

Kapitel 7

Theoretische Grundlagen der Quantendynamik

7.1 Die zeitabhängige Schrödingergleichung der Kernbewegung

Zur Beschreibung der Kerndynamik eines Moleküls löst man die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle \quad (7.1)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}}_{nuc} + \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{W}}(t) \quad (7.2)$$

$\hat{\mathbf{T}}$ bezeichnet hierbei den Operator der kinetischen Energie, $\hat{\mathbf{V}}$ ist das Potential, und $\hat{\mathbf{W}}(t)$ beschreibt eine eventuelle (zeitabhängige) Wechselwirkung des Moleküls mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld, z.B. einem Laserpuls.

Betrachtet man im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung mehrere elektronische Zustände, so läßt sich der Hamiltonoperator als Matrix formulieren. Folglich gilt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} |\Psi_1(t)\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_n(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{H}}_{1,1} & \dots & \hat{\mathbf{H}}_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\mathbf{H}}_{n,1} & \dots & \hat{\mathbf{H}}_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_1(t)\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_n(t)\rangle \end{pmatrix}, \quad (7.3)$$

wobei der Index $1, \dots, n$ die elektronischen Zustände bezeichnet. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators lauten

$$\hat{\mathbf{H}}_{i,j} = \hat{\mathbf{T}}_{i,j} + \hat{\mathbf{V}}_{i,j} \delta_{i,j} + \hat{\mathbf{W}}_{i,j}(t). \quad (7.4)$$

Die zeitliche Entwicklung des i -ten elektronischen Zustandes wird also durch die Wellenfunktion $|\Psi_i(t)\rangle$ beschrieben. Eine Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen erfolgt durch das (in der Regel zeitabhängige) Strahlungsfeld $\hat{\mathbf{W}}_{i,j}(t)$, welches Übergänge von einem elektronischen Zustand zu einem anderen induziert. (Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Singulettzustände betrachtet werden, wird die Spin-Bahn-Kopplung, welche ebenfalls Übergänge zwischen elektronischen Zuständen vermitteln kann, vernachlässigt). Die Diagonalelemente der Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld entsprechen photoinduzierten Anregungen innerhalb eines elektronischen Zustandes, also Übergängen innerhalb der Schwingungsmannigfaltigkeit des Moleküls durch den Einfluß des Lichts.

Die formale Lösung von Gl. 7.1 lautet:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathbf{U}}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle. \quad (7.5)$$

$\hat{\mathbf{U}}$ steht hier für den Zeitentwicklungsoperator, der die Entwicklung der Wellenfunktion $|\Psi(t_0)\rangle$ bis zur Zeit t beschreibt. $\hat{\mathbf{U}}$ ist definiert durch die Gleichung:

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t_0) = \hat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathbf{H}}(t') \hat{\mathbf{U}}(t', t_0) dt' \quad (7.6)$$

Folglich gilt

$$\hat{\mathbf{U}}(t + dt, t) = \hat{\mathbf{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}(t) dt, \quad (7.7)$$

so daß sich allgemein aus 7.6 ergibt:

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t_0) = \hat{\mathbf{1}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \hat{\mathbf{H}}(\tau_n) \hat{\mathbf{H}}(\tau_{n-1}) \dots \hat{\mathbf{H}}(\tau_1). \quad (7.8)$$

Betrachtet man den Spezialfall eines konservativen Systems, bei dem der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt,

$$\hat{\mathbf{H}} \neq \hat{\mathbf{H}}(t), \quad (7.9)$$

so vereinfacht sich der Ausdruck für den Zeitentwicklungsoperator zu

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}(t - t_0)\right). \quad (7.10)$$

Leider ist gerade bei der Beschreibung photochemischer Prozesse, welche durch ultrakurze Laserpulse induziert werden, die Bedingung (7.9) nicht erfüllt. Für sehr kleine Zeitschritte (Δt) kann man allerdings näherungsweise Gl. (7.9) als erfüllt ansehen, so daß sich (7.1) schreiben läßt als

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{\mathbf{U}}(t, t_n)\hat{\mathbf{U}}(t_n, t_{n-1}) \dots \hat{\mathbf{U}}(t_1, t_0)|\Psi(t_0)\rangle \quad (7.11)$$

mit

$$t_i - t_{i-1} = \Delta t \quad (7.12)$$

und

$$\hat{\mathbf{U}}(t_i, t_{i-1}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}(t_i - t_{i-1})\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}(t_i)\Delta t\right). \quad (7.13)$$

Die numerischen Verfahren, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Lösung der Schrödingergleichung für die Kernbewegung zum Einsatz kamen, werden im übernächsten Abschnitt beschrieben. Vorher soll noch kurz auf die Behandlung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes der Laserpulse eingegangen werden.

