

# Kapitel 2

## Das quantendynamische Problem

### 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Ein atomares Vielteilchensystem bestehend aus  $N$  Kernen und  $n$  Elektronen wird nichtrelativistisch durch den allgemeinen HAMILTON-Operator

$$\hat{H} = \hat{T}_K(\hat{\mathbf{P}}) + \hat{V}_{KK}(\hat{\mathbf{R}}) + \hat{T}_e(\hat{\mathbf{p}}) + \hat{V}_{ee}(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{V}_{Ke}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) \quad (2.1)$$

beschrieben. Hierbei sind die kanonisch konjugierten Orts- und Impulsoperatoren für die Kerne durch  $\hat{\mathbf{R}} \equiv \{\hat{\mathbf{R}}_1, \dots, \hat{\mathbf{R}}_N\}$  und  $\hat{\mathbf{P}} \equiv \{\hat{\mathbf{P}}_1, \dots, \hat{\mathbf{P}}_N\}$ , für die Elektronen durch  $\hat{\mathbf{r}} \equiv \{\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_n\}$  und  $\hat{\mathbf{p}} \equiv \{\hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_n\}$  gegeben. Dieser HAMILTON-Operator besteht aus den beitragenden Operatoren der kinetischen Energie und der COULOMB-Wechselwirkung der Kerne

$$\hat{T}_K + \hat{V}_{KK} = \sum_I^N \frac{\hat{\mathbf{P}}_I^2}{2M_I} + \sum_{I>J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{R}}_J|} \quad (2.2)$$

mit der Masse  $M_I$  und der Ladung  $Z_I$  des  $I$ -ten Kernes, der kinetischen Energie und der COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen

$$\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} = \sum_i^n \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad (2.3)$$

und der COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Kernen und den Elektronen

$$\hat{V}_{Ke} = \sum_i^n \sum_I^N \frac{-Z_I}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_I|}. \quad (2.4)$$

Für den zeitunabhängigen HAMILTON-Operator (2.1) resultieren aus der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}\phi(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = E\phi(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) \quad (2.5)$$

die Energie  $E$  und die stationäre Wellenfunktion  $\phi(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ , die das atomare Vielteilchensystem bestimmen. Aufgrund des sehr kleinen Verhältnisses  $1/\mathcal{M} \approx 10^{-4} \dots 10^{-5}$  der Masse eines Elektrons zu einer charakteristischen Kernmasse  $\mathcal{M}$  bewegen sich die Elektronen viel schneller als die Kerne und können sich somit fast instantan der Kernbewegung anpassen. Daher ist die Bewegung der Kerne nahezu entkoppelt von der Elektronenbewegung.

Die Konsequenz dieser Überlegung ist die BORN-OPPENHEIMER-Näherung mit dem Produktansatz

$$\phi(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = \chi(\hat{\mathbf{R}})\varphi(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

aus stationären Wellenfunktionen  $\chi(\hat{\mathbf{R}})$  und  $\varphi(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{R})$  für die Kerne bzw. die Elektronen [31]. Die elektronische Wellenfunktion  $\varphi(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{R})$  für eine festgehaltene Konfiguration der Kerne  $\mathbf{R}$  geht als Eigenzustand aus der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}_e\varphi(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\varphi(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

mit dem elektronischen HAMILTON-Operator  $\hat{H}_e = \hat{T}_e(\hat{\mathbf{p}}) + \hat{V}_{ee}(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{V}_{Ke}(\hat{\mathbf{r}}; \mathbf{R})$  hervor. Diese elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung ist nur durch eine parametrische Abhängigkeit von der Kernkonfiguration  $\mathbf{R}$  gekennzeichnet. Durch die Bestimmung der elektronischen Energie  $E_e(\mathbf{R})$  für viele verschiedene Kernkonfigurationen ergibt sich unter Einbeziehung der COULOMB-Wechselwirkung der Kerne eine Potentialfläche

$$V_K(\mathbf{R}) = V_{KK}(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

des betrachteten elektronischen Eigenzustands.

Wird die Anwendung des Operators der kinetischen Energie der Kerne auf die parametrisch abhängige, elektronische Wellenfunktion vernachlässigt, folgt die Bewegung der Kerne auf der elektronischen Potentialfläche aus der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}_K\chi(\hat{\mathbf{R}}) = E\chi(\hat{\mathbf{R}}) \quad (2.9)$$

mit dem HAMILTON-Operator  $\hat{H}_K = \hat{T}_K(\hat{\mathbf{P}}) + \hat{V}_K(\hat{\mathbf{R}})$ . Die Lösungen für die Wellenfunktion  $\chi(\hat{\mathbf{R}})$  der Kerne sind Eigenzustände entsprechender Energie, die sowohl gebundene Zustände als auch Kontinuumszustände umfassen.

Der zentrale Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die akkurate Beschreibung der Bewegung der Kerne basierend auf dem vorgestellten Konzept der elektronischen Potentialflächen. Die elektronischen Strukturrechnungen, aus denen die Potentialflächen resultieren, werden daher im folgenden nicht näher erläutert, sondern nur für die konkrete Anwendung in Kapitel 4 angegeben. Desweiteren wird die Indizierung aller Größen bezüglich der Kerne mit „K“ nicht mehr beibehalten ( $\hat{H}_K \equiv \hat{H}$ ,  $\hat{V}_K \equiv \hat{V}$ , ...); diese Notation ersetzt die bisherigen Bezeichnungen bezüglich des gesamten atomaren Vielteilchensystems. Im nächsten Abschnitt werden Methoden für die Behandlung der Kerndynamik diskutiert und verglichen.

## 2.2 Dynamik der Kerne auf Potentialflächen

Als Ergebnis der Entwicklungen in den letzten Dekaden haben sich zwei komplementäre Ansätze zur Beschreibung der Dynamik der Kerne auf Potentialflächen etabliert: In dem Modell der *Molekulardynamik (MD)* werden die Kerne als klassische Massenpunkte betrachtet, während im Zugang der *Quantendynamik (QD)* die Kerne als quantenmechanische Objekte behandelt werden.

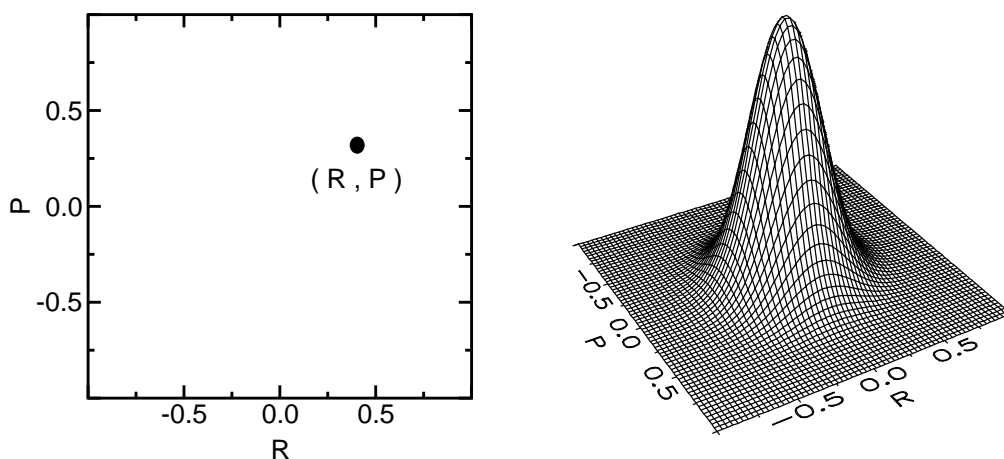


Abbildung 2.1: Illustration des zweidimensionalen Phasenraums ( $R, P$ ): Massenpunkt einer molekulardynamischen Simulation (links). Wellenpaket einer quantendynamischen Simulation (rechts).

Die typischen Phasenraumobjekte beider Ansätze sind in Abb. 2.1 für einen eindimensional beweglichen Kern mit dem Ort  $R$  und dem Impuls  $P$  gezeigt. In einer molekulardynamischen Simulation wird der Massenpunkt des

Kerns durch einen Punkt im Phasenraum repräsentiert (Abb. 2.1, links). Der Zeitverlauf der Position dieses Punktes, die Trajektorie, ergibt sich aus der Lösung der klassischen NEWTONschen Bewegungsgleichung für das betrachtete elektronische Potential. An diesem Bild läßt sich die Größenskalierung einer molekulardynamischen Simulation ableiten: Wird ein zweiter Kern hinzugefügt, ist die Bewegung zweier Punkte im Phasenraum zu verfolgen, was einer Verdopplung der Systemgröße entspricht. Aufgrund der punktförmigen Phasenraumobjekte ist die Verknüpfung zweier Objekte additiv und die Systemgröße skaliert nur linear mit der Dimension. Diese schwache Skalierung ermöglicht molekulardynamische Simulationen von Vielteilchensystemen mit einer großen Anzahl von Atomen ( $N \propto 10^1 \dots 10^6$ ) [32]. Darüber hinaus ist eine vollständige Bestimmung der elektronischen Potentialfläche nicht notwendig, da die Trajektorien von Massenpunkten einen lokalen Charakter haben. Das elektronische Potential kann somit „on the fly“ während der Simulation in der Umgebung der Trajektorien berechnet werden [33].

