

# Kapitel 6

## Schwingungseigenfunktionen

### 6.1 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung der Kernbewegung

#### 6.1.1 Theoretische Grundlagen

Im ersten Abschnitt von Kapitel 4 wurde gezeigt, daß sich die Schrödingergleichung eines Moleküls im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung in zwei Gleichungen zerlegen läßt. Die elektronische Schrödingergleichung, in der die Freiheitsgrade  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}$  der  $N_A$  Kerne nur noch als Parameter eingehen, liefert die elektronische Energie  $E_{el}$  als Funktion dieser Parameter. Addiert man zur elektronischen Energie noch den Term für die Kern-Kern-Wechselwirkung, so erhält man die Potentialhyperfläche.

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) = E_{el} + \sum_{\nu < \mu}^{N_A} \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|}. \quad (6.1)$$

Dieser Term findet sich wieder als Potential in der Schrödingergleichung, welche die Bewegung der Kerne beschreibt:

$$\hat{\mathbf{H}}_{nuc} |\Psi_{nuc}\rangle = (\hat{\mathbf{T}}_{nuc} + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})) |\Psi_{nuc}\rangle = E_{nuc} |\Psi_{nuc}\rangle. \quad (6.2)$$

Diese Gleichung beschreibt sowohl die stationären Translationen und Rotationen als auch die Schwingungen des Molekülgerüsts. Die Translationsfreiheitsgrade lassen

sich nun durch einen Wechsel des Bezugssystems, nämlich von den Laborkoordinaten zu Schwerpunktskoordinaten, von den restlichen Freiheitsgraden entkoppeln, so daß sich die Gesamtwellenfunktion  $|\Psi_{nuc}\rangle$  als Produkt schreiben läßt.

$$|\Psi_{nuc}\rangle = |\Theta(\vec{S})\rangle \otimes |\Psi'_{nuc}\rangle, \quad (6.3)$$

wobei  $|\Theta(\vec{S})\rangle$  die Wellenfunktion der Translation entlang des Schwerpunktvektors  $\vec{S}$  ist und  $|\Psi'_{nuc}\rangle$  nur noch die Rotationen und Schwingungen beschreibt. Führt man jetzt noch als zusätzliche Näherung die Annahme ein, daß Rotationen und Schwingungen entkoppelt sind, so läßt sich  $|\Psi'_{nuc}\rangle$  nochmals faktorisieren in einen Anteil der Rotation und einen Anteil, der die internen Schwingungen des Systems beschreibt:

$$|\Psi'_{nuc}\rangle = |\Phi_{rot}\rangle \otimes |\Psi''_{vib}\rangle. \quad (6.4)$$

Die Funktion  $|\Psi''_{vib}\rangle$  hängt nun nur noch von den  $3N_A - 6$  Schwingungsfreiheitsgraden des Moleküls ab. Da selbst bei mittelgroßen Molekülen die Anzahl der inneren Freiheitsgrade immer noch zu groß ist, um die Funktion  $|\Psi''_{vib}\rangle$  zu bestimmen, führt man in der Regel noch weitere Näherungen ein, indem man bestimmte Freiheitsgrade „einfriert“ und nur die für die jeweilige Fragestellung relevanten Kernbewegungen betrachtet. Das führt zu einem reduzierten Hamiltonoperator, dessen Eigenfunktionen nur noch von den zu betrachtenden Freiheitsgraden abhängt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur zwei der neun Schwingungen des Salpetersäuremoleküls berücksichtigt: die  $O - H$ -Streckschwingung ( $r_{OH}$ , im nachfolgenden nur noch als  $r$  bezeichnet) und der Abstand zwischen der  $OH$  und der  $NO_2$  Gruppe ( $r_{OH,NO_2}$ , im nachfolgenden mit  $R$  bezeichnet), siehe Kapitel 3. Alle anderen Freiheitsgrade wurden beim experimentellen Wert festgehalten. Der reduzierte Hamiltonoperator für das betrachtete System lautet also:

$$\hat{\mathbf{H}}(r, R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{OH}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{ON'}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \cos(\alpha) \frac{\hbar^2}{M_O} \frac{\partial^2}{\partial r \partial R} + V(r, R) \quad (6.5)$$

