

Kapitel 2

Die Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung

2.1 Die Potentialfläche

Für ein System bestehend aus N Elektronen und M Kernen lautet der nicht relativistische Hamiltonoperator \hat{H} (in atomaren Einheiten) allgemein:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \geq i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B \geq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1)$$

Der erste Term $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ beschreibt die kinetische Energie der Elektronen mit dem Index i . Auf gleiche Weise steht der zweite Term $\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ für die kinetische Energie der Kerne mit dem Index A . Die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne steht im dritten Term $\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$. Danach folgt die Energie, die aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auftritt, im Ausdruck $\sum_{i=1}^N \sum_{j \geq i}^N \frac{1}{r_{ij}}$. Der letzte Term $\sum_{A=1}^M \sum_{B \geq A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ beschreibt die Kern-Kern-Wechselwirkung untereinander.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit molekulardynamischen Problemen, in denen vorausgesetzt wird, daß die Kernbewegung von der Elektronenbewegung separiert werden kann. Diese Annahme basiert auf der viel größeren Masse der Kerne im Vergleich zur Masse der Elektronen ($m_{Kern} \gg m_{Elektron}$). Daraus folgt, daß zunächst die schnelle Bewegung der Elektronen im Feld festgehaltener Kerne betrachtet werden kann. Bei dieser Annahme handelt es sich um die Born-Oppenheimer-Näherung [27].

Das bedeutet, daß der Term $\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$, der in Gleichung (2.1) die kinetische Energie der Kerne beschreibt, nach Lösung des elektronischen Problems später separat behandelt werden kann. Vernachlässigt werden dabei kinetische Kopplungsterme, das heißt, im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist der Operator der kinetischen Energie diagonal. Der Term $\sum_{A=1}^M \sum_{B \geq A}^M \frac{Z_Z Z_B}{R_{AB}}$ der Kern-Kern-Wechselwirkung wird als konstant angenommen und später nach Lösung des elektronischen Problems zur Gesamtenergie addiert.

Die verbleibenden Terme bilden den Hamiltonoperator \hat{H}_{el} in der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für die elektronische Wellenfunktion ψ_{el} :

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (2.2)$$

Auf Details zur iterativen Lösung dieser zeitunabhängigen Schrödingergleichung wird in dieser Arbeit nicht eingegangen und stattdessen beispielhaft auf die Literatur [28] verwiesen. In Kapitel 5 erfolgt bei der Untersuchung des Photodesorptionsprozesses am System CO/Cr₂O₃ eine rein qualitative Beschreibung der Topologien der für diesen Vorgang berechneten hochdimensionalen elektronischen Potentialhyperflächen [29–31]. Die Lösung der Gleichung (2.2) liefert Eigenenergien $E_{el}(R_A)$ parametrisch als Funktion der Kernkoordinaten R_A . Nach Addition des Energieterms für die Kern-Kern-Wechselwirkung wird die Gesamtenergie als Funktion der Kernkoordinaten erhalten:

$$E_{gesamt} = E_{el}(R_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B \geq A}^M \frac{Z_Z Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

Diese Gesamtenergie als Funktion der Kernkoordinaten entspricht einer Potentialkurve oder bei Betrachtung mehrerer Freiheitsgrade einer Potentialhyperfläche. Eine berechnete Potentialhyperfläche ist Grundlage entweder für klassische Trajektorienrechnungen oder für die in dieser Arbeit vorgestellten quantenmechanischen Wellenpaketrechnungen zur Simulation der Kernbewegung auf Basis der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

2.2 Allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Von nun an soll nur noch die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion $\Psi(q, t)$ betrachtet werden, wobei q im Augenblick für beliebige

Kernkoordinaten stehen soll.

$$\hat{H}(q, t)\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(q, t) \quad (2.4)$$

Als Hamiltonoperator $\hat{H}(q, t)$ geht in diese Gleichung der Ausdruck

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{gesamt} \quad (2.5)$$

ein. E_{gesamt} ist die aus den elektronischen Strukturrechnungen gewonnene Potentialhyperfläche als Funktion der Kernkoordinaten. Der kinetische Energieterm in Gleichung (2.5) entspricht der kinetischen Energie der Kerne und wurde bei der Berechnung der Potentialhyperfläche im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung außer Acht gelassen. Allgemein kann der in die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion eingehende Hamiltonoperator (2.5) als $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ formuliert werden.

Um eine formale Lösung für Gleichung (2.4) zu erhalten, wird ein Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ definiert. Dieser bildet die Kernwellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ auf einen späteren Zeitpunkt t ab:

$$\Psi(q, t) = \hat{U}(t)\Psi(q, t = 0) \quad (2.6)$$

Einsetzen dieses Ausdrucks (2.6) in die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion liefert

$$\hat{H}\hat{U}(t)\Psi(t = 0) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t)\Psi(t = 0) \quad (2.7)$$

$$\Leftrightarrow [\hat{H}\hat{U}(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t)]\Psi(t = 0) = 0 \quad (2.8)$$

Wegen $\Psi(t = 0) \neq 0$ wird folgende Bestimmungsgleichung für $\hat{U}(t)$ erhalten:

$$\hat{H}\hat{U}(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t) \quad (2.9)$$

Im Fall eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators lautet eine Lösung der Differentialgleichung (2.9) für den Zeitentwicklungsoperator:

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \quad (2.10)$$

Die Randbedingungen der Differentialgleichung (2.9) sind $t_0 = 0$ und $\hat{U}(t_0) = \hat{1}$.

Die für die Behandlung der Kernbewegung zentrale Gleichung ist also die Abbildung der Kernwellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ auf einen späteren Zeitpunkt:

$$\Psi(q, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\Psi(q, t = 0) \quad (2.11)$$

Die Anwendung des Hamiltonoperators als Argument einer Exponentialfunktion ist nicht direkt möglich, sondern über eine Reihenentwicklung definiert. Auf Methoden, die bezüglich der Reihenentwicklung variieren, wird in Kapitel 3 bei der Beschreibung des in dieser Arbeit erstellten Wellenpaketprogramms eingegangen. Die Berechnung der Wirkung des Hamiltonoperators auf die Kernwellenfunktion in den in dieser Arbeit auftretenden Winkelkoordinaten ist komplizierter als in kartesischen Abstandskordinaten. Das wird in den folgenden Unterkapiteln noch diskutiert.