Viele Eigenschaften atomarer Vielteilchensysteme werden durch eine klassische Behandlung der Kernbewegung im Rahmen der Molekulardynamik hinreichend genau wiedergegeben. Ist die Dynamik jedoch entscheidend durch Quanteneffekte (Interferenz, Tunneln, ...) bestimmt, müssen die Kerne in einer quantendynamischen Simulation durch eine Wellenfunktion beschrieben werden, die als Lösung der quantenmechanischen SCHRÖDINGER-Gleichung (2.9) resultiert. In der Abb. 2.1 wird die Wellenfunktion eines eindimensional beweglichen Kerns durch ein Wellenpaket repräsentiert, das den ganzen Phasenraum erfüllt (Abb. 2.1, rechts). Die Größenskalierung einer quantendynamischen Simulation folgt analog: Das Hinzufügen eines zweiten Kerns führt auf ein vierdimensionales Wellenpaket im Phasenraum und somit zu einer Quadrierung der Systemgröße. Da die Phasenraumobjekte eine ausgedehnte Struktur haben, ist die Verknüpfung zweier Objekte multiplikativ und die Systemgröße skaliert exponentiell mit der Dimension! Durch diese starke Skalierung sind quantendynamische Simulationen auf Vielteilchensysteme mit wenigen Atomen beschränkt ( $N \propto 10^0$ ). Die größten quantendynamischen Simulationen auf heutigen Supercomputern können nur sechsdimensionale Systeme exakt behandeln. Beispiele hierfür sind die Dynamik eines tetratomaren Moleküls in der Gasphase und eines diatomaren Moleküls auf einer Oberfläche [34–37]. Diese Studien sind zudem noch auf die Betrachtung von Wasserstoff beschränkt, da die Bewegung der leichten Protonen mit sehr kleinen Basisentwicklungen in den einzelnen Dimensionen korrekt beschrieben werden kann. Im Rahmen von approximativen, quantendynamischen Methoden wie zum Beispiel dem *Multi Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH)*-Ansatz können Systeme höherer Dimension in einem begrenzten Konfigurationsraum beschrieben werden ( $N \propto 10^0 \dots 10^1$ ) [22, 23].

Für Systeme mit komplexer Dynamik auf großen Zeitskalen hingegen ist im Rahmen von MCTDH eine anschaulich nachvollziehbare Beschränkung des Konfigurationsraumes nicht mehr möglich. Solche dynamischen Phänomene können nur durch eine exakte quantendynamische Beschreibung verstanden werden, die ein strenges Konvergenzverhalten bezüglich der verwendeten Basis aufweist.

Eine numerische Lösung der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung (2.9) der Kerne ist jedoch keine adäquate Methode, die zeitliche Evolution eines Systems zu beschreiben, da die Observablen entlang eines Reaktionspfades bestimmt werden [38, 39]. Außerdem weist dieser zeitunabhängige Zugang eine starke Skalierung mit der Systemgröße auf und ist daher für hochdimensionale Systeme mit komplexer Dynamik ungeeignet [4]. Solche aufwendigen, quantendynamischen Probleme werden daher favorisiert zeitabhängig beschreiben [40, 41]. Die numerische Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung der Kerne

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\hat{\mathbf{R}}, t) = \hat{H} \psi(\hat{\mathbf{R}}, t) \quad (2.10)$$

erfordert die Propagation einer zeitabhängigen Wellenfunktion  $\psi(\hat{\mathbf{R}}, t)$  der Kerne. Darüber hinaus eröffnet das zeitabhängige Bild die Möglichkeit, das atomare Vielteilchensystem einem zeitabhängigen äußeren Feld auszusetzen. Im Fall des zeitunabhängigen HAMILTON-Operators  $\hat{H}$  ist die zeitabhängige Wellenfunktion  $\psi(\hat{\mathbf{R}}, t)$  eine Superposition der Eigenzustände der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung (2.9) mit trivialen zeitabhängigen Phasen der zugehörigen Energien.

Die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung der Kerne (2.10) kann formal durch die Anwendung des Zeitentwicklungsoperators

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \quad (2.11)$$

auf die zeitabhängige Wellenfunktion

$$\psi(\hat{\mathbf{R}}, t_0 + dt) = \hat{U}(dt) \psi(\hat{\mathbf{R}}, t_0) \quad (2.12)$$

gelöst werden. Für den zeitunabhängigen HAMILTON-Operator  $\hat{H}$  ist die Größe des Zeitschritts beliebig wählbar; im optionalen Falle eines äußeren, zeitabhängigen Feldes ist der Zeitschritt auf eine hinreichend kleine Größe beschränkt, um die Zeitabhängigkeit des HAMILTON-Operators abzubilden.

Der nächste Abschnitt stellt den konkreten HAMILTON-Operator für diatomare Moleküle auf Oberflächen vor. Basisdarstellungen der Wellenfunktion und des HAMILTON-Operators sowie verschiedene Darstellungen des Zeitentwicklungsoperators werden in den Abschnitten 2.4 und 2.5 beschrieben.

## 2.3 Hamilton-Operator diatomarer Moleküle auf Oberflächen

Zur konkreten Beschreibung der sechsdimensionalen (6D) Dynamik diatomarer Moleküle auf Oberflächen müssen geeignete Koordinaten festgelegt werden, um eine möglichst effiziente numerische Umsetzung dieses hochdimensionalen Systems zu realisieren. Wird dabei die Charakteristik des betrachteten Systems und der interessierenden dynamischen Phänomene berücksichtigt, kann die Größe der nachfolgend benötigten Basisentwicklungen in den einzelnen Koordinaten und damit die Systemgröße minimiert werden.

Abb. 2.2 illustriert eine solche problemadaptierte Koordinatenwahl: Die Dynamik des diatomaren Moleküls mit den Atomen der Massen  $M_A$  bzw.  $M_B$  wird in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten beschrieben. Folglich werden im weiteren das Teilchen der Schwerpunktsbewegung mit der Gesamtmasse  $M = M_A + M_B$  und das Teilchen der Relativbewegung mit der reduzierten Masse  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$  betrachtet. Den äußeren Freiheitsgraden des Schwerpunktes werden die kartesischen Koordinaten  $\mathbf{R} \equiv \{X, Y, Z\}$  zugeordnet. Die inneren Freiheitsgrade der reduzierten Masse werden durch die Kugelkoordinaten  $\{r, \vartheta, \varphi\}$  bestimmt.

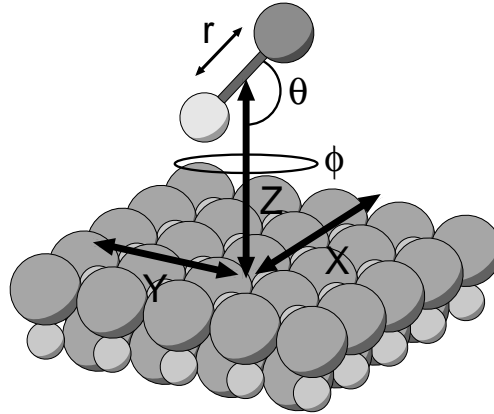


Abbildung 2.2: Koordinaten eines diatomaren Moleküls auf einer Oberfläche: Äußere Freiheitsgrade des Schwerpunktes  $\{X, Y, Z\}$  und innere Freiheitsgrade der reduzierten Masse  $\{r, \vartheta, \varphi\}$ .

In diesen Koordinaten ist der 6D HAMILTON-Operator des Moleküls auf der Oberfläche durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{j}}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\mathbf{R}, r, \vartheta, \varphi) \quad (2.13)$$

gegeben.<sup>1</sup> Der Operator  $\hat{T}$  der gesamten kinetischen Energie besteht aus der kinetischen Energie des Schwerpunktes

$$\hat{T}_{\text{trans}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} = -\frac{\nabla_{\mathbf{R}}^2}{2M} \quad (2.14)$$

mit dem Impulsoperator  $\hat{\mathbf{P}} \equiv \{\hat{P}_X, \hat{P}_Y, \hat{P}_Z\}$ , der radialen kinetischen Energie

$$\hat{T}_{\text{rad}} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 \quad (2.15)$$

mit dem Impulsoperator  $\hat{p}$  und der kinetischen Energie der Rotation

$$\hat{T}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathbf{j}}^2}{2\mu r^2} = -\frac{1}{2\mu r^2} \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (2.16)$$

mit dem Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{j}}$ . Der Operator  $\hat{V}$  der potentiellen Energie, die elektronische Potentialfläche, hängt von den Ortsoperatoren aller Freiheitsgrade ab.

Nach der Bestimmung eines angepaßten Koordinatensystems wird eine Diskretisierung der Koordinatenbeschreibung durch eine Basisentwicklung vorgenommen. Im nächsten Abschnitt wird die Darstellung der Wellenfunktion und des vorgestellten HAMILTON-Operators in einer Basis diskutiert, wobei die Minimierung der Systemgröße und die numerische Effizienz der Propagation der Wellenfunktion im Vordergrund stehen.

## 2.4 Pseudospektrale Algorithmen

Unabhängig von der Darstellung des Zeitentwicklungsoperators (2.11) ist die grundlegende, den Rechenaufwand bestimmende Operation jedes Propagationsschemas die Anwendung des HAMILTON-Operators auf die Wellenfunktion [7]. In einer allgemeinen Basisdarstellung nehmen der HAMILTON-Operator die Gestalt einer Matrix und die Wellenfunktion die Form eines Vektors an. Folglich stellt die HAMILTON-Operation in der Basisentwicklung eine Matrix-Vektor-Multiplikation dar, die quadratisch mit der Basisgröße skaliert.

Mit pseudospektralen Algorithmen wird diese nachteilige, starke Skalierung verbessert [29]. In diesen Algorithmen werden korrespondierende Basisdarstellungen benutzt, in denen die Matrizen der einzelnen Beiträge des

---

<sup>1</sup>Im folgenden werden die Ortsoperatoren in der Ortsdarstellung nicht mehr durch den Symbolzusatz  $[\hat{\quad}]$  gekennzeichnet.

HAMILTON-Operators diagonal sind. Die sukzessive Anwendung der verschiedenen Teile des HAMILTON-Operators auf die Wellenfunktion in den jeweiligen diagonalen Basisentwicklungen wird auf eine einfache Vektor-Vektor-Multiplikation reduziert, die linear mit der Basisgröße skaliert und daher nur in geringem Maße zum Rechenaufwand beiträgt. Der Wechsel zwischen den verschiedenen Basisdarstellungen, der dynamische Kopplungen des HAMILTON-Operators vermittelt, wird durch schnelle Transformationen realisiert. Diese Transformationen skalieren prinzipiell stärker als linear und maximal quadratisch mit der Basisgröße und stellen somit den signifikanten Beitrag zum Rechenaufwand dar. Die Entwicklung pseudospektraler Algorithmen hat zum Ziel, Darstellungen und zugehörige Transformationen zu finden, die eine nahezu linear skalierende HAMILTON-Operation in einer optimal kleinen Basisentwicklung ermöglichen.