In der Regel ist es unmöglich, analytische Lösungen der Schrödingergleichung für die Kernbewegung zu finden, so daß man auf numerische Methoden angewiesen ist, welche eine näherungsweise Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenenergien erlauben. Meistens stellt man dazu den Operator  $\hat{\mathbf{H}}$  in einer geeigneten, endlichen Basis  $\mathcal{B} = \{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\}$  dar, welche einen Unterraum  $U$  des gesamten Hilbertraums  $H$  aufspannt. Nun sucht man mit Hilfe des Variationsprinzips diejenigen Funktionen  $\phi$  als Linearkombinationen von  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$

$$\phi = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i \quad (6.6)$$

zu finden, welche den Erwartungswert

$$\langle \phi | \hat{\mathbf{H}} | \phi \rangle \quad (6.7)$$

minimal machen. Dies ist äquivalent der Diagonalisierung von  $\hat{\mathbf{H}}$  in der Basis  $\mathcal{B}$ , d.h. dem Lösen des Eigenwertproblems

$$\hat{\mathbf{H}}|\phi \rangle = E|\phi \rangle . \quad (6.8)$$

Dabei sollte die Basis  $\mathcal{B}$  so gewählt werden, daß erstens die Anzahl der Basisfunktionen möglichst klein gehalten werden kann, um eine bestimmte Genauigkeit der Lösung zu erreichen, und daß zweitens die Berechnung der Matrixelemente

$$\langle \chi_i | \hat{\mathbf{H}} | \chi_j \rangle \quad (6.9)$$

möglichst wenig Schwierigkeiten macht.

Im nächsten Abschnitt soll die Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode [101, 102] vorgestellt werden, welche vor allem die letzte der obigen Bedingungen in idealer Weise erfüllt und im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung der Schwingungseigenfunktionen des zweidimensionalen Modells von  $\text{HNO}_3$  verwendet wurde.

### 6.1.2 Die „Fourier-Grid-Hamiltonian“-Methode

Die Grundidee der Fourier-Grid-Hamiltonian-Methode nach Marston und Balint-Kurti macht von der Tatsache Gebrauch, daß das Potential  $V$  in Gl. (6.2) im Ortsraum, d.h. im Raum der Eigenfunktionen des Ortsoperators  $\hat{\mathbf{r}}$  diagonal ist, während sich der Operator der kinetischen Energie im Raum der Impulseigenfunktionen als diagonal erweist. Mit Hilfe der Fouriertransformation ist es möglich, eine Funktion  $\phi(r)$  aus dem Ortsraum in den Impulsraum zu transformieren.

Obwohl das Verfahren im Prinzip für Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgraden anwendbar ist (abgesehen vom numerischen Aufwand), soll die Theorie im folgenden an einem eindimensionalen System verdeutlicht werden. Sei  $\hat{\mathbf{H}}$  der Hamiltonoperator eines Teilchens der Masse  $m$ , welches sich unter dem Einfluß eines Potentials  $V(\hat{\mathbf{x}})$  bewegt.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + V(\hat{\mathbf{x}}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}}) \quad (6.10)$$

$\hat{\mathbf{T}}$  ist der Operator der kinetischen Energie,  $\hat{\mathbf{x}}$  steht für den Ortsoperator und  $\hat{\mathbf{p}}$  ist als Operator des Impulses definiert. Die Operatoren in Gl. (6.10) wirken auf Vektoren

in einem abstrakten Hilbertraum  $\mathcal{H}$ . Als nächstes werden zwei Basen eingeführt, in denen  $\hat{\mathbf{H}}$  dargestellt werden kann. Die Basisvektoren der Ortsdarstellung sind die Eigenvektoren des Ortsoperators  $\hat{\mathbf{x}}$ :

$$\hat{\mathbf{x}}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (6.11)$$

Die Orthogonalitätsbedingung und die Vollständigkeitsrelation lässt sich mit Hilfe dieser Basisvektoren wie folgt ausdrücken:

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x-x') \quad (6.12)$$

$$\hat{\mathbf{1}}_x = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x| dx. \quad (6.13)$$

Das Potential  $V$  ist in dieser Darstellung bereits diagonal, denn es gilt:

$$\langle x'|V(\hat{\mathbf{x}})|x\rangle = V(x)\delta(x-x'). \quad (6.14)$$

Die Eigenvektoren des Impulsoperators lassen sich wie folgt schreiben:

$$\hat{\mathbf{p}}|k\rangle = k\hbar|k\rangle. \quad (6.15)$$

Auch diese Vektoren bilden eine Basis mit Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelation:

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k-k') \quad (6.16)$$

$$\hat{\mathbf{1}}_k = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k| dk. \quad (6.17)$$

In dieser Darstellung ist der Operator der kinetischen Energie diagonal:

$$\langle k'|\hat{\mathbf{T}}|k\rangle = T_k\delta(k-k') = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k-k'). \quad (6.18)$$