7.2 Die Kopplung mit dem Strahlungsfeld

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserpulse ermöglichen eine klassische Beschreibung des elektrischen Feldes, da sie eine hohe Photonendichte aufweisen. Das elektrische Feld \vec{E} läßt sich durch

$$\vec{E}(\vec{R}, t) = \vec{\epsilon} \cdot E_0 \cdot s(t) \cdot \frac{e^{i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)}}{2} \quad (7.14)$$

beschreiben. Hierbei bezeichnet $\vec{\epsilon}$ den Polarisationsvektor, $s(t)$ beschreibt die Einhüllende des Laserpulses, \vec{k} ist der Wellenvektor, E_0 ist die maximale Amplitude und ω die Frequenz des Feldes. Der Term $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ läßt sich in einer Taylorreihe entwickeln:

$$e^{i\vec{k}\vec{R}} \approx 1 + i\vec{k}\vec{R} + \dots \quad (7.15)$$

Da die räumliche Ausdehnung eines typischen Moleküls im Bereich von $\approx 10 \text{ \AA}$ liegt, während die Wellenlänge des Lasers auf jeden Fall größer als 200 nm ($= 2000 \text{ \AA}$) ist, kann man die Reihe (7.15) nach dem ersten Glied abbrechen und erhält somit ein ortsunabhängiges Feld

$$\vec{E}(t) = \vec{\epsilon} \cdot E_0 \cdot s(t) \cdot \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}. \quad (7.16)$$

Als Ausdruck für den Operator $\hat{\mathbf{W}}$, welcher die Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld in der semiklassischen Dipolnäherung beschreibt, erhält man

$$\hat{\mathbf{W}}_{n,m} = -\vec{\mu}_{n,m} \cdot \vec{E}(t). \quad (7.17)$$

$\vec{\mu}$ bezeichnet hier den Operator des elektrischen Dipolmoments.

7.3 Die numerische Lösung – Gitterverfahren und Propagatoren

7.3.1 Die Diskretisierung des Ortsraumes

Zur numerischen Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Gitterverfahren verwendet [105, 106, 11]. Die Grundidee dieser Verfahren liegt in der Diskretisierung des Ortsraums.

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle \approx |\Psi(r_i, t)\rangle, \quad r_i = i\Delta r, \quad i = 1, \dots, N \quad (7.18)$$

Man ersetzt also die kontinuierliche(n) Ortsvariable(n) \vec{r} durch ein diskretes Gitter r_i , um somit eine Darstellungsmöglichkeit für $|\Psi\rangle$ zu bekommen. In dieser diskreten Ortsdarstellung sind sowohl der Operator der potentiellen Energie als auch der Operator des Dipolmoments diagonal, so daß sich die Berechnung der Wirkung dieser Operatoren auf die Wellenfunktion auf eine einfache Multiplikation beschränkt.

$$\hat{\mathbf{V}}|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = V(r_i)|\Psi(r_i, t)\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (7.19)$$

Gleichzeitig kann man mit Hilfe der Fouriertransformation die Wellenfunktion aus der Ortsdarstellung auf einfache Weise in die Impulsdarstellung transformieren [12, 107]. In diesem Raum ist der Operator der kinetischen Energie lokal. Das heißt: Auch hier beschränkt sich die Berechnung der Wirkung des Operators auf eine Multiplikation. Für den Fall eines eindimensionalen Gitters ergibt sich

$$\hat{\mathbf{T}}|\Psi(k), t\rangle = \frac{(\hbar k_j)^2}{2m}|\Psi(k_j, t)\rangle, \quad j = -N/2, \dots, N/2. \quad (7.20)$$

mit

$$k_j = (j - 1) \cdot \frac{2\pi}{N \cdot \Delta r}, \quad j = 1, N/2 \quad (7.21)$$

und

$$k_{j+N/2} = (j - 1) \cdot \frac{2\pi}{N \cdot \Delta r} - k_{max}, \quad j = 1, N/2, \quad (7.22)$$

wobei sich der auf dem Gitter maximal darstellbare Impuls k_{max} berechnen läßt durch:

$$k_{max} = \frac{\pi}{\Delta r}. \quad (7.23)$$

7.3.2 Der Split-Operator

Die Wirkung des Zeitentwicklungsoperators (mit zeitunabhängigem Hamiltonoperator)

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}(t-t_0)}, \quad (7.24)$$

welcher die Wellenfunktion $|\Psi(t_0)\rangle$ vom Zeitpunkt t_0 zum Zeitpunkt t propagiert, kann im Rahmen der Gitterdarstellung nicht direkt berechnet werden, da der gesamte Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} \quad (7.25)$$

nicht diagonal ist und die einzelnen Anteile $\hat{\mathbf{T}}$ und $\hat{\mathbf{V}}$ nicht miteinander kommutieren:

$$[\hat{\mathbf{T}}, \hat{\mathbf{V}}] \neq 0. \quad (7.26)$$

Deswegen gilt:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}\Delta t} = e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{\mathbf{T}}+\hat{\mathbf{V}})\Delta t} \neq e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{T}}\Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{V}}\Delta t}. \quad (7.27)$$