### 2.4.1 Kartesische Koordinaten des Schwerpunktes

Die Einführung pseudospektraler Algorithmen in quantendynamische Beschreibungen wurde durch die FOURIER-Methode begründet [42]. Ausgehend von einem kartesischen Koordinatensystem wird durch die Verwendung von zwei korrespondierenden Basisdarstellungen eine numerisch effiziente Anwendung des HAMILTON-Operators auf die Wellenfunktion entwickelt. Als Beispiel für diese Methode soll hier die entkoppelte Schwerpunktsbewegung eines diatomaren Moleküls auf einer Oberfläche dienen.

Der HAMILTON-Operator der Bewegung des Schwerpunktes in kartesischen Koordinaten geht aus dem allgemeinen HAMILTON-Operator (2.13) hervor

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{trans}} + \hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \hat{V}(\mathbf{R}, r_0, \vartheta_0, \varphi_0) = -\frac{\nabla_{\mathbf{R}}^2}{2M} + \hat{V}(\mathbf{R}), \quad (2.17)$$

indem die inneren Koordinaten  $\{r_0, \vartheta_0, \varphi_0\}$  in der potentiellen Energie fixiert werden, und somit die freie Relativbewegung separiert. Um eine diskrete Darstellung des HAMILTON-Operators zu erhalten, wird die zeitabhängige Wellenfunktion

$$\psi(\mathbf{R}, t) = \sum_i \psi_i^{\text{FBR}}(t) \Phi_i(\mathbf{R}) \quad (2.18)$$

in einer Basis  $\{\Phi_i(\mathbf{R})\}$  aus  $N_{\text{cart}} = N_X N_Y N_Z$  Eigenfunktionen des Operators der kinetischen Energie (2.14) mit den Entwicklungskoeffizienten  $\psi_i^{\text{FBR}}(t)$  entwickelt. Für die kartesischen Schwerpunktskoordinaten ist diese *Finite Basis Representation (FBR)* eine direkte Produktbasis aus ebenen Wellen in



den einzelnen Koordinaten

$$\Phi_i(\mathbf{R}) = \frac{\exp(i\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{R})}{(2\pi)^{3/2}} = \frac{\exp\left(iP_X^{i_x}X + iP_Y^{i_y}Y + iP_Z^{i_z}Z\right)}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (2.19)$$

die ein äquidistantes Gitter  $\{\mathbf{P}_i\}$  im Impulsraum festlegt. Das diskrete Skalarprodukt der Basisfunktionen wird über eine Quadratur nach der Trapezregel auf einem äquidistanten Gitter  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$  mit  $N_{\text{cart}}$  Punkten und der konstanten Wichtungsfunktion  $w^{\mathbf{R}} = (2\pi)^3/N_{\text{cart}}$  definiert. Dabei bleibt die Orthonormalität der endlichen FOURIER-Basis entsprechend den Eigenschaften der diskreten FOURIER-Transformation erhalten, und die Überlappmatrix der FBR

$$S_{ii'}^{\text{FBR}} = w^{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \Phi_i^*(\mathbf{R}_\alpha) \Phi_{i'}(\mathbf{R}_\alpha) = \delta_{ii'} \quad (2.20)$$

folgt trivial. Wird die Basisentwicklung (2.18) von links mit  $\Phi_{i'}^*(\mathbf{R})$  multipliziert mit nachfolgender Integration, so ergeben sich durch die Orthonormalität der FBR die Entwicklungskoeffizienten der Basisentwicklung zu

$$\psi_{i'}^{\text{FBR}}(t) = w^{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \Phi_{i'}^*(\mathbf{R}_\alpha) \psi(\mathbf{R}_\alpha, t). \quad (2.21)$$

Durch das Einsetzen dieser Entwicklungskoeffizienten in die Basisentwicklung der FBR (2.18) folgt eine ganz analoge Darstellung im Ortsraum

$$\psi(\mathbf{R}, t) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^{\text{DVR}}(t) \delta_{\alpha}(\mathbf{R}) \quad (2.22)$$

in  $N_{\text{cart}}$  Basisfunktionen  $\delta_{\alpha}(\mathbf{R})$  mit den Entwicklungskoeffizienten  $\psi_{\alpha}^{\text{DVR}}(t)$ . Die Basisfunktionen dieser *Discrete Variable Representation (DVR)*

$$\delta_{\alpha}(\mathbf{R}) = \sqrt{w^{\mathbf{R}}} \sum_i \Phi_i^*(\mathbf{R}_\alpha) \Phi_i(\mathbf{R}) \quad (2.23)$$

sind diskrete DIRACsche  $\delta$ -Funktionen  $\delta_{\alpha}(\mathbf{R}_{\alpha'}) = \delta_{\alpha\alpha'}/\sqrt{w^{\mathbf{R}}}$ , da die endliche FOURIER-Basis auf dem Gitter der Quadratur vollständig ist. Auch die Orthonormalität der Basisfunktionen und damit die triviale Überlappmatrix der DVR

$$S_{\alpha\alpha'}^{\text{DVR}} = w^{\mathbf{R}} \sum_{\beta} \delta_{\alpha}^*(\mathbf{R}_{\beta}) \delta_{\alpha'}(\mathbf{R}_{\beta}) = w^{\mathbf{R}} \sum_i \Phi_i(\mathbf{R}_\alpha) \Phi_i^*(\mathbf{R}_{\alpha'}) = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.24)$$

resultieren aus der Vollständigkeit der FOURIER-Basis. Die Entwicklungskoeffizienten

$$\psi_{\alpha}^{\text{DVR}}(t) = \sqrt{w^{\mathbf{R}}} \psi(\mathbf{R}_\alpha, t) \quad (2.25)$$

gehen direkt aus der Bildung der Basisentwicklung (2.22) hervor, können aber ebenso über die Orthonormalität der Basisfunktionen nachvollzogen werden.

Um zu einer kompakteren Notation zu gelangen, wird die Matrix  $F_{\mathbf{R}}^{\dagger}$  einer diskreten FOURIER-Transformation (DFT) mit den konkreten Matrixelementen  $(F_{\mathbf{R}}^{\dagger})_{i\alpha} = \sqrt{w^{\mathbf{R}}} \Phi_i^*(\mathbf{R}_{\alpha})$  eingeführt.<sup>2</sup> Aus der Struktur der Entwicklungskoeffizienten der FBR (2.21) und der DVR (2.25) in Verbindung mit der Orthonormalität der FOURIER-Basis folgen die Verknüpfungen  $\psi^{\text{FBR}} = F_{\mathbf{R}}^{\dagger} \psi^{\text{DVR}}$  und  $\psi^{\text{DVR}} = F_{\mathbf{R}} \psi^{\text{FBR}}$  der beiden Darstellungen. Somit sind FBR und DVR in kartesischen Koordinaten isomorph, da die vermittelnde DFT  $F_{\mathbf{R}}^{\dagger}$  unitär ist. Beide Basisentwicklungen haben die gleiche Anzahl von  $N_{\text{cart}}$  Basisfunktionen, die bezüglich des diskreten Skalarproduktes orthonormal sind.

Die Anwendung des HAMILTON-Operators (2.17) auf die Wellenfunktion in der FBR

$$[H\psi]^{\text{FBR}} = [T_{\text{trans}}^{\text{FBR}} + F_{\mathbf{R}}^{\dagger} V^{\text{CR}} F_{\mathbf{R}}] \psi^{\text{FBR}} \quad (2.26)$$

ist durch eine diagonale Matrix der kinetischen Energie mit den Matrixelementen  $(T_{\text{trans}}^{\text{FBR}})_i = \mathbf{P}_i^2/(2M)$  gekennzeichnet, da die Basisfunktionen der FBR Eigenfunktionen des Operators der kinetischen Energie sind. Für die nichtdiagonale Matrix der potentiellen Energie wird die Quadratur der Matrixelemente über die *Coordinate Representation (CR)* der potentiellen Energie  $(V^{\text{CR}})_{\alpha} = V(\mathbf{R}_{\alpha})$  durch die DFTs  $F_{\mathbf{R}}^{\dagger}$  und  $F_{\mathbf{R}}$  realisiert. Aus der Anwendung des HAMILTON-Operators in der FBR resultiert die korrespondierende Operation in der DVR

$$[H\psi]^{\text{DVR}} = [F_{\mathbf{R}} T_{\text{trans}}^{\text{FBR}} F_{\mathbf{R}}^{\dagger} + V^{\text{CR}}] \psi^{\text{DVR}}, \quad (2.27)$$

durch Multiplikation mit der Matrix  $F_{\mathbf{R}}$  von links. Danach wird die Einheitsmatrix  $S^{\text{FBR}} = F_{\mathbf{R}}^{\dagger} F_{\mathbf{R}} = 1$  nach der Matrix der kinetischen Energie eingefügt und nachfolgend die Matrix  $F_{\mathbf{R}}$  von rechts ausgeklammert. In der DVR ist die Matrix der kinetischen Energie nichtdiagonal, die Quadratur der Matrixelemente erfolgt wieder durch die DFTs  $F_{\mathbf{R}}$  und  $F_{\mathbf{R}}^{\dagger}$ . Die Matrix der potentiellen Energie nimmt jedoch die diagonale Form  $V^{\text{CR}}$  an. Somit werden die dynamischen Kopplungen des betrachteten Systems in den FBR durch die nichtdiagonale Matrix der potentiellen Energie vermittelt, in der DVR hingegen durch die nichtdiagonale Matrix der kinetischen Energie.

Die äquivalenten Darstellungen, FBR und DVR, führen in der Anwendung des HAMILTON-Operators auf die Wellenfunktion zum gleichen numerischen Aufwand: Die Operatoren mit diagonalen Matrizendarstellungen werden in einer Vektor-Vektor-Multiplikation auf die Wellenfunktion angewandt.