Nun existiert eine eindeutige Beziehung zwischen den Basisvektoren des Orts- und des Impulsraums. Die Matrixelemente für die Transformationsmatrix zwischen diesen beiden Darstellungen lassen sich wie folgt schreiben;

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx}. \quad (6.19)$$

Der Ausdruck für ein Matrixelement des gesamten Hamiltonoperators  $\hat{\mathbf{H}}$  in der Ortsdarstellung

$$\langle x|\hat{\mathbf{H}}|x'\rangle = \langle x|\hat{\mathbf{T}}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') \quad (6.20)$$

läßt sich also nach Einfügen der Vollständigkeitsrelation (6.17) in das Matrixelement des Operators der kinetischen Energie unter Berücksichtigung von Gl. (6.19) schreiben als

$$\begin{aligned}
& \langle x | \hat{\mathbf{H}} | x' \rangle \\
&= \langle x | \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} |k'\rangle \langle k'| dk' \right\} \hat{\mathbf{T}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle \langle k| dk \right\} | x' \rangle + V(x) \delta(x - x') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x | k \rangle T_k \langle k | x' \rangle dk + V(x) \delta(x - x') \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} T_k dk + V(x) \delta(x - x'). \tag{6.21}
\end{aligned}$$

Um die Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{H}}$  zu berechnen, diskretisiert man schließlich den Ortsoperator  $\hat{\mathbf{x}}$ , indem man die kontinuierliche Funktion  $x$  durch einen Satz diskreter Werte  $x_i$  ersetzt.

$$x_i = i\Delta x, \quad i = 1, \dots, N, \tag{6.22}$$

wobei  $\Delta x$  den Abstand der Gitterpunkte bezeichnet und  $i$  über alle  $N$  Gitterpunkte läuft. Schließlich erhält man als Ausdruck für die Matrixelemente von  $\hat{\mathbf{H}}$  in der diskreten Ortsdarstellung:

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \sum_{l=-N}^N \frac{e^{il2\pi(i-j)/N}}{N} \cdot T_l + V(x_i) \delta_{ij} \right\} \tag{6.23}$$

mit

$$T_l = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (l\Delta k)^2, \quad \Delta k = 2\pi/N\Delta x. \tag{6.24}$$

Diagonalisiert man (6.23), so erhält man direkt die Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\hat{\mathbf{H}}$  auf dem gewählten Gitter.

Ein Nachteil der soeben vorgestellten Methode liegt darin, daß die Größe der Hamiltonmatrix quadratisch mit der Anzahl der Gitterpunkte anwächst, wodurch man, vor allem bei mehrdimensionalen Problemen, schnell an die Grenzen des Machbaren stößt. Als Alternativen zur obigen Methode wären hier in erster Linie die Verfahren zu nennen, welche unter dem Namen DVR-(discrete variable representation)-Methoden bekannt sind [103]. Diese Methoden verwenden andere, dem System angepaßte Basisfunktionen, z.B. Eigenfunktionen des Morsepotentials etc. Dadurch kann man die Anzahl der Basisfunktionen reduzieren und somit größere Probleme

behandeln. Eine weitere Alternative, die sich grundsätzlich anderer Methoden bedient, ist die „Propagation in imaginärer Zeit“, bei der man Algorithmen der Quantendynamik (siehe Kapitel 7) verwendet, welche in der Regel nur mit  $N \log(N)$  skalieren, so daß man hiermit auch größere Systeme behandeln kann. Allerdings lassen sich damit nur wenige tiefliegende Eigenfunktionen und Eigenenergien bestimmen, während die höherliegenden aufgrund der Fehlerfortpflanzung sehr schnell ungenau werden. Für Einzelheiten zu diesem Verfahren sei auf die Literatur verwiesen [104].

Ein großer Vorteil der „Fourier-Grid-Hamiltonian“-Methode beruht auf der Tatsache, daß die Ortsdiskretisierung die gleiche ist, wie sie im Rahmen der quantendynamischen Rechnungen verwendet wird. Das bedeutet: Man erhält mit diesem Verfahren die exakten Eigenfunktionen *im verwendeten diskreten Unterraum* des gesamten Hilbertraums, welcher von den exakten Eigenlösungen des Operators  $\hat{H}$  aufgespannt wird.

