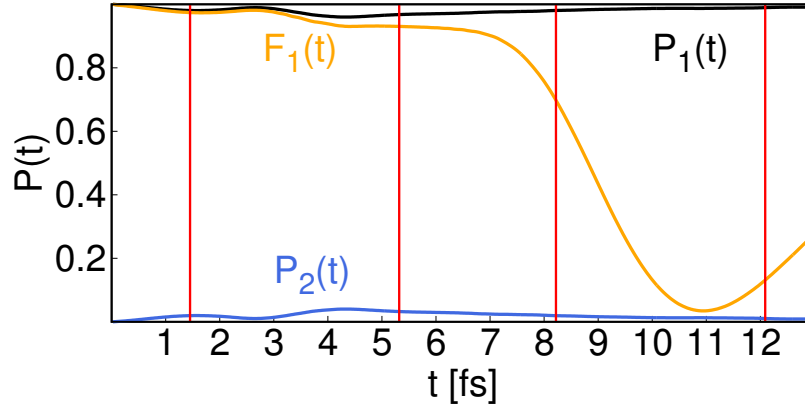


Abbildung 5.8: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände mit $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den adiabatischen Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Kern- (Abb. 5.7) und Elektronendichten (Abb. 5.6) dargestellt werden. Zusätzlich ist der zeitliche Verlauf der Fidelity Funktion (orange) für den $n = 1$ Zustand dargestellt.

Abbildung 5.9 zu entnehmen. Wie auch im gemischten Fall besitzt die quantenmechanische Elektronendichte (links) am Anfang eine Form, die der $2p_x$ Orbitaldichte entspricht. Diese geht während des zeitlichen Verlaufs in eine Ringstruktur ($t = 5.32$ fs) und anschließend in eine $2p_y$ Orbitaldichte ($t = 12.09$ fs) über, sodass sich die Elektronendichte effektiv um 90 Grad dreht. In der klassischen Dichte (rechts) geht, wie auch in den anderen Fällen, die Knotenstruktur gleich am Anfang verloren. Während der Propagation bleibt die Dichte beinahe konstant. Es lässt sich lediglich eine leichte Ausbreitung in $r_y < 0$ erkennen, im Zuge dessen weicht die klassische Beschreibung deutlicher von der quantenmechanischen ab als in den vorherigen Fällen.

In der linken Spalte in Abbildung 5.10 sind die quantenmechanischen Kerndichten gezeigt. Die Dichte teilt sich in zwei Teile auf, wobei ein Teil die CI im Uhrzeigersinn umrundet und der andere gegen den Uhrzeigersinn. Ab etwa 9 fs treffen die Teile auf der anderen Seite der CI aufeinander und interferieren destruktiv ($t = 12.09$ fs).

Die Spalte mittig links zeigt die entsprechenden klassischen Dichten. Die Dichten verhalten sich ähnlich zum gemischten Fall, sodass sich die Dichte nicht aufteilt und die CI umrundet. Die klassische Beschreibung versagt somit für den adiabatischen Fall völlig. Dies ist darin begründet, dass sich die Trajektorien in der Elektronendichte in den Bereich der Knotenstruktur bewegen und in diesem Raumbereich festsitzen. Dadurch kann keine 90

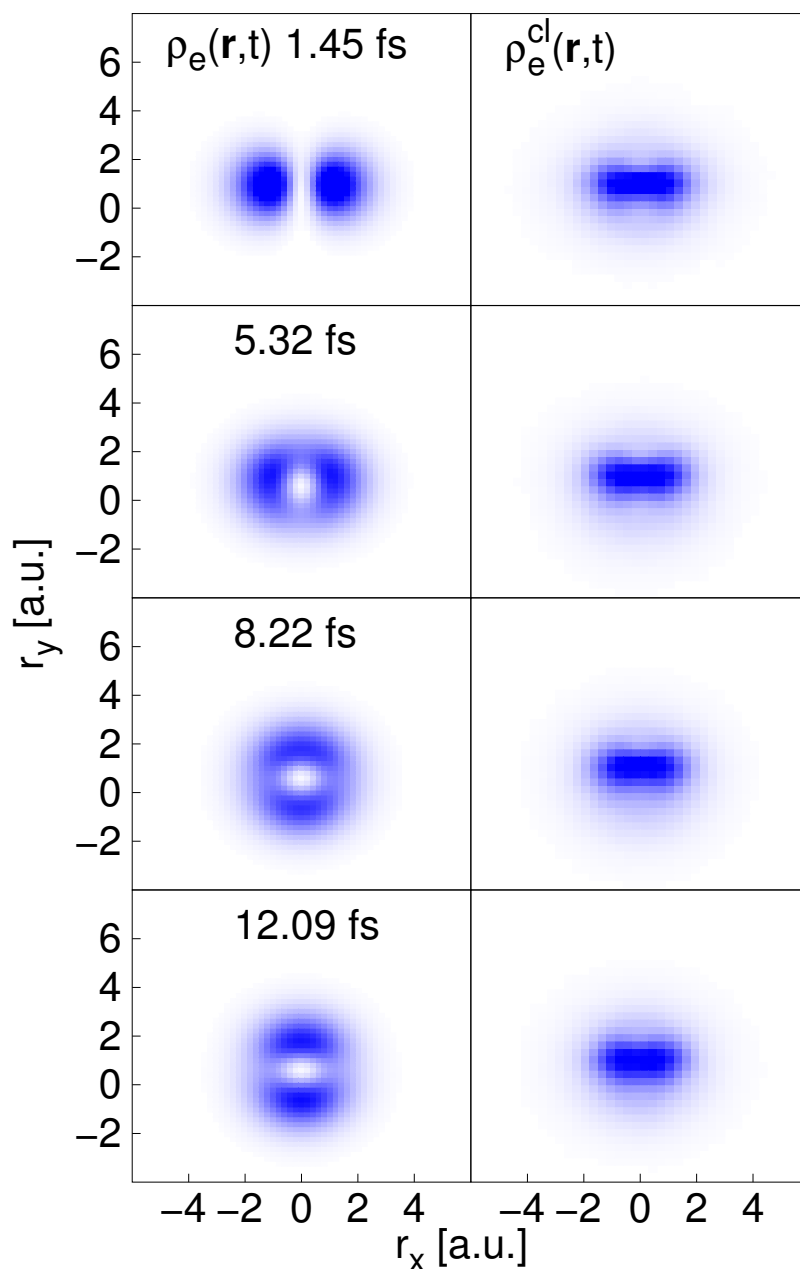


Abbildung 5.9: Elektronendichten für den adiabatischen Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ (links) und klassisch Dichte $\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis 0.1 a.u. (blau).

Grad Drehung der Elektronendichte erfolgen, was wiederum zu einer falschen Kerndynamik führt.

Wie bereits weiter oben erwähnt, ist fast ausschließlich der Zustand $n = 1$ während der gesamten Propagation populiert, weshalb sich für diesen Fall die BO Näherung anbietet. Das BO Startwellenpaket entspricht dabei der Gaußfunktion aus der gekoppelten Dynamik. Die quantenmechanischen Kerndichten aus der BO Näherung sind mittig rechts in Abbildung 5.10 dargestellt. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie in den quantenmechanischen Dichten aus der exakten Propagation, jedoch findet beim Zusammentreffen auf der anderen Seite der CI konstruktive anstatt destruktive Interferenz statt. Es existiert somit ein

Phasenunterschied zwischen den beiden Propagationen, welcher auf die Geometrische Phase [88, 89] zurückzuführen ist. Dieser Phasenunterschied zeigt sich auch in dem Abfall der Fidelity Funktion in Abbildung 5.8, ab ca. $6 fs$. Bei etwa $11 fs$ ist die Funktion nahe Null. Dies bedeutet, dass das exakte und das BO Wellenpaket komplett außer Phase sind und somit ein Phasenunterschied von π vorliegt.

Es ist auch möglich, die BO Näherung auf die klassische Beschreibung anzuwenden. Die entsprechenden Trajektorien ergeben sich aus der anfänglichen Wichtungsfunktion

$$W^{BO}(\mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0) = \left| \psi^{BO}(\mathbf{R}_j, t = 0) \right|^2 \left| \psi^{BO}(\mathbf{p}_{R_m}, t = 0) \right|^2 \quad (5.5)$$

und man erhält die Kerndichte ($N =$ Normierungskonstante)

$$\rho_N^{cl,BO}(\mathbf{R}, t) = N \int d\mathbf{p}_R \sum_{j,m} W^{BO}(\mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{R_m}, t) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \delta(\mathbf{p}_R - \mathbf{p}_{R_m}). \quad (5.6)$$

Die rechte Spalte in Abbildung 5.10 zeigt die klassische Kerndichte innerhalb der BO Näherung, wofür 128226 Trajektorien verwendet werden. Die Anzahl an Trajektorien entspricht dem vollständigen sampling von $\left| \psi^{BO}(\mathbf{R}_j, \mathbf{p}_{R_m}, t = 0) \right|^2$. Die klassische BO Dynamik zeigt, wie auch die quantenmechanische Dynamik, eine Aufspaltung des Startwellenpakets und eine anschließende Umrundung der CI, wobei durch klassische Trajektorien beim wieder Aufeinandertreffen der beiden Teile keine Interferenz möglich ist. Diese deutlich bessere klassische Beschreibung ergibt sich dadurch, dass innerhalb der BO Näherung nur eine Bewegung in den Kernfreiheitsgraden stattfindet und dadurch die falsche klassische Beschreibung der Elektronendynamik nicht zum Tragen kommt.

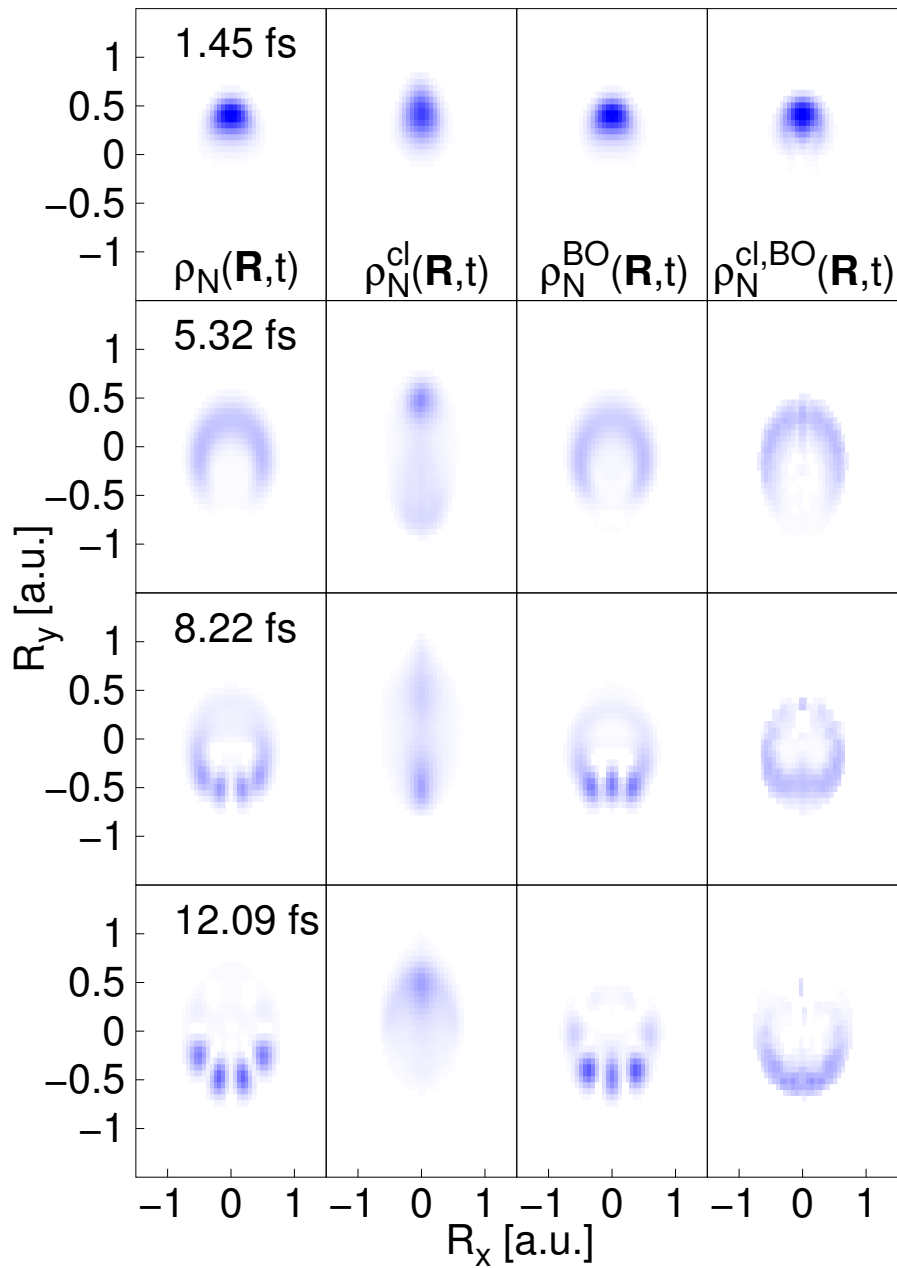


Abbildung 5.10: Kerndichten für den adiabatischen Fall für verschiedene Zeiten. Links sind die quantenmechanischen Kerndichten $\rho_N(\mathbf{R}, t)$, mittig links die klassischen Kerndichten $\rho_N^{cl}(\mathbf{R}, t)$, mittig rechts die quantenmechanischen Kerndichten innerhalb der BO Näherung $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ und rechts die klassischen Kerndichten innerhalb der BO Näherung $\rho_N^{cl,BO}(\mathbf{R}, t)$ gezeigt. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis 5 a.u. (blau).

5.3 Zusammenfassung: Vergleich der klassischen und quantenmechanischen Propagation

Im diabatischen Fall findet eine ballistische Bewegung eines Wellenpakets durch eine CI statt, welche mit einem fast vollständigen Populationstransfer zwischen zwei elektronischen Zuständen einhergeht. Das Durchlaufen der Position der CI kann für kurze Zeiten in guter Näherung klassisch beschrieben werden, falls die Dynamik im kompletten Phasenraum stattfindet.

Im gemischten Fall wird ein Populationsübertrag von ca. 50% erreicht, sodass nach dem Durchqueren der CI beide elektronischen Zustände gleich stark besetzt sind. Auch hier kann für kurze Zeiten eine gute klassische Näherung erreicht werden.

Im adiabatischen Fall findet fast die komplette Dynamik auf nur einem elektronischen Zustand statt. Das Kernwellenpaket teilt sich dabei in zwei Teile auf, welche einmal im Uhrzeigersinn und einmal gegen den Uhrzeigersinn die CI umkreisen. Die beiden Teile treffen auf der anderen Seite der CI aufeinander und interferieren destruktiv. Innerhalb der BO Näherung findet dagegen konstruktive Interferenz statt. Dieses unterschiedliche Interferenzmuster wird durch die geometrische Phase [88,89] verursacht. Die klassische Beschreibung unterscheidet sich dabei deutlich von den quantenmechanischen, da die Elektronenbewegung falsch beschrieben wird. Führt man eine klassische Beschreibung innerhalb der BO Näherung durch, sodass sich die Trajektorien nur entlang der Kernfreiheitsgrade bewegen können, verschwindet der Fehler durch die Elektronenbewegung und die klassische BO Dynamik stimmt gut mit der quantenmechanischen überein.

6 Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte

Veränderungen in Molekülen, zum Beispiel Anregungsprozesse oder chemische Reaktionen, gehen mit einer Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte einher. Um die Prozesse besser verstehen zu können, ist es wichtig, die Dynamik der Wahrscheinlichkeitsdichte zu verfolgen. Eine wichtige und sensible Größe ist deshalb die Wahrscheinlichkeitsflussdichte, welche die Bewegungsrichtung der Wahrscheinlichkeitsdichte angibt. Zahlreiche Untersuchungen zur Flussdichte wurden deshalb vorgenommen [17, 18, 28, 53]. Das 1D Shin-Metiu Modell wurde bereits ebenfalls für Flusskalkulationen verwendet [4].

6.1 Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte innerhalb der BO-Näherung [85]

Die BO Näherung ist eine der bekanntesten Näherungen in der theoretischen Chemie und findet große Anwendung in dieser. [16, 32, 59, 67] Innerhalb der Näherung wird die Kernbewegung von der elektronischen entkoppelt und es findet keine Wechselwirkung zu anderen elektronischen Zuständen statt. Daher ist es bekannt, dass die Näherung versagt, wenn mehrere elektronische Zustände involviert sind. [19, 21, 63] Es gibt allerdings auch Situationen, in denen die Bedingungen der BO Näherung erfüllt sind und diese dennoch falsche Ergebnisse liefert. Ein solches Beispiel ist die Berechnung der Elektronenflussdichte, welche, direkt berechnet, innerhalb der BO Näherung verschwindet. In [4] wurde gezeigt, dass durch Integration der Kontinuitätsgleichung (Kapitel 2.5, Gl. 2.43) eine Elektronenflussdichte aus der BO Näherung erhalten werden kann. Dies gilt aber nur für den Spezialfall einer Dimension, sodass für komplexere Fälle die Größe unzugänglich bleibt. Die Berechnung der Kernflussdichte liefert hingegen sehr gute Ergebnisse. [4, 18, 87] Dieser Sachverhalt wird in diesem Kapitel untersucht.

6.1.1 Wahrscheinlichkeitsflussdichten innerhalb des 1D Shin-Metiu Modells

Für die Untersuchung der Flussdichten innerhalb der BO Näherung werden die Ergebnisse aus dieser mit den exakten verglichen. Für die entsprechenden Propagationen wird das 1D Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 1.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -16.3 \text{ eV}$ verwendet. Abbildung 6.1 zeigt das Wechselwirkungspotential (oben) für die exakte Propagation. Ebenfalls enthalten sind die adiabatischen Potentiale des Grundzustands $V_0(R)$ und des ersten angeregten Zustands $V_1(R)$ (unten). Der adiabatische Grundzustand ist energetisch

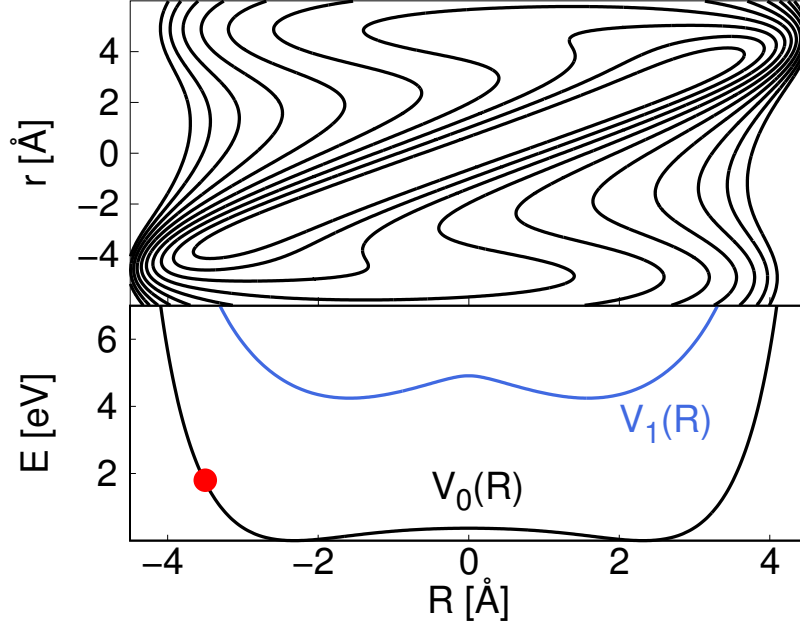


Abbildung 6.1: Oben: Wechselwirkungspotential $\widehat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 1.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -16.3 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV, in 2 eV Schritten. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Der rote Punkt markiert die Startposition $R_{eq} = -3.5 \text{ \AA}$ des Wellenpakets.

gut von den angeregten Zuständen separiert, sodass für die BO Propagation der Grundzustand verwendet werden kann.

Für die Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r, R, t)$ (Kapitel 4.5.1 Gl.4.9) kann analog zu Kapitel 2.5 die Kontinuitätsgleichung für zwei Teilchen hergeleitet werden und man erhält (in atomaren Einheiten) [28]

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, R, t) + \frac{\partial}{\partial r} j_e(r, R, t) + \frac{\partial}{\partial R} j_N(r, R, t) \\
&= \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, R, t) + \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{2i} \left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, R, t) - \Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial r} \Psi^*(r, R, t) \right] \\
&+ \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{2m_R i} \left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) - \Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \right] = 0,
\end{aligned} \tag{6.1}$$

mit der Gesamtwahrscheinlichkeitsflussdichte für das Elektron

$$j_e(r, R, t) = \frac{1}{2i} \left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, R, t) - \Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial r} \Psi^*(r, R, t) \right] \tag{6.2}$$

und den Kern

$$j_N(r, R, t) = \frac{1}{2m_R i} \left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) - \Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \right]. \tag{6.3}$$

Integriert man Gleichung 6.1 über die Kernkoordinate und beachtet bei der partiellen Integration, dass die Wellenfunktion und ihre Ableitung im Unendlichen verschwinden

müssen, so ergibt sich für den letzten Term:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2m_R i} \int dR \frac{\partial}{\partial R} \left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) - \Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \right] \\
&= \int dR \left(\frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \right) \frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) \\
&+ \underbrace{\left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) \right]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int dR \left(\frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \right) \frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) \\
&- \int dR \left(\frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) \right) \frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \\
&- \underbrace{\left[\Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) \right]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \int dR \left(\frac{\partial}{\partial R} \Psi(r, R, t) \right) \frac{\partial}{\partial R} \Psi^*(r, R, t) = 0.
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Durch die Integration verschwindet dieser Term und man erhält aus Gleichung 6.1

$$\begin{aligned}
& \int dR \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, R, t) \\
&+ \int dR \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{2i} \left[\Psi^*(r, R, t) \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, R, t) - \Psi(r, R, t) \frac{\partial}{\partial r} \Psi^*(r, R, t) \right] = 0.
\end{aligned} \tag{6.5}$$

Der zweite Term kann gemäß Gleichung 2.50 (Kapitel 2.5) weiter vereinfacht werden und man bekommt die elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte (\Re = Realteil)

$$j_e(r, t) = \int dR \Re \{ \Psi^*(r, R, t) \hat{p}_r \Psi(r, R, t) \}. \tag{6.6}$$

Der erste Term in Gleichung 6.5 entspricht wiederum der zeitlichen Ableitung der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (Kapitel 4.5.1, Gl. 4.11), sodass diese durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} j_e(r, t) = 0 \tag{6.7}$$

mit der elektronischen Wahrscheinlichkeitsflussdichte verknüpft ist. Analog dazu kann Gleichung 6.1 über die Elektronenkoordinate integriert werden und man erhält die Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte

$$j_N(R, t) = \frac{1}{m_R} \int dr \Re \{ \Psi^*(r, R, t) \hat{p}_R \Psi(r, R, t) \}, \tag{6.8}$$

welche die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_N(R, t) + \frac{\partial}{\partial R} j_N(R, t) = 0. \tag{6.9}$$

erfüllt. [28]

Die selben Größen lassen sich nun innerhalb der BO Näherung definieren. Für den Kern erhält man somit

$$j_N^{BO}(R, t) = \frac{1}{m_R} \int dr \Re \left\{ \left(\Psi^{BO}(r, R, t) \right)^* \hat{p}_R \Psi^{BO}(r, R, t) \right\}, \quad (6.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_N^{BO}(R, t) + \frac{\partial}{\partial R} j_N^{BO}(R, t) = 0. \quad (6.11)$$

Analog erhält man für das Elektron

$$\begin{aligned} j_e^{BO}(r, t) &= \int dR \Re \left\{ \left(\Psi^{BO}(r, R, t) \right)^* \hat{p}_r \Psi^{BO}(r, R, t) \right\} \\ &= \int dR \rho_N^{BO}(R, t) \underbrace{\Re \{ \varphi_0(r, R) \hat{p}_r \varphi_0(r, R) \}}_{=0}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

mit

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e^{BO}(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} j_e^{BO}(r, t) = 0. \quad (6.13)$$

Der Term in der geschweiften Klammer von Gleichung 6.12 verschwindet, da die elektronische Wellenfunktion $\varphi(r, R)$ rein reell ist und der Impulsoperator \hat{p}_r komplett imaginär. Entsprechend ist der Elektronenfluss innerhalb der BO Näherung Null.

6.1.2 Vergleich der exakten und BO Dynamik

Das Zentrum des Gaußschen Wellenpakets ($\beta = 7.14 \text{ \AA}^{-2}$) für die Beschreibung des Kerns liegt bei $R_{eq} = -3.5 \text{ \AA}$. Für die BO Propagation ist die entsprechende Auslenkung im Potential, in Abbildung 6.1 unten, durch einen roten Punkt markiert. Das Elektron wird durch die elektronische Wellenfunktion des Grundzustands beschrieben. Um die Gültigkeit der BO Näherung für diesen Fall zu untermauern, wurde aus der exakten Propagation die Population des adiabatischen Grundzustands und die Fidelity Funktion dieses Zustands bestimmt. Der jeweilige Verlauf ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Bis zum Ende bleibt die Population wie auch die Fidelity nahe Eins, sodass die Bedingungen der BO Näherung erfüllt sind. Die Verläufe der elektronischen wie auch der Kernwahrscheinlichkeitsdichte sind, sowohl für die exakte als auch für die BO Propagation, in Abbildung 6.3 dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass sowohl die exakte Kerndichte (a) als auch die Elektronendichte (b) nahezu identisch mit den entsprechenden BO Größen (c) und (d) sind. Aus diesem Grund reicht es aus, die Dynamik der exakten Rechnung zu betrachten und die Ergebnisse für die BO Näherung zu übernehmen. Zu Beginn ist das Wellenpaket lokalisiert, was an der Kerndichte (a) zu erkennen ist. Das Wellenpaket bewegt sich dann in Richtung von $R > 0$ und wird am klassischen Umkehrpunkt ($R = 3.5 \text{ \AA}$) bei $t = 40 \text{ fs}$ reflektiert. Durch Dispersionseffekte wird das Wellenpaket zerstreut, sodass es nach der

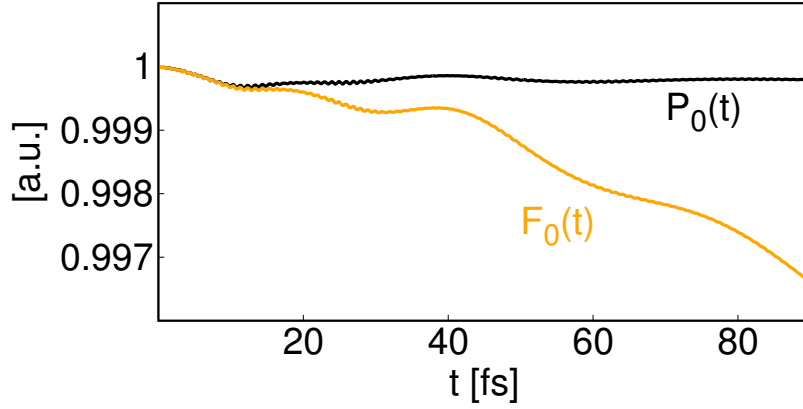


Abbildung 6.2: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$.

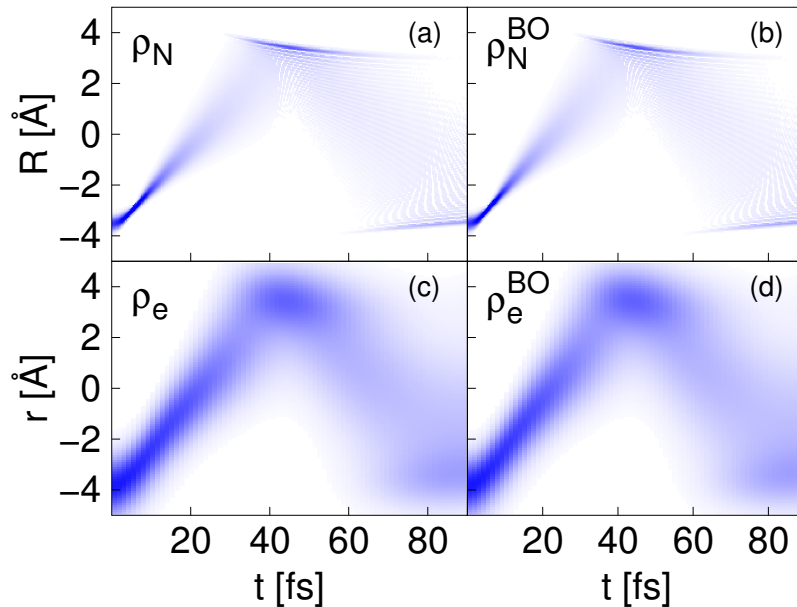


Abbildung 6.3: Oben: Wahrscheinlichkeitsdichte des Kerns für die exakte Propagation (a) und die BO Propagation (b). Der Farbcode reicht von 0 (weiß) bis $1.4 a.u.$ (blau). Unten: Die entsprechende elektronische Wahrscheinlichkeitsdichte für die exakte Propagation (c) und die BO Propagation (d). Der Farbcode reicht von 0 (weiß) bis $0.3 a.u.$ (blau).

Reflexion delokalisiert ist. Für das Elektron (c) zeigt sich im Wesentlichen dasselbe Bild, was typisch für eine adiabatische Bewegung ist, in der das Elektron dem Kern folgt. Auch die Elektronendichte wird nach der Reflexion zerstreut, behält aber im Gegensatz zur Kerndichte seine gaußförmige Verteilung bei.

Die Kernflussdichten (Abb. 6.4) (a) und (b) sind, wie auch die Wahrscheinlichkeitsdichten, für beide Propagationen identisch. Ein anderes Bild ergibt sich für die Elektronenflussdichte. In der exakten Propagation verhält sich die Elektronenflussdichte (c) ähnlich zur Kernflussdichte. Diese Flussdichte folgt dem Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte (Abb. 6.3 (c)) und weist bis zur Reflexion bei $t = 40 fs$ positive Werte auf. Anschließend bewegt sich das Wellenpaket zurück in Richtung $R < 0$ und die Flussdichte wird entsprechend

negativ. Die BO Elektronenflussdichte ist dagegen Null (siehe Gl. 6.12), was das Versagen der BO Näherung illustriert. Um den Erhalt der Kernflussdichte und das Verschwinden

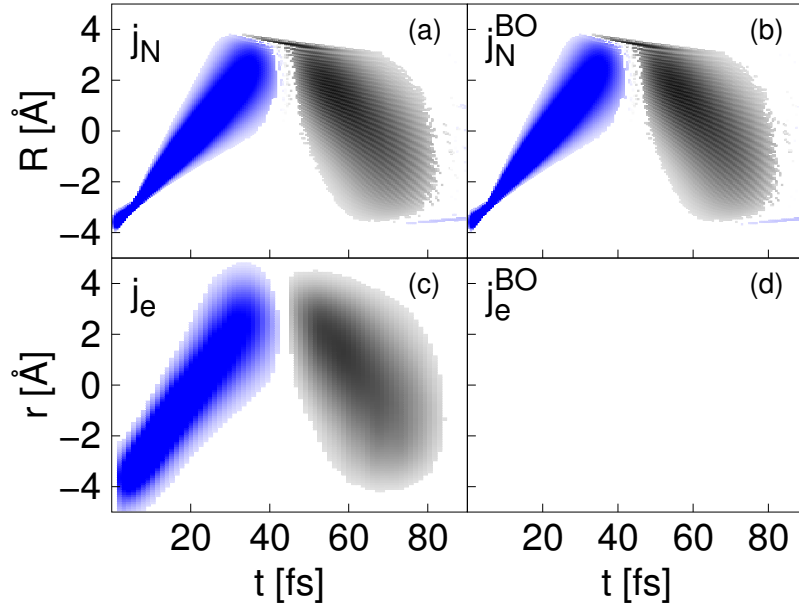


Abbildung 6.4: Oben: Wahrscheinlichkeitsflussdichte des Kerns für die exakte Propagation (a) und die BO Propagation (b). Unten: Die entsprechende elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte für die exakte Propagation (c) und die BO Propagation (d). Der Farbcode für die Kernflussdichte und die Elektronenflussdichte reicht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).

der Elektronenflussdichte innerhalb der BO Näherung besser zu verstehen, wird das Wellenpaket aus der exakten Propagation gemäß Gleichung 2.55 in die adiabatische Basis überführt. In der adiabatischen Basis ergibt sich für die Kernflussdichte

$$j_N(R, t) = \sum_n \sum_m A_{nm}^N(R, t), \quad (6.14)$$

mit

$$A_{nm}^N(R, t) = \frac{1}{m_R} \int dr \Re \{ \psi_n^*(R, t) \varphi_n(r, R) \hat{p}_R \psi_m(R, t) \varphi_m(r, R) \} \quad (6.15)$$

und für die Elektronenflussdichte

$$j_e(r, t) = \sum_n \sum_m A_{nm}^e(r, t), \quad (6.16)$$

mit

$$A_{nm}^e(r, t) = \int dR \underbrace{\Re \{ \psi_n^*(R, t) \psi_m(R, t) \varphi_n(r, R) \hat{p}_r \varphi_m(r, R) \}}_{=0 \text{ für } n=m}. \quad (6.17)$$

Dies ermöglicht die Betrachtung des Beitrags der einzelnen Komponenten A_{nm}^N und A_{nm}^e zur jeweiligen Flussdichte (Abb. 6.5). Das Grundzustandselement A_{00}^N enthält fast die gesamte Information über die Kernflussdichte. Die anderen Elemente beinhalten nur verschwindend geringe Beiträge (man berücksichtige den Faktor 10^{-4} für die anderen Elemente A_{nm}^N). Innerhalb der BO Näherung wird nur das Grundzustandselement berücksichtigt, da dieses aber beinahe die gesamte Kernflussdichte wiedergibt, stimmt die BO Kernflussdichte sehr gut mit dem exakten Wert überein (Abb. 6.4). Anders verhält es sich für die Elektronenflussdichte. Dort verschwinden die Diagonalelemente $n = m$, wodurch auch die BO Elektronenflussdichte verschwindet. Des weiteren beinhalten viele der Nebendiagonalelemente $n \neq m$ nicht vernachlässigbare Beiträge zur Elektronenflussdichte. Dies soll durch die abgebildeten Elemente A_{01}^e und A_{10}^e verdeutlicht werden, aber auch noch höher angeregte Zustände (nicht gezeigt) tragen wesentlich zur Elektronenflussdichte bei. Abbildung 6.6 demonstriert, dass die Summe der adiabatischen Komponenten die

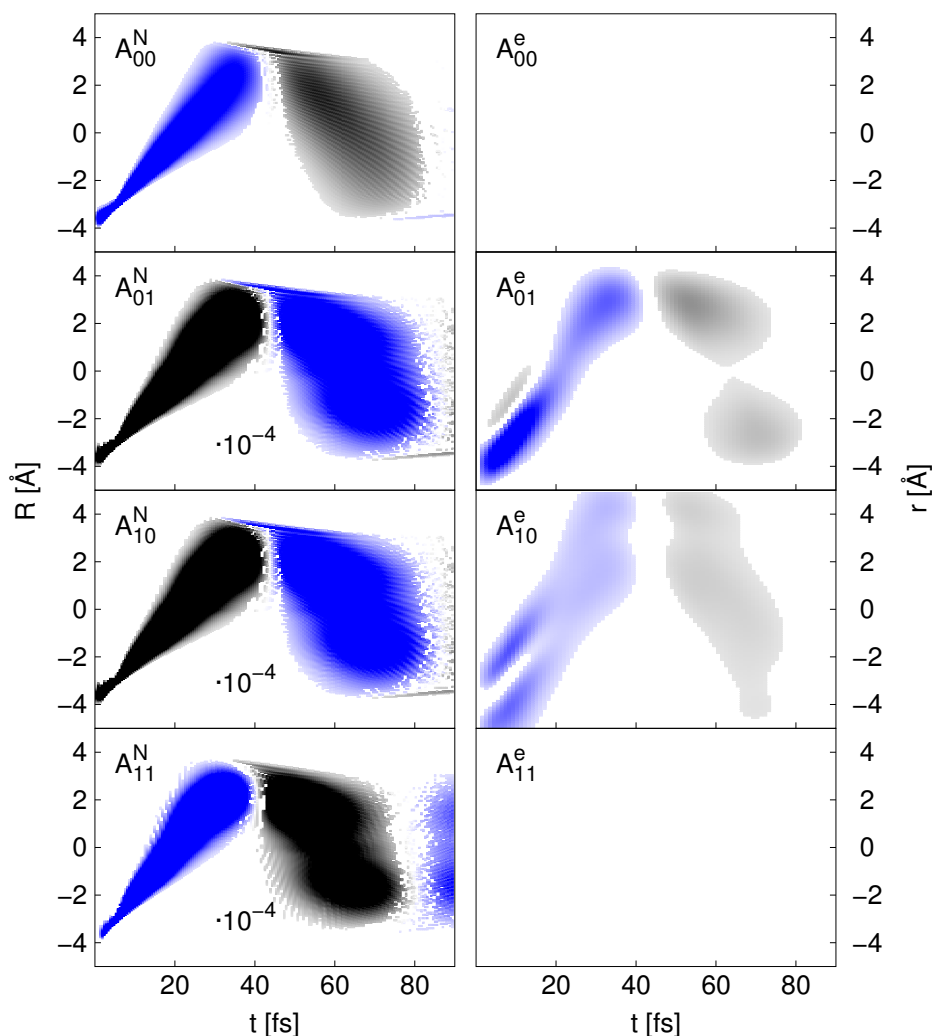


Abbildung 6.5: Gezeigt sind die adiabatischen Komponenten der Kernflussdichte A_{nm}^N (linke Spalte) und der Elektronenflussdichte A_{nm}^e (rechte Spalte) für die elektronischen Zustände $n, m = 0, 1$. Der Farbcode geht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).

exakte Kern- beziehungsweise Elektronenflussdichte widerspiegeln. Dazu wurden die ers-

ten fünf elektronischen Zustände berücksichtigt. Ein Vergleich der so berechneten Kern- (oben) und Elektronenflussdichte (unten) mit den entsprechenden Flussdichten der exakten Propagation aus Abbildung 6.4 beweist dies.

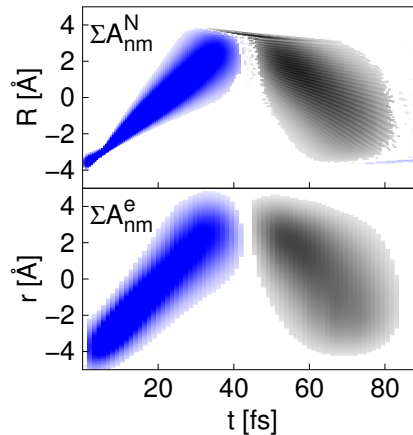


Abbildung 6.6: Gezeigt ist die Kernflussdichte (oben) und die Elektronenflussdichte (unten) unter Berücksichtigung der adiabatischen Zustände bis $n, m = 4$. Der Farbcode geht von -0.001 a.u. (schwarz) bis 0.001 a.u. (blau).

6.2 Zusammenfassung: Flussdichten innerhalb der BO-Näherung

Es zeigt sich, dass, auch wenn die Bedingungen für die BO Näherung erfüllt sind, diese bei der Berechnung gewisser Größen versagt. Dementsprechend verschwindet die BO Elektronenflussdichte, wohingegen die BO Kernflussdichte sehr gut mit der exakt berechneten Kernflussdichte übereinstimmt. Durch eine Entwicklung des exakt propagierten Wellenpakets in die adiabatische Basis können die Beiträge der einzelnen Zustände zu den Flussdichten identifiziert werden. Die Kernflussdichte wird beinahe komplett durch das Grundzustandselement wiedergegeben, was sich in den guten Ergebnissen für die BO Kernflussdichte widerspiegelt. Für die Elektronenflussdichte verschwinden die Diagonalelemente und somit auch die BO Elektronenflussdichte. Die Elektronenflussdichte setzt sich also nur aus den Nebendiagonalelementen zusammen. Des weiteren tragen, im Gegensatz zur Kernflussdichte, sehr viele Zustände in der gleichen Größenordnung zur Elektronenflussdichte bei, sodass für diese viel mehr Zustände berücksichtigt werden müssen, um eine aussagekräftige Elektronenflussdichte berechnen zu können.

6.3 Elektronen- und Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte in der Umgebung einer konischen Durchschneidung [82]

CI's spielen eine zentrale Rolle für Relaxationsprozesse in angeregten Molekülen und die Bewegung eines Wellenpakets durch die CI geht meist mit einem starken Populations-transfer einher. [36] Sowohl die elektronische als auch die Kern- Wahrscheinlichkeitsdichte ändert sich dabei kaum (Kapitel 5.2), weshalb sich die Frage stellt, ob man in der sensibleren Flussdichte eine Veränderung beim Durchqueren der CI beobachten kann. Dies soll in diesem Kapitel untersucht werden, dabei wird die Elektronen- und Kernflussdichte berechnet, um die Bewegung der jeweiligen Wahrscheinlichkeitsdichte zu verstehen.

6.3.1 Dynamiken zur Flussdichte

Nachfolgend werden verschiedene Dynamiken mit dem 2D Shin-Metiu Modell simuliert. Die verwendeten Parameter für das Modell sind $P_R = 10 a.u.$, $P_r = 0.5 a.u.$ und $P_{R0} = 1.5 a.u.$. Abbildung 6.7 zeigt die adiabatischen Potentialflächen und die Startposition (\mathbf{R}_{eq}) der Kernstartwellenpakete (Gl. 4.7, mit $\beta = 10 a.u.$) für die verschiedenen Simulationen. Das Elektron wird zu Beginn durch die elektronische Wellenfunktion $\varphi_n(r, R)$ des entsprechenden elektronischen Zustands beschrieben. Wie auch im vorherigen Kapitel kann die

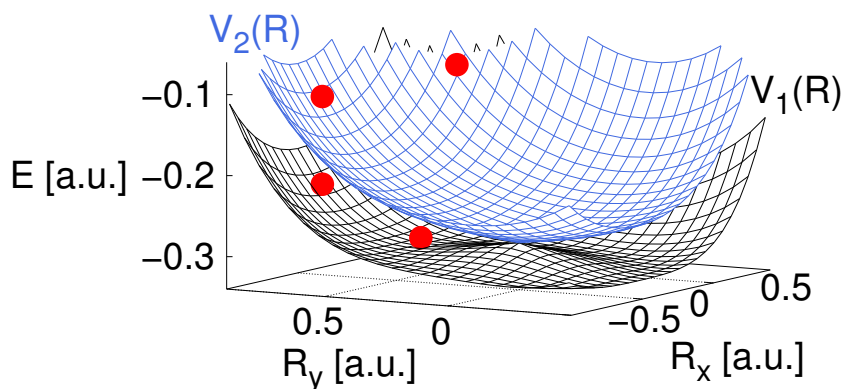


Abbildung 6.7: Adiabatische Potentialflächen für den ersten $n = 1$ (schwarz) und zweiten $n = 2$ (blau) elektronisch angeregten Zustand. An der Position $\mathbf{R} = (0.0, 0.0) a.u.$ befindet sich eine CI der Flächen. Die roten Punkte markieren die Positionen des Kernstartwellenpakets.

Gesamtwahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ über Gleichung 2.51 (Kapitel 2.5) berechnet werden. Die Gesamtwahrscheinlichkeitsflussdichte kann im 2D Modell aufgrund der vier Freiheitsgrade nicht dargestellt werden, weshalb auch hier auf integrierte Flussdichten für das Elektron

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{R} \Re \{ \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \hat{\mathbf{p}}_r \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \} \quad (6.18)$$

und den Kern

$$\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{m_R} \int d\mathbf{r} \Re \{ \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \hat{\mathbf{p}}_R \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \} \quad (6.19)$$

zurückgegriffen wird (\Re = Realteil). Hierbei ist zu beachten, dass es sich, im Gegensatz zum 1D System, bei \mathbf{j}_e und \mathbf{j}_N um eine vektorielle Größe handelt. Diese integrierten Flussdichten erfüllen jeweils die zugehörige Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e(\mathbf{r}, t) + \nabla_r \mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (6.20)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_N(\mathbf{R}, t) + \nabla_R \mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t) = 0. \quad (6.21)$$

Innerhalb der BO Näherung lässt sich ebenfalls eine Kernflussdichte

$$\mathbf{j}_N^{BO}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{m_R} \int d\mathbf{r} \Re \{ (\Psi^{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t))^* \hat{\mathbf{p}}_R \Psi^{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \} \quad (6.22)$$

berechnen, für welche die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t) + \nabla_R \mathbf{j}_N^{BO}(\mathbf{R}, t) = 0 \quad (6.23)$$

erfüllt ist.

6.3.1.1 Diabatischer Fall auf der Symmetrielinie

In dieser Simulation startet das Wellenpaket im $n = 2$ Zustand mit einer Auslenkung von $\mathbf{R}_{\mathbf{e}q} = (0.0, 0.8) a.u.$ (Abb. 6.7 linker roter Punkt auf der $V_2(R)$ Potentialfläche). Der Populationsverlauf (Abb. 6.8) zeigt einen effizienten Transfer zwischen den beiden Potentialen, sodass in guter Näherung immer nur ein Zustand besetzt ist. Dies entspricht einer Dynamik auf einer diabatischen Potentialfläche. Die elektronische Wellenfunktion $\varphi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist für Werte $R_y > 0$ symmetrisch und für Werte $R_y < 0$ antisymmetrisch zu $R_x = 0$. Das Wellenpaket startet somit symmetrisch zu $R_x = 0$ und es gilt

$$\Psi(r_x, r_y, R_x, R_y, t) = \Psi(-r_x, r_y, -R_x, R_y, t). \quad (6.24)$$

Entsprechend hat die Komponente der Flussdichte $j_x(x, y, t)$ ($x = r_x, y = r_y$ bzw. $x = R_x, y = R_y$) die Symmetrieeigenschaft

$$j_x(x, y, t) = -j_x(-x, y, t) \quad (6.25)$$

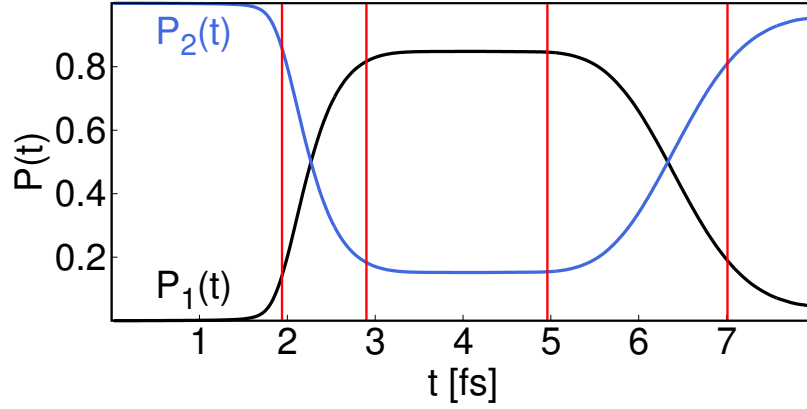


Abbildung 6.8: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den diabatischen Fall auf der Symmetrielinie. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten, an denen die Elektronen- (Abb. 6.10) und Kernflussdichte (Abb. 6.9) dargestellt wird.

und die Komponente $j_y(x, y, t)$ die Eigenschaft

$$j_y(x, y, t) = j_y(-x, y, t). \quad (6.26)$$

Die Kerndichte (links in Abb. 6.9) zeigt eine Bewegung entlang $R_x = 0$. Die Form des Wellenpakets bleibt weitgehend unverändert während die CI durchquert wird. Mehr Informationen über die Dynamik liefert die Kernflussdichte (rechts im Bild). Diese zeigt zu Beginn in die $R_y < 0$ Richtung. Beim durchqueren der CI wird das Wellenpaket leicht komprimiert ($t = 1.94 \text{ fs}$) und anschließend entlang R_x verbreitert ($t = 2.90 \text{ fs}$), was durch die Lage der Vektoren der Flussdichte ersichtlich wird. Ab etwa 4 fs wird das Wellenpaket am Rand des Potentials reflektiert und die Flussdichte weist in die $R_y > 0$ Richtung. Beim zweiten Durchlaufen der CI wiederholen sich die Beobachtungen und die Kompression ($t = 4.96 \text{ fs}$) als auch die Verbreiterung ($t = 7.01 \text{ fs}$) sind deutlicher zu erkennen. Des weiteren bestätigt die Ausrichtung der Vektoren die oben genannten Symmetrieeigenschaften.

Die Elektronendichten (links in Abb. 6.10) bleiben während der gesamten Propagation beinahe konstant. Dies ist typisch für einen diabatischen Fall, bei dem das Elektron durch eine konstante Elektronenkonfiguration beschrieben wird. Die Elektronenflussdichte (rechts im Bild) zeigt hingegen, dass sich das Elektron sehr wohl bewegt. Die Dichte bewegt sich jedoch nur sehr langsam entsprechend den kleinen Werten für die Elektronenflussdichte. Die Elektronenflussdichte weist zu Beginn für $r_x < 0$ eine Drehung im Uhrzeigersinn und für $r_x > 0$ eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn auf. Dadurch entsteht ein in sich geschlossenes Muster, sodass effektiv keine Veränderung der Dichte ersichtlich ist. Die Elektronenflussdichte bleibt während des Passierens der CI unverändert. Für spätere Zeiten $t > 4 \text{ fs}$, wenn das Kernwellenpaket am Potential reflektiert wird und sich in die andere Richtung bewegt, erfolgt eine Umkehr der Elektronenflussdichte.