Das nächste Unterkapitel beschäftigt sich jedoch zunächst mit der Diskretisierung der Kernwellenfunktion auf einem Gitter und der Durchführung der Hamiltonoperation am eindimensionalen Beispiel einer kartesischen Abstandskordinate.

2.3 Numerische Behandlung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Zwei wesentliche Schritte bei der Berechnung der Zeitentwicklung der Kernwellenfunktion gemäß Gleichung (2.11) sind die Diskretisierung der Kernwellenfunktion $\Psi(q)$ auf einem Gitter und die Berechnung der Wirkung des Hamiltonoperators [32]. Zunächst wird in diesem Unterkapitel auf die Gitterdarstellung eingegangen.

Eine globale Approximation der Wellenfunktion $\Psi(q)$ durch einen endlichen Satz aus N_f Funktionen $g_n(q)$ lautet

$$\Psi(q) \approx \bar{\Psi}(q) = \sum_{n=0}^{N_f-1} a_n g_n(q) \quad (2.12)$$

Die Funktionen $g_n(q)$ sind zunächst allgemeine analytische Funktionen der kontinuierlichen Variable q . Die Entwicklungskoeffizienten a_n werden bestimmt, indem die approximierte Wellenfunktion der Gleichung (2.12) jeweils der 'echten' Wellenfunktion an einem Satz diskreter Gitterpunkte gleichgesetzt wird. Die Anzahl

der Gitterpunkte N_g entspricht dabei der Anzahl der analytischen Funktionen N_f .

$$\Psi(q_j) \equiv \bar{\Psi}(q_j) = \sum_{n=0}^{N_g-1} a_n g_n(q_j) \quad (2.13)$$

Diese Anpassung an einen Satz diskreter Gitterpunkte ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

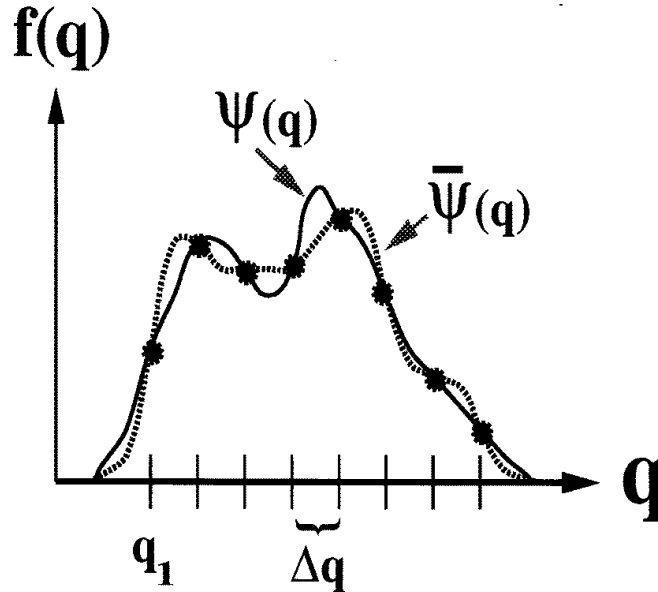


Abbildung 2.1: Repräsentation der Kernwellenfunktion auf einem Gitter

Werden nicht beliebige analytische Funktionen $g_n(q)$ verwendet, sondern ein orthogonales Funktionensystem, dann gilt:

$$\sum_{n=0}^{N_g-1} g_n(q_i) g_n^*(q_j) = \delta_{ij} \quad (2.14)$$

Die einzelnen Entwicklungskoeffizienten a_n lassen sich dann aus den echten Wellenfunktionswerten und den analytischen Funktionen an der Gesamtheit der diskreten Gitterpunkte ermitteln:

$$a_n = \sum_{j=0}^{N_g-1} \Psi(q_j) g_n^*(q_j) \quad (2.15)$$

Auf einen Spezialfall dieser diskreten Transformation (2.15) wird im folgenden Unterabschnitt eingegangen.

2.3.1 Fourier-Methode

In der Fourier-Methode [33] wird als orthogonales Funktionensystem eine Basis aus ebenen Wellen gewählt:

$$g_k(q) = e^{i2\pi kq/L} \quad k = -\left(\frac{N_g}{2} - 1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N_g}{2} \quad (2.16)$$

Diese Funktionen werden auf einem äquidistanten Gitter $q_j = (j - 1)\Delta q$, ($j = 1, \dots, N_g$) der Länge L und mit dem Gitterabstand Δq dargestellt. Wie in Gleichung (2.12) lautet die globale Approximation der Wellenfunktion dann

$$\Psi(q) \approx \sum_{k=-(N_g/2-1)}^{N_g/2} a_k e^{i2\pi kq/L} \quad (2.17)$$

und die Entwicklungskoeffizienten sind die diskreten Fourier-Entwicklungskoeffizienten a_k

$$a_k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N_g} \Psi(q_j) e^{-i2\pi kq_j/L} \quad (2.18)$$

Diese Entwicklungskoeffizienten stellen die Amplitude der Wellenfunktion im Impulsraum dar, wobei automatisch ein diskretes äquidistantes Impulsraumgitter mit dem Gitterabstand $\Delta p = 2\pi/L$ erzeugt wird.

In dieser Impulsraumdarstellung der Wellenfunktion werden Operatoren, die Ableitungen nach der Ortskoordinate enthalten, wie der Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ oder der Operator der kinetischen Energie $\hat{T} = \frac{p^2}{2M} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial q^2}$, zu multiplikativ anwendbaren Operatoren. Ihre Wirkung wird in dieser Darstellung durch Multiplikation mit dem Eigenwertspektrum $T(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ des Operators berechnet. Der erste Schritt bei der Berechnung der Wirkung des kinetischen Energieoperators $\hat{T}\Psi(q)$ besteht also aus einer Fouriertransformation der Kernwellenfunktion $\Psi(q)$ vom Ortsraum in den Impulsraum, was gemäß Gleichung (2.18) zu den Entwicklungskoeffizienten a_k bzw. zur Wellenfunktion $\tilde{\Psi}(k)$ führt. Der zweite Schritt ist die komponentenweise Multiplikation eines jeden Wellenfunktionwertes im k -Raum mit dem Wert des Operators an dem jeweiligen Punkt:

$$\frac{\hat{p}^2}{2M} \tilde{\Psi}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} a_k \quad (2.19)$$

Vervollständigt wird diese Operation durch eine inverse Fouriertransformation des Resultates der Multiplikation in Gleichung (2.19) in den Ortsraum.