## 6.2 Die Schwingungszustände des zweidimensionalen Modells von $\text{HNO}_3$

Zur Bestimmung der Schwingungszustände des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten zweidimensionalen Modells von  $\text{HNO}_3$  wurden die Eigenfunktionen des oben vorgestellten Hamiltonoperators (3.8) für die MP2-Grundzustandsfläche mit der soeben beschriebenen Methode bestimmt. Dabei wurde das gleiche Gitter verwendet, welches bei der Simulation der Dynamik zum Einsatz kommt. Die dissoziative  $\text{NO}$ -Koordinate wurde durch 256 äquidistante Gitterpunkte zwischen 0.9 Å und 3.0 Å diskretisiert; für die nichtreaktive  $\text{OH}$ -Koordinate wurden 32 Gitterpunkte im Bereich von 0.5 Å bis 2.0 Å verwendet.

Die Berechnung liefert 95 gebundene bzw. quasi-gebundene Schwingungszustände  $|\Psi_\nu\rangle$ ,  $\nu = 1, 2, \dots, 95$ , welche in aufsteigender Reihenfolge der Eigenenergien  $E_\nu$  geordnet werden. Die so bezeichneten Schwingungszustände beinhalten sowohl gebundene Zustände mit  $E_\nu < E_{\text{ON}}^{\text{Diss}}$  als auch Resonanzzustände im Kontinuum:  $E_\nu > E_{\text{ON}}^{\text{Diss}}$ .

Zur Analyse dieser Eigenzustände werden weiterhin zwei Quantenzahlen  $m$  und  $n$  definiert, welche näherungsweise die Anzahl der Schwingungsquanten in der  $\text{OH}$ -Bindung ( $m$ ) bzw. in der  $\text{NO}$ -Bindung ( $n$ ) bezeichnen. Zur Bestimmung dieser Zahlen werden die 'zero-order states'  $|\psi_m^0\rangle$  und  $|\psi_n^0\rangle$  als Eigenlösungen der 'zero-

order' Hamiltonoperatoren

$$\hat{\mathbf{H}}_{OH}^0(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{OH}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r, R = R^{eq}) \quad (6.25)$$

und

$$\hat{\mathbf{H}}_{NO}^0(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{NO}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(r = r^{eq}, R) \quad (6.26)$$

berechnet. Die Operatoren (6.25) und (6.26) erhält man, indem man im gesamten Hamiltonoperator jeweils eine der Bindungen an ihrem Gleichgewichtswert festhält; d.h., man vernachlässigt die kinetische und potentielle Kopplung zwischen den beiden Freiheitsgraden. Löst man die zu diesen Operatoren gehörenden zeitunabhängigen Schrödingergleichungen

$$\hat{\mathbf{H}}_{OH}^0(r)|\psi_m^0\rangle = E_m^0|\psi_m^0\rangle, \quad \hat{\mathbf{H}}_{NO}^0(R)|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle \quad (6.27)$$

mit der oben beschriebenen Methode nach Marston und Balint-Kurti [102], so bekommt man die gebundenen Schwingungszustände der entkoppelten *OH*- bzw. *NO*-Bindung mit  $m = 0, 1, 2, \dots, 14$  und  $n = 0, 1, 2, \dots, 34$ . Das Produkt  $|\psi_m^0 \otimes \psi_n^0\rangle$  dieser Eigenzustände erfüllt die zweidimensionale Schrödingergleichung

$$(\hat{\mathbf{H}}_{OH}^0(r) + \hat{\mathbf{H}}_{NO}^0(R))|\psi_m^0 \otimes \psi_n^0\rangle = E_{m,n}^0|\psi_m^0 \otimes \psi_n^0\rangle \quad (6.28)$$

mit

$$E_{m,n}^0 = E_m^0 + E_n^0. \quad (6.29)$$

Zur Bestimmung der Schwingungszustände  $|\Psi_\nu\rangle$ , welche näherungsweise als ein einziges Produkt  $|\psi_m^0 \otimes \psi_n^0\rangle$  darstellbar sind, berechnet man die Überlappung der zweidimensionalen Eigenfunktionen  $|\Psi_\nu\rangle$  mit den zero-order Zuständen, d.h.

$$C_{\nu,m,n} = \langle \Psi_\nu | \psi_m^0 \otimes \psi_n^0 \rangle, \quad m = 0, \dots, 14, n = 0, \dots, 34. \quad (6.30)$$

Diejenigen Zahlen  $m$  bzw.  $n$ , die zum betragsmäßig größten Koeffizienten  $|C_{\nu,m,n}|_{max}$  gehören, definieren näherungsweise einen Schwingungszustand von HNO<sub>3</sub> mit  $m$  Schwingungsquanten in der *OH*-Bindung und  $n$  Schwingungsquanten in der *NO*-Bindung. Schwingungszustände dieses Types werden in der Form geschrieben:

$$|\Psi_\nu\rangle \rightarrow |m, n\rangle, \quad E_\nu \rightarrow E_{m,n}. \quad (6.31)$$