---

<sup>2</sup>Die Matrixschreibweise erfolgt nichtkursiv, während die Matrixelemente wie gehabt in kursiver Schreibweise gehalten sind.

Die Anwendung der Operatoren mit nichtdiagonalen Matrizendarstellungen erfolgt durch eine Vektor-Vektor-Multiplikation in der korrespondierenden Darstellung, der ein Darstellungswechsel via DFT voran- und nachgeht. In der numerischen Umsetzung werden die DFTs durch eine *Fast Fourier Transform (FFT)* realisiert, die eine semilineare Skalierung  $N \log N$  mit der Basisgröße aufweist. Folglich ergibt sich der numerische Aufwand der HAMILTON-Operation in kartesischen Koordinaten zu

$$\begin{aligned} C_{\text{cart}} &= 2c_{\text{FFT}} N_{\text{cart}} \log N_{\text{cart}} \\ &= 2c_{\text{FFT}} N_X N_Y N_Z (\log N_X + \log N_Y + \log N_Z) \end{aligned} \quad (2.28)$$

mit der spezifischen Konstante  $c_{\text{FFT}}$  der FFT, wobei die trivial linear skalierenden Anteile vernachlässigt werden. Im nächsten Abschnitt wird eine pseudospektrale Schema in Kugelkoordinaten beschrieben und mit dem vorgestellten Algorithmus in kartesischen Koordinaten verglichen.

### 2.4.2 Kugelkoordinaten der reduzierten Masse

Ein pseudospektraler Algorithmus in krummlinigen Koordinaten hat eine kompliziertere Struktur als die FOURIER-Methode in kartesischen Koordinaten [43]. Die Forderung nach der einfachen, numerisch effizienten Anwendung des HAMILTON-Operators in einer kleinen Basisentwicklung kann nur in einem Kompromiß erfüllt werden. Als Beispiel für die Beschreibung in Kugelkoordinaten dient nun die entkoppelte Relativbewegung der reduzierten Masse eines diatomaren Moleküls.

Der HAMILTON-Operator der Bewegung der reduzierten Masse in Kugelkoordinaten

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{rad}} + \hat{T}_{\text{rot}} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{j}}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(\mathbf{R}_0, r, \vartheta, \varphi) \quad (2.29)$$

folgt aus dem allgemeinen HAMILTON-Operator (2.13) durch die Fixierung der äußeren Koordinaten  $\mathbf{R}_0$  in der potentiellen Energie und der nachfolgenden Separation der freien Schwerpunktsbewegung. Um die Struktur des radialen Impulsoperators  $\hat{p}$  in der radialen kinetischen Energie (2.15) zu vereinfachen, wird dieser HAMILTON-Operator bezüglich der üblichen Substitution der Wellenfunktion  $\psi'(r, \vartheta, \varphi, t) = r\psi(r, \vartheta, \varphi, t)$  transformiert. Dabei wird die kinetische Energie in der Radialkoordinate

$$\hat{T}_{\text{rad}} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 \quad \begin{array}{c} \psi' = r\psi \\ \downarrow \\ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \end{array} \quad (2.30)$$

auf die bekannte Form des LAPLACE-Operators in einer kartesischen Koordinate zurückgeführt, während sich die anderen Beiträge des HAMILTON-Operators als invariant erweisen. Außerdem transformiert sich das Volumenelement des Skalarproduktes  $dr' d(\cos \vartheta) d\varphi = r^2 dr d(\cos \vartheta) d\varphi$  entsprechend.<sup>3</sup>

Für die Kugelkoordinaten der reduzierten Masse wird die Wellenfunktion in der FBR

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{ijm} \psi_{ijm}^{\text{FBR}}(t) \rho_i(r) Y_{jm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.31)$$

in einer Basis aus Produkten der orthonormalen Eigenfunktionen der verschiedenen Operatoren der kinetischen Energie mit den Entwicklungskoeffizienten  $\psi_{ijm}^{\text{FBR}}(t)$  entwickelt. Dabei muß die transformierte Wellenfunktion die Randbedingung  $\lim_{r \rightarrow 0} \psi(r, \vartheta, \varphi, t) = 0$  erfüllen, um das Verschwinden der Wahrscheinlichkeitsdichte im radialen Ursprung zu gewährleisten. Diese Forderung wird nicht analytisch durch die Beschränkung auf ungerade Basisfunktionen in der Radialkoordinate erzwungen, sondern erst in der weiter unten vorgestellten numerischen Umsetzung der entsprechenden schnellen Transformation berücksichtigt. Die  $N_{\text{sph}}^{\text{FBR}} = N_r N_{\text{rot}}$  Basisfunktionen der FBR Basis resultieren somit als direktes Produkt aus  $N_r$  ebenen Wellen

$$\rho_i(r) = \frac{\exp(ip_i r)}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.32)$$

in der transformierten Radialkoordinate mit den zugehörigen Impulsen  $\{p_i\}$  und  $N_{\text{rot}} = (m_{\text{max}} + 1)^2 + (2m_{\text{max}} + 1)(j_{\text{max}} - m_{\text{max}})$  Kugelflächenfunktionen

$$Y_{jm}(\vartheta, \varphi) = \theta_{jm}(\vartheta) \phi_m(\varphi) \quad (2.33)$$

in den Winkelkoordinaten mit dem Drehimpuls  $0 \leq j \leq j_{\text{max}}$  und seiner Projektion  $-m_{\text{max}} \leq m \leq m_{\text{max}}$ . Aufgrund der Einschränkung  $|m| \leq j$  der konkreten Zustände von Drehimpuls und Projektion sind die Kugelflächenfunktion keine direkte Produktbasis bezüglich der Winkelkoordinaten  $\vartheta$  und  $\varphi$ : Die Kugelflächenfunktionen sind Produkte aus renormierten, assoziierten LEGENDRE-Funktionen

$$\theta_{jm}(\vartheta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2j+1}{2} \frac{(j-m)!}{(j+m)!}} P_{jm}(\cos \vartheta) \quad (2.34)$$

im polaren Winkel  $\vartheta$  und ebenen Wellen

$$\phi_m(\varphi) = \frac{\exp(im\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.35)$$

---

<sup>3</sup>Der Symbolzusatz [ $'$ ] der neu eingeführten Größen wird im folgenden weggelassen.

im azimuthalen Winkel  $\varphi$ . Diese Basisfunktionen im polaren und azimuthalen Winkel sind über die Projektion des Drehimpulses gekoppelt und bilden folglich kein direktes Produkt in den Kugelflächenfunktionen. Eine solche Basis aus einem nichtdirekten Produkt ist kompakter, da sie aus weniger Basisfunktionen besteht, und reduziert somit die Systemgröße.

Aufgrund des nichtdirekten Produktes in den Kugelflächenfunktionen gestaltet sich jedoch die Definition eines diskreten Skalarproduktes, das die Orthonormalität der Basisfunktionen respektiert, schwieriger: Die Quadratur über die Radialkoordinate erfolgt noch analog zur Quadratur in den kartesischen Koordinaten, da die FOURIER-Basis in der Radialkoordinate in einem direkten Produkt mit den Kugelflächenfunktionen die FBR Basis bildet. Die Trapezregel wird auf einem äquidistanten Gitter  $\{r_\alpha\}$  mit  $N_r$  Punkten und der konstanten Wichtungsfunktion  $w^r = 2\pi/N_r$  angewendet. Wiederum bleibt die Orthonormalität der FOURIER-Basis in der Radialkoordinate entsprechend der diskreten FOURIER-Transformation erhalten.

Für die Quadratur über die Winkelkoordinaten folgten jedoch bei konsequenter Ausnutzung der kompakten Basis zustandsabhängige Gitter, die bei nichtdiagonalen Matrixelementen zu komplizierten Transformationen zwischen den beteiligten Gittern führen würden [44]. Um solche komplizierten Gitterfestlegungen zu vermeiden, werden in beiden Winkelkoordinaten feste Gitter definiert, auf denen die entsprechende Quadratur die Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen respektiert.

Im polaren Winkel  $\vartheta$  wird diese Forderung durch eine GAUSS-LEGENDRE-Quadratur auf einem Gitter  $\{\xi_\beta = \cos \vartheta_\beta\}$  mit  $N_\vartheta = j_{\max} + 1$  Punkten erfüllt, das aus den Nullstellen des LEGENDRE-Polynoms  $P_{j_{\max}+1}(\xi)$  resultiert. Dabei ist die Wichtungsfunktion  $w^\vartheta$  der GAUSS-LEGENDRE-Quadratur vom konkreten Gitterpunkt abhängig [45]. Eine GAUSSsche Quadratur mit  $j_{\max} + 1$  Punkten ist für Polynome bis zum Grad  $2j_{\max} + 1$  exakt. Der Integrand der Orthonormalitätsrelation der assoziierten LEGENDRE-Funktionen (2.34) ist maximal ein Polynom in  $\xi = \cos \vartheta$  vom Grad  $2j_{\max}$  [43]. Folglich respektiert die GAUSS-LEGENDRE-Quadratur die Orthonormalität der assoziierten LEGENDRE-Funktionen. Im azimuthalen Winkel  $\varphi$  wird die Orthonormalität der ebenen Wellen (2.35) erneut durch eine Quadratur über die Trapezregel erhalten, die auf einem äquidistanten Gitter  $\{\varphi_\gamma\}$  mit  $N_\varphi = 2m_{\max} + 1$  Punkten und der konstanten Wichtungsfunktion  $w^\varphi = 2\pi/N_\varphi$  ausgeführt wird.

