

Kapitel 2

Die numerische Behandlung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für chemische Reaktionen

In diesem Abschnitt sollen grundlegende Verfahren zur numerischen Behandlung der Schrödinger-Gleichung besprochen werden. Dazu wird von der Born-Oppenheimer-Näherung, also der Separation von Kern und Elektronenbewegung, ausgegangen, um die Bewegung des Molekülgerüsts zu beschreiben. Die folgende kurze Beschreibung der Born-Oppenheimer-Näherung geschieht hier nur aus Konsistenzgründen und in vollkommener Analogie zur Darstellung von M. Oppel [37].

2.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Alle in dieser Arbeit betrachteten Moleküle werden in Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben, indem man von dem bis auf relativistische und Spin-Effekte exakten

Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{el,nuc} \quad (2.1)$$

ausgeht, der in die Teile

$$\hat{T}_{el} = \sum_{\mu=1}^N \frac{\hat{p}_{\mu}^2}{2m_e}, \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_{nuc} = \sum_{\nu=1}^{N_A} \frac{\hat{P}_{\nu}^2}{2M_{\nu}}, \quad (2.3)$$

\hat{T}_{el} der kinetischen Energie der Elektronen und \hat{T}_{nuc} der kinetischen Energie der Kerne zerfällt, sowie in die Wechselwirkungen

$$\hat{V}_{el} = \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{|\hat{r}_{\mu} - \hat{r}_{\nu}|} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{nuc} = \sum_{\mu < \nu}^{N_A} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\hat{R}_{\mu} - \hat{R}_{\nu}|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{nuc,el} = - \sum_{\mu=1}^{N_A} \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_{\mu}}{|\hat{R}_{\mu} - \hat{R}_{\nu}|} \quad (2.6)$$

\hat{V}_{el} der Elektronen, \hat{V}_{nuc} der Kerne und $\hat{V}_{nuc,el}$ der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen. Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{mol} |\Psi_{mol}\rangle = E_{mol} |\Psi_{mol}\rangle, \quad (2.7)$$

setzt man eine Separation der schnellen Elektronenbewegung von der langsamen Kernbewegung an und nähert die exakte Wellenfunktion durch

$$\begin{aligned} |\Psi_{mol}\rangle &= |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})\rangle \\ &\approx |\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}\rangle \\ &\quad \otimes |\Psi_{nuc}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

an. Dabei bezeichnet $|\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}\rangle$ die Wellenfunktion der Elektronen, die nur parametrisch von den Kernkoordinaten \hat{R}_i abhängt und

$|\Psi_{nuc}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})\rangle$ die Kernwellenfunktion. Mit diesem Ansatz zerfällt die exakte Schrödinger-Gleichung in die die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{el,nuc})|\Psi_{el}\rangle = E_{el}|\Psi_{el}\rangle \quad (2.9)$$

und die nukleare Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{nuc}|\Psi_{nuc}\rangle = (\hat{T}_{nuc} + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}))|\Psi_{nuc}\rangle = E_{nuc}|\Psi_{nuc}\rangle, \quad (2.10)$$

in der das Potential \hat{V} durch Lösung der elektronischen Gleichung (2.9) zuzüglich der Kern-Kern-Abstoßung erhalten wird

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) = E_{el} + \sum_{\nu < \mu}^{N_A} \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|}. \quad (2.11)$$

Zur näherungsweisen Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung geht man oft von der Hartree-Fock-Theorie [38] aus, in der die Wellenfunktion der Elektronen als eine einzelne Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen angesetzt wird, und verfeinert die Ergebnisse der Hartree-Fock-Rechnung meist mittels zusätzlicher CI-Verfahren [39] (Configuration Interaction). Eine Übersicht über diese Methoden ist in [40] gegeben. Nach der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung geht man dazu über, die Gleichungen der Kernbewegung zu behandeln.