$\nu$	$m$	$n$	$ C_{\nu,m,n}^2 _{max}$	$E_{m,n}[eV]$	$E_{m,n} - E_0[eV]$	$E_{m,n} - E_0[cm^{-1}]$
1	0	0	0.9999	0.2605	0	0
2	0	1	0.9997	0.3545	0.0940	758
3	0	2	0.9994	0.4464	0.1859	1499
4	0	3	0.9990	0.5362	0.2757	2223
5	0	4	0.9984	0.6242	0.3637	2933
6	1	0	0.9995	0.7054	0.4449	3588
7	0	5	0.9967	0.7105	0.4500	3629
8	1	1	0.9981	0.7951	0.5346	4311
17	2	0	0.9953	1.133	0.872	7033
32	3	0	0.9912	1.543	1.282	10339
55	4	0	0.9875	1.938	1.677	13525
83	5	0	0.9722	2.326	2.065	16655

Tabelle 6.1: Schwingungsquantenzahlen und Energien einiger Eigenfunktionen

In Tabelle (6.1) sind die Energien zu einigen dieser Eigenfunktionen aufgelistet, zusammen mit den zugehörigen Quantenzahlen  $m$  und  $n$ . Neben der Gesamtenergie ist gleichzeitig die Energiedifferenz zum Schwingungsgrundzustand angegeben. Diese Differenz entspricht also der Energie, welche man bei einer Anregung mit einem Dauerstrichlaser benötigen würde. Außerdem ist der jeweils größte Koeffizient  $|C_{\nu,m,n}^2|_{max}$  angegeben.

Abbildung 6.1 bis 6.9 zeigt die Konturplots einiger Schwingungszustände vom Typ  $|m, n\rangle$ . Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.65.



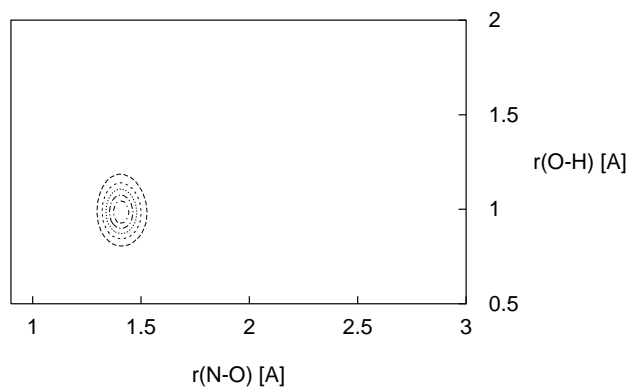


Abbildung 6.1: Schwingungsgrundzustand  $\nu(0,0)$  der zweidimensionalen Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes von  $\text{HNO}_3$ . Gezeigt ist der Realteil von  $|\Psi\rangle \Delta r_{\text{OH}} \Delta r_{\text{NO}}$ . Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.65.