Da die Quadratur über alle Koordinaten auf  $N_r N_\vartheta N_\varphi$  Gitterpunkten mit der Wichtungsfunktion  $w = w^r w^\vartheta w^\varphi$  die Orthonormalität der FBR Basis somit erhält, folgt die Überlappmatrix der FBR

$$S_{ijm'i'j'm'}^{\text{FBR}} = \sum_{\alpha\beta\gamma} w_\beta \rho_i^*(r_\alpha) Y_{jm}^*(\vartheta_\beta, \varphi_\gamma) \rho_{i'}(r_\alpha) Y_{j'm'}(\vartheta_\beta, \varphi_\gamma) = \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (2.36)$$

als triviale Einheitsmatrix. Unter Ausnutzung der Orthonormalität der FBR ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten der Basisentwicklung zu

$$\psi_{ijm}^{\text{FBR}}(t) = \sum_{\alpha\beta\gamma} w_{\beta} \rho_i^*(r_{\alpha}) Y_{jm}^*(\vartheta_{\beta}, \varphi_{\gamma}) \psi(r_{\alpha}, \vartheta_{\beta}, \varphi_{\gamma}, t). \quad (2.37)$$

Korrespondierend zur Betrachtung in der FBR folgt die Basisentwicklung der Wellenfunktion in der DVR

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{\alpha\beta\gamma} \psi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{DVR}}(t) \delta_{\alpha}(r) \delta_{\beta\gamma}(\vartheta, \varphi) \quad (2.38)$$

in  $N_{\text{sph}}^{\text{DVR}} = N_r N_{\vartheta} N_{\varphi}$  Basisfunktionen  $\delta_{\alpha}(r) \delta_{\beta\gamma}(\vartheta, \varphi)$  mit den Entwicklungskoeffizienten  $\psi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{DVR}}(t)$  aus der Basisentwicklung (2.31) durch Einsetzen der Entwicklungskoeffizienten (2.37).

Analog zur DVR in kartesischen Koordinaten sind die DVR Basisfunktionen in der Radialkoordinate

$$\delta_{\alpha}(r) = \sqrt{w^r} \sum_i \rho_i^*(r_{\alpha}) \rho_i(r) \quad (2.39)$$

diskrete DIRACsche  $\delta$ -Funktionen  $\delta_{\alpha}(r_{\alpha'}) = \delta_{\alpha\alpha'}/\sqrt{w^r}$ , die bezüglich des diskreten Skalarproduktes orthonormal sind. Die DVR Basisfunktionen der Winkelkoordinaten

$$\delta_{\beta\gamma}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{w_{\beta}^{\vartheta} w^{\varphi}} \sum_{jm} Y_{jm}^*(\vartheta_{\beta}, \varphi_{\gamma}) Y_{jm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.40)$$

hingegen sind lediglich gut lokalisiert auf dem Gitter und weisen Überlappungen im diskreten Skalarprodukt auf. Folglich resultiert die Überlappmatrix der DVR

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta\gamma\alpha'\beta'\gamma'}^{\text{DVR}} &= \sum_{\epsilon\zeta\eta} w_{\zeta} \delta_{\alpha}^*(r_{\epsilon}) \delta_{\beta\gamma}^*(\vartheta_{\zeta}, \varphi_{\eta}) \delta_{\alpha'}(r_{\epsilon}) \delta_{\beta'\gamma'}(\vartheta_{\zeta}, \varphi_{\eta}) \\ &= \delta_{\alpha\alpha'} w^{\varphi} \sum_m \phi_m(\varphi_{\gamma}) \Delta_{\beta\beta'}^m \phi_m^*(\varphi_{\gamma'}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

als eine in den Winkelkoordinaten nichtdiagonale Matrix. Der nichtdiagonale Anteil

$$\Delta_{\beta\beta'}^m = \sqrt{w_{\beta}^{\vartheta} w_{\beta'}^{\vartheta}} \sum_{j=|m|} \theta_{jm}(\vartheta_{\beta}) \theta_{jm}(\vartheta_{\beta'}) \quad (2.42)$$

hängt von der Projektion des Drehimpulses ab und wird durch die Unvollständigkeit der assoziierten LEGENDRE-Funktionen auf dem Gitter der

GAUSS-LEGENDRE-Quadratur verursacht: Das Gitter ist durch die Nullstellen des LEGENDRE-Polynoms  $P_{j_{\max}+1}(\xi_\beta)$  definiert und nicht abhängig von der Projektion des Drehimpulses durch die Nullstellen der LEGENDRE-Polynome  $P_{j_{\max}+1-|m|}(\xi_\beta)$ . Deshalb ist die Überlappmatrix im polaren Winkel (2.42) für Projektionen mit  $|m| > 0$  nichtdiagonal.

Infolge der fehlenden Orthonormalität der DVR Basis können die Entwicklungskoeffizienten

$$\psi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{DVR}}(t) = \sqrt{w_\beta} \psi(r_\alpha, \vartheta_\beta, \varphi_\gamma, t) \quad (2.43)$$

nur in Verbindung mit der FBR über die Bildung der Basisentwicklung (2.38) bestimmt werden. Die Eindeutigkeit einer ausschließlichen Beschreibung in der DVR würde daher erst durch weitere Nebenbedingungen sichergestellt.

Übergehend zur Matrixschreibweise werden die Matrix  $F_r^\dagger$  der DFT in der Radialkoordinate mit den Matrixelementen  $(F_r^\dagger)_{i\alpha} = \sqrt{w^r} \rho_i^*(r_\alpha)$ , die Matrix  $L_\vartheta^\dagger$  einer GAUSS-LEGENDRE-Transformation (GLT) im polaren Winkel mit den Matrixelementen  $(L_\vartheta^\dagger)_{j\beta} = \sqrt{w_\beta^\vartheta} \theta_{jm}(\vartheta_\beta)$  und die Matrix  $F_\varphi^\dagger$  der DFT im azimuthalen Winkel mit den Matrixelementen  $(F_\varphi^\dagger)_{m\gamma} = \sqrt{w^\varphi} \phi_m^*(\varphi_\gamma)$  eingeführt. In dieser Matrixnotation sind die Entwicklungskoeffizienten in der FBR (2.37) und der DVR (2.43) durch die Beziehungen  $\psi^{\text{FBR}} = F_r^\dagger L_\vartheta^\dagger F_\varphi^\dagger \psi^{\text{DVR}}$  und  $F_\varphi \Delta F_\varphi^\dagger \psi^{\text{DVR}} = F_\varphi L_\vartheta F_r \psi^{\text{FBR}}$  verknüpft. Da die GLT  $L_\vartheta^\dagger$  im Gegensatz zu den DFTs  $F_r^\dagger$  und  $F_\varphi^\dagger$  nicht unitär ist, sind FBR und DVR in Kugelkoordinaten nicht mehr isomorph. Die DVR Basis besteht aus mehr Basisfunktionen als die FBR Basis ( $N_\vartheta N_\varphi > N_{\text{rot}}$ ), die zudem bezüglich des diskreten Skalarproduktes nicht orthonormal sind. Die Basisfunktionen der DVR spannen somit einen größeren Raum auf als die Basisfunktionen der FBR. Folglich findet bei der Transformation DVR→FBR eine Projektion statt, die bei der inversen Transformation FBR→DVR offenbar wird: Die Matrix  $F_\varphi \Delta F_\varphi^\dagger$  erweist sich als orthogonaler Projektor, denn die Überlappmatrix im polaren Winkel  $\Delta = L_\vartheta L_\vartheta^\dagger$  ist idempotent  $\Delta^2 = \Delta$  und hermitesch  $\Delta^\dagger = \Delta$ .

Diese unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Darstellungen in Kugelkoordinaten widerspiegeln sich auch in der Anwendung des HAMILTON-Operators (2.29) auf die Wellenfunktion. In der FBR

$$[H\psi]^{\text{FBR}} = [T_{\text{rad}}^{\text{FBR}} + F_r^\dagger T_{\text{rot}}^{\text{FBR}} F_r + F_r^\dagger L_\vartheta^\dagger F_\varphi^\dagger V^{\text{CR}} F_\varphi L_\vartheta F_r] \psi^{\text{FBR}} \quad (2.44)$$

nimmt die Matrix der radialen kinetische Energie die diagonale Form mit den Matrixelementen  $(T_{\text{rad}})_i = p_i^2/2\mu$  an. Die Matrix der kinetischen Energie der Rotation ist diagonal im Drehimpuls und dessen Projektion. Die Quadratur der Matrixelemente über die Radialkoordinate in  $(T_{\text{rot}})_{j,\alpha} = j(j+1)/(2\mu r_\alpha^2)$  wird durch die DFTs  $F_r^\dagger$  und  $F_r$  realisiert. Für die nichtdiagonale Matrix

der potentiellen Energie erfolgt die Quadratur der Matrixelemente über die *Coordinate Representation* der potentiellen Energie  $(V^{\text{CR}})_{\alpha\beta\gamma} = V(r_\alpha, \vartheta_\beta, \varphi_\gamma)$  durch die Transformationen  $F_r^\dagger L_\vartheta^\dagger F_\varphi^\dagger$  und  $F_\varphi L_\vartheta F_r$ .

Analog zum Vorgehen in kartesischen Koordinaten resultiert die Anwendung des HAMILTON-Operators in der DVR

$$[H\psi]^{\text{DVR}} = [F_r T_{\text{rad}}^{\text{FBR}} F_r^\dagger + F_\varphi L_\vartheta T_{\text{rot}}^{\text{FBR}} L_\vartheta^\dagger F_\varphi^\dagger + F_\varphi \Delta F_\varphi^\dagger V^{\text{CR}}] \psi^{\text{DVR}} \quad (2.45)$$

aus der entsprechenden Operation in der FBR (2.44) (vgl. Abschnitt 2.4.1). Dabei ist die Matrix der radialen kinetischen Energie diagonal in den Winkelkoordinaten. Die Quadratur der Matrixelemente über die Radialkoordinate erfolgt durch die DFTs  $F_r$  und  $F_r^\dagger$ . Die Matrix der kinetischen Energie der Rotation hingegen ist diagonal in der Radialkoordinate. Die Quadratur der Matrixelemente über die Winkelkoordinaten wird durch die Transformationen  $F_\varphi L_\vartheta$  und  $L_\vartheta^\dagger F_\varphi^\dagger$  realisiert. Im Gegensatz zur DVR in kartesischen Koordinaten nimmt die Matrix der potentiellen Energie jedoch keine diagonale Form an: Durch die diagonale *Coordinate Representation*  $V^{\text{CR}}$  der potentiellen Energie werden Anteile in die Wellenfunktion eingeführt, die in der korrespondierenden FBR nicht dargestellt werden können. Diese *aliasing terms* werden durch die nichtdiagonale Matrix des Projektors  $F_\varphi \Delta F_\varphi^\dagger$  aus der Wellenfunktion entfernt [46]. Die Projektionsmatrix geht aus der Quadratur der Matrixelemente über die nichtorthonormalen Basisfunktionen der DVR hervor. Für hinreichend große Basisentwicklungen in den Winkelkoordinaten nähert sich die Projektionsmatrix der Einheitsmatrix an und kann somit bei entsprechender Konvergenz vernachlässigt werden. Als Konvergenzkriterium kann die Minimierung des Normverlustes der Wellenfunktion infolge der Vernachlässigung der Projektionsmatrix herangezogen werden [47]. Die Berücksichtigung der Projektionsmatrix entspricht einer akkuraten Behandlung des Monomorphismus' FBR  $\rightarrow$  DVR in Kugelkoordinaten und wird in der Literatur auch als *Generalized Discrete Variable Representation (GD-VR)* bezeichnet [46].