2.2 Lösung der Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung

Für die Kernbewegung wird nur noch der Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{nuc}(\vec{R}) = \hat{T}_{nuc} + \hat{V}(\vec{R}) \quad (2.12)$$

betrachtet, wobei in praktischen Rechnungen \hat{T}_{nuc} meist nicht mehr den gesamten Operator der kinetischen Energie angibt, sondern nach Abseparation von Translation und Rotation nur noch einen Teil davon, der die Schwingungszustände beschreibt. Für die Modellsysteme dieser Arbeit kann der Operator der kinetischen Energie immer mit höchstens drei Dimensionen dargestellt werden und nimmt in kartesischen

Koordinaten stets die Form

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{m_x \partial x^2} + \frac{\partial^2}{m_y \partial y^2} + \frac{\partial^2}{m_z \partial z^2} \right) \quad (2.13)$$

an. In der weiteren Darstellung wird der Index “*nuc*” ausgelassen, da ab jetzt immer Operatoren für die Kernbewegung betrachtet werden. Um nun zur numerischen Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle = (\hat{T} + \hat{V}(t)) |\Psi(t)\rangle \quad (2.14)$$

zu gelangen, wird zunächst die Berechnung von \hat{H} besprochen, die sich in zwei Teile, die Anwendung des Operators \hat{T} der kinetischen Energie und des Operators \hat{V} der Potentiellen Energie teilt, wobei der Teil der kinetischen Energie (nach Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung) das Hauptproblem darstellt. Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung werden meist Gittermethoden eingesetzt, wie sie von M. Feit et al. [41, 42] vorgeschlagen wurden. Bevor mit der Behandlung des Operators \hat{T} der kinetischen Energie begonnen wird, werden einige Notationen eingeführt.

2.3 Notationen

Die hier eingeführten Notationen sind bereits so ausgelegt, daß sie im folgenden Kapitel für die Parallelisierung der Programme genutzt werden können, sie lehnen sich somit an eine etwas algorithmische Darstellung an. Für die numerische Behandlung der Schrödinger-Gleichung werden die Wellenfunktionen Ψ und die Operatoren \hat{T} und \hat{V} diskretisiert. Die Diskretisierung wird dabei entweder im Ortsraum oder im Impulsraum vorgenommen. Um dies zu unterscheiden, erhalten die diskretisierten Objekte einen rechten unteren Index d bzw. k , der den Darstellungsraum der Diskretisierung angibt. So bezeichnen:

- Ψ_d die im Ortsraum diskretisierte Wellenfunktion Ψ
- Ψ_k die im Impulsraum diskretisierte Wellenfunktion Ψ

- \hat{X}_d einen im Ortsraum diagonalen, diskretisierten Operator \hat{X}
- \hat{X}_k einen im Impulsraum diagonalen, diskretisierten Operator \hat{X}

Durch den dreidimensionalen Hamilton-Operator erhalten sowohl die diskreten Wellenfunktionen Ψ_d und Ψ_k , als auch die diskretisierten Operatoren \hat{X}_d und \hat{X}_k einen ebenfalls dreidimensionalen Indexbereich:

$$\Psi_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix}, \quad \Psi_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix}, \quad \hat{X}_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix}, \quad \hat{X}_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix}. \quad (2.15)$$

Für die Anwendung eines Operators \hat{X} auf eine Wellenfunktion Ψ bezeichnet $(\hat{X}\Psi)_d$ die Diskretisierung der Wellenfunktionen Ψ im Ortsraum nach Anwendung des Operators, und entsprechend bezeichnet $(\hat{X}\Psi)_k$ die Diskretisierung im Impulsraum. Mit dieser Bezeichnung gilt für die Anwendung $\hat{X}\Psi$ eines im Ortsraum diagonalen Operators \hat{X} auf eine Wellenfunktion Ψ

$$(\hat{X}\Psi)_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \hat{X}_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} \cdot \Psi_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix}, \quad (2.16)$$

entsprechendes gilt für die Anwendung eines im Impulsraum diagonalen Operators.