Besonders effizient wird diese Methode aufgrund der Existenz von schnellen Fouriertransformationen (FFT: Fast Fourier Transformation), die bezüglich der verwendeten Gitterpunktzahl wie $N \log_2 N$ skalieren.

Die Berechnung der Wirkung des Operators der potentiellen Energie $\hat{V}\Psi(q)$ ist innerhalb der bis jetzt beschriebenen Methode sehr einfach. Sie besteht aufgrund der Diagonalität dieses Operators im Ortsraum aus einer Multiplikation der Wellenfunktion auf dem Ortsraumgitter mit den Werten der potentiellen Energie an den jeweiligen Gitterpunkten:

$$\hat{V}\Psi(q) = V(q)\Psi(q) \quad (2.20)$$

In diesem Unterkapitel sind Gitterdarstellung und Hamiltonoperation für den ein-dimensionalen kartesischen Fall diskutiert worden. Die in dieser Arbeit noch darzustellenden quantendynamischen Rechnungen sind mehrdimensional und enthalten Winkelkoordinaten. Deren numerische Behandlung ist komplizierter als die Behandlung kartesischer Koordinaten und wird im nun folgenden Unterkapitel betrachtet.

2.4 Behandlung der Winkelkoordinaten

Der Hamiltonoperator für die in Abbildung 2.2 gezeigten Koordinaten lautet:

$$\hat{H}(Z, \theta, \phi) = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{2I} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \hat{V}(Z, \theta, \phi) \quad (2.21)$$

Z beschreibt den Abstand des Schwerpunkts des Moleküls von der schematisch angedeuteten Oberfläche. Es handelt sich bei Z um eine kartesische Koordinate, die bezüglich der Diskretisierung der Wellenfunktion und der Berechnung des Operators der Translationsenergie wie im letzten Unterkapitel beschrieben behandelt wird. Die Winkelkoordinaten θ und ϕ beschreiben die Drehung des Moleküls in den beiden Ebenen parallel und senkrecht zur Oberflächennormale. Das dargestellte zweiatomige Molekül soll ein Trägheitsmoment I besitzen.

Bezüglich der Winkelkoordinaten werden drei verschiedene Darstellungen diskutiert [34–36]. Die Bezeichnungen dieser Darstellungen lauten (in englischer Sprache) Discrete Variable Representation (DVR), Generalized Discrete Variable Representation (GDVR) und Finite Basis Representation (FBR). Die DVR

und die GDVR gehen von der Darstellung der Anfangswellenfunktion auf einem zweidimensionalen θ - ϕ -Ortsraumgitter aus. Die Berechnung des Rotationsanteils des Hamiltonoperators (2.21) erfolgt durch die in diesem Unterkapitel noch zu demonstrierende Transformation in eine Darstellung, in der \hat{T}_{rot} multiplikativ anwendbar ist. Die Operation $\hat{T}_{rot}\Psi$ besteht dann wie im Fall der kartesischen Abstandskoordinate aus der Multiplikation mit dem entsprechenden Eigenwertspektrum. Der Unterschied zwischen der DVR und der GDVR liegt in der Berechnung der Wirkung des Operators der potentiellen Energie.

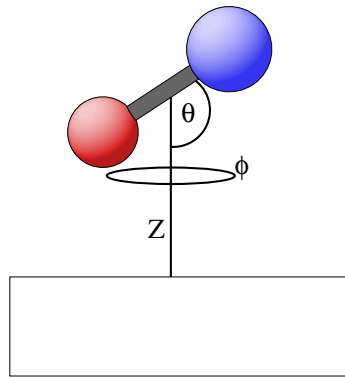


Abbildung 2.2: Darstellung der betrachteten Winkelkoordinaten θ und ϕ

Lemoine schlägt dagegen die FBR als primären Raum zur Propagation eines Wellenpaketes vor [36]. Die Anfangswellenfunktion wird auf einem l-m-Gitter dargestellt. Die DVR bzw. GDVR hängt mit dieser FBR über die schon erwähnte Transformation zusammen. Die FBR entspricht dem Raum, in dem \hat{T}_{rot} multiplikativ ist. Bei einer kartesischen Abstandskoordinate wäre die Anfangswellenfunktion in einer FBR die Impulsraumdarstellung der Wellenfunktion.

2.4.1 Discrete Variable Representation

In dieser einfachsten Darstellung wird der Operator \hat{V} der potentiellen Energie durch Multiplikation der Wellenfunktion in der Ortsdarstellung mit den Werten der potentiellen Energie an den jeweiligen Gitterpunkten angewandt:

$$\hat{V}^{DVR}\Psi^{DVR} = V(Z, \theta, \phi)\Psi^{DVR} \quad (2.22)$$

Der translatorische Teil des kinetischen Energie-Operators wird auf schon beschriebene Weise durch Multiplikation der Wellenfunktion im Impulsraum mit

dem Eigenwertspektrum $\hbar^2 k^2 / 2M$ ausgeführt:

$$\hat{T}_{trans}^{DVR} \Psi^{DVR} = Z_{FFT} K Z_{FFT}^\dagger \Psi^{DVR} \quad (2.23)$$

Im Ausdruck (2.23) steht Z_{FFT} für eine Fouriertransformation in der Schwerpunktsabstandscoordinate Z gemäß Gleichung (2.18) und K für das Eigenwertspektrum $\hbar^2 k^2 / 2M$.

Die Wirkung des Rotationsanteils \hat{T}_{rot} des Operators der kinetischen Energie auf die Wellenfunktion wird folgendermaßen berechnet:

$$\hat{T}_{rot}^{DVR} \Psi^{DVR} = \Phi_{FFT} \Theta l(l+1) \Theta^\dagger \Phi_{FFT}^\dagger \Psi^{DVR} \quad (2.24)$$

Um die Vorgehensweise der Berechnung $\hat{T}_{rot}^{DVR} \Psi^{DVR}$ zu verdeutlichen, wird an dieser Stelle die numerische Implementierung im Rahmen der Discrete Variable Representation (DVR) dargestellt. Im Ausdruck (2.24) steht Φ_{FFT} für eine Fouriertransformation bezüglich des Azimuthwinkels ϕ . Die Matrix Θ transformiert die in ϕ fouriertransformierte Wellenfunktion in eine spektrale Darstellung (FBR), in welcher der Rotationsenergieoperator durch Multiplikation mit seinem Eigenwertspektrum angewandt werden kann. Zur Berechnung der Wirkung von Operatoren, die nur vom Polarwinkel θ abhängen, ist eine Discrete Variable Representation, basierend auf Gauss-Quadratur-Punkten und orthogonalen Polynomen, die beste Darstellung [34].