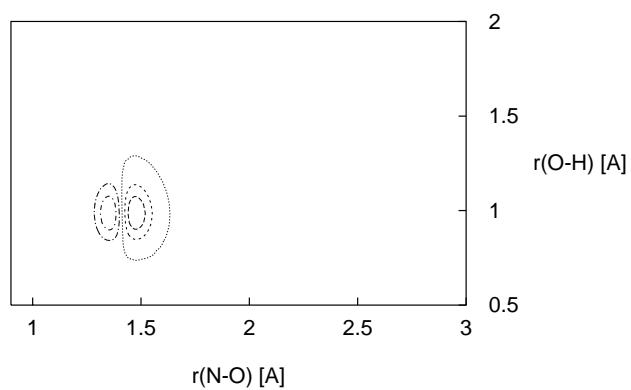


Abbildung 6.2: Erste angeregte Schwingungseigenfunktion  $\nu(0,1)$

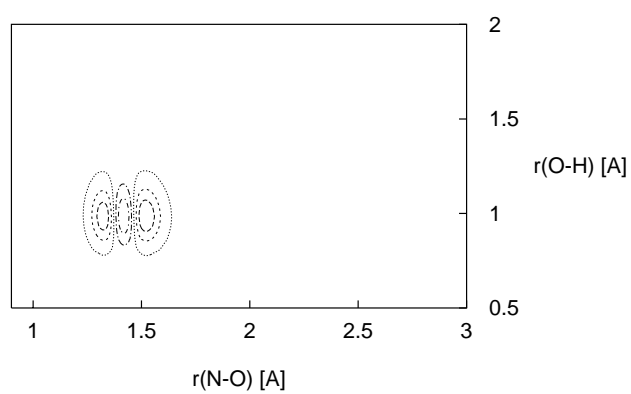


Abbildung 6.3: Erster Oberton der NO-Schwingung  $\nu(0, 2)$

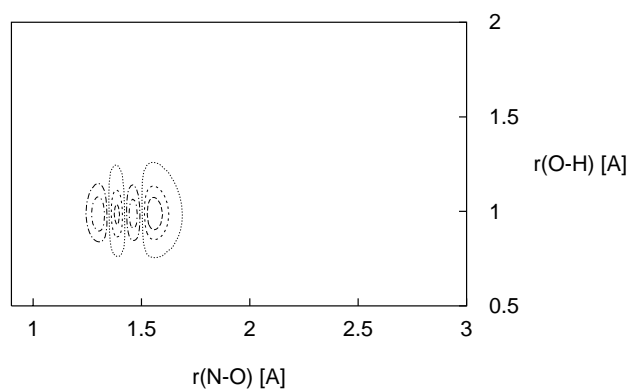
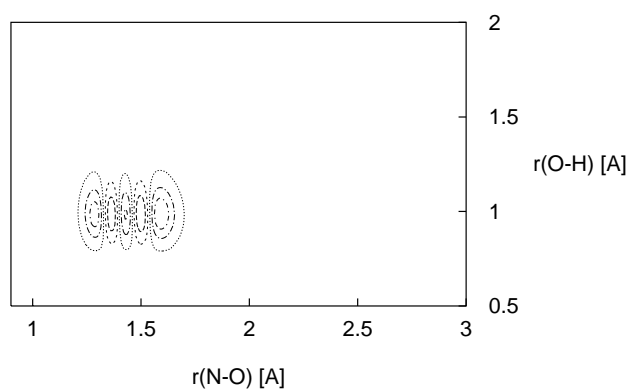
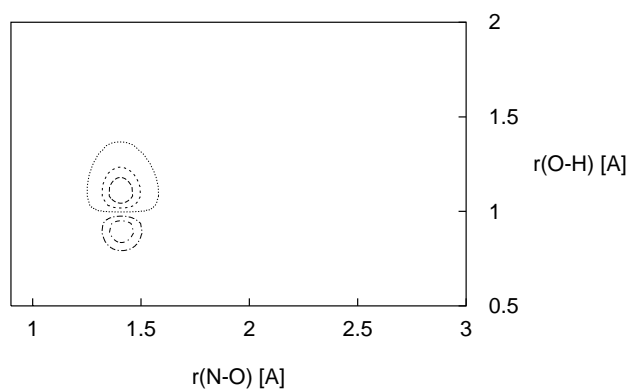


Abbildung 6.4: Zweiter Oberton der NO-Schwingung  $\nu(0, 3)$

Abbildung 6.5: Dritter Oberton der NO-Schwingung  $\nu(0,4)$ Abbildung 6.6: Erste angeregte OH-Schwingung  $\nu(1,0)$