Man setzt nun folgende Näherung an [108, 109, 110, 111]:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{\mathbf{T}}+\hat{\mathbf{V}})\Delta t} = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{\mathbf{T}}}{2}\Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{V}}\Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{\mathbf{T}}}{2}\Delta t} + O(\Delta t)^3. \quad (7.28)$$

Der Fehler liegt also in der Ordnung $(\Delta t)^3$. Man ist also auf relativ kleine Zeitschritte angewiesen. Das bringt allerdings gleichzeitig den Vorteil mit sich, daß man dadurch

immer mit zeitunabhängigen Hamiltonoperatoren arbeiten kann, da sich das elektrische Feld, welches $\hat{\mathbf{H}}$ zeitabhängig macht, bei entsprechender Zeitauflösung sehr langsam ändert, so daß $\hat{\mathbf{H}}$ im Zeitintervall Δt als konstant angesehen werden kann. Weiterhin ist der Splitoperator sowohl unitär als auch normerhaltend.

Um eine Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ zu propagieren, transformiert man diese im ersten Schritt mit Hilfe der Fouriertransformation in den k -Raum, multipliziert diese mit $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{T}}\Delta t}$, transformiert zurück in den Ortsraum, multipliziert mit $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{V}}\Delta t}$, transformiert wieder in den k -Raum und multipliziert wiederum mit $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{T}}\Delta t}$. Dies liefert $|\Psi_k(t + \Delta t)\rangle$, also die um den Zeitschritt Δt propagierte Wellenfunktion im k -Raum und nach nochmaliger Anwendung der Fouriertransformation $|\Psi(t + \Delta t)\rangle$. Da $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{T}}\Delta t}$ unabhängig vom Zeitschritt ist, kann man zusätzlich den „linken“ Anteil des ersten Zeitschrittes und den „rechten“ Anteil des darauffolgenden Zeitschrittes zusammenfassen, so daß man statt der ursprünglichen vier Fouriertransformationen pro Zeitschritt, außer beim ersten und letzten, nur noch zwei Transformationen pro Zeitschritt braucht, was diesen Algorithmus besonders effizient macht, da die „fast fourier transformations“ (FFT), welche bei N Gitterpunkten mit $N\log(N)$ skalieren [112], den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen.

7.4 Die zeitabhängige Berechnung von Spektren

Zur Berechnung von elektronischen Anregungsspektren [10] bildet man die Autokorrelationsfunktion

$$S(t) = \sum_i \langle \Psi_i(t_0) | \Psi_i(t) \rangle, \quad (7.29)$$

welche den Überlapp der Wellenfunktion $|\Psi_i(t)\rangle$ mit der Startwellenfunktion, d.h. der Wellenfunktion zum Zeitpunkt t_0 , $|\Psi_i(t_0)\rangle$, wiedergibt. Der Index i bezeichnet hierbei den jeweiligen elektronischen Zustand. Die Startwellenfunktion $|\Psi_i(t_0)\rangle$ erhält man durch Multiplikation der Grundzustandwellenfunktion $|\phi_0\rangle$ mit dem Übergangsdipolmoment μ_{0i} , zwischen dem elektronischen Grundzustand 0 und dem jeweiligen elektronisch angeregten Zustand i .

$$|\Psi_i(t_0)\rangle = \mu_{0i} |\phi_0\rangle \quad (7.30)$$

Das Spektrum erhält man durch Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} S(t) dt. \quad (7.31)$$

Da im Rahmen dieser Arbeit nur die beiden Freiheitsgrade $r \equiv R_{OH}$ und $R \equiv R_{NO}$ explizit in die quantenmechanischen Rechnungen eingehen, wurde der Beitrag der restlichen sieben zur Autokorrelationsfunktion und damit zum Spektrum phänomenologisch behandelt. Dabei macht man zwei Annahmen:

- Es gibt weder eine Kopplung zwischen den beiden explizit behandelten Freiheitsgraden und den restlichen sieben noch zwischen den phänomenologisch betrachteten untereinander.
- Die 7 ungekoppelten Freiheitsgrade lassen sich durch harmonische Oszillatoren beschreiben.

Unter diesen Voraussetzungen und aufgrund der Tatsache, daß die Propagationsdauer zur Berechnung des Spektrums nur 300 fs beträgt und damit unterhalb der Rekurrenzzeit der harmonischen Oszillatoren liegt, beschränkt sich der Beitrag dieser Freiheitsgrade zur Autokorrelationsfunktion auf einen Faktor $e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ für jeden elektronischen Zustand i . Damit ergibt sich für (7.29)

$$S(t) \approx \sum_i \langle \Psi_i(R, r, t_0) | \Psi_i(R, r, t) \rangle \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (7.32)$$

Die τ_i werden hier als empirische Faktoren angesehen und so bestimmt, daß das berechnete Spektrum das experimentelle so gut wie möglich wiedergibt.