Das Gitter für den Polarwinkel θ besteht aus den Stützstellen einer Gauss-Legendre-Quadratur. Das bedeutet, daß die Gitterpunkte θ_i die Nullstellen des Legendrepolynoms $P_{j_{max}+1}^{m=0}(\cos \theta)$ vom Grade $N_\theta = j_{max} + 1$ sind. Es soll hervorgehoben werden, daß unabhängig vom jeweiligen und noch zu definierenden azimuthalen Gitterpunkt ϕ_j immer das Legendrepolynom mit $m=0$ Grundlage für die Gitterdefinition im Polarwinkel θ ist. Der Wert $j_{max} + 1$ entspricht dabei der Anzahl der Gitterpunkte N_θ in θ , wobei j_{max} die höchste Rotationsquantenzahl sein soll, die in der Berechnung noch auftritt.

Das Gitter für den Azimuthwinkel ϕ besteht aus $N_\phi = 2M_{max} + 1$ äquidistanten Gitterpunkten zwischen 0 und 2π . M_{max} ist dabei die größte zu repräsentierende Projektion des Rotationsvektors J auf die z-Achse, in diesem Fall also auf die Oberflächennormale. Wegen $M_{max} = j_{max}$ gilt: $N_\phi = 2N_\theta - 1$. Für die Gitterpunkte ϕ_j gilt:

$$\phi_j = \frac{2\pi}{N_\phi} (j - 1/2) \quad j = 1, 2, 3, \dots, 2N_\theta - 1 \quad (2.25)$$

Das gemäß Gleichung (2.25) konstruierte Gitter ist periodisch im Intervall zwischen 0 und 2π , was einer vollständigen Umdrehung des Schwerpunkts des Moleküls bezüglich des Azimuthwinkels ϕ entspricht (siehe Abbildung 2.2).

Um im Rahmen der DVR die Wirkung des Rotationsteils des Operators der kinetischen Energie gemäß Gleichung (2.24) zu berechnen, ist zunächst eine Entwicklung der Wellenfunktion in ebene Wellen (Fouriertransformation) bezüglich ϕ durchzuführen. Die Operation $\Phi_{FFT}^\dagger \Psi^{DVR}$ in Gleichung (2.24) wird numerisch auf dem θ - ϕ -Gitter ausgeführt:

$$\Psi^{DVR}(\theta_i, \phi_j) = \sum_{m=-j_{max}}^{j_{max}} a_m(\theta_i) e^{im\phi_j} \quad (2.26)$$

Aufgrund der Orthogonalität des Funktionensystems können die Entwicklungskoeffizienten $a_m(\theta_i)$ explizit ausgedrückt werden:

$$a_m(\theta_i) = \frac{1}{N_\phi} \sum_{j=1}^{N_\phi} \Psi^{DVR}(\theta_i, \phi_j) e^{-im\phi_j} \quad (2.27)$$

Die nach Gleichung (2.24) anschließende Operation $\Theta^\dagger \Phi_{FFT}^\dagger \Psi^{DVR}$ besteht aus einer Gauß-Legendre-Entwicklung der aus $\Phi_{FFT}^\dagger \Psi^{DVR}$ resultierenden Fourierkoeffizienten $a_m(\theta_i)$. Diese Entwicklung in eine Basis aus assoziierten Legendrepolynomen P_l^m muß für jeden einzelnen m-Wert, das heißt für jeden $a_m(\theta_i)$ -Vektor durchgeführt werden:

$$a_m(\theta_i) = \sum_{l=|m|}^{N_\theta-1} b_l^m P_l^m(\theta_i) w(\theta_i) \quad (2.28)$$

Der in (2.28) auftretende Term $w(\theta_i)$ ist die in einer Gauß-Quadratur auftretende Wichtungsfunktion. Auch hier lassen sich die Entwicklungskoeffizienten b_l^m explizit ausdrücken, wobei diese nur für $l \geq m$ physikalische Bedeutung haben:

$$b_l^m = \frac{1}{N_\theta(N_\theta - 1)} \sum_{i=1}^{N_\theta} a_m(\theta_i) P_l^m(\theta_i) w(\theta_i) \quad (2.29)$$

Einsetzen des Ausdrucks (2.27) für die Fourierkoeffizienten $a_m(\theta_i)$ in Gleichung (2.29) liefert für $l \geq m$:

$$b_l^m = \frac{1}{N_\phi N_\theta (N_\theta - 1)} \sum_{i=1}^{N_\theta} \sum_{j=1}^{N_\phi} \Psi^{DVR}(\theta_i, \phi_j) e^{-im\phi_j} P_l^m(\theta_i) w(\theta_i) \quad (2.30)$$

Mittels des Ausdrucks (2.30) ist ersichtlich, daß über den Umweg einer Fouriertransformation bezüglich der Azimutwinkelkoordinate ϕ eine Entwicklung der DVR-Wellenfunktion in eine Basis aus Kugelflächenfunktionen erfolgt ist. Der Term $e^{-im\phi_j} P_l^m(\theta_i)$ entspricht dabei den Kugelflächenfunktionen Y_l^m , die sich aus den assoziierten Legendrepolyomen P_l^m durch Multiplikation mit dem komplexen Phasenfaktor $e^{-im\phi}$ ergeben. Gleichung (2.30) beschreibt eine Transformation der DVR-Wellenfunktion in eine FBR. In dieser spektralen Darstellung kann der $l(l+1)$ -Term aus Gleichung (2.24) einfach angewandt werden. Es handelt sich dabei um die Multiplikation der transformierten Wellenfunktion b_l^m mit dem Eigenwertspektrum des Rotationsenergieoperators:

$$\tilde{b}_l^m = \frac{l(l+1)}{2I} b_l^m \quad (2.31)$$

Die aus dieser Multiplikation resultierende Wellenfunktion \tilde{b}_l^m ist das Resultat der Operation $l(l+1)\Theta^\dagger \Phi_{FFT}^\dagger \Psi^{DVR}$. Um die Berechnung der Wirkung des Rotationsteil des kinetischen Energieoperators nach Gleichung (2.24) zu vervollständigen, sind gemäß $\Phi_{FFT}\Theta\tilde{b}_l^m$ abschließend eine Legendre-Rücktransformation (Θ) und eine Fourier-Rücktransformation (Φ_{FFT}) bezüglich ϕ auf \tilde{b}_l^m anzuwenden. Auf diese Weise wird $\tilde{\Psi}^{DVR} = \hat{T}_{rot}^{DVR}\Psi^{DVR}$ erhalten. Abbildung 2.3 zeigt Energieniveaus, die mittels der beschriebenen Gauß-Legendre Methode zur Berechnung der Wirkung des Rotationsenergieoperators für einen freien Rotator, das heißt für das Potential $V=0$, berechnet worden sind. Die Eigenzustände wurden durch Propagation in Imaginärzeit und mit Hilfe des Splitpropagators bestimmt. Auf beide Methoden wird in Kapitel 3 bei der Beschreibung des in dieser Arbeit erstellten Wellenpaketprogramms noch eingegangen. Es ist ein Trägheitsmoment $I=1$ verwendet worden, so daß die numerisch erhaltenen Energieniveaus leicht direkt mit den analytischen Werten $E(l) = l(l+1)/2I$ verglichen werden können. Abbildung 2.3 zeigt nicht entartete Energieniveaus, da die Berechnung pseudo-eindimensional ($N_\theta = 8, N_\phi = 1$) durchgeführt worden ist. Die erwartete $2l+1$ -fache Entartung der Energieniveaus ist aus Tabelle 2.1 ersichtlich, in der die Resultate für eine zweidimensionale Berechnung ($N_\theta = 8, N_\phi = 15$) mit ansonsten gleichen Parametern zusammengestellt sind. Es konnten 26 Zustände mit korrekter Entartung und einer Genauigkeit von 10 Stellen berechnet werden.

Die beschriebene Methode zur Berechnung von $\hat{T}_{rot}\Psi$ verursacht jedoch Probleme. Wie sich in Abbildung 2.4 zeigt, erhält ein einfacher Gauß-Legendre Hin-

Zustand	Energie (au)	Zustand	Energie (au)	Zustand	Energie (au)
1	0.0000000000	10	6.0000000000	19	10.0000000000
2	1.0000000000	11	6.0000000000	20	10.0000000000
3	1.0000000000	12	6.0000000000	21	10.0000000000
4	1.0000000000	13	6.0000000000	22	10.0000000000
5	3.0000000000	14	6.0000000000	23	10.0000000000
6	3.0000000000	15	6.0000000000	24	10.0000000000
7	3.0000000000	16	6.0000000000	25	10.0000000000
8	3.0000000000	17	10.0000000000	26	15.0000000000
9	3.0000000000	18	10.0000000000		

Tabelle 2.1: Durch Propagation in Imaginärzeit berechnete Energieniveaus des freien Rotators mit $I=1$

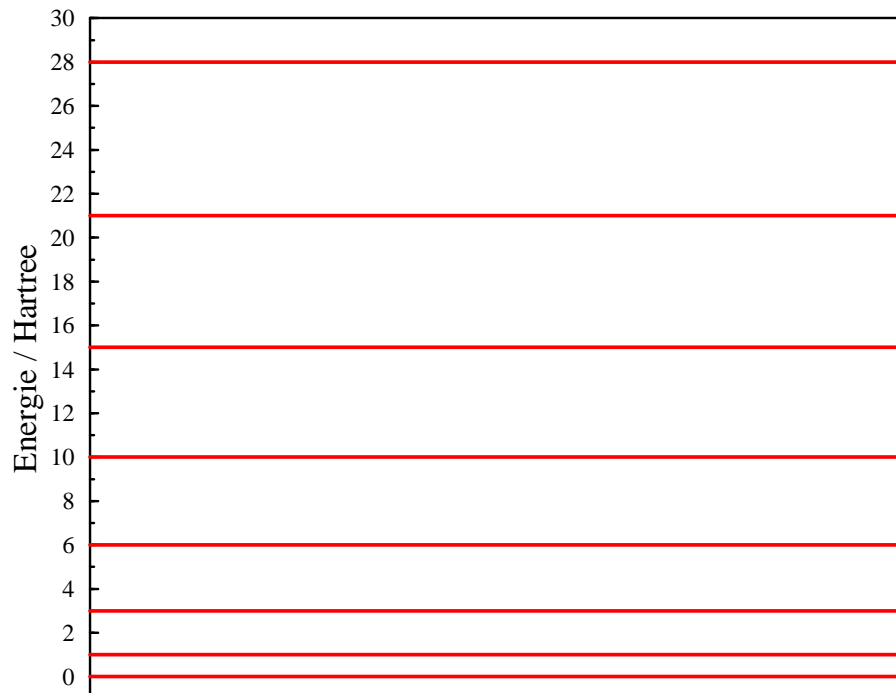


Abbildung 2.3: Durch Propagation in Imaginärzeit berechnete Energieniveaus des pseudo-eindimensionalen freien Rotators mit $I=1$

Rück-Transformationszyklus nicht die Norm. Die Abbildung wurde erstellt, indem zunächst die gaußförmige Wellenfunktion

$$\Psi^{DVR} = e^{-5(\phi-3.14)^2} e^{-5(\theta-2.1)^2} \quad (2.32)$$

auf einem zweidimensionalen θ - ϕ -Gitter konstruiert und normiert worden ist. Entsprechend den obigen Ausführungen wurde die 2D-Wellenfunktion dann über eine Fouriertransformation in ϕ , gefolgt von einer Entwicklung der resultierenden Fourierkoeffizienten in Legendrepolynome in den FBR-Raum transformiert. Nach anschließender inverser Transformation wurde die Norm der resultierenden Wellenfunktion berechnet und die Abweichung von 1 in Abbildung 2.4 als $(1 - \langle \psi^{DVR} | \psi^{DVR} \rangle) \cdot 10^4$ aufgetragen. Diese Prozedur wurde mit verschiedenen Anzahlen an Gitterpunkten im Polarwinkel θ wiederholt. Die Anzahl der Gitterpunkte in ϕ ändert sich dementsprechend automatisch.