2.4 Berechnung des Operators der kinetischen Energie

Dieser Operator ist bei bekanntem elektronischem Potential \hat{V} derjenige Teil der Schrödinger-Gleichung, dessen numerische Behandlung den größten Aufwand erfordert. Man behilft sich, indem man die Schrödinger-Gleichung nur auf einem

eingeschränkten Bereich M betrachtet,

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t), \quad (x, y, z) \in M, \quad (2.17)$$

wobei M in dieser Arbeit immer als kubischer Bereich M gewählt wird.

$$M = [x_{min}, x_{max}] \times [y_{min}, y_{max}] \times [z_{min}, z_{max}] \subset \mathbb{R}^3 \quad (2.18)$$

Für die Zeitentwicklung eines durch die Wellenfunktion Ψ beschriebenen Systems im Zeitintervall $t \in [0, T]$ muß sicher gestellt sein, daß der Bereich M hinreichend groß gewählt wurde, also Ψ diesen Bereich nie verläßt und somit auf dessen Rand ∂M stets verschwindet

$$\Psi(x, y, z, t) = 0, \quad \forall t \in [0, T], \quad \forall (x, y, z) \in \partial M. \quad (2.19)$$

Für nicht gebundene Probleme wie Streuung, kann dies numerisch notfalls durch Verwendung eines imaginären Potentials erzwungen werden [43].

Das numerische Hauptproblem der Anwendung des Operators \hat{T} der kinetischen Energie auf eine Wellenfunktion besteht in der Berechnung der Differentialoperatoren $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ und $\frac{\partial}{\partial z}$. Da diese in Fourierbasis diagonal sind, wird Ψ dargestellt als

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{q,r,s \in \mathbb{Z}} a_{q,r,s} \cdot \exp(i(q \cdot \Delta k_x x)) \exp(i(r \cdot \Delta k_y y)) \exp(i(s \cdot \Delta k_z z)), \quad (2.20)$$

mit

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{x_{max} - x_{min}}, \quad \Delta k_y = \frac{2\pi}{y_{max} - y_{min}}, \quad \Delta k_z = \frac{2\pi}{z_{max} - z_{min}}. \quad (2.21)$$

Aus quantenmechanischer Sicht entsprechen die Funktionen

$$\exp(i(q \cdot \Delta k_x x)), \quad \exp(i(r \cdot \Delta k_y y)) \quad \text{und} \quad \exp(i(s \cdot \Delta k_z z)) \quad (2.22)$$

gerade den Eigenfunktionen der Impulsoperatoren

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{und} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.23)$$

zu den (durch die Einschränkung des Bereichs) diskreten Impuls-Eigenwerten $q \cdot \hbar \Delta k_x$, $r \cdot \hbar \Delta k_y$ und $s \cdot \hbar \Delta k_z$. An dieser Stelle ist für die Numerik noch nicht

viel gewonnen, da Gleichung (2.20) eine unendliche Summe darstellt. Diese unendliche Summe läßt sich jedoch auf eine endliche reduzieren, da die Energie eines Systems immer endlich ist und daher auch die Beträge der auftretenden Impulse nach oben beschränkt sind. Daher kann mit geeigneten Werten für N_x, N_y und N_z Gleichung (2.20) auf

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{\substack{-N_x/2 < q \leq N_x/2 \\ -N_y/2 < r \leq N_y/2 \\ -N_z/2 < s \leq N_z/2}} a_{q,r,s} \cdot \exp(i(q \cdot \Delta k_x x + r \cdot \Delta k_y y + s \cdot \Delta k_z z)), \quad (2.24)$$

reduziert werden. Aus Gründen, die in der Berechnung der Fourier-Transformation mit Hilfe des Fast-Fourier-Transform (FFT)-Algorithmus liegen, wird Gleichung (2.24) umgeordnet, so daß die Summe über die Indizes von 0 bis $N - 1$ läuft, wobei zuerst die positiven Impulswerte in aufsteigender Folge auftreten und anschließend, wiederum in aufsteigender Reihenfolge, die negativen. Formal wird dies durch eine Indextransformation $\sigma : [0, N - 1] \rightarrow [-N/2 + 1, N/2]$ bewerkstelligt, mit

$$\sigma(k) = \begin{cases} k, & \text{falls } k \leq N/2 \\ k - N, & \text{falls } k > N/2 \end{cases}, \quad (2.25)$$

sowie deren Rücktransformierten $\sigma^{-1} : [-N/2 + 1, N/2] \rightarrow [0, N - 1]$

$$\sigma^{-1}(k) = \begin{cases} k, & \text{falls } k \geq 0 \\ k + N, & \text{falls } k < 0 \end{cases}. \quad (2.26)$$