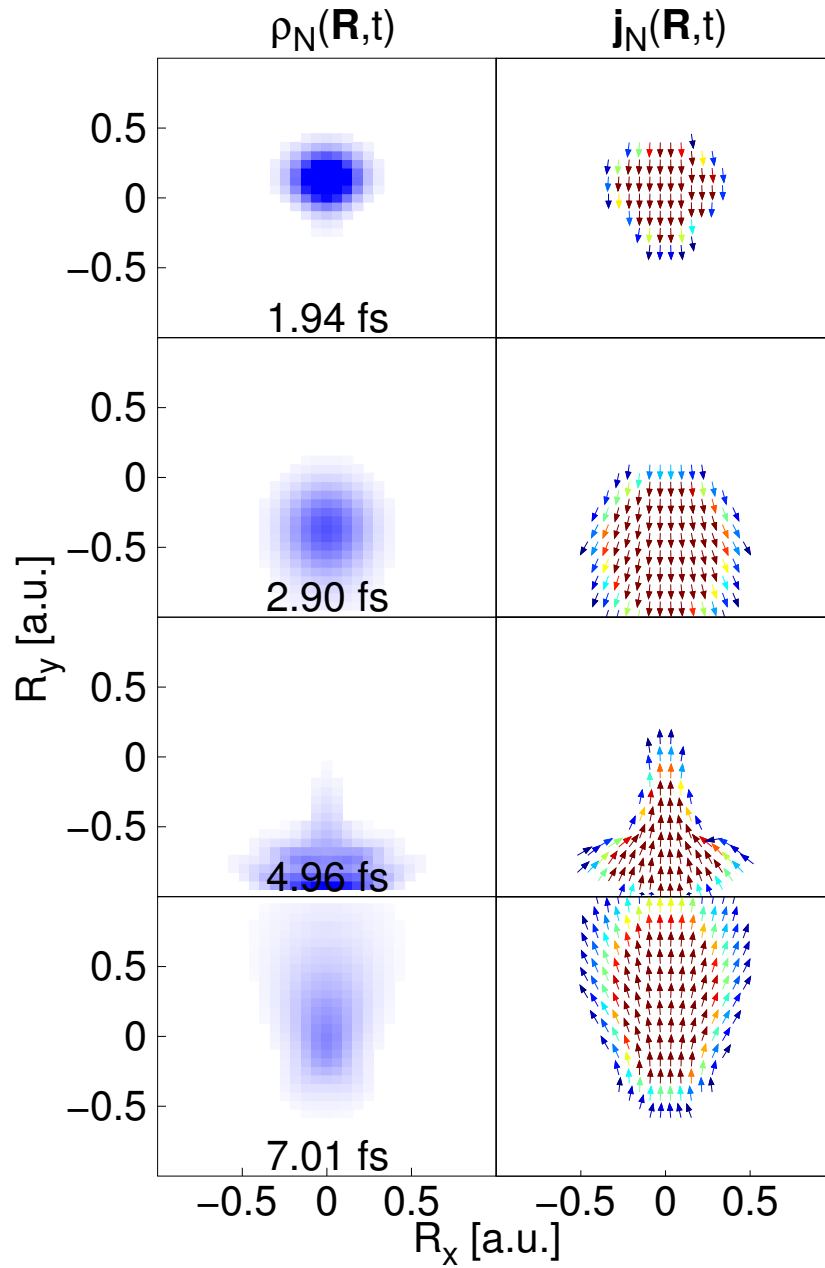


Abbildung 6.9: Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R},t)$ für den symmetrischen diabatischen Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R},t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

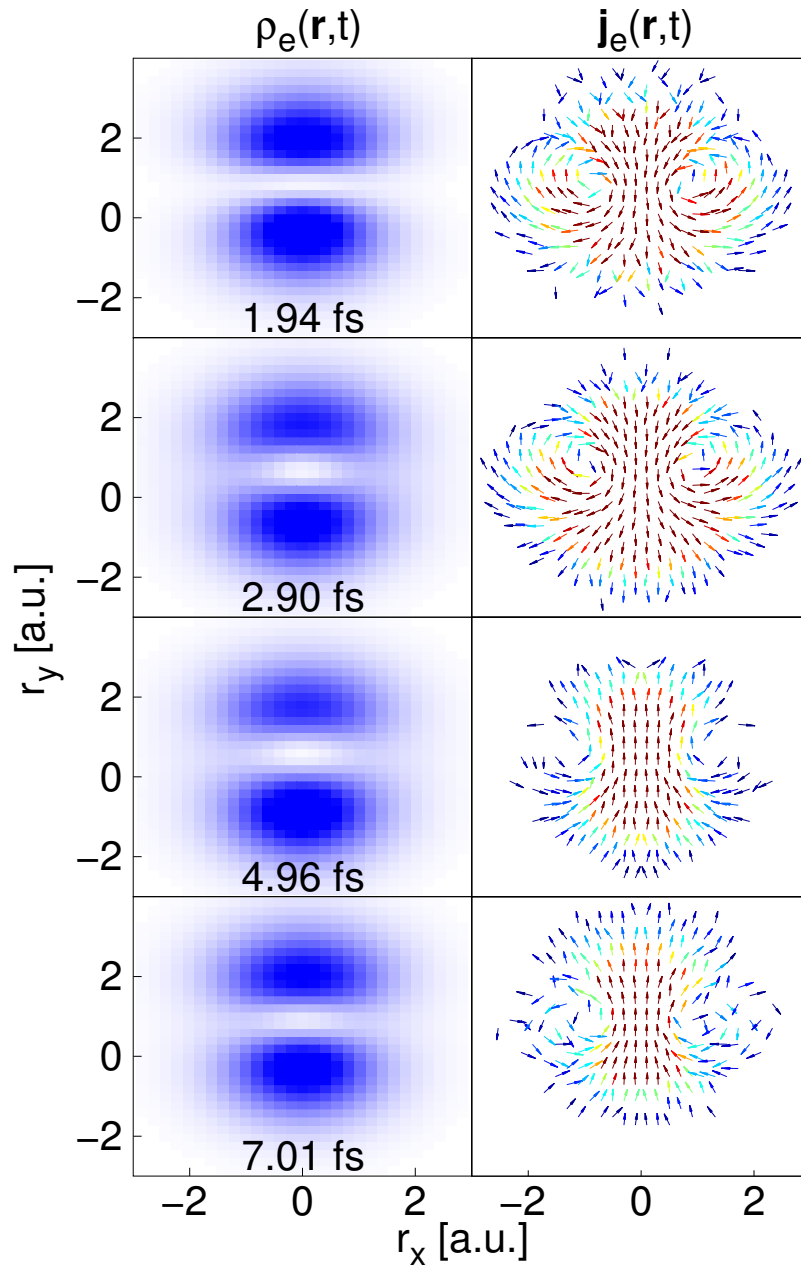


Abbildung 6.10: Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r},t)$ für den diabatischen Fall auf der Symmetrielinie zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r},t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-4} a.u. (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$ (dunkel rot).

6.3.1.2 Diabatischer Fall auf der Diagonalen

Aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften war der zuvor diskutierte diabatische Fall speziell. In diesem Kapitel startet das Wellenpaket deshalb nicht auf der Symmetrielinie, sondern auf der Diagonalen $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (0.6, 0.6)$ a.u. des $n = 2$ Zustands (Abb. 6.7 oberer, rechter, roter Punkt), um die Eigenschaften der Flussdichten beim Durchqueren einer CI zu untersuchen. Der Populationsübertrag (Abb. 6.11) ist dabei fast identisch zum Fall der symmetrischen Startbedingung.

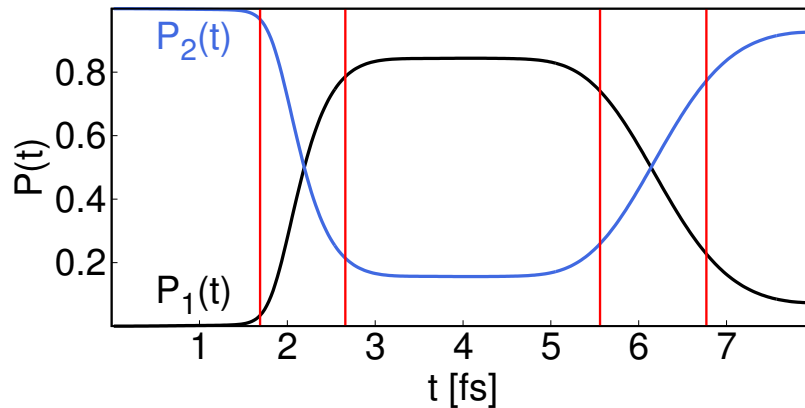


Abbildung 6.11: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den diabatischen Fall auf der Diagonalen. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Elektronen- (Abb. 6.13) und Kernflussdichte (Abb. 6.12) dargestellt wird.

Für die Kerndichte (links in Abb. 6.12), wie auch für die Flussdichte (rechts im Bild), ergibt sich ein ähnliches Bild zu der Simulation auf der Symmetrielinie. Die Flussdichte weist entlang der Diagonalen $R_x = R_y$ auf die CI. Das Wellenpaket wird beim Passieren der CI komprimiert ($t = 1.69$ fs) und anschließend entlang R_x verbreitert ($t = 3.02$ fs). Die Verbreiterung erfolgt allerdings nicht symmetrisch um die Diagonale, sondern leicht in Richtung der Symmetrielinie $R_x = 0$ verschoben. Nach der Reflexion des Pakets am Potential ab ca. 4 fs dreht sich die Flussdichte um und das Paket durchquert ein zweites Mal die CI. Dabei wiederholen sich die Beobachtungen der Kompression ($t = 5.56$ fs) und der Verbreiterung, welche leicht in $R_x = 0$ Richtung verschoben ist.

Die Elektronendichte (links in Abb. 6.13) bleibt, typisch für einen diabatischen Fall, weitgehend konstant. Vergleicht man die Dichte zum Zeitpunkt $t = 1.69$ fs und $t = 6.77$ fs, so lässt sich eine leichte Verschiebung in Richtung der Symmetrielinie bei $r_x = 0$ feststellen. Die gesamte Elektronenflussdichte (rechts im Bild) zeigt eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn und bleibt beim Passieren der CI unverändert. Auch nach der Reflexion des Kernwellenpakets tritt keine Umkehrung der Elektronenflussdichte ein, wodurch sich die Dichte weiter an die Symmetrielinie annähert.

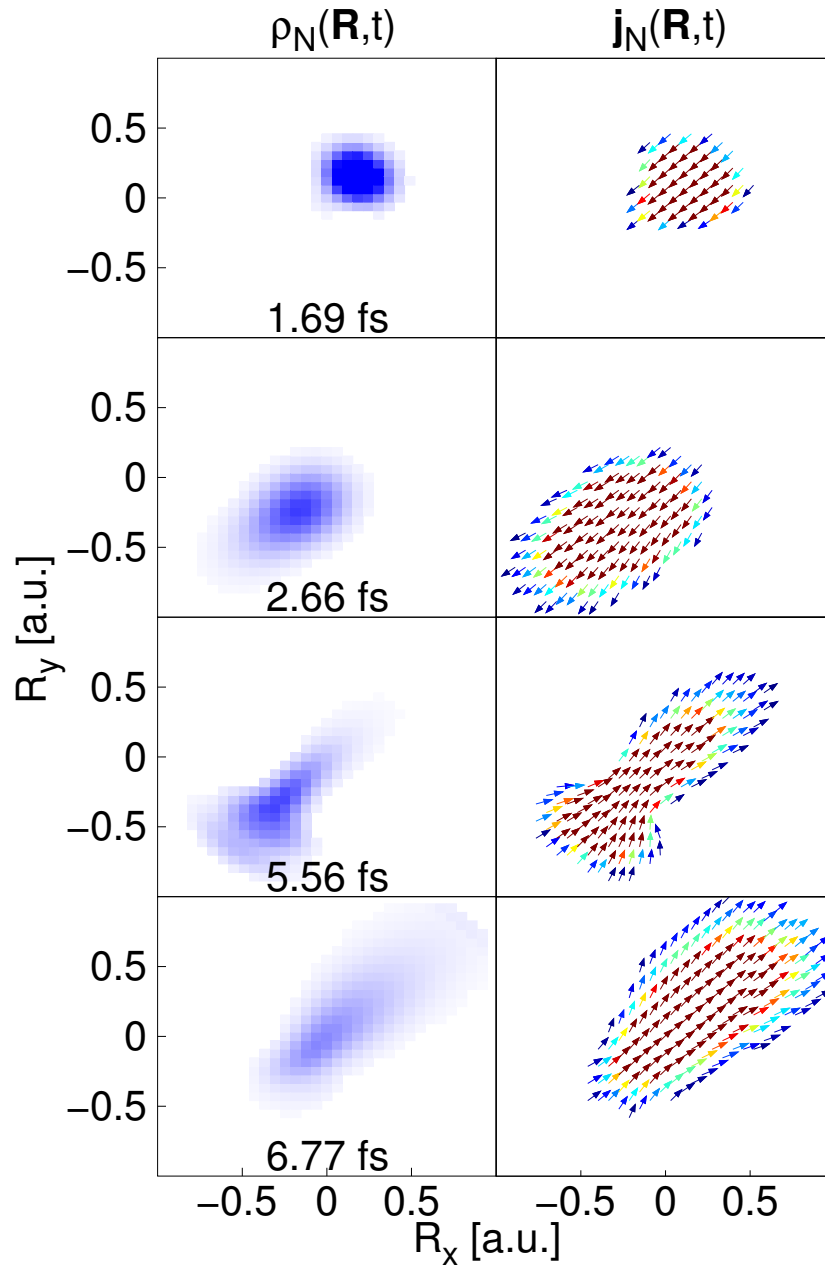


Abbildung 6.12: Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ für den diabatischen Fall auf der Diagonalen zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

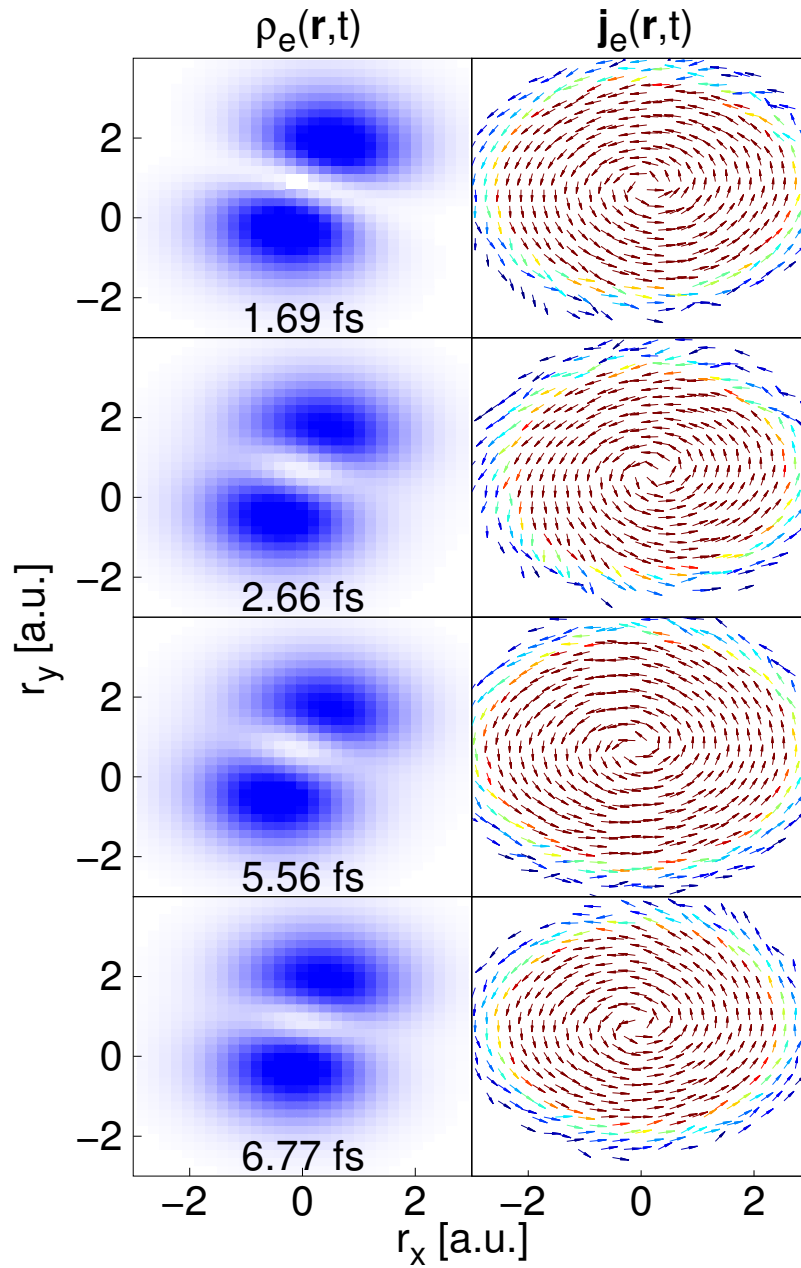


Abbildung 6.13: Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den diabatischen Fall auf der Diagonalen zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-4} a.u. (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$ (dunkel rot).

6.3.1.3 Gemischter Fall

Das Wellenpaket startet nun im $n = 1$ Zustand mit $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (0.0, 0.8) \text{ a.u.}$ (Abb. 6.7 linker, roter Punkt auf der $V_1(R)$ Fläche), sodass nach dem Durchlaufen der CI (ab ca. $t = 3.5 \text{ fs}$) beide Zustände ungefähr gleich stark populiert sind (Abb. 6.14). Die Kerndichten (links

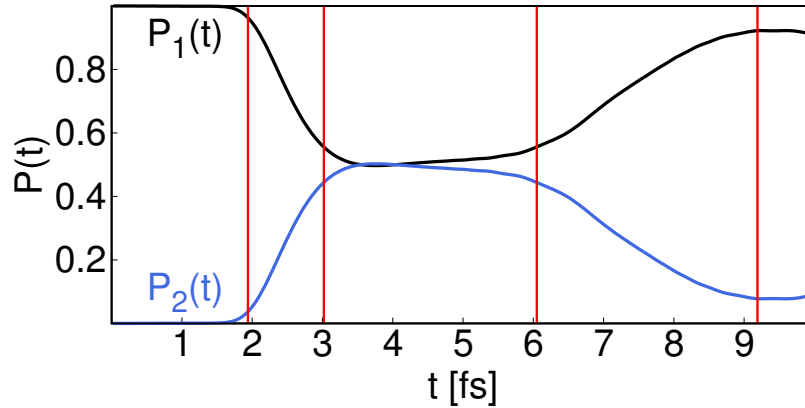


Abbildung 6.14: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den gemischten Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen der Elektronen- (Abb. 6.16) und Kernfluss (Abb. 6.15) dargestellt wird.

in Abb. 6.15) sowie die Kernflussdichte (rechts im Bild) zeigen das gleiche Verhalten wie in den anderen Fällen. Beim Durchqueren der CI wird das Paket komprimiert und anschließend entlang R_x verbreitert. Lediglich die Form wird durch die Besetzung beider Zustände und die anschließende Reflexion an der jeweiligen Potentialwand etwas diffuser. Die Elektronendichte (links in Abb. 6.16) weist zu Beginn einen $2p_x$ Charakter auf, welcher nach dem Durchqueren der CI in eine ringförmige Struktur übergeht ($t = 6.05 \text{ fs}$). Zu Beginn zeigt sich eine schwache Elektronenflussdichte (rechts im Bild), welche eine Drehung im Uhrzeigersinn für $R_x > 0$ und eine gegen den Uhrzeigersinn für $R_x < 0$ besitzt. Die Flussdichte ist somit entgegengesetzt zum diabatischen Fall auf der Symmetrielinie (Kapitel 6.3.1.1). Nach der Passage der CI ($t = 3.02 \text{ fs}$) nimmt die Flussdichte zu, wodurch die Ringstruktur in der Elektronendichte entsteht. Anschließend wird die Flussdichte wieder schwächer bis die CI ein weiteres Mal bei $t = 9.19 \text{ fs}$ passiert wird und die Dichte sich wieder der $2p_x$ Form annähert.

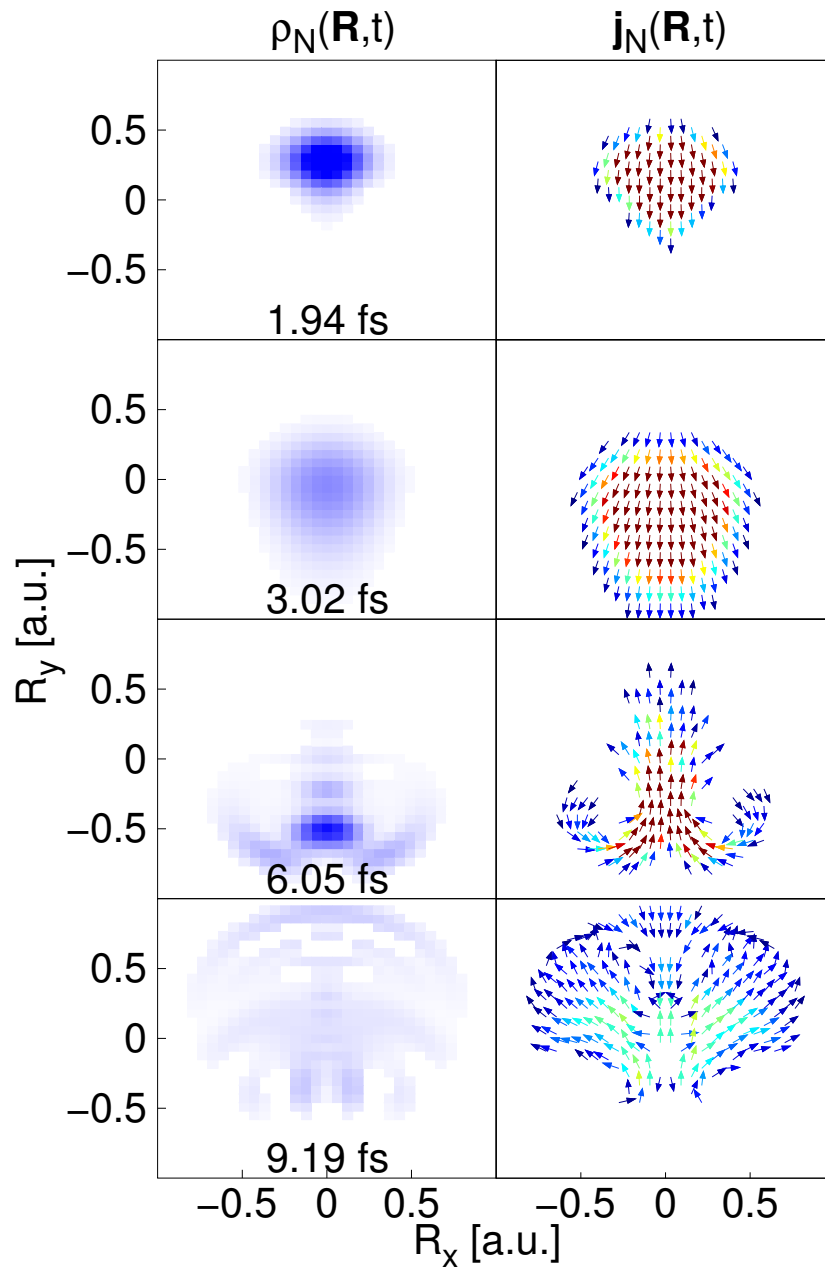


Abbildung 6.15: Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ für den gemischten Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

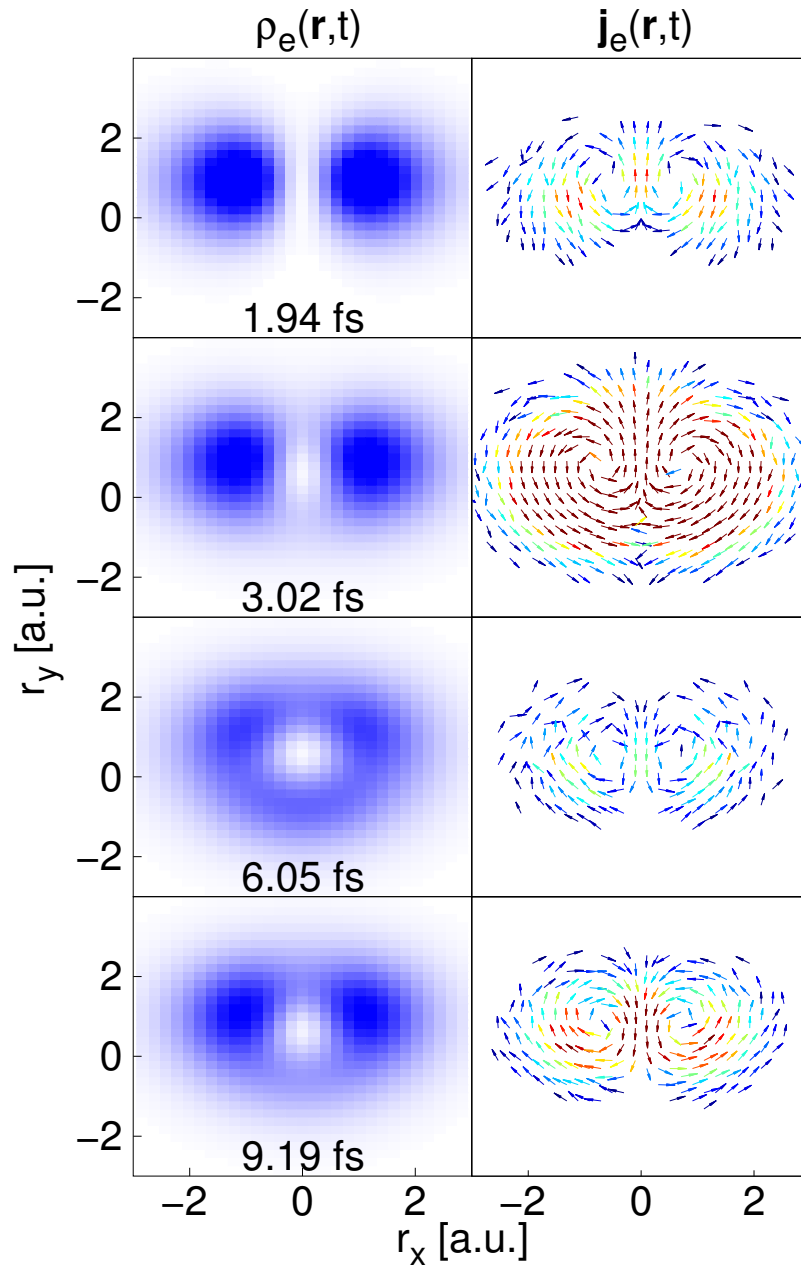


Abbildung 6.16: Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den gemischten Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronendichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-4} a.u. (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$ (dunkel rot).

6.3.1.4 Adiabatischer Fall

In diesem Fall startet das Wellenpaket im $n = 1$ Zustand mit einer Auslenkung von $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (0.0, 0.4)$ (Abb. 6.7 unterer roter Kreis). Unter dieser Startbedingung umläuft das Wellenpaket die CI, sodass fast kein Übertrag in den $n = 2$ Zustand eintritt (Abb. 6.17) und die gesamte Dynamik nur auf dem $n = 1$ Zustand stattfindet.

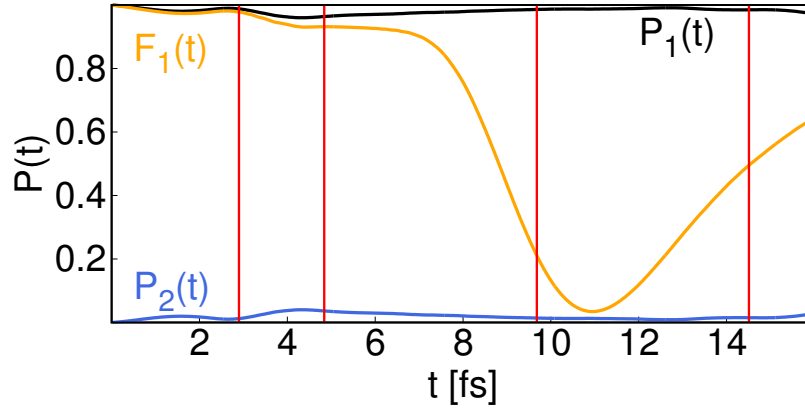


Abbildung 6.17: Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den adiabatischen Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Elektronen- (Abb. 6.19) und Kernflussdichte (Abb. 6.18) dargestellt wird. In orange ist zusätzlich die Fidelity Funktion für den $n = 1$ Zustand dargestellt.

Die elektronische Wellenfunktion $\varphi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist in dem Startbereich antisymmetrisch zu $r_x = 0$, wodurch für das Wellenpaket

$$\Psi(r_x, r_y, R_x, R_y, t) = -\Psi(-r_x, r_y, -R_x, R_y, t) \quad (6.27)$$

gilt. Aus der Kerndichte (links in Abb. 6.18), wie auch der Kernflussdichte (rechts im Bild) geht hervor, dass das Wellenpaket symmetrisch zu $R_x = 0$ in zwei Teilt aufgespalten wird ($t = 2.90 \text{ fs}$). Die beiden Teile umkreisen anschließend die CI, wobei ein Teil sich im und der andere entgegen dem Uhrzeigersinn bewegt ($t = 4.84 \text{ fs}$). Auf der anderen Seite der CI treffen sich beide Wellenpakete und es entsteht ein Interferenzmuster ($t = 9.68 \text{ fs}$) mit einem Knoten in $R_x = 0$, welcher sowohl in der Dichte als auch in der Flussdichte zu sehen ist. Nachdem die Komponenten sich gegenseitig durchquert haben, bewegen sie sich auf der jeweils anderen Seite weiter in Richtung $R_y > 0$, was an der Orientierung der Vektoren der Flussdichte zu erkennen ist ($t = 14.51 \text{ fs}$).

Die Elektronendichte (links in Abb. 6.19) startet mit einer $2p_x$ Ausrichtung und geht während der Umrundung der CI in eine ringförmige Struktur über ($t = 4.84 \text{ fs}$). Die Flussdichte (rechts im Bild) verhält sich dabei ähnlich zum gemischten Fall (Kapitel 6.3.1.3). Diese besitzt eine Drehung im Uhrzeigersinn für $R_x > 0$ und eine entgegen für $R_x < 0$. Beim Übergang der Dichte in die Ringstruktur nimmt die Flussdichte zu. Zum Zeitpunkt der Interferenz bei $t = 9.68 \text{ fs}$ hat sich für die Dichte eine $2p_y$ Form eingestellt und die Flussdichte wird schwächer. Effektiv hat sich die Dichte somit um 90 Grad gedreht,

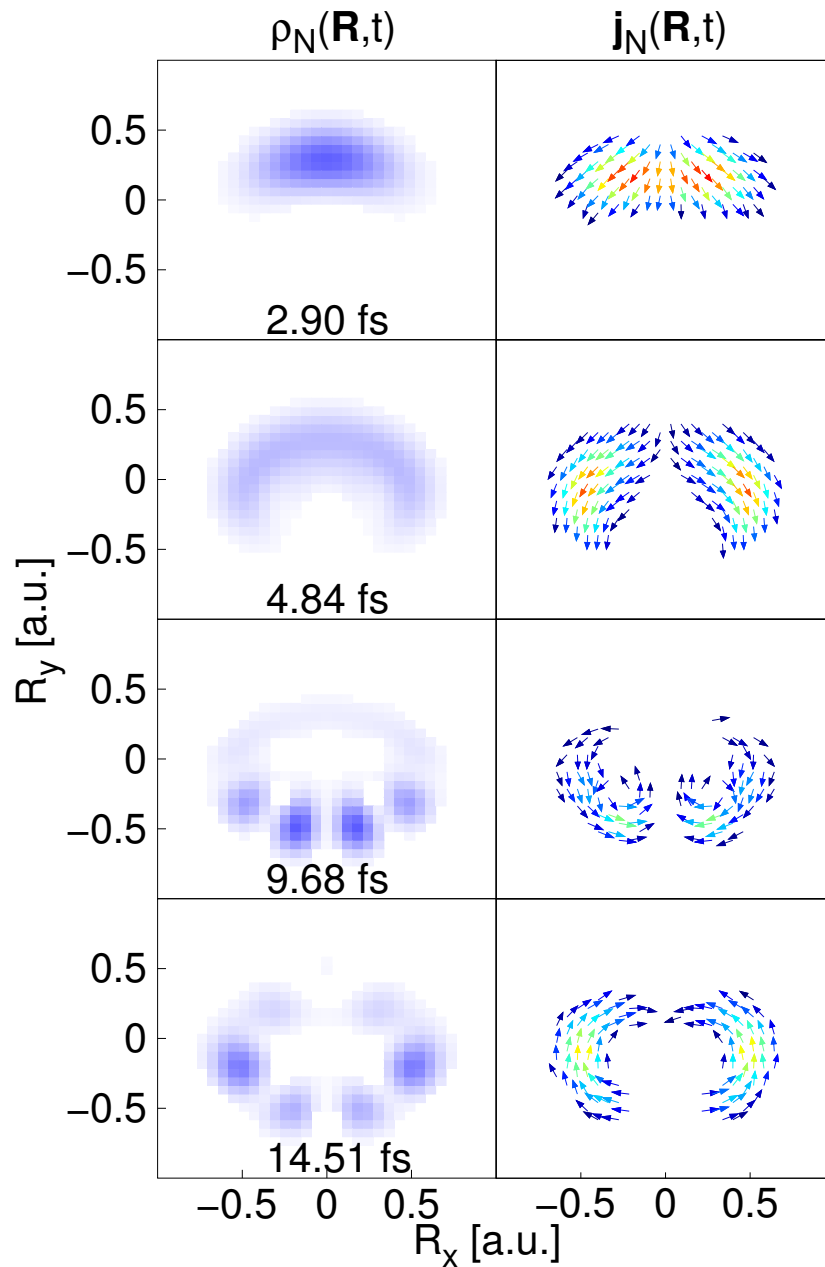


Abbildung 6.18: Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R},t)$ für den adiabatischen Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R},t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

dass dies jedoch keine simple Drehung der Dichte ist, macht die komplexe Struktur der Flussdichte deutlich. Nachdem die beiden Kernkomponenten sich durchquert haben, geht die Elektronendichte erneut in eine Ringstruktur über, was mit einer Umkehrung der Flussdichte verbunden ist ($t = 14.51 fs$).

Da die gesamte Dynamik in einem Zustand erfolgt, bietet sich die BO Näherung für diesen Fall an. Das BO Wellenpaket ist symmetrisch zur $R_x = 0$ Linie und es gilt

$$\psi^{BO}(R_x, R_y, t) = \psi^{BO}(-R_x, R_y, t). \quad (6.28)$$

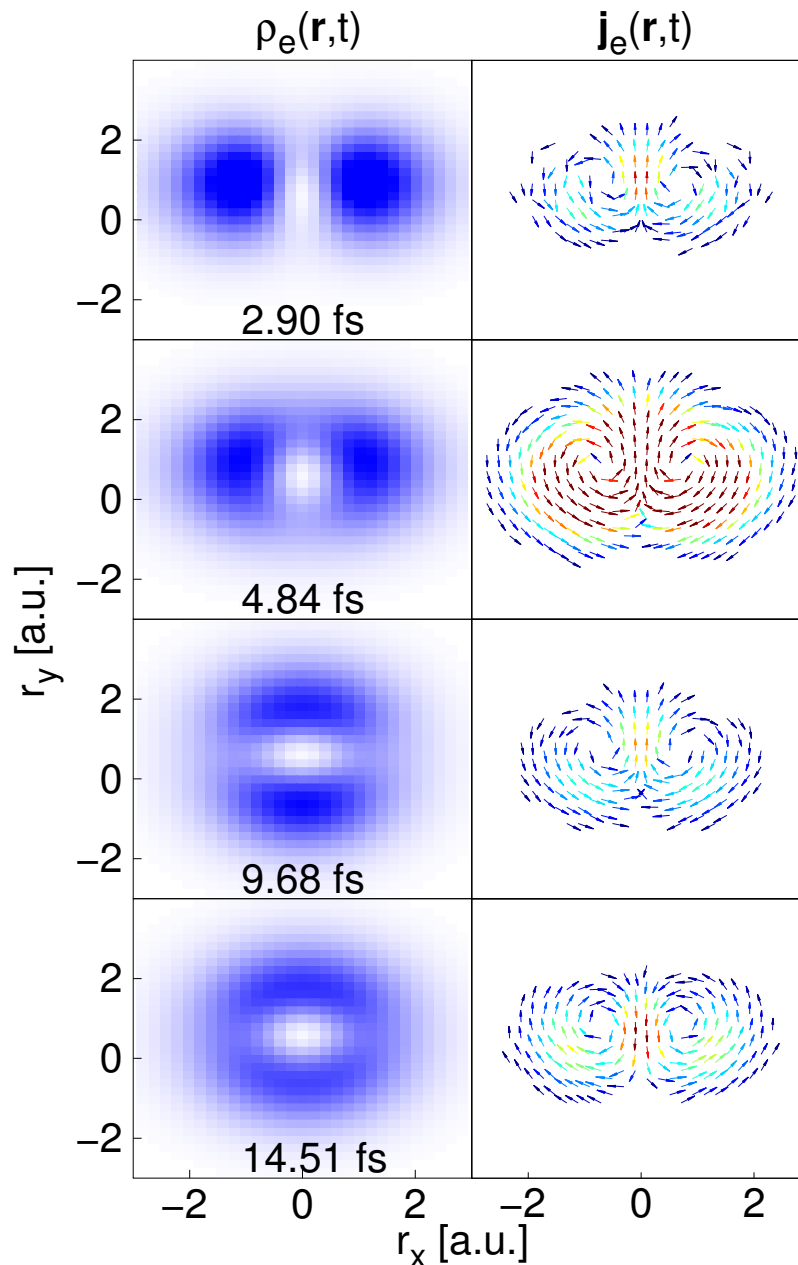


Abbildung 6.19: Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den adiabatischen Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-4} a.u. (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$ (dunkel rot).

Die Kerndichte (links in Abb. 6.20) und der Kernfluss (rechts im Bild) verhalten sich bis zum Eintreten der Interferenz bei $t = 9.68 \text{ fs}$ beinahe identisch zu der exakten Propagation. Das Interferenzmuster ist jedoch ein anderes. Dieses zeigt in der Dichte wie auch in der Flussdichte keine destruktive, sondern eine konstruktive Interferenz bei $R_x = 0$. Zwischen dem exakt und BO propagierten Wellenpaket existiert also ein Phasenunterschied. Dies ist ein bekanntes Phänomen, das auch unter dem Begriff Berry-Phase [78] bekannt ist und bereits in Kapitel 5.2.3 kurz erwähnt wurde.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Interferenzmuster bietet die Betrachtung der Symmetrieeigenschaften beider Propagationen. Das exakt propagierte Wellenpaket besteht

zu Beginn aus einer zur $R_x = 0$ Linie symmetrischen Gaußfunktion für die Beschreibung des Kerns und einer zu $r_x = 0$ antisymmetrischen elektronischen Wellenfunktion zur Beschreibung des Elektrons. Dadurch ist das Gesamtwellenpaket antisymmetrisch zu $R_x = 0$,

$$\Psi(r_x, r_y, R_x, R_y, t) = -\Psi(-r_x, r_y, -R_x, R_y, t). \quad (6.29)$$

Zum Zeitpunkt der Interferenz liegt hingegen ein zu $r_x = 0$ symmetrischer elektronischer Teil vor (Abb. 6.19 mit $t = 9.68 \text{ fs}$). Da die Gesamtwellenfunktion weiterhin antisymmetrisch sein muss lässt sich folgern, dass zu diesem Zeitpunkt der Kernanteil antisymmetrisch ist. Dies führt zu der destruktiven Interferenz in der exakten Propagation.

Das BO Wellenpaket $\psi^{BO}(R, t)$ ist hingegen von Beginn an symmetrisch. Auch diese Symmetrie bleibt während der Propagation erhalten, sodass auch zum Zeitpunkt der Interferenz ein symmetrischer Kernteil vorliegt. Aus diesem ergibt sich wiederum das konstruktive Interferenzmuster.

Nach dieser Interferenzphase ($t = 14.51 \text{ fs}$) werden die Unterschiede zwischen den beiden Propagationen wieder kleiner, sodass sich die Dichten und Flussdichten wieder ähneln. Der Unterschied zwischen den beiden Propagationen ist auch in der Fidelity Funktion in Abbildung 6.17 zu erkennen. Diese ist zu Beginn nahe Eins und fällt zum Zeitpunkt der Interferenz auf beinahe Null ab, was auf den starken Unterschied zu diesem Zeitpunkt hinweist. Anschließend werden die Dichten und Flüsse sich wieder ähnlicher, entsprechend nähert sich der Wert der Fidelity Funktion wieder der Eins an.

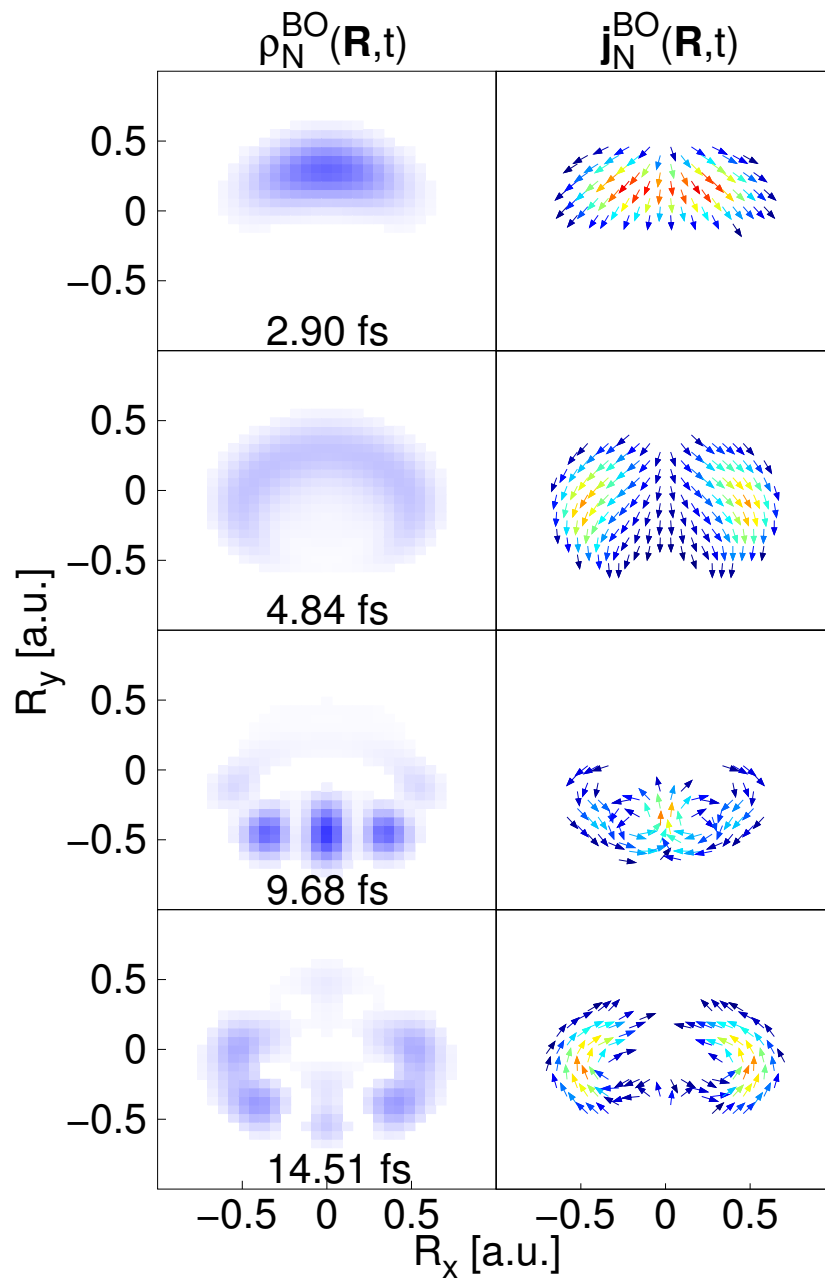


Abbildung 6.20: Links ist die Kerndichte $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ für den BO Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) ein. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

6.4 Zusammenfassung: Untersuchung der Wahrscheinlichkeitsflussdichte in der Umgebung einer CI

Für den diabatischen Fall auf der Symmetrielinie zeigt sich, dass sich die Form der Kerndichte und der Kernflussdichte beim Durchlaufen der CI nicht signifikant verändert. Die Elektronenflussdichte bleibt analog zur Elektronendichte beinahe konstant. Aus der Flussdichte deutet sich allerdings eine Bewegung der Elektronendichte an. Somit bleibt zwar nach außen das Erscheinungsbild der Elektronendichte konstant, jedoch findet innerhalb der Dichte ständig eine Bewegung statt.

Für den diabatischen Fall auf der Diagonalen verhält sich die Kerndichte und die Kernflussdichte ähnlich zum Fall auf der Symmetrielinie. Ein Unterschied zeigt sich für das Elektron. Die Elektronendichte nähert sich mit der Zeit der $r_x = 0$ Linie an. Dies wird vor allem aus der Elektronenflussdichte ersichtlich, welche sich deutlich vom Fall auf der Symmetrielinie unterscheidet.

Für den gemischten Fall tritt durch die Besetzung beider elektronischen Zustände ein deutlich diffuseres Muster in der Kerndichte und der Kernflussdichte auf. Die Elektronendichte geht von der $2p_x$ förmigen Konfiguration in eine Ringstruktur über. Die zugehörige Elektronenflussdichte gibt dabei Aufschluss wie diese Umformung vonstatten geht.

Im adiabatischen Fall wird die CI von zwei entgegengesetzt laufenden Kernwellenpaketen umkreist, wobei beim Zusammentreffen ein destruktives Interferenzmuster entsteht. Für die BO Näherung ergibt sich ein analoges Bild, allerdings mit einem konstruktiven Interferenzmuster. Dieser Phasenunterschied zwischen den beiden Propagationen ist sowohl in den jeweiligen Dichten als auch den Flussdichten zu sehen. Während der Umkreisung der CI geht die Elektronendichte von einer $2p_x$ in eine $2p_y$ Struktur über. Die Elektronenflussdichte zeigt, dass es sich dabei nicht um eine simple 90 Grad Drehung der Dichte handelt, sondern eine komplexere Bewegung zugrunde liegt.

Aus den verschiedenen Fällen geht hervor, dass die Flussdichte durch die zusätzliche Richtungsinformation eine deutlich sensiblere Größe als die Dichte ist. Durch die Flussdichte können somit auch kleinste Veränderungen angezeigt werden, welche aus der Dichte nicht ersichtlich sind.

7 Elektronischer Impuls- erwartungswert innerhalb der BO-Näherung

Der Impulserwartungswert des Kerns und des Elektrons ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_R \rangle &= \langle \Psi(r, R, t) | \hat{p}_R | \Psi(r, R, t) \rangle \\ &= \int dR \int dr \Psi^*(r, R, t) \hat{p}_R \Psi(r, R, t)\end{aligned}\quad (7.1)$$

und

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_r \rangle &= \langle \Psi(r, R, t) | \hat{p}_r | \Psi(r, R, t) \rangle \\ &= \int dR \int dr \Psi^*(r, R, t) \hat{p}_r \Psi(r, R, t).\end{aligned}\quad (7.2)$$

Wie bereits in Kapitel 6.1 anhand des Elektronenflusses gezeigt wurde, gibt es Größen, die innerhalb der BO Näherung unzugänglich sind, auch wenn die Bedingungen der Näherung erfüllt sind. Dies gilt auch für die direkte Berechnung des elektronischen Impulserwartungswerts (Geschwindigkeitsform),

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_r \rangle^{BO} &= \langle \Psi^{BO}(r, R, t) | \underbrace{\hat{p}_r}_{\frac{1}{i}[r, \hat{H}_e]} | \Psi^{BO}(r, R, t) \rangle \\ &= \int dR \rho_N^{BO}(R, t) \frac{1}{i} \int dr \varphi(r, R) [r, \hat{H}_e] \varphi(r, R) \\ &= \int dR \rho_N^{BO}(R, t) \frac{1}{i} \int dr \varphi(r, R) \underbrace{[r, V(R)]}_0 \varphi(r, R) = 0.\end{aligned}\quad (7.3)$$

Der Impulserwartungswert des Kerns ist hingegen, innerhalb der BO Näherung, direkt zugänglich:

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_R \rangle^{BO} &= \langle \Psi^{BO}(r, R, t) | \hat{p}_R | \Psi^{BO}(r, R, t) \rangle \\ &= \int dR \int dr \left(\Psi^{BO}(r, R, t) \right)^* \hat{p}_R \Psi^{BO}(r, R, t).\end{aligned}\quad (7.4)$$

Eine weitere Möglichkeit den Impulserwartungswert zu berechnen, bietet das Ehrenfest-Theorem (Gl. 2.39, Kapitel 2.4.1). Es stellt einen Zusammenhang zwischen dem Ortserwartungswert und dem Impulserwartungswert her (Längenform). Über diese Herangehensweise muss der elektronische Impulserwartungswert nicht zwingend verschwinden ($\mu(R) =$

Dipolmoment im vorgegebenen elektronischen Zustand),

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_r \rangle^{BO} &= \frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle^{BO} = \int dR \frac{d}{dt} \rho_N^{BO}(R, t) \underbrace{\int dr \varphi(r, R) r \varphi(r, R)}_{\mu(R)} \\
&= \frac{1}{i} \int dR (\psi^{BO}(R, t))^* [\mu(R), \hat{H}^{BO}] \psi^{BO}(R, t) \\
&= \frac{1}{2im_R} \int dR (\psi^{BO}(R, t))^* [\mu(R), \hat{p}_R^2] \psi^{BO}(R, t).
\end{aligned} \tag{7.5}$$

7.1 BO-Simulation im 1D Shin-Metiu Modell [80]

Für die Realisierung eines Falls, in dem die BO Näherung für den elektronischen Grundzustand eine gute Gültigkeit aufweist, werden die Parameter $P_{r,R} = 0.8 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -20.3 \text{ eV}$ für das 1D Shin-Metiu Modell verwendet. Dies ermöglicht den Vergleich der Ergebnisse aus der gekoppelten, exakten Propagation, unter Verwendung des Wechselwirkungspotentials (Abb. 7.1 oben), mit denen aus der BO Näherung. Die

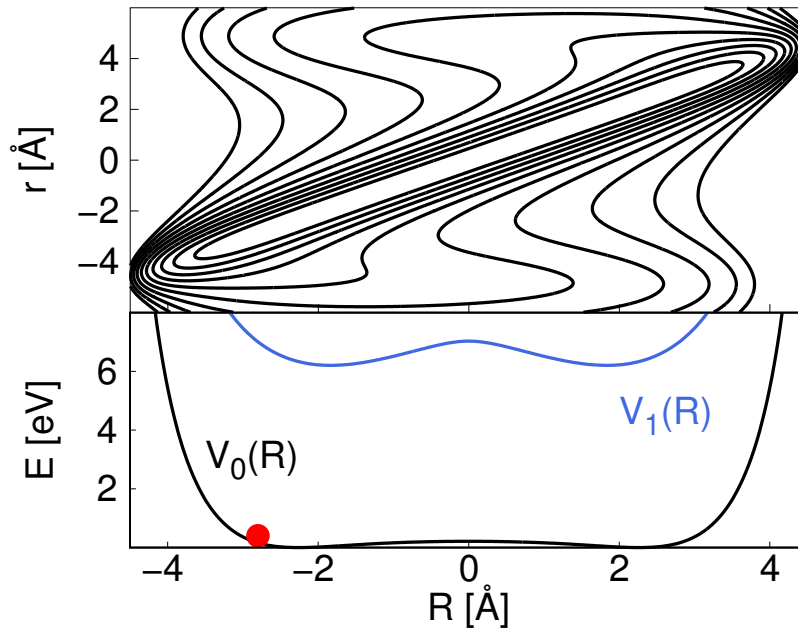


Abbildung 7.1: Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 0.8 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = 20.3 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV, in 2 eV Schritten. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Der rote Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -2.8 \text{ \AA}$.

adiabatischen Potentiale (unten in Abb. 7.1) zeigen einen großen energetischen Abstand zwischen dem Grundzustand $V_0(R)$ und dem ersten angeregten Zustand $V_1(R)$. Somit ist die Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand und den höher angeregten Zuständen gering, wodurch der Grundzustand die Bedingungen für die BO Näherung erfüllt. Entsprechend wird die BO Propagation auf diesem durchgeführt. Der rote Punkt in der

Abbildung zeigt die Position des Kernstartwellenpakets bei $R_{eq} = -2.8 \text{ \AA}$ ($\beta = 7.14 \text{ \AA}^{-2}$). Das Elektron wird durch $\varphi_0(r, R)$ beschrieben. Analog dazu wird das Startwellenpaket für die exakte Propagation angesetzt. Das Wellenpaket besitzt eine mittlere Energie in Höhe der Barriere des Grundzustands. Die Gültigkeit der BO Näherung wird durch den Populationsverlauf des Grundzustands $P_0(t)$ und die Fidelity Funktion $F_0(t)$ in Abbildung 7.2, welche beide einen Wert nahe Eins annehmen, untermauert.

Die Kerndichte für die exakte Propagation $\rho_N(R, t)$ (Abb. 7.3 oben) ist identisch mit der

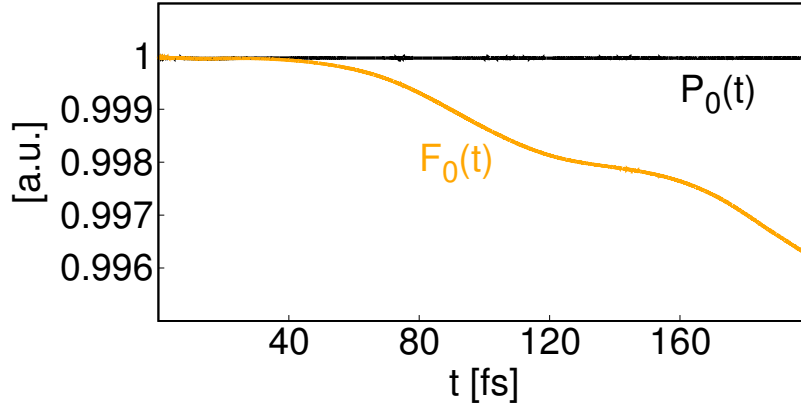


Abbildung 7.2: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$.