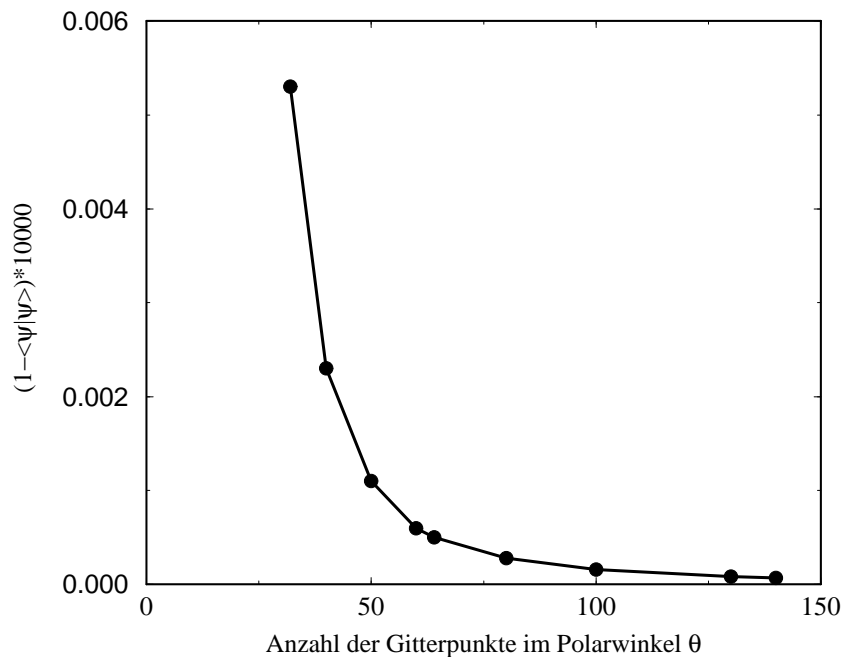


Abbildung 2.4: Normverlust nach Gauß-Legendre-Fourier-Hin-Rücktransformation eines zweidimensionalen Gausswellenpaketes in θ und ϕ

Es fällt sofort auf, daß eine Hin-Rücktransformation eines normierten Wellenpaketes in einem Normverlust resultiert. Der Normverlust nimmt mit steigender Anzahl an Gitterpunkten in θ ab. Diese fehlende Normerhaltung weist auf Pro-

bleme in der Verwendung des zweidimensionalen θ - ϕ -Gitters hin, denn ein derartiger Normverlust tritt bei einem kartesischen x-y-Gitter nicht auf. Wird eine zweidimensionale Fouriertransformation auf eine Wellenfunktion angewandt, die auf einem zweidimensionalen kartesischen Gitter konstruiert und normiert wird, dann resultiert nach anschließender inverser zweidimensionaler Fouriertransformation kein Normverlust. Dies ist zum Beispiel der Fall bei Verwendung von mehr als einer kartesischen Abstandskoordinate. In einem derartigen Fall liefern Hin-Rücktransformationen auch dann Normerhaltung, wenn die normierte Anfangswellenfunktion physikalisch nicht sinnvoll gewählt worden ist. Ein physikalisch nicht sinnvolles Beispiel ist beispielsweise eine Anfangswellenfunktion, die nach Fouriertransformation auf dem Impulsraumgitter nicht darstellbar ist.

Die fehlende Normerhaltung im Abbildung 2.4 zugrunde liegenden Beispiel einer zweidimensionalen Wellenfunktion auf einem zweidimensionalen Winkelgitter basiert darauf, daß die Anzahl der Gitterpunkte in θ und ϕ größer ist als die Anzahl der spektralen Basisfunktionen in der endlichen Basisdarstellung (FBR). Das hat zur Folge, daß die Transformationsmatrix L zwischen der DVR und der FBR im Gegensatz zu einer zweidimensionalen kartesischen Gitterdarstellung rechteckig und nicht quadratisch ist. Für die Überlappmatrix nach einem DVR-FBR-Hin-Rücktransformationszyklus ausgehend vom zweidimensionalen θ - ϕ -Gitter gilt:

$$\Delta = LL^\dagger \neq 1 \quad (2.33)$$

Abbildung 2.4 demonstriert, daß in der DVR als primärem Darstellungsraum eine möglichst hohen Gitterpunktzahl im Polarwinkel θ nötig ist, um die Problematik des Normverlustes zu reduzieren.

2.4.2 Generalized Discrete Variable Representation

Die GDVR ist eine Erweiterung und Verallgemeinerung gegenüber der DVR bezüglich der Darstellung und Berechnung des Operators der potentiellen Energie [37]. Der im letzten Abschnitt demonstrierte Normverlust während eines DVR-FBR Transformationszyklus wird durch eine GDVR nicht beseitigt. Die Wirkung des Rotationsanteils und des Translationsanteils des kinetischen Energieoperators wird in der GDVR wie in der DVR angewandt:

$$\hat{T}_{rot}^{GDVR} \Psi^{GDVR} = \Phi_{FFT} \Theta(l(l+1)) \Theta^\dagger \Phi_{FFT}^\dagger \Psi^{GDVR} \quad (2.34)$$

$$\hat{T}_{trans}^{GDVR} \Psi^{GDVR} = Z_{FFT} K Z_{FFT}^\dagger \Psi^{GDVR} \quad (2.35)$$

Auf die Operation $\hat{T}_{rot} \Psi$ ist bereits sehr detailliert im vorigen Unterkapitel eingegangen worden. Die Berechnung der Wirkung des Operators der Rotationsenergie erfolgt im Rahmen der GDVR analog zur Berechnung im Rahmen der DVR. Auch in der GDVR basiert diese Berechnung numerisch also auf der im letzten Unterkapitel dargestellten Gauß-Legendre-Transformation.

In der GDVR findet eine aufwendigere Anwendung des potentiellen Energieoperators \hat{V} statt. Im Gegensatz zu einer mehrdimensionalen direkten Produktdarstellung ist die Transformation zwischen der im letzten Unterkapitel beschriebenen DVR und der spektralen Darstellung (FBR) bei den hier verwendeten Winkelkoordinaten θ und ϕ nicht unitär und die beiden Räume sind nicht isomorph. Wird angenommen, daß der Operator der potentiellen Energie innerhalb der DVR diagonal ist, dann ist die Ortsraumgitterdarstellung des Hamiltonoperators nicht notwendigerweise äquivalent zur spektralen Darstellung. Die Multiplikation der auf dem Ortsraumgitter dargestellten Wellenfunktion mit den Werten der potentiellen Energie an den jeweiligen Gitterpunkten führt zu neuen Komponenten in der Wellenfunktion, die orthogonal zu dem durch die spektrale Basis aufgespannten Raum sind. Innerhalb der GDVR wird ein Projektionsoperator Δ eingeführt, der dafür sorgt, daß die Gitterdarstellung des Hamiltonoperators in dem durch die spektrale Basis aufgespannten Raum bleibt. Dies geschieht durch Projektion der auf dem Ortsraumgitter dargestellten Wellenfunktion auf den durch die endliche Basis aus assoziierten Legendre-Funktionen aufgespannten Raum. Die Darstellung des Operators der potentiellen Energie ist in der GDVR

$$\hat{V}^{GDVR} = \Phi_{FFT} \Delta \Phi_{FFT}^\dagger V(Z, \theta, \phi) \quad (2.36)$$