In der weiteren Betrachtung des numerischen Aufwandes der Anwendung des HAMILTON-Operators werden wiederum alle trivial linear skalierenden Vektor-Vektor-Multiplikationen vernachlässigt. Die DFTs in der Radialkoordinate und dem azimuthalen Winkel werden durch semilinear skalierende FFTs umgesetzt. Das Verschwinden der Wahrscheinlichkeitsdichte im radialen Ursprung wird durch die Verwendung von **Real-to-Complex** bzw. **Complex-to-Real** FFTs in der Radialkoordinate erzwungen, mittels derer nur ungerade radiale Anteile der Wellenfunktion zugelassen werden [48]. Auf diese Weise wird der numerische Aufwand der FFT in der Radialkoordinate entsprechend der auferlegten Symmetrie halbiert und zudem die Nutzung von



effizienten Algorithmen des Hardwareherstellers ermöglicht. Eine alternative Beschreibung der Radialkoordinate durch symmetrieadaptierte Wellenfunktionen führt auf eine *Fast Sine Transform (FST)* [49], die jedoch in den Bibliotheken vieler Hardwarehersteller nicht berücksichtigt wird.

Die GLT im polaren Winkel wird direkt als Matrix-Vektor-Multiplikation ausgeführt und skaliert folglich quadratisch mit der Basisgröße. Ein anderer Algorithmus führt nicht nur die Transformation im azimuthalen Winkel auf eine FFT zurück, sondern stellt auch die Transformation im polaren Winkel mit Hilfe einer FFT dar, wobei jedoch die Matrix-Vektor-Multiplikation mit ihrer nachteiligen Skalierung nicht umgangen werden kann [50]. Eine weitere Methode, die ein semilineares Skalierungsgesetz  $N_\vartheta \log^2 N_\vartheta$  befolgt, ist der direkten Matrix-Vektor-Multiplikation erst bei sehr großen Basisentwicklungen ( $N_\vartheta \propto 10^2 \dots$ ) überlegen [51]. Für quantendynamische Simulationen mit maximalen Drehimpulsen, die wesentlich kleineren Basisdarstellungen ( $N_\vartheta \propto 10^1$ ) entsprechen, ist ein solcher Algorithmus daher ungeeignet.

Mit diesen konkreten Umsetzungen der einzelnen Transformationen ist der numerische Aufwand der HAMILTON-Operation in der FBR (2.44) durch

$$C_{\text{sph}}^{\text{FBR}} = 2c_{\text{FFT}} N_{\text{sph}}^{\text{FBR}} \log N_r + 2c_{\text{GLT}} N_{\text{sph}}^{\text{FBR}} N_\vartheta + 2c_{\text{FFT}} N_{\text{sph}}^{\text{DVR}} \log N_\varphi \quad (2.46)$$

mit der Konstante  $c_{\text{GLT}}$  der Matrix-Vektor-Multiplikation gegeben. Im Gegensatz dazu beläuft sich der numerische Aufwand der HAMILTON-Operation in der DVR (2.45) auf

$$\begin{aligned} C_{\text{sph}}^{\text{DVR}} &= c_{\text{FFT}} N_{\text{sph}}^{\text{DVR}} \log N_r + 2c_{\text{GLT}} N_{\text{sph}}^{\text{FBR}} N_\vartheta + c_{\text{GLT}} N_{\text{sph}}^{\text{DVR}} N_\vartheta \\ &\quad + 4c_{\text{FFT}} N_{\text{sph}}^{\text{DVR}} \log N_\varphi. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Obgleich der Aufwand der FFT in der Radialkoordinate in der FBR doppelt so groß ist wie in der DVR, ist die FBR der DVR im gesamten Aufwand überlegen: Die akkurate DVR erfordert aufgrund der Projektionsmatrix in der Darstellung der potentiellen Energie im Vergleich zur FBR eine zusätzliche, quadratisch skalierende Transformation im polaren Winkel und den doppelten Aufwand der FFT im azimuthalen Winkel. Zudem hat die FBR weniger Basisfunktionen als die DVR ( $N_{\text{sph}}^{\text{FBR}} < N_{\text{sph}}^{\text{DVR}}$ ). Werden alle Projektionen des Drehimpulses benötigt ( $m_{\text{max}} = j_{\text{max}}$ ), stehen den Basisfunktionen in der FBR annähernd doppelt so viele Basisfunktionen in der DVR gegenüber:  $N_{\text{rot}} = (j_{\text{max}} + 1)^2 < N_\vartheta N_\varphi = (j_{\text{max}} + 1)(2j_{\text{max}} + 1) \approx 2(j_{\text{max}} + 1)^2$ . Bei der Bewegung der reduzierten Masse in Kugelkoordinaten verringert sich dadurch nur der Aufwand der FFT in der Radialkoordinate. Für den vollständigen 6D HAMILTON-Operator (2.13) hingegen, wie im nächsten Abschnitt vorgestellt, reduziert sich in der FBR damit auch der Aufwand der FFTs in den kartesischen Schwerpunktskoordinaten [52].

### 2.4.3 Darstellung der Hamilton-Operation

Da in einer vollständigen Beschreibung die äußeren und inneren Koordinaten des diatomaren Moleküls die Position verschiedener Teilchen, des Schwerpunktes und der reduzierten Masse, beschreiben (vgl. Abb. 2.2), folgt die Basis für die Entwicklung der 6D Wellenfunktion als direktes Produkt der vorgestellten Basissätze in kartesischen Koordinaten und in Kugelkoordinaten. Deshalb sind diese Basissätze sowohl in der FBR als auch in der DVR paarweise zueinander orthogonal. Für die Basisentwicklung der Wellenfunktion in der favorisierten FBR

$$\psi(\mathbf{R}, r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{ikjm} \psi_{ikjm}^{\text{FBR}}(t) \Phi_i(\mathbf{R}) \rho_k(r) Y_{jm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.48)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten  $\psi_{ikjm}^{\text{FBR}}(t)$  gelten daher alle bisher betrachteten Eigenschaften der einzelnen Basissätze und der entsprechenden Quadraturen ebenso. Somit folgt die Anwendung des HAMILTON-Operators (2.13) auf die Wellenfunktion in der FBR

$$[\mathbf{H}\psi]^{\text{FBR}} = [\mathbf{T}_{\text{trans}}^{\text{FBR}} + \mathbf{T}_{\text{rad}}^{\text{FBR}} + \mathbf{F}_r^\dagger \mathbf{T}_{\text{rot}}^{\text{FBR}} \mathbf{F}_r + \mathbf{F}_{\mathbf{R}} \mathbf{F}_r^\dagger \mathbf{L}_\vartheta^\dagger \mathbf{F}_\varphi^\dagger \mathbf{V}^{\text{CR}} \mathbf{F}_\varphi \mathbf{L}_\vartheta \mathbf{F}_r \mathbf{F}_{\mathbf{R}}] \psi^{\text{FBR}} \quad (2.49)$$

unter Berücksichtigung der Eigenschaften der jeweiligen Darstellungen. Analog resultiert der numerische Aufwand der 6D HAMILTON-Operation in der FBR

$$\begin{aligned} C^{\text{FBR}} &= 2c_{\text{FFT}} N^{\text{FBR}} \log N_{\text{cart}} + 2c_{\text{FFT}} N^{\text{FBR}} \log N_r + 2c_{\text{GLT}} N^{\text{FBR}} N_\vartheta \\ &\quad + 2c_{\text{FFT}} N^{\text{DVR}} \log N_\varphi, \end{aligned} \quad (2.50)$$

wobei die Anzahl der Basisfunktionen in der FBR und der DVR durch  $N^{\text{FBR}} = N_{\text{cart}} N_r N_{\text{rot}}$  bzw.  $N^{\text{DVR}} = N_{\text{cart}} N_r N_\vartheta N_\varphi$  gegeben ist.

Da in quantendynamischen Simulationen vergleichsweise kleine Basisentwicklungen im polaren Winkel benutzt werden (vgl. Abschnitt 2.4.2), dominiert die semilineare Skalierung der FFTs in den kartesischen Koordinaten, der Radialkoordinate und dem azimuthalen Winkel die quadratische Skalierung der GLT im polaren Winkel. Folglich skaliert die gesamte 6D HAMILTON-Operation in der vorgestellten, pseudospektralen Darstellung semilinear. Die FBR als primäre Darstellung mit dem nichtdirekten Produkt in den Winkelkoordinaten reduziert darüber hinaus die Systemgröße [52].

Durch eine alternative Behandlung der Radialkoordinate im Rahmen einer diskreten BESSEL-Transformation könnte die Systemgröße auf Kosten der Skalierung der HAMILTON-Operation nochmals verkleinert werden [53]:

Die radiale Abhängigkeit der Wellenfunktion wird in sphärischen BESSEL-Funktionen erster Art entwickelt, die über den Drehimpuls gekoppelt ein nichtdirektes Produkt mit den Kugelflächenfunktionen bilden. In dieser kompakteren Darstellung wird die entsprechende BESSEL-Transformation jedoch als quadratisch skalierendes Matrix-Vektor-Produkt ausgeführt. Somit muß je nach Anwendung entschieden werden, ob diese aufwendigere Darstellung in der Radialkoordinate aufgrund der kleineren Systemgröße lohnenswert ist.