Kerndichte aus der BO Propagation $\rho_N^{BO}(R, t)$ (unten), was abermals die Gültigkeit der BO Näherung aufzeigt. Ab etwa 50 fs erreicht das Wellenpaket die Barriere des Grundzustands an der Position $R = 0$. Ein Teil des Wellenpakets überwindet diese Barriere und bewegt sich in Richtung $R > 0$ und wird anschließend am Potential bei $R \approx 3 \text{ \AA}$ (ca. 80 fs) reflektiert. Der andere Teil des Wellenpakets besitzt nicht genügend Energie, um die Barriere zu überwinden und oszilliert entsprechend in dem linken Minimum zwischen $R \approx -2.8 \text{ \AA}$ und $R = 0$. Auch in den Elektronendichten (Abb. 7.4) ist kein Unterschied zwischen der exakten Dichte (oben) und der BO Dichte (unten) zu erkennen. Die Elektronendichten zeigen das gleiche Bild wie die Kerndichten. Ab ungefähr 50 fs überwindet ein Teil die Barriere, während der andere an ihr reflektiert wird. Dieser ähnliche Verlauf zwischen der Kern- und Elektronendichte ist typisch für einen adiabatischen Fall, bei welchem das Elektron dem Kern folgt. Die Kernimpulserwartungswerte (Abb. 7.5 oben) aus den beiden Propagationen sind ebenfalls identisch. Während sich das Kernwellenpaket in Richtung $R > 0$ bewegt, ist ein positiver Impuls zu erkennen. Ab ca. 80 fs , wenn das Paket am Potential reflektiert wird, wechselt der Erwartungswert ins Negative. Der Verlauf ist somit im Einklang mit der Kerndichte. Das Elektron folgt dem Kern, wodurch sich auch ein ähnliches Verhalten im elektronischen Impulserwartungswert (Abb. 7.5 unten) ergibt. Es zeigt sich, dass auch hier die Werte aus der BO Näherung, über die Längenform sehr gut mit den exakten Werten übereinstimmen und durchaus ein elektronischer Impulserwartungswert innerhalb der BO Näherung berechnet werden kann. Ein kleiner Unterschied ist dennoch zu erkennen. Die exakten Werte enthalten zusätzliche Oszillationen, welche

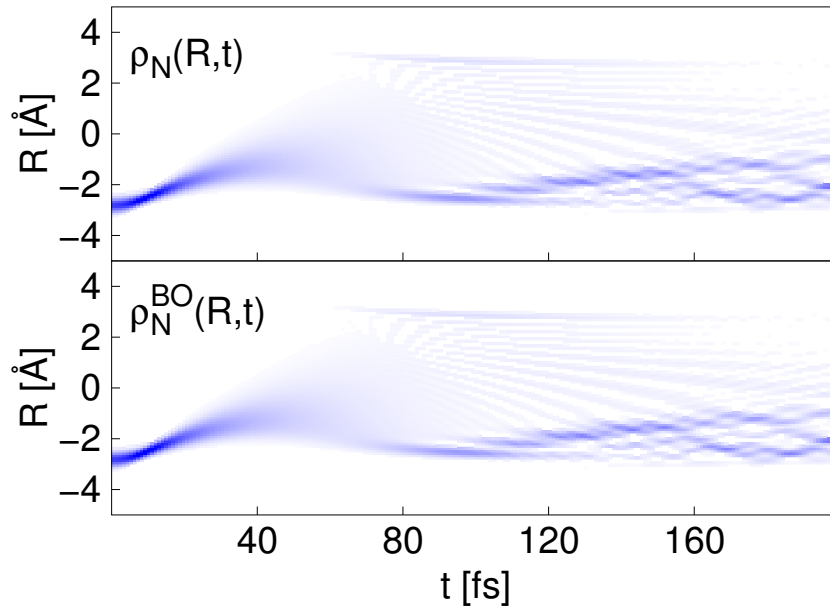


Abbildung 7.3: Oben: Verlauf der Kerndichte $\rho_N(R,t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{BO}(R,t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) an.

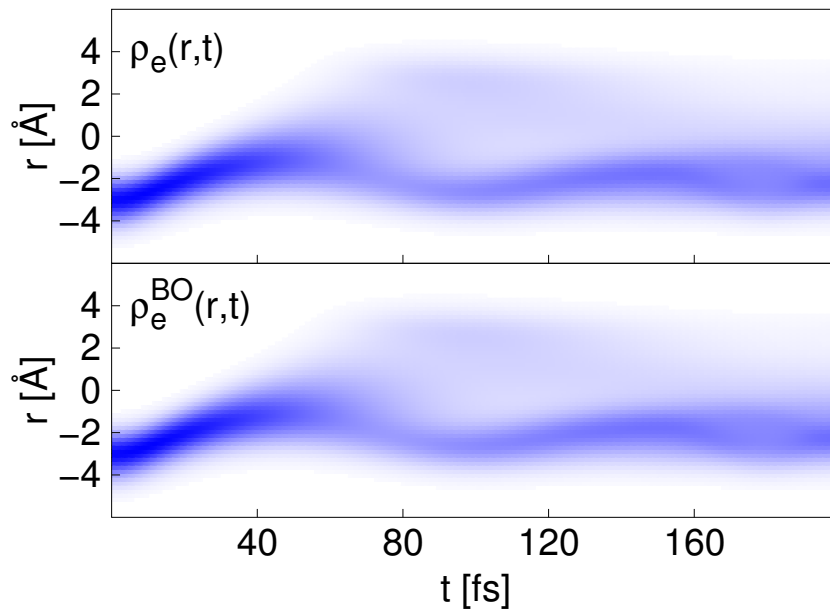


Abbildung 7.4: Oben: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e(r,t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{BO}(r,t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.3 a.u.$ (blau) an.

in der BO Näherung nicht enthalten sind und gegen Ende der Propagation etwas stärker werden. Die Fidelity Funktion (Abb. 7.2) zeigt gegen Ende einen leichten Abfall. Dies legt den Schluss nahe, dass die Oszillationen durch nicht BO Effekte verursacht werden.

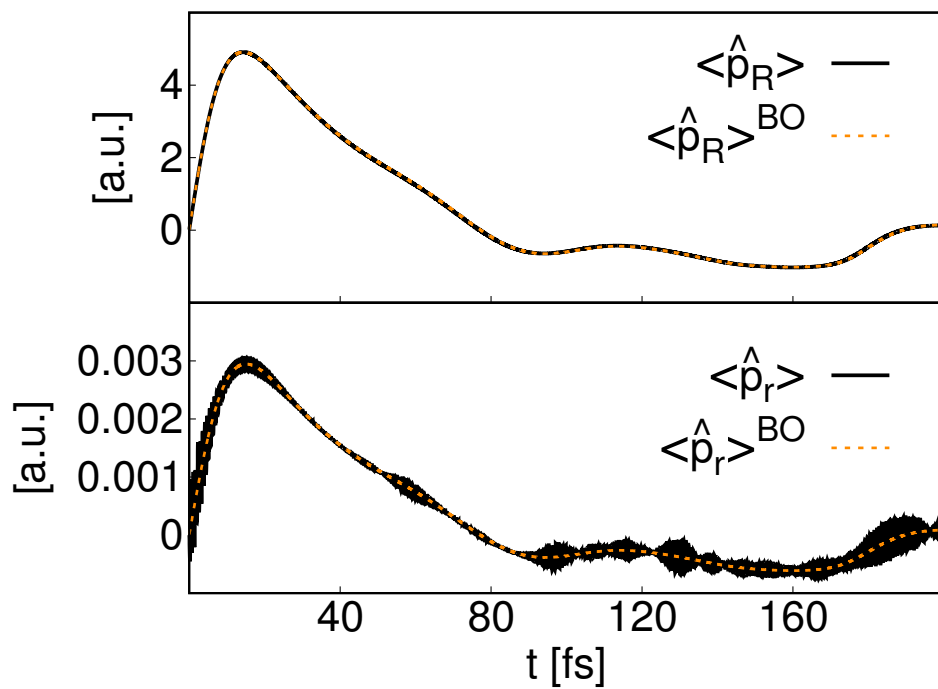


Abbildung 7.5: Oben: Impulserwartungswert für den Kern aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle^{BO}$ (orange). Unten: Elektronischer Impulserwartungswert aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_r \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation über die Längenform $\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ (orange).

7.2 Unterschied zwischen der Geschwindigkeits- und Längenform des elektronischen Impulserwartungswerts [84]

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass der elektronische Impulserwartungswert innerhalb der BO Näherung über die Geschwindigkeitsform verschwindet, während sich über die Längenform eine sehr gute Übereinstimmung mit den exakten Werten ergibt. In diesem Kapitel soll der Unterschied zwischen den beiden Formen aufgezeigt werden. Dazu wird das Wellenpaket aus der exakten Propagation in die adiabatische Basis (siehe Kapitel 2.6) entwickelt. Für die Geschwindigkeitsform erhält man

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_r \rangle &= \sum_n \sum_m \langle \psi_n(R, t) \varphi_n(r, R) | \hat{p}_r | \psi_m(R, t) \varphi_m(r, R) \rangle \\
&= \sum_n \sum_m \int dR \underbrace{\psi_n^*(R, t) \psi_m(R, t)}_{\rho_{nm}(R, t)} \int dr \varphi_n(r, R) \underbrace{\hat{p}_r}_{\frac{1}{i} [r, \hat{H}_e]} \varphi_m(r, R) \\
&= \sum_n \sum_m \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}(R, t) \int dr \\
&\quad \cdot \left[\varphi_n(r, R) r \underbrace{\hat{H}_e \varphi_m(r, R)}_{V_m(R) \varphi_m(r, R)} - \underbrace{\varphi_n(r, R) \hat{H}_e r \varphi_m(r, R)}_{\varphi_n(r, R) V_n(R)} \right] \\
&= \sum_n \sum_m \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}(R, t) (V_m(R) - V_n(R)) \underbrace{\int dr \varphi_n(r, R) r \varphi_m(r, R)}_{\mu_{nm}(R)}.
\end{aligned} \tag{7.6}$$

Die einzelnen Komponenten der Geschwindigkeitsform (A_{nm}^p) sind

$$A_{nm}^p(t) = \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}(R, t) (V_m(R) - V_n(R)) \mu_{nm}(R). \tag{7.7}$$

Analog kann die Entwicklung für die Längenform durchgeführt werden und man erhält

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_r \rangle &= \frac{d}{dt} \sum_n \sum_m \langle \psi_n(R, t) \varphi_n(r, R) | r | \psi_m(R, t) \varphi_m(r, R) \rangle \\
&= \sum_n \sum_m \int dR \frac{d}{dt} \rho_{nm}(R, t) \underbrace{\int dr \varphi_n(r, R) r \varphi_m(r, R)}_{\mu_{nm}(R)}.
\end{aligned} \tag{7.8}$$

Die Komponenten der Längenform sind entsprechend

$$A_{nm}^r(t) = \int dR \frac{d}{dt} \rho_{nm}(R, t) \mu_{nm}(R). \tag{7.9}$$

Zur numerischen Simulation werden die gleichen Parameter wie im vorherigen Kapitel verwendet. Lediglich die Startposition des Kernwellenpakets wird auf $R_{eq} = -3.6 \text{ \AA}$ geändert (roter Punkt in Abb. 7.6), sodass die mittlere Energie des Wellenpakets höher ist

als die Barriere. Die Population des $n = 0$ Zustandes und die Fidelity Funktion (Abb.

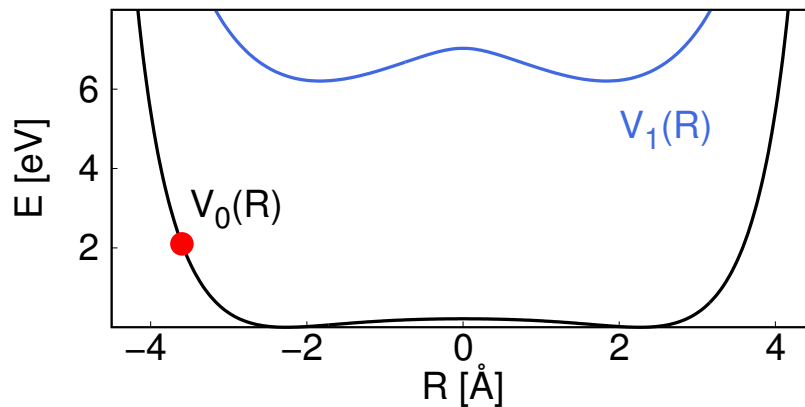


Abbildung 7.6: Adiabatische Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Der rote Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -3.6 \text{ \AA}$.

7.7) dokumentieren, dass, wie auch in dem vorherigen Fall, die BO Näherung eine gute Approximation ist. Abbildung 7.8 zeigt, dass die exakte Kerndichte (oben im Bild) und

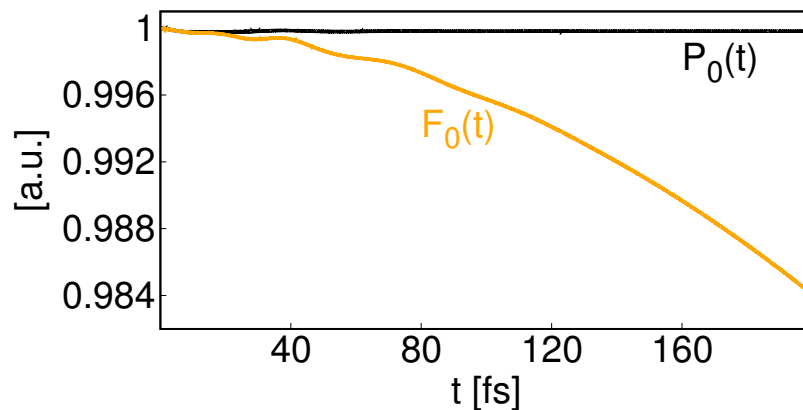


Abbildung 7.7: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$.

die BO Kerndichte (unten im Bild) übereinstimmen. Durch die größere Auslenkung von $R_{eq} = -3.6 \text{ \AA}$ besitzt nun das gesamte Wellenpaket genügend Energie um die Barriere zu überwinden. Es oszilliert somit zwischen den klassischen Wendepunkten bei $R = -4 \text{ \AA}$ und $R = 4 \text{ \AA}$. Ein analoges Bild zeigen die Elektronendichten (Abb. 7.9), diese folgen der Kerndichte.

Die verschiedenen Komponenten für die Geschwindigkeits- und Längenform des elektronischen Impulserwartungswerts sind in Abbildung 7.10 dargestellt. In die Elemente der Geschwindigkeitsform geht gemäß Gleichung 7.7 die Potentialdifferenz ($V_m(R) - V_n(R)$) ein. Die Diagonalelemente müssen entsprechend Null sein. Dies ist auch an den Diagonalelementen für $n = m = 0$ (oben im Bild), $n = m = 1$ (mittig) und $n = m = 2$ (unten) zu erkennen. Für die Geschwindigkeitsform ist fast der gesamte Beitrag zum Impulserwartungswert

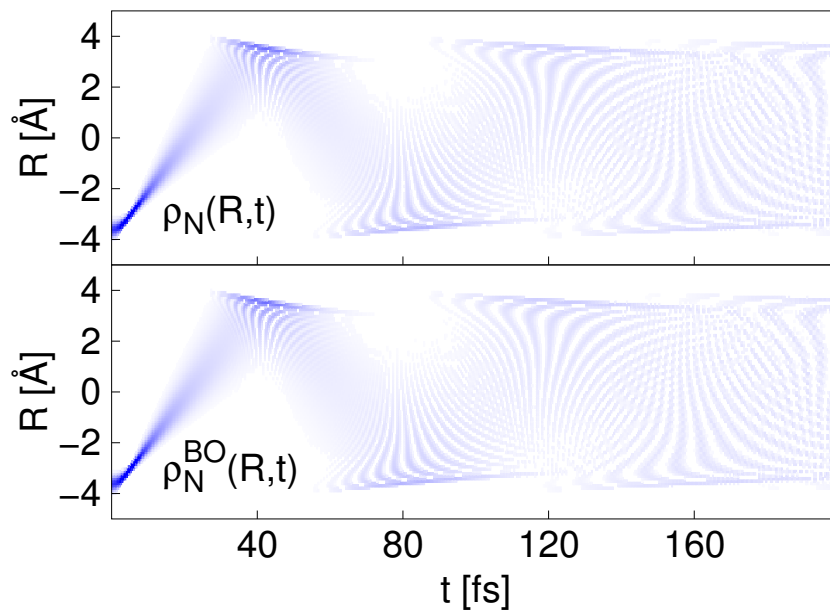


Abbildung 7.8: Oben: Verlauf der Kerndichte $\rho_N(R,t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{BO}(R,t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) an.

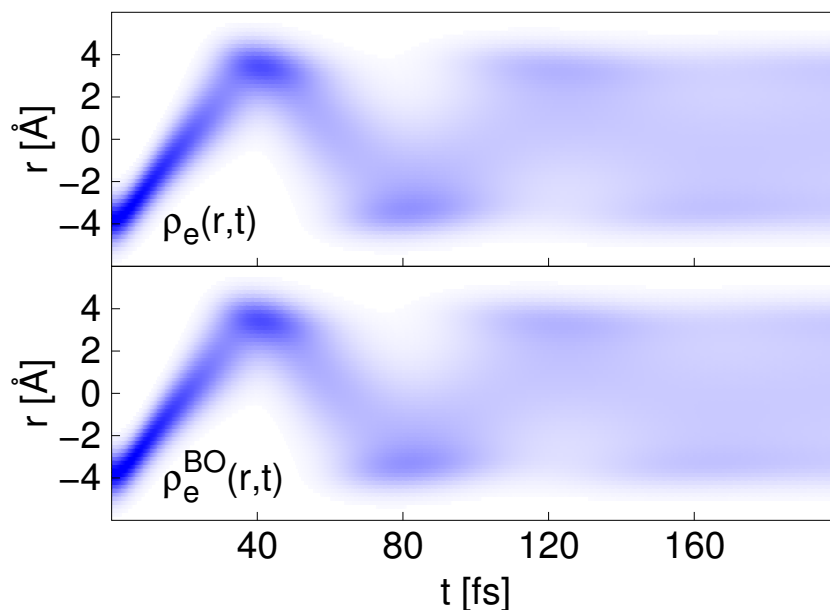


Abbildung 7.9: Oben: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e(r,t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{BO}(r,t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.3 a.u.$ (blau) an.

in den ersten Nebendiagonalelementen A_{01}^p und A_{10}^p enthalten, die Summe dieser beiden Elemente ist $2\Re(A_{01}^p)$ (zweite Zeile im Bild). Die höheren Nebendiagonalelemente enthalten ebenfalls Beiträge, diese sind allerdings gering (siehe Skala in Zeile vier).

In der Längenform ist dagegen fast der komplette Anteil zum Impulserwartungswert im ersten Diagonalelement (A_{00}^r) enthalten (oben im Bild). Die Beiträge anderer Elemente

(Zeile zwei bis fünf) sind dagegen sehr gering.

Innerhalb der BO Näherung findet die Dynamik auf nur einer Potentialfläche statt. Somit geht in den Impulserwartungswert der BO Näherung nur der Beitrag aus dem dazugehörigen Diagonalelement ein, weshalb dieser über die Geschwindigkeitsform verschwindet. In dem hier demonstrierten Fall erfolgt die Dynamik im Grundzustand. Den einzigen Anteil zum elektronischen Impulserwartungswert innerhalb der BO Näherung liefert somit das Element $n = m = 0$. In der Längsform enthält dieses wiederum beinahe den gesamten Impulserwartungswert, wodurch sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem exakten und dem BO elektronischen Impulserwartungswert ergibt. Der Fakt, dass

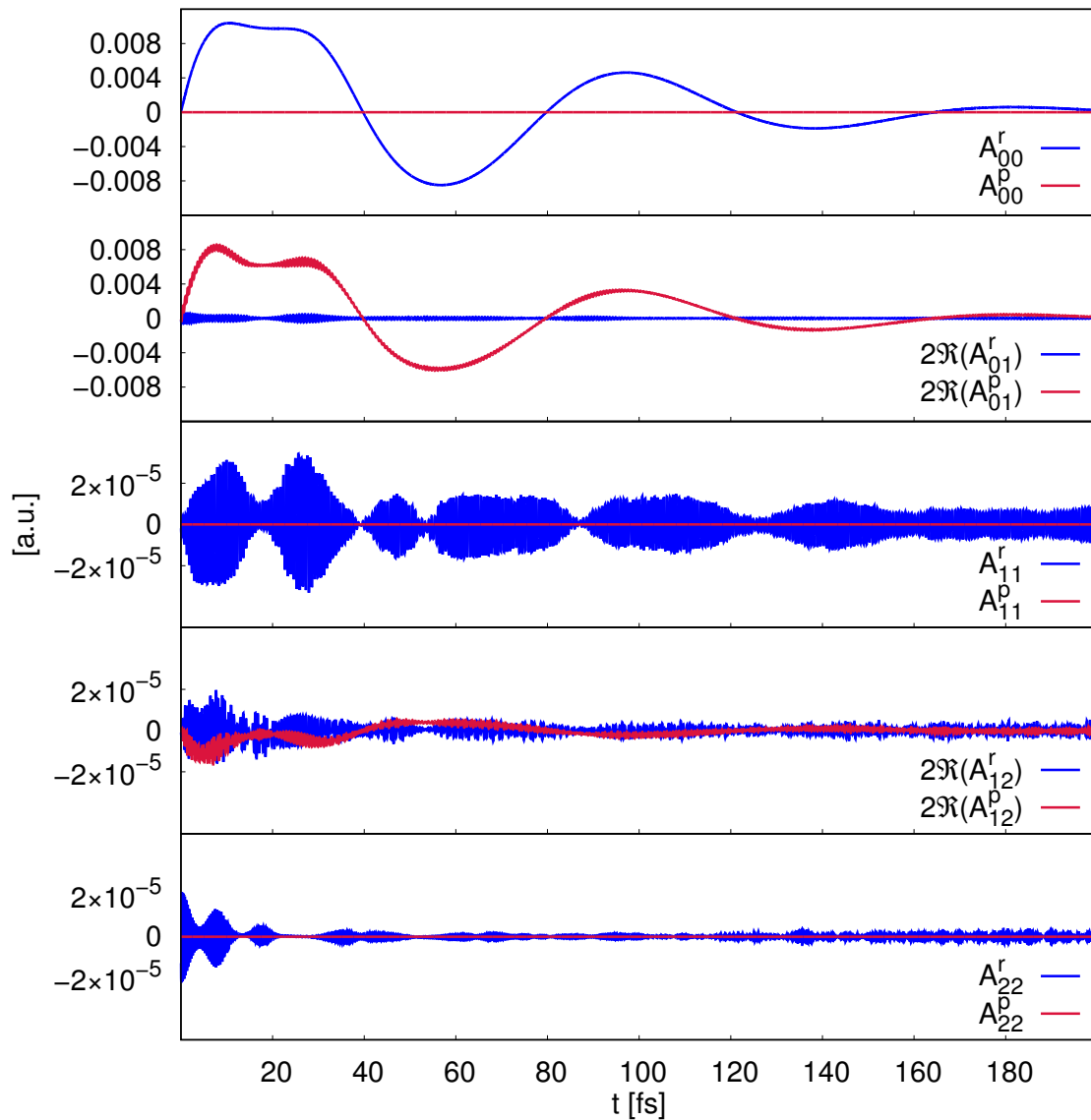


Abbildung 7.10: Gezeigt sind die Komponenten des Impulserwartungswerts in der Geschwindigkeitsform A_{nm}^p (rot) und der Längsform A_{nm}^r (blau) für verschiedene elektronische Zustände n und m . Für Nebendiagonalelemente $n \neq m$ wird zwei Mal der Realteil gezeigt, da A_{nm} und A_{mn} zueinander komplex konjugiert sind.

für die exakte Propagation beide Formen identisch sind, ist oben in Abbildung 7.11 zu sehen. Bereits unter der Berücksichtigung von fünf Zuständen sind die Kurven aus der

Geschwindigkeits- und Längenform fast deckungsgleich mit der exakten Kurve. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitsform langsamer konvergiert und noch mehr Zustände berücksichtigt werden müssten, um die kleine Abweichung zur exakten Kurve zu eliminieren. Die untere Hälfte der Abbildung zeigt, dass, wie auch im vorherigen Kapitel, der elektronische BO Impulserwartungswert über die Längenform sehr gut mit dem exakten Wert übereinstimmt. Wie auch zuvor findet sich lediglich ein kleiner Unterschied durch schnelle Oszillationen in der exakten Kurve. Der Impulserwartungswert nimmt zu Beginn positive Werte an, während sich die Elektronendichte in Richtung $r > 0$ bewegt und wird Null beim Erreichen des klassischen Umkehrpunkts ($t = 40 \text{ fs}$). Anschließend wird das Wellenpaket reflektiert und bewegt sich in Richtung $r < 0$, was mit einem negativen Impulserwartungswert einhergeht.

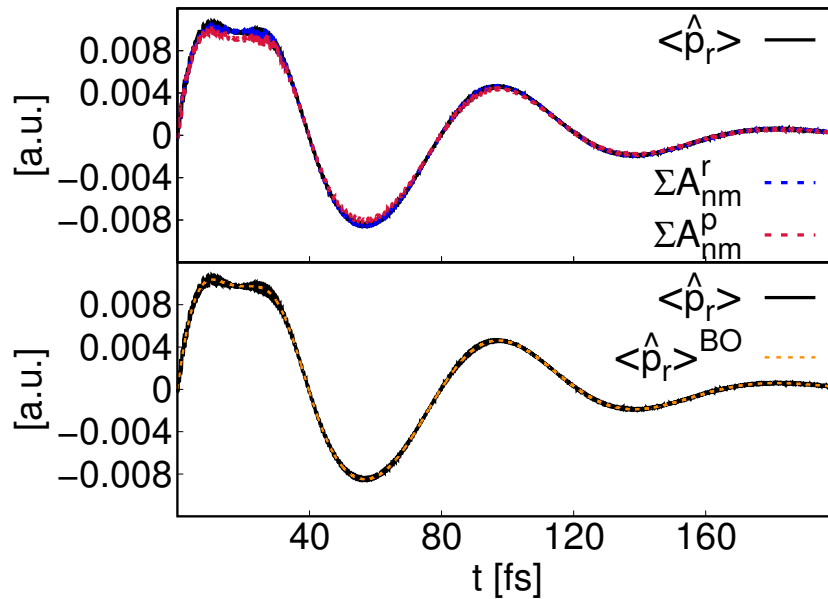


Abbildung 7.11: Oben: In schwarz ist der elektronische Impulserwartungswert aus der exakten Propagation gezeigt ($\langle \hat{p}_r \rangle$). In blau ist die Summe der Koeffizienten aus der Längenform (A_{nm}^r) und in rot die Summe der Koeffizienten aus der Geschwindigkeitsform (A_{nm}^p) für $n = m = 4$ Zustände dargestellt. Unten: Vergleich des exakten Impulserwartungswerts (schwarz) und des BO ($\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ orange) Impulserwartungswerts.

7.3 Grenzwert der BO-Näherung [84]

In Kapitel 7.2 wird der Unterschied zwischen der Geschwindigkeits- und Längenform des elektronischen Impulserwartungswerts aufgezeigt. Durch die schnellere Konvergenz, bei der beinahe nur ein Zustand benötigt wird, ist die Berechnung eines elektronischen Impulserwartungswerts innerhalb der BO Näherung mit der Längenform möglich, während der Erwartungswert über die Geschwindigkeitsform Null ist. Für die exakte Propagation sind beide Formeln äquivalent und liefern dasselbe Ergebnis.

Nimmt man einen Fall an, bei welchem die BO Näherung der exakten Lösung entspricht,

müssen somit auch beide Formeln innerhalb der BO Näherung zum gleichen Ergebnis führen. Der Erwartungswert über die Geschwindigkeitsform bleibt dabei unverändert Null. Dementsprechend muss der Erwartungswert über die Längenform ebenfalls verschwinden. Damit die BO Näherung mit der exakten Lösung übereinstimmt, müssen die NACTs

$$\frac{1}{m_R} \tau_{nm}(R) = \frac{1}{m_R} \langle \varphi_n(r, R) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_m(r, R) \rangle_r \quad (7.10)$$

und

$$\frac{1}{m_R} \tau_{nm}^{(2)}(R) = \frac{1}{m_R} \langle \varphi_n(r, R) | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | \varphi_m(r, R) \rangle_r \quad (7.11)$$

aus der adiabatischen Entwicklung (Kapitel 2.6) verschwinden. Entsprechend dieser Gleichungen besteht eine Möglichkeit die Güte der BO Näherung zu verbessern darin, die Kopplungsterme durch eine Erhöhung der Masse m_R möglichst klein werden zu lassen. Die Kopplungselemente würden ebenfalls verschwinden, wenn die elektronische Wellenfunktion $\varphi(r, R)$ unabhängig von der Kernkoordinate R ist. Somit wären die Ableitungen nach der Kernkoordinate ($\frac{\partial}{\partial R} \varphi_m(r, R)$ und $\frac{\partial^2}{\partial R^2} \varphi_m(r, R)$) Null. Dies würde dem diabatischen Limit entsprechen. Die beiden Fälle werden im Folgenden untersucht.

7.3.1 Verbesserung der BO-Näherung durch Erhöhung der Masse

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Masse m_R auf die BO Näherung und den elektronischen Impulserwartungswert untersucht. Für die numerische Simulation werden die selben Potentiale und dasselbe Startwellenpaket wie in Kapitel 7.2 verwendet, lediglich die Masse m_R wird variiert. Die Propagation wird einmal mit der Masse $m_R = 2m_p$ und einmal mit $m_R = 3m_p$ durchgeführt. Bei dem beweglichen Ion handelt es sich somit einmal um ein Deuteron und einmal um ein Triton.

Der Populationsverlauf des Grundzustands ist für das Proton (Kapitel 7.2 Abb. 7.7), das Deuteron (Abb. 7.12 oben) und das Triton (Abb. 7.12 unten) fast identisch. Die Fidelity Funktion zeigt dagegen kleine Differenzen. Ihr Abfall wird mit zunehmender Masse kleiner, was auf die bessere Gültigkeit der BO Näherung mit zunehmender Masse hinweist. Die Kerndichten des Deuterons (Abb. 7.13 oben) und des Tritons (Abb. 7.13 unten) zeigen, wie auch für das Proton aus Kapitel 7.2 (Abb. 7.8) eine Oszillation zwischen den klassischen Wendepunkten bei $R = -4 \text{ \AA}$ und $R = 4 \text{ \AA}$. Durch die höhere Masse wird die Geschwindigkeit des Wellenpakets verlangsamt, wodurch sich der Zeitpunkt der Reflexion an den Wendepunkten auf eine späteren Zeiten verschiebt. Diese Verschiebung wird durch die roten vertikalen Linien illustriert.

Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch aus den Elektronendichten (Abb. 7.14 oben Deuteron, unten Triton). Diese folgen dem Kern, wodurch sich auch hier der Reflexionszeitpunkt mit zunehmender Masse des Kerns nach hinten verschiebt.

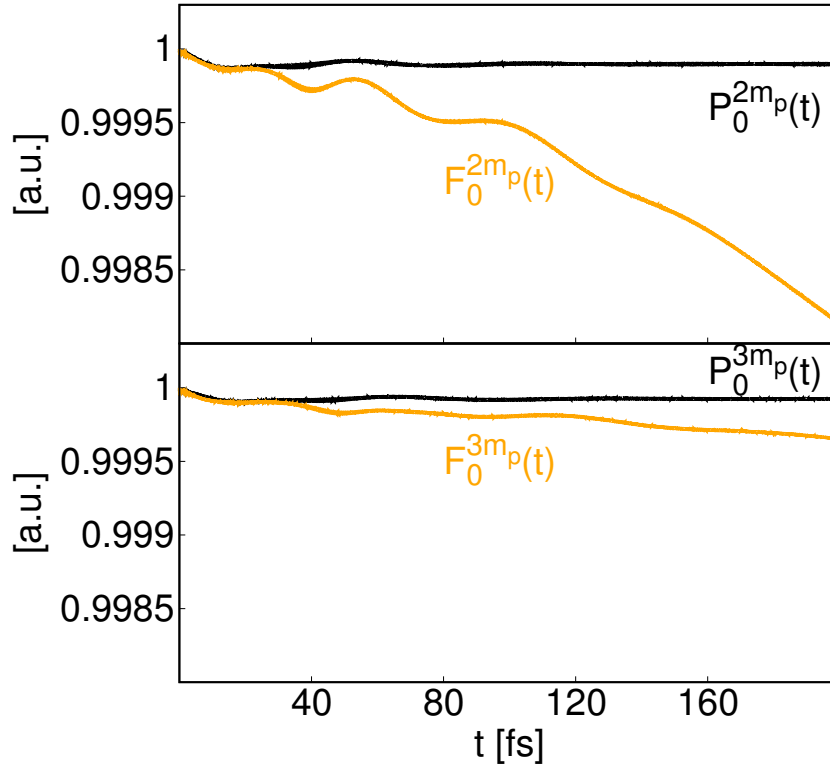


Abbildung 7.12: Oben: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0^{2m_p}(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0^{2m_p}(t)$ für das Deuteron. Unten: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0^{3m_p}(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0^{3m_p}(t)$ für das Triton.

Die BO Kerndichten und BO Elektronendichten sind identisch zu den exakten Dichten, weshalb auf die zusätzliche Darstellung verzichtet wird. Aus Kapitel 7.2 geht hervor, dass im wesentlichen nur die Komponente A_{00}^r zur Längenform und A_{01}^p beziehungsweise A_{10}^p zur Geschwindigkeitsform des Impulserwartungswerts beitragen. Diese sind in Zeile eins und zwei in Abbildung 7.15 dargestellt. Vergleicht man diese Komponenten für die Masse des Protons (Abb. 7.10 Kapitel 7.2), des Deuterons (links) und des Tritons (rechts), so zeigt sich, dass die Werte mit zunehmender Masse etwas kleiner werden. Dies gilt ebenfalls für die Summe der einzelnen Komponenten in Zeile drei. In Zeile vier wird der exakte mit dem BO Erwartungswert verglichen. Der exakte Wert unterscheidet sich, wie auch in den vorherigen Kapiteln, nur durch kleine Oszillationseffekte von dem aus der BO Näherung. Diese Oszillationseffekte nehmen mit zunehmender Masse ab, wodurch die Differenzen kleiner werden.

Die Ergebnisse belegen, dass durch sukzessive Erhöhung der Masse die BO Näherung in die exakte Lösung übergeht. Dadurch wird der elektronische BO Impulserwartungswert aus der Längenform kleiner und strebt für große Massen gegen den Wert Null aus der Geschwindigkeitsform.

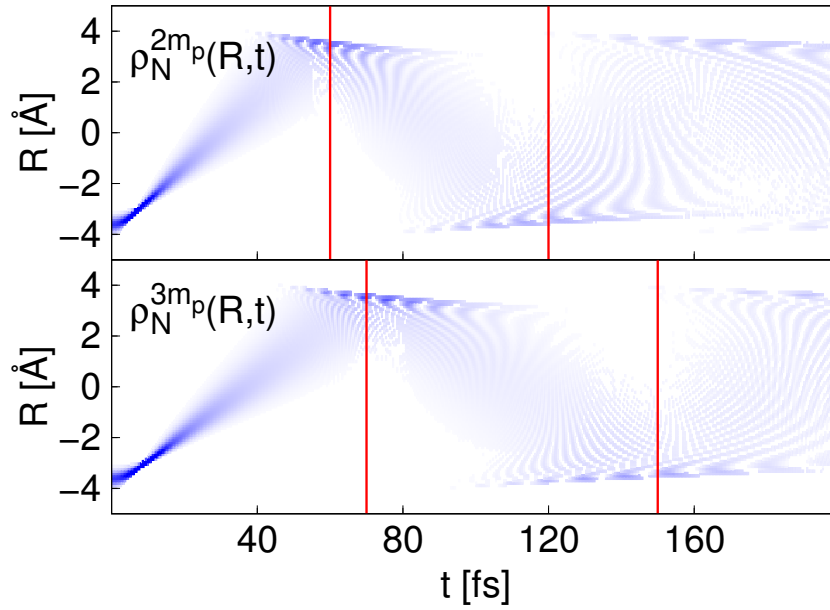


Abbildung 7.13: Oben: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{2m_p}(R, t)$ für das Deuteron. Unten: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{3m_p}(R, t)$ für das Triton. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) an. Die roten vertikalen Linien zeigen den Zeitpunkt der Reflexion des Wellenpakets an.

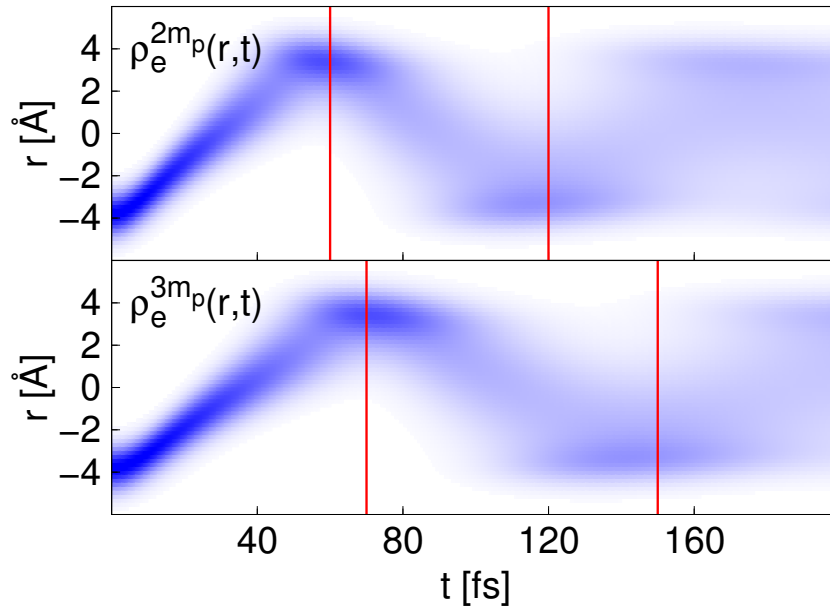


Abbildung 7.14: Oben: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{2m_p}(r, t)$ für das Deuteron. Unten: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{3m_p}(r, t)$ für das Triton. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.3 a.u.$ (blau) an. Die roten vertikalen Linien zeigen den Zeitpunkt der Reflexion des Wellenpakets an.

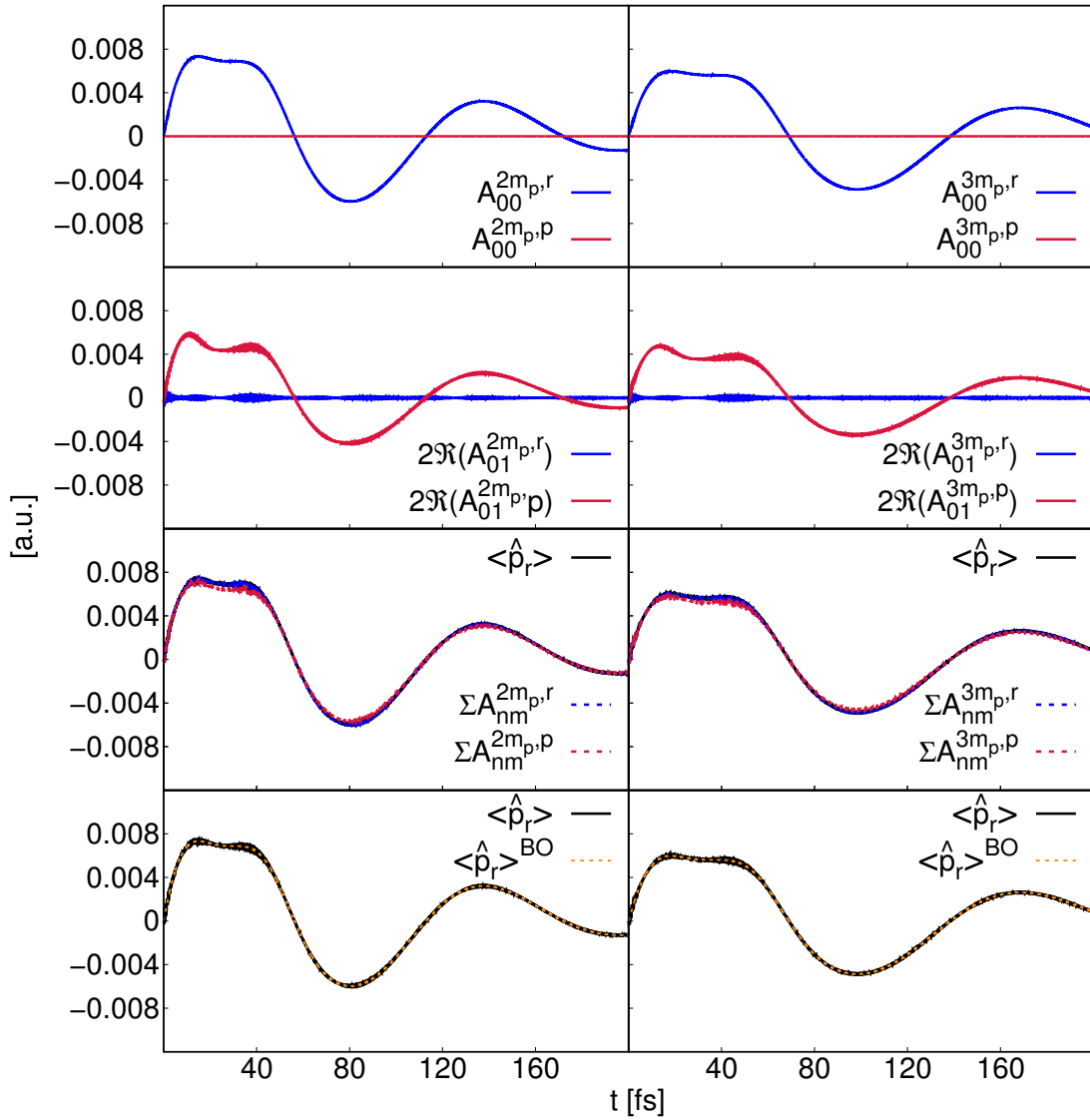


Abbildung 7.15: Die Werte für das Deuteron sind links und die des Tritons rechts dargestellt. Die ersten beiden Zeilen zeigen die wichtigsten Komponenten der Geschwindigkeitsform A_{nm}^p (rot) und der Längenform A_{nm}^r (blau). Zeile drei enthält einen Vergleich der elektronischen Impulserwartungswerte aus den zwei Formen ($n = m = 4$ Zuständen) mit dem exakten Impulserwartungswert $\langle \hat{p}_r \rangle$. Zeile vier zeigt einen Vergleich zwischen dem exakten und dem BO Impulserwartungswert $\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ aus der Längenform.

7.3.2 Verbesserung der BO-Näherung durch Annäherung an den diabatischen Grenzwert

Durch die Wahl einer diabatischen Basis ($\varphi_n(r, R_0)$ siehe Kapitel 2.8) verschwinden die NACTs (Gl. 7.10 und 7.11) und man erhält potentielle Kopplungselemente $U_{nm}(R)$. Analog zu der adiabatischen Geschwindigkeits- und Längenform des elektronischen Impulserwartungswerts lässt sich jeweils eine entsprechende diabatische Form aufstellen. Dafür wird das Wellenpaket der exakten Propagation in die diabatische Basis entwickelt und man erhält für die Geschwindigkeitsform

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_r \rangle &= \sum_n \sum_m \langle \psi_n^d(R, t) \varphi_n(r, R_0) | \hat{p}_r | \psi_m^d(R, t) \varphi_m(r, R_0) \rangle \\
&= \sum_n \sum_m \int dR \rho_{nm}^d(R, t) \int dr \varphi_n(r, R_0) \underbrace{\hat{p}_r}_{\frac{1}{i}[r, \hat{H}_e]} \varphi_m(r, R_0) \\
&= \sum_n \sum_m \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}^d(R, t) \int dr \varphi_n(r, R_0) [r, \hat{H}_e^d + \hat{U}(r, R)] \varphi_m(r, R_0) \\
&= \sum_n \sum_m \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}^d(R, t) \int dr \varphi_n(r, R_0) r \underbrace{\hat{H}_e^d \varphi_m(r, R_0)}_{E_m^d(R_0) \varphi_m(r, R_0)} \\
&\quad - \sum_n \sum_m \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}^d(R, t) \int dr \underbrace{\varphi_n(r, R_0) \hat{H}_e^d}_{\varphi_n(r, R_0) E_n^d(R_0)} r \varphi_m(r, R_0) \\
&= \sum_n \sum_m \frac{1}{i} \int dR \rho_{nm}^d(R, t) \underbrace{(E_m^d(R_0) - E_n^d(R_0))}_{\mu_{nm}(R_0)} \int dr \varphi_n(r, R_0) r \varphi_m(r, R_0) \\
&= \sum_n \sum_m D_{nm}^p(R_0, t).
\end{aligned} \tag{7.12}$$

Die einzelnen Komponenten der Geschwindigkeitsform (D_{nm}^p) sind

$$D_{nm}^p(R_0, t) = \frac{1}{i} \mu_{nm}(R_0) \int dR \rho_{nm}^d(R, t) (E_m^d(R_0) - E_n^d(R_0)). \tag{7.13}$$

Für die Längenform erhält man

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_r \rangle &= \frac{d}{dt} \sum_n \sum_m \langle \psi_n^d(R, t) \varphi_n(r, R_0) | r | \psi_m^d(R, t) \varphi_m(r, R_0) \rangle \\
&= \sum_n \sum_m \int dR \frac{d}{dt} \rho_{nm}^d(R, t) \underbrace{\int dr \varphi_n(r, R_0) r \varphi_m(r, R_0)}_{\mu_{nm}(R_0)} \\
&= \sum_n \sum_m D_{nm}^r(R_0, t),
\end{aligned} \tag{7.14}$$

mit den Komponenten

$$D_{nm}^r(R_0, t) = \mu_{nm}(R_0) \int dR \frac{d}{dt} \rho_{nm}^d(R, t). \tag{7.15}$$

7.3.2.1 Diabatische BO-Näherung

Fasst man die BO Näherung dahingehend auf, dass die gesamte Dynamik auf nur einer Potentialfläche erfolgt und keine Wechselwirkung zu anderen Zuständen besteht, so kann eine diabatische BO Näherung definiert werden. Dazu werden die diabatischen Kopplungselemente $U_{nm}(R)$ gleich Null gesetzt und man erhält die diabatische BO Kernschrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_n^{d,BO}(R, t) = \underbrace{\left[-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \hat{U}_{nn}(R) + E_n^d(R_0) \right]}_{\hat{H}_n^{d,BO}} \psi_n^{d,BO}(R, t) \quad (7.16)$$

mit dem diabatischen BO Kernhamiltonoperator $\hat{H}_n^{d,BO}$. Die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi_n^{d,BO}(r, R, t) = \psi_n^{d,BO}(R, t) \varphi_n(r, R_0) \quad (7.17)$$

besteht aus dem Produkt des Kernwellenpakets $\Psi_n^{d,BO}(R, t)$ mit der zu $\hat{H}_n^{d,BO}$ zugehörigen elektronischen Wellenfunktion $\varphi_n(r, R_0)$. Berechnet man den elektronischen Impulserwartungswert innerhalb der diabatischen BO Näherung über die Geschwindigkeitsform,

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_r \rangle^{d,BO}(t) &= \langle \Psi^{d,BO}(r, R, t) | \underbrace{\hat{p}_r}_{\frac{1}{i}[r, \hat{H}_e]} | \Psi^{d,BO}(r, R, t) \rangle \\ &= \int dR \rho_N^{d,BO}(R, t) \frac{1}{i} \int dr \varphi(r, R_0) [r, \hat{H}_e^d + \hat{U}(r, R)] \varphi(r, R_0) \\ &= \int dR \rho_N^{d,BO}(R, t) \frac{1}{i} \int dr \varphi(r, R_0) [r, \hat{H}_e^d] \varphi(r, R_0) \\ &= \int dR \rho_N^{d,BO}(R, t) \frac{1}{i} \int dr \varphi(r, R_0) \underbrace{[r, E^d(R_0)]}_0 \varphi(r, R_0) = 0, \end{aligned} \quad (7.18)$$

so ist dieser, wie auch in der adiabatischen BO Näherung (Gl. 7.3), gleich Null. Ein Unterschied zur adiabatischen BO Näherung (Gl. 7.5) findet sich jedoch, wenn man die Längenform verwendet. Diese ist für die diabatische BO Näherung

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_r \rangle^{d,BO} &= \frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle^{BO} = \frac{d}{dt} \int dR \rho_N^{d,BO}(R, t) \underbrace{\int dr \varphi(r, R_0) r \varphi(r, R_0)}_{\mu(R_0)} \\ &= \mu(R_0) \underbrace{\frac{d}{dt} \int dR \rho_N^{d,BO}(R, t)}_1 = \mu(R_0) \underbrace{\frac{d}{dt} 1}_0 = 0 \end{aligned} \quad (7.19)$$

und somit immer Null. Die Propagation des Kernwellenpakets $\psi_n^{d,BO}(R, t)$ innerhalb der diabatischen BO Näherung erfolgt fast identisch zur Propagation in der adiabatischen BO Näherung (Kapitel 4.5.2).

Das diabatische BO Kernwellenpaket

$$\psi^{d,BO}(R, t = 0) = N e^{-\beta(R-R_{eq})^2} \quad (7.20)$$

entspricht dem aus der exakten Propagation (Kapitel 4.5 Gl. 4.12). Die Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte $\rho^{d,BO}(r, R, t)$, die Kerndichte $\rho_N^{d,BO}(R, t)$ und die Elektronendichte $\rho_e^{d,BO}(r, t)$ sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\rho^{d,BO}(r, R, t) = |\Psi^{d,BO}(r, R, t)|^2, \quad (7.21)$$

$$\rho_N^{d,BO}(R, t) = |\psi^{d,BO}(R, t)|^2, \quad (7.22)$$

$$\rho_e^{d,BO}(r, t) = \int dR |\Psi^{d,BO}(r, R, t)|^2. \quad (7.23)$$

Um die Güte dieser BO Näherung in Bezug auf die exakte Propagation bestimmen zu können lässt sich die Population der einzelnen diabatischen Zustände

$$P_n^d(t) = \int dR \left| \int dr \varphi_n(r, R_0) \Psi(r, R, t) \right|^2 \quad (7.24)$$

und die diabatische Fidelity Funktion

$$F_n^d(t) = \left| \int dR \int dr (\Psi^{d,BO}(r, R, t))^* \Psi(r, R, t) \right|^2 \quad (7.25)$$

berechnen.

7.3.2.2 Erste Parametrisierung

Für das 1D Shin-Metiu Modell werden die Parameter $P_{r,R} = 2.5 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -10.04 \text{ eV}$ verwendet, um einen möglichst diabatischen Fall zu generieren. Das Wechselwirkungspotential (Abb. 7.16 oben) zeigt zwei Minima, die sich ausgehend von der Position $r = \pm 5 \text{ \AA}$ und $R = \pm 1.5 \text{ \AA}$ entlang der R Koordinate erstrecken.