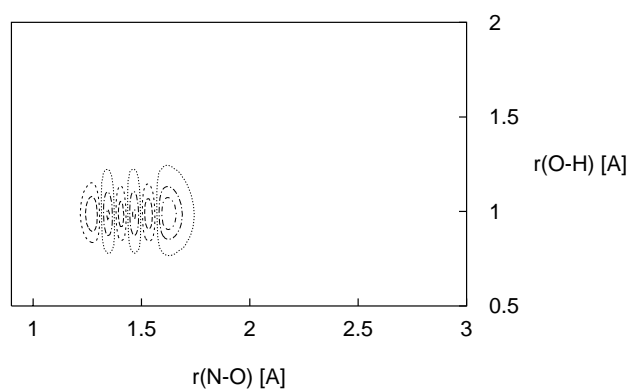


Abbildung 6.7: Vierter Oberton der NO-Schwingung  $\nu(0, 5)$

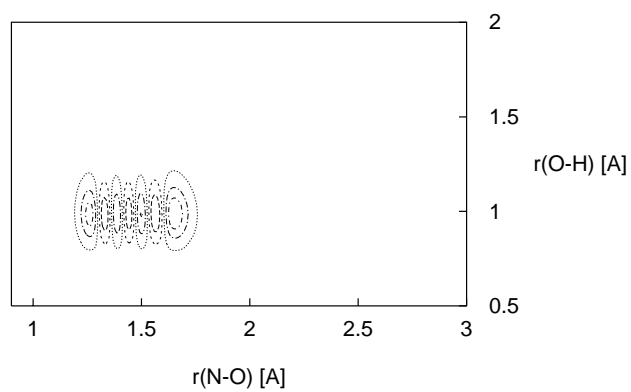


Abbildung 6.8: Fünfter Oberton der NO-Schwingung  $\nu(0, 6)$

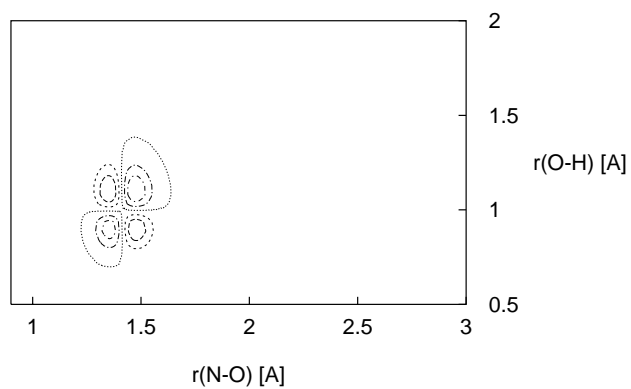


Abbildung 6.9: Erste angeregte Schwingungsfunktion mit kombinierten Quantenzahlen  $\nu(1,1)$

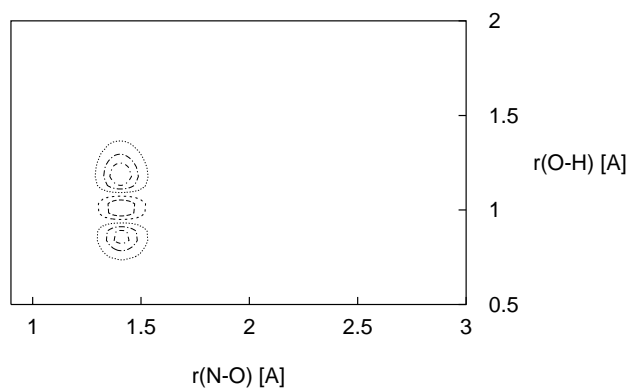


Abbildung 6.10: Erster Oberton der OH-Schwingung  $\nu(2,0)$

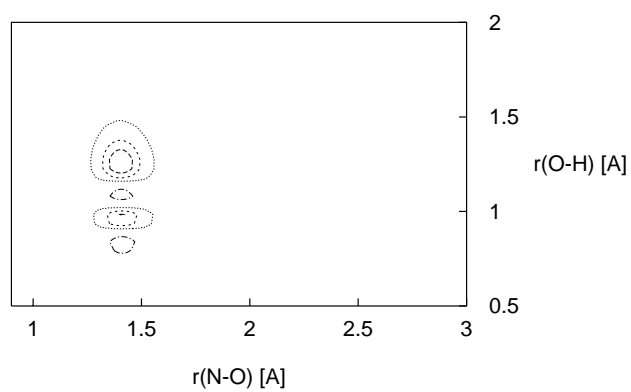


Abbildung 6.11: Zweiter Oberton der OH-Schwingung  $\nu(3,0)$

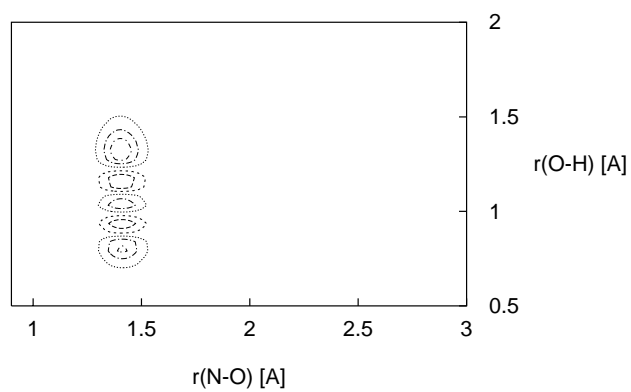


Abbildung 6.12: Dritter Oberton der OH-Schwingung  $\nu(4,0)$

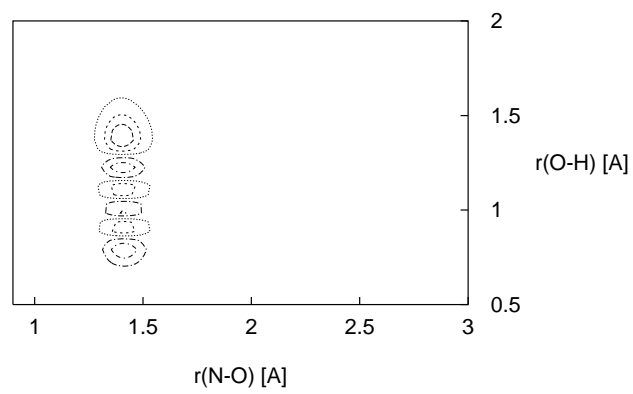


Abbildung 6.13: Vierter Oberton der OH-Schwingung  $\nu(5,0)$  (mit  $E_{\nu(5,0)} > E_{diss}(\text{NO})$ )