Verglichen mit anderen Beschreibungen eines diatomaren Moleküls auf einer Oberfläche [4] erreicht die hier favorisierte Darstellung eine bessere Skalierung der HAMILTON-Operation bezüglich einer kleineren Systemgröße. Im nächsten Abschnitt werden Darstellungen des Zeitentwicklungsoperators eingeführt, die auf einer iterativen Anwendung des HAMILTON-Operators beruhen und somit die aufgezeigten Vorteile der Darstellung der Wellenfunktion in numerischer Effizienz realisieren.

## 2.5 Der Zeitentwicklungsoperator

Um die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung (2.10) numerisch zu lösen, kann der formale Zeitentwicklungsoperator (2.11) über verschiedenste Propagatoren dargestellt werden [7, 8]. Dabei wird der numerische Aufwand der Propagation der Wellenfunktion über den Zeitschritt  $\Delta t$  durch den Energiebereich des HAMILTON-Operators

$$\Delta E = T_{\max} + V_{\max} - V_{\min} \quad (2.51)$$

bestimmt, der aus der maximalen kinetischen Energie  $T_{\max}$  und der maximalen und minimalen potentiellen Energie  $V_{\max}$  bzw.  $V_{\min}$  resultiert. Die minimale kinetische Energie  $T_{\min}$ , der kinetische Anteil der Nullpunktsenergie, wird vernachlässigt. Dieser Energiebereich ergibt sich über die Abhängigkeit der kinetischen und potentiellen Energie von Impuls und Ort aus der konkreten Darstellung des HAMILTON-Operators. Das Energie-Zeit-Phasenraumvolumen  $\Delta E \Delta t$  begrenzt das Argument der Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators und somit den numerischen Aufwand der Propagation. Da in der vorliegenden Arbeit der zeitunabhängige HAMILTON-Operator (2.13) betrachtet wird, muß in der entsprechenden Darstellung der Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators eine zeitliche Ordnung des HAMILTON-Operators nicht berücksichtigt werden. Eine naive TAYLOR-Entwicklung der Exponentialfunktion erweist sich jedoch als numerisch instabil, da die Symmetrie der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung bezüglich der Zeitumkehr verletzt wird [8].

Im folgenden werden zwei Propagatoren vorgestellt: Der CHEBYSHEV-Propagator wird durch eine allgemeine, numerisch exakte Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators in orthogonalen Polynomen realisiert und stellt daher keine besonderen Forderungen an die Darstellung der HAMILTON-Operation. Da die Größe des Zeitschrittes die Anwendung der CHEBYSHEV-Entwicklung nicht beschränkt, ist der CHEBYSHEV-Propagator global einsetzbar. Der Splitpropagator ist durch eine direkte, approximative Berechnung der Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators gekennzeichnet. Voraussetzung für die Spliitnäherung ist ein pseudospektraler Algorithmus mit einer diagonalen Darstellung der Operatoren sowohl der kinetischen als auch der potentiellen Energie. Um den Fehler des Splitpropagators zu kontrollieren, muß der verwendete Zeitschritt hinreichend klein gewählt werden.

### 2.5.1 Chebyshevpropagator

Die Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators in orthogonalen Polynomen ist formal exakt und wird in der numerischen Umsetzung nur durch die Genauigkeit der verwendeten Hardware beschränkt. Als Basis sind komplexe CHEBYSHEV-Polynome

$$\Xi_n^c(x) = \cos(n \arccos(-ix)) \quad (2.52)$$

über dem imaginären Intervall  $-i \leq x \leq i$  besonders gut geeignet, da die Konvergenzeigenschaften der resultierenden Entwicklung unabhängig vom Argument  $x$  sind [9, 54]. Die komplexen CHEBYSHEV-Polynome gehen aus der Rekursionsrelation

$$\Xi_{n+1}^c(x) = 2x\Xi_n^c(x) + \Xi_{n-1}^c(x) \quad \Xi_0^c(x) = 1 \quad \Xi_1^c(x) = x \quad (2.53)$$

hervor und genügen der Orthonormalitätsrelation

$$-i \int_{-i}^i \frac{\Xi_n^c(x)\Xi_m^c(x)}{\sqrt{1-|x|^2}} dx = \frac{\pi}{2-\delta_{n0}} \delta_{nm}. \quad (2.54)$$

Durch Renormierung des HAMILTON-Operators (2.13) auf das Eigenwertintervall  $[-1, 1]$

$$\hat{H}_{\text{norm}} = \frac{1}{\frac{1}{2}\Delta E} \left( \hat{H} - \hat{\mathbf{1}} \left( \frac{1}{2}\Delta E + V_{\text{min}} \right) \right) \quad (2.55)$$

wird das zu entwickelnde Operatorargument der Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp \left( -i \left[ \frac{1}{2}\Delta E + V_{\text{min}} \right] \Delta t \right) \exp \left( \left[ \frac{1}{2}\Delta E \Delta t \right] \left[ -i \hat{H}_{\text{norm}} \right] \right) \quad (2.56)$$

auf den Definitionsbereich  $[-i, i]$  der komplexen CHEBYSHEV-Polynome eingeschränkt. Der vorangestellte Phasenfaktor bewirkt eine umgekehrte Verschiebung des renormierten Eigenwertspektrums, während der Faktor vor dem Operatorargument einer inversen Skalierung auf den ursprünglichen Energiebereich entspricht. Die Entwicklung der hinteren Exponentialfunktion bezüglich des Operatorargumentes  $\hat{x} = -i\hat{H}_{\text{norm}}$  in komplexen CHEBYSHEV-Polynomen führt auf den CHEBYSHEV-Propagator

$$\hat{U}_{\text{cheb}}(\Delta t) \approx \exp\left(-i\left[\frac{1}{2}\Delta E + V_{\text{min}}\right]\Delta t\right) \sum_n a_n^c(\alpha) \Xi_n^c(\hat{x}) \quad (2.57)$$

mit dem Parameter  $\alpha = \frac{1}{2}\Delta E\Delta t$ . Aus der Orthonormalität (2.54) der komplexen CHEBYSHEV-Polynome folgen die Entwicklungskoeffizienten

$$a_n^c(\alpha) = -i \frac{2 - \delta_{n0}}{\pi} \int_{-i}^i \frac{\exp(\alpha x) \Xi_n^c(x)}{\sqrt{1 - |x|^2}} dx = (2 - \delta_{n0}) i^n J_n(\alpha) \quad (2.58)$$

direkt als Besselfunktionen erster Art  $J_n(\alpha)$ . Da der Funktionswert der Besselfunktionen für Ordnungen  $n$  größer als das Argument  $\alpha$  mit steigender Ordnung exponentiell gegen Null abfällt, skaliert der numerische Aufwand des CHEBYSHEV-Propagators linear mit dem Energie-Zeit-Phasenraumvolumen: Je größer das Argument  $\alpha$  ist, desto mehr Terme müssen in der CHEBYSHEV-Entwicklung berücksichtigt werden. Aus den Transformationseigenschaften der zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten  $a_n^c(\alpha)$  folgt die Symmetrie des CHEBYSHEV-Propagators bezüglich der Zeitumkehr. Durch die Endlichkeit der Entwicklung geht jedoch die Unitarität des Zeitentwicklungsoperators verloren. Daher erhält der CHEBYSHEV-Propagator die Norm nicht. Auch die Energie wird trotz Vertauschens von Propagator und HAMILTON-Operator nicht erhalten. Die Änderungen von Norm und Energie dienen somit als Kontrollgrößen für die Genauigkeit der Propagation.

In den Simulationen werden die Entwicklungskoeffizienten  $a_n^c(\alpha)$  in der Initialisierung berechnet. Die sukzessive Anwendung der CHEBYSHEV-Polynome  $\Xi_n^c(-i\hat{H}_{\text{norm}})$  auf die Wellenfunktion erfolgt während der Laufzeit mittels der Rekursionsrelation (2.53). Folglich wird für die Propagation permanent Speicher für vier Wellenfunktionen benötigt [7]. Zudem stellt die iterative Anwendung des HAMILTON-Operators pro Zeitschritt einen großen, numerischen Aufwand dar. Deshalb ist der CHEBYSHEV-Propagator für hochdimensionale Studien ungeeignet und wird in der vorliegenden Arbeit nur als numerisch exakte Referenz für den Splitpropagator verwendet. Die Korrektheit der im nächsten Abschnitt vorgestellten Propagation in Splitnäherung wird in dimensionsreduzierten Konvergenzstudien bezüglich der entsprechenden CHEBYSHEV-Propagation hinterfragt.

### 2.5.2 Splitpropagator

Ausgehend von einer diagonalen Darstellung der Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie in der FBR bzw. DVR wird in der Splitnäherung das Operatorargument der Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators

$$\hat{U}_{\text{split}}(\Delta t) \approx \exp\left(-\frac{i}{2}\hat{T}\Delta t\right) \exp\left(-i\hat{V}\Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{2}\hat{T}\Delta t\right) \quad (2.59)$$

symmetrisch in die Anteile der kinetischen und potentiellen Energie aufgespalten [10]. Dieser Splitpropagator ist auf die in Abschnitt 2.4 favorisierte primäre Darstellung in der FBR abgestimmt. Der erste kinetische Exponentialterm wird auf die Wellenfunktion in der FBR mittels einer Vektor-Vektor-Multiplikation angewendet. Danach wird die Wellenfunktion in die DVR transformiert und der potentielle Exponentialterm via Vektor-Vektor-Multiplikation ausgeführt. Schließlich wird die Wellenfunktion wieder in die FBR transformiert und der Propagationsschritt mit der Vektor-Vektor-Multiplikation des zweiten kinetischen Exponentialterms abgeschlossen. Für die DVR als primäre Darstellung werden im Splitpropagator (2.59) die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie entsprechend vertauscht.