Die adiabatischen Potentiale (mittig) besitzen eine vermiedene Kreuzung bei $R = 0$ mit einem energetischen Abstand von 0.048 eV . An dieser Stelle schneiden sich die diabatischen Potentiale (Referenzgeometrie $R_0 = -2 \text{ \AA}$ unten, siehe Kapitel 2.8 Gl. 2.69). Die Startposition des Wellenpakets ($\beta = 7.14 \text{ \AA}$) ist mit einem roten Punkt im adiabatischen und diabatischen Potential markiert. Das Kernwellenpaket startet somit jeweils im ersten angeregten elektronischen Zustand mit einer Auslenkung von $R_{eq} = -1.86 \text{ \AA}$. Abbildung 7.17 zeigt die elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_n(r, R)$ für die beiden Zustände. Die roten vertikalen Linien markieren die Referenzgeometrie $R_0 = -2 \text{ \AA}$, an welcher die diabatischen elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_n(r, R_0)$ definiert werden. Für $R < 0$ ist das Elektron im Grundzustand zum Großteil am festen Kern bei $r = -5 \text{ \AA}$ und für $R > 0$ am festen Kern bei $r = 5 \text{ \AA}$ lokalisiert. Für den angeregten Zustand ist die Situation genau umgekehrt. Das Elektron wird für die exakte wie auch die adiabatische BO Propagation durch die adiabatische elektronische Wellenfunktion $\varphi_1(r, R)$ beschrieben. Für die diabatische BO

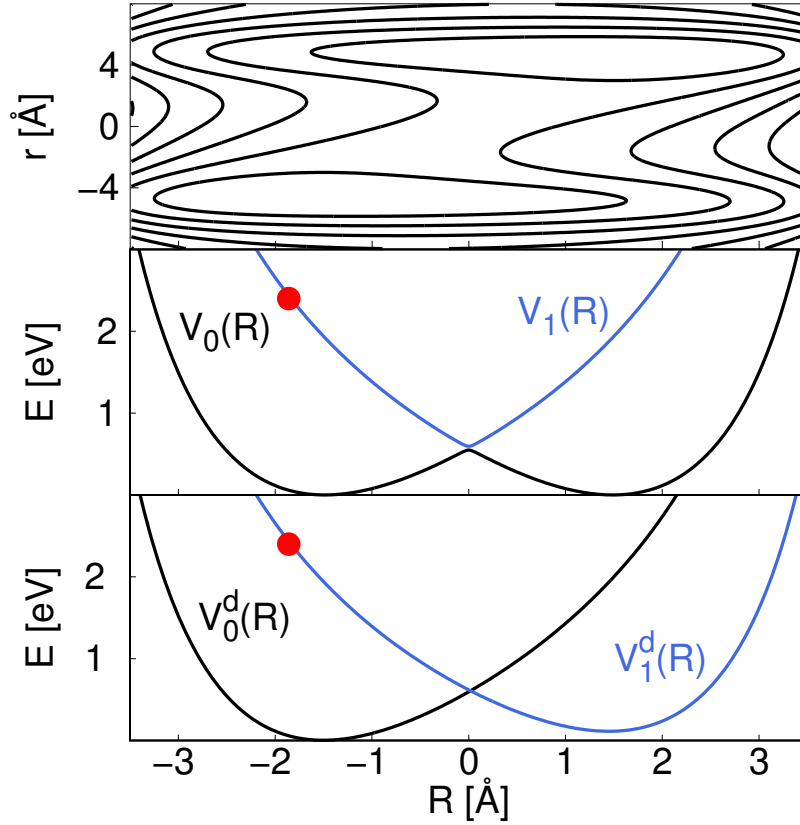


Abbildung 7.16: Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 2.5 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -10.04 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV, in 2 eV Schritten. Mitte: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen diabatischen Potentiale $V_n^d(R)$ (Referenzgeometrie $R_0 = -2 \text{ \AA}$) für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Die roten Punkte markieren die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -1.86 \text{ \AA}$.

Propagation dient die diabatische elektronische Wellenfunktion $\varphi_1(r, R_0)$. Die adiabatischen Populationen (Abb. 7.18 oben) zeigen einen fast vollständigen, sich wiederholenden Populationstransfer zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Entsprechend handelt es sich um einen diabatischen Fall, sodass die adiabatische BO Näherung hier völlig versagen würde, weshalb nicht weiter auf diese eingegangen wird. Dies wird ebenfalls durch die adiabatische Fidelity Funktion $F_1(t)$ verdeutlicht, welche Werte nahe Null annimmt.

Im diabatischen Bild (unten) ist über die gesamte Dauer der erste angeregte Zustand am stärksten populiert, jedoch findet mit der Zeit ein Übertrag in den Grundzustand statt. Die diabatische BO Näherung ist entsprechend besser als die adiabatische. Sie wird aber mit der Zeit zunehmend schlechter, was durch den Populationstransfer und den Abfall der Fidelity Funktion veranschaulicht wird. Die exakte Kerndichte (Abb. 7.19 oben) wie auch die der diabatischen BO Näherung (unten) zeigen für den Großteil der Dichte eine Oszillation zwischen $R = -1.9 \text{ \AA}$ und $R = 3.2 \text{ \AA}$. Diese entspricht der Bewegung auf dem diabatischen $n = 1$ Zustand zwischen den klassischen Wendepunkten. In der exakten

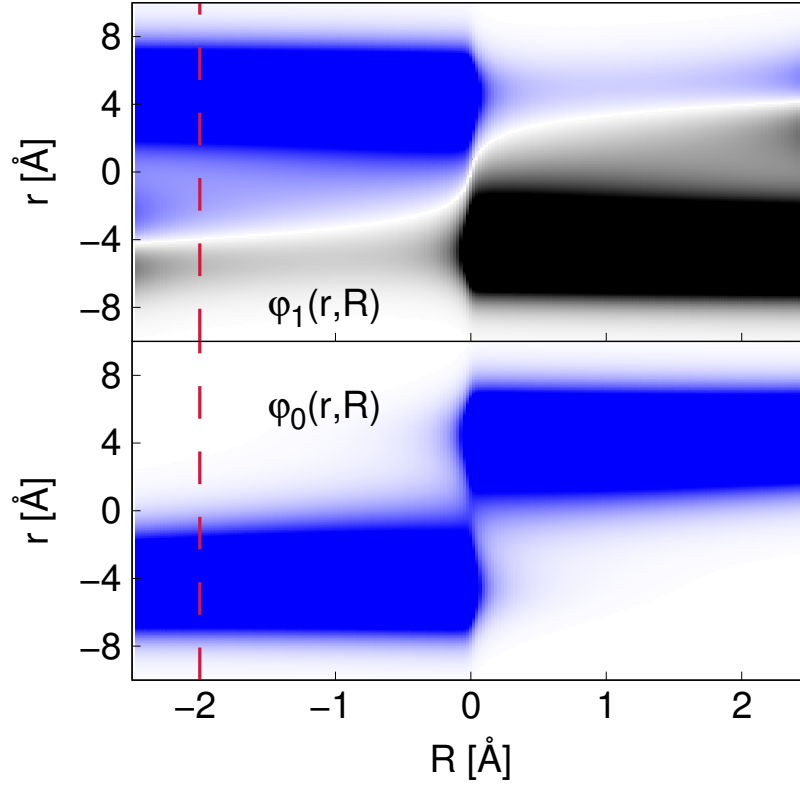


Abbildung 7.17: Oben: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 1$. Unten: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 0$. Die roten Linien markieren die Referenzgeometrie der diabatischen elektronischen Wellenfunktion bei $R_0 = -2\text{Å}$. Die Wellenfunktionen nehmen Werte zwischen -0.1 a.u. (schwarz) und 0.1 a.u. (blau) ein.

Kerndichte ist zusätzlich eine Bewegung zwischen $R = -3.3\text{Å}$ und $R = 2.0\text{Å}$, welche ab $t = 40\text{ fs}$ auftritt, zu erkennen. Zu diesem Zeitpunkt findet ein Populationsübertrag in den diabatischen $n = 0$ Zustand statt, sodass diese Bewegung einer Oszillation zwischen den klassischen Wendepunkten des diabatischen Grundzustands entspricht. Diese zusätzliche Oszillation ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der hier generierte Fall noch kleinere Abweichungen zu der diabatischen BO Näherung aufweist. Die diabatische BO Elektronendichte (Abb. 7.20 unten) ist gemäß ihrer Definition über den gesamten Zeitraum konstant und am festen Kern bei $R_{F2} = 5\text{Å}$ lokalisiert. Gleiches gilt für den Hauptteil der exakten Elektronendichte (oben). Durch den Populationstransfer in den $n = 0$ Zustand wechselt über die Dauer ein kleiner Teil der Dichte zu der Position des anderen festen Kerns bei $R_{F1} = -5\text{Å}$.

Betrachtet man die Beiträge zum elektronischen Impulserwartungswert sieht man, dass die Diagonalelemente (Abb. 7.21 Zeile eins und drei) der Geschwindigkeitsform im adiabatischen (links) und diabatischen (rechts) Bild Null sind. Im adiabatischen Bild finden sich nur in den Elementen A_{01}^p und A_{10}^p (zweite Zeile) sehr kleine Beiträge zur Geschwindigkeitsform. Die anderen Komponenten sind nahezu Null. In der Längenform zeigen sich dagegen sehr große Beiträge in den Diagonalelementen. Diese besitzen jedoch inverse Vorzeichen, sodass

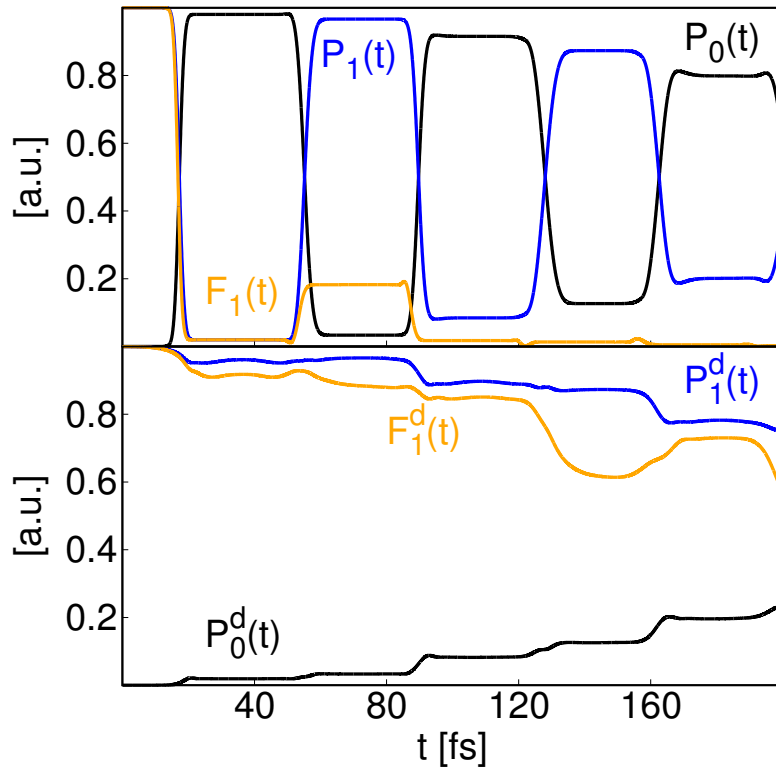


Abbildung 7.18: Oben: Adiabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). Unten: Diabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange).

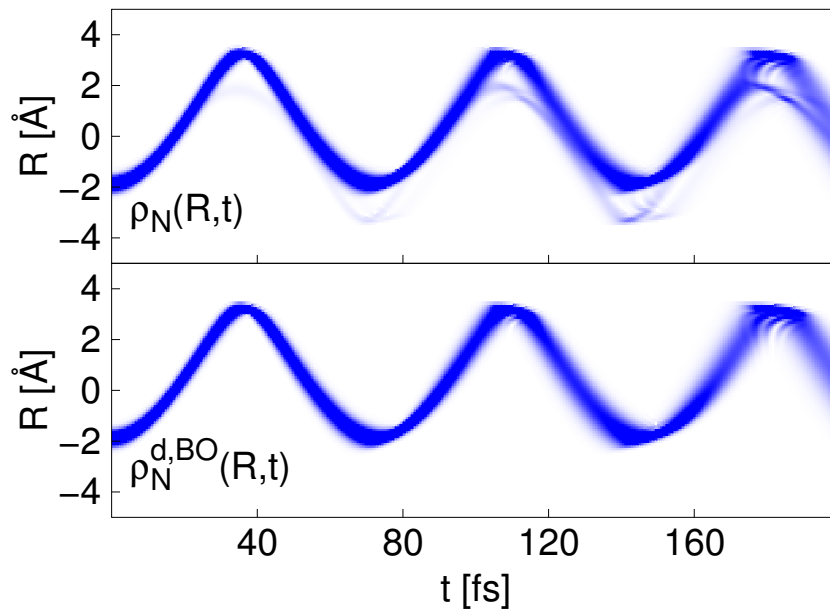


Abbildung 7.19: Oben: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(R,t)$. Unten: Kerndichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_N^{d,BO}(R,t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.4 a.u.$ (blau) ein.

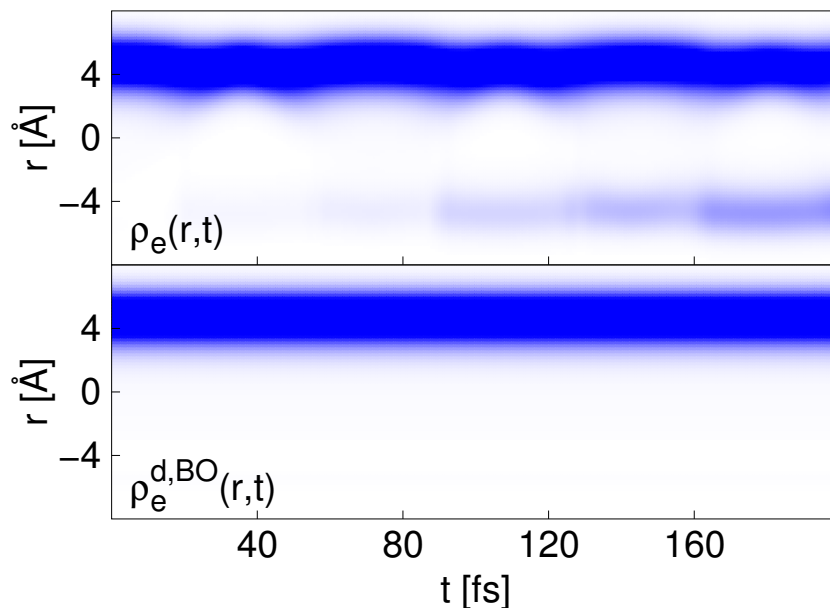


Abbildung 7.20: Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_e^{d,BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 *a.u.* (blau) ein.

sie sich in der Summe gegenseitig aufheben.

Die Werte der diabatischen Komponenten sind im Vergleich zu den adiabatischen deutlich kleiner (siehe Skala). Von den gezeigten Elementen trägt fast nur D_{01}^p und D_{10}^p (zweite Zeile) zur Geschwindigkeitsform bei. Im Gegensatz zur adiabatischen Beschreibung spielen jedoch hier auch höhere Nebendiagonalelemente eine wichtige Rolle (nicht gezeigt). Die Längenform zeigt in allen Elementen der Abbildung, wie auch in den nicht gezeigten höheren Elementen, Beiträge.

Vergleicht man die Zeiten, in welchen Beiträge zur jeweiligen Geschwindigkeits- oder Längenform auftreten, mit den Populationen aus Abbildung 7.18, so erkennt man, dass nur Beiträge entstehen, wenn ein Populationstransfer stattfindet. In Situationen, in denen ein diabatisches Verhalten vorliegt, ist der exakte Impulserwartungswert (Abb. 7.22 oben und unten) sehr gering, da sich das Elektron beinahe stationär verhält (siehe Abb. 7.20). Die Komponenten addieren sich sowohl im adiabatischen (Abb. 7.22 oben) als auch im diabatischen Bild (unten) zum exakten elektronischen Impulserwartungswert auf. Dabei müssen für das diabatische Bild deutlich mehr Zustände, durch die langsamere Konvergenz der Reihe, verwendet werden, um eine richtige Beschreibung sicher zu stellen. Der diabatische BO Erwartungswert ist nach Gleichung 7.18 und 7.19 immer Null.

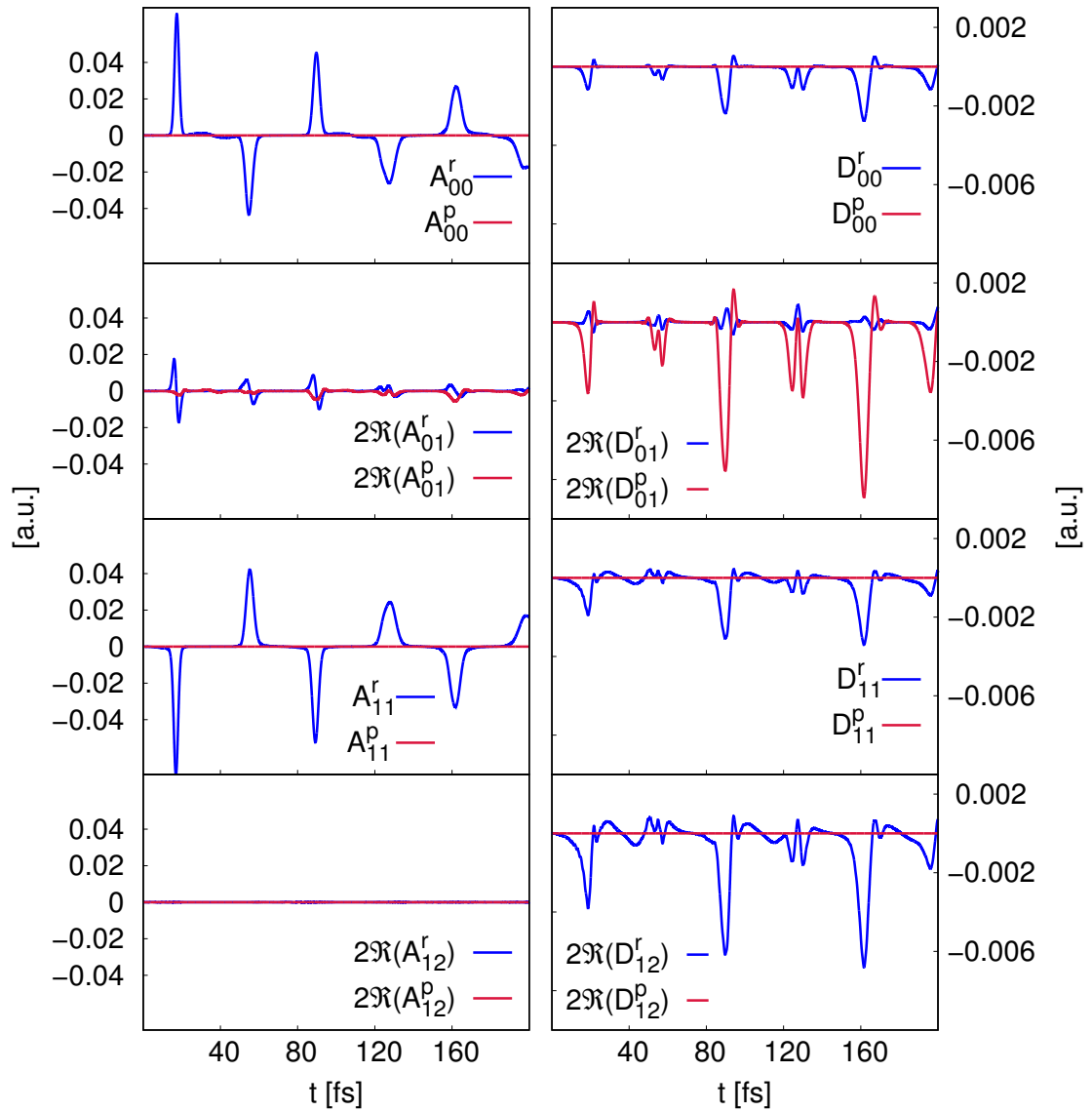


Abbildung 7.21: Links: Adiabatische Komponenten der Geschwindigkeits- A_{nm}^p und Längenform A_{nm}^r . Rechts: Diabatische Komponenten der Geschwindigkeits- D_{nm}^p und Längenform D_{nm}^r .

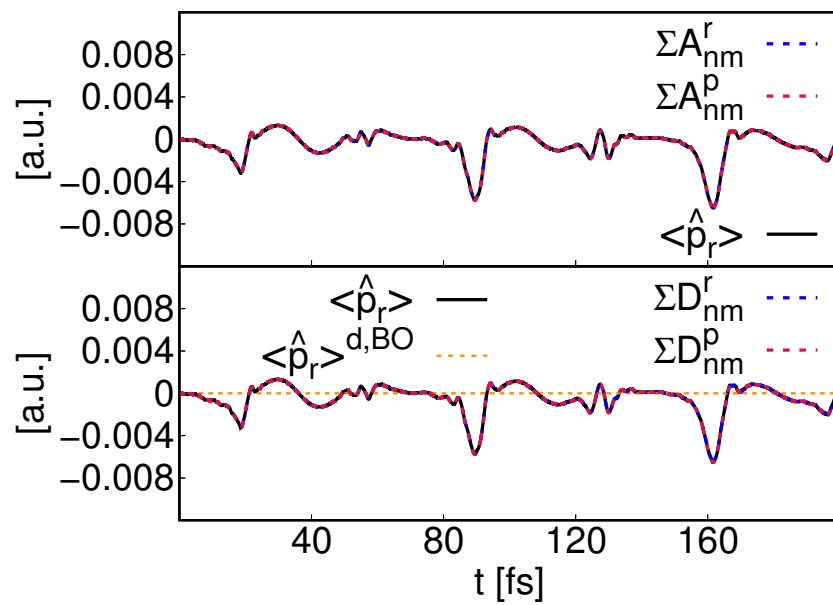


Abbildung 7.22: Oben: Adiabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 4$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte Erwartungswert dargestellt. Unten: Diabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 15$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte und in orange der diabatische BO Erwartungswert dargestellt.

7.3.2.3 Zweite Parametrisierung

Für diesen Fall werden die Parameter $P_{r,R} = 5.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -9.03 \text{ eV}$ für das 1D Shin-Metiu Modell verwendet. Durch diese Parameterisierung wird die Wechselwirkung zwischen dem beweglichen Kern und dem Elektron weiter abgeschwächt, wodurch eine noch diabatischere Situation als in Kapitel 7.3.2.2 entsteht. Dies zeigt sich auch im Wechselwirkungspotential (Abb. 7.23 oben). Die beiden Minima an den Positionen $r = \pm 5 \text{ \AA}$ erstrecken sich jetzt noch weiter entlang der R Koordinate. Ebenso ist der energetische Abstand an der vermiedenen Kreuzung der adiabatischen Potentiale (mittig) bei $R = 0$ mit 0.008 eV noch kleiner als in der vorherigen Parameterisierung. Die beiden diabatischen Potentiale (unten) sind zusammen deckungsgleich mit den beiden adiabatischen und schneiden sich bei $R = 0$. Die Beschreibung der Startwellenpakete erfolgt

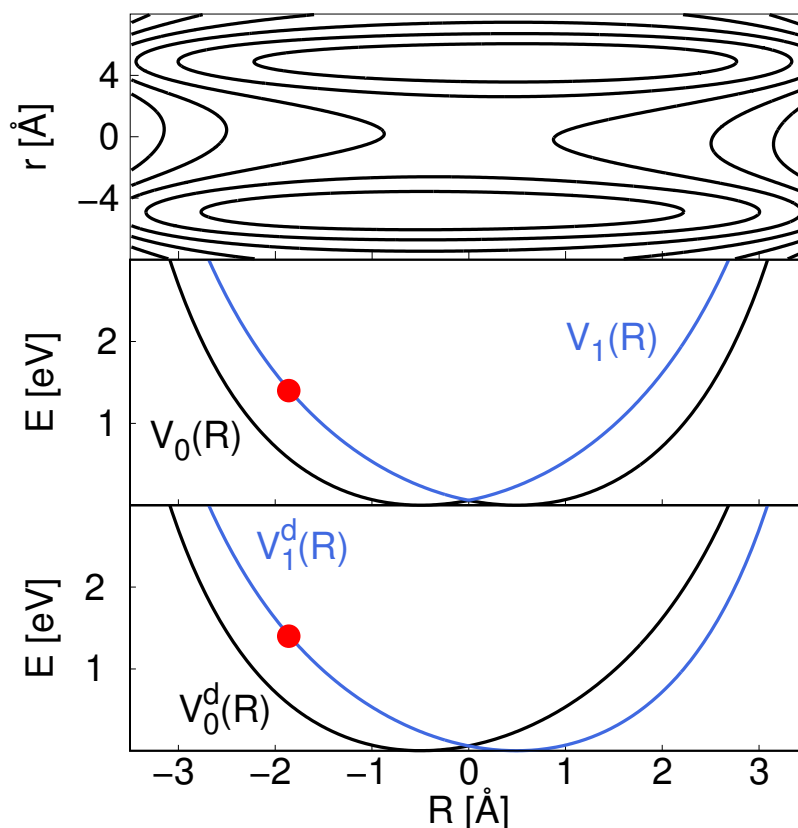


Abbildung 7.23: Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 5.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -9.03 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV , in 2 eV Schritten. Mitte: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen diabatischen Potentiale $V_n^d(R)$ (Referenzgeometrie $R_0 = -2 \text{ \AA}$) für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Die roten Punkte markieren die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -1.86 \text{ \AA}$.

analog zum vorherigen Kapitel. Die elektronische Wellenfunktion des Grundzustands (Abb. 7.24 unten) und des ersten angeregten Zustands sind stärker an der Position der festen Kerne bei $r = \pm 5 \text{ \AA}$ lokalisiert als im vorherigen Fall, wodurch der kleine energetische Abstand in der vermiedenen Kreuzung erklärt wird. Im adiabatischen Bild findet während

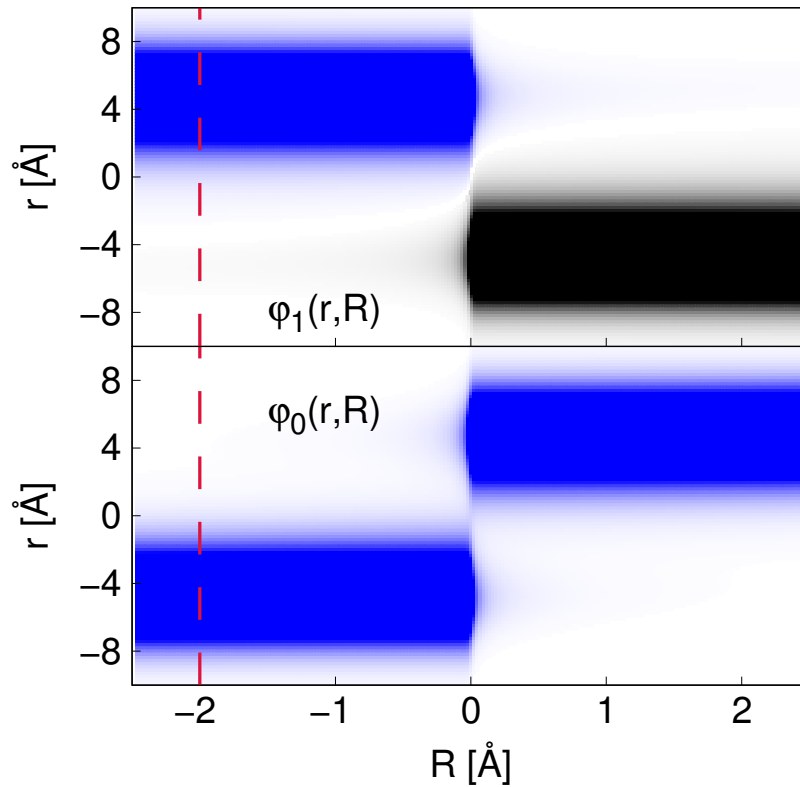


Abbildung 7.24: Oben: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 1$. Unten: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 0$. Die roten Linien markieren die Referenzgeometrie der diabatischen elektronischen Wellenfunktion bei $R_0 = -2 \text{ \AA}$. Die Wellenfunktionen nehmen Werte zwischen -0.1 a.u. (schwarz) und 0.1 a.u. (blau) ein.

der Propagationsdauer ständig ein nahezu 100 %iger Populationstransfer (Abb. 7.25 oben) zwischen dem ersten angeregten und dem Grundzustand statt. Somit ist die Fidelity Funktion $F_1(t)$ beinahe Null. Die Population und die Fidelity Funktion des diabatischen $n = 1$ Zustands sind dagegen während der Zeitdauer beinahe Eins. Entsprechend findet nahezu die komplette Dynamik auf diesem Zustand statt, wodurch die diabatische BO Näherung für diesen Fall eine gute Beschreibung liefern sollte. Dies wird durch den Vergleich der exakten (Abb. 7.26 oben) mit der diabatischen BO Kerndichte (unten) bestätigt. Diese sind deckungsgleich und zeigen eine Oszillation auf dem diabatischen $n = 1$ Zustand zwischen den klassischen Umkehrpunkten $R = -2 \text{ \AA}$ und $R = 3 \text{ \AA}$. Die exakte Elektronendichte (Abb. 7.27 oben) ist ebenfalls deckungsgleich mit der diabatischen BO Elektronendichte (unten). Das Elektron ist während der kompletten Zeitspanne am festen Kern mit $r = 5 \text{ \AA}$ lokalisiert. Die Impulskomponenten verhalten sich ähnlich zum vorherigen Kapitel. Die Diagonalelemente (Abb. 7.28 Zeile eins und drei) sind weiterhin in beiden Bildern (links und rechts) Null für die Geschwindigkeitsform.

Im adiabatischen Bild (links) sind die Beiträge der Geschwindigkeitsform sehr viel geringer als die der Längenform und gehen im Vergleich dazu gegen Null. Die Werte der adiabatischen Längenform sind deutlich größer als zum vorherigen Kapitel, doch löschen sie sich

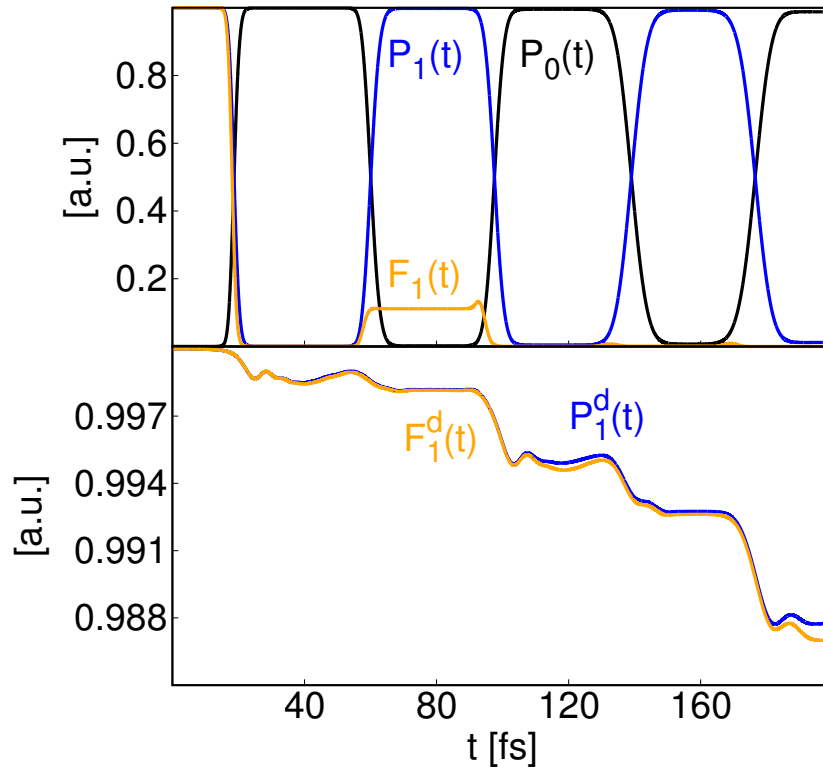


Abbildung 7.25: Oben: Adiabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). Unten: Diabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). Man beachte die verschiedenen Skalen.

durch das entgegengesetzte Vorzeichen beim Aufsummieren gegenseitig aus.

Die Werte in der diabatischen Form (rechts) sind dagegen deutlich kleiner geworden (siehe Skala). In der Längsform finden sich in allen gezeigten Komponenten, wie auch in den nicht gezeigten höheren Komponenten, Beiträge zum Impulserwartungswert. Für die Geschwindigkeitsform findet sich der größte Anteil im Element D_{01}^p und D_{10}^p (zweite Zeile). Die anderen gezeigten Elemente tragen dagegen nur wenig bei, wobei auch hier höhere Elemente berücksichtigt werden müssen.

Wie auch im vorherigen Fall, enthalten die einzelnen Komponenten nur Anteile am Impulserwartungswert, wenn ein Populationstransfer (Abb. 7.25) stattfindet. Durch die starke Lokalisation des Elektrons (Abb. 7.27) strebt der exakte elektronische Impulserwartungswert gegen Null (Abb. 7.29 unten und oben). Dieses Verhalten zeigt die Annäherung der exakten Propagation an die diabatische BO Näherung (unten). Die Summe der Elemente aus der Geschwindigkeits- und Längsform bilden sowohl im adiabatischen (oben) als auch im diabatischen (unten) den exakten Wert nach.

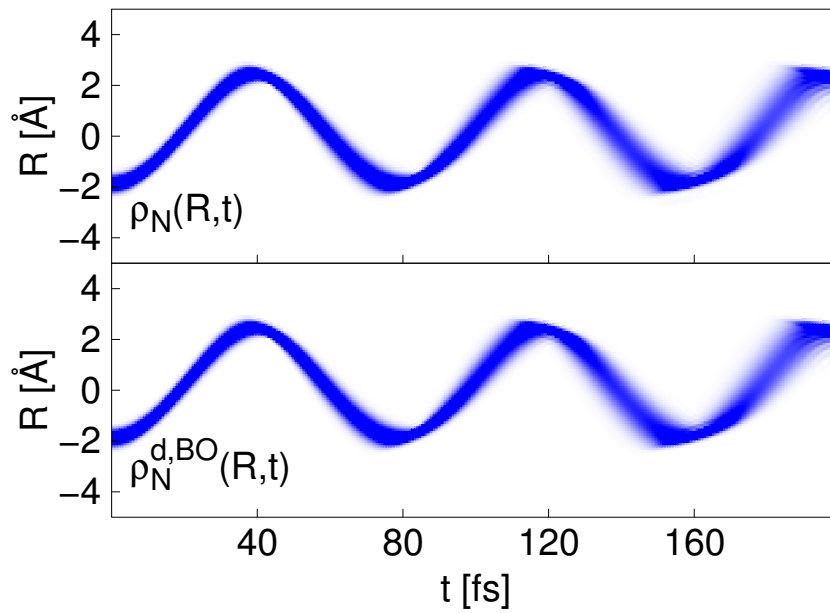


Abbildung 7.26: Oben: Kerndichten aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Unten: Kerndichten aus der diabatischen BO Propagation $\rho_N^{d,BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.4 a.u.$ (blau) ein.

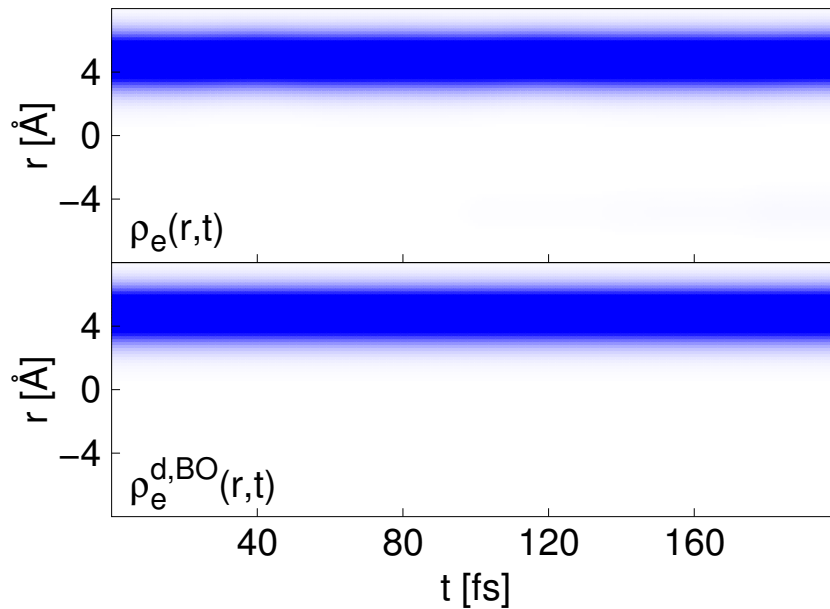


Abbildung 7.27: Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_e^{d,BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein.

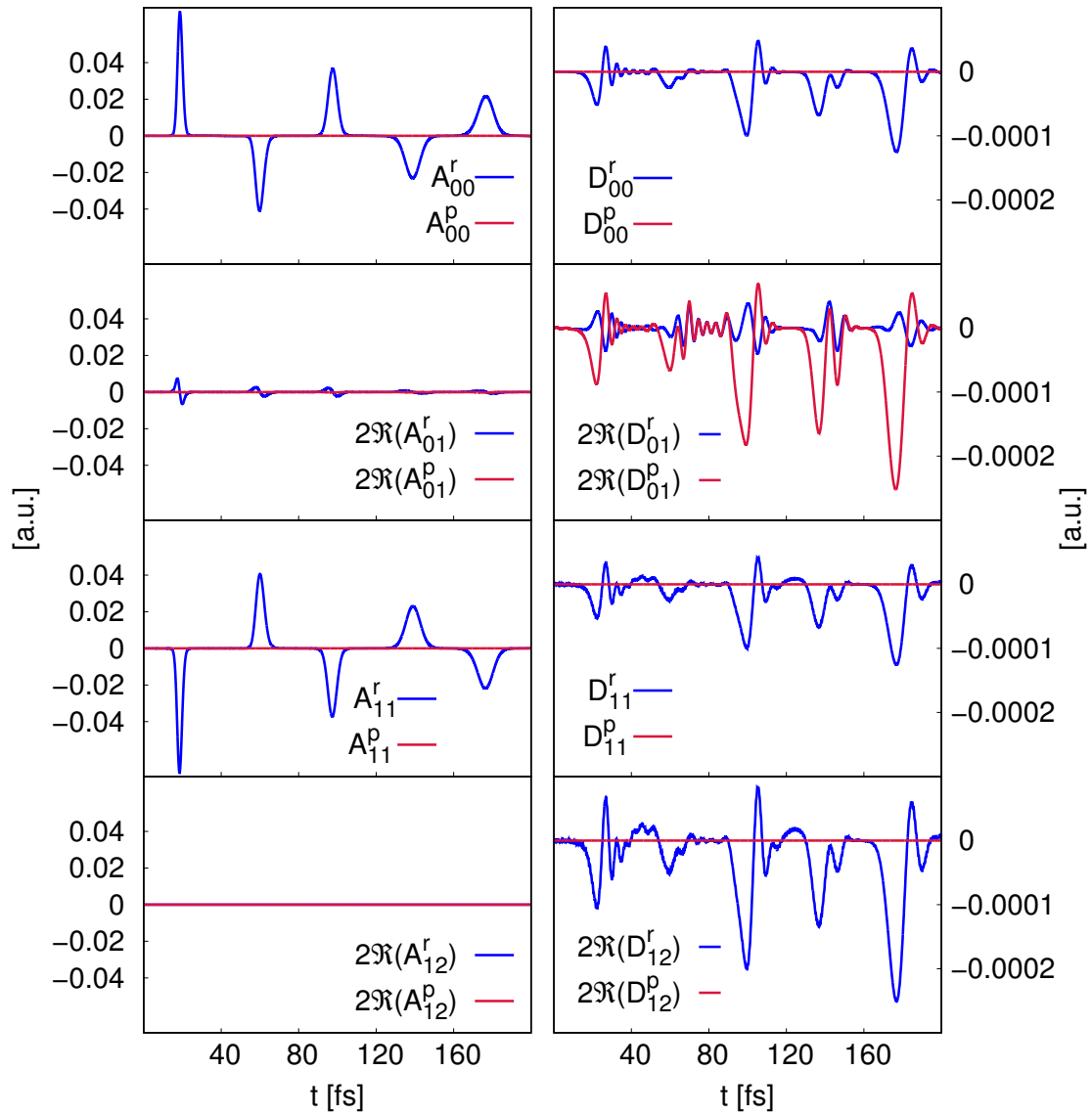


Abbildung 7.28: Links: Adiabatische Komponenten der Geschwindigkeits- A_{nm}^p und Längenform A_{nm}^r . Rechts: Diabatische Komponenten der Geschwindigkeits- D_{nm}^p und Längenform D_{nm}^r .

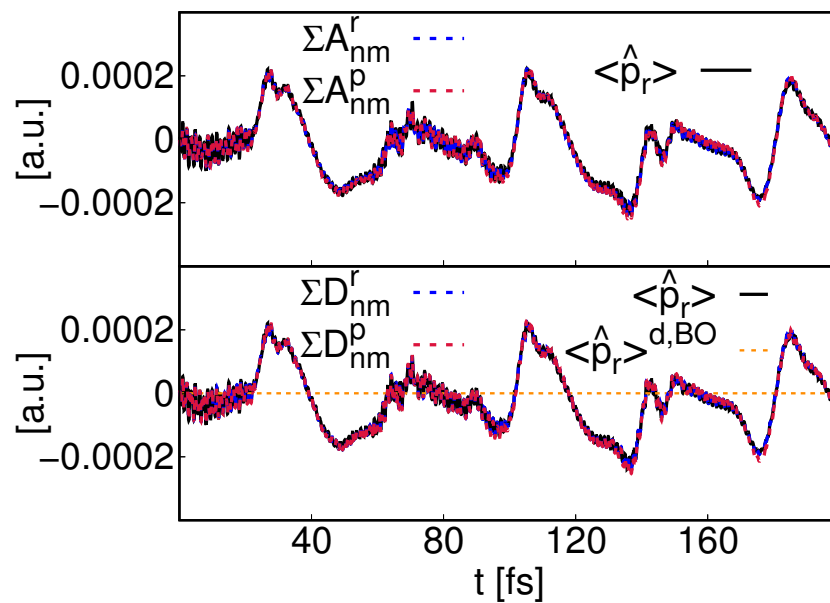


Abbildung 7.29: Oben: Adiabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 4$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte Erwartungswert dargestellt. Unten: Diabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 15$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte und in orange der diabatische BO Erwartungswert dargestellt.

7.3.2.4 Diabatischer Grenzwert

Entfernt man im 1D Shin-Metiu Modell aus dem Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem beweglichen Proton, sodass

$$\begin{aligned} \hat{V}(r, R) = & \frac{Q_{F1}Q_R}{|R_{F1} - R|} + \frac{Q_{F2}Q_R}{|R_{F2} - R|} \\ & + \frac{Q_{F1}Q_r \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F1}-r|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F1} - r|} + \frac{Q_{F2}Q_r \operatorname{erf}\left(\frac{|R_{F2}-r|}{P_{r,R_F}}\right)}{|R_{F2} - r|} + \Delta E \end{aligned} \quad (7.26)$$

ist, so erhält man ein Potential (Abb. 7.30) für eine vollständig entkoppelte Kern- und Elektronenbewegung. Die Wechselwirkung mit den festen Kernen sorgt dafür, dass das System weiterhin gebunden bleibt. Durch die attraktive Wechselwirkung des Elektrons mit den festen Kernen und die Abstoßung des beweglichen Protons entstehen zwei Minima an der Position $R = 0$ und $r = \pm 5 \text{ \AA}$. Die elektronische Wellenfunktion bleibt konstant,

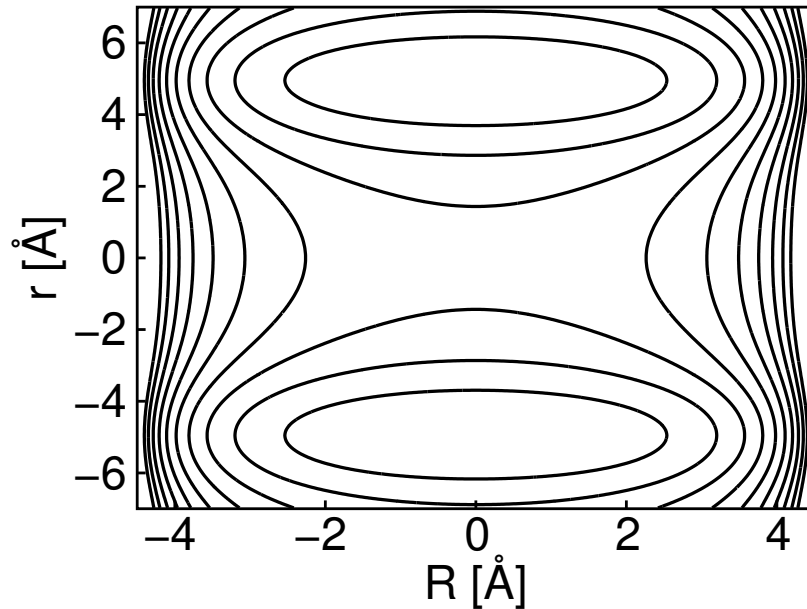


Abbildung 7.30: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -6.52 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV, in 2 eV Schritten.

wodurch die adiabatischen und die diabatischen Wellenfunktionen identisch sind (Abb. 7.31). Durch die vollständige Entkopplung des Elektrons vom Kern verschwinden die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach der Kernkoordinate R und somit die NACTs (Gl. 7.10 und 7.11), weshalb die adiabatische BO Näherung und die exakte Lösung übereinstimmen.

Das Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ setzt sich in diesem Fall aus einem elektronischen Potential $V(r)$ und einem Kernpotential $V(R)$ zusammen. Dadurch ergibt sich für die

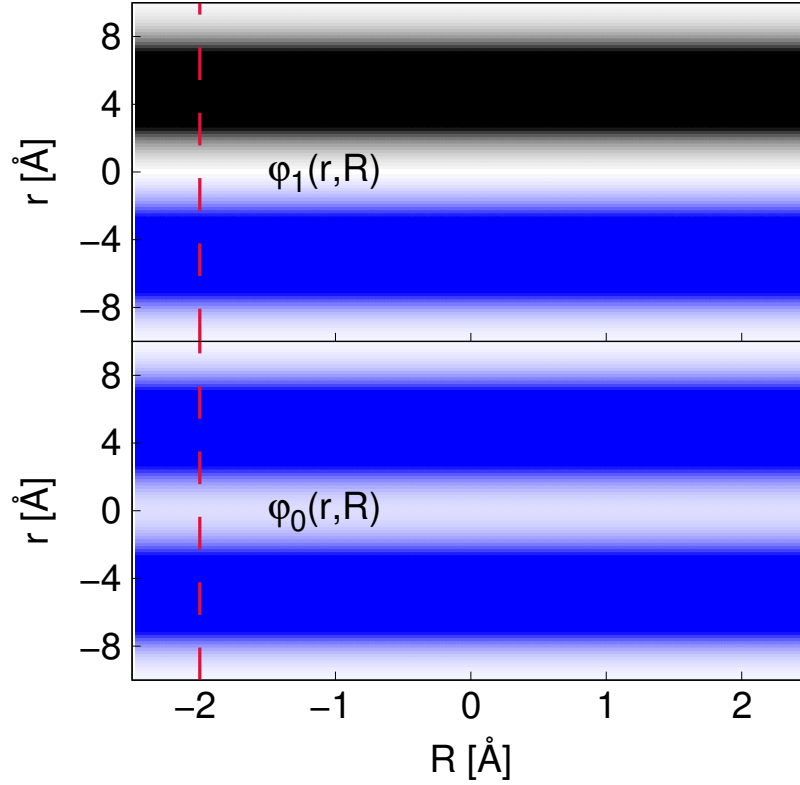


Abbildung 7.31: Unten: Elektronische Wellenfunktion für den Grundzustand. Oben: Elektronische Wellenfunktion für den ersten angeregten Zustand. Die roten Linien markieren die Referenzgeometrie für die diabatische elektronische Wellenfunktion bei $R_0 = -2 \text{ \AA}$. Die Wellenfunktionen nehmen Werte zwischen -0.1 a.u. (schwarz) und 0.1 a.u. (blau) ein.

diabatischen Kopplungselemente $U_{nm}(R)$ ($n \neq m$):

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_n(r, R_0) | U(r, R) | \varphi_m(r, R_0) \rangle_r &= \langle \varphi_n(r, R_0) | V(r, R) - V(r, R_0) | \varphi_m(r, R_0) \rangle_r \\
 &= \langle \varphi_n(r, R_0) | V(r) + V(R) - V(r) - V(R_0) | \varphi_m(r, R_0) \rangle_r \\
 &= (V(R) - V(R_0)) \underbrace{\langle \varphi_n(r, R_0) | \varphi_m(r, R_0) \rangle_r}_{\delta_{nm}} = 0.
 \end{aligned} \tag{7.27}$$

Diese Kopplungselemente verschwinden ebenfalls, wodurch auch die diabatische BO Näherung in die exakte und damit auch in die adiabatische BO Näherung übergeht. Entsprechend sind die adiabatischen und die diabatischen Potentiale identische (Abb. 7.32). Der energetische Abstand der Potentiale $n = 0$ und $n = 1$ ist durch die fehlende Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem beweglichen Kern sehr gering (siehe Skala). Die Startwellenpakete werden identisch zu den beiden vorherigen Kapiteln angesetzt. Entsprechend starten diese in der adiabatischen als auch in der diabatischen BO Näherung im ersten angeregten Zustand ($n = 1$) an der Position $R_{eq} = -1.86 \text{ \AA}$. Die Elektronendichte bleibt konstant und ist, wie zu erwarten war identisch für die exakte (Abb. 7.33 oben), die adiabatische BO (mittig) und die diabatische BO (unten) Propagation. Ebenso sind die Kerndichten identisch (Abb. 7.34 oben und unten) und zeigen eine Oszillation im ersten

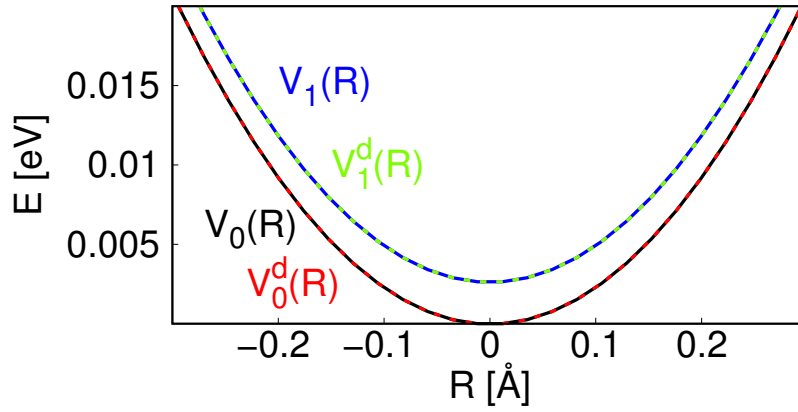


Abbildung 7.32: Adiabatische ($V_n(R)$) und diabatische ($V_n^d(R)$) Potentiale für den Grund- und ersten angeregten Zustand.