Der Projektionsoperator Δ ist dabei die blockdiagonale Überlappmatrix für die Polarwinkelkoordinate θ und beträgt für den m -ten Block:

$$\Delta_{i,j}^m = \sqrt{w_i w_j} \sum_{l=|m|} P_l^m(\theta_i) P_l^m(\theta_j) \quad (2.37)$$

Diese Überlappmatrix Δ^m ist nicht diagonal für $|m| > 0$ und wird in der GDVR bei der Berechnung der Wirkung des Operators der potentiellen Energie berücksichtigt:

$$\hat{V}^{GDVR}\Psi^{GDVR} = \Phi_{FFT}\Delta\Phi_{FFT}^\dagger V(Z, \theta, \phi)\Psi^{GDVR} \quad (2.38)$$

Die Hamiltonoperation $\hat{H}^{GDVR}\Psi^{GDVR}$ lautet also innerhalb dieser Darstellung:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{GDVR}\Psi^{GDVR} = & \left(Z_{FFT}KZ_{FFT}^\dagger + \Phi_{FFT}\Theta l(l+1)\Theta^\dagger\Phi_{FFT}^\dagger \right. \\ & \left. + \Phi_{FFT}\Delta\Phi_{FFT}^\dagger V(Z, \theta, \phi) \right) \Psi^{GDVR} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Durch Faktorisierung kann die Anzahl der Fouriertransformationen bezüglich des Azimutwinkels ϕ noch reduziert werden:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{GDVR}\Psi^{GDVR} = & \left(Z_{FFT}KZ_{FFT}^\dagger + \Phi_{FFT}(\Theta l(l+1)\Theta^\dagger\Phi_{FFT}^\dagger \right. \\ & \left. + \Delta\Phi_{FFT}^\dagger V(Z, \theta, \phi)) \right) \Psi^{GDVR} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der numerische Aufwand wird also im Vergleich zur DVR um eine Fouriertransformation Φ_{FFT} bezüglich des Azimutwinkels und um eine Matrix-Vektor-Multiplikation Δ erhöht.

An dieser Stelle werden die Resultate einiger Observablen vergleichend gegenübergestellt, die für eine Eigenzustandsberechnung und für eine Realzeitpropagation in der DVR bzw. in der GDVR erhalten werden.

Zunächst wird als Testbeispiel der energetisch tiefste Eigenzustand des zweidimensionalen θ - ϕ -abhängigen elektronischen Grundzustandspotentials für das System CO/Cr₂O₃ berechnet. Die Eigenzustandsberechnung erfolgt mittels der in Kapitel 3 noch darzustellenden Methode der Propagation in Imaginärzeit. Das Potential stammt aus einem mehrdimensionalen analytischen Fit, wobei die neben θ und ϕ vorhandenen Bewegungsfreiheitsgrade an ihrem Gleichgewichtswert eingefroren wurden.

Gegenübergestellt werden die Resultate bei Verwendung des Splitpropagators und des Chebyshevpropagators in der DVR mit dem Ergebnis bei Verwendung des Chebyshevpropagators in der GDVR. Tabelle 2.2 enthält die Ergebnisse für die Energie und den Erwartungswert des Polarwinkels $\langle \theta \rangle$ nach der Propagation in Imaginärzeit zur Berechnung des Grundzustandes des zweidimensionalen θ - ϕ -Potentials. Bis auf tolerierbare Abweichungen im Erwartungswert für den Polarwinkel θ liefern die Verwendung des Splitpropagators in der DVR und des Chebyshevpropagators in der GDVR annähernd die gleichen Ergebnisse. Daraus wird geschlossen, daß der Darstellungsraum (DVR oder GDVR) für die hier

Methode	Δt	‡ Zeitschritte	Energie (au)	$\langle \theta \rangle$
Split (DVR)	10.0	1000	-0.0061128281	122.04173107
Chebyshev (DVR)	500.0	200	-0.0068539893	123.24893674
Chebyshev (GDVR)	500.0	200	-0.0061128281	122.04233704

Tabelle 2.2: Durch Propagation in Imaginärzeit berechnete Energieniveaus eines θ - ϕ -Potentials mit verschiedenen Methoden, $N_\theta = 38$, $N_\phi = 75$

betrachteten Erwartungswerte keine Rolle spielt. Die Abweichungen bei Verwendung des Chebyshevpropagators in der DVR von den anderen Resultaten ist auf eine Instabilität dieses Propagators bei Propagationen in Imaginärzeit und gleichzeitiger Verwendung der Gauß-Legendre-Methode zurückzuführen. Die GDVR als Darstellungsraum ermöglicht die Verwendung dieses Propagators, da das gleiche Resultat wie beim Splitpropagator erhalten wird. Bei einer Propagation in Realzeit treten die Stabilitätsprobleme des Chebyshevpropagators nicht auf, weswegen nun eine derartige Propagation betrachtet wird.

Zu diesem Zweck wird der berechnete Eigenzustand des elektronischen Grundzustandspotentials vertikal auf die analoge zweidimensionale θ - ϕ -Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands für das System CO/Cr₂O₃ transferiert. Wiederum wurden die anderen Bewegungsfreiheitsgrade an den Gleichgewichtswerten des elektronischen Grundzustands eingefroren. Auf dieser Potentialfläche findet eine Zeitentwicklung des Erwartungswertes $\langle \theta \rangle$ statt. In Abbildung 2.5 ist der Zeitverlauf dieses Erwartungswertes dargestellt.

Die Propagation unter Verwendung des Chebyshevpropagators innerhalb der GDVR als Darstellungsraum liefert keine sichtbaren Abweichungen gegenüber den DVR-Resultaten für den Erwartungswert $\langle \theta \rangle$.

Die später noch vorzustellenden Rechnungen zur Photodesorption können deshalb in der DVR als Darstellungsraum durchgeführt werden. Für zukünftige Anwendungen sollten Rechnungen, die Winkelkoordinaten enthalten, jedoch im Rahmen einer GDVR durchgeführt werden, da es sich bei der GDVR um die exaktere Methode handelt.