In der Splitnäherung wird die Nichtvertauschbarkeit der Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie vernachlässigt. Diese Approximation ist bis zur zweiten Ordnung im Zeitschritt  $\Delta t$  exakt. Der resultierende Fehler

$$\Delta_{\text{split}} = i \left( \frac{1}{12}[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{T}]] - \frac{1}{24}[\hat{T}, [\hat{T}, \hat{V}]] \right) (\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.60)$$

wird durch den Kommutator  $[\hat{T}, \hat{V}] = \hat{T}\hat{V} - \hat{V}\hat{T}$  bestimmt [55]. Bei der Darstellung des HAMILTON-Operators in Kugelkoordinaten ist die Matrix der potentiellen Energie in der DVR jedoch nicht mehr diagonal (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die Vernachlässigung der entsprechenden nichtdiagonalen Projektionsmatrix  $F_\varphi \Delta F_\varphi^\dagger$  in dem Exponentialterm der potentiellen Energie verursacht einen Fehler zweiter Ordnung im Zeitschritt, der durch die Abweichung der Projektionsmatrix von der Einheitsmatrix bestimmt wird [56]. Da diese Abweichung durch hinreichend große Basisentwicklungen vernachlässigbar klein gehalten werden kann, ist der resultierende Fehler durch die Basisdarstellung kontrollierbar. Darüber hinaus können alle Fehler der Splitnäherung über die Größe des Zeitschrittes kontrolliert werden. Wird eine maximale Fehlergrenze für die Propagation gesetzt, erfordert ein HAMILTON-Operator mit einem größeren Energiebereich kleinere Zeitschritte, während schon größere Zeitschritte für einen HAMILTON-Operator mit kleinerem Energiebereich ausreichen. Die Symmetrie des Splitpropagators bezüglich der

Zeitumkehr geht direkt aus der Definitionsgleichung (2.59) hervor. Desweiteren ist der Splitpropagator unitär und erhält somit die Norm. Lediglich die Energie wird nicht erhalten, da Propagator und HAMILTON-Operator nicht vertauschen. Folglich ist die Änderung der Energie wiederum eine Kontrollgröße für die Genauigkeit der Propagation.

Für die Simulation der Dynamik eines hochdimensionalen Systems wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Splitpropagator verwendet (siehe Kapitel 4). Dabei wird eine diagonale Darstellung der potentiellen Energie in der DVR angenommen und somit eine triviale Projektionsmatrix  $F_\varphi \Delta F_\varphi^\dagger = \mathbb{1}$  vorausgesetzt. Mittels einer ausreichenden Basisgröße in den Winkelkoordinaten wird diese Voraussetzung nahezu erfüllt. Die diagonalen Matrizen der kinetischen und potentiellen Energie werden in der Initialisierung berechnet. Die rein multiplikativen Operationen der kinetischen und potentiellen Exponentialterme während der Propagation erfordern nur den Speicher für eine Wellenfunktion. Darüber hinaus ist der numerische Aufwand des Splitpropagators im Vergleich zum CHEBYSHEV-Propagator deutlich geringer, denn die Propagation erfordert pro Zeitschritt nur das numerische Äquivalent einer HAMILTON-Operation. Zudem erweist sich die Splitnäherung als sehr robust gegenüber größeren Zeitschritten [7]. Diese Effizienz bezüglich des Speicherbedarfes und des numerischen Aufwandes sowie die numerische Stabilität zeichnen den Splitpropagator für hochdimensionale Simulationen aus [18, 34, 57, 58].

### 2.5.3 Propagation in imaginärer Zeit

Der Ausgangspunkt jeder Dynamik ist eine stationäre Wellenfunktion aus Eigenzuständen des HAMILTON-Operators. Meist werden die erforderlichen Eigenfunktionen über den direkten Weg der Diagonalisierung bestimmt. Für hochdimensionale Systeme stellt dieses Vorgehen jedoch eine schwierige Aufgabe dar [59, 60]. In zeitabhängigen Beschreibungen solcher Systeme bietet alternativ die Propagation in imaginärer Zeit eine leicht zu implementierende Methode für die Berechnung der benötigten Eigenzustände und Energien [61]: Der Zeitentwicklungsoperator (2.11) wird durch die Einführung der imaginären Zeit  $\tau = it$  direkt in die nichtunitäre Form

$$\hat{U}(\tau) = \exp(-\hat{H}\tau) \quad (2.61)$$

überführt und erhält somit nicht mehr die Norm. Die propagierte Wellenfunktion

$$\psi(\tau) = \hat{U}(\tau)\psi(0) = \sum_n \exp(-E_n\tau)c_n\chi_n \quad (2.62)$$

folgt aus der Anwendung des transformierten Zeitentwicklungsoperators auf eine günstig gewählte Startwellenfunktion  $\psi(0)$ . Diese Operation wird in der Basis der Eigenzustände  $\{\chi_n\}$  des HAMILTON-Operators dargestellt. Die Ausgangswellenfunktion  $\psi(0) = \sum_n c_n \chi_n$  wird durch die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  festgelegt. Der Zeitentwicklungsoperator (2.61) nimmt in der Basis der Eigenfunktionen eine diagonale Gestalt mit den zugehörigen Energien  $E_n$  an.

Die Entwicklung der zeitabhängigen Wellenfunktion (2.62) in der Basis der Eigenzustände des HAMILTON-Operators zeigt, daß durch die Propagation in imaginärer Zeit die einzelnen Eigenfunktionsanteile in der Startwellenfunktion mit exponentiell abfallenden Faktoren multipliziert werden. Die Stärke des exponentiellen Abfalls wird durch die entsprechenden Energien der jeweiligen Eigenzustände bestimmt. Folglich verbleibt in der Asymptotik der Propagation nur der Anteil des Eigenzustands mit der kleinsten Energie, des Grundzustands, in der zeitabhängigen Wellenfunktion. Um die numerische Darstellbarkeit sicherzustellen, wird die Wellenfunktion nach jedem Zeitschritt renormiert und zudem der Zeitschritt hinreichend klein gewählt.

Ausgehend von dem so resultierenden Grundzustand werden die angeregten Zustände sukzessive durch analoge Propagation berechnet, jedoch unter der Nebenbedingung der Orthogonalität der zeitabhängigen Wellenfunktion bezüglich der schon bestimmten Eigenzustände. Aus der propagierten Wellenfunktion werden nach jedem Zeitschritt die Anteile der bisher berechneten Eigenzustände im SCHMIDT'schen Orthogonalisierungsverfahren herausprojiziert und nachfolgend die verbleibende Wellenfunktion renormiert.

Auf diese Weise kann das Spektrum der Eigenzustände in aufsteigender Reihenfolge mit hoher numerischer Genauigkeit bestimmt werden. Die Separation quasientarteter Eigenzustände  $\chi_n$  und  $\chi_{n'}$ , deren Energien  $|E_n - E_{n'}| \ll 1$  sich nur gering unterscheiden, erfordert aufgrund des nahezu gleichen exponentiellen Abfalls eine längere Propagationszeit. Symmetriebedingt entartete Eigenzustände sind energetisch vollständig äquivalent und können somit nicht durch das verwendete Energiekriterium getrennt werden.

Für die Propagation in imaginärer Zeit muß der eingeführte CHEBYSHEV-Propagator nur wenig abgeändert werden. In der Entwicklung des transformierten Zeitentwicklungsoperators (2.61) werden nun reguläre CHEBYSHEV-Polynome

$$\Xi_n^r(x) = \cos(n \arccos(x)) \quad (2.63)$$

über dem reellen Intervall  $-1 \leq x \leq 1$  als Basis verwendet, die aus der Rekursionsrelation

$$\Xi_{n+1}^r(x) = 2x\Xi_n^r(x) - \Xi_{n-1}^r(x) \quad \Xi_0^r(x) = 1 \quad \Xi_1^r(x) = x \quad (2.64)$$



resultieren und durch die Orthonormalitätsrelation

$$\int_{-1}^1 \frac{\Xi_n^r(x)\Xi_m^r(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx = \frac{\pi}{2-\delta_{n0}} \delta_{nm} \quad (2.65)$$

gekennzeichnet sind. Mit Einführung des renormierten HAMILTON-Operators (2.55) folgt aus der analogen Entwicklung der Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators im Operatorargument  $x = -\hat{H}_{\text{norm}}$  der abgewandelte CHEBYSHEV-Propagator

$$\hat{U}_{\text{cheb}}(\Delta\tau) \approx \exp\left(\left[\frac{1}{2}\Delta E + V_{\text{min}}\right]\Delta\tau\right) \sum_n a_n^r(\alpha)\Xi_n^r(x) \quad (2.66)$$

in imaginärer Zeit mit dem Parameter  $\alpha = \frac{1}{2}\Delta E\Delta\tau$ . Die wiederum über die Orthonormalitätsrelation (2.65) bestimmten Entwicklungskoeffizienten

$$a_n^r(\alpha) = \frac{2-\delta_{n0}}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\exp(\alpha x)\Xi_n^r(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx = (2-\delta_{n0})I_n(\alpha) \quad (2.67)$$

resultieren als modifizierte Besselfunktionen erster Art  $I_n(\alpha)$ . Der Funktionswert der modifizierten Besselfunktionen fällt schon für Ordnungen  $n$  exponentiell gegen Null ab, die größer sind als die Wurzel des Argumentes  $\sqrt{\alpha}$ . Deshalb konvergiert die Chebyshev-Entwicklung für die Propagation in imaginärer Zeit noch schneller als für die entsprechende Propagation in reeller Zeit.

Der Splitpropagator in imaginärer Zeit folgt direkt aus Gl. (2.59) durch Substitution des imaginären Zeitschritts  $\Delta\tau = \mathbf{i}\Delta t$ . Die vorgestellte Diskussion der Splitnäherung bleibt auch nach dieser Transformation unverändert gültig.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup>Im Fehler der Splitnäherung (2.60), nun in Ordnungen des imaginären Zeitschritts, muß die imaginäre Einheit  $\mathbf{i}$  durch ein Minuszeichen ersetzt werden.