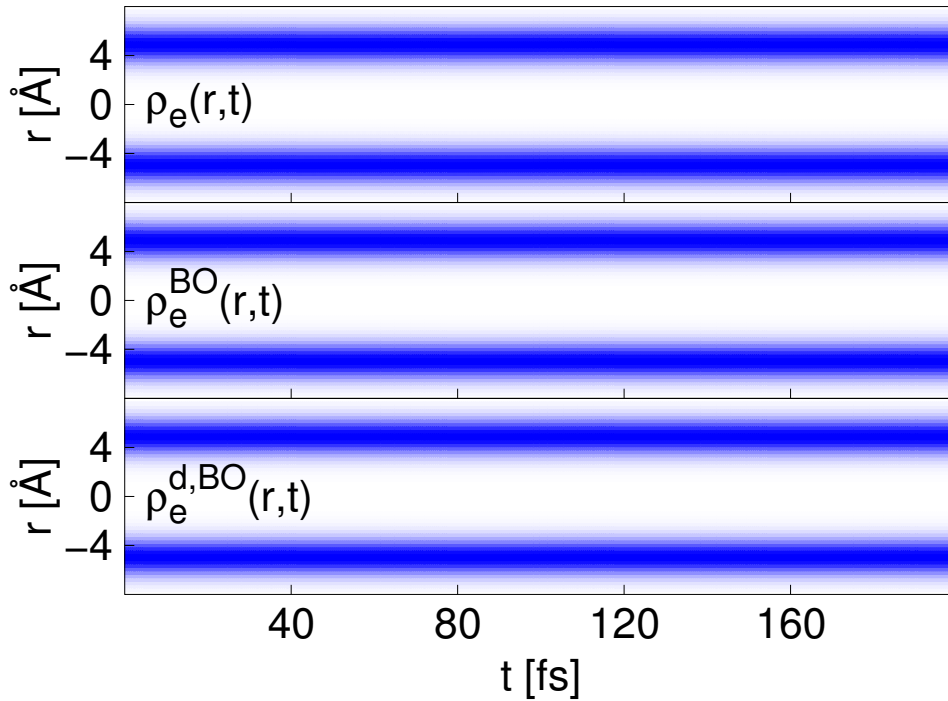


Abbildung 7.33: Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r,t)$. Mittig: Elektronendichte aus der adiabatischen BO Propagation $\rho_e^{BO}(r,t)$. Unten: Elektronendichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_e^{d,BO}(r,t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) ein.

angeregten Zustand zwischen den klassischen Umkehrpunkten bei $R = -2 \text{ Å}$ und $R = 2 \text{ Å}$. Dass die exakte Propagation identisch mit den beiden BO Näherungen ist, wird auch durch die Fidelity-Funktionen in Abbildung 7.35 (oben) bestätigt. Diese besitzen durchgehend den Wert Eins, sodass kein Unterschied zwischen den verschiedenen propagierten Wellenpaketen eintritt. Entsprechend verschwindet der elektronische Impulserwartungswert sowohl über die exakte Beschreibung als auch über die BO Beschreibungen (unten), wobei es egal ist, ob der Erwartungswert über die Längen- oder Geschwindigkeitsform berechnet wird.

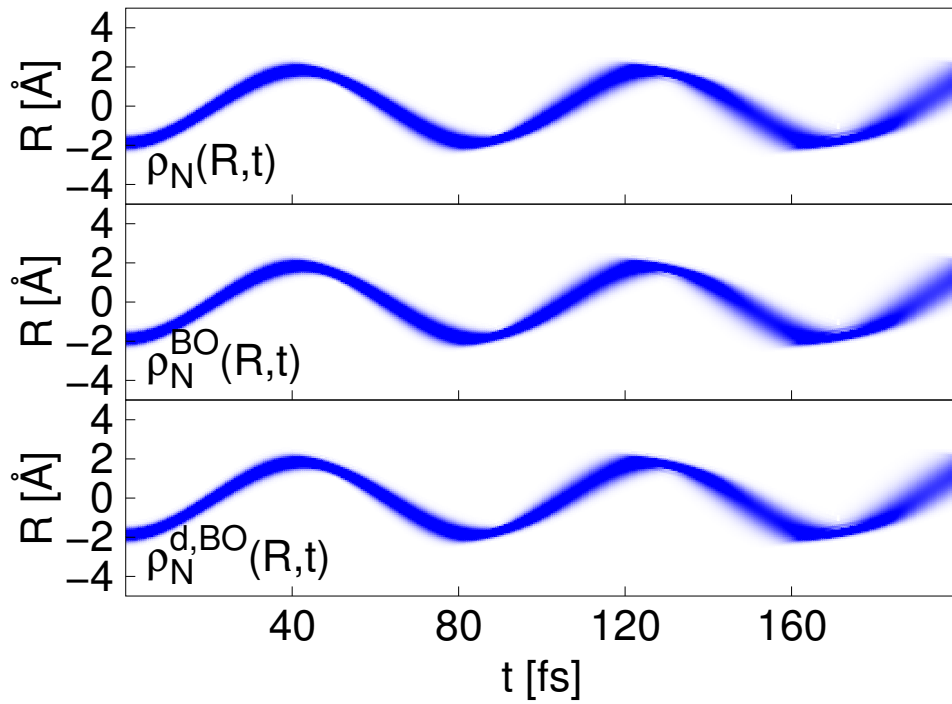


Abbildung 7.34: Oben: Kerndichten aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Mittig: Kerndichten aus der abatischen BO Propagation $\rho_N^{BO}(R, t)$. Unten: Kerndichten aus der diabatischen BO Propagation $\rho_N^{d,BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.4 a.u. (blau) ein.

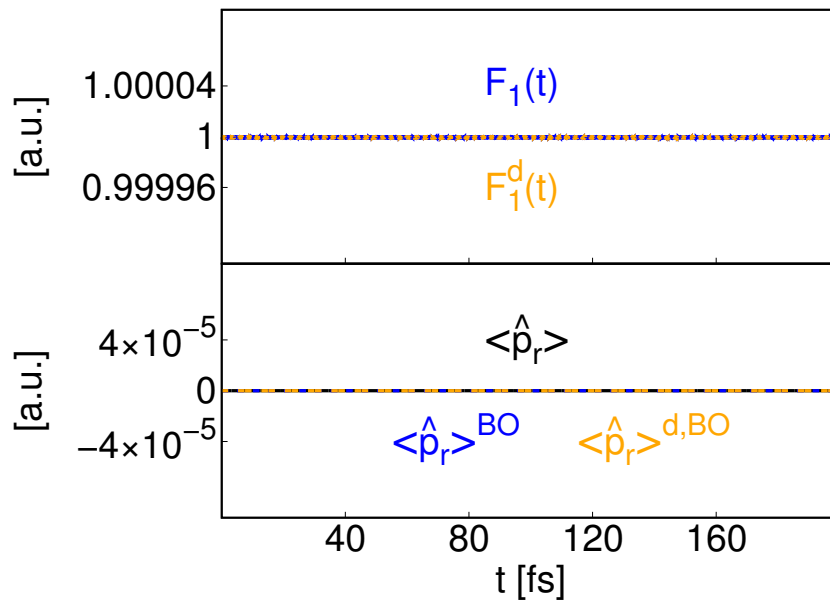


Abbildung 7.35: Oben: Fidelity-Funktion für den adiabatischen ($F_1(t)$ blau) und den diabatischen ($F_1^d(t)$ orange) $n = 1$ Zustand. Unten: Elektronischer Impulserwartungswert für die exakte ($\langle \hat{p}_r \rangle$ schwarz), die adiabatisch BO- ($\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ blau) und die diabatische BO Propagation ($\langle \hat{p}_r \rangle^{d,BO}$ orange).

7.4 Erweiterung auf drei Teilchen [83]

Die vorherigen Simulationen bezogen sich alle auf das 1D Shin-Metiu Modell. In diesem Kapitel wird überprüft, ob die Ergebnisse auch für mehr als zwei Teilchen gelten, wofür das 1D Modell mit zwei Elektronen verwendet wird (Kapitel 4.3)

Die verwendeten Parameter sind $P_{r,R} = P_{r,R_F} = P_{r,r} = 1.5 \text{ \AA}$. Für jedes der beiden Elektronen (Koordinaten r_1 und r_2) lässt sich eine Elektronendichte und ein Impulserwartungswert berechnen. Für das erste Elektron erhält man:

$$\rho_e(r_1, t) = \int dR \int dr_2 |\Psi(r_1, r_2, R, t)|^2, \quad (7.28)$$

$$\langle \hat{p}_{r_1} \rangle = \int dR \int dr_1 \int dr_2 \Psi^*(r_1, r_2, R) \hat{p}_{r_1} \Psi(r_1, r_2, R). \quad (7.29)$$

Entsprechendes gilt auch für die BO Näherung:

$$\rho_e^{BO}(r_1, t) = \int dR \int dr_2 |\Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t)|^2, \quad (7.30)$$

$$\langle \hat{p}_{r_1} \rangle = \int dR \frac{d}{dt} \rho_N^{BO}(R, t) \int dr_1 \int dr_2 \varphi(r_1, r_2, R) r_1 \varphi(r_1, r_2, R). \quad (7.31)$$

Aufgrund der Austauschsymmetrie, welche aus der Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen [20, 72] hervorgeht und besagt, dass sich die Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte beim Vertauschen der Elektronen (Vertauschen der Indizes 1 und 2 von r) nicht ändern darf, sind die Dichten und Erwartungswerte der beiden Elektronen identisch. Nachfolgend wird deshalb auf den Index 1 (beziehungsweise 2) von r in den jeweiligen Größen verzichtet.

Die adiabatischen Potentiale (Abb. 7.36) für die Singulett- und Tripletzustände der beiden Elektronen können durch Festlegung der räumlichen Symmetrie bestimmt werden. Ist die elektronische Wellenfunktion $\varphi(r_1, r_2, R)$ symmetrisch in Bezug auf den Austausch der beiden Elektronen, so handelt es sich um einen Singulettzustand. Entsprechend ist die antisymmetrische Konfiguration ein Tripletzustand. Die Potentiale des Grundzustan-

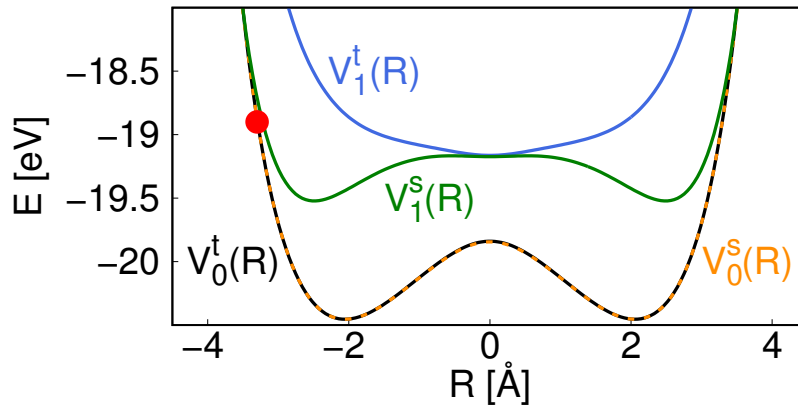


Abbildung 7.36: Adiabatische Potentiale für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand in der Singulett- ($V_n^s(R)$) und der Triplettkonfiguration ($V_n^t(R)$). Der rote Punkt markiert die Startposition des Kernwellenpakets auf dem Tripletgrundzustand.

des sind, hervorgerufen durch die hohe Barriere bei $R = 0$, für beide Konfigurationen nahezu identisch. Der erste angeregte Singulettzustand liegt energetisch tiefer als der Triplettzustand und ist somit weniger gut vom Grundzustand separiert. Durch den für die Propagation verwendeten Hamiltonoperator erfolgt keine Wechselwirkung zwischen Singulett und Triplett. Demnach kann während der Propagation nur ein Populationsübertrag in Zustände gleicher Symmetrie erfolgen. Aus diesem Grund eignet sich der Triplettgrundzustand eher für die BO Näherung als der Singulettgrundzustand, da dieser besser von den angeregten Zuständen separiert ist. Entsprechend wird für die Beschreibung des Elektrons die elektronische Wellenfunktion des Triplettgrundzustands verwendet. Die Parameter der exakten und BO Anfangswellenfunktion (Kapitel 4.5.1 Gl. 4.7 und Kapitel 4.5.2 Gl. 4.12) sind $R_{eq} = -3.3 \text{ \AA}$ und $\beta = 7.14 \text{ \AA}^{-2}$. Für die BO Propagation ist die Startposition mit einem roten Punkt im Potential markiert (Abb. 7.36).

Die Population des Grundzustands, wie auch die zugehörige Fidelity Funktion haben während des zeitlichen Verlaufs durchgehend einen Wert nahe Eins (Abb. 7.37). Die BO Näherung sollte somit gute Ergebnisse liefern. Es zeigen sich aber auch leichte Schwankungen, sodass ein minimaler Übertrag in den ersten angeregten Zustand erfolgt. Durch

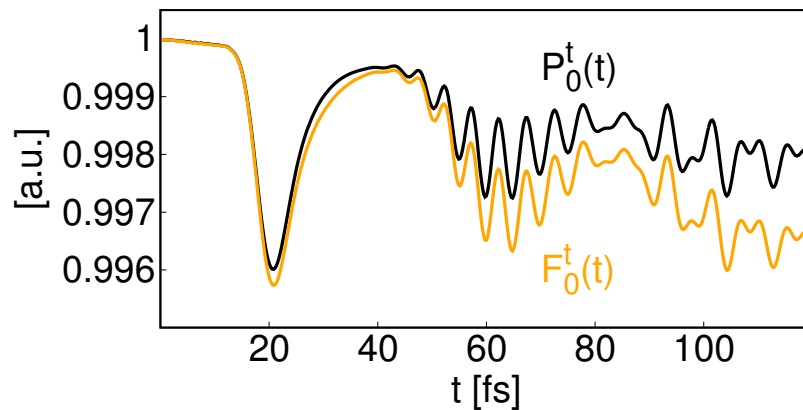


Abbildung 7.37: Populationsverlauf $P_0^t(t)$ für den Triplettgrundzustand (schwarz) und die Fidelity Funktion des Zustands $F_0^t(t)$ (orange).

die starke Auslenkung des Wellenpakets ($R_{eq} = -3.3 \text{ \AA}$ Abb. 7.36) besitzt es eine deutlich höhere Energie als die Barriere des Grundzustands bei $R = 0$. Entsprechend oszilliert die Kerndichte (Abb. 7.38) zwischen den klassischen Umkehrpunkten des Potentials, wobei mit der Zeit ein immer größer werdender Dispersionseffekt eintritt. Zwischen der exakten (oben) und der BO Kerndichte (unten) ist kein Unterschied erkennbar. Das Gleiche gilt für die Elektronendichte (Abb. 7.39 oben und unten). Die Elektronendichte ist hauptsächlich an der Position der festen Kerne bei $r = \pm 5 \text{ \AA}$ lokalisiert. Ein Teil folgt aber auch der Bewegung des Kerns. Entsprechend ist bei $t = 20 \text{ fs}$ ein Dichteübertrag von $r = -5 \text{ \AA}$ nach $r = 5 \text{ \AA}$ zu erkennen, während sich der Kern in Richtung $R > 0$ bewegt. Nach der Umkehrung der Bewegungsrichtung des Kerns erfolgt in der Elektronendichte ein Übertrag von $r = 5 \text{ \AA}$ nach $r = -5 \text{ \AA}$ bei $t = 70 \text{ fs}$. Die Impulserwartungswerte für den Kern (Abb. 7.40 oben) aus der exakten und der BO Propagation stimmen sehr gut überein. Zu Beginn

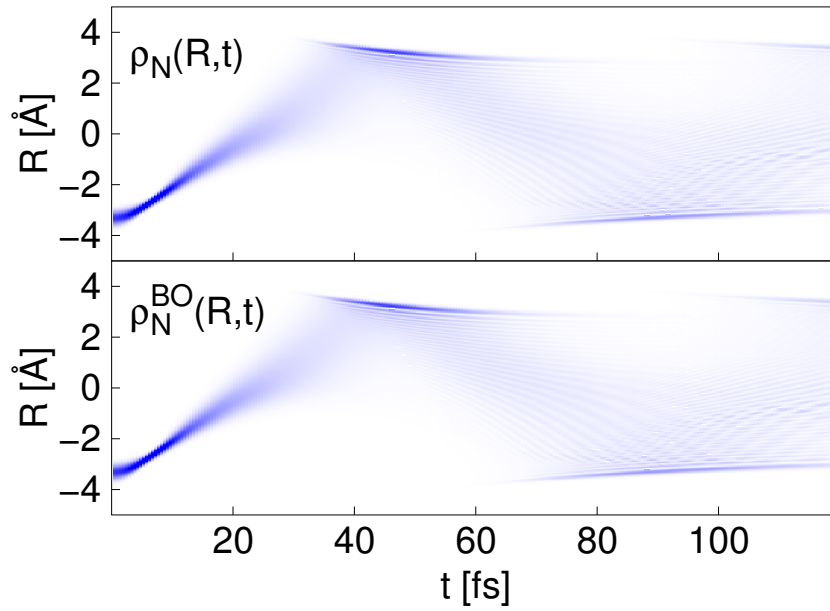


Abbildung 7.38: Oben: Kerndichten aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Unten: Kerndichte aus der BO Propagation $\rho_N^{BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) ein.

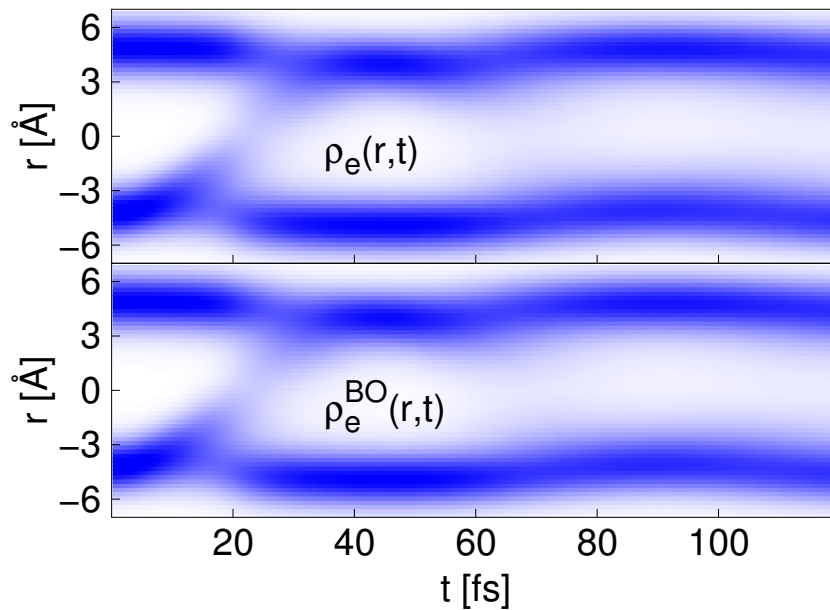


Abbildung 7.39: Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der BO Propagation $\rho_e^{BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein.

nimmt der Impuls zu, bis das Wellenpaket das linke Potentialminimum (Abb. 7.36) bei $t = 10 fs$ erreicht. Anschließend passiert das Wellenpaket die Barriere, wodurch der Impuls leicht abnimmt. Danach ($t = 20 fs$) nimmt er wieder leicht zu bis das rechte Minimum ($t = 35 fs$) erreicht wird. Dann trifft das Wellenpaket auf die rechte Potentialwand und der Impuls nimmt ab. Bei $t = 50 fs$ ist der klassische Wendepunkt erreicht und der Impuls

wird Null. Nach der Reflexion des Pakets bewegt es sich in Richtung $R < 0$ und der Impuls wird negativ.

Auch der elektronische BO Impulserwartungswert, berechnet über die Längenform, stimmt gut mit dem exakten Wert überein (unten). Sie unterscheiden sich lediglich, wie im Fall mit einem Elektron, durch schnelle Oszillationen im exakten Wert. Untersucht man die

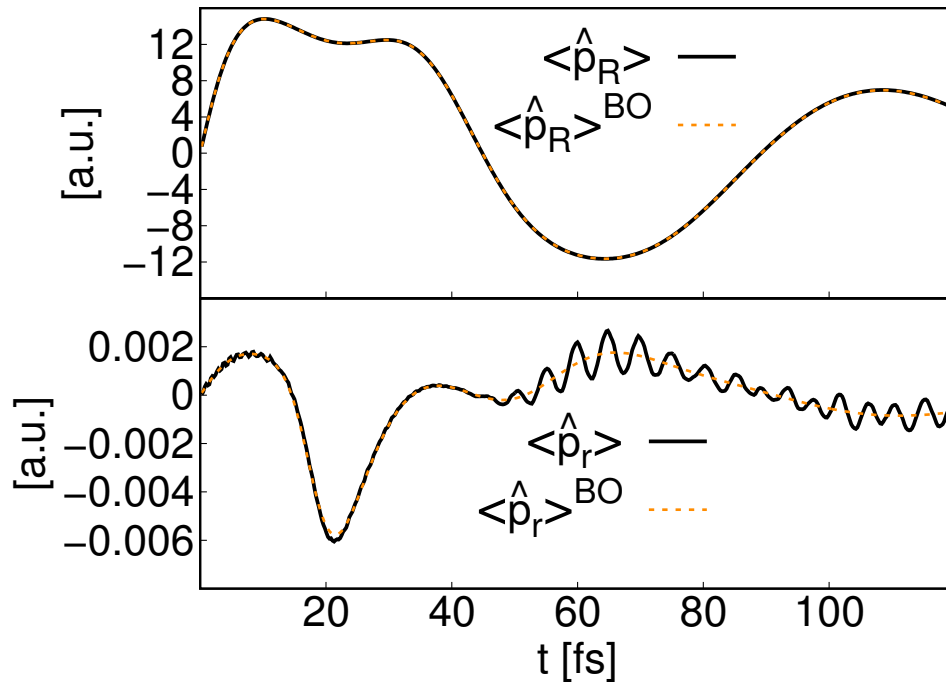


Abbildung 7.40: Oben: Impulserwartungswert für den Kern aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle^{BO}$ (orange). Unten: Elektronische Impulserwartungswerte aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_r \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation $\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ (orange).

Impulserwartungswerte des Kerns genauer, so finden sich auch dort kleine Unterschiede zwischen dem exakten und dem BO Wert. Diese fallen jedoch aufgrund der größeren Werte, die der Kernerwartungswerts im Gegensatz zum elektronischen einnimmt, kaum auf. Um diese Abweichungen zu untersuchen kann man die Differenz $\psi^d(r_1, r_2, R, t)$ zwischen dem exakt- und BO propagierten Wellenpaket berechnen,

$$\psi^d(r_1, r_2, R, t) = \Psi(r_1, r_2, R, t) - \Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t). \quad (7.32)$$

Der elektronische Impulserwartungswert kann dann wie folgt ausgedrückt werden

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}_r \rangle &= \frac{d}{dt} \langle r_1 \rangle \\
&= \frac{d}{dt} \langle \Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t) + \psi^d(r_1, r_2, R, t) | r_1 | \Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t) + \psi^d(r_1, r_2, R, t) \rangle \\
&= \frac{d}{dt} \underbrace{\langle \Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t) | r_1 | \Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t) \rangle}_{\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}} \\
&\quad + \frac{d}{dt} \underbrace{\langle \psi^d(r_1, r_2, R, t) | r_1 | \psi^d(r_1, r_2, R, t) \rangle}_{\langle \hat{p}_r \rangle^d} \\
&\quad + \frac{d}{dt} \underbrace{2\Re \langle \Psi^{BO}(r_1, r_2, R, t) | r_1 | \psi^d(r_1, r_2, R, t) \rangle}_{\langle \hat{p}_r \rangle^i}.
\end{aligned} \tag{7.33}$$

Dadurch erhält man zwei Korrekturterme zum BO Impulserwartungswert. Einen Term, der nur aus der Differenz zwischen exakt und BO besteht ($\langle \hat{p}_r \rangle^d$) und einen Interferenzterm zwischen dem BO Wellenpaket und der Differenz ($\langle \hat{p}_r \rangle^i$). Die unterschiedlichen Beiträge sind in Abbildung 7.41 dargestellt. Diese Korrekturen enthalten die Oszillationen des exakten Impulserwartungswerts, wobei der Einfluss des Interferenzterms größer ist als der des Differenzterms. Vergleicht man die Korrekturen mit der Fidelity Funktion (Abb. 7.37), so fällt eine gewisse Ähnlichkeit auf. Bei $t = 20 \text{ fs}$ ist ein Abfall im Interferenzterm erkennbar, sodass ein Unterschied zwischen dem exakten Wellenpaket und dem BO Wellenpaket vorliegt. Entsprechend fällt auch die Fidelity Funktion zu diesem Zeitpunkt stark ab. Für spätere Zeiten findet man in den Korrekturtermen wie auch in der Fidelity Funktion Oszillationen, hervorgerufen durch nicht adiabatische Wechselwirkungen.

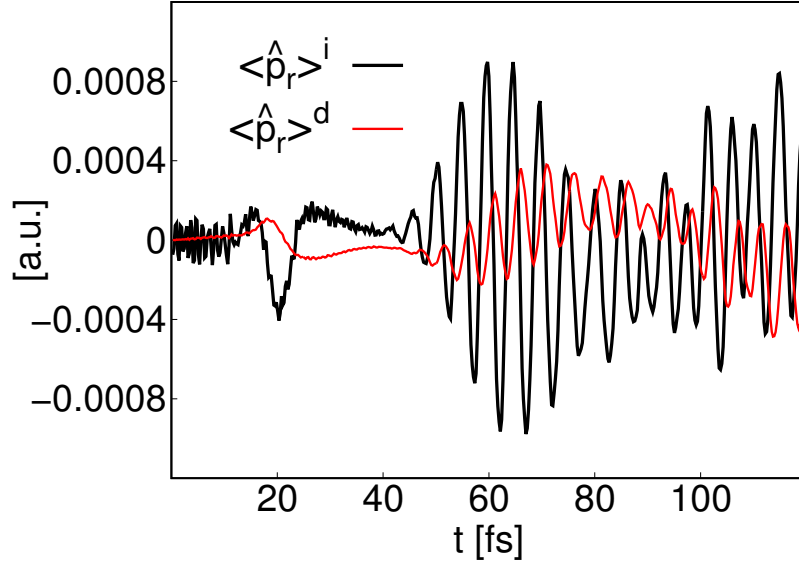


Abbildung 7.41: Korrekturterme zum elektronischen BO Impulserwartungswert. Der Differenzterm $\langle \hat{p}_r \rangle^d$ in rot und der Interferenzterm $\langle \hat{p}_r \rangle^i$ in schwarz.

7.5 Erweiterung auf zwei Dimensionen [83]

Bisher wurde gezeigt, dass für den eindimensionalen Fall die Berechnung eines elektronischen Impulserwartungswerts innerhalb der BO Näherung möglich ist. Diese Untersuchung wird nun auf zwei Dimensionen unter Verwendung des 2D Shin-Metiu Modells (Kapitel 4.4) erweitert.

Für das Modell werden die Parameter $P_R = 10 a.u.$, $P_r = 0.5 a.u.$ und $P_{R0} = 1.5 a.u.$ verwendet. Das adiabatische Grundzustandspotential (Abb. 7.42) ist energetisch gut vom ersten angeregten Zustand separiert, sodass eine Beschreibung durch die BO Näherung auf diesem Zustand möglich ist. Analog zu den vorherigen Kapiteln wird das exakte und das BO Startwellenpaket identisch angesetzt, sodass die Beschreibung des Elektrons durch die elektronische Grundzustandswellenfunktion erfolgt. Das Potential besitzt ein einziges Minimum an der Position $\mathbf{R} = (0, 0.5) a.u.$. Das Kernwellenpaket ($\beta = 10 a.u.$) startet an der Position $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (-0.6, -0.6) a.u.$ (grüne Markierung) und bewegt sich entlang der Diagonalen durch das Potential. Die roten Markierungen zeigen für verschiedene Zeiten, auf welche später genauer eingegangen wird, den Ortserwartungswert des Kerns. Die Population des Grundzustands und die Fidelity Funktion des Grundzustands (Abb. 7.43) sind nahezu Eins, was die Güte der BO Näherung für diesen Fall widerspiegelt. In Abbildung 7.44 sind die Kerndichten für die exakte Propagation (links) und die BO (rechts) Propagation zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Diese sind nahezu identisch und zeigen die Bewegung des Wellenpakets von der Startposition bis zur ersten Reflexion am klassischen Umkehrpunkt ($t = 3.87 fs$) des Potentials. Während dieser Zeit bewegt sich das Kernwellenpaket auf der Diagonalen durch das Potential und die Dichte bleibt in

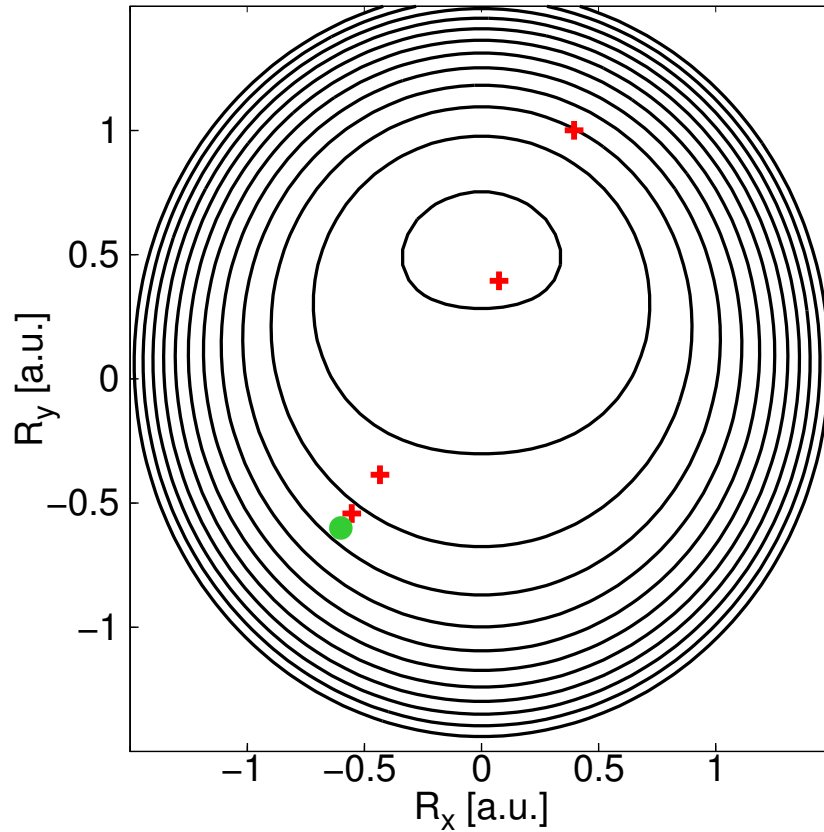


Abbildung 7.42: Adiabatischer Grundzustand mit Konturlinien von $-1.5 a.u.$ bis 0 , in $0.1 a.u.$ Schritten. Der grüne Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (-0.6, -0.6) a.u.$. Rot markiert ist der Ortserwartungswerte $\langle \mathbf{R} \rangle$ zu den Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen.

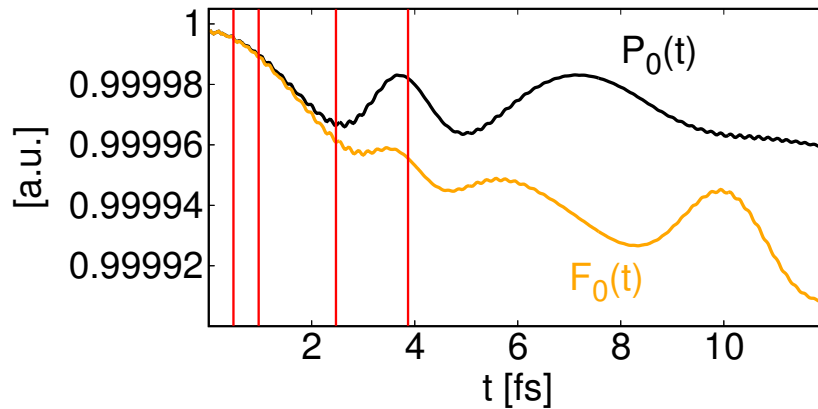


Abbildung 7.43: Populationsverlauf $P_0^t(t)$ für den Grundzustand (schwarz) und die Fidelity Funktion des Zustands $F_0^t(t)$ (orange). Die roten vertikalen Linien markieren die Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen.

einem kleinen Raumbereich lokalisiert.

Die Elektronendichten der beiden Propagationen (Abb. 7.45 links und rechts) sind ebenfalls identisch. Diese verändern sich während dieser Zeit nur minimal und bleiben zwischen den zwei festen Kernen bei $\mathbf{r} = (0, 1.2) a.u.$ lokalisiert. Durch die zusätzliche Dimension

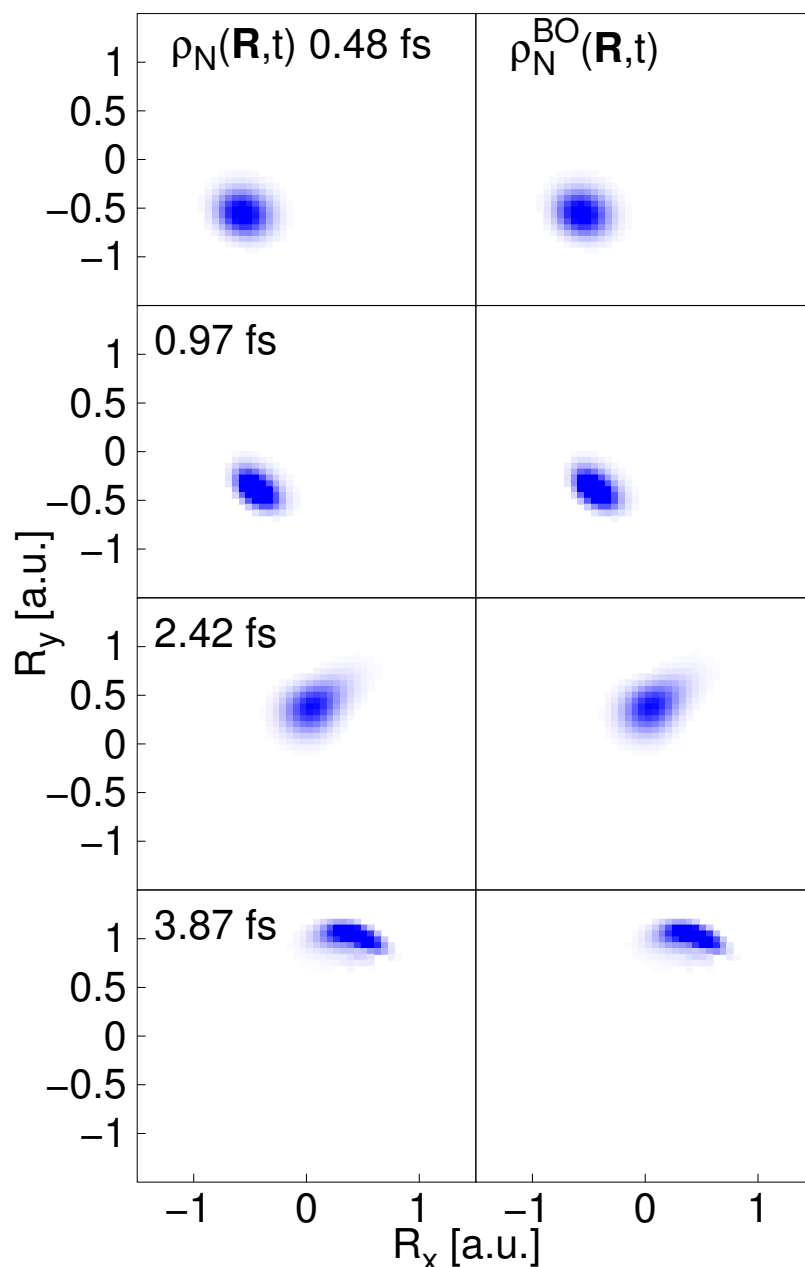


Abbildung 7.44: Links: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(\mathbf{R}, t)$. Rechts: Kerndichte aus BO Propagation $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 6 *a.u.* (blau) ein.

besitzt der Impulserwartungswert des Kerns zwei Komponenten. Eine entlang R_x ($\langle \hat{p}_{R_x} \rangle$ Abb. 7.46 oben) und eine entlang R_y ($\langle \hat{p}_{R_y} \rangle$ unten). Beide Komponenten stimmen sehr gut mit denen aus der BO Näherung überein. Durch die beinahe diagonale Bewegung durch das Potential ähneln sich die R_x - und R_y -Komponente. Zu Beginn nimmt der Impuls in beide Richtungen zu bis das Minimum des Potentials bei 2.50 *fs* erreicht ist und das Wellenpaket auf die Potentialwand trifft. Anschließend nimmt der Erwartungswert ab und erreicht am klassischen Umkehrpunkt des Potentials ($t = 3.87$ *fs*) den Wert Null. Dann wird das Paket reflektiert und der Erwartungswert wird negativ. Die Komponenten des elektronischen Impulserwartungswerts sind in Abbildung 7.47 (oben und unten) zu

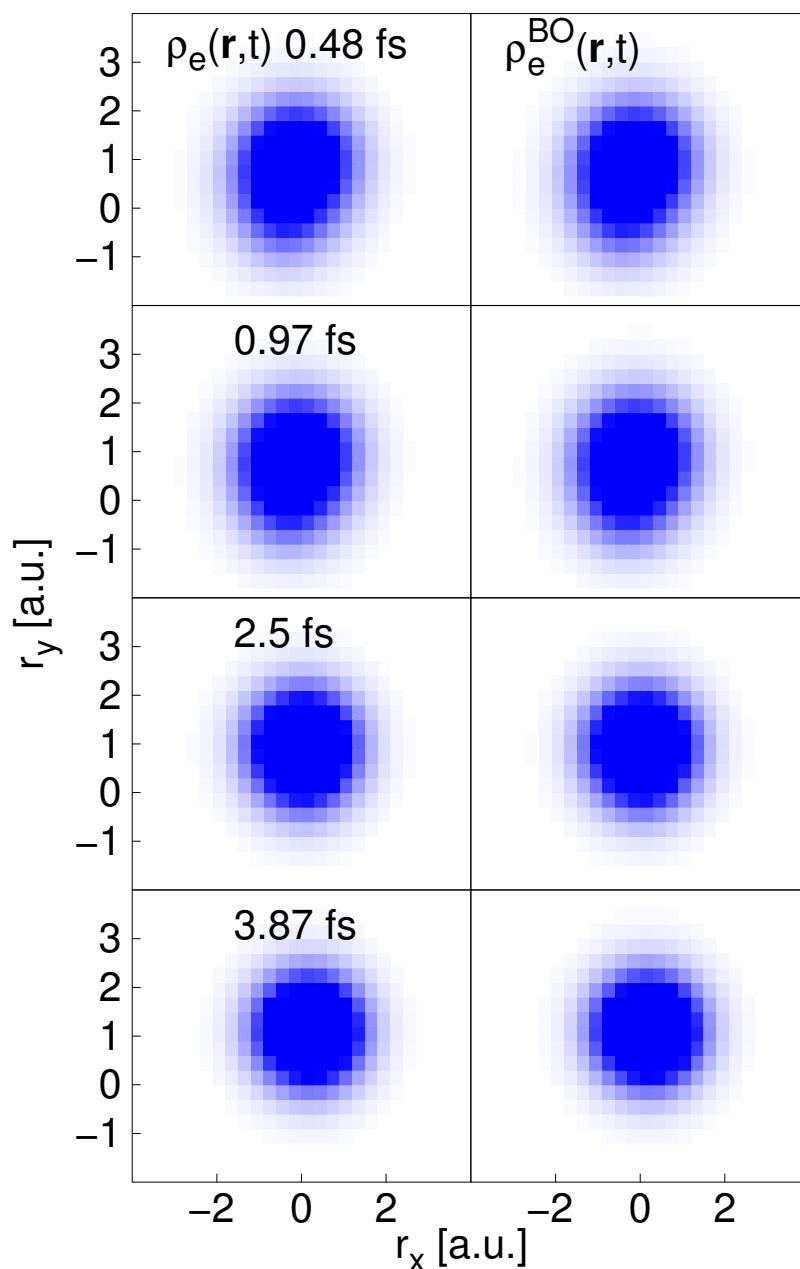


Abbildung 7.45: Links: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(\mathbf{r}, t)$. Rechts: Elektronendichte aus der BO Propagation $\rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) ein.

sehen. Bis auf kleine Unterschiede stimmt auch im zweidimensionalen Fall der exakte Wert sehr gut mit dem aus der BO Längenform überein. Die Komponenten des elektronischen Erwartungswerts verhalten sich analog zu denen des Kerns, sodass, auch wenn aus der Elektronendichte nicht ersichtlich, das Elektron dennoch dem Kern folgt.

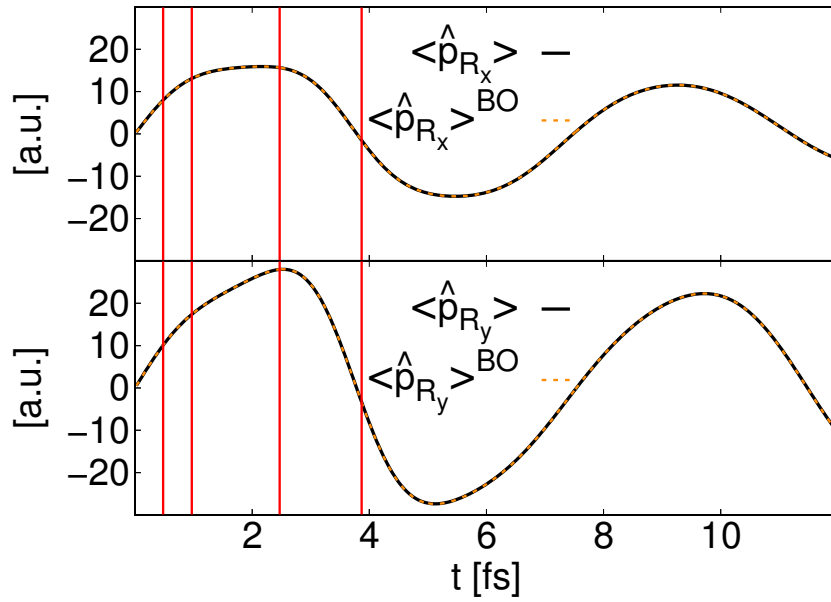


Abbildung 7.46: Oben: Impulserwartungswertkomponente des Kerns ($\langle \hat{p}_{R_x} \rangle$) aus der exakten Propagation in schwarz und der BO Propagation in orange. Unten: Vergleich der Impulserwartungswertkomponente des Kerns ($\langle \hat{p}_{R_y} \rangle$) aus der exakten Propagation (schwarz) und der BO Propagation (orange). Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen.

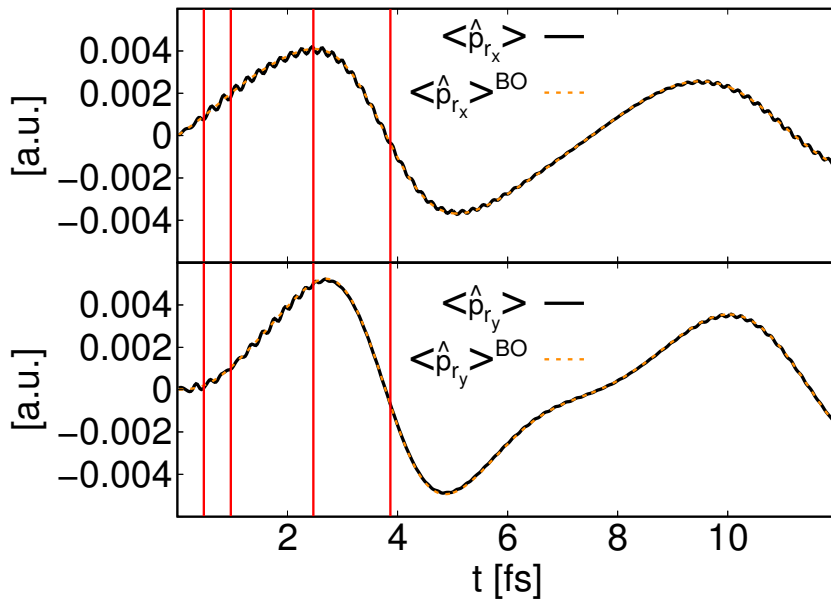


Abbildung 7.47: Oben: Impulserwartungswertkomponente des Elektrons ($\langle \hat{p}_{r_x} \rangle$) aus der exakten Propagation in schwarz und der BO Propagation in orange. Unten: Vergleich der Impulserwartungswertkomponente des Elektrons ($\langle \hat{p}_{r_y} \rangle$) aus der exakten Propagation (schwarz) und der BO Propagation (orange). Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen.

7.6 Zusammenfassung aus den Untersuchungen zum elektronischen Impulserwartungswert innerhalb der BO-Näherung

Versucht man den elektronischen Impulserwartungswert innerhalb der BO Näherung direkt aus seiner Definition (Geschwindigkeitsform) zu berechnen, so ist dieser gleich Null. Erfolgt die Berechnung dagegen über das Ehrenfest-Theorem (Längenform $\langle \hat{p}_r \rangle = \frac{d}{dt} \langle r \rangle$), so verschwindet dieser nicht und man erhält einen Wert, der sehr gut mit dem exakten Wert übereinstimmt.

Durch eine adiabatische Entwicklung der Wellenfunktion lassen sich die Geschwindigkeits- (A_{nm}^p) und Längenform (A_{nm}^r) in Terme, abhängig von den elektronischen Zuständen (n und m), entwickeln. In die Geschwindigkeitsform geht dabei die Potentialdifferenz der beiden beteiligten Zustände ein, wodurch die Diagonalterme verschwinden. Entsprechend kann aus der BO Näherung kein Wert erhalten werden, da die gesamte Dynamik in nur einem Zustand erfolgt und demnach nur ein Diagonalterm berücksichtigt wird. In der Längenform ist dagegen der Hauptanteil an dem Impulserwartungswert im Diagonalelement des besetzten elektronischen Zustands enthalten, wodurch über die BO Näherung ein sehr guter Wert erhalten werden kann. Das Versagen der Geschwindigkeitsform ist somit auf die langsamere Konvergenz der Reihe zurückzuführen.

Für einen Fall, für den die BO Näherung identisch mit der exakten Lösung ist, müssen, wie auch für die exakte Lösung, beide Formen innerhalb der BO Näherung äquivalent sein und somit Null ergeben. Um so einen Fall zu konstruieren müssen die NACTs verschwinden. Durch eine Erhöhung der Kernmasse können die Werte der NACTs verringert werden und der elektronische Erwartungswert nähert sich der Null. Eine andere Methode die Kopplungselemente verschwinden zu lassen, liegt in der Wahl einer kernunabhängigen elektronischen Wellenfunktion, wie es für das diabatische Anschauungsbild der Fall ist. Innerhalb dieses Bildes lässt sich eine diabatische BO Näherung definieren, bei der die gesamte Dynamik in nur einem diabatischen Zustand erfolgt. Die Annäherung an dieses diabatische Bild erfolgt durch eine Verringerung der Elektronen-Kern-Wechselwirkung, wodurch sich der elektronische Impulserwartungswert aus der exakten Propagation dem Wert Null annähert. Vernachlässigt man die Elektronen-Kern-Wechselwirkung komplett, so gelangt man zum diabatischen Grenzwert. Für diesen Fall gehen die adiabatische BO Näherung, die diabatische BO Näherung und die exakte Beschreibung ineinander über und der elektronische Impulserwartungswert verschwindet. Dies zeigt auf, dass die BO Näherung streng genommen nur für ein unphysikalisches System gilt, bei dem es keine Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen gibt und somit keine Moleküle existieren. Die Ergebnisse aus den eindimensionalen Untersuchungen können auf Systeme mit mehr Teilchen und mehr Dimensionen übertragen werden.

8 Einführung einer neuen Flussdichte

In Kapitel 7 wird ausführlich über den Impulserwartungswert diskutiert, wobei die Berechnung über die Geschwindigkeitsform und die Längenform des Ehrenfest-Theorems vorgestellt wird. In diesem Kapitel wird nochmals auf die beiden Formen zurückgegriffen. Die Längenform lässt sich ausdrücken als

$$\langle \mathbf{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{q} \rangle = m \frac{d}{dt} \int d\mathbf{q} \Psi^*(\mathbf{q}, t) \mathbf{q} \Psi(\mathbf{q}, t) = m \int d\mathbf{q} \mathbf{q} \frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t}, \quad (8.1)$$

wobei m der Masse und \mathbf{q} dem Ortsoperator entspricht. Für die Geschwindigkeitsform ist eine Formulierung über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t)$ möglich und wir erhalten

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \int d\mathbf{q} \Psi^*(\mathbf{q}, t) \hat{\mathbf{p}} \Psi(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{q} \frac{1}{2} [(\hat{\mathbf{p}} \Psi(\mathbf{q}, t))^* \Psi(\mathbf{q}, t) + \Psi^*(\mathbf{q}, t) (\hat{\mathbf{p}} \Psi(\mathbf{q}, t))] \\ &= m \int d\mathbf{q} \frac{1}{m} \Re[\Psi^*(\mathbf{q}, t) \hat{\mathbf{p}} \Psi(\mathbf{q}, t)] = m \int d\mathbf{q} \mathbf{j}(\mathbf{q}, t). \end{aligned} \quad (8.2)$$

Fasst man beide Formulierungen zusammen,

$$\langle \mathbf{p} \rangle = m \int d\mathbf{q} \underbrace{\mathbf{q} \frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t}}_{\tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{q}, t)} = m \int d\mathbf{q} \mathbf{j}(\mathbf{q}, t), \quad (8.3)$$

wird ersichtlich, dass auch der Ausdruck aus der Längenform einer Flussdichte $\tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{q}, t)$ entsprechen muss. Diese Flussdichte wird nachfolgend als Translationsflussdichte bezeichnet. Die beiden Flussdichten \mathbf{j} und $\tilde{\mathbf{j}}$ unterscheiden sich deutlich, wie aus ihren Definitionen hervorgeht, jedoch ist das Ortsintegral über beide äquivalent. Wie die Wahrscheinlichkeitsflussdichte, so muss auch die Translationsflussdichte eine Kontinuitätsgleichung,

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) + \nabla_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{q}, t) = 0, \quad (8.4)$$

erfüllen. Entsprechend lässt sich die zugehörige Translationsdichte $\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t)$ über die Kontinuitätsgleichung berechnen,

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = -\nabla_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{q}, t) = -\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \frac{\partial \rho(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \quad (8.5)$$

und wir erhalten

$$\tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = -\nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \rho(\mathbf{q}, t) = -\rho(\mathbf{q}, t) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q} - \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{q}} \rho(\mathbf{q}, t). \quad (8.6)$$

Diese Dichte unterscheidet sich von der bekannten Wahrscheinlichkeitsdichte, da sie sowohl negative als auch positive Werte annehmen kann und folglich auch Knoten aufweisen kann. Das Integral der Translationsdichte über den Ortsraum ist

$$\int d\mathbf{q} \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = - \int d\mathbf{q} \rho(\mathbf{q}, t) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q} - \int d\mathbf{q} \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{q}} \rho(\mathbf{q}, t). \quad (8.7)$$

Der hintere Term lässt sich durch partielle Integration umformen und wir erhalten

$$- \int d\mathbf{q} \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{q}} \rho(\mathbf{q}, t) = - \underbrace{[\mathbf{q} \rho(\mathbf{q}, t)]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \int d\mathbf{q} \rho(\mathbf{q}, t) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q}. \quad (8.8)$$

Beachtet man, dass die Wellenfunktion und somit auch die Wahrscheinlichkeitsdichte an den Rändern verschwindet, ergibt sich schließlich

$$\int d\mathbf{q} \tilde{\rho}(\mathbf{q}, t) = - \int d\mathbf{q} \rho(\mathbf{q}, t) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q} + \int d\mathbf{q} \rho(\mathbf{q}, t) \nabla_{\mathbf{q}} \mathbf{q} = 0. \quad (8.9)$$

Die Translationsdichte ist somit “auf Null normiert“.

