

# Mehrdimensionale Systeme

bisher: eindimensionale Systeme

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

jetzt: mehrdimensionale Systeme, z.B.

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^f -\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + V(x_1, x_2, \dots, x_f)$$

Entwicklung der Wellenfunktion in einer vollständigen orthonormalen Basis, mehrdimensionale Basis als Produkt eindimensionaler Basen:

$$\begin{array}{c} \psi(x_1, x_2, \dots, x_f) \\ \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} c_{j_1 j_2 \dots j_f} \varphi_{j_1}^{(1)}(x_1) \cdot \varphi_{j_2}^{(2)}(x_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{j_f}^{(f)}(x_f) \\ \begin{array}{ccccccc} & & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ & & & \text{1D-Basen} & & & & \end{array} \\ \underbrace{\hspace{15em}} \\ \text{direktes Produkt} \end{array}$$

In zwei Dimension:

$$\psi(x, y) = \sum_{j_x=1}^{N_x} \sum_{j_y=1}^{N_y} c_{j_x j_y} \cdot \varphi_{j_x}^{(x)}(x) \cdot \varphi_{j_y}^{(y)}(y)$$

Die mehrdimensionale Basis ist vollständig, wenn alle eindimensionalen Basen vollständig sind.

Die mehrdimensionale Basis hat die Dimension

$$N = N_1 \cdot N_2 \cdot \dots \cdot N_f ,$$

wenn die eindimensionalen Basen die Dimensionen  $N_1, N_2, \dots, N_f$  haben.

Die Basisgröße steigt bei gleicher Größe der 1D-Basen  $N_{1D} = N_1 = N_2 = \dots = N_f$  exponentiell mit der Dimensionalität

$$N = N_{1D}^f$$

Analogie zur Elektronenstruktur-Rechnung:

full CI

Schreiben mit Superindizes

$$J = (j_1, j_2, \dots, j_f)$$

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_f) = \sum_J c_J \cdot \phi_J(x_1, x_2, \dots, x_f)$$

$$c_J = c_{j_1 j_2 \dots j_f}$$

$$\phi_J = \varphi_{j_1}^{(1)}(x_1) \cdot \varphi_{j_2}^{(2)}(x_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{j_f}^{(f)}(x_f)$$

Diagonalisation des Hamiltonoperators  
(entsprechend des Variationsprinzips)  
für mehrdimensionale Probleme analog  
zu eindimensionalen Problemen

$$\sum_M \langle \phi_N | \hat{H} | \phi_M \rangle c_M = E \cdot c_N$$

$M, N$ : Superindizes

Dimension der Matrix  $\langle \phi_N | \hat{H} | \phi_M \rangle$   
ist

$$\underbrace{(N_1 \cdot N_2 \cdot \dots \cdot N_f)}_{=N} \cdot \underbrace{(N_1 \cdot N_2 \cdot \dots \cdot N_f)}_{=N} = N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot \dots \cdot N_f^2$$

# Programmierung in Fortran:

## Die Arrays

real\*8      c(dim, dim)

und

real\*8      c(dim\*dim)

werden identisch im Speicher des Computers abgelegt.

dim = 3     $\Rightarrow$  Speicherstruktur

c(1,1)                      c(1)

c(2,1)                      c(2)

c(3,1)                      c(3)

c(1,2)                      c(4)

c(2,2)                      c(5)

c(3,2)                      c(6)

c(1,3)                      c(7)

c(2,3)                      c(8)

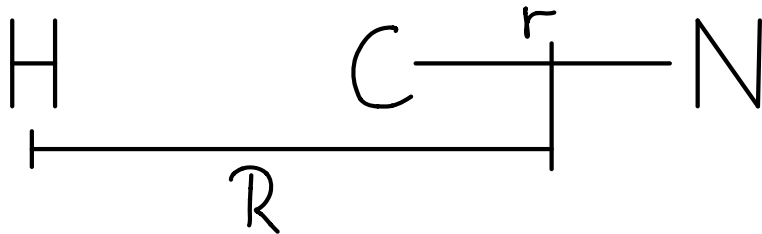
c(3,3)                      c(9)

Dem Superindex (3,2) entspricht somit ein einfacher Indexwert (6).

$\Rightarrow$  Einfache Implementierung der Superindex-Struktur durch subroutine-Aufrufe möglich

Beispielsystem:

HCN in collinearer Näherung



Jacobi - Koordinaten:

$$r = |\underline{x}_C - \underline{x}_N|$$

$$R = |\underline{x}_H - \underline{x}_{CN}| \quad , \quad \underline{x}_{CN} = \frac{m_N \underline{x}_N + m_C \underline{x}_C}{m_N + m_C}$$

→ einfacher kinetischer Energieoperator

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$$

$$m_r = \frac{m_C \cdot m_N}{m_C + m_N}$$

$$m_R = \frac{m_H (m_C + m_N)}{m_H + m_C + m_N}$$

Skalarprodukt:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\infty dR \quad \phi(r, R)^* \psi(r, R)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(r, R)$$

harmonischer Oszillator gute Näherung  
für niedrige Schwingungszustände  
→ harmonische Oszillatorbasis

$$V(r, R) = \frac{1}{2} m_r \omega_r^2 (r - r_e)^2 + \frac{1}{2} m_R \omega_R^2 (R - R_e)^2 + V_{\text{anharm}}(r, R)$$

↑  
anharmische Beiträge durch  
höhere Ordnung

$$\Rightarrow \hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m_r \omega_r^2 (r - r_e)^2}_{= \hat{H}_r}$$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} m_R \omega_R^2 (R - R_e)^2}_{= \hat{H}_R}$$

$$+ V_{\text{anharm}}(r, R)$$

Basisdarstellung:

$$\psi(r, R) = \sum_{n_r} \sum_{n_R} c_{n_r n_R} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{harm. Oszillatorfunktionen} \\ \text{mit } m_r \omega_r, r_e \text{ bzw. } m_R \omega_R, R_e}}{\varphi_{n_r}^{(r)}(r)} \varphi_{n_R}^{(R)}(R)$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n_r} \sum_{n_R} c_{n_r n_R} |n_r n_R\rangle$$

Hamiltonmatrix:

$$\langle n_r n_R | \hat{H} | m_r m_R \rangle =$$

$$\langle n_r n_R | \hat{H}_r + \hat{H}_R + V_{\text{anharm}} | m_r m_R \rangle =$$

$$\langle n_R | m_R \rangle \langle n_r | \hat{H}_r | m_r \rangle + \langle n_r | m_r \rangle \langle n_R | \hat{H}_R | m_R \rangle$$

$$+ \langle n_r n_R | V_{\text{anharm}} | m_r m_R \rangle =$$

$$\delta_{n_R m_R} \langle n_r | \hat{H}_r | m_r \rangle + \delta_{n_r m_r} \langle n_R | \hat{H}_R | m_R \rangle$$

$$+ \langle n_r n_R | V_{\text{anharm}} | m_r m_R \rangle =$$

$$\delta_{n_R m_R} \delta_{n_r m_r} \hbar \omega_r \left(n_r + \frac{1}{2}\right) + \delta_{n_r m_r} \delta_{n_R m_R} \hbar \omega_R \left(n_R + \frac{1}{2}\right)$$

$$+ \langle n_r n_R | V_{\text{anharm}} | m_r m_R \rangle =$$

$\uparrow$   
numerische Quadratur