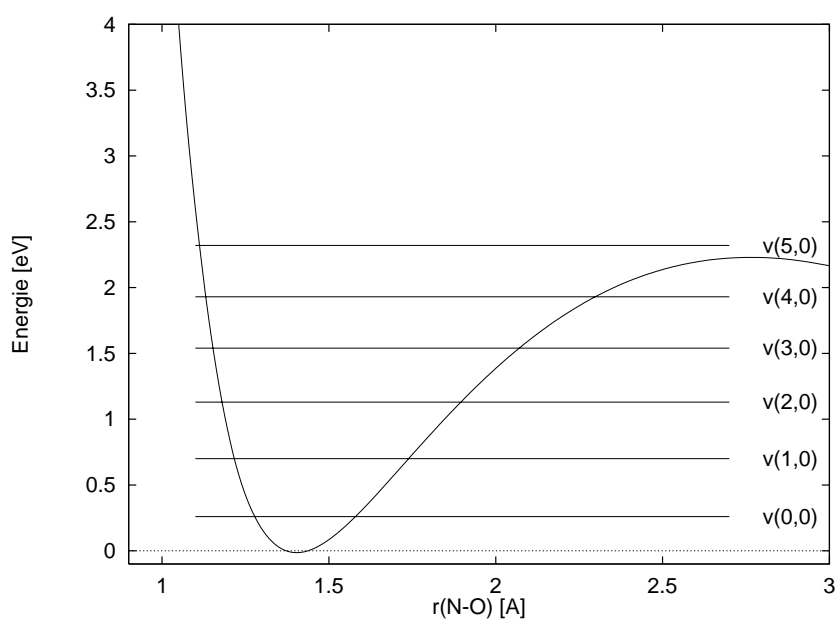


Abbildung 6.14: Schnitt durch die Potentialfläche entlang der NO-Koordinate bei  $r(O - H) = 0.98 \text{ \AA}$ , zusammen mit den Energieniveaus der OH-Schwingungen. Man beachte, daß der vierte Oberton bereits oberhalb der Dissoziationsenergie der NO-Bindung liegt.

Man sieht, daß die Kopplung zwischen den beiden Freiheitsgraden sehr schwach ist, so daß man die Schwingungsquanten den einzelnen Freiheitsgraden zuordnen kann. Man beachte, daß die Energie des vierten Obertons der OH-Schwingung  $\nu(5, 0)$  mit 2.326 eV schon über der Dissoziationsenergie der NO-Koordinate liegt, d.h., diese Funktion stellt einen sogenannten Resonanzzustand dar, eine im Kontinuum eingebettete Funktion mit sehr langer Lebensdauer (quasistationärer Zustand). Abbildung 6.14 zeigt einen eindimensionalen Schnitt durch die Potentialfläche entlang der NO-Koordinate bei  $r(O - H) = 0.98 \text{ \AA}$  zusammen mit den Energieniveaus der OH-Schwingungen.



$\nu$	$E_\nu$ [eV]	$p_\nu$
1	0.2605	0.974
2	0.3545	$2.509 \cdot 10^{-2}$
3	0.4463	$7.024 \cdot 10^{-4}$
4	0.5361	$2.126 \cdot 10^{-5}$
5	0.6242	$6.894 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 6.2: Besetzungswahrscheinlichkeit der niedrigsten Schwingungseigenfunktionen unter Annahme einer Boltzmannverteilung bei 298 K

Berechnet man die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Schwingungseigenfunktionen unter der Annahme einer Boltzmannverteilung,

$$p_\nu = \frac{e^{-E_\nu/kT}}{\sum_\nu e^{-E_\nu/kT}}, \quad (6.32)$$

so zeigt sich, daß bei einer Temperatur von 298K (Raumtemperatur) die Grundzustandsfunktion zu mehr als 97% besetzt ist. Deswegen wird in den nachfolgenden quantendynamischen Simulationen ausschließlich die niedrigste Eigenfunktion  $\nu(0,0)$  als Startwellenfunktion verwendet.