

Kapitel 3

Wellenpaketprogramm

Im Verlauf der Anfertigung dieser Dissertation ist das fünfdimensionale Wellenpaketprogramm *dyn5d* erstellt worden. Es ermöglicht die quantendynamische Simulation von Photodesorptionsereignissen zweiatomiger Moleküle von Oberflächen. Elektronische Potentialhyperflächen für den Grundzustand und den angeregten Zustand eines derartigen Adsorbat-Substrat-Systems müssen dazu zuvor berechnet und analytisch gefittet oder anderweitig konstruiert worden sein. Auf diesen Potentialhyperflächen wird dann mit dem Wellenpaketprogramm *dyn5d* die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Systemkernwellenfunktion gelöst.

Obwohl die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen nicht fünfdimensional sind und nicht alle Möglichkeiten des erstellten Programms gleichzeitig ausgeschöpft worden sind, wird das Programm in diesem Kapitel in seiner Gesamtheit vorgestellt. Das erfüllt den Zweck der Dokumentation angefertigter Arbeit und ist Bezugspunkt für weitere Arbeiten und Anwendungen.

3.1 Der Hamiltonoperator

Der dem Wellenpaketprogramm *dyn5d* zugrundeliegende Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}(Z, \theta, \phi, X, r) = & -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \\ & - \frac{1}{2\mu r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ & + \hat{V}(Z, \theta, \phi, X, r) \end{aligned} \quad (3.1)$$

enthält Terme für drei kartesische Koordinaten Z , X , r und zwei Winkelkoordinaten θ und ϕ . Diese Koordinaten sind in Abbildung 3.1 an einem zweiatomigen Molekül über einer Oberfläche gezeigt. Die beiden Atome sollen die Massen m_a und m_b haben. Das Molekül hat dann die in den Ausdruck (3.1) eingehende Gesamtmasse $M = m_a + m_b$ und die reduzierte Masse $\mu = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b}$.

Die kartesische Koordinate Z beschreibt den Abstand des Schwerpunkts des Moleküls von der Oberfläche. Da Photodesorptionsereignisse betrachtet werden sollen, ist diese Abstandskoordinate unerlässlich. Wenn später in dieser Arbeit von erfolgreicher Desorption oder von Desorptionswahrscheinlichkeit gesprochen wird, dann beziehen sich diese Aussagen auf Anteile der Kernwellenfunktion, die sich im asymptotischen Bereich bezüglich dieser Schwerpunktsabstandskoordinate Z befinden. Der asymptotische Bereich ist dadurch gekennzeichnet, daß das Molekül für große Z -Werte keinen Wechselwirkungskräften mit der Oberfläche mehr unterliegt, das heißt, es befindet sich im Vakuum.

Eine Beschreibung der Bewegung des Schwerpunkts des Moleküls im Sinne einer Diffusionsbewegung entlang der Oberfläche wird durch die laterale Koordinate X ermöglicht. Diese Koordinate ist bei der Berechnung der am Photodesorptionsprozeß des Systems CO/Cr₂O₃ beteiligten Potentialflächen, die in Kapitel 5 kurz skizziert wird, berücksichtigt worden.

Ebenfalls kartesisch ist die interne Abstandskoordinate r , welche die Schwingung der beiden Atome gegeneinander berücksichtigt. Im zugehörigen Term für die kinetische Energie innerhalb des Hamiltonoperators steht deshalb die reduzierte Masse μ . Auf eine interne Schwingungsanregung des Moleküls nach erfolgter Photodesorption wird in Kapitel 4 bei Betrachtung des Systems NO/NiO(100) eingegangen.

Der Polarwinkel θ und der Azimuthwinkel ϕ beschreiben die Rotation des Moleküls in den Ebenen senkrecht und parallel zur Oberfläche. Der Definitionsbereich von θ erstreckt sich von 0-180°, derjenige von ϕ reicht von 0-360°, entspricht also einer vollen Drehung des Moleküls innerhalb einer Ebene parallel zur Oberfläche. Der Term μr^2 in Gleichung (3.1) ist das Trägheitsmoment I des zweiatomigen Moleküls. Die Winkelkoordinaten sind wesentlich für die Beschreibung stereodynamischer Effekte, das heißt der Ausrichtung des Moleküls im Raum während der Desorption. Diese Effekte treten in Kapitel 5 bei der Simulation der Photodesorption im System CO/Cr₂O₃ in den Vordergrund.

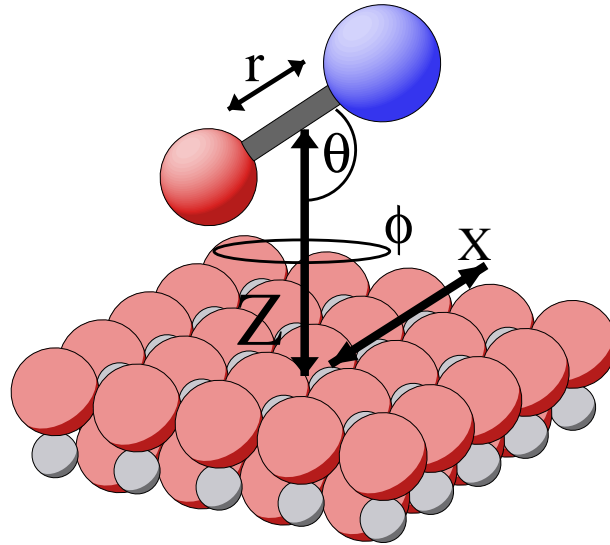


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der im Wellenpaketprogramm *dyn5d* berücksichtigten möglichen Bewegungsfreiheitsgrade eines zweiatomigen Moleküls auf einer Oberfläche

Die Wirkung der drei Terme des Hamiltonoperators für die kinetische Energie in den drei kartesischen Koordinaten Z , X und r wird mit Hilfe der in Kapitel 2 dargestellten Fourier-Methode berechnet. Die Behandlung des komplizierteren Rotationsenergieanteils erfolgt mittels der ebenfalls in Kapitel 2 vorgestellten Gauß-Legendre-Methode nach Corey und Lemoine [34].

Es sollte noch erwähnt werden, daß der Term $\frac{1}{2\mu r^2}$ im Rotationsenergieanteil des Hamiltonoperators (3.1) problematisch ist. Dieser Term stellt im Gegensatz zu den Termen $\frac{1}{2M}$ und $\frac{1}{2\mu}$ keine Konstante dar. Bei der Berechnung der Wirkung dieses Teils muß als Näherung entweder ein konstantes r [48] oder der jeweilige (zeitabhängige) Erwartungswert $\langle r \rangle$ eingesetzt werden. In bisherigen mehrdimensionalen Studien am System NO/NiO war die interne Schwingungskordinate r eingefroren und es wurde der Gleichgewichtswert r_0 des elektronischen Grundzustands als Konstante verwendet [22].

Anstelle der internen Schwingungskordinate kann eine weitere laterale kartesische Verschiebungsordinate Y betrachtet werden, die die Bewegung des Moleküls senkrecht zu X beschreibt. In diesem Fall wird die interne Schwingung eingefroren und für r in Gleichung (3.1) der Gleichgewichtswert verwendet.

3.2 Propagatoren

In Kapitel 2 ist die für die Behandlung der Kernbewegung zentrale Gleichung abgeleitet worden, welche die Abbildung der Kernwellenfunktion zum Zeitpunkt $t=0$ auf einen späteren Zeitpunkt t vollzieht:

$$\Psi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\Psi(t=0) \quad (3.2)$$

Zur Berechnung dieser Abbildung existieren verschiedene Algorithmen [49]. Im Programm *dyn5d* sind vier Methoden (Propagatoren) implementiert, Gleichung (3.2) zu lösen. Sie unterscheiden sich in der Reihenentwicklung bzw. in der Teilung des Exponentialterms. Die vier Methoden werden an dieser Stelle vorgestellt. Allgemein kann jede Funktion, also auch die in Gleichung (3.2) enthaltene Exponentialfunktion eines Operators, in orthogonale Polynome entwickelt werden. Als besonders günstig haben sich wegen ihrer Konvergenzeigenschaften komplexe Chebyshevpolynome erwiesen. Diese sind Grundlage des Chebyshevpropagators, der sich durch hohe Stabilität und Effizienz vor allem für große Zeitschritte auszeichnet. Es handelt sich um einen globalen Propagator. Als Alternative wird der für kleine Zeitschritte sehr gut geeignete Newtonpropagator vorgestellt, der bei Verwendung nicht-hermitescher Hamiltonoperatoren eine Rolle spielen kann. Ein sehr einfacher Propagator ist der Splitpropagator, der auf einer Teilung des Exponentialterms in Komponenten für die kinetische und potentielle Energie basiert. Dieser Propagator zeichnet sich durch seinen sehr geringen Rechenaufwand aus, ist aber bezüglich der Zeitschrittgröße und Genauigkeit vor Verwendung sorgfältig mit anderen Methoden zu vergleichen. Weiterhin ist eine Mischform aus Split- und Chebyshevpropagator vorhanden, die die Berücksichtigung von Außerdiagonalelementen im Term für die potentielle Energie ermöglicht.