Zwischen den Resultaten der beiden Propagationmethoden (Split-Chebyshev) ist ebenfalls kein Unterschied erkennbar. Das weist darauf hin, daß die Verwendung des Splitpropagators bei genügend kleinem Zeitschritt (hier: $\Delta t = 10.0$ au)

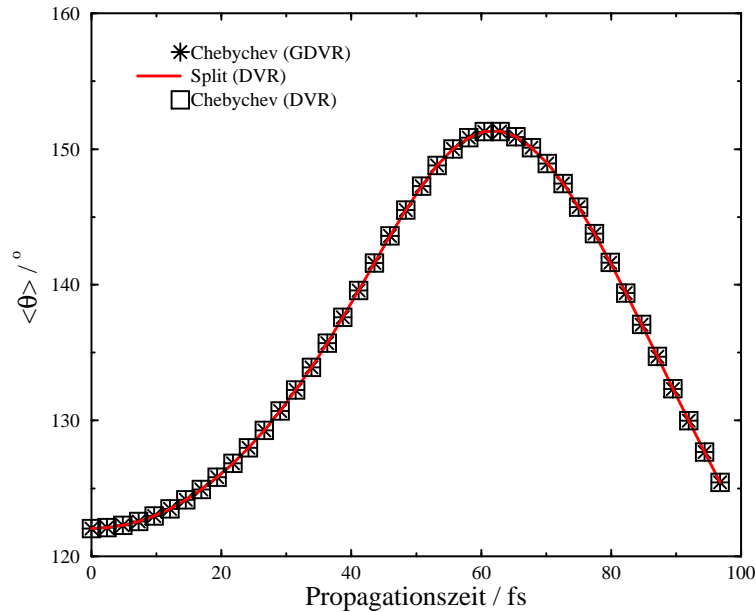


Abbildung 2.5: Erwartungswert $\langle \theta \rangle$ für Propagation auf zweidimensionaler Potentialfläche mit verschiedenen Methoden, $N_\theta = 68$, $N_\phi = 135$

legitimiert ist, da keine sichtbaren Abweichungen des Erwartungswertes $\langle \theta \rangle$ gegenüber dem Chebychevresultat auftritt.

2.4.3 Finite Basis Representation

Die FBR wird von Lemoine als primärer Darstellungsraum für multidimensionale Rechnungen mit nicht-kartesischen Koordinaten favorisiert [36]. Die Wellenfunktion wird bezüglich der Winkelkoordinaten nicht auf einem zweidimensionalen θ - ϕ -Gitter dargestellt, sondern anhand ihres l-m-Zustands definiert.

Dabei sind auch gemischte Darstellungen denkbar. Das bedeutet, daß innerhalb einer dreidimensionalen Behandlung unter Berücksichtigung der Schwerpunktsabstandskoordinate Z und der beiden Winkelkoordinaten θ und ϕ die Translation wie in der DVR und GDVR weiterhin mittels der Diskretisierung auf einem Ortsraumgitter behandelt wird.

Der Translationsanteil des kinetischen Energieoperators wird deshalb in einer solchen gemischten Darstellung weiterhin wie in der DVR und der GDVR

angewandt:

$$\hat{T}_{trans}^{FBR}\Psi^{FBR} = Z_{FFT}KZ_{FFT}^\dagger\Psi^{FBR} \quad (2.41)$$

Ein Vorteil in einer FBR für die Winkelkoordinaten ist die sehr einfache Anwendbarkeit des Operators \hat{T}_{rot} . Es handelt sich nur um eine Multiplikation der Wellenfunktion mit dem Rotationsenergie-Eigenwertspektrum $l(l+1)$:

$$\hat{T}_{rot}^{FBR}\Psi^{FBR} = l(l+1)\Psi^{FBR} \quad (2.42)$$

Die Wirkung des Operators der potentiellen Energie kann innerhalb der FBR nach eindimensionalen Gauß-Legendre- und Fouriertransformationen zwischen der spektralen Darstellung und der zweidimensionalen DVR für die Winkelkoordinaten berechnet werden:

$$\hat{V}^{FBR}\Psi^{FBR} = \Theta^\dagger\Phi_{FFT}^\dagger V(Z, \theta, \phi)\Phi_{FFT}\Theta\Psi^{FBR} \quad (2.43)$$

Ein weiterer Vorteil der FBR als primärem Darstellungsraum liegt darin, daß die bei der Diskussion der DVR bereits genannte Überlappmatrix $L^\dagger L = 1$ ist. Daraus folgt, daß das in der DVR als primärem Darstellungsraum wegen $LL^\dagger \neq 1$ auftretende Problem des Normverlustes nach einer Gauß-Legendre-Hin-Rücktransformation hier keine Rolle spielt. Weiterhin kann in der FBR die Anzahl der Gitterpunkte auf die Hälfte reduziert werden. Wenn j_{max} der höchste Rotationszustand in der Rechnung ist, dann werden innerhalb der FBR $N_{rot} = (j_{max} + 1)^2 \approx j_{max}^2$ Basisfunktionen benötigt. In einer DVR werden dagegen $N_\theta = j_{max} + 1$ Gitterpunkte für den Polarwinkel und $N_\phi = 2j_{max} + 1$ Gitterpunkte für den Azimuthwinkel gebraucht. Das hat insgesamt $N_\theta N_\phi \approx 2j_{max}^2$ Gitterpunkte zur Folge.

Die FBR als Darstellungsraum ist noch nicht numerisch implementiert und für Untersuchungen zur Photodesorption verwendet worden. Sie wurde hier dennoch zwecks Vollständigkeit der Betrachtungen vorgestellt und ist eine Perspektive für zukünftige Untersuchungen. Eine Implementierung ist wegen ihrer Vorteile bezüglich der Anzahl der notwendigen Zustände sicher sinnvoll.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, daß die Implementierung eines parallelen Algorithmus für die Berechnung einer Legendre-Transformation auf einem M-abhängigen Gitter Bestandteil aktueller Untersuchungen ist [38]. Weitere Ausführungen und Anwendungsbeispiele bezüglich der in diesem Kapitel diskutierten Winkelkoordinaten finden sich in der Literatur [39–47].

Das nun folgende Kapitel enthält eine Beschreibung des für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Wellenpaketprogramms.