8.1 Interpretation der Flussdichte [85]

Zur numerischen Simulation wird das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r;R} = 1.0 \text{ \AA}$, $P_{r;R_F} = 2.0 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -16.2 \text{ eV}$ verwendet. Die Parameter sind so gewählt, dass der adiabatische Grundzustand gut von den höher gelegenen Zuständen separiert ist. Die Propagation für den Fall der gekoppelten Elektronen-Kern-Dynamik erfolgt jedoch auf dem Wechselwirkungspotential. Das Wechselwirkungspotential (oben) und die adiabatischen Potentiale für die elektronischen Zustände $n = 0, 1$ (unten) sind in Abbildung 8.1 zu sehen. Zusätzlich ist die Auslenkung des Kernwellenpakets $R_{eq} = -3.0 \text{ \AA}$ ($\beta = 7.14 \text{ \AA}^{-2}$) im adiabatischen Potential durch einen roten Punkt markiert. Zu Beginn erfolgt die Beschreibung des Elektrons durch die elektronische Wellenfunktion des Grundzustands $\varphi_0(r, R)$. Um die Flussdichten und die Dichte für den Kern und das Elektron getrennt voneinander betrachten zu können, werden integrierte Größen berechnet. Die Wahrscheinlichkeitsflussdichten sind durch Gleichung 6.6 und 6.8 aus Kapitel 6.1.1 gegeben. Für den Kern ergibt sich die Translationsflussdichte als

$$\tilde{j}_N(R, t) = R \frac{\partial}{\partial t} \rho_N(R, t), \quad (8.10)$$

mit der zugehörigen Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_N(R, t) + \frac{\partial}{\partial R} \tilde{j}_N(R, t) = 0. \quad (8.11)$$

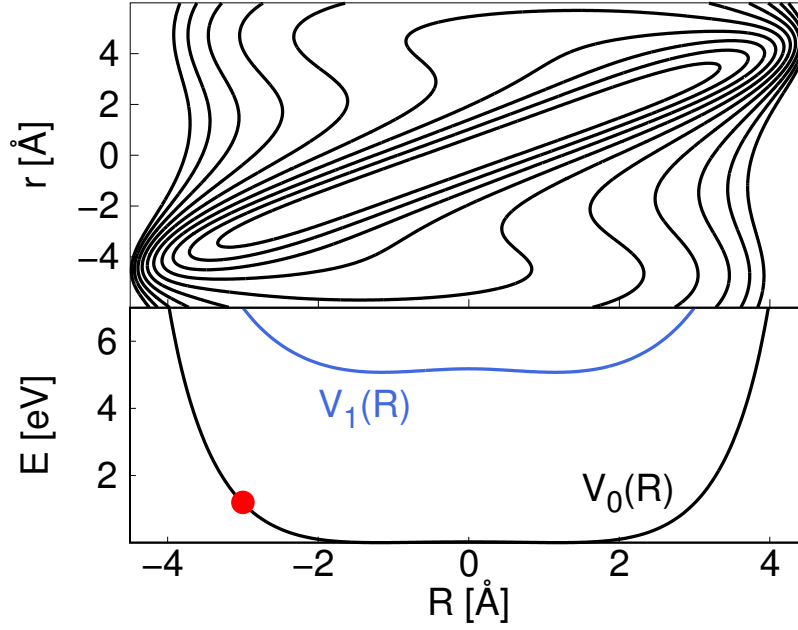


Abbildung 8.1: Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 1.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 2.0 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -16.2 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV, in 2 eV Schritten. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand ($n = 0$) und den ersten angeregten Zustand ($n = 1$). Der rote Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets bei $R_{eq} = -3.0 \text{ \AA}$.

Die Translationskerndichte ist entsprechend

$$\tilde{\rho}_N(R, t) = -\rho_N(R, t) - R \frac{\partial}{\partial R} \rho_N(R, t). \quad (8.12)$$

Analog erhält man für das Elektron

$$\tilde{j}_e(r, t) = r \frac{\partial}{\partial t} \rho_e(r, t), \quad (8.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_e(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} \tilde{j}_e(r, t) = 0 \quad (8.14)$$

und

$$\tilde{\rho}_e(r, t) = -\rho_e(r, t) - r \frac{\partial}{\partial r} \rho_e(r, t). \quad (8.15)$$

Abbildung 8.2 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte und die Translationsdichte für den Kern (oben) und das Elektron (unten). Sowohl die Kern- (a) als auch die elektronische (c) Wahrscheinlichkeitsdichte zeigen eine Oszillation zwischen den klassischen Umkehrpunkten bei $\pm 3 \text{ \AA}$. Dies ist typisch für eine adiabatische Bewegung, bei der das Elektron dem Kern folgt. Das Wellenpaket ist für kurze Zeiten $t < 50 \text{ fs}$, vor dem Erreichen des ersten Umkehrpunkts, weitestgehend lokalisiert. Das elektronische Wellenpaket weist dabei eine größere Verteilung über den Ort auf als der Kern. Für spätere Zeiten tritt vor allem beim Kern durch Dispersionseffekte eine starke Zerstreuung des Wellenpakets ein. Auch für das

elektronische Wellenpaket ist nach der Reflexion eine Verbreiterung zu erkennen, diese ist jedoch deutlich geringer. Die Translationsdichte des Kerns (b) und des Elektrons (d) weisen sowohl positive als auch negative Werte auf, wodurch ein Knoten entsteht. Im allgemeinen folgen sie dem Verlauf der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten, sodass auch hier die Dichte des Kerns und des Elektrons für kurze Zeiten ähnlich verlaufen. Analog zur Wahrscheinlichkeitsdichte ist die Dispersion der Kerntranslationsdichte nach der Reflexion deutlich stärker als für das Elektron.

Um ein Bild für die Interpretation der elektronischen Translationsdichten zu bekommen,

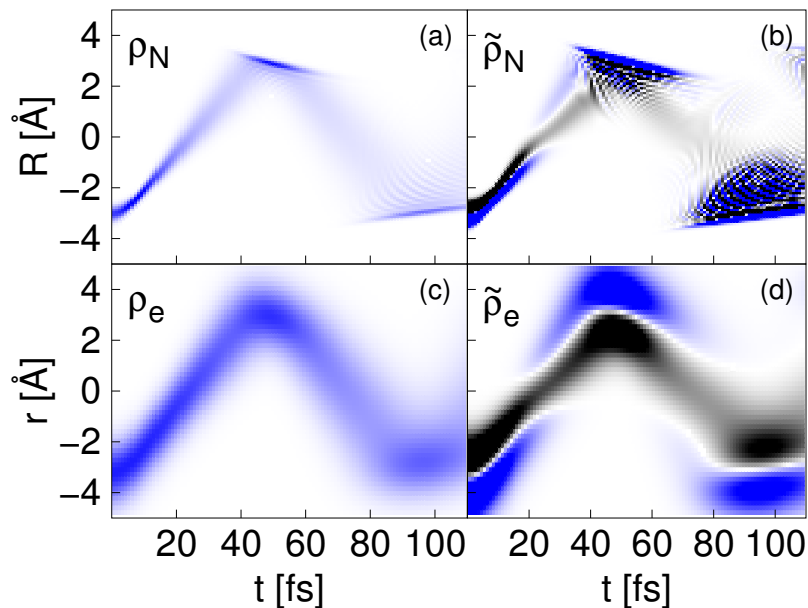


Abbildung 8.2: Oben: Kernwahrscheinlichkeitsdichte (a) und Translationsdichte (b). Der Farbcode reicht von $-1.4 a.u.$ (schwarz) bis $1.4 a.u.$ (blau). Unten: Elektronische Wahrscheinlichkeitsdichte (c) und Translationsdichte (d). Der Farbcode reicht von $-0.3 a.u.$ (schwarz) bis $0.3 a.u.$ (blau).

kann man einen Gaußansatz für die Dichte des Elektrons benutzen. Dadurch erhält man

$$\tilde{\rho}_e(r, t) \approx -\rho_M e^{-2\beta(r-r_{eq})^2} - r\rho_M \frac{\partial}{\partial r} e^{-2\beta(r-r_{eq})^2} = \rho_M e^{-2\beta(r-r_{eq})^2} \left(-1 + 4\beta r^2 - 4\beta r_{eq} r \right). \quad (8.16)$$

ρ_M entspricht dabei dem Maximalwert von ρ_e , β beschreibt die Breite der Gaußfunktion und r_{eq} gibt das Zentrum der Funktion wieder. Das Verschwinden der Terme in der Klammer definiert den Knoten und wir erhalten für deren Positionen

$$r_{1,2} = \frac{r_{eq} \pm \sqrt{r_{eq}^2 + \frac{1}{\beta}}}{2}. \quad (8.17)$$

Für eine lokalisierte Wahrscheinlichkeitsdichte ($\beta \gg 1$), die sich an einer Position $r < 0$ befindet, liegen die Positionen der Knoten bei $r_1 \approx r_{eq}$ und $r_2 \approx 0$. Dies ist auch an der elektronischen Translationsdichte (Abb. 8.2 (d)) zu erkennen, dort verläuft der Knoten

r_1 für $t < 20 fs$ entlang einer Geraden in der Nähe des Zentrums der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte. Der Knoten r_2 ist zu diesem Zeitpunkt nicht zu erkennen, da sich zu wenig der Wahrscheinlichkeitsdichte im Bereich von $r = 0$ befindet. Für $t = 10 fs$ zeigt Abbildung 8.3 den Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten). Die Wahrscheinlichkeitsdichte zeigt einen gaußförmigen Verlauf, sodass die oben verwendete Näherung gerechtfertigt ist. In rot sind die Positionen $r = r_{eq}$ und $r = 0$ markiert. Diese Markierungen entsprechen den zu erwartenden Knotenpunkten der Translationsdichte für eine lokalisierte gaußförmige Wahrscheinlichkeitsdichte. In grün sind die tatsächlichen Knotenpunkte markiert. Aufgrund der etwas breiteren Verteilung der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte stimmen die tatsächlichen Punkte nicht mit den roten Markierungen überein. Sie befinden sich jedoch in der Nähe, sodass die Annahme eines lokalisierten Wellenpakets gültig ist. Die Abstände von r_1 und r_2 zu den entsprechenden roten Markierungen sind nicht identisch, wie es für eine perfekte gaußförmige Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Fall wäre. Dies unterstreicht den Fakt, dass es sich hierbei lediglich um eine Näherung handelt. Bei $t = 20 fs$ passiert die Wahrscheinlichkeitsdichte die Position $r = 0$, wodurch der

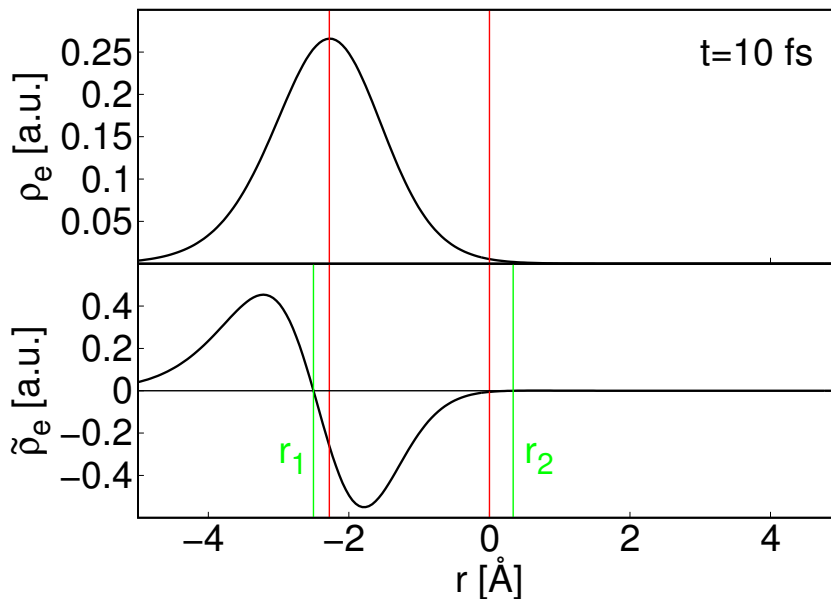


Abbildung 8.3: Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten) für $t = 10 fs$. In rot sind die Positionen der Knoten der Translationsdichte für ein lokalisiertes gaußförmiges Wellenpaket bei $r = 0$ und $r = r_{eq}$ markiert. In grün sind die Positionen der Knoten r_1 und r_2 der elektronischen Translationsdichte markiert.

Knoten bei $r \approx 0$ ersichtlich wird. Mit dem Übergang der Wahrscheinlichkeitsdichte zu $r > 0$ wechseln auch die Knoten ihre Rolle, sodass $r_2 \approx r_{eq}$ und $r_1 \approx 0$ ist. Dies soll durch Abbildung 8.4 verdeutlicht werden, welche für $t = 40 fs$, analog zur vorherigen Abbildung, die Wahrscheinlichkeits- und Translationsdichte zeigt. Des weiteren ist zu erkennen, dass sich im Vergleich zu $t = 10 fs$ die Wahrscheinlichkeitsdichte ein wenig verbreitert hat. Diese Verbreiterung geht mit einem größer werdenden Abstand zwischen

den rot und grün markierten Punkten einher. Nach der Reflexion bei $t = 50 \text{ fs}$ wird das

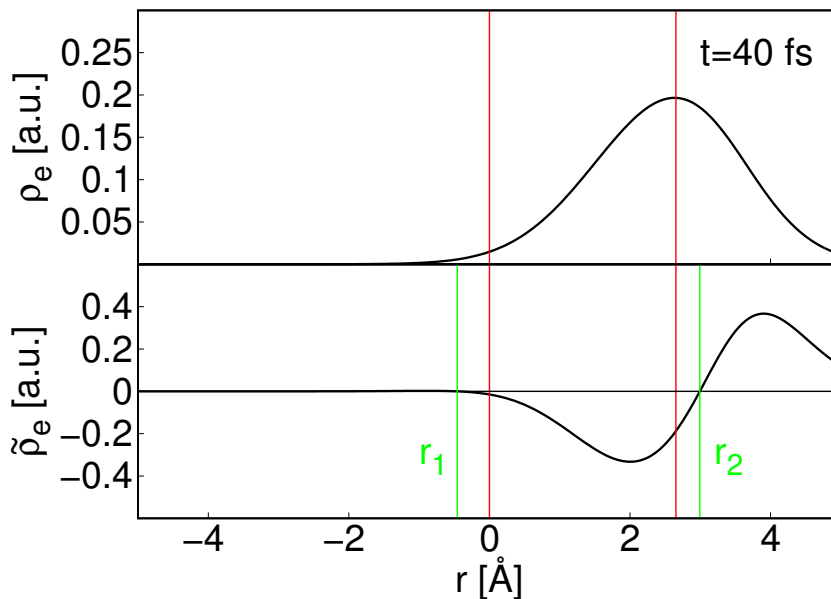


Abbildung 8.4: Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten) für $t = 40 \text{ fs}$. In rot sind die Positionen der Knoten der Translationsdichte für ein lokalisiertes gaußförmiges Wellenpaket bei $r = 0$ und $r = r_{eq}$ markiert. In grün sind die Positionen der Knoten r_1 und r_2 der elektronischen Translationsdichte markiert.

Gaußsche Wellenpakets durch Dispersionseffekte verbreitert (β wird kleiner). Entsprechend entfernt sich der Knoten r_2 vom Zentrum der Gaußfunktion. Analog verhält sich der Knoten r_1 in Bezug auf den Nullpunkt. Dies soll unterstützend durch Abbildung 8.5 für $t = 70 \text{ fs}$ illustriert werden. Zu diesem Zeitpunkt ist die Wahrscheinlichkeitsdichte breit über den Ortsraum verteilt. Ein entsprechend großer Abstand zwischen den grünen und roten Markierungen ist zu erkennen. Der Verlauf der Knoten in Abbildung 8.2 lässt somit Rückschlüsse auf die Dispersion des Wellenpakets zu. Da sich die Translationsdichte des Kerns analog verhält können diese Ergebnisse direkt übertragen werden.

Abbildung 8.6 zeigt die Flussdichten des Kerns (oben) und des Elektrons (unten). Die Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte (a) wie auch die elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte (d) folgen dem Verlauf der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten und weisen für die Bewegung der Wahrscheinlichkeitsdichten, in Richtung von $R > 0$ beziehungsweise $r > 0$, positive Werte auf. Bei $t = 50 \text{ fs}$ wird das Wellenpaket an der Potentialwand reflektiert und die Flussdichten werden negativ. Die Kern- (b) und die elektronische (e) Translationsflussdichte folgen ebenfalls dem Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichten und sind für Zeiten $t < 50 \text{ fs}$ sehr ähnlich. Danach werden die Unterschiede durch die stärkere Dispersion des Kerns größer. Aufgrund des gleichartigen Verlaufs wird die Interpretation der Translationsflussdichte nur anhand des Elektrons besprochen. Gemäß ihrer Definition (Gl. 8.13) beinhaltet diese Informationen über die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte, was durch die positiven und negativen Bereiche der Flussdichte widerspiegelt wird. Entsprechend gibt es einen Zusammenhang zwischen den Vorzeichen

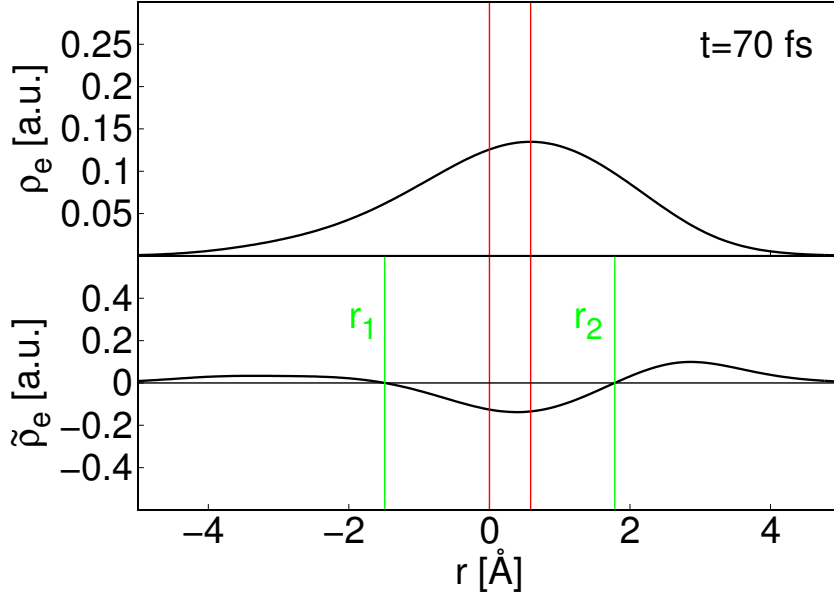


Abbildung 8.5: Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten) für $t = 70 \text{ fs}$. In rot sind die Positionen der Knoten der Translationsdichte für ein lokalisiertes gaußförmiges Wellenpaket bei $r = 0$ und $r = r_{eq}$ markiert. In grün sind die Positionen der Knoten r_1 und r_2 der elektronischen Translationsdichte markiert.

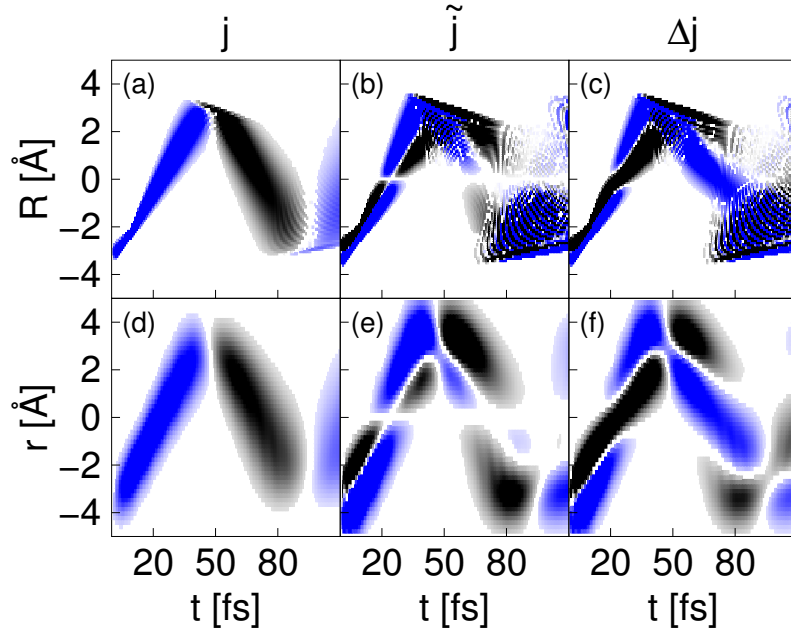


Abbildung 8.6: Oben: Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte (a), Translationsflussdichte (b) und die Differenz zwischen den beiden (c). Unten: Elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte (d), Translationsflussdichte (e) und die Differenz zwischen den beiden (f). Der Farbcode für den Kern und das Elektron reicht von -0.001 a.u. schwarz bis 0.001 a.u. blau.

von $\frac{\partial}{\partial t}\rho_e(r, t)$ und $\tilde{j}_e(r, t)$. Befindet sich die Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Bereich $r < 0$, besitzt $\frac{\partial}{\partial t}\rho_e(r, t)$ das entgegengesetzte Vorzeichen von $\tilde{j}_e(r, t)$. Ist die Dichte im Bereich von $r > 0$, besitzen beide Größen dasselbe Vorzeichen. Für die Interpretation der Knoten kann ein Gaußansatz verwendet werden, wobei die zeitliche Ableitung durch

einen Differenzenquotienten mit kleinem dt genähert und die Dispersion während dieses Zeitschritts vernachlässigt wird. Somit erhält man für das Elektron

$$\tilde{j}_e(r, t) \approx \rho_M \frac{r}{dt} \left(e^{-2\beta(r+\Delta r-r_{eq})^2} - e^{-2\beta(r-r_{eq})^2} \right). \quad (8.18)$$

Der Ausdruck Δr repräsentiert dabei die Verschiebung der Gaußfunktion im Zeitschritt dt . Der Fluss hat somit einen trivialen Knoten bei $r = r_1 = 0$. Um die Lage des zweiten Knotens zu bestimmen, muss der Ausdruck in der Klammer verschwinden und man erhält

$$r = r_2 = r_{eq} - \frac{\Delta r}{2}. \quad (8.19)$$

Ist die Verschiebung der Gaußfunktion innerhalb des Zeitschritts dt sehr gering ($\Delta r \ll 1$), so verläuft der Knoten nahe des Zentrums (r_{eq}) des Gaußschen Wellenpakets. Dies bestätigt auch der Vergleich mit dem Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (Abb. 8.2 (c)). Abbildung 8.6 zeigt zusätzlich in der rechten Spalte ((c) und (f)) die Differenz der Flussdichten $\nabla j = \tilde{j} - j$, um die Unterschiede der beiden zu verdeutlichen. Entsprechend Gleichung 8.3 ist das Integral jedoch identisch, was aus Abbildung 8.7 entnommen werden kann. Oben ist der Verlauf des Kernimpulserwartungswerts über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte zu sehen, wobei beide Formen zum identischen Wert führen. Entsprechend dem Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte steigt der Impuls zu Beginn an und erreicht seinen maximalen Wert bei $t \approx 20 fs$, wenn sich das Wellenpaket im Bereich des Potentialminimums befindet. Im weiteren Verlauf nimmt der Impuls ab und erreicht am klassischen Umkehrpunkt bei $t = 50 fs$ den Wert Null. Anschließend wird das Wellenpaket reflektiert und der Impuls wird negativ. Dasselbe ergibt sich für das Elektron (unten).

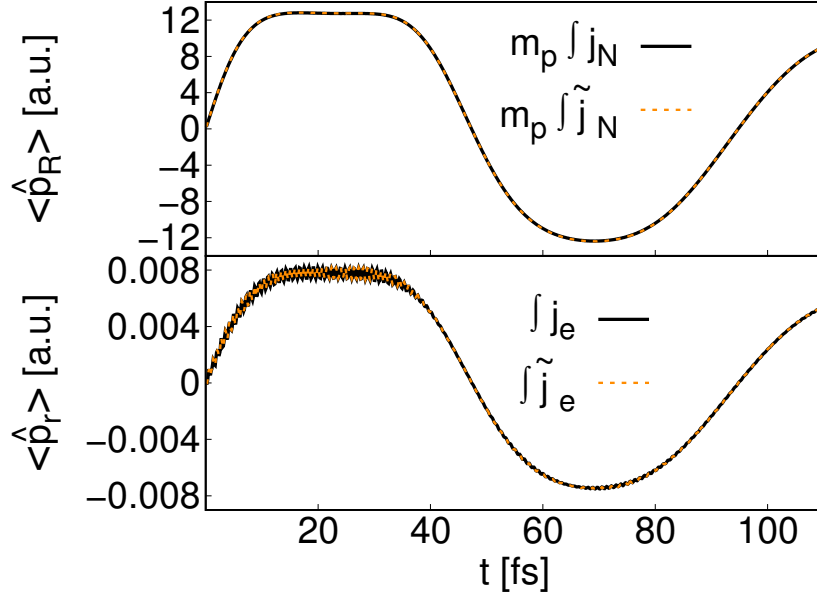


Abbildung 8.7: Oben: Impulserwartungswert des Kerns über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte. Unten: Impulserwartungswert des Elektrons über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte.

8.1.1 Adiabatische Untersuchung der Flussdichte [85]

In diesem Kapitel wird die Translationsflussdichte innerhalb des adiabatischen Bildes betrachtet. Dazu wird die Wellenfunktion gemäß Gleichung 2.55 in die adiabatische Basis (elektronische Zustände n, m) überführt. Für die elektronische Translationsflussdichte (Gl. 8.13) ergibt sich somit

$$\tilde{j}_e(r, t) = \sum_n \sum_m \tilde{A}_{nm}^e(r, t), \quad (8.20)$$

$$\tilde{A}_{nm}^e(r, t) = r \int dR \frac{\partial}{\partial t} (\psi_n^*(R, t) \varphi_n(r, R) \psi_m(R, t) \varphi_m(r, R)) \quad (8.21)$$

und für den Kern

$$\tilde{j}_N(R, t) = \sum_n \sum_m \tilde{A}_{nm}^N(R, t), \quad (8.22)$$

$$\tilde{A}_{nm}^N(R, t) = R \frac{\partial}{\partial t} (\psi_n^*(R, t) \psi_m(R, t)) \underbrace{\int dr \varphi_n(r, R) \varphi_m(r, R)}_{=\delta_{nm}}. \quad (8.23)$$

Aus den adiabatischen Komponenten für den Kern $\tilde{A}_{nm}^N(R, t)$ folgt direkt, dass die Nebendiagonalelemente verschwinden. Dies ist auch in Abbildung 8.8 (linke Spalte) zu erkennen, in welcher die Elemente \tilde{A}_{01}^N und \tilde{A}_{10}^N Null sind. Beinahe die gesamte Information der Kerntranslationsflussdichte ist im Grundzustandselement \tilde{A}_{00}^N enthalten. Die höheren Zustände enthalten nur minimale Anteile (siehe Faktor 10^{-2} für \tilde{A}_{11}^N). Im Gegensatz dazu, verteilt sich der Anteil an der elektronischen Translationsflussdichte auch über die Nebendiagonal-

elemente (rechte Spalte), jedoch spielen auch hier, im Vergleich zum Grundzustandselement \tilde{A}_{00}^e , die höheren Zustände eine untergeordnete Rolle (siehe Faktor 10^{-2}). Dies steht im völligen Gegensatz zur elektronischen Wahrscheinlichkeitsflussdichte (siehe Kapitel 6.1.2 Abb. 6.5), in welcher viele Komponenten entscheidend zur Flussdichte beitragen. Aufgrund

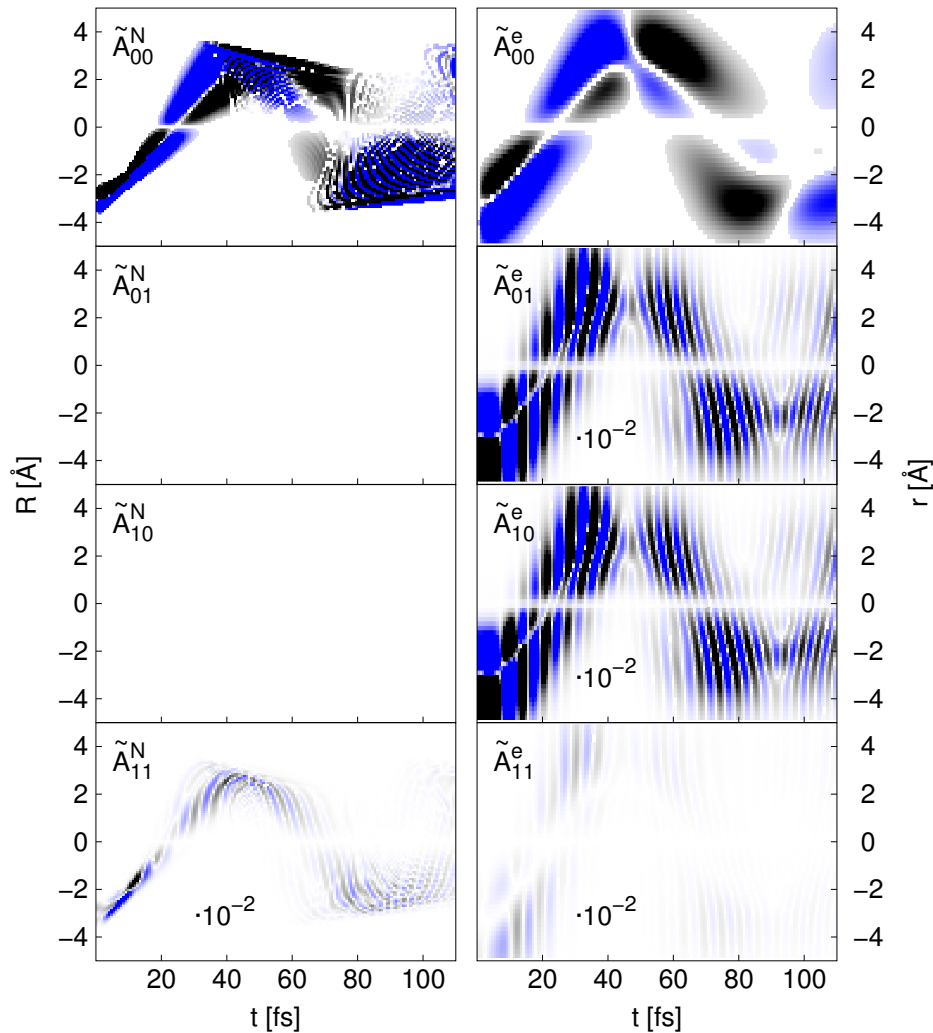


Abbildung 8.8: Gezeigt sind die adiabatischen Komponenten der Kerntranslationsflussdichte \tilde{A}_{nm}^N (linke Spalte) und der elektronischen Translationsflussdichte \tilde{A}_{nm}^e (rechte Spalte) für die elektronischen Zustände $n, m = 0, 1$. Der Farbcode geht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).

dieser Untersuchungen sollte sowohl die elektronische als auch die Kerntranslationsflussdichte innerhalb der BO Näherung gute Ergebnisse liefern. Um zu demonstrieren, dass das adiabatische Bild die exakte Translationsflussdichte korrekt wiedergibt, ist in Abbildung 8.9 die Summe der einzelnen Komponenten bis zu $n, m = 4$ aufgezeigt. Der Vergleich mit Abbildung 8.6 bestätigt, dass beide Ergebnisse identisch sind.

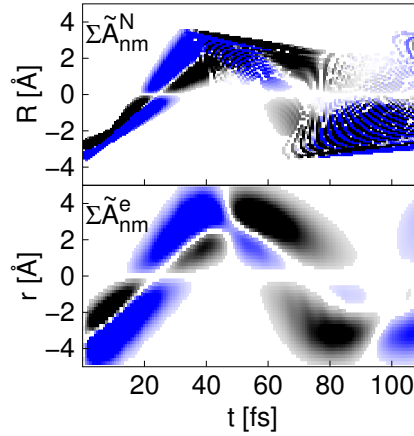


Abbildung 8.9: Gezeigt ist die Kerntranslationsflussdichte (oben) und die elektronische Translationsflussdichte (unten), unter Berücksichtigung der adiabatischen Zustände bis $n, m = 4$. Der Farbcode geht von -0.001 a.u. (schwarz) bis 0.001 a.u. (blau).

8.1.2 Flussdichte innerhalb der BO Näherung [85]

Der Populationsverlauf des adiabatischen Grundzustands und der Verlauf der Fidelity Funktion aus der vorherigen Propagation (Kapitel 8.1) sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Beide Funktionen sind während der gesamten Propagation nahe dem Wert Eins, sodass die Ergebnisse aus diesem Kapitel gut durch die BO Näherung wiedergegeben werden sollten. Aufgrund dessen wird das Anfangswellenpaket für die BO Propagation analog

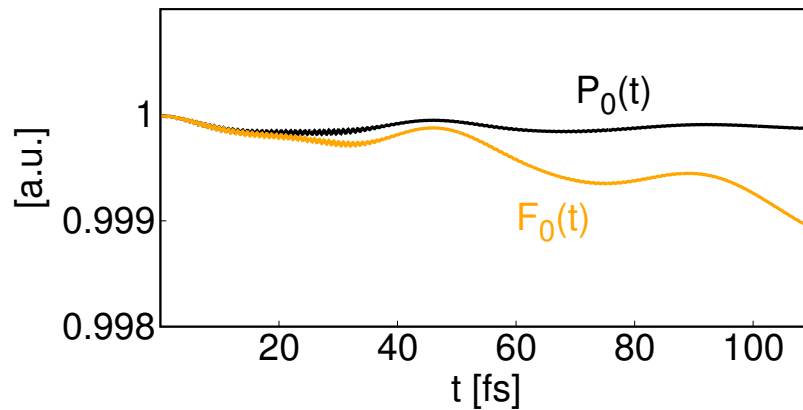


Abbildung 8.10: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$.

angesetzt und das adiabatische Grundzustandspotential (siehe Abb. 8.1 unten) für die Propagation verwendet. Für die elektronische Translationsdichte erhält man innerhalb der BO Näherung

$$\tilde{j}_e^{BO}(r, t) = r \int dR \frac{\partial}{\partial t} |\Psi^{BO}(r, R, t)|^2 = r \frac{\partial}{\partial t} \rho_e^{BO}(r, t), \quad (8.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_e^{BO}(r, t) + \frac{\partial}{\partial r} \tilde{j}_e^{BO}(r, t) = 0 \quad (8.25)$$

und für die Kerntranslationsflussdichte

$$\tilde{j}_N^{BO}(R, t) = R \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{BO}(R, t)|^2 = R \frac{\partial}{\partial t} \rho_N^{BO}(R, t), \quad (8.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_N^{BO}(R, t) + \frac{\partial}{\partial R} \tilde{j}_N^{BO}(R, t) = 0. \quad (8.27)$$

Durch die Kontinuitätsgleichungen (Gl. 8.25 und 8.27) lassen sich die zugehörigen Translationsdichten als

$$\tilde{\rho}_e^{BO}(r, t) = -\rho_e^{BO}(r, t) - r \frac{\partial}{\partial r} \rho_e^{BO}(r, t) \quad (8.28)$$

und

$$\tilde{\rho}_N^{BO}(R, t) = -\rho_N^{BO}(R, t) - R \frac{\partial}{\partial R} \rho_N^{BO}(R, t) \quad (8.29)$$

definieren. Die berechneten BO Wahrscheinlichkeitsdichten und Translationsdichten sind in Abbildung 8.11 zu sehen. Sowohl die Kern- (oben) als auch die Elektronendichten (unten) sind identisch mit den aus Kapitel 8.1 (Abb. 8.6) berechneten Größen und unterstreichen die Gültigkeit der BO Näherung. Die mit den Dichten verbundenen Flüsse sind Abbildung

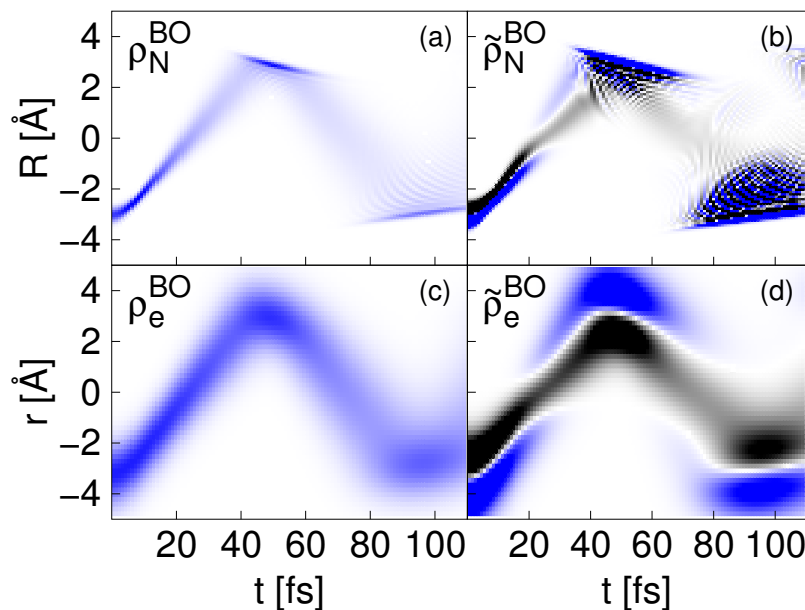


Abbildung 8.11: Oben: BO Kernwahrscheinlichkeitsdichte (a) und Translationsdichte (b). Der Farbcode reicht von $-1.4 a.u.$ (schwarz) bis $1.4 a.u.$ (blau). Unten: Elektronische BO Wahrscheinlichkeitsdichte (c) und Translationsdichte (d). Der Farbcode reicht von $-0.3 a.u.$ (schwarz) bis $0.3 a.u.$ (blau).

8.12 zu entnehmen. Auch die Kernflussdichten (Abb. 8.6 oben) sind identisch mit denen aus Kapitel 8.1. Anders verhält es sich für die elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte (c). Diese verschwindet innerhalb der BO Näherung, was bereits ausführlich in Kapitel 6.1.2 diskutiert wurde. Die elektronische Translationsflussdichte (d) hingegen stimmt abermals

mit der entsprechenden Größe aus Kapitel 8.1 (Abb. 8.6) überein. Dies ermöglicht es, zusätzliche Informationen über das Elektron aus der BO Näherung zu erhalten.

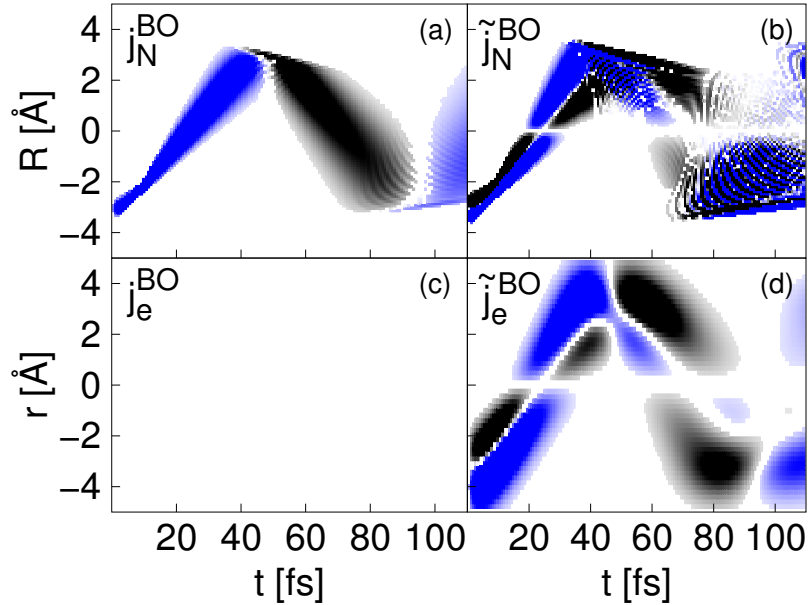


Abbildung 8.12: Oben: BO Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte (a) und Translationsflussdichte (b). Unten: Elektronische BO Wahrscheinlichkeitsflussdichte (c) und Translationsflussdichte (d). Der Farbcode für den Kern und das Elektron reicht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).

8.2 Flussdichte in zwei Dimensionen [86]

In diesem Kapitel soll die Übertragbarkeit der bisher gewonnenen Erkenntnisse auf komplexere Dynamiken überprüft werden, wozu das 2D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_R = 10 a.u.$, $P_r = 0.5 a.u.$, $P_{R0} = 1.5 a.u.$, $N_{\mathbf{R}} = 100$ und $N_{\mathbf{r}} = 160$ verwendet wird. Für das Kernstartwellenpaket wird $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (-0.9, -0.5) a.u.$ und $\beta = 10 a.u.$ angesetzt. Das Elektron wird zu Beginn durch die elektronische Wellenfunktion $\varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ beschrieben. Aufgrund der Dimensionalität ist es schwierig das Wechselwirkungspotential darzustellen. Entsprechend wird zur Veranschaulichung auf das adiabatische Grundzustandspotential zurückgegriffen. Dieses ist in Abbildung 8.13 zu erkennen und es ist gut von den höheren Zuständen separiert. Es ist jedoch anzumerken, dass die nachfolgend gezeigte Elektronen-Kern-Dynamik auf Wechselwirkungspotential erfolgt.

Das Potential zeigt ein Minimum bei $\mathbf{R} = (0, 0.5) a.u.$, zusätzlich ist in grün die Position des initialen Kernwellenpakets markiert. Die roten Markierungen entsprechen dem Ortserwartungswert des Kerns zu bestimmten Zeiten, welche nachfolgend genauer betrachtet werden sollen. Gemäß den Markierungen, ist eine diagonale Bewegung des Kerns durch das Potential zu erwarten. Dies zeigt auch der Verlauf der Kerndichten in Abbildung 8.14 (links). Das Wellenpaket bewegt sich rasch in Richtung des Potentialminimums und ist

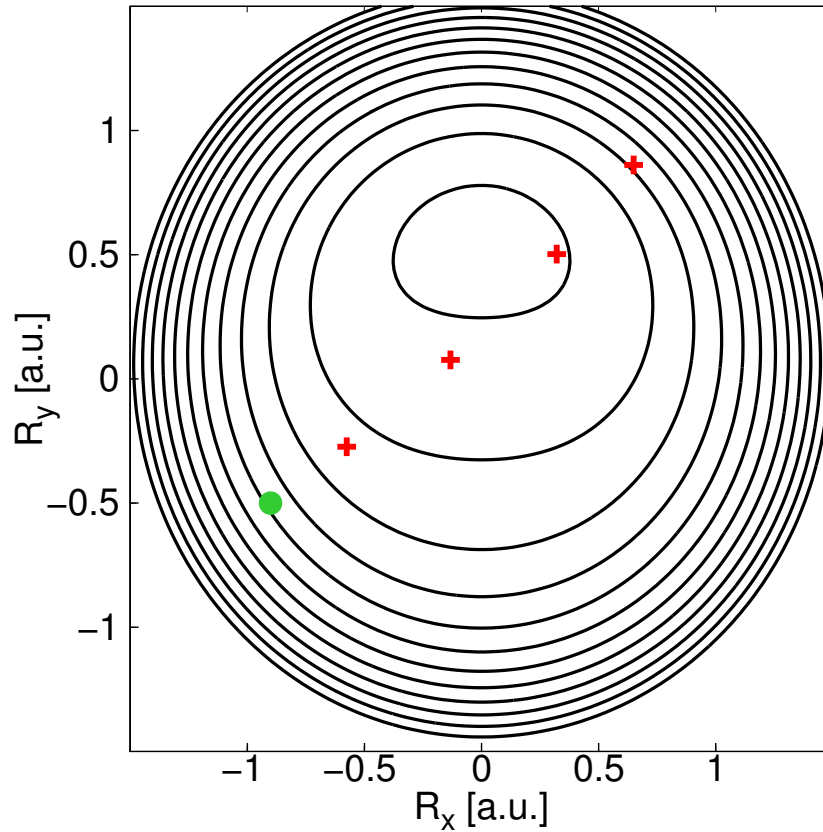


Abbildung 8.13: Adiabatischer Grundzustand mit Konturlinien von $-1.5 a.u.$ bis 0 , in $0.1 a.u.$ Schritten. Der grüne Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $\mathbf{R}_{eq} = (-0.9, -0.5) a.u.$. Rot markiert sind die Ortserwartungswerte $\langle \mathbf{R} \rangle$ zu den in Abbildung 8.14 und 8.15 gezeigten Größen.

bei $t = 2.42 fs$ nahe diesem lokalisiert. Anschließend bewegt es sich weiter entlang der Diagonalen und erreicht bei $t = 3.14 fs$ den klassischen Umkehrpunkt, während dieser Zeitspanne, ist eine deutliche Verbreiterung des Wellenpakets durch Dispersionseffekte zu erkennen. Die Vektoren der Kernflussdichte (rechts) richten sich, bis zum Erreichen des Umkehrpunktes, passend zur Dichte entlang der Diagonalen aus. Bei $t = 3.14 fs$ bewegt sich der Großteil der Dichte weiter in Richtung der Diagonalen, während ein kleiner Teil bereits reflektiert wurde, wodurch die zugehörigen Vektoren in die entgegengesetzte Richtung weisen. Die Elektronendichte, in Abbildung 8.15 (links), bewegt sich kaum merklich während der Propagation. Die Wahrscheinlichkeitsflussdichte (rechts) zeigt allerdings ebenfalls entlang der Diagonalen, sodass das Elektron der Bewegung des Kerns folgt. Die Translationsflussdichten lassen sich analog zum eindimensionalen Fall berechnen. Im

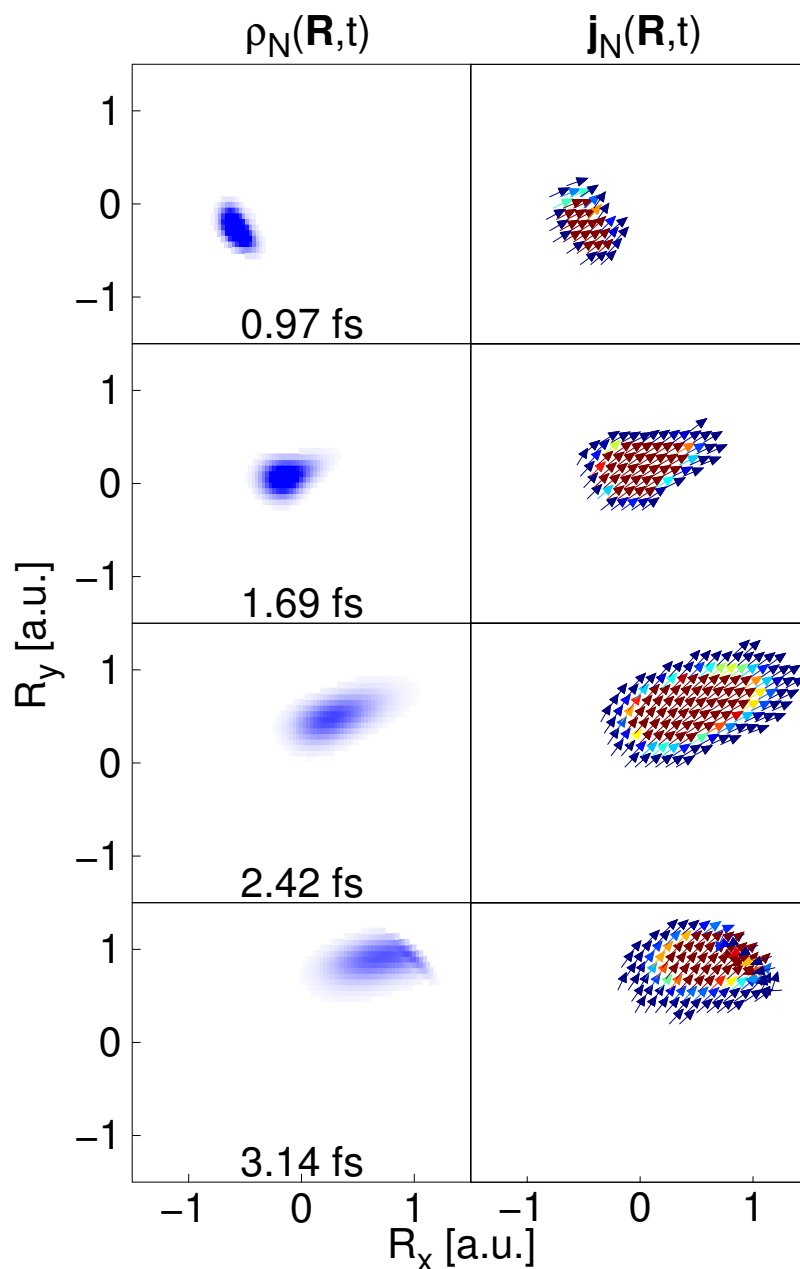


Abbildung 8.14: Links: Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $6 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

Unterschied dazu, erhält man hier vektorielle Größen. Somit gilt

$$\tilde{\mathbf{j}}_N(\mathbf{R}, t) = \mathbf{R} \frac{\partial}{\partial t} \rho_N(\mathbf{R}, t), \quad (8.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_N(\mathbf{R}, t) + \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{j}}_N(\mathbf{R}, t) = 0, \quad (8.31)$$

$$\tilde{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} \rho_e(\mathbf{r}, t), \quad (8.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_e(\mathbf{r}, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \tilde{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (8.33)$$

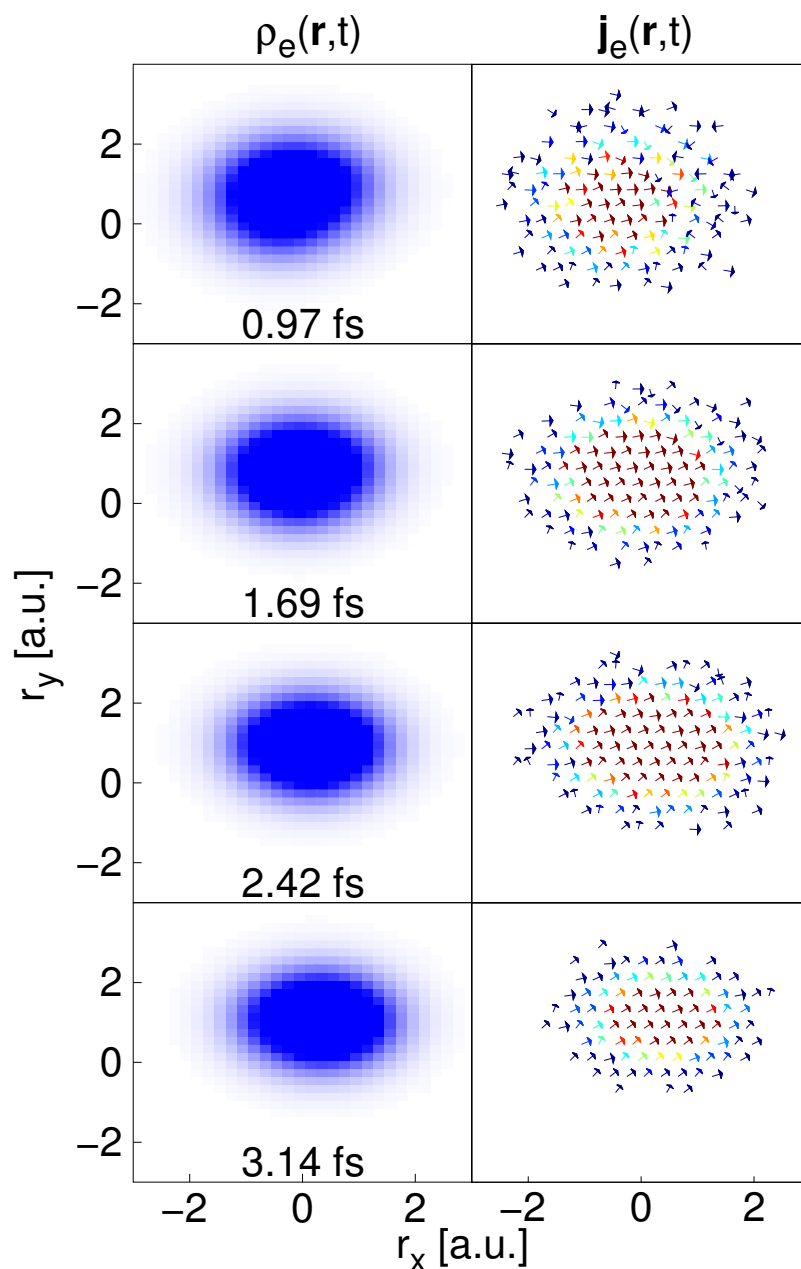


Abbildung 8.15: Links: Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 a.u. (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-4} a.u. (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$ (dunkel rot).