3.2.1 Chebyshevpropagator

Der von R. Kosloff entwickelte Chebyshevpropagator beruht auf einer Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators in eine Reihe aus komplexen Chebyshevpolynomen [50, 51]:

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \sum_{n=0}^{N=\infty} a_n \cdot \Phi_n\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \approx \sum_{n=0}^N a_n \cdot \Phi_n\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \quad (3.3)$$

Die komplexen Chebychevpolynome $\Phi_n(\hat{X})$ werden als Funktion eines Operators \hat{X} verwendet und stehen mit den reellen Chebychevpolynomen T_n gemäß $\Phi_n(\hat{X}) = T_n(-i\hat{X})$ in Beziehung. Die komplexen Chebychevpolynome sind orthogonal im Definitionsbereich $(-i, +i)$. Der in einer Rechnung betrachtete Eigenwertbereich des Hamiltonoperators, der Argument der Polynome ist, wird dem Definitionsbereich der Chebychevpolynome angeglichen und in den Wertebereich $(-1, 1)$ verschoben. Das resultiert in dem folgenden Ausdruck für einen normierten Hamiltonoperator \hat{H}_{norm} :

$$\hat{H}_{norm} = 2 \cdot \frac{\hat{H} - \hat{I} \cdot \left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)}{\Delta E} \quad (3.4)$$

Die Größe ΔE steht für den auf dem gewählten Gitter darstellbaren Energiebereich und beträgt in einem eindimensionalen kartesischen Beispiel:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{max} - E_{min} \\ &= V_{max} + T_{max} - V_{min} - T_{min} \\ &= V_{max} - V_{min} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2M(\Delta x)^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dabei sind V_{max} und V_{min} die auf dem Ortsraumgitter auftretenden Extremwerte der potentiellen Energie. Die minimale kinetische Energie T_{min} ist 0, der Maximalwert T_{max} der kinetischen Energie berechnet sich über $T_{max} = P_{max}^2/2M$ aus dem maximal darstellbaren Impuls $P_{max} = \frac{\hbar\pi}{\Delta x}$.

Einsetzen eines aus Gleichung (3.4) gewonnenen expliziten Ausdrucks für \hat{H} in die zentrale Zeitabbildungsgleichung (3.2) liefert

$$\Psi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right) \cdot t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\Delta E}{2} t \hat{H}_{norm}\right) \cdot \Psi(t=0) \quad (3.6)$$

Der zweite Faktor der rechten Seite wird nun in komplexe Chebychevpolynome entwickelt. Es wird dann die numerisch umzusetzende Gleichung (3.7) erhalten:

$$\Psi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right) \cdot t\right) \cdot \sum_{n=0}^N a_n(\alpha) \cdot \Phi_n(-i \cdot \hat{H}_{norm}) \cdot \Psi(t=0) \quad (3.7)$$

mit $\alpha = \frac{\Delta E \cdot t}{2\hbar}$

Als Entwicklungskoeffizienten $a_n(\alpha)$ ergeben sich die Besselfunktionen der ersten Art ($a_0(\alpha) = J_0(\alpha)$, $a_n(\alpha) = 2J_n(\alpha)$). Die für die Konvergenz der Entwicklung (3.7) notwendige Anzahl an Summanden wird durch die Eigenschaft der

Besselfunktionen bestimmt, daß deren Wert exponentiell abnimmt, sobald die Ordnung n (also der Summationsindex in Gleichung (3.7)) größer wird als das Argument α . Das ist der zentrale Aspekt des Chebychevpropagators, denn durch dieses Kriterium wird die Reihenentwicklung numerisch exakt. Der Fehler bei der Berechnung der Zeitentwicklung der Kernwellenfunktion liegt damit im Bereich der Maschinengenauigkeit. Die Anzahl der Summanden in der Chebycheventwicklung wird also durch α und damit durch die Zeitschrittgröße t , die Extremwerte des Potentials auf dem Ortsraumgitter und durch den Gitterpunktastand Δx (im eindimensionalen kartesischen Fall) bestimmt.

Die komplexen Chebychevpolynome selbst werden mittels einer Rekursionsformel berechnet:

$$\begin{aligned}\phi_{n+1} &= -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \\ \phi_n &= \Phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \cdot \Psi(t=0) \\ \Phi_0(-i\hat{H}_{norm}) &= \hat{I} \quad , \quad \Phi_1(-i\hat{H}_{norm}) = -i\hat{H}_{norm}\end{aligned}\quad (3.8)$$

Die Anzahl der pro Zeitschritt durchzuführenden Hamiltonoperationen hängt direkt mit der Anzahl der Terme in der Reihenentwicklung (3.7) zusammen.

3.2.2 Newtonpropagator

Der Newtonpropagator wurde als stabilere Alternative zum Chebychevpropagator für Zeitpropagationen entwickelt, in denen der Hamiltonoperator nicht hermitesch ist [52, 53]. Ein nicht-hermitescher Hamiltonoperator tritt zum Beispiel auf, wenn negative imaginäre Potentiale als absorbierende Randbedingungen verwendet werden.

Die Methode basiert auf der Newtonschen Interpolationsformel, nach der eine analytische Funktion $f(z)$ folgendermaßen durch ein Polynom dargestellt werden kann:

$$f(z) \approx P_{N-1}(z) \equiv \sum_{n=0}^{N-1} a_n \prod_{j=0}^{n-1} (z - x_j) \quad (3.9)$$

An den Stützstellen x_j gilt $f(x_j) \equiv P(x_j)$. In gleicher Weise läßt sich für eine Funktion, die den Hamiltonoperator als Argument hat, schreiben:

$$f(\hat{H}) \approx P_{N-1}(\hat{H}) \equiv \sum_{n=0}^{N-1} a_n \prod_{j=0}^{n-1} (\hat{H} - x_j \hat{I}) \quad (3.10)$$

Die Entwicklungskoeffizienten werden als 'divided difference' (dividierte Differenzen)-Koeffizienten bezeichnet und betragen:

$$\begin{aligned} a_0 &= f[x_0] = f(x_0) \\ a_1 &= f[x_0, x_1] = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} \\ a_k &= f[x_0, x_1, \dots, x_k] = \frac{f(x_k) - P_{k-1}(x_k)}{\prod_{j=0}^{k-1} (x_k - x_j)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die Funktion f kann in dieser Methode beliebig gewählt werden. Die einzige Bedingung an diese Funktion ist, daß ihr Wert an den Stützstellen berechnet werden kann. In dieser Arbeit handelt es sich bei der Funktion natürlich um den Zeitentwicklungsoperator $f(\hat{H}) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$. Die Entwicklungskoeffizienten hängen über Gleichung (3.11) von der Funktion f ab.

Eigentlich müssen die Stützstellen x_j die Eigenwerte des Operators (im vorliegenden Fall des Hamiltonoperators \hat{H}) sein [52]. Diese können aber nur durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators \hat{H} gewonnen werden, die für realistische Probleme zu aufwendig ist. Diese Problematik wird umgangen, indem die Stützstellen approximiert werden. Beim Newtonpropagator werden als genäherte Stützstellen die Nullstellen des $(N+1)$ -sten Chebyshevpolynoms verwendet:

$$x_j = 2 \cos \frac{\pi(2j+1)}{N+1} \quad (3.12)$$

Ähnlich wie beim Chebyshevpropagator ist eine Skalierung und Verschiebung des Hamiltonoperators durchzuführen, die zu folgendem Ausdruck für den normierten Operator führt:

$$\hat{H}_{norm} = 4 \cdot \frac{\hat{H} - \lambda_{min}}{\lambda_{max} - \lambda_{min}} - 2 \quad (3.13)$$

Die Entwicklungskoeffizienten a_n werden weiterhin gemäß Gleichung (3.11) berechnet, jedoch mittels der Funktion $f[(\lambda_{max} - \lambda_{min}) \cdot (z+2)/(4 + \lambda_{min})]$. Die Energien λ_{min} und λ_{max} sind eine untere und eine obere Schranke für das Intervall des Eigenwertbereichs von \hat{H} . Die dann bei der Realisierung von Gleichung (3.10) auftretenden Produktterme werden rekursiv berechnet:

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \Psi(t=0) \\ \phi_1 &= (\hat{H}_{norm} - x_0)\phi_0 \\ \phi_{n+1} &= (\hat{H}_{norm} - x_n)\phi_n \end{aligned} \quad (3.14)$$

Das Resultat der Berechnung eines Zeitschritts wird durch Summation der einzelnen Terme erhalten:

$$\phi = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\Psi(t=0) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n \cdot \phi_n \quad (3.15)$$

Die Reihenentwicklung wird als konvergiert betrachtet, wenn der Summand $a_n|\phi_n|$ eine definierte Toleranzgrenze unterschreitet.