Mit Hilfe der Indextransformation geht Gleichung (2.24) über in

$$\Psi(\vec{R}) = \sum_{\substack{0 < j \leq N_x \\ 0 \leq k < N_y \\ 0 \leq l < N_z}} b_{j,k,l} \cdot \exp(i(\sigma(j)\Delta k_x x + \sigma(k)\Delta k_y y + \sigma(l)\Delta k_z z)) \quad (2.27)$$

und

$$b_{j,k,l}(t) = a_{\sigma(j),\sigma(k),\sigma(l)}. \quad (2.28)$$

Über die Identifikation der Wellenfunktion Ψ mit den Werten $b_{j,k,l}$ erhält man die

im Impulsraum diskretisierte Wellenfunktion Ψ_k

$$\Psi_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \frac{b_{j,k,l}}{\sum |b_{j,k,l}|^2} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} 0 \leq j < N_x \\ 0 \leq k < N_y \\ 0 \leq l < N_z \end{array} \quad (2.29)$$

wobei Ψ_k so normiert wurde, daß

$$\Psi_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} \cdot \Psi_k^* \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

der Wahrscheinlichkeitsdichte des diskreten Impulses $\vec{k} = (\sigma(j) \cdot \hbar \Delta k_x, \sigma(k) \cdot \hbar \Delta k_y, \sigma(l) \cdot \hbar \Delta k_z)$ entspricht. In dieser Repräsentation der Wellenfunktion lassen sich die diskretisierten Operatoren $\frac{\partial}{\partial x}^k, \frac{\partial}{\partial y}^k, \frac{\partial}{\partial z}^k$ der partiellen Ableitungen $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ durch direkten Vergleich mit Gleichung (2.27) darstellen als

$$\frac{\partial}{\partial x}^k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = i \cdot \sigma(j) \Delta k_x, \quad \frac{\partial}{\partial y}^k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = i \cdot \sigma(k) \Delta k_y, \quad \frac{\partial}{\partial z}^k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = i \cdot \sigma(l) \Delta k_z, \quad (2.31)$$

wobei deren Anwendung auf die Wellenfunktion durch punktweise Multiplikation geschieht:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right)_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \Psi_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial x}^k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

Es bleibt somit lediglich das Problem, die Wellenfunktion in die Darstellung von Gleichung (2.20) bzw. (2.29) zu überführen. Glücklicherweise gilt für eine äqui-

distante Diskretisierung der Ortsraum-Wellenfunktion

$$\Psi_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \Psi(x_j, y_k, z_l) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} 0 \leq j \leq N_x \\ 0 \leq k \leq N_y \\ 0 \leq l \leq N_z \end{array} \quad (2.33)$$

auf dem Bereich M an $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ Stellen

$$x_j = x_{min} + j \cdot (x_{max} - x_{min}) / (N_x - 1), \quad 0 \leq j < N_x \quad (2.34)$$

$$y_k = y_{min} + k \cdot (y_{max} - y_{min}) / (N_y - 1), \quad 0 \leq k < N_y \quad (2.35)$$

$$z_l = z_{min} + l \cdot (z_{max} - z_{min}) / (N_z - 1), \quad 0 \leq l < N_z, \quad (2.36)$$