Durch die Kontinuitätsgleichungen (Gl. 8.31 und 8.33) lassen sich dann die Translationsdichten

$$\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}, t) = -2\rho_e(\mathbf{r}, t) - \mathbf{r}\nabla_{\mathbf{r}}\rho_e(\mathbf{r}, t) \quad (8.34)$$

und

$$\tilde{\rho}_N(\mathbf{R}, t) = -2\rho_N(\mathbf{R}, t) - \mathbf{R}\nabla_{\mathbf{R}}\rho_N(\mathbf{R}, t) \quad (8.35)$$

berechnen. Die Translationskerndichte (links) und die Kerntranslationsflussdichte (rechts), sind in Abbildung 8.16 zu sehen. Wie auch im eindimensionalen Fall folgt die Translationsdichte der Richtung der Wahrscheinlichkeitsdichte. Der Verlauf des Knotens ist im zweidimensionalen Fall elliptisch. Die Vektoren des Flusses weisen ebenfalls eine Knotenstruktur auf. Gemäß der Definition (Gl. 8.30) befindet sich ein trivialer Knotenpunkt am Nullpunkt. Die weitere Knotenstruktur ist auf die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte zurückzuführen. Der Knoten teilt die Vektoren in zwei Gruppen ein, wobei eine Gruppe in Richtung des Nullpunkts zeigt und die andere vom Nullpunkt weg. Analog zur Wahrscheinlichkeitsdichte ändert sich die elektronische Translationsdichte in

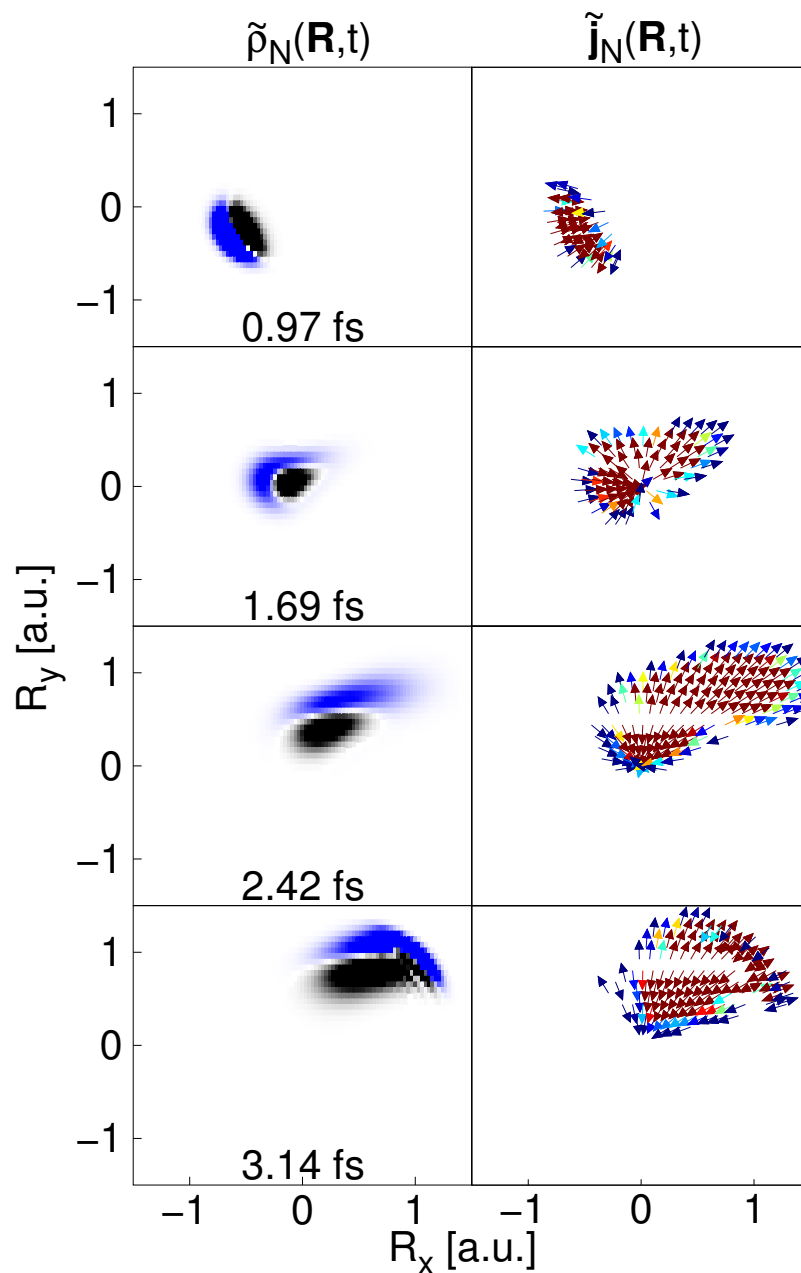


Abbildung 8.16: Links: Translationskerndichte $\tilde{\rho}_N(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen -6 (schwarz) und $6 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_N(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

Abbildung 8.17 (links) kaum. Wie auch beim Kern ist eine rundliche Knotenstruktur zu erkennen. Bei der Flussdichte (rechts) ähnelt der Verlauf des Knotens einer Geraden. Diese teilt, wie auch beim Kern, die Vektoren in zwei Gruppen, wobei eine Gruppe in Richtung des Nullpunkts zeigt und die andere von diesem weg weist. Analog zum vorherigen

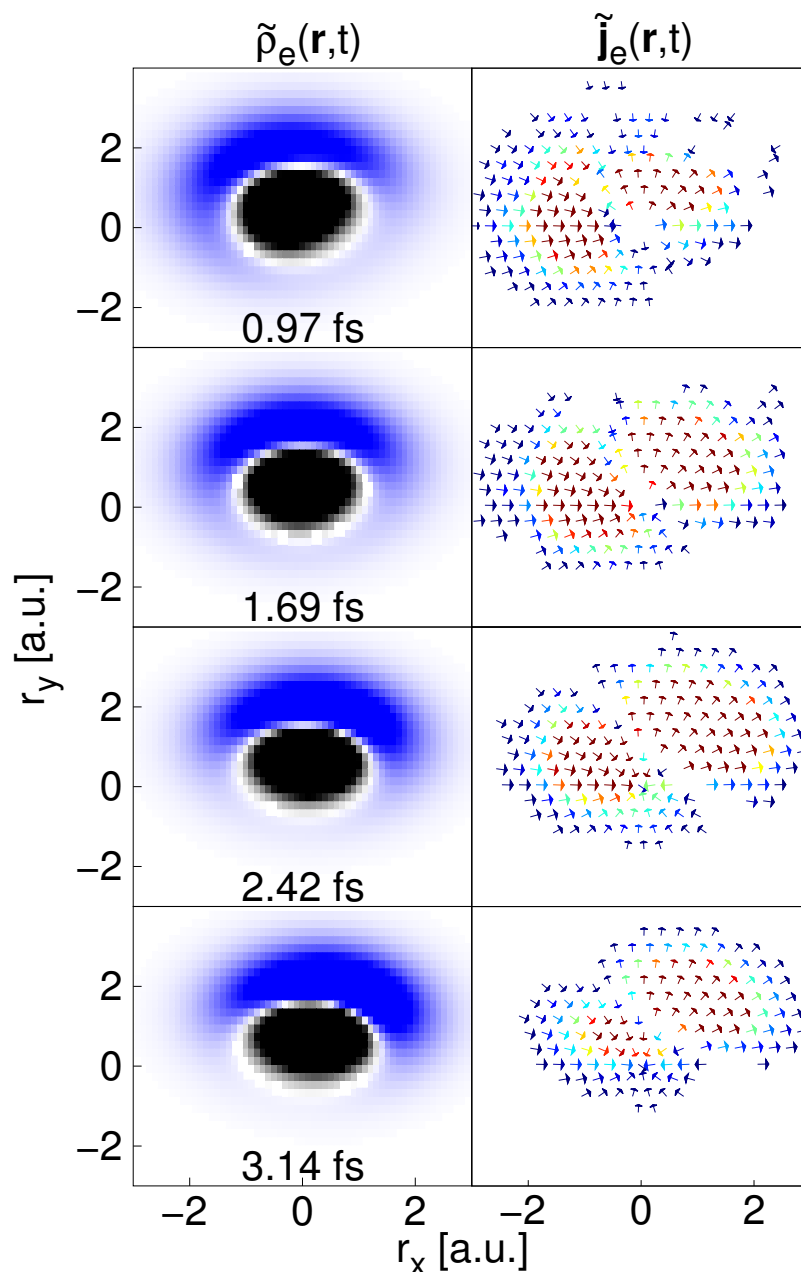


Abbildung 8.17: Links: Elektronische Translationsdichte $\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen -0.1 a.u. (schwarz) und 0.1 a.u. (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-4} a.u. (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4}$ a.u. (dunkel rot).

Kapitel kann man einen Gaußansatz für die Wahrscheinlichkeitsdichte benutzen, um die Eigenschaften der Translationsdichte zu untersuchen. Dies soll anhand der elektronischen

Wahrscheinlichkeitsdichte geschehen, sodass zu einer festen Zeit t approximativ gilt:

$$\rho_e(r_x, r_y, t) \approx \rho_M e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2}. \quad (8.36)$$

Das Zentrum der Gaußfunktionen ist dabei durch r_{eqx} , r_{eqy} gegeben und α , β definieren die Breite entlang der Koordinaten r_x , r_y . Der Vorfaktor ρ_M entspricht dem Maximalwert von ρ_e . Für die Translationsdichte erhalten wir somit

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_e(r_x, r_y, t) &\approx -2\rho_M e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} - r_x \frac{\partial}{\partial r_x} \rho_M e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} \\ &\quad - r_y \frac{\partial}{\partial r_y} \rho_M e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} \\ &= 4\rho_M e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} \left(-\frac{1}{2} + \alpha r_x (r_x - r_{eqx}) + \beta r_y (r_y - r_{eqy}) \right). \end{aligned} \quad (8.37)$$

An einer Nullstelle muss folglich der Term in Klammern verschwinden und man erhält

$$\alpha r_x (r_x - r_{eqx}) + \beta r_y (r_y - r_{eqy}) = \frac{1}{2}, \quad (8.38)$$

beziehungsweise

$$\alpha \left(r_x - \frac{1}{2} r_{eqx} \right)^2 + \beta \left(r_y - \frac{1}{2} r_{eqy} \right)^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \alpha r_{eqx}^2 + \frac{1}{4} \beta r_{eqy}^2. \quad (8.39)$$

Durch weitere Umformung kann die Gleichung auf folgende Form gebracht werden

$$\frac{\left(r_x - \frac{1}{2} r_{eqx} \right)^2}{\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \alpha r_{eqx}^2 + \frac{1}{4} \beta r_{eqy}^2}{\alpha}} + \frac{\left(r_y - \frac{1}{2} r_{eqy} \right)^2}{\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \alpha r_{eqx}^2 + \frac{1}{4} \beta r_{eqy}^2}{\beta}} = 1. \quad (8.40)$$

Der Vergleich mit der Definition einer Ellipse,

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1, \quad (8.41)$$

macht deutlich, dass auch Gleichung 8.40 einer Ellipse mit den Halbachsen

$$a = \sqrt{\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \alpha r_{eqx}^2 + \frac{1}{4} \beta r_{eqy}^2}{\alpha}} \quad (8.42)$$

und

$$b = \sqrt{\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \alpha r_{eqx}^2 + \frac{1}{4} \beta r_{eqy}^2}{\beta}} \quad (8.43)$$

entspricht. Die Halbachsen sind somit mit der Breite des Wellenpakets verknüpft. Demnach verändert sich auch die Exzentrizität der Ellipse, wenn sich das Wellenpaket durch Dispersionseffekte entlang der Raumrichtungen unterschiedlich stark verbreitert. Die Form

der Ellipse lässt sich gut an den elektronischen Translationsdichten erkennen (Abb. 8.17 links). Auch die Kerntranslationsdichten (Abb. 8.16 links) zeigen diese elliptische Form für frühe Zeiten. Für spätere Zeiten sind die Abweichungen zu einer elliptischen Form größer, da die Näherung eines Gaußschen Wellenpakets zunehmend schlechter wird. Derselbe Gaußansatz kann auch für die elektronische Translationsflussdichte verwendet werden,

$$\tilde{\mathbf{j}}_e(r_x, r_y, t) \approx \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \end{pmatrix} \frac{\rho_M}{dt} \cdot \left(e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx} + \Delta r_x)^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy} + \Delta r_y)^2} - e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} \right), \quad (8.44)$$

wobei die zeitliche Ableitung durch ein infinitesimalen Zeitschritt dt genähert wird und Δr_x , Δr_y der Verschiebung der Gaußfunktionen innerhalb des Zeitschritts entspricht. Direkt lässt sich ein trivialer Knotenpunkt bei $r = (0, 0)$ erkennen. Für die restliche Knotenstruktur muss der Term in den Klammern verschwinden,

$$e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx} + \Delta r_x)^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy} + \Delta r_y)^2} - e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} = 0. \quad (8.45)$$

Dieser Ausdruck kann umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx} + \Delta r_x)^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy} + \Delta r_y)^2} &= e^{-2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2} \\ &- 2\alpha(r_x - r_{eqx} + \Delta r_x)^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy} + \Delta r_y)^2 \\ &= -2\alpha(r_x - r_{eqx})^2 - 2\beta(r_y - r_{eqy})^2 \\ &- 4\alpha r_x \Delta r_x + 4\alpha r_{eqx} \Delta r_x - 2\alpha(\Delta r_x)^2 - 4\beta r_y \Delta r_y + 4\beta r_{eqy} \Delta r_y - 2\beta(\Delta r_y)^2 = 0 \end{aligned}$$

und man erhält schließlich:

$$r_y = -\frac{\alpha \Delta r_x}{\beta \Delta r_y} r_x + \frac{\alpha r_{eqx} \Delta r_x}{\beta \Delta r_y} - \frac{\alpha \Delta r_x^2}{2\beta \Delta r_y} + r_{eqy} - \frac{\Delta r_y}{2}. \quad (8.46)$$

Dementsprechend verläuft der Knoten entlang einer Geraden. Die Steigung wird durch das Verhältnis der Breiten der Gaußfunktionen α , β und das Verhältnis der Verschiebungen Δr_x , Δr_y beeinflusst. Die Stärke der Verschiebung entlang der Koordinaten (Δr_x und Δr_y) wird von den Impulsen entlang der Koordinaten (p_{r_x} und p_{r_y}) beeinflusst, sodass die Verschiebung proportional zum jeweiligen Impuls ist. Die Steigung gibt somit unter anderem das Verhältnis der Impulse entlang der Koordinaten wieder. Der geradlinige Verlauf des Knotens lässt sich gut in Abbildung 8.17 (rechts) und für frühe Zeiten auch für den Kern in Abbildung 8.16 (rechts) erkennen. Für spätere Zeiten wird die Näherung durch eine Gaußfunktion zunehmend schlechter, wodurch beim Kern Abweichungen zum geradlinigen Verlauf entstehen.

Auch im zweidimensionalen Fall lassen sich die Komponenten des Impulserwartungswerts

über die Komponenten der Wahrscheinlichkeitsflussdichte und der Translationsflussdichte berechnen (Gl. 8.9), wobei das Integral über beide Funktionen identisch sein muss. Abbildung 8.18 zeigt die Berechnung der Impulserwartungswertkomponenten über beide Formeln für den Kern (oben) und das Elektron (unten). Trotz der deutlichen Unterschiede zwischen der Wahrscheinlichkeitsflussdichte und der Translationsflussdichte führen beide Formeln zum selben Impulserwartungswert. Die Verläufe aller Erwartungswertelemente ähneln sich, da es sich um eine diagonale Bewegung handelt und das Elektron dem Kern folgt. Die roten Linien markieren die gezeigten Zeiten der Dichten und Flussdichten. Zu Beginn nimmt der Impuls zu und das Wellenpaket bewegt sich entlang der Diagonalen. Bei $t = 2.42 \text{ fs}$ befindet sich die Dichte nahe dem Potentialminimum und der Impuls nähert sich seinem maximalen Wert, anschließend nimmt der Impuls wieder ab. Bei $t = 3.14 \text{ fs}$ befindet sich das Wellenpaket nahe dem klassischen Umkehrpunkt und der Impuls nähert sich dem Wert Null. Nach der Reflexion des Wellenpakets bei $t \approx 3.5 \text{ fs}$ wird der Impuls negativ.

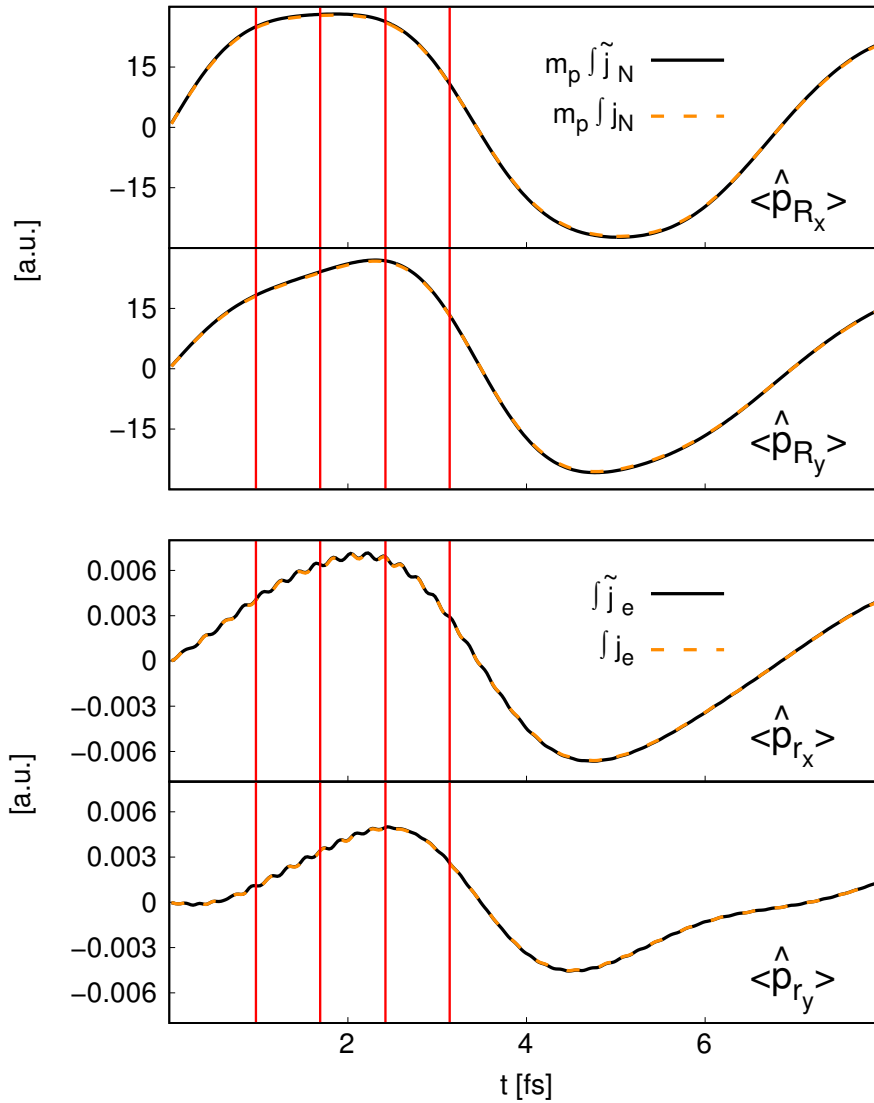


Abbildung 8.18: Oben: Impulserwartungswert für die Kernkomponenten $\langle \hat{p} \rangle_{R_x}$, $\langle \hat{p} \rangle_{R_y}$ über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte. Unten: Impulserwartungswert für die Elektronenkomponenten $\langle \hat{p} \rangle_{r_x}$, $\langle \hat{p} \rangle_{r_y}$ über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte. In rot sind die Zeiten der gezeigten Dichten und Flüsse markiert (Abb. 8.14 bis Abb. 8.17).

8.2.1 Flussdichte innerhalb der BO Näherung in zwei Dimensionen

Abbildung 8.19 zeigt den Verlauf der Population des adiabatischen Grundzustands (Abb. 8.13) und der Fidelity Funktion aus dem vorherigen Kapitel. Diese nehmen Werte nahe Eins an, sodass die BO Näherung eine gute Übereinstimmung liefern sollte. Für die BO Dynamik wird das initiale Wellenpaket identisch zum vorherigen Kapitel angesetzt. Die Propagation erfolgt auf dem adiabatischen Grundzustandspotential. Die innerhalb der BO Näherung

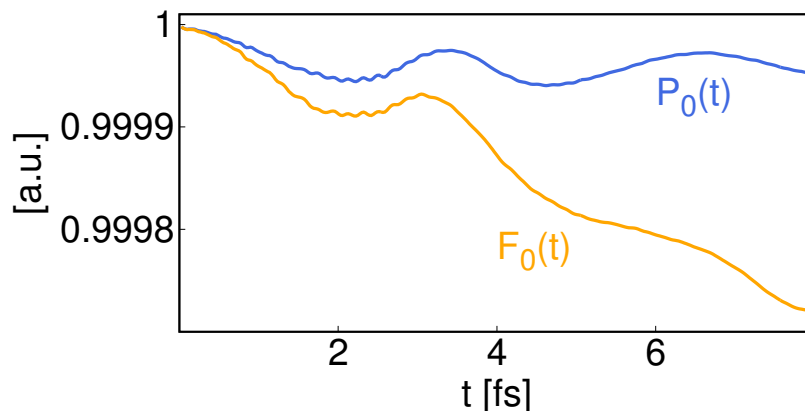


Abbildung 8.19: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$.

berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte des Kerns (links), die Wahrscheinlichkeitsflussdichte des Kerns (mittig) und die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons (rechts) in Abbildung 8.20 sind identisch zu den Größen in Abbildung 8.14 und 8.15. Dagegen lässt sich die elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte, wie bereits mehrmals erwähnt wurde, in der BO Näherung nicht berechnen. Für die Translationsflussdichte in zwei Dimensionen erhalten wir innerhalb der BO Näherung für das Elektron

$$\tilde{\mathbf{j}}_e^{BO}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \int dR \frac{\partial}{\partial t} |\Psi^{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2 = \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} \rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t), \quad (8.47)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_e^{BO}(\mathbf{r}, t) + \nabla_r \tilde{\mathbf{j}}_e^{BO}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (8.48)$$

und für den Kern

$$\tilde{\mathbf{j}}_N^{BO}(\mathbf{R}, t) = \mathbf{R} \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{BO}(\mathbf{R}, t)|^2 = \mathbf{R} \frac{\partial}{\partial t} \rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t), \quad (8.49)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_N^{BO}(\mathbf{R}, t) + \nabla_R \tilde{\mathbf{j}}_N^{BO}(\mathbf{R}, t) = 0. \quad (8.50)$$

Die entsprechenden Translationsdichten sind

$$\tilde{\rho}_e^{BO}(\mathbf{r}, t) = -2\rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{r} \nabla_r \rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t) \quad (8.51)$$

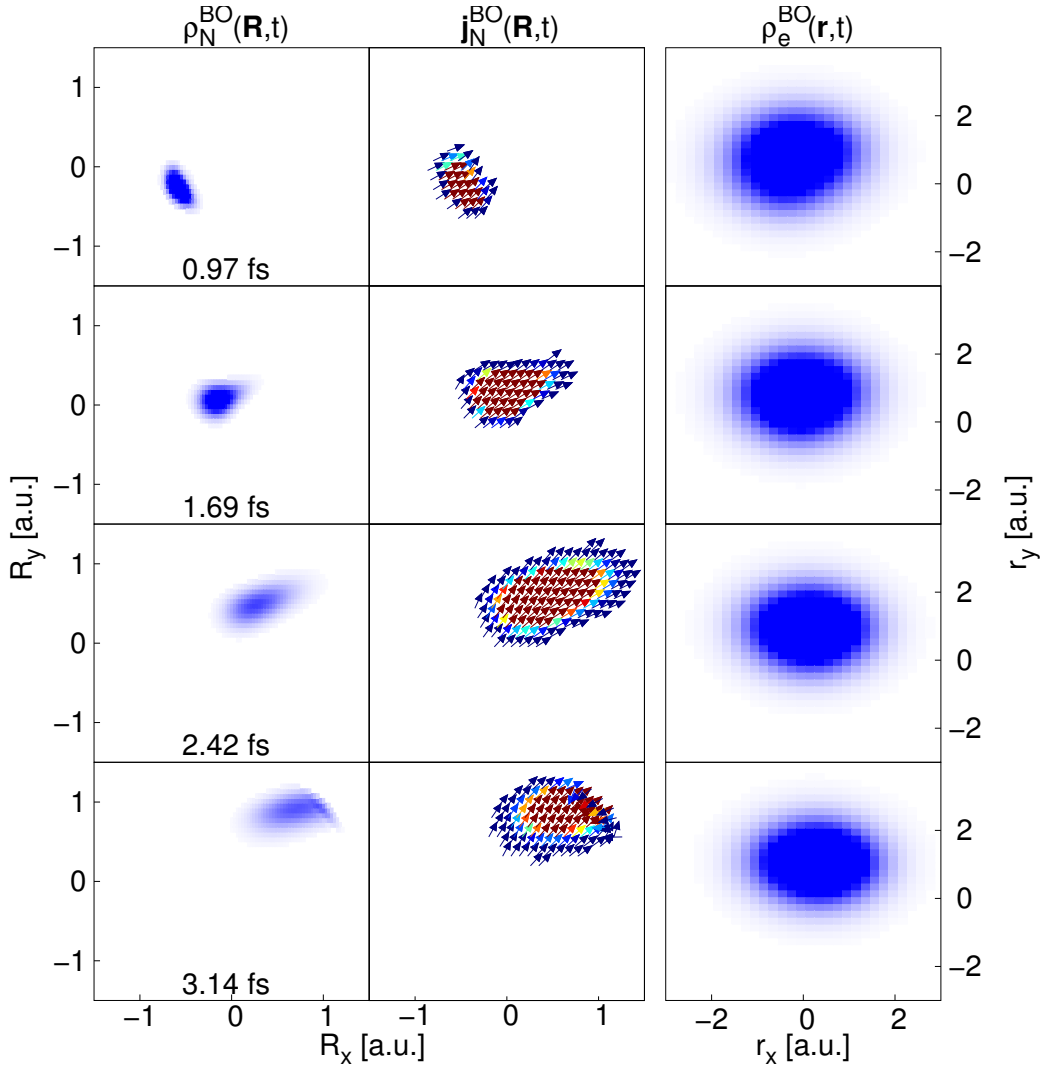


Abbildung 8.20: Links: Kerndichte $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $6 a.u.$ (blau) ein. Mittig: Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot). Rechts: Elektronendichte $\rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein

und

$$\tilde{\rho}_N^{BO}(\mathbf{R}, t) = -2\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t) - \mathbf{R}\nabla_{\mathbf{R}}\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t). \quad (8.52)$$

Analog zu den Wahrscheinlichkeitsgrößen des Kerns ist auch die BO Kerntranslationsdichte (links) und Kerntranslationsflussdichte (rechts) in Abbildung 8.21 identisch zu denen in Abbildung 8.16. Auch die elektronische BO Translationsdichte (links) und Translationsflussdichte (rechts) in Abbildung 8.22 stimmen gut mit denen aus Abbildung 8.17 überein. Lediglich in den Translationsflussdichten lassen sich kleine Unterschiede erkennen, welche sich vor allem bei $t = 0.97 fs$ bemerkbar machen. Im Vergleich zur Translationsflussdichte des Kerns nimmt die des Elektrons deutlich geringere Werte ein. Dies hängt mit der kaum merklichen Bewegung des Elektrons zusammen. Dementsprechend ist die zeitliche Änderung der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte sehr gering, welche direkten Ein-

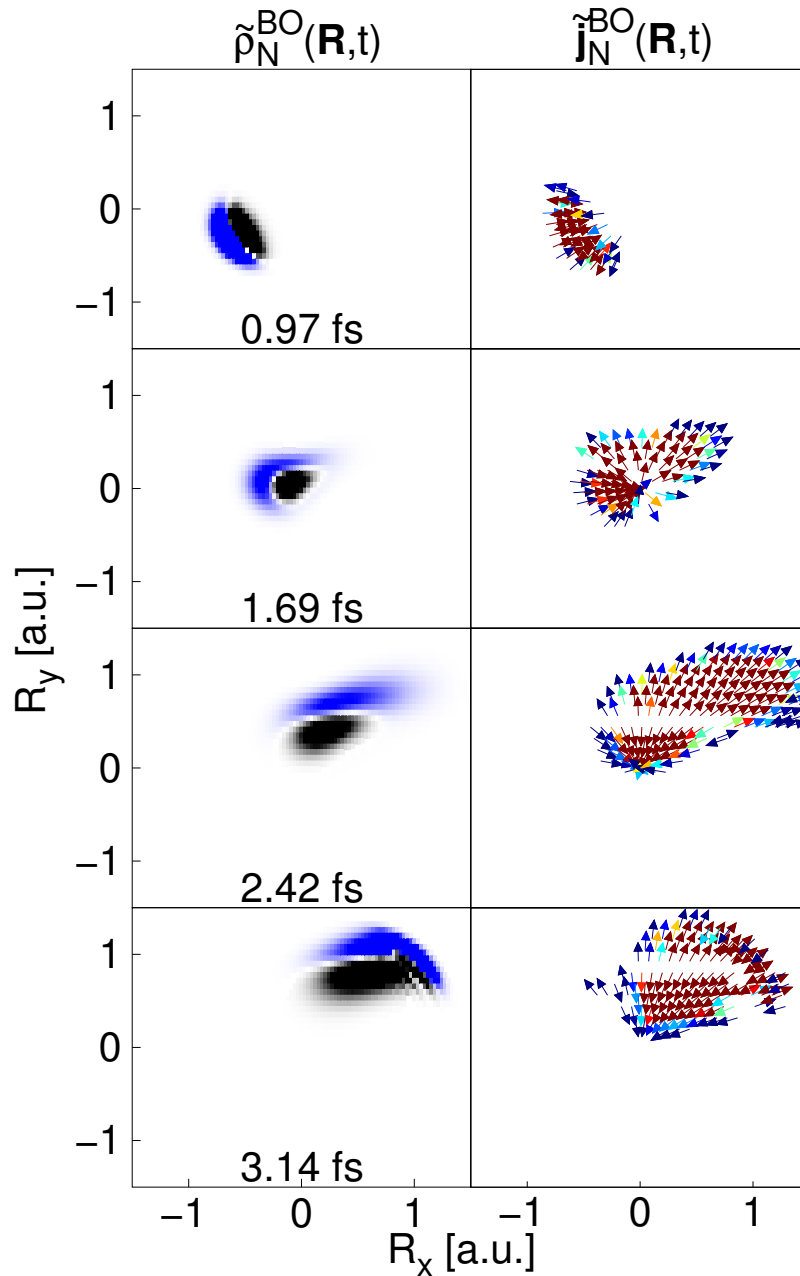


Abbildung 8.21: Links: BO Translationskerndichten $\tilde{\rho}_N^{BO}(\mathbf{R},t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen $-6 a.u.$ (schwarz) und $6 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_N^{BO}(\mathbf{R},t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).

fluss auf die Translationsflussdichte hat (Gl. 8.47). Durch die niedrigen Werte schlagen sich geringe Unterschiede zwischen den beiden Propagationen weitaus größeren auf die elektronische Translationsflussdichte nieder als auf die Kerntranslationsflussdichte. Dieser Effekt macht sich vor allem für frühe Zeiten bemerkbar, da das Wellenpaket mit einem Impuls von Null startet und somit zu Beginn die zeitliche Änderung der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte noch geringer ist. Für spätere Zeiten ist die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte größer, sodass sich die geringfügigen Unterschiede zwischen den Propagationen nicht mehr bemerkbar machen. Dies zeigt auch der Vergleich von Abbildung 8.22 mit Abbildung 8.17 für $t = 2.42 fs$ und $t = 3.14 fs$. Für diese Zeiten sind

die elektronischen Translationsflussdichten kaum zu unterscheiden.

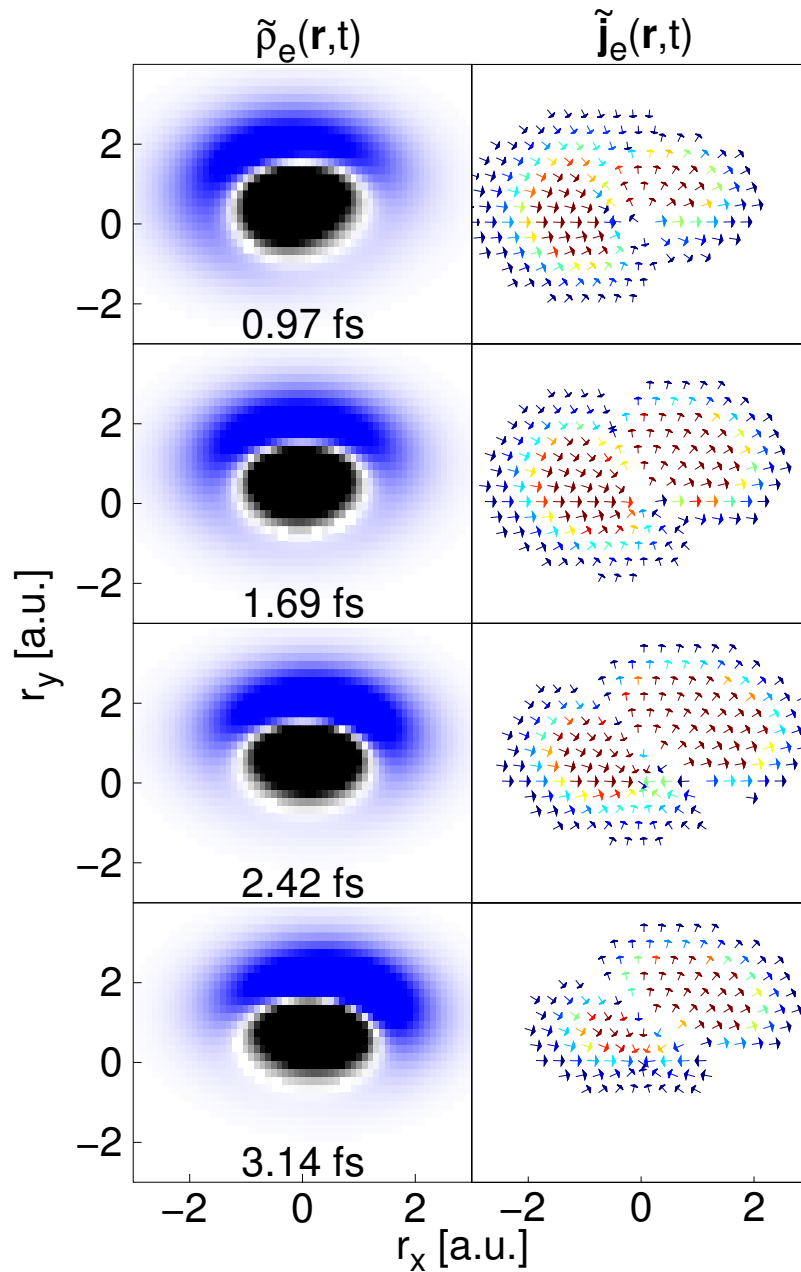


Abbildung 8.22: Links: Elektronische BO Translationsdichte $\tilde{\rho}_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen $-0.1 a.u.$ (schwarz) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot).

8.3 Zusammenfassung: Charakterisierung einer neuen Flussdichte

Über das Ehrenfest-Theorem lässt sich eine neue Wahrscheinlichkeitsflussdichte (Translationsflussdichte) identifizieren. Diese ist wiederum durch eine Kontinuitätsgleichung mit einer Dichte (Translationsdichte) verknüpft und unterscheidet sich merklich von der bekannten Wahrscheinlichkeitsdichte, da sie positive und negative Werte einnehmen kann. Entsprechend weist die Translationsdichte eine Knotenstruktur auf. Innerhalb des 1D Shin-Metiu Modells lässt sich feststellen, dass die Lage der Knoten durch die räumliche Verteilung des Wellenpakets beeinflusst wird und entsprechend Informationen über diese liefert. Die Translationsflussdichte dagegen wird durch die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte beeinflusst. Auch die Flussdichte enthält eine Knotenstruktur, dessen Lage wiederum Rückschlüsse auf die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte zulässt. Eine adiabatische Untersuchung der Translationsflussdichte zeigt, dass diese weitgehend durch nur einen Zustand beschrieben werden kann. Dies ermöglicht, im Gegensatz zur elektronischen Wahrscheinlichkeitsflussdichte, die Berechnung der elektronischen Translationsflussdichte innerhalb der BO Näherung. Die Werte aus der BO Näherung sind im Einklang mit denen aus der vollständig gekoppelten Propagation. Dementsprechend ermöglicht die Translationsflussdichte einen zusätzlichen Informationsgewinn über die elektronische Bewegung innerhalb der BO Näherung. Die weitere Untersuchung mit dem 2D Modell zeigt, dass die Ergebnisse aus dem 1D Fall auch für mehrere Dimensionen gelten.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche Aspekte der korrelierten Elektronen-Kerndynamik, anhand verschiedener Modellsysteme untersucht. Dabei wird vor allem auf den Vergleich numerisch exakter und approximativer Methoden zur Beschreibung der Wellenpaketdynamik eingegangen, wobei bei letzterem das Augenmerk auf der Born-Oppenheimer (BO) Näherung liegt. Die verwendeten Modellsysteme erlauben es, die gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik exakt zu beschreiben. Die daraus gewonnenen Ergebnisse dienen als Referenz für den Vergleich mit den Näherungsmethoden.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Dynamik eines Wellenpakets in der Umgebung einer konischen Durchschneidung (conical intersection) (CI) untersucht, wobei die Beschreibung des Wellenpakets quantenmechanisch und durch die klassische Mechanik im Phasenraum erfolgt.

Im diabatischen Fall wird eine Situation konstruiert, in der sich das Wellenpaket ballistisch vom höher angeregten Zustand in den energetisch tieferen bewegt, wobei ein fast vollständiger Populationstransfer eintritt. Für kurze Zeiten findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Beschreibungen.

Dasselbe ergibt sich für eine gemischte Situation, in der ein Teil des Wellenpakets die CI vom energetisch tieferen in den energetisch höheren Zustand durchquert, sodass effektiv beide Zustände gleich stark populiert sind.

Im adiabatischen Fall ist nur ein Zustand besetzt und das Wellenpaket spaltet sich in zwei Teile auf, welche die CI im und entgegen dem Uhrzeigersinn umrunden. Auf der anderen Seite der CI treffen die Teile wieder aufeinander und interferieren destruktiv. Während der Umrundung dreht sich die Elektronendichte effektiv um 90 Grad von einer $2p_x$ ähnlichen in eine $2p_y$ Orbitaldichte. Für diese Situation versagt die klassische Näherung völlig, da sich die klassischen Trajektorien in die Region des $2p_x$ Knotens bewegen und somit die Drehung der Dichte nicht wiedergeben können.

Innerhalb der quantenmechanischen BO Näherung können die Ergebnisse der gekoppelten Dynamik zum größten Teil reproduziert werden, jedoch ist hier eine konstruktive Interferenz der beiden Wellenpaketteile zu erkennen. Dieses Phänomen ist als Berry-Phase bekannt und ergibt sich aus einem Phasenunterschied zwischen der gekoppelten Dynamik und der BO Dynamik.

Zuletzt wird die BO Näherung innerhalb der klassischen Mechanik angewandt. Innerhalb der BO Näherung wird nur die Bewegung des Kerns betrachtet, wodurch die fehlerhafte Beschreibung des Elektrons eliminiert wird. Dadurch können die klassischen BO Ergebnisse die der Quantenmechanik widerspiegeln.

Im zweiten Teil wird die Wahrscheinlichkeitsflussdichte untersucht. Zuerst wird ein Fall konstruiert, in welchem die Bewegung im elektronischen Grundzustand stattfindet, sodass

die Bedingungen der BO Näherung erfüllt sind. Sowohl die Wahrscheinlichkeitsdichten als auch die Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte stimmen zwischen der gekoppelten und BO Dynamik überein. Die Näherung versagt jedoch bei der Berechnung der elektronischen Wahrscheinlichkeitsflussdichte.

Um diesen Fakt zu verstehen, wird eine Entwicklung der Flussdichten in die adiabatische Basis vorgenommen. Dies ermöglicht die Betrachtung der einzelnen Beiträge bezogen auf die elektronischen Zustände. Die Kernflussdichte wird beinahe vollständig durch das Grundzustandselement beschrieben. Dieses ist auch das Einzige, welches in die BO Näherung eingeht, weshalb in dieser die Berechnung der Kernflussdichte möglich ist. Das Elektron wird hingegen hauptsächlich durch die Nebendiagonalelemente des Grund- und ersten angeregten Zustands beschrieben, während die Diagonalelemente keinen Beitrag besitzen. Entsprechend verschwindet die Elektronenflussdichte innerhalb der BO Näherung.

Im weiteren Verlauf werden die Flussdichten in der Umgebung einer CI untersucht, wobei wie zuvor unterschiedliche Situationen modelliert werden. In den diabatischen Fällen und dem gemischten Fall zeigt sich, sowohl in der Kerndichte als auch in der Flussdichte, beim Durchlaufen der CI eine Kompression des Wellenpakets. Die Elektronendichte ändert sich während dieser Zeit nicht. Ein Blick auf die elektronische Flussdichte zeigt jedoch ein anderes Bild. Dort lässt sich eine Bewegung des Elektrons erkennen, welche aus der Dichte nicht ersichtlich ist. Dies verdeutlicht die Empfindlichkeit der Flussdichte im Vergleich zur Wahrscheinlichkeitsdichte.

Im adiabatischen Fall spaltet sich, wie bereits weiter oben erwähnt, das Wellenpaket auf und umrundet die CI. Auf der anderen Seite der CI treffen diese Teile aufeinander, wodurch ein destruktives Interferenzmuster entsteht. Dieses ist sowohl in der Wahrscheinlichkeitsdichte als auch in der Flussdichte erkennbar. In der Elektronendichte ist während des Verlaufs die Drehung um 90 Grad zu verfolgen. Die elektronische Flussdichte zeigt dagegen, dass diesem Prozess keine simple Rotation zugrunde liegt, sondern eine komplexere Bewegung innerhalb der Elektronendichte.

Im dritten Teil wird die Berechnung des elektronischen Impulserwartungswerts innerhalb der BO Näherung untersucht, wozu eine Situation konstruiert wird, in der die Näherung für den Grundzustand des Modellsystems gilt. Der elektronische Impulserwartungswert verschwindet innerhalb der BO Näherung, wenn man diesen direkt berechnet (Geschwindigkeitsform), während der Kernimpulserwartungswert ohne weiteres zugänglich ist. Das Ehrenfest Theorem bietet die Möglichkeit den Impulserwartungswert über den Ortserwartungswert zu berechnen (Längenform). Dadurch lässt sich auch innerhalb der BO Näherung ein elektronischer Impulserwartungswert berechnen, der sehr gut mit den Berechnungen aus der gekoppelten Dynamik übereinstimmt. Eine kleine Abweichung findet sich in schnellen, zusätzlichen Oszillationen des Erwartungswerts aus der korrelierten Rechnung.

Um das Versagen der Geschwindigkeitsform und den Erfolg der Längenform zu untersuchen wird eine adiabatische Entwicklung der beiden Formen hergeleitet. Für die Geschwindigkeitsform zeigt sich, dass, wie auch für die elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte,

das Nebendiagonalelement zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand den größten Beitrag liefert und die Diagonalelemente verschwinden. Im Gegensatz dazu bildet das Grundzustandselement der Längenform beinahe den gesamten Impulserwartungswert ab, wodurch die Berechnung innerhalb der BO Näherung möglich wird. Des Weiteren sind in den höheren Elementen die schnellen Oszillationen des Erwartungswerts aus der gekoppelten Dynamik enthalten, welche somit nicht in die BO Näherung eingehen und auf nicht-adiabatische Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

Im weiteren Verlauf wird der Grenzwert der BO Näherung untersucht. Unter der Annahme, dass die BO Näherung der exakten, gekoppelten Rechnung entspricht, müssen, wie auch für die exakte Berechnung, beide Formen dasselbe Ergebnis liefern. Der Erwartungswert, über die Geschwindigkeitsform berechnet, ist innerhalb der BO Näherung immer gleich Null, weshalb für diese Annahme auch der Impulserwartungswert über die Längenform und über die gekoppelte Propagation verschwinden muss. Damit die BO Näherung in die korrelierte Propagation übergeht, müssen die nicht-adiabatischen Kopplungselemente verschwinden. Die erste Möglichkeit, diese möglichst klein werden zu lassen, besteht in der Erhöhung der Kernmasse. Durch sukzessive Erhöhung der Masse erkennt man, dass sich in der Tat der elektronische Impulserwartungswert dem Wert Null nähert.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Elektron durch eine kernunabhängige Basis zu beschreiben. Dies entspricht einer diabatischen Entwicklung. Innerhalb des diabatischen Bildes lässt sich eine diabatische BO Näherung definieren, indem man keine Kopplung zwischen den diabatischen Zuständen zulässt. In diesem Fall verschwindet der Impulserwartungswert des Elektrons immer. Durch die Anpassung der Coulomb-Wechselwirkung im Modellpotential wird die gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik schrittweise in die diabatische BO Näherung überführt, wodurch sich auch hier der elektronische Impulserwartungswert dem Wert Null annähert. Entfernt man die Wechselwirkung zwischen dem Kern und dem Elektron komplett, so gehen die BO Näherung, die diabatische BO Näherung und die exakte Dynamik ineinander über. Für diesen Fall entspricht die BO Näherung der exakten Lösung, wodurch der elektronische Impulserwartungswert den Wert Null annimmt. Im vierten Teil wird eine neue Flussdichte, die Translationsflussdichte, vorgestellt. Diese ergibt sich aus der Überlegung, dass die Geschwindigkeitsform des Impulserwartungswerts durch die Wahrscheinlichkeitsflussdichte ausgedrückt werden kann. Demnach muss auch die Längenform einer Flussdichte entsprechen und man erhält die Translationsflussdichte. Diese Flussdichte spiegelt unter anderem die zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte wieder, wodurch die Flussdichte Knoten aufweist. Trotz der deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Flussdichten ist das Ortsintegral über diese identisch. Die Translationsflussdichte ist wiederum, wie auch die Wahrscheinlichkeitsflussdichte, über eine Kontinuitätsgleichung mit einer Dichte verknüpft, welche entsprechend Translationsdichte genannt wird. Diese kann im Unterschied zur Wahrscheinlichkeitsdichte auch negative Werte einnehmen und weist somit ebenfalls Knoten auf.

Die neuen Größen werden für einen Fall untersucht, in dem die BO Näherung im Grundzu-

stand gültig ist. Es zeigt sich, dass die Lage und Form der Knoten in der Translationsdichte mit der Dispersion des Wellenpakets zusammenhängen. Auch die Knoten der Translationsflussdichte hängen mit der Dispersion und zusätzlich mit der Translation entlang der Raumkoordinaten zusammen.

Eine adiabatische Entwicklung der Translationsflussdichte zeigt, dass sowohl die Kern- als auch die elektronische Translationsflussdichte zum größten Teil durch das Grundzustandselement beschrieben werden. Entsprechend liegt es nahe, dass die Größen auch innerhalb der BO Näherung zugänglich sind. Dies wird durch einen Vergleich zwischen den Werten aus der gekoppelten Dynamik mit denen aus der BO Näherung bestätigt. Somit ist es gelungen, eine elektronische Flussdichte zu identifizieren, die auch innerhalb der BO Näherung berechnet werden kann.

10 Summary

In the present work different aspects of the correlated electron nuclear dynamics are investigated based on different model systems. The focus is set on the comparison of numerically exact and approximate methods, especially on the Born-Oppenheimer (BO) approximation, for the description of wave packet dynamics. The employed model systems allows a numerically exact solution for the coupled dynamics which serves as a reference for the comparison with the approximate description.

In the first part of this thesis, wave packet dynamics are studied in the vicinity of a conical intersection (CI). The wave packet motion is treated quantum mechanically and also using classical mechanics.

In the diabatic case a situation is constructed, in which the wave packet moves ballistically from the energetically higher excited electronic state to a lower one. This motion is connected with an almost complete population transfer between the two states. For short time intervals the quantum and classical descriptions are in a good agreement.

The same holds for a mixed case where a part of the wave packet moves from the energetically lower to the higher state, such that both states are populated equally.

In the adiabatic case only one state is occupied, and the wave packet splits into two parts, which surround the CI clockwise and counterclockwise, respectively. On the opposite side of the CI the parts meet and interfere destructively. During this motion the electronic density changes from a $2p_x$ to a $2p_y$ like orbital density, such that the density effectively rotates by 90 degrees. For this situation the classical description completely fails, because the classical trajectories move into the node region of the $2p_x$ density and are trapped there. Accordingly, the classical trajectories can not reflect the rotation of the electronic density.

Within the BO approximation, the results of the correlated dynamics can be reproduced. The only difference is seen in the constructive interference pattern when the two parts of the wave packet recombine below the CI. This is a well known phenomenon associated with the Berry phase which is caused by a phase difference between the coupled and BO dynamics.

After that the BO approximation is used within the classical mechanics. Within the BO approximation, only the movement of the nucleus is considered, which eliminates the wrong description of the electron. With the use of the classical BO approximation the results of the coupled dynamics can be reproduced.

In the second part of this work the probability flux density is examined. A case is constructed where nearly the complete dynamics take place in the electronic ground state, so that the BO approximation is valid. The probability densities as well as the nuclear probability flux density obtained from the coupled and BO dynamics are identical. However, the

approximation fails when calculating the electronic probability flux density.

To understand this, the flux densities are expanded into the adiabatic electronic basis. It is then possible to identify the individual contributions of the electronic states to the flux densities. The nuclear flux density is almost completely described by the ground state element. This element is the only one which is present in the BO approximation and therefore can be employed for the calculation of the nuclear flux density within this approximation. The electronic flux density, on the other hand, is mainly described by the off diagonal elements between the ground and first excited state while diagonal elements do not contribute. This leads to a vanishing electronic flux density within the BO approximation.

The flux densities are studied in the vicinity of a CI whereby, as before, different situations are constructed. In the diabatic, as well as in the mixed case, a compression of the wave packet can be seen in the nuclear density and the nuclear flux density while it moves through the CI. The electronic density does not change during this time. However, the electronic flux density shows a different picture. The flux density clearly indicates a motion of the electron which can not be seen in the probability density. This illustrates the sensitivity of the flux density as compared to the probability density.

In the adiabatic case, as already mentioned above, the wave packet splits and circles around the CI. On the other side of the CI, upon recombination, a destructive interference pattern appears. This can be seen in both, the probability density and the flux density. As before this motion is followed by a rotation of 90 degrees of the electronic density. The electronic flux density shows that this process is not a simple rotation, but a more complex dynamics within the electronic density occurs.

In the third part of this thesis, the calculation of the electronic momentum expectation value within the BO approximation is examined. Therefore, a situation is modeled in which the BO approximation holds for the electronic ground state. The electronic momentum expectation value disappears within the BO approximation if it is directly calculated (velocity form), while the nuclear counterpart is accessible. The Ehrenfest theorem offers the possibility to calculate the momentum expectation value via the expectation value of the position operator (length form). The length form can be used to calculate an electronic momentum expectation value within the BO approximation which is in very good agreement with the one obtained from the coupled dynamics. A small deviation is manifested by rapid, additional oscillations of the expected mean electronic momentum obtained from the correlated calculation.

In order to investigate the failure of the velocity form and the success of the length form, an adiabatic expansion of the two expectation values is performed. It can be seen that for the velocity form, as is the case for the electronic probability flux density, the off diagonal elements between the ground and first excited state represent the largest contribution to the flux density while the diagonal elements vanish. In contrast to this, the ground state element of the length form represents almost the entire electronic momentum expectation

value, which then can be calculated accurately within the BO approximation. Furthermore, the other elements contain the fast oscillations of the expected value from the coupled dynamics, which are therefore not included in the BO approximation and are caused by non-adiabatic interactions.