3.2.3 Splitpropagator

Der Splitpropagator basiert auf einer Approximation des Zeitentwicklungsoperators durch symmetrisches Teilen des kinetischen Energieoperators auf folgende Weise [54–56]:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{T}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{T}t\right) + O(t^3) \quad (3.16)$$

Der Fehler bei dieser einfachen Teilung entsteht dadurch, daß der kinetische und der potentielle Energieoperator nicht kommutieren. Die Propagation der Wellenfunktion mit Hilfe des Splitpropagators besteht in einem eindimensionalen Beispiel einer kartesischen Abstandskoordinate aus den folgenden Schritten: Zuerst wird die Wellenfunktion in den Impulsraum fouriertransformiert, um dort eine Multiplikation mit dem freien Teilchen-Propagator $\exp(-\frac{ik^2t}{4M\hbar})$ durchzuführen. Nach Rücktransformation in den Ortsraum wird der potentielle Energieteil durch Multiplikation der Wellenfunktion mit $\exp(-\frac{iV(r)t}{\hbar})$ angewendet. Es folgt eine weitere Fouriertransformation in den Impulsraum, wo erneut eine Multiplikation der Wellenfunktion mit $\exp(-\frac{ik^2t}{4M\hbar})$ erfolgt. Die Propagation über einen Zeitschritt der Größe t ist nach einer anschließenden Rücktransformation in den Ortsraum vervollständigt. Die Wirkung des potentiellen Energieteils und des kinetischen Energieteils werden also in ihrer jeweiligen lokalen Darstellung berechnet.

Numerisch noch effizienter ist dieser Propagator, wenn der potentielle Energieoperator anstelle des kinetischen Energieoperators symmetrisch geteilt wird:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{V}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{T}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{V}t\right) + O(t^3) \quad (3.17)$$

In diesem Fall ist für jeden Zeitschritt nur noch eine Fourier-Hin-Rück-Transformation erforderlich.

3.2.4 Split-Chebyshevpropagator

Eine weitere Alternative besteht in einer Mischung aus dem Splitpropagator und dem Chebyshevpropagator. Die Approximation des Zeitentwicklungsoperators erfolgt zunächst analog zum Splitpropagator:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{T}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\hat{T}t\right) \quad (3.18)$$

Es gibt Fälle, in denen der Operator \hat{V} der potentiellen Energie nicht diagonal ist. Außerdiagonalelemente treten zum Beispiel bei diabatischen Rechnungen oder bei Kopplung der beteiligten elektronischen Zustände durch ein äußeres Feld auf. Der Term $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right)$ kann dann nicht multiplikativ auf die Wellenfunktion angewandt werden. Stattdessen wird analog zum bereits präsentierten Chebyshevpropagator eine Entwicklung dieses Terms in Chebyshevpolynome durchgeführt, wie es in [57] vorgeschlagen wird:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right) \cdot \Psi \approx \sum_n a_n \Phi_n\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right) \cdot \Psi \quad (3.19)$$

Die Polynome Φ_n werden auch hier rekursiv berechnet:

$$\begin{aligned} \phi_{n+1} &= -2i\hat{V}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \\ \phi_n &= \Phi_n(-i\hat{V}_{norm}) \cdot \Psi(t=0) \\ \Phi_0(-i\hat{V}_{norm}) &= \hat{I} \quad , \quad \Phi_1(-i\hat{V}_{norm}) = -i\hat{V}_{norm} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Analog zum Chebyshevpropagator ist \hat{V}_{norm} der auf den Wertebereich (-1,1) skalierte Operator der potentiellen Energie (nicht der Gesamtenergie wie beim Chebyshevpropagator), a_n sind die gleichen Entwicklungskoeffizienten wie beim Chebyshevpropagator. In das Argument der Entwicklungskoeffizienten geht allerdings nicht der auf dem Gitter darstellbare Gesamtenergiebereich, sondern der aus den Extremwerten des Potentials auf dem Ortsraumgitter berechnete Bereich der potentiellen Energie ein.

Ein Rechenzeitgewinn gegenüber der Verwendung des Chebyshevpropagators mit einer Entwicklung des 'gesamten' Zeitentwicklungsoperators $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)$ liegt darin begründet, daß bei Verwendung dieses gemischten Propagators die hohe Anzahl der pro Zeitschritt nötigen Fourier- und Legendre-Transformationen vermieden wird. Aufgrund der Spaltung des Exponentialterms in Gleichung (3.18) sind pro Zeitschritt nur zwei dieser Transformationszyklen durchzuführen. Ein

Rechenzeitverlust gegenüber dem Splitpropagator basiert natürlich darauf, daß bei dem gemischten Propagator die Berechnung des $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{V}t\right)$ -Terms mittels einer Rekursion aufwendiger ist als eine einfache multiplikative Anwendung dieses Terms. Ein Beispiel für die Verwendung des gemischten Propagators wird im Unterkapitel über die Berücksichtigung zeitabhängiger äußerer Felder gezeigt.

3.3 Propagation in Imaginärzeit

Im Programm *dyn5d* ist eine Methode implementiert, die die Bestimmung von Eigenwerten und Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung durch Propagation in imaginärer Zeit ermöglicht [58]. Dazu wird in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung die Zeit t durch Imaginärzeit $\tau = i \cdot t$ ersetzt. Die zu Gleichung (3.2) analoge Abbildungsgleichung lautet dann:

$$\Psi(\tau) = \exp\left(-\hat{H}\tau\right) \Psi(0) \quad (3.21)$$

Entwickelt man die Anfangswellenfunktion $\Psi(0)$ in Eigenfunktionen ψ_n des Hamiltonoperators, dann wird ersichtlich, daß jeder Summand in der Entwicklung (3.22) mit einer für den entsprechenden Eigenwert charakteristischen Geschwindigkeit unendlich klein wird:

$$\Psi(\tau) = \exp\left(-\hat{H}\tau\right) \cdot \sum_n c_n \psi_n(0) = \sum_n c_n \exp(-E_n \cdot \tau) \psi_n(0) \quad (3.22)$$

In dieser Entwicklung verbleibt nach einer bestimmten Propagationszeit nur noch der zum Grundzustand gehörende Summand, weil die Grundzustandswellenfunktion ψ_0 wegen ihres energetisch am tiefsten liegenden Eigenwertes E_0 mit der kleinsten Rate verschwindet.

Energetisch höhere Eigenzustände mitsamt ihrer Wellenfunktionen werden durch Projektion erhalten. Nach Berechnung der Grundzustandswellenfunktion ψ_0 entspricht die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands der Grundzustandswellenfunktion des Operators

$$\hat{H}_1 = (\hat{I} - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|) \cdot \hat{H} \cdot (\hat{I} - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|) \quad (3.23)$$

Allgemein ist der n -te angeregte Zustand Grundzustand des Operators

$$\hat{H}_n = \left(\hat{I} - \sum_{m=0}^{n-1} |\psi_m\rangle\langle\psi_m|\right) \cdot \hat{H} \cdot \left(\hat{I} - \sum_{m=0}^{n-1} |\psi_m\rangle\langle\psi_m|\right) \quad (3.24)$$

Die numerische Umsetzung der Berechnung höherer Eigenzustände erfolgt mittels einer Filterprozedur. Die bereits berechneten Eigenfunktionen ψ_n werden gespeichert, um deren Überlapp mit der aktuellen Wellenfunktion bei Berechnung der Eigenfunktion ψ_{n+1} zu bestimmen. Die niedrigeren Eigenfunktionen ψ_n , multipliziert mit ihrem jeweiligen Überlapp mit der aktuellen Wellenfunktion werden dann von der aktuellen Wellenfunktion subtrahiert. Diese Filterprozedur (einschließlich einer Renormierung) wird nach jedem Zeitschritt wiederholt.

Wird der Chebyshevpropagator verwendet, dann wird der Zeitentwicklungsoperator ähnlich wie bei der Realzeitpropagation in Chebyshevpolynome entwickelt:

$$\exp(-\hat{H} \cdot \tau) = \sum_{n=0}^N a_n \cdot T_n(-\hat{H} \cdot \tau) \quad (3.25)$$

Als Entwicklungskoeffizienten a_n werden allerdings die modifizierten Besselfunktionen I_n der ersten Art verwendet, das heißt $a_0 = I_0(\alpha)$ und $a_n = 2I_n(\alpha)$ für $n \geq 1$.

Die Polynome T_n sind die reellen Chebyshevpolynome, die nach einer modifizierten Rekursionsformel gegenüber den für Realzeitpropagation verwendeten komplexen Chebyshevpolynomen berechnet werden:

$$\begin{aligned} \gamma_{n+1} &= -2\hat{H}_{norm}\gamma_n - \gamma_{n-1} \\ \gamma_n &= T_n(-\hat{H}_{norm}) \cdot \Psi(t=0) \\ T_0(-\hat{H}_{norm}) &= \hat{I} \quad , \quad T_1(-\hat{H}_{norm}) = -\hat{H}_{norm} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Auch hier wird wie beim Chebyshevpropagator für die Realzeitpropagation der Eigenwertbereich des Hamiltonoperators in den Wertebereich (-1,1) verschoben, was wie in Gleichung (3.4) zu einem normierten Hamiltonoperator \hat{H}_{norm} führt.

Die modifizierten Besselfunktionen $I_n(\alpha)$ fallen im Gegensatz zu den Besselfunktionen J_n (exponentieller Abfall für $n > \alpha$) bereits exponentiell ab, wenn die Ordnung n größer wird als $\sqrt{\alpha}$. Deswegen konvergiert die Reihenentwicklung (3.25) des Zeitentwicklungsoperators schneller als die entsprechende Summe bei der Realzeitpropagation.

Bei Verwendung des Newtonpropagators für eine Propagation in Imaginärzeit muß der Ausdruck für die zu approximierende Funktion $f(z)$ variiert werden. Beim Übergang von Realzeit- zu Imaginärzeitpropagation bedeutet dies, daß $f(z) = e^{-i z \cdot t}$ durch $f(z) = e^{-z \cdot t}$ ersetzt wird.

Die Variationen im Splitpropagator sind ebenfalls sehr einfach. Die Exponentialterme $\exp(-i \cdot V \cdot t)$ bzw. $\exp(-i \cdot \frac{k^2}{2M} \cdot t)$ (im Fall einer eindimensionalen Schwerpunktsabstandscoordinate) werden ersetzt durch $\exp(-V \cdot t)$ bzw. $\exp(-\frac{k^2}{2M} \cdot t)$.

Beim Split-Chebyshev-Propagator gelten für die kinetischen Energieterme die gleichen Variationen wie beim Splitpropagator. Der in eine Basis aus Chebyshev-Polynomen entwickelte Term für die potentielle Energie wird in gleicher Weise behandelt wie der Zeitentwicklungsoperator beim Übergang von Realzeit zur Imaginärzeit innerhalb des Chebyshevpropagators. Es ist zu beachten, daß in das Argument α der modifizierten Besselfunktionen $I_n(\alpha)$ bei diesem Propagator nur der auf dem Gitter darstellbare Bereich der potentiellen Energie eingeht.

Ein Beispiel für die Verwendung der Propagation in Imaginärzeit ist bereits in Kapitel 2 dargestellt worden. Dort wurden die Eigenzustände des freien Rotators mit hoher Genauigkeit berechnet. In der Diplomarbeit [59] konnten etwa 100 Eigenzustände eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators mit einer Genauigkeit von bis zu 10 Stellen mitsamt ihrer Entartung berechnet werden. Die Propagationszeit hängt vom gewählten Anfangszustand ab, aus dem die Eigenzustände mittels der beschriebenen Imaginärzeitpropagation erhalten werden. Weiterhin ist zu beachten, daß der numerische Aufwand sich umso mehr vergrößert, je geringer die Energiedifferenz zweier benachbarter Eigenzustände ist. Das erwähnte Beispiel der sehr genau berechneten Eigenzustände des zweidimensionalen harmonischen Oszillators sollte also relativiert werden. Verbesserungen dieser Methode existieren unter dem Begriff 'Filterdiagonalisierung' in der Literatur [60–63].

Die Methode dient in dieser Arbeit der Berechnung des Grundzustands und höherer angeregter Zustände von Potentialen, deren Eigenfunktionen nicht analytisch berechnet werden können. Die berechneten Eigenzustände sind Ausgangspunkt bei der Simulation von Photodesorptionseignissen im Rahmen eines Mehrzustandsmodells.

3.4 Propagation im diabatischen Bild

Das Programm *dyn5d* ermöglicht die Propagation eines Wellenpaketes auf mehreren miteinander gekoppelten Potentialflächen. Die Kopplung der beteiligten Potentialflächen geschieht dabei über die Außerdiagonalelemente der Hamilton-

operatormatrix

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{V}_{12} & \cdots & \hat{V}_{1n} \\ \hat{V}_{21} & \hat{H}_{22} & \cdots & \hat{V}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{V}_{n1} & \hat{V}_{n2} & \cdots & \hat{H}_{nn} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Die Diagonalelemente sind die den einzelnen diabatischen Potentialflächen zugeordneten Hamiltonoperatoren, die Außerdiagonalelemente sind die schon erwähnten Kopplungsoperatoren [64–68]. Die Matrix (3.27) wirkt in jedem Zeitschritt auf eine mehrkomponentige Wellenfunktion

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_n \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Ψ_i ist das zur i -ten Fläche gehörende Partialwellenpaket.

3.5 Gitterwechsel

Um die Effizienz von Wellenpaketrechnungen zu erhöhen, bei denen sich die Wellenfunktion im Ortsraum über einen sehr großen Bereich ausbreitet, ist eine Gitterwechsel-Methode in *dyn5d* implementiert worden. Die Ausbreitung der Wellenfunktion über einen großen Bereich im Ortsraum ist bei der quantendynamischen Simulation von Photodesorptionsereignissen gegeben, weil nach einem später noch darzustellenden An- und Abregungszyklus innerhalb eines Zweizustandsmodells der sich im asymptotischen Bereich des Grundzustandspotentials befindende Anteil der Wellenfunktion analysiert wird. Es sind sehr lange Propagationszeiten nötig, bis eine Auftrennung der Wellenfunktion in einen asymptotischen (desorbierten) und einen 'getrappten' (adsorbierten) Anteil vollzogen ist. Diese langen Propagationszeiten haben zur Folge, daß extrem lange Gitter im Ortsraum und damit eine hohe Gitterpunktanzahl benötigt werden, um die Ausbreitung der asymptotischen Wellenfunktion auf dem Gitter zu gewährleisten. Die Verwendung absorbierender Randbedingungen mittels negativer imaginärer

Potentiale [69–71] ist für die Photodesorptionsuntersuchungen dieser Arbeit ungeeignet, da bei einer solchen Methode der asymptotische Anteil der Wellenfunktion verloren wird.

Abbildung 3.2 (oben) zeigt das Resultat einer solch langen Propagation auf einem einzigen Gitter. In dieser eindimensionalen Beispielrechnung mußte ein Gitter im Ortsraum von 3.0 -130.0 au mit 4096 Gitterpunkten verwendet werden, um Reflexionen am Gitterrand zu vermeiden. In der Mitte der Abbildung 3.2 ist die nach der Propagation resultierende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Impulsraum dargestellt. Die Interferenzstrukturen kommen durch die im Potentialtopf gefangenen hin- und herschwingenden Anteile der Wellenfunktion im Ortsraum zustande. Es kann eine Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Spezies gewonnen werden, indem die Ortsraumwellenfunktion mittels eines Schnittes in einen adsorbierten und einen desorbierten Anteil getrennt und anschließend fouriertransformiert wird. Das Resultat einer solchen Analyse ist in Abbildung 3.2 unten (durchgezogene Linie) gezeigt. In dieser Verteilung sind die erwähnten Interferenzstrukturen nicht mehr sichtbar. Mit der oben genannten Gitterpunktzahl sind durchzuführende mehrdimensionale Rechnungen allerdings nicht mehr realisierbar.

Abhilfe schafft deswegen eine von Heather und Metiu vorgestellte Methode, bei der nach jedem Zeitschritt ein Gitterwechsel durchgeführt wird [72]. Dadurch wird die Ausdehnung des Gitters im Ortsraum und damit die Gitterpunktzahl auf einen Bereich vermindert, der den Wechselwirkungsbereich des Potentials wenig überschreitet. Die Gesamtwellenfunktion wird innerhalb dieser Methode nach jedem Zeitschritt in einen asymptotischen Anteil $\Psi(Z, t)_A$ und einen im Wechselwirkungsbereich des Potentials verbliebenen Anteil $\Psi(Z, t)_I$ aufgeteilt:

$$\Psi(Z, t) = \Psi(Z, t)_A + \Psi(Z, t)_I \quad (3.29)$$

Der asymptotische Anteil $\Psi(Z, t)_A$ ist derjenige Anteil, der sich in einem Bereich befindet, für den näherungsweise $V=0$ gilt. Aufgrund der Linearität der zeitabhängigen Schrödingergleichung können die beiden Anteile unabhängig voneinander propagiert werden.

Der asymptotische Teil $\Psi(Z, t)_A$ wird deswegen auf einem zweiten Gitter in der Impulsdarstellung bis zu einem Endzeitpunkt propagiert. In dieser Darstellung kann (wegen $V=0$ für den asymptotischen Bereich) die asymptotische Wel-

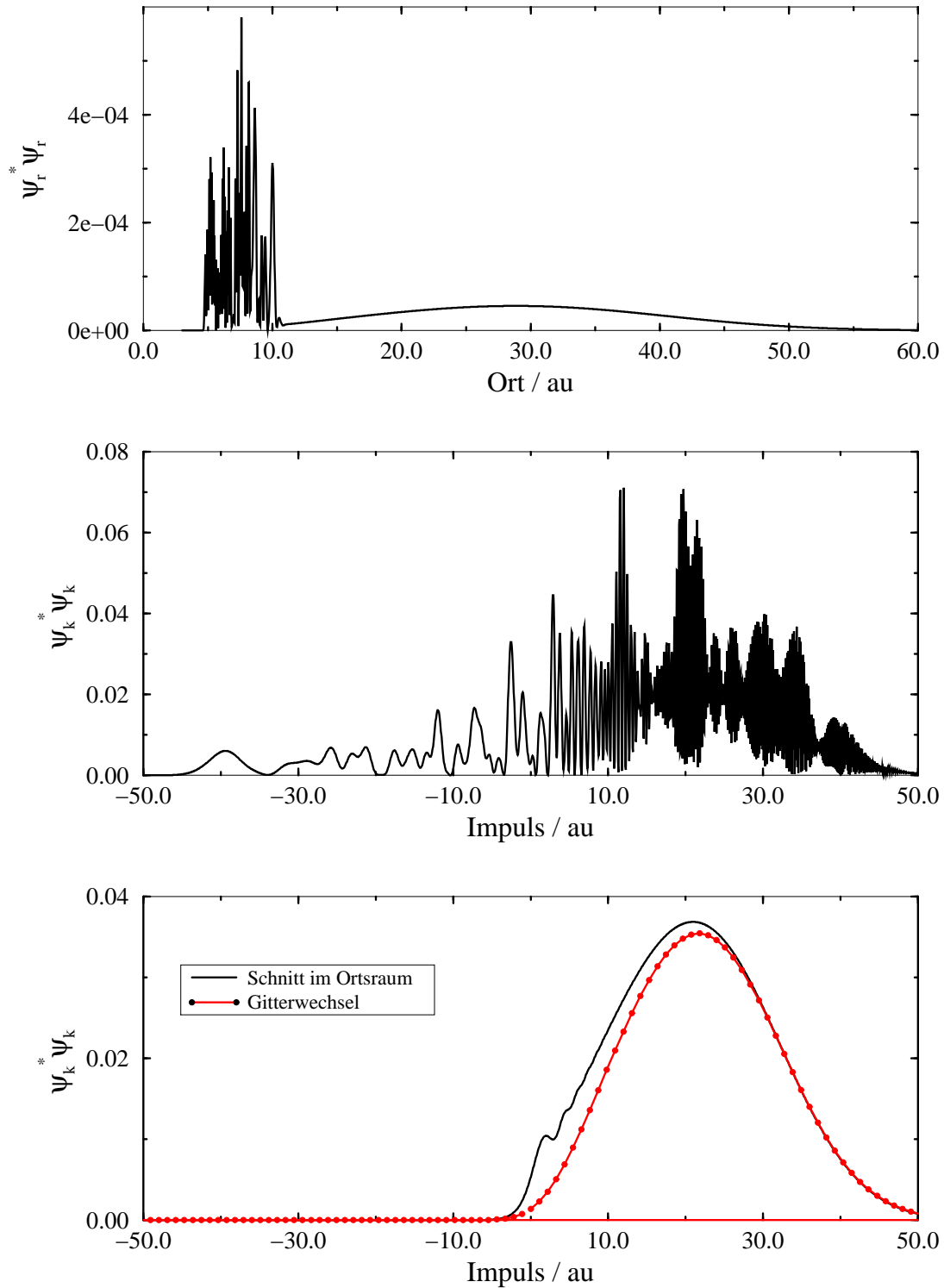


Abbildung 3.2: Gitterwechsel - Oben: Ortsraumverteilung auf dem Endzustand nach Simulation eines Photodesorptionsereignisses, Mitte: Impulsraumverteilung, Unten: Impulsraumverteilung nach Schnitt im Ortsraum und nach Gitterwechsel

lenfunktion wie ein freies Teilchen analytisch propagiert werden, das heißt, jede Fourierkomponente $\Psi(k, t)_A$ wird mit einem Phasenfaktor multipliziert:

$$\Psi(k, t + \Delta t)_A = \Psi(k, t)_A \cdot \exp\left(-\frac{i\hbar^2 k^2}{2M} \Delta t\right) \quad (3.30)$$

Der Anteil $\Psi(Z, t)_I$ wird unter Anwendung des vollständigen Hamiltonoperators zum Zeitpunkt $\Psi(Z, t + \Delta t)_I$ propagiert. Die Prozedur wird dann mit $\Psi(Z, t + \Delta t)_I$ als neuer Anfangswellenfunktion im Ortsraum wiederholt. Am Ende der Simulation werden die in jedem Zeitschritt separierten und im k-Raum zum gemeinsamen Endzeitpunkt t_{end} propagierten Wellenfunktionen $\Psi(k, t_{end})$ aufsummiert, um die propagierte, asymptotische Wellenfunktion im k-Raum zu erhalten.

Der Nutzen der Prozedur liegt darin, daß für die Propagation des Anteils $\Psi(Z, t)_I$ ein vergleichsweise kurzes Gitter nur für den Wechselwirkungsbereich von 3 au bis etwa 14 au benötigt wird. Somit kann auch die Gitterpunktzahl von 4096 auf beispielsweise 256 reduziert werden.

Das Schema, auf dem der Gitterwechsel basiert, ist in Abbildung 3.3 skizziert. Die Separation des asymptotischen Teils der Wellenfunktion nach jedem Zeitschritt geschieht durch Multiplikation der Wellenfunktion im Ortsraum auf dem Wechselwirkungsgitter mit einer Transferfunktion $f_{trans}(Z)$. Diese hat den Wert 0 im Wechselwirkungsbereich und steigt im Bereich, der den Beginn der asymptotischen Region definiert, auf den Wert 1. Die Anteile $\Psi(Z, t)_I$ und $\Psi(Z, t)_A$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \Psi(Z, t)_A &= \Psi(Z, t)_I \cdot f_{trans}(Z) \\ \Psi(Z, t)_I &= \Psi(Z, t)_I \cdot (1 - f_{trans}(Z)) \end{aligned} \quad (3.31)$$

$\Psi(Z, t)_A$ wird vor der analytischen Propagation nach Gleichung (3.30) auf dem asymptotischen Gitter dargestellt und fouriertransformiert. Die Ausdehnung und Dichte des zweiten Gitters ist für den numerischen Aufwand nicht relevant, da die analytische Propagation nur aus einer einzigen Fouriertransformation und einer Multiplikation mit einem Phasenfaktor besteht.

Die einzige begrenzende Bedingung für die beiden Gitter ist diejenige, daß der zwischen 0 und 1 variierende Teil der Transferfunktion $f_{trans}(Z)$ auf beiden Gittern vollständig enthalten sein muß. Das Wechselwirkungsgitter erstreckt sich von dem für die Simulation notwendigen Anfangspunkt bis zu dem Punkt, bei dem

die Transferfunktion $f_{trans}(Z)$ auf 1 angestiegen ist. Das zweite Gitter beginnt an dem Punkt, an welchem $f_{trans}(Z) \geq 1 \cdot 10^{-6}$ gilt und reicht mindestens bis zum Ende der Transferfunktion (dem Punkt, bei dem sie auf 1 angestiegen ist), kann aber wahlweise weiter ausgedehnt werden. Die Länge L des asymptotischen Gitters beeinflusst gemäß $\Delta k = 2\pi/L$ die Auflösung im k -Raum.

Im Programm *dyn5d* ist die Prozedur derart implementiert, daß die äquidistanten Gitterabstände ΔZ für beide Gitter gleich sind. Im Bereich des Anstiegs der Transferfunktion überlappen beide Gitter exakt.

Aufgrund der Tatsache, daß die Propagation des asymptotischen Teils der Wellenfunktion analytisch mit einem Phasenshift im k -Raum durchgeführt wird, kann auf die Darstellbarkeit dieser asymptotischen Wellenfunktion im Ortsraum verzichtet werden. Dieser Verzicht setzt voraus, daß Ortsraum-Observable, wie ein Erwartungswert $\langle Z \rangle$, nicht von Interesse sind. Einen solchen Fall legt Abbildung 3.3 nahe. Dort ist das asymptotische Gitter in seiner Minimalausdehnung gezeigt, das heißt, es enthält gerade den Anstiegsbereich der Transferfunktion.

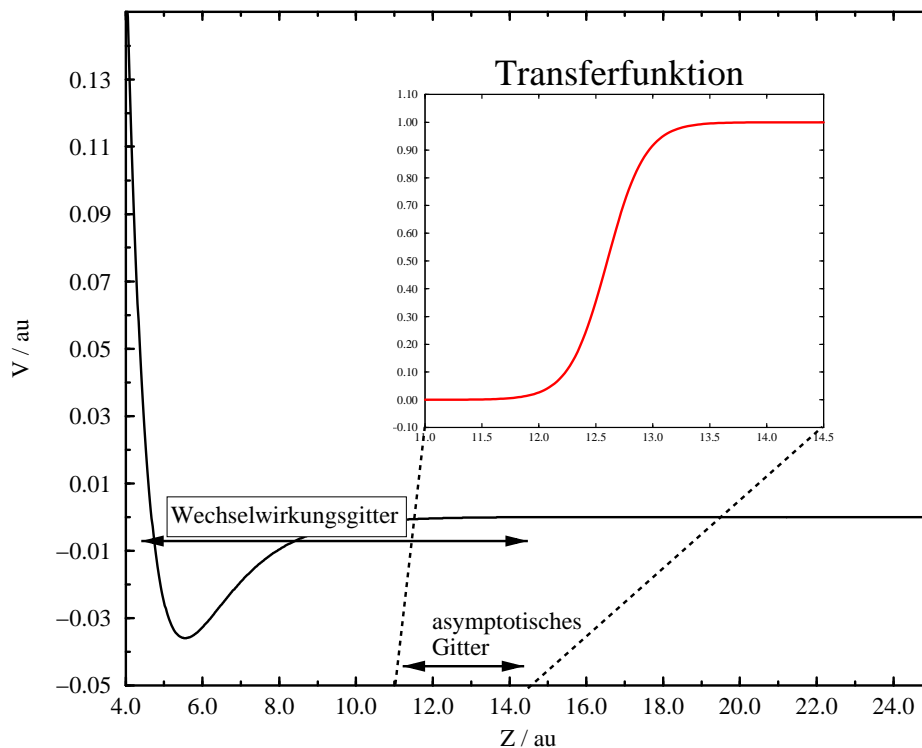


Abbildung 3.3: Schema des Gitterwechsels

Die in Abbildung 3.2 dargestellte Simulation ist mit der Methode des Gitterwechsels wiederholt worden. Das Wechselwirkungsgitter erstreckte sich nur noch von 3.0 - 14.5 au und enthielt nur noch 512 Gitterpunkte. Als Transferfunktion wurde

$$f_{trans} = \frac{1}{1 + \exp(a \cdot (Z - Z_0))} \quad (3.32)$$

mit $a=6.0$ und $Z_0 = 12.6$ au verwendet. Die Verwendung von 256 Gitterpunkten für Gitter 2 führt zu einer Ausdehnung des asymptotischen Gitters von 10.3 au - 16.0 au. Die zum Endzeitpunkt erhaltene Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Impulsraum auf dem asymptotischen Gitter ist in Abbildung 3.2 unten mittels der gepunkteten Linie dargestellt. Das Erscheinungsbild der beiden Verteilungen nach einer Propagation mit und ohne Gitterwechsel stimmt gut miteinander überein. Durch die Methode des Gitterwechsels konnten die artifiziellen Oszillationen in derjenigen Verteilung vermieden werden, die durch die Schnittprozedur im Ortsraum erhalten wurde. Zur Separation des asymptotischen Teils der Wellenfunktion im Fall der Simulation ohne Gitterwechsel wurde bei dem bereits angedeuteten Schnitt ebenfalls die Funktion (3.32) verwendet.

3.6 Grid-Mapping

Als mögliche Alternative zur Reduktion der Gitterpunktzahl durch Gitterwechsel ist eine Methode in Betracht gezogen worden, die auf einem lokalen Gitterpunktabstand $s(Z)$ beruht. Diese Methode wird zur Zeit in das Programm *dyn5d* für die Schwerpunktsabstandscoordinate Z implementiert.

In vielen Fällen ist es notwendig, eine sehr hohe Gitterpunktzahl zu verwenden, um hohe Impulse darzustellen. Die hohen Impulse treten aber häufig nur in begrenzt ausgedehnten Bereichen des Potentials auf, wie zum Beispiel in den repulsiven Bereichen der Potentialflächen bei der Photodesorption. Bei einem Gitter mit konstantem Gitterabstand ΔZ enthält dieses Gitter dann zu viele Punkte in der Asymptote. Auf eine Minimierung dieser überflüssigen Phasenraumfläche wird bereits in [73] hingedeutet. In [74] wird eine Mapping-Methode an einem Streuproblem demonstriert. In [75] wird gezeigt, daß der kleinstmögliche lokale Gitterpunktabstand $s(Z)$, der gerade noch die lokale kinetische Energie richtig darstellt, gemäß Gleichung (3.33) berechnet werden kann:

$$s(Z) = \frac{\beta\pi}{\sqrt{2M(E_{max} - V(Z))}} \quad (3.33)$$

E_{max} ist der in der Simulation maximal auftretende Gesamtenergiebetrag, näherungsweise handelt es sich dabei um den Erwartungswert des Hamiltonoperators. Die Größe β ist ein Hilfsparameter, mit dessen Hilfe später die Gitterausdehnung flexibler gesteuert werden kann.

Es wird ein Hilfsgitter x mit konstantem Gitterabstand $\Delta x = 1$ definiert, auf welchem die Propagation stattfindet. Dieses Hilfsgitter ist ein einfaches Indexgitter $x_i = i, i = 1, N$.

Das physikalische, nicht äquidistante Gitter R kann Schritt für Schritt berechnet werden. Dazu wird der Gitterbeginn R_0 vorgegeben, um dann jeweils den lokalen Gitterpunktsabstand $s(Z)$ gemäß Gleichung (3.33) zu berechnen und zu addieren.

Eine Variablentransformation des Hamiltonoperators in der Form

$$\hat{H}\psi = -\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} \psi + V(R)\psi \quad (3.34)$$

führt mit $R = f(x)$, $dR = J(x)dx$, $J(x) = f'(x)$ und $J' = dJ/dx$ zu

$$\hat{H}\phi = \frac{1}{4M} \left(\frac{1}{J^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{J^2} \right) \phi + \bar{V}\phi \quad (3.35)$$

$f(x)$ gibt den Zusammenhang zwischen dem Hilfsgitter und dem physikalischen, nicht äquidistanten Gitter an. Dieser Zusammenhang besteht in einer numerischen Zuordnung eines jeden Punktes R_i des schrittweise berechneten, physikalischen (nicht äquidistanten) Gitters zu einem Punkt x_i auf dem Indexgitter.

Die neue Wellenfunktion $\phi(x)$ wird aus der alten folgendermaßen berechnet:

$$\phi(x) = \sqrt{J} \cdot \psi(x) \quad (3.36)$$

\bar{V} ist ein effektives Potential:

$$\bar{V}(x) = V(x) + \frac{1}{2M} \left(\frac{7}{4} \frac{(J')^2}{J^4} - \frac{1}{2} \frac{J''}{J^3} \right) \quad (3.37)$$

Als Testbeispiel wird an dieser Stelle wie in [74] die Streuung eines Teilchens an einem eindimensionalen attraktiven Potential betrachtet. Abbildung 3.4 zeigt

die für diesen Fall resultierenden Realteile der Wellenfunktion im Ortsraum (unten) und Impulsraum (oben) zu verschiedenen Zeitpunkten. Das Anfangswellenpaket (links) ist ein im asymptotischen Bereich des Potentials lokalisiertes Gaußpaket mit negativem Impuls. Dieses Wellenpaket wird an dem repulsiven Potential reflektiert (Mitte) und gelangt zurück in den asymptotischen Bereich (rechts).

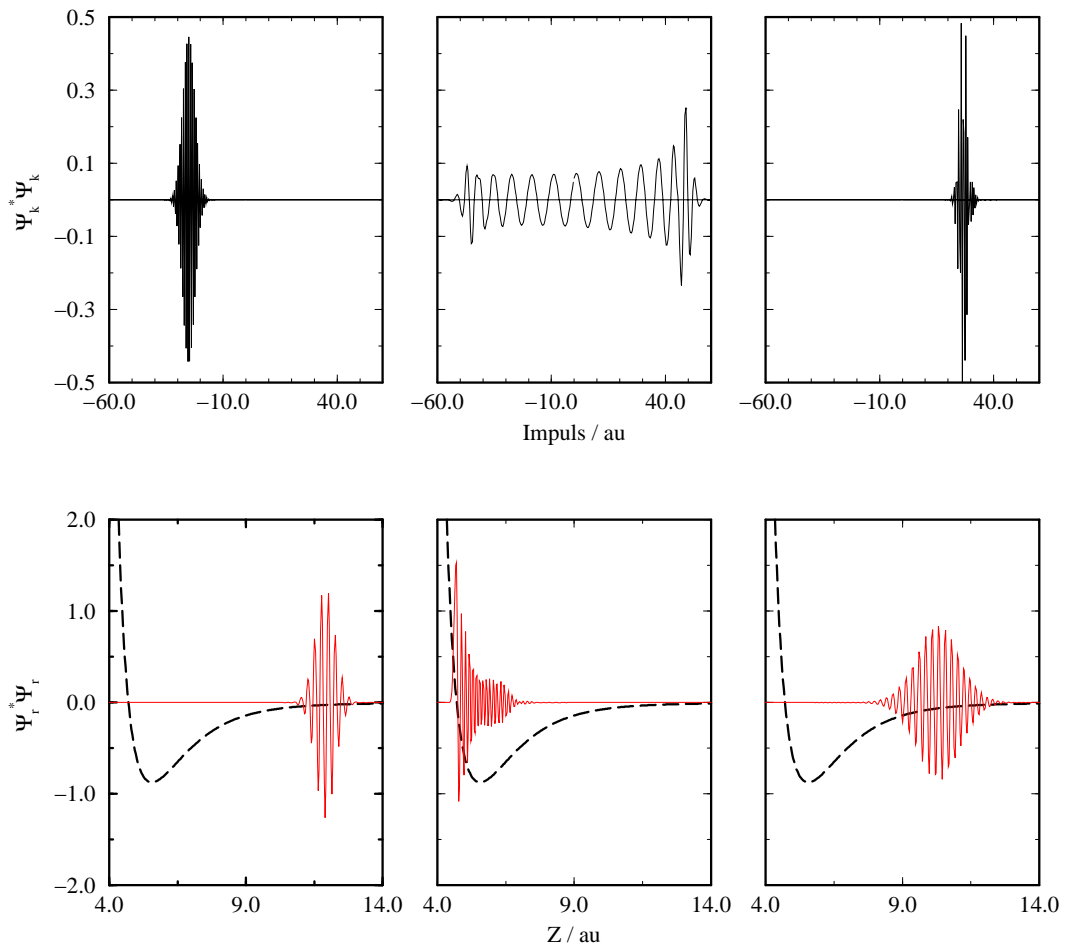


Abbildung 3.4: Realteil der Wellenfunktion im Ortsraum (unten) und Impulsraum (oben) für die Streuung eines Teilchens an einem eindimensionalen Potential zu verschiedenen Zeitpunkten

Es wurde in den der Abbildung 3.4 zugrundeliegenden Rechnungen ein äquidistantes Gitter verwendet. Zur Darstellung der auftretenden Impulse, die mit dem Gitterpunktabstand gemäß $P_{max} = \pi/\Delta Z$ zusammenhängen, ist im Bereich des Potentialminimums und des repulsiven Astes des Potentials jedoch eine höhe-

E_{max}	β	Gitterausdehnung	$\langle r \rangle / \text{au}$
-	-	4.0 au - 20.0 au	10.408583
0.01	1.0	4.0 au - 52.0 au	10.405022
0.01	0.8	4.0 au - 42.0 au	10.408604
0.025	1.0	4.0 au - 34.9 au	10.408591
0.025	0.8	4.0 au - 28.5 au	10.408587
0.006	1.0	4.0 au - 65.3 au	15.176149
0.006	0.8	4.0 au - 52.2 au	10.409284
-	-	4.0 au - 35.0 au	10.366902

Tabelle 3.1: Vergleich verschiedener Mapping-Parameter, die Gitterpunktzahl beträgt immer 512.

re Punktdichte notwendig als in der Asymptote. Deshalb enthält das in diesem Testbeispiel verwendete Gitter ohne Verwendung des optimalen lokalen Gitterpunktabstands $s(Z)$ zu viele Gitterpunkte in der Asymptote.

Abbildung 3.5 vergleicht für dieses Beispiel einen Ausschnitt des asymptotischen Bereichs des verwendeten Potentials für ein äquidistantes Gitter und ein Gitter, das mittels Gleichung (3.33) konstruiert worden ist. Im äquidistanten Gitter wurde bei Verwendung von 512 Gitterpunkten die Ausdehnung derart gewählt, daß ein Gitterpunktabstand ΔZ resultiert, der die Darstellung des maximal auftretenden Impulses im repulsiven Bereich ermöglicht. Das nicht-äquidistante Gitter wurde mit den Parametern $\beta = 1.0$ und $E_{max} = 0.025$ berechnet. In der Vergrößerung ist erkennbar, daß für den Fall des nicht-äquidistanten Gitters der Gitterabstand in der Asymptote deutlich größer ist. Der Abstand reicht hier gerade aus, um die lokal auftretende maximale kinetische Energie darzustellen.

Wie in Tabelle 3.1 ersichtlich ist, ermöglicht die Verwendung der Parameter $\beta = 1.0$ und $E_{max} = 0.025$ bei Verwendung von 512 Gitterpunkten eine Ausdehnung des Ortsraumgitters von 4 au bis etwa 35 au. Mit 512 Gitterpunkten reicht das äquidistante Gitter nur von 4 au bis 20 au. Die erste Zeile dieser Tabelle gibt die Referenzdaten an, mittels derer die Effizienz und der Zweck der Mapping-Methode kurz erläutert werden sollen. Ohne diese Methode wird mit 512 Gitterpunkten der eingetragene Ortserwartungswert für das Wellenpaket nach erfolgter Streuung erhalten. Es handelt sich um den Erwartungswert für denjenigen Zeit-

punkt, der in Abbildung 3.4 rechts unten dargestellt ist. Ohne Mapping muß das Ortsraumgitter auf den Bereich 4 au bis 20 au beschränkt werden, weil der Gitterpunktabstand (mit festen 512 Gitterpunkten) bei einer weiteren Ausdehnung zu groß wird, um die Wellenfunktion im Impulsraum während der Streuung im repulsiven Bereich des Potentials darzustellen.

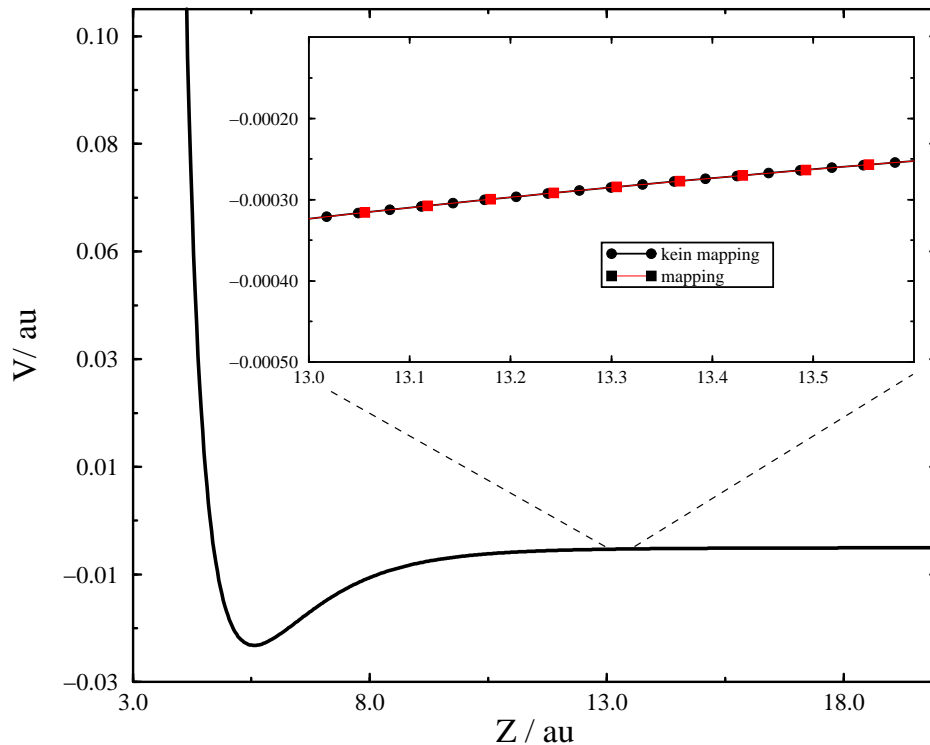


Abbildung 3.5: Potential für das Testbeispiel und Wirkung des lokalen Gitterpunktabstands $s(Z)$ im Vergleich zum äquidistanten Gitter, $s(Z)$ wurde mit $E_{max} = 0.025$ und $\beta = 1.0$ berechnet

Fazit dieses Tests und der in Tabelle 3.1 zusammengestellten Erwartungswerte ist, daß es Parameterkombinationen gibt ($\beta = 1.0$, $E_{max} = 0.025$ oder $\beta = 0.8$, $E_{max} = 0.01$), die eine Verdopplung der Gitterausdehnung ermöglichen. Es werden mit diesen Parametern Erwartungswerte erhalten, die in tolerierbarem Ausmaß vom Referenzwert $\langle r \rangle = 10.408583$ abweichen. Die letzte Zeile der Tabelle 3.1 verdeutlicht, daß eine Verdopplung der Ausdehnung des äquidistanten Gitters (ohne Mapping) natürlich zu einer nicht tolerierbaren Abweichung im Ortserwartungswert führt. Der Gitterpunktabstand wird in diesem Fall zu

groß, um die während der Rechnung auftretenden Impulse darzustellen. Der Wert $E_{max} = 0.006$ entspricht dem Erwartungswert des Hamiltonoperators, dessen Verwendung aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse für den Ortserwartungswert liefert. Aufgrund der Ausdehnung eines Wellenpakets gibt der Energieerwartungswert nicht die wirklich auf dem Gitter maximal auftretende Energie an. Wie Tabelle 3.1 zeigt, muß dieser Wert auf jeden Fall erhöht werden.

Es soll noch einmal zusammenfassend festgestellt werden, daß die Mapping-Prozedur für dieses Testbeispiel eine Verdopplung der Gitterausdehnung ermöglicht. Als Beurteilungskriterium wurde der Ortserwartungswert nach der Propagation verwendet. Diese Methode kann auch für die Simulation von Photodesorptionsergebnissen von Nutzen sein, da sie die asymptotische Analyse erleichtert, indem sie größere Gitterausdehnungen bei gleicher Gitterpunktzahl im Vergleich zum äquidistanten Fall erlaubt. Damit ist diese Methode eine Alternative zum Gitterwechsel. Bei der Beschreibung des Photodesorptionsvorgangs in der Abstandskoordinate Z mittels eines Antoniewicz-Modells treten nach dem Abregungsprozeß während der Propagation des Wellenpaketes im elektronischen Grundzustandspotential besonders dann kurzzeitig sehr hohe Impulse auf, wenn das Wellenpaket zuvor im elektronisch angeregten Zustand am Wendepunkt seiner Schwingung lokalisiert war. In einem solchen Fall kann ein optimaler lokaler Gitterpunktabstand $s(Z)$ von großem Nutzen sein.

Es soll jedoch noch erwähnt werden, daß die Mapping-Prozedur eine Erhöhung des numerischen Aufwandes zur Folge hat, weil zur Berechnung des kinetischen Energieoperators in der Abstandskoordinate eine zusätzliche Fouriertransformation nötig ist. Das ist aus Gleichung (3.35) ersichtlich, in der ein zweiter $\frac{d^2}{dx^2}$ -Term auftaucht. In mehrdimensionalen Rechnungen kann dieser Nachteil jedoch toleriert werden, da die Methode für die kartesische Schwerpunktsabstandskoordinate in Frage kommt. Die zu ihrer Behandlung verwendete FFT-Methode skaliert mit der Gitterpunktzahl N gemäß $N \log_2 N$ gegenüber der N^2 -Skalierung bei der Behandlung der Winkelkoordinaten. Ein für mehrdimensionale Rechnungen großer Vorteil liegt im geringeren Hauptspeicherbedarf aufgrund der reduzierten Gitterpunktzahl in der Abstandskoordinate Z .

3.7 Zeitabhängige äußere Felder

Die im Experiment verwendeten Laserpulse können im Programm *dyn5d* in die quantendynamischen Simulationen eingebracht werden. Unter Berücksichtigung eines elektromagnetischen Feldes lautet der Hamiltonoperator für ein durch die Wechselwirkung des Feldes mit dem Dipolmoment-Operator gekoppeltes Zweizustandssystem:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_e & \epsilon(t)\hat{\mu} \\ \epsilon(t)^*\hat{\mu} & \hat{H}_g \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

Die beiden elektronischen Zustände haben die Hamiltonoperatoren \hat{H}_e und \hat{H}_g , $\epsilon(t)$ ist das zeitabhängige äußere Feld, $\hat{\mu}$ steht für den elektronischen Übergangsdipol, der aus ab initio-Rechnungen zugänglich ist. Im Hamiltonoperator (3.38) ist die schnell oszillierende Frequenz des Feldes enthalten, das im Rahmen einer 'Rotating Wave'-Näherung [76] folgendermaßen formuliert wird:

$$\epsilon(t) = \bar{\epsilon}(t)e^{-i\omega t} \quad (3.39)$$

In diesem Ausdruck ist ω die Laserfrequenz und $\bar{\epsilon}(t)$ die Einhüllende des Pulses. Diese Einhüllende $\bar{\epsilon}(t)$ ist zusammen mit dem Realteil eines Pulses der in Gleichung (3.39) angegebenen Form in Abbildung 3.6 dargestellt.

Zur Umgehung der schnell oszillierenden Frequenz des Feldes innerhalb des Hamiltonoperators (3.38) wird dieser in einen Hamiltonoperator \tilde{H} transformiert [77]:

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_e - \hbar\omega/2 & \bar{\epsilon}(t)\hat{\mu} \\ \bar{\epsilon}(t)\hat{\mu} & \hat{H}_g + \hbar\omega/2 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

Der Hamiltonoperator \tilde{H} enthält die nur schwach zeitabhängige Einhüllende $\bar{\epsilon}(t)$ des Pulses. Dafür sind die beiden elektronischen Zustände um den Betrag $\hbar\omega$ der Photonenenergie aufeinander zugeschoben. Auf diese Weise wird zwischen den Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände ein Kreuzungspunkt erzeugt. Dieser liegt an dem Punkt in den Ortskoordinaten, an dem vor der Verschiebung die vertikale Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen der Photonenenergie entspricht. In einem für die Simulation von Photodesorptionseignissen verwendeten Zweizustandsmodell, bestehend aus einem attraktiven Grund- und einem elektronisch angeregten Zustand, entspricht diese Position zum Beispiel in der Abstandskoordinate Z dem Erwartungswert $\langle\psi_0|Z|\psi_0\rangle$ des Grundzustandswellenpaketes ψ_0 .

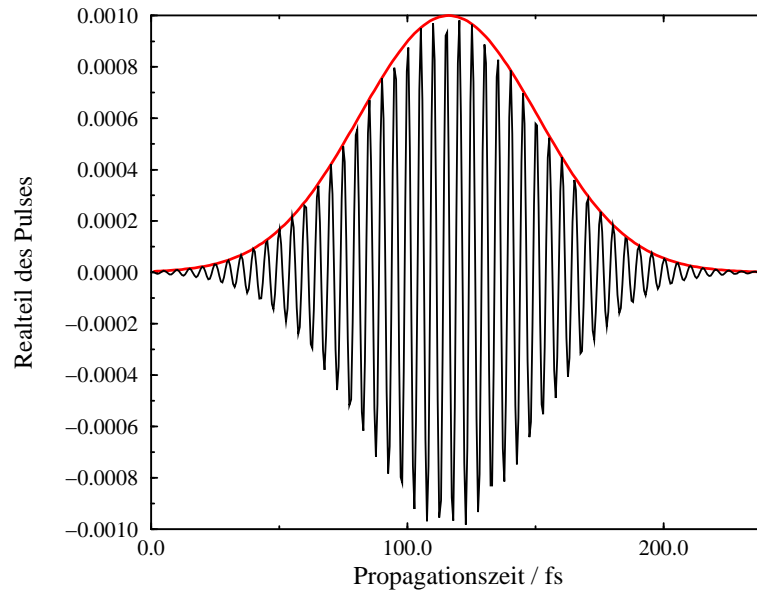


Abbildung 3.6: Schnell oszillierender Realteil und Einhüllende einer zeitabhängigen Störung (Puls)

Als numerischer Test wird an dieser Stelle die Einwirkung des Pulses aus Abbildung 3.6 auf ein Wellenpaket im Rahmen eines eindimensionalen Zweizustandsmodells gezeigt. Bei diesem Zweizustandssystem handelt es sich um den elektronischen Grundzustand und einen elektronisch angeregten Zustand für das System NO/NiO(100) [22]. Das Wellenpaket ist der tiefste Eigenzustand des elektronischen Grundzustandspotentials.

Der resultierende Populationstransfer ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Der Verlauf der durchgezogenen Linie stammt von der Verwendung der Gleichung (3.40) unter ausschließlicher Berücksichtigung der Einhüllenden des Pulses. Die gestrichelte Linie resultiert aus der Verwendung des Hamiltonoperators (3.38), der die schnell oszillierende Frequenz des Feldes enthält.

Die Abweichungen der Kurven kommen dadurch zustande, daß der Zeitschritt bei Verwendung des oszillierenden Pulsprofils nicht klein genug gewählt worden ist, um diese Oszillationen exakt aufzulösen. Das erkennt man auch in Abbildung 3.6, wo leichte Unregelmäßigkeiten beim oszillierenden Puls im Bereich des Maximums der Einhüllenden erkennbar sind. Außerdem sind Ungenauigkeiten bei dem an dieser Stelle verwendeten Chebyshevpropagator in Betracht zu ziehen, weil dieser nur für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren exakt ist. Dieser

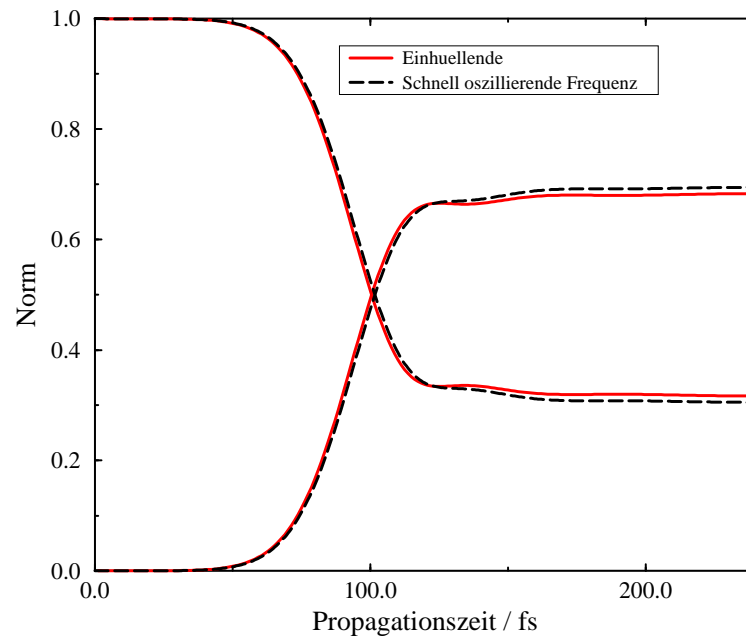


Abbildung 3.7: Populationstransfer bei Anwendung des in Abb. 3.6 gezeigten Pulses auf das Grundzustandswellenpaket einer Zweizustandskonfiguration

Sachverhalt macht sich beim schnell oszillierenden Puls stärker bemerkbar als bei dem im Vergleich schwachen An- und Abstieg der Intensität der Einhüllenden.

Ein weiteres Beispiel zeigt Abbildung 3.8. Auf den tiefsten Eigenzustand eines elektronischen Zustands wurde eine zeitlich konstante Störung vom Betrag 0.001 au angewandt. Die zweite Potentialfläche ist genau die gleiche Zustandsfläche. Es handelt sich also um ein einfaches Zweiniveausystem. Die deswegen zu erwartenden Rabi-Oszillationen sind deutlich sichtbar und stimmen mit der analytischen Lösung (Linie) überein. Als Propagator ist bei diesem Test die Mischversion aus Split- und Chebychevpropagator verwendet worden, bei dem der Term der potentiellen Energie in eine Reihe aus Chebychevpolynomen entwickelt wird.

In den an späterer Stelle dargestellten systematischen 3D-Rechnungen zur Photodesorption am System $\text{CO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ werden noch keine äußeren Felder zur Anregung des Grundzustandswellenpaketes verwendet. Dieser Verzicht beruht darauf, daß die in jenen Untersuchungen durchgeführte, auf einem Modell von Gadzuk [78, 79] basierende Lebensdauerermittlung eine instantane Anregung des Grundzustandswellenpaketes zum Zeitpunkt $t=0$ voraussetzt. Das bedeutet, daß