wobei N_x, N_y, N_z jeweils Zweierpotenzen sind, die Isomorphie zu der diskreten Wellenfunktion im Impulsraum (mit genau den in Gleichungen (2.24) und (2.27) angegebenen Inizierungen) via einer Cooley-Tukey FFT [44]:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N_x \cdot N_y \cdot N_z}} \cdot FFT \cdot \Psi_d. \quad (2.37)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Notation FFT und FFT^{-1} , die sich lediglich an die algorithmische Konvention anlehnt, nicht vollkommen korrekt ist, denn es gilt

$$FFT \cdot FFT^{-1} = N_x \cdot N_y \cdot N_z \cdot \mathbf{1}, \quad (2.38)$$

also

$$FFT \cdot FFT^{-1} \neq \mathbf{1}. \quad (2.39)$$

Mit Hilfe dieser Isomorphie (2.37) und den diskretisierten Operatoren (2.31) lassen sich die Ableitungen einer Wellenfunktion, wie im folgenden exemplarisch für $\partial/\partial x$ dargestellt, durch

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right)_d = \frac{1}{N_x \cdot N_y \cdot N_z} \cdot \left(FFT^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \cdot FFT \right) \cdot \Psi_d \quad (2.40)$$

beschreiben. Nachdem diese Vorarbeiten nun beendet sind, kann die Wirkung des Operators \hat{T} der kinetischen Energie aus Gleichung (2.13) auf eine diskretisierte Wellenfunktion bestimmt werden. Der diskretisierte Operator \hat{T} erlangt durch einfaches

Einsetzen der diskretisierten Operatoren (2.31) in Gleichung (2.13) die Gestalt

$$T_k \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \frac{(\sigma(j)\Delta k_x)^2}{2m_x} + \frac{(\sigma(k)\Delta k_y)^2}{2m_y} + \frac{(\sigma(l)\Delta k_z)^2}{2m_z} \quad (2.41)$$

und seine Anwendung auf eine diskrete Wellenfunktion geschieht durch

$$(T\Psi)_d = \frac{1}{N_x \cdot N_y \cdot N_z} (FFT^{-1} \cdot T_k \cdot FFT) \cdot \Psi_d \quad (2.42)$$

Damit ist die Berechnung des Operators der kinetischen Energie abgeschlossen, und es folgt die Betrachtung des Operators der Potentiellen Energie.

2.5 Der diskrete Operator der potentiellen Energie

Für die Berechnung der Wirkung des Operators der potentiellen Energie wird das Potential $V(x, y, z)$ analog den Gleichungen (2.34) bis (2.36) durch

$$V_d \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = V(x_j, y_k, z_l) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} 0 \leq j \leq N_x \\ 0 \leq k \leq N_y \\ 0 \leq l \leq N_z \end{array} \quad (2.43)$$

diskretisiert. Die Wirkung des Operators V der potentiellen Energie wird wiederum durch die punktweise Multiplikation $V_d\Psi_d$ des diskreten Potentials V_d mit der diskreten Wellenfunktion Ψ_d berechnet.

2.6 Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Für die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H(t) \Psi(t) \quad (2.44)$$

wird zunächst der Fall eines konservativen, also zeitunabhängigen Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.45)$$

betrachtet. Für diesen ist die Zeitentwicklung gegeben durch den Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \quad (2.46)$$

Zur numerischen Propagation eines Wellenpakets unter einem Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, t_0)$ wurde eine Vielzahl von Verfahren [45, 46, 47, 48] entwickelt, von denen hier eines vorgestellt wird, das die Exponentialfunktion (2.46) des Hamilton-Operators ungeachtet der Nicht-Kommutativität $[T, V] \neq 0$ der Operatoren \hat{T} der kinetischen Energie und \hat{V} der potentiellen Energie aufteilt in ein Produkt

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t} = e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{T} + \hat{V}) \Delta t} \approx e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{T} \Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t}, \quad (2.47)$$

wobei der durch diese Zerlegung auftretende Fehler durch $O(\Delta t^2)$ abgeschätzt werden kann. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß sich für die geschicktere Zerlegung [49, 50, 51]

$$e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{T} + \hat{V}) \Delta t} = e^{-\frac{i}{2\hbar} \hat{T} \Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t} \cdot e^{-\frac{i}{2\hbar} \hat{T} \Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (2.48)$$

der auftretende Fehler auf $O(\Delta t^3)$ reduziert. Die Technik, den Zeitentwicklungsoperator in zwei Zeitentwicklungsoperatoren aufzuspalten, einen der kinetischen und einen der potentiellen Energie, wird als *Split – Operator* Technik (SPO) bezeichnet. Mit Hilfe der Notation für diskretisierte Operatoren werden entsprechend dem einfacheren Fall aus Gleichung (2.47) (die Übertragung auf den Fall von Gleichung (2.48)

ist trivial) zu einem festen Δt zwei auf den diskreten Wellenfunktionen Ψ_d und Ψ_k operierende Zeitentwicklungsoperatoren U_d^{pot} und U_k^{kin} definiert, mit

$$U_d^{pot} \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} V(x_j, y_k, z_l) \Delta t\right) \quad (2.49)$$

$$U_k^{kin} \begin{bmatrix} j \\ k \\ l \end{bmatrix} = \frac{\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \Delta t [(\sigma(j) \Delta k_x)^2 + (\sigma(k) \Delta k_y)^2 + (\sigma(l) \Delta k_z)^2]\right)}{N_x \cdot N_y \cdot N_z}, \quad (2.50)$$

wobei der Normierungsfaktor bezüglich der FFT in den Operator U_k^{kin} hineingezogen wurde. Somit läßt sich die Propagation einer Wellenfunktion über den Zeitraum Δt darstellen als:

$$\Psi_d(t + \Delta t) = (U(\Delta t) \Psi(t))_d = (FFT^{-1} \cdot U_k^{kin} \cdot FFT \cdot U_d^{pot}) \Psi_d(t) \quad (2.51)$$

Die numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung geschieht dann durch wiederholte Anwendung der Operation aus Gleichung (2.51). Für explizit zeitabhängige Phänomene, wie bei der Kopplung eines Moleküls an ein elektromagnetisches Feld, erhält man zeitlich veränderliche Potentiale $V(t)$. Zur Lösung der daraus resultierenden Schrödinger-Gleichung verfährt man im wesentlichen wie in Gleichung (2.51), mit dem Unterschied, daß auch der Zeitentwicklungsoperator U_d^{pot} zeitabhängig wird, $U_d^{pot} = U_d^{pot}(t)$, und somit in jedem Zeitschritt neu bestimmt werden muß. Zusätzlich muß darauf geachtet werden, daß $V(t)$, und somit auch $H(t)$ innerhalb eines Zeitschritts als konstant angesehen werden können, d.h. der Zeitschritt Δt muß hinreichend klein gewählt werden.

Der rechenzeitintensivste Teil der Propagation von Wellenfunktionen besteht in der Transformation vom Orts- in den Impulsraum und zurück mit Hilfe der FFT . Für große Systeme, speziell dann, wenn mehrere Potentialflächen involviert sind, kann der Rechenaufwand leicht in den Bereich mehrere Wochen gelangen, besonders für die Berechnung von Pump-Probe-Spektren, zu deren Berechnung jeder Punkt

eine neue Propagation der Wellenpakete verlangt, wie es beispielsweise zur Bestimmung des Pump-Probe-Spektrums des Na_3 [52] der Fall war, wozu auf einem Gitter der Größe $64 \times 64 \times 32$ und drei gekoppelten Potentialflächen propagiert wurde. Es ist somit nicht nur wünschenswert, sondern für viele Probleme fast unerlässlich, den Rechenzeitbedarf zu reduzieren. Speziell die Möglichkeit der parallelen Berechnung mehrdimensionaler Fourier-Transformationen unter gleichzeitiger Beteiligung mehrerer Prozessoren bietet hier ein enormes Potential zur Einsparung von Rechenzeit. Die Vorgehensweise zur Parallelisierung von Programmen, speziell der Algorithmus für eine dreidimensionale FFT und die darauf aufbauende Implementierung des SPO, wird Thema des nächsten Kapitels sein.