As a special situation, the limit of the BO approximation is studied. Assuming that the BO is exact, the velocity form and the length form have to give the same result. The expectation momentum value, calculated via the velocity form, is always zero within the BO approximation. Therefore, the expectation value derived from the length form and from the coupled dynamics have to vanish. In order that the results of the BO approximation are identical to those from the coupled dynamics, the non-adiabatic coupling elements must vanish. One possibility to reduce their magnitude is to increase the mass of the nuclei. Indeed the electronic momentum expectation value is approaching the value of zero, by increasing the mass of the nuclei.

Another possibility is to choose a nuclear independent basic set for the description of the electron. This corresponds to diabatic expansion. This framework allows to define a diabatic BO approximation, where the diabatic states do not couple between each other. In this case the electronic expectation value will always disappear. By adapting the screened Coulomb interaction in the model system, the coupled electron-nucleus dynamics is gradually converted into the diabatic BO approximation, whereby the expectation value approaches zero. If the interaction between the nucleus and the electron is completely removed, the BO approximation, the diabatic BO approximation and the exact dynamics merge become identical, so that the electronic momentum expectation value is zero.

In the fourth part of the thesis a new flux density, the translational flux density, is presented. This flux density emerges from the property that the velocity form of the momentum expectation value can be expressed by the probability flux density. Accordingly, the length form must also result from a flux density which identifies the translation flux density.

This flux density contains the time derivative of the probability density which possesses nodal structures. Despite the clear differences between the two flux densities, their spatial integrals are identical. Like the probability flux density, the translation flux density is associated, via the continuity equation, to a density. In contrast to the probability density the translation density can also assume negative values and thus also contains nodes.

The new quantities are examined for a case in which the BO approximation is valid for the ground state. The analysis shows, that the position and shape of the nodes in the translation density are related to the dispersion of the wave packet. The nodes of the translation flux density are also related to the dispersion and additionally to the translation along the spatial coordinates.

An adiabatic expansion of the translation flux density shows that both, the nuclear and the electronic translation flux density, are mainly described by the ground state element. Accordingly, it is obvious that the quantities are also accessible within the BO approximation. This is confirmed by a comparison between coupled dynamics and the BO

approximation. As a result it is possible to identify an electronic flux density that can also be calculated within the BO approximation.

Abkürzungsverzeichnis

VON	vollständiges Orthonormalsystem
TDSE	zeitabhängige Schrödingergleichung (time-dependent Schrödinger equation)
TISE	zeitunabhängige Schrödingergleichung (time-independent Schrödinger equation)
ESE	elektronische Schrödingergleichung (electronic Schrödinger equation)
NACT	nicht adiabatisches kinetisches Kopplungselement (non-adiabatic coupling term)
BO	Born-Oppenheimer
CI	konischen Durchschneidung (conical intersection)
HJG	Hamilton-Jacobi Gleichung

Abbildungsverzeichnis

3.1	Gezeigt sind zwei ebene Wellen im Ortsraum. In blau ist $\Psi(r) = \sin(k'r) + a$ zu sehen und in grün $\Psi(r) = \sin((k' + k_{max})r) + a$, mit $k' > 0$ und $a \in \mathbb{R}$. Die roten Linien markieren die Gridpunkte des Ortsraums.	26
3.2	Gezeigt sind zwei ebene Wellen im Ortsraum. In blau ist $\Psi(r) = \sin(-k'r) + a$ zu sehen und in grün $\Psi(r) = \sin((k_{max} - k')r) + a$, mit $k' > 0$ und $a \in \mathbb{R}$. Die roten Linien markieren die Gridpunkte des Ortsraums.	27
4.1	Gezeigt ist das 1D Shin-Metiu-Modell. Q_{F1} und Q_{F2} bezeichnet feste positive Ionen an den Positionen R_{F1} und R_{F2} . In rot ist das bewegliche positive Teilchen Q_R (Position R) und in blau das bewegliche Elektron Q_r (Position r) zu sehen.	33
4.2	Gezeigt ist das 1D Shin-Metiu-Modell mit zwei Elektronen. Q_{F1} und Q_{F2} sind feste positive Ionen an den Positionen R_{F1} und R_{F2} . In rot ist das bewegliche positive Teilchen Q_R (Position R) zu sehen. In blau sind die beweglichen Elektronen Q_{r1} und Q_{r2} (Positionen r_1 und r_2) dargestellt. . .	35
4.3	Gezeigt ist das 2D Shin-Metiu-Modell. Q_{F1} und Q_{F2} sind feste positive Ionen an den Positionen (R_{F1x}, R_{F1y}) und (R_{F2x}, R_{F2y}) . In rot ist das bewegliche positive Teilchen/Atomkern Q_R (Position (R_x, R_y)) und in blau das bewegliche Elektron Q_r (Position (r_x, r_y)) dargestellt.	38
4.4	Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ des 1D Shin-Metiu Modells mit den Parametern $P_{r,R} = 0.8 \text{ \AA}$ und $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$. Die Konturen reichen von $2 eV$ bis $20 eV$, in $2 eV$ Schritten.	40
4.5	Die zum Wechselwirkungspotential (Abb. 4.4) zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ mit den elektronischen Quantenzahlen $n = 0, 1, 2$	40
4.6	Elektronische Wellenfunktionen, zu den in Abbildung 4.5 dargestellten Potentialen, für die elektronischen Quantenzahlen $n = 0, 1, 2$. Der Farbcode reicht von $-0.5 a.u.$ (schwarz) bis $0.5 a.u.$ (blau).	41
5.1	Adiabatische Potentialflächen für die elektronischen Quantenzahlen $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau), welche über eine CI an der Position $\mathbf{R} = (0.0, 0.0) a.u.$ verbunden sind. Die roten Punkte markieren die Position verschiedener Startkernwellenpakete.	44
5.2	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände mit $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den diabatischen Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Kern- (Abb. 5.4) und Elektronendichten (Abb. 5.3) dargestellt werden.	45

5.3	Elektronendichten für den diabatischen Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ (links) und klassisch Dichte $\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis $0.1 a.u.$ (blau). In Anlehnung an [81], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	46
5.4	Kerndichten für den diabatischen Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ (links) und klassische Dichte $\rho_N^{cl}(\mathbf{R}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis $5 a.u.$ (blau). In Anlehnung an [81], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	47
5.5	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände mit $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den gemischten Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Kern- (Abb. 5.7) und Elektronendichten (Abb. 5.6) dargestellt werden.	48
5.6	Elektronendichten für den gemischten Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ (links) und klassisch Dichte $\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis $0.1 a.u.$ (blau). In Anlehnung an [81], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	49
5.7	Kerndichten für den gemischter Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ (links) und klassische Dichte $\rho_N^{cl}(\mathbf{R}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis $5 a.u.$ (blau). In Anlehnung an [81], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	50
5.8	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände mit $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den adiabatischen Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Kern- (Abb. 5.7) und Elektronendichten (Abb. 5.6) dargestellt werden. Zusätzlich ist der zeitliche Verlauf der Fidelity Funktion (orange) für den $n = 1$ Zustand dargestellt.	51
5.9	Elektronendichten für den adiabatischen Fall. Quantenmechanische Dichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ (links) und klassisch Dichte $\rho_e^{cl}(\mathbf{r}, t)$ (rechts) für verschiedene Zeiten. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis $0.1 a.u.$ (blau). In Anlehnung an [81], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	52
5.10	Kerndichten für den adiabatischen Fall für verschiedene Zeiten. Links sind die quantenmechanischen Kerndichten $\rho_N(\mathbf{R}, t)$, mittig links die klassischen Kerndichten $\rho_N^{cl}(\mathbf{R}, t)$, mittig rechts die quantenmechanischen Kerndichten innerhalb der BO Näherung $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ und rechts die klassischen Kerndichten innerhalb der BO Näherung $\rho_N^{cl,BO}(\mathbf{R}, t)$ gezeigt. Die Werte der Dichten reichen von 0 (weiß) bis $5 a.u.$ (blau). In Anlehnung an [81], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	54

6.1	Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 1.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -16.3 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV , in 2 eV Schritten. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Der rote Punkt markiert die Startposition $R_{eq} = -3.5 \text{ \AA}$ des Wellenpakets.	57
6.2	Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$	60
6.3	Oben: Wahrscheinlichkeitsdichte des Kerns für die exakte Propagation (a) und die BO Propagation (b). Der Farbcode reicht von 0 (weiß) bis 1.4 a.u. (blau). Unten: Die entsprechende elektronische Wahrscheinlichkeitsdichte für die exakte Propagation (c) und die BO Propagation (d). Der Farbcode reicht von 0 (weiß) bis 0.3 a.u. (blau).	60
6.4	Oben: Wahrscheinlichkeitflussdichte des Kerns für die exakte Propagation (a) und die BO Propagation (b). Unten: Die entsprechende elektronische Wahrscheinlichkeitflussdichte für die exakte Propagation (c) und die BO Propagation (d). Der Farbcode für die Kernflussdichte und die Elektronenflussdichte reicht von -0.001 a.u. (schwarz) bis 0.001 a.u. (blau).	61
6.5	Gezeigt sind die adiabatischen Komponenten der Kernflussdichte A_{nm}^N (linke Spalte) und der Elektronenflussdichte A_{nm}^e (rechte Spalte) für die elektronischen Zustände $n, m = 0, 1$. Der Farbcode geht von -0.001 a.u. (schwarz) bis 0.001 a.u. (blau).	62
6.6	Gezeigt ist die Kernflussdichte (oben) und die Elektronenflussdichte (unten) unter Berücksichtigung der adiabatischen Zustände bis $n, m = 4$. Der Farbcode geht von -0.001 a.u. (schwarz) bis 0.001 a.u. (blau).	63
6.7	Adiabatische Potentialflächen für den ersten $n = 1$ (schwarz) und zweiten $n = 2$ (blau) elektronisch angeregten Zustand. An der Position $\mathbf{R} = (0.0, 0.0) \text{ a.u.}$ befindet sich eine CI der Flächen. Die roten Punkte markieren die Positionen des Kernstartwellenpakets. In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	64
6.8	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den diabatischen Fall auf der Symmetrielinie. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten, an denen die Elektronen- (Abb. 6.10) und Kernflussdichte (Abb. 6.9) dargestellt wird.	66
6.9	Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ für den symmetrischen diabatischen Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und 5 a.u. (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von 10^{-3} a.u. (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	67

6.10	Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den diabatischen Fall auf der Symmetrielinie zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	68
6.11	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den diabatischen Fall auf der Diagonalen. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Elektronen- (Abb. 6.13) und Kernflussdichte (Abb. 6.12) dargestellt wird.	69
6.12	Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ für den diabatischen Fall auf der Diagonalen zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	70
6.13	Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den diabatischen Fall auf der Diagonalen zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	71
6.14	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den gemischten Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen der Elektronen- (Abb. 6.16) und Kernfluss (Abb. 6.15) dargestellt wird.	72
6.15	Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ für den gemischten Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).	73
6.16	Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den gemischten Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot).	74

6.17	Populationsverlauf der beiden elektronischen Zustände $n = 1$ (schwarz) und $n = 2$ (blau) für den adiabatischen Fall. Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten an denen die Elektronen- (Abb. 6.19) und Kernflussdichte (Abb. 6.18) dargestellt wird. In orange ist zusätzlich die Fidelity Funktion für den $n = 1$ Zustand dargestellt.	75
6.18	Links ist die Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ für den adiabatischen Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	76
6.19	Links ist die Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ für den adiabatischen Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) an. Rechts sind die dazugehörigen Elektronenflussdichten $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	77
6.20	Links ist die Kerndichte $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ für den BO Fall zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Dichte nimmt Werte zwischen 0 (weiß) und $5 a.u.$ (blau) ein. Rechts sind die dazugehörigen Kernflussdichten $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$ abgebildet. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot). In Anlehnung an [82], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	79
7.1	Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 0.8 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = 20.3 eV$. Die Konturlinien reichen von 2 bis $20 eV$, in $2 eV$ Schritten. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Der rote Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -2.8 \text{ \AA}$. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	82
7.2	Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$	83
7.3	Oben: Verlauf der Kerndichte $\rho_N(R, t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{BO}(R, t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) an. In Anlehnung an [80], mit der Erlaubnis von Springer Nature.	84
7.4	Oben: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e(r, t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{BO}(r, t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.3 a.u.$ (blau) an. In Anlehnung an [80], mit der Erlaubnis von Springer Nature.	84

7.5	Oben: Impulserwartungswert für den Kern aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle^{BO}$ (orange). Unten: Elektronischer Impulserwartungswert aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_r \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation über die Längenform $\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ (orange). In Anlehnung an [80], mit der Erlaubnis von Springer Nature.	85
7.6	Adiabatische Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Der rote Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -3.6 \text{ \AA}$. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	87
7.7	Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$	87
7.8	Oben: Verlauf der Kerndichte $\rho_N(R, t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{BO}(R, t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) an. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	88
7.9	Oben: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e(r, t)$ für die exakte Propagation. Unten: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{BO}(r, t)$ für die BO Propagation. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.3 a.u.$ (blau) an. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	88
7.10	Gezeigt sind die Komponenten des Impulserwartungswerts in der Geschwindigkeitsform A_{nm}^p (rot) und der Längenform A_{nm}^r (blau) für verschiedene elektronische Zustände n und m . Für Nebendiagonalelemente $n \neq m$ wird zwei Mal der Realteil gezeigt, da A_{nm} und A_{mn} zueinander komplex konjugiert sind. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	89
7.11	Oben: In schwarz ist der elektronische Impulserwartungswert aus der exakten Propagation gezeigt ($\langle \hat{p}_r \rangle$). In blau ist die Summe der Koeffizienten aus der Längenform (A_{nm}^r) und in rot die Summe der Koeffizienten aus der Geschwindigkeitsform (A_{nm}^p) für $n = m = 4$ Zustände dargestellt. Unten: Vergleich des exakten Impulserwartungswerts (schwarz) und des BO ($\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ orange) Impulserwartungswerts. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	90
7.12	Oben: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0^{2m_p}(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0^{2m_p}(t)$ für das Deuteron. Unten: Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0^{3m_p}(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0^{3m_p}(t)$ für das Triton.	92
7.13	Oben: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{2m_p}(R, t)$ für das Deuteron. Unten: Verlauf der Kerndichte $\rho_N^{3m_p}(R, t)$ für das Triton. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) an. Die roten vertikalen Linien zeigen den Zeitpunkt der Reflexion des Wellenpakets an. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	93

- 7.14 Oben: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{2m_p}(r, t)$ für das Deuteron. Unten: Verlauf der Elektronendichte $\rho_e^{3m_p}(r, t)$ für das Triton. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.3 a.u.$ (blau) an. Die roten vertikalen Linien zeigen den Zeitpunkt der Reflexion des Wellenpakets an. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing. 93
- 7.15 Die Werte für das Deuteron sind links und die des Tritons rechts dargestellt. Die ersten beiden Zeilen zeigen die wichtigsten Komponenten der Geschwindigkeitsform A_{nm}^p (rot) und der Längenform A_{nm}^r (blau). Zeile drei enthält einen Vergleich der elektronischen Impulserwartungswerte aus den zwei Formen ($n = m = 4$ Zuständen) mit dem exakten Impulserwartungswert $\langle \hat{p}_r \rangle$. Zeile vier zeigt einen Vergleich zwischen dem exakten und dem BO Impulserwartungswert $\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ aus der Längenform. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing. 94
- 7.16 Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 2.5 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -10.04 eV$. Die Konturlinien reichen von 2 bis $20 eV$, in $2 eV$ Schritten. Mitte: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen diabatischen Potentiale $V_n^d(R)$ (Referenzgeometrie $R_0 = -2 \text{ \AA}$) für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Die roten Punkte markieren die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -1.86 \text{ \AA}$. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing. 98
- 7.17 Oben: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 1$. Unten: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 0$. Die roten Linien markieren die Referenzgeometrie der diabatischen elektronischen Wellenfunktion bei $R_0 = -2 \text{ \AA}$. Die Wellenfunktionen nehmen Werte zwischen $-0.1 a.u.$ (schwarz) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing. 99
- 7.18 Oben: Adiabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). Unten: Diabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing. 100
- 7.19 Oben: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Unten: Kerndichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_N^{d,BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.4 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing. 100

7.20	Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_e^{d,BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.1 <i>a.u.</i> (blau) ein. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	101
7.21	Links: Adiabatische Komponenten der Geschwindigkeits- A_{nm}^p und Längenform A_{nm}^r . Rechts: Diabatische Komponenten der Geschwindigkeits- D_{nm}^p und Längenform D_{nm}^r . In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	102
7.22	Oben: Adiabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 4$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte Erwartungswert dargestellt. Unten: Diabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 15$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte und in orange der diabatische BO Erwartungswert dargestellt. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	103
7.23	Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 5.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -9.03 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 <i>eV</i> , in 2 <i>eV</i> Schritten. Mitte: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen diabatischen Potentiale $V_n^d(R)$ (Referenzgeometrie $R_0 = -2 \text{ \AA}$) für den Grundzustand $n = 0$ und den ersten angeregten Zustand $n = 1$. Die roten Punkte markieren die Startposition des Wellenpakets $R_{eq} = -1.86 \text{ \AA}$. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	104
7.24	Oben: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 1$. Unten: Elektronische Wellenfunktion für den Zustand $n = 0$. Die roten Linien markieren die Referenzgeometrie der diabatischen elektronischen Wellenfunktion bei $R_0 = -2 \text{ \AA}$. Die Wellenfunktionen nehmen Werte zwischen -0.1 a.u. (schwarz) und 0.1 a.u. (blau) ein. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	105
7.25	Oben: Adiabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). Unten: Diabatischer Populationsverlauf für die Zustände $n = 0$ (schwarz), $n = 1$ (blau) und die Fidelity Funktion für $n = 1$ (orange). Man beachte die verschiedenen Skalen. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	106
7.26	Oben: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Unten: Kerndichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_N^{d,BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und 0.4 <i>a.u.</i> (blau) ein. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	107

7.27	Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_e^{d,BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	107
7.28	Links: Adiabatische Komponenten der Geschwindigkeits- A_{nm}^p und Längenform A_{nm}^r . Rechts: Diabatische Komponenten der Geschwindigkeits- D_{nm}^p und Längenform D_{nm}^r . In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	108
7.29	Oben: Adiabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 4$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte Erwartungswert dargestellt. Unten: Diabatischer elektronischer Impulserwartungswerte für $n = m = 15$ Zustände in der Geschwindigkeits- (rot) und Längenform (blau). In schwarz ist der exakte und in orange der diabatische BO Erwartungswert dargestellt. In Anlehnung an [84], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	109
7.30	Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R_F} = 1.5 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -6.52 eV$. Die Konturlinien reichen von 2 bis $20 eV$, in $2 eV$ Schritten.	110
7.31	Unten: Elektronische Wellenfunktion für den Grundzustand. Oben: Elektronische Wellenfunktion für den ersten angeregten Zustand. Die roten Linien markieren die Referenzgeometrie für die diabatische elektronische Wellenfunktion bei $R_0 = -2 \text{ \AA}$. Die Wellenfunktionen nehmen Werte zwischen $-0.1 a.u.$ (schwarz) und $0.1 a.u.$ (blau) ein.	111
7.32	Adiabatische ($V_n(R)$) und diabatische ($V_n^d(R)$) Potentiale für den Grund- und ersten angeregten Zustand.	112
7.33	Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Mittig: Elektronendichte aus der adiabatischen BO Propagation $\rho_e^{BO}(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_e^{d,BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein.	112
7.34	Oben: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Mittig: Kerndichte aus der abatischen BO Propagation $\rho_N^{BO}(R, t)$. Unten: Kerndichte aus der diabatischen BO Propagation $\rho_N^{d,BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.4 a.u.$ (blau) ein.	113
7.35	Oben: Fidelity-Funktion für den adiabatischen ($F_1(t)$ blau) und den diabatischen ($F_1^d(t)$ orange) $n = 1$ Zustand. Unten: Elektronischer Impulserwartungswert für die exakte- ($\langle \hat{p}_r \rangle$ schwarz), die adiabatisch BO- ($\langle \hat{p}_r \rangle^{BO}$ blau) und die diabatische BO Propagation ($\langle \hat{p}_r \rangle^{d,BO}$ orange).	113

7.36	Adiabatische Potentiale für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand in der Singulett- ($V_n^s(R)$) und der Triplettkonfiguration ($V_n^t(R)$). Der rote Punkt markiert die Startposition des Kernwellenpakets auf dem Triplettgrundzustand.	114
7.37	Populationsverlauf $P_0^t(t)$ für den Triplettgrundzustand (schwarz) und die Fidelity Funktion des Zustands $F_0^t(t)$ (orange). In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	115
7.38	Oben: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(R, t)$. Unten: Kerndichte aus der BO Propagation $\rho_N^{BO}(R, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $1.4 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	116
7.39	Oben: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(r, t)$. Unten: Elektronendichte aus der BO Propagation $\rho_e^{BO}(r, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	116
7.40	Oben: Impulserwartungswert für den Kern aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_R \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation $\langle \hat{p}_R^{BO} \rangle$ (orange). Unten: Elektronische Impulserwartungswerte aus der exakten Propagation $\langle \hat{p}_r \rangle$ (schwarz) und der BO Propagation $\langle \hat{p}_r^{BO} \rangle$ (orange). In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	117
7.41	Korrekturterme zum elektronischen BO Impulserwartungswert. Der Differenzterm $\langle \hat{p}_r \rangle^d$ in rot und der Interferenzterm $\langle \hat{p}_r \rangle^i$ in schwarz. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	119
7.42	Adiabatischer Grundzustand mit Konturlinien von $-1.5 a.u.$ bis 0, in $0.1 a.u.$ Schritten. Der grüne Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (-0.6, -0.6) a.u.$. Rot markiert ist der Ortserwartungswerte $\langle \mathbf{R} \rangle$ zu den Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	120
7.43	Populationsverlauf $P_0^t(t)$ für den Grundzustand (schwarz) und die Fidelity Funktion des Zustands $F_0^t(t)$ (orange). Die roten vertikalen Linien markieren die Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen.	120
7.44	Links: Kerndichte aus der exakten Propagation $\rho_N(\mathbf{R}, t)$. Rechts: Kerndichte aus BO Propagation $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $6 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	121
7.45	Links: Elektronendichte aus der exakten Propagation $\rho_e(\mathbf{r}, t)$. Rechts: Elektronendichte aus der BO Propagation $\rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	122

7.46	<p>Oben: Impulserwartungswertkomponente des Kerns ($\langle \hat{p}_{R_x} \rangle$) aus der exakten Propagation in schwarz und der BO Propagation in orange. Unten: Vergleich der Impulserwartungswertkomponente des Kerns ($\langle \hat{p}_{R_y} \rangle$) aus der exakten Propagation (schwarz) und der BO Propagation (orange). Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.</p>	123
7.47	<p>Oben: Impulserwartungswertkomponente des Elektrons ($\langle \hat{p}_{r_x} \rangle$) aus der exakten Propagation in schwarz und der BO Propagation in orange. Unten: Vergleich der Impulserwartungswertkomponente des Elektrons ($\langle \hat{p}_{r_y} \rangle$) aus der exakten Propagation (schwarz) und der BO Propagation (orange). Die vertikalen roten Linien markieren die Zeiten der in Abbildung 7.44 und 7.45 gezeigten Größen. In Anlehnung an [83], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.</p>	123
8.1	<p>Oben: Wechselwirkungspotential $\hat{V}(r, R)$ für das 1D Shin-Metiu Modell mit den Parametern $P_{r,R} = 1.0 \text{ \AA}$, $P_{r,R_F} = 2.0 \text{ \AA}$ und $\Delta E = -16.2 \text{ eV}$. Die Konturlinien reichen von 2 bis 20 eV, in 2 eV Schritten. Unten: Die zu dem Wechselwirkungspotential zugehörigen adiabatischen Potentiale $V_n(R)$ für den Grundzustand ($n = 0$) und den ersten angeregten Zustand ($n = 1$). Der rote Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets bei $R_{eq} = -3.0 \text{ \AA}$.</p>	127
8.2	<p>Oben: Kernwahrscheinlichkeitsdichte (a) und Translationsdichte (b). Der Farbcode reicht von -1.4 a.u. (schwarz) bis 1.4 a.u. (blau). Unten: Elektronische Wahrscheinlichkeitsdichte (c) und Translationsdichte (d). Der Farbcode reicht von -0.3 a.u. (schwarz) bis 0.3 a.u. (blau).</p>	128
8.3	<p>Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten) für $t = 10 \text{ fs}$. In rot sind die Positionen der Knoten der Translationsdichte für ein lokalisiertes gaußförmiges Wellenpaket bei $r = 0$ und $r = r_{eq}$ markiert. In grün sind die Positionen der Knoten r_1 und r_2 der elektronischen Translationsdichte markiert.</p>	129
8.4	<p>Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten) für $t = 40 \text{ fs}$. In rot sind die Positionen der Knoten der Translationsdichte für ein lokalisiertes gaußförmiges Wellenpaket bei $r = 0$ und $r = r_{eq}$ markiert. In grün sind die Positionen der Knoten r_1 und r_2 der elektronischen Translationsdichte markiert.</p>	130
8.5	<p>Verlauf der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte (oben) und der elektronischen Translationsdichte (unten) für $t = 70 \text{ fs}$. In rot sind die Positionen der Knoten der Translationsdichte für ein lokalisiertes gaußförmiges Wellenpaket bei $r = 0$ und $r = r_{eq}$ markiert. In grün sind die Positionen der Knoten r_1 und r_2 der elektronischen Translationsdichte markiert.</p>	131

8.6	Oben: Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte (a), Translationsflussdichte (b) und die Differenz zwischen den beiden (c). Unten: Elektronische Wahrscheinlichkeitsflussdichte (d), Translationsflussdichte (e) und die Differenz zwischen den beiden (f). Der Farbcode für den Kern und das Elektron reicht von $-0.001 a.u.$ schwarz bis $0.001 a.u.$ blau.	131
8.7	Oben: Impulserwartungswert des Kerns über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte. Unten: Impulserwartungswert des Elektrons über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte.	133
8.8	Gezeigt sind die adiabatischen Komponenten der Kerntranslationsflussdichte \tilde{A}_{nm}^N (linke Spalte) und der elektronischen Translationsflussdichte \tilde{A}_{nm}^e (rechte Spalte) für die elektronischen Zustände $n, m = 0, 1$. Der Farbcode geht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).	134
8.9	Gezeigt ist die Kerntranslationsflussdichte (oben) und die elektronische Translationsflussdichte (unten), unter Berücksichtigung der adiabatischen Zustände bis $n, m = 4$. Der Farbcode geht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).	135
8.10	Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$	135
8.11	Oben: BO Kernwahrscheinlichkeitsdichte (a) und Translationsdichte (b). Der Farbcode reicht von $-1.4 a.u.$ (schwarz) bis $1.4 a.u.$ (blau). Unten: Elektronische BO Wahrscheinlichkeitsdichte (c) und Translationsdichte (d). Der Farbcode reicht von $-0.3 a.u.$ (schwarz) bis $0.3 a.u.$ (blau).	136
8.12	Oben: BO Kernwahrscheinlichkeitsflussdichte (a) und Translationsflussdichte (b). Unten: Elektronische BO Wahrscheinlichkeitsflussdichte (c) und Translationsflussdichte (d). Der Farbcode für den Kern und das Elektron reicht von $-0.001 a.u.$ (schwarz) bis $0.001 a.u.$ (blau).	137
8.13	Adiabatischer Grundzustand mit Konturlinien von $-1.5 a.u.$ bis 0 , in $0.1 a.u.$ Schritten. Der grüne Punkt markiert die Startposition des Wellenpakets $\mathbf{R}_{\text{eq}} = (-0.9, -0.5) a.u.$. Rot markiert sind die Ortserwartungswerte $\langle \mathbf{R} \rangle$ zu den in Abbildung 8.14 und 8.15 gezeigten Größen. In Anlehnung an [86], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	138
8.14	Links: Kerndichte $\rho_N(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $6 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}_N(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).	139
8.15	Links: Elektronendichte $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot).	140

8.16	Links: Translationskerndichte $\tilde{\rho}_N(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen -6 (schwarz) und $6 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_N(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot).	141
8.17	Links: Elektronische Translationsdichte $\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen $-0.1 a.u.$ (schwarz) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot). .	142
8.18	Oben: Impulserwartungswert für die Kernkomponenten $\langle \hat{p} \rangle_{R_x}, \langle \hat{p} \rangle_{R_y}$ über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte. Unten: Impulserwartungswert für die Elektronenkomponenten $\langle \hat{p} \rangle_{r_x}, \langle \hat{p} \rangle_{r_y}$ über die Wahrscheinlichkeitsflussdichte und die Translationsflussdichte. In rot sind die Zeiten der gezeigten Dichten und Flüsse markiert (Abb. 8.14 bis Abb. 8.17). In Anlehnung an [86], mit der Erlaubnis von AIP Publishing.	146
8.19	Populationsverlauf für den elektronischen Grundzustand $P_0(t)$ und die zugehörige Fidelity Funktion $F_0(t)$	147
8.20	Links: Kerndichte $\rho_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $6 a.u.$ (blau) ein. Mittig: Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsflussdichte $\mathbf{j}_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot). Rechts: Elektronendichte $\rho_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen 0 (weiß) und $0.1 a.u.$ (blau) ein	148
8.21	Links: BO Translationskerndichte $\tilde{\rho}_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen $-6 a.u.$ (schwarz) und $6 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_N^{BO}(\mathbf{R}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-3} a.u.$ (dunkel blau) bis $8 \cdot 10^{-3} a.u.$ (dunkel rot). .	149
8.22	Links: Elektronische BO Translationsdichte $\tilde{\rho}_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Die Dichten nehmen Werte zwischen $-0.1 a.u.$ (schwarz) und $0.1 a.u.$ (blau) ein. Rechts: Die zugehörige Translationsflussdichte $\tilde{\mathbf{j}}_e^{BO}(\mathbf{r}, t)$. Der Farbcode der Vektoren reicht von $10^{-4} a.u.$ (dunkel blau) bis $6 \cdot 10^{-4} a.u.$ (dunkel rot).	150

Tabellenverzeichnis

4.1	Standardsystemparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell.	34
4.2	Numerische Standardparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell.	35
4.3	Standardsystemparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell mit zwei Elektronen.	36
4.4	Numerische Standardparameter für das 1D Shin-Metiu-Modell mit 2 Elek- tronen.	37
4.5	Standardsystemparameter für das 2D Shin-Metiu-Modell.	37
4.6	Numerische Standardparameter für das 2D Shin-Metiu-Modell.	39

Literaturverzeichnis

- [1] ABEDI, A., AGOSTINI, F., SUZUKI, Y., AND GROSS, E. K. U. Dynamical Steps that Bridge Piecewise Adiabatic Shapes in the Exact Time-Dependent Potential Energy Surface. *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), 263001.
- [2] AGOSTINI, F., ABEDI, A., SUZUKI, Y., MIN, S. K., MAITRA, N. T., AND GROSS, E. K. U. The exact forces on classical nuclei in non-adiabatic charge transfer. *The Journal of Chemical Physics* 142, 8 (2015), 084303.
- [3] ALBERGA, D., CIOFINI, I., MANGIATORDI, G. F., PEDONE, A., LATTANZI, G., RONCALI, J., AND ADAMO, C. Effects of Substituents on Transport Properties of Molecular Materials for Organic Solar Cells: A Theoretical Investigation. *Chemistry of Materials* 29, 2 (2017), 673–681.
- [4] ALBERT, J., HADER, K., AND ENGEL, V. Communication: On the calculation of time-dependent electron flux within the Born-Oppenheimer approximation: A flux-flux reflection principle. *The Journal of Chemical Physics* 147, 24 (2017), 241101.
- [5] ALBERT, J., HADER, K., AND ENGEL, V. Coupled electron-nuclear quantum dynamics through and around a conical intersection. *The Journal of Chemical Physics* 147, 6 (2017), 064302.
- [6] ALBERT, J., KAISER, D., AND ENGEL, V. Communication: Adiabatic and non-adiabatic electron-nuclear motion: Quantum and classical dynamics. *The Journal of Chemical Physics* 144, 17 (2016), 171103.
- [7] ATKINS, P., AND FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. OUP Oxford, 2005.
- [8] BAER, M. Adiabatic and diabatic representations for atom-molecule collisions: Treatment of the collinear arrangement. *Chemical Physics Letters* 35, 1 (1975), 112 – 118.
- [9] BAER, M. Electronic non-adiabatic transitions derivation of the general adiabatic-diabatic transformation matrix. *Molecular Physics* 40, 4 (1980), 1011–1013.
- [10] BAER, M. *Theory of chemical reaction dynamics*. CRC Press, Boca Raton, Fla, 1985.
- [11] BAER, M. Topological effects in molecular systems: an attempt towards a complete theory. *Chemical Physics* 259, 2 (2000), 123 – 147.
- [12] BAER, M. Curl condition revisited. *Chemical Physics Letters* 349, 1 (2001), 84 – 88.

- [13] BAER, M. Introduction to the theory of electronic non-adiabatic coupling terms in molecular systems. *Physics Reports* 358, 2 (2002), 75 – 142.
- [14] BAER, M. *Beyond Born-Oppenheimer - Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*. John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [15] BAER, M., AND ALIJAH, A. Quantized non-adiabatic coupling terms to ensure diabatic potentials. *Chemical Physics Letters* 319, 5 (2000), 489 – 493.
- [16] BARNETT, R. N., AND LANDMAN, U. Born-Oppenheimer molecular-dynamics simulations of finite systems: Structure and dynamics of $(\text{H}_2\text{O})_2$. *Phys. Rev. B* 48 (1993), 2081–2097.
- [17] BARTH, I. Probability and Flux Densities in the Center-of-Mass Frame. *The Journal of Physical Chemistry A* 122, 8 (2018), 2144–2149.
- [18] BARTH, I., HEGE, H.-C., IKEDA, H., KENFACK, A., KOPPITZ, M., MANZ, J., MARQUARDT, F., AND PARAMONOV, G. K. Concerted quantum effects of electronic and nuclear fluxes in molecules. *Chemical Physics Letters* 481, 1 (2009), 118 – 123.
- [19] BERATAN, D. N., AND HOPFIELD, J. J. Failure of the Born–Oppenheimer and Franck–Condon approximations for long distance electron transfer rate calculations. *The Journal of Chemical Physics* 81, 12 (1984), 5753–5759.
- [20] BERRY, M. V., AND ROBBINS, J. M. Indistinguishability for quantum particles: spin, statistics and the geometric phase. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 453, 1963 (1997), 1771–1790.
- [21] BISHOP, D. M., AND SOLUNAC, S. A. Breakdown of the Born-Oppenheimer Approximation in the Calculation of Electric Hyperpolarizabilities. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1986–1988.
- [22] BOHM, A. *Quantum Mechanics: Foundations and Applications*, softcover reprint of the original 3rd ed. 1993 ed. Springer New York, Berlin-Heidelberg, 1993.
- [23] BOHM, D. A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of "Hidden" Variables. I. *Phys. Rev.* 85 (1952), 166–179.
- [24] BOHM, D. A Suggested Interpretation of the Quantum Theory in Terms of "Hidden" Variables. II. *Phys. Rev.* 85 (1952), 180–193.
- [25] BORN, M., AND HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, revised ed. Clarendon Press, Oxford, 1988.

- [26] BORN, M., AND OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* 389, 20 (1927), 457–484.
- [27] BRÉDAS, J.-L., NORTON, J. E., CORNIL, J., AND COROPCEANU, V. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Accounts of Chemical Research* 42, 11 (2009), 1691–1699.
- [28] BREDTMANN, T., DIESTLER, D. J., LI, S.-D., MANZ, J., PÉREZ-TORRES, J. F., TIAN, W.-J., WU, Y.-B., YANG, Y., AND ZHAI, H.-J. Quantum theory of concerted electronic and nuclear fluxes associated with adiabatic intramolecular processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), 29421–29464.
- [29] CARTER, E. A., AND ROSSKY, P. J. Computational and Theoretical Chemistry. *Accounts of Chemical Research* 39, 2 (2006), 71–72.
- [30] COHAN, N. V., AND HAMEKA, H. F. Isotope Effects in Optical Rotation1. *Journal of the American Chemical Society* 88, 10 (1966), 2136–2142.
- [31] COHEN-TANNOUJDI, C., DIU, B., LALOE, F., STREUBEL, J., AND BALLA, J. *Quantenmechanik*, 2. durchges. u. verb. ed. De Gruyter, Berlin, 1999.
- [32] COMBES, J. M., DUCLOS, P., AND SEILER, R. *The Born-Oppenheimer Approximation*. Springer US, Boston, MA, 1981, pp. 185–213.
- [33] DIRAC, P. *The Principles of Quantum Mechanics*. Comparative Pathobiology - Studies in the Postmodern Theory of Education. Clarendon Press, 1981.
- [34] DOLTSINIS, N. L., AND MARX, D. First principles molecular dynamics involving excited states and nonadiabatic transitions. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 01, 02 (2002), 319–349.
- [35] DOMCKE, W., AND STOCK, G. *Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and their Spectroscopic Detection in Real Time*. John Wiley and Sons, Ltd, 2007, pp. 1–169.
- [36] DOMCKE, W., YARKONY, D., AND KÖPPEL, H. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. Advanced series in physical chemistry. World Scientific, 2004.
- [37] EHRENFEST, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* 45, 7 (1927), 455–457.
- [38] ENGEL, V., METIU, H., ALMEIDA, R., MARCUS, R., AND ZEWAIL, A. H. Molecular state evolution after excitation with an ultra-short laser pulse: A quantum analysis of NaI and NaBr dissociation. *Chemical Physics Letters* 152, 1 (1988), 1 – 7.

- [39] ERDMANN, M., GROSS, E. K. U., AND ENGEL, V. Time-dependent electron localization functions for coupled nuclear-electronic motion. *The Journal of Chemical Physics* 121, 19 (2004), 9666–9670.
- [40] ERDMANN, M., BAUMANN, S., GRÄFE, S., AND ENGEL, V. Electronic predissociation: a model study. *Eur. Phys. J. D* 30, 3 (2004), 327–333.
- [41] FAIST, M. B., AND LEVINE, R. D. Collisional ionization and elastic scattering in alkali–halogen atom collisions. *The Journal of Chemical Physics* 64, 7 (1976), 2953–2970.
- [42] FALGE, M., VINDEL-ZANDBERGEN, P., ENGEL, V., LEIN, M., CHANG, B. Y., AND SOLA, I. R. The time-scale of nonlinear events driven by strong fields: can one control the spin coupling before ionization runs over? *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 47, 12 (2014), 124027.
- [43] FEIT, M., FLECK, J., AND STEIGER, A. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics* 47, 3 (1982), 412 – 433.
- [44] FEIT, M. D., AND FLECK, J. A. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics* 78, 1 (1983), 301–308.
- [45] FRIGO, M., AND JOHNSON, S. G. The Design and Implementation of FFTW3. *Proceedings of the IEEE* 93, 2 (2005), 216–231.
- [46] GHOSH, S., AND CHATTARAJ, P. *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity*. Atoms, Molecules, and Clusters. CRC Press, 2016.
- [47] GHOSH, S., AND CHATTARAJ, P. *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity*. Atoms, Molecules, and Clusters. CRC Press, 2016.
- [48] HADER, K., ALBERT, J., GROSS, E. K. U., AND ENGEL, V. Electron-nuclear wave-packet dynamics through a conical intersection. *The Journal of Chemical Physics* 146, 7 (2017), 074304.
- [49] HADER, K., AND ENGEL, V. Fragment momentum distributions obtained from coupled electron-nuclear dynamics. *The Journal of Chemical Physics* 136, 10 (2012), 104306.
- [50] HAN, G., YI, Y., AND SHUAI, Z. From Molecular Packing Structures to Electronic Processes: Theoretical Simulations for Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* 8, 28 (2018), 1702743.

- [51] HARTREE, D. R. *The Calculation of Atomic Structures*. J. Wiley & Sons, Chichester, England, 1957.
- [52] HELLER, E. J. Semiclassical wave packets. *The Physics and Chemistry of Wave Packets*; Yeazel, J.; Uzer, T. eds, Wiley: New York (1999).
- [53] HERMANN, G., PAULUS, B., PÉREZ-TORRES, J. F., AND POHL, V. Electronic and nuclear flux densities in the H₂ molecule. *Phys. Rev. A* 89 (2014), 052504.
- [54] HOBEBY, W. D., AND MCLACHLAN, A. D. Dynamical Jahn-Teller Effect in Hydrocarbon Radicals. *The Journal of Chemical Physics* 33, 6 (1960), 1695–1703.
- [55] HOLLAND, P. R. *The Quantum Theory of Motion - An Account of the de Broglie-Bohm Causal Interpretation of Quantum Mechanics*, revised ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [56] HORODECKI, R. De Broglie wave and its dual wave. *Physics Letters A* 87, 3 (1981), 95 – 97.
- [57] JASPER, A. W., AND TRUHLAR, D. G. Conical intersections and semiclassical trajectories: Comparison to accurate quantum dynamics and analyses of the trajectories. *The Journal of Chemical Physics* 122, 4 (2005), 044101.
- [58] JAVANAINEN, J., EBERLY, J. H., AND SU, Q. Numerical simulations of multiphoton ionization and above-threshold electron spectra. *Phys. Rev. A* 38 (1988), 3430–3446.
- [59] KISELEV, A. A. The Born-Oppenheimer method for normal molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 3, 7 (1970), 904–915.
- [60] KÖPPEL, H., DOMCKE, W., AND CEDERBAUM, L. S. Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Advances in chemical physics* (1984).
- [61] KOSLOFF, R. Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry* 45, 1 (1994), 145–178.
- [62] KOSLOFF, R., AND TAL-EZER, H. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid. *Chemical Physics Letters* 127, 3 (1986), 223 – 230.
- [63] KROES, G.-J., DÍAZ, C., PIJPER, E., OLSEN, R. A., AND AUERBACH, D. J. Apparent failure of the Born–Oppenheimer static surface model for vibrational excitation of molecular hydrogen on copper. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 49 (2010), 20881–20886.
- [64] KULANDER, K. C., MIES, F. H., AND SCHAFFER, K. J. Model for studies of laser-induced nonlinear processes in molecules. *Phys. Rev. A* 53 (1996), 2562–2570.

- [65] LORENZ, C., AND DOLTSINIS, N. L. *Molecular Dynamics Simulation: From “Ab Initio” to “Coarse Grained”*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2016, pp. 1–61.
- [66] MEAD, C. A., AND MOSCOWITZ, A. Dipole length versus dipole velocity in the calculation of infrared intensities with Born–Oppenheimer wave functions. *International Journal of Quantum Chemistry* 1, 3 (1967), 243–249.
- [67] MILLAM, J. M., BAKKEN, V., CHEN, W., HASE, W. L., AND SCHLEGEL, H. B. Ab initio classical trajectories on the Born–Oppenheimer surface: Hessian-based integrators using fifth-order polynomial and rational function fits. *The Journal of Chemical Physics* 111, 9 (1999), 3800–3805.
- [68] MIN, S. K., ABEDI, A., KIM, K. S., AND GROSS, E. K. U. Is the Molecular Berry Phase an Artifact of the Born–Oppenheimer Approximation? *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014), 263004.
- [69] MOHR, P. J., TAYLOR, B. N., AND NEWELL, D. B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *Rev. Mod. Phys.* 80 (2008), 633–730.
- [70] NOLTING, W. *Grundkurs Theoretische Physik 3 - Elektrodynamik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [71] NOLTING, W. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*. Grundkurs Theoretische Physik. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [72] OMAR, Y. Indistinguishable particles in quantum mechanics: an introduction. *Contemporary Physics* 46, 6 (2005), 437–448.
- [73] PACHER, T., CEDERBAUM, L. S., AND KÖPPEL, H. *Adiabatic and Quasidiabatic States in a Gauge Theoretical Framework*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 293–391.
- [74] PESLHERBE, G. H., WANG, H., AND HASE, W. L. *Monte Carlo Sampling for Classical Trajectory Simulations*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 171–201.
- [75] PIRYATINSKI, A., STEPANOV, M., TRETIAK, S., AND CHERNYAK, V. Semiclassical Scattering on Conical Intersections. *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), 223001.
- [76] PRESTON, R. K., AND TULLY, J. C. Effects of Surface Crossing in Chemical Reactions: The H_3^+ System. *The Journal of Chemical Physics* 54, 10 (1971), 4297–4304.
- [77] RAO, L., ZHANG, I. Y., GUO, W., FENG, L., MEGGERS, E., AND XU, X. Nonfitting protein–ligand interaction scoring function based on first-principles theoretical chemistry methods: Development and application on kinase inhibitors. *Journal of Computational Chemistry* 34, 19 (2013), 1636–1646.

- [78] ROHRLICH, D. *Berry's Phase*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009, pp. 31–36.
- [79] SCHAUPP, T., ALBERT, J., AND ENGEL, V. Correlated electron-nuclear dissociation dynamics: classical versus quantum motion. *The European Physical Journal D* 71, 4 (2017), 91.
- [80] SCHAUPP, T., ALBERT, J., AND ENGEL, V. Time-dependent electron momenta from Born-Oppenheimer calculations. *The European Physical Journal B* 91, 6 (2018), 97.
- [81] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. A classical ride through a conical intersection. *J. Chem. Phys.* 150, 3 (2019), 034301.
- [82] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. Electronic and nuclear flux dynamics at a conical intersection. *The Journal of Chemical Physics* 151, 8 (2019), 084309.
- [83] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. On the calculation of time-dependent electron momenta within the Born-Oppenheimer approximation. *The Journal of Chemical Physics* 150, 16 (2019), 164110.
- [84] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. Born–Oppenheimer and non-Born–Oppenheimer contributions to time-dependent electron momenta. *The Journal of Chemical Physics* 152, 20 (2020), 204310.
- [85] SCHAUPP, T., AND ENGEL, V. (to be published). *Philos. Trans. R. Soc., A* (2021).
- [86] SCHAUPP, T., RENZIEHAUSEN, K., BARTH, I., AND ENGEL, V. Time-dependent momentum expectation values from different quantum probability and flux densities. *The Journal of Chemical Physics* 154, 6 (2021), 064307.
- [87] SCHILD, A., AGOSTINI, F., AND GROSS, E. K. U. Electronic Flux Density beyond the Born–Oppenheimer Approximation. *The Journal of Physical Chemistry A* 120, 19 (2016), 3316–3325.
- [88] SCHÖN, J., AND KÖPPEL, H. Femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of $\text{Na}_3(\text{B})$ and the question of the geometric phase. *Chemical Physics Letters* 231, 1 (1994), 55 – 63.
- [89] SCHÖN, J., AND KÖPPEL, H. Geometric phase effects and wave packet dynamics on intersecting potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics* 103, 21 (1995), 9292–9303.
- [90] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* 384, 4 (1926), 361–376.

- [91] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* 384, 6 (1926), 489–527.
- [92] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* 385, 13 (1926), 437–490.
- [93] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* 386, 18 (1926), 109–139.
- [94] SCHUBERT, A. *Kohärente und dissipative Wellenpaketdynamik und zeitaufgelöste Spektroskopie: Von zweiatomigen Molekülen zu molekularen Aggregaten*. phdthesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.
- [95] SCHWABL, F. *Quantenmechanik (QM I)*:. Springer-Lehrbuch. Springer, 2002.
- [96] SCHWINDT, J. *Tutorium Quantenmechanik: von einem erfahrenen Tutor – für Physik- und Mathematikstudenten*. Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [97] SHANNON, C. E. Communication in the Presence of Noise. *Proceedings of the IRE* 37, 1 (1949), 10–21.
- [98] SHIN, S., AND METIU, H. Nonadiabatic effects on the charge transfer rate constant: A numerical study of a simple model system. *The Journal of Chemical Physics* 102, 23 (1995), 9285–9295.
- [99] SHIN, S., AND METIU, H. Multiple Time Scale Quantum Wavepacket Propagations: Electron-Nuclear Dynamic. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 19 (1996), 7867–7872.
- [100] SINNECKER, S., AND NEESE, F. QM/MM calculations with DFT for taking into account protein effects on the EPR and optical spectra of metalloproteins. Plastocyanin as a case study. *Journal of Computational Chemistry* 27, 12 (2006), 1463–1475.
- [101] SMITH, F. T. Diabatic and Adiabatic Representations for Atomic Collision Problems. *Phys. Rev.* 179 (1969), 111–123.
- [102] STEPHENS, P. J. Theory of vibrational circular dichroism. *The Journal of Physical Chemistry* 89, 5 (1985), 748–752.
- [103] SU, Q., AND EBERLY, J. H. Model atom for multiphoton physics. *Phys. Rev. A* 44 (1991), 5997–6008.
- [104] SUZUKI, Y., AND YAMASHITA, K. Real-time electron dynamics simulation of two-electron transfer reactions induced by nuclear motion. *Chemical Physics Letters* 531 (2012), 216 – 222.

- [105] SWOPE, W. C., ANDERSEN, H. C., BERENS, P. H., AND WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics* 76, 1 (1982), 637–649.
- [106] SZABO, A., AND OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1989.
- [107] TANNOR, D. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-dependent Perspective*. University Science Books, 2007.
- [108] TOPALER, M. S., ALLISON, T. C., SCHWENKE, D. W., AND TRUHLAR, D. G. What is the best semiclassical method for photochemical dynamics of systems with conical intersections? *The Journal of Chemical Physics* 109, 9 (1998), 3321–3345.
- [109] VERLET, L. Computer “Experiments“ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* 159 (1967), 98–103.
- [110] VON NEUMANN, J., AND WIGNER, E. P. *Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen*. Springer Berlin Heidelberg, 1993, pp. 294–297.
- [111] WORTH, G. A., AND CEDERBAUM, L. S. Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. *Annual Review of Physical Chemistry* 55, 1 (2004), 127–158.
- [112] WYATT, R. *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. Taylor & Francis, 1996.
- [113] ZIMMERMANN, T., AND VANÍČEK, J. Communications: Evaluation of the non-adiabaticity of quantum molecular dynamics with the dephasing representation of quantum fidelity. *The Journal of Chemical Physics* 132, 24 (2010), 241101.
- [114] ZIMMERMANN, T., AND VANÍČEK, J. Measuring nonadiabaticity of molecular quantum dynamics with quantum fidelity and with its efficient semiclassical approximation. *The Journal of Chemical Physics* 136, 9 (2012), 094106.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran bei Professor Doktor Volker Engel, der diese Arbeit betreut und somit das Zustandekommen erst ermöglicht hat. Er stand mir stets mit Rat und Tat zur Seite und half mir durch seine anregende Diskussionen auch komplexere Problemstellungen zu lösen.

Des weiteren gilt mein Dank:

- Doktor Julian Albert, dessen vorangegangenen Untersuchungen den Weg für diese Arbeit ebneten.
- Den Mitgliedern des Arbeitskreises Engel, Fabian Glaab und Jasmin Süß, für die Zusammenarbeit, die konstruktiven Gespräche und die angenehme Atmosphäre sowohl im als auch außerhalb des Büros.
- Meinen Kooperationspartnern Doktor Klaus Renziehausen und Doktor Ingo Barth, vom Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik in Halle für die reibungslose Zusammenarbeit.
- Den Mitgliedern des Arbeitskreises Engels allen voran Julian Erdmannsdörfer, Dustin Kaiser und Sara Wirsing für die unterhaltsame Zeit innerhalb und außerhalb der Arbeit.
- Frau Ursula Rüppel für die endlose Arbeit in Bezug auf die bürokratischen Hürden sowie die Organisation von Veranstaltungen innerhalb und außerhalb des Instituts für Theoretische Chemie.
- Der Förderung und Unterstützung durch die DFG Forschergruppe 1809 (Licht-induzierte Dynamik in molekularen Aggregaten) und das Graduiertenkolleg 1221 (Molecular biradicals: structure, properties and reactivity).
- Zu guter Letzt möchte ich meiner Mutter Doris Schaupp und meinem Bruder Marco Schaupp für das akribische Korrekturlesen dieser Arbeit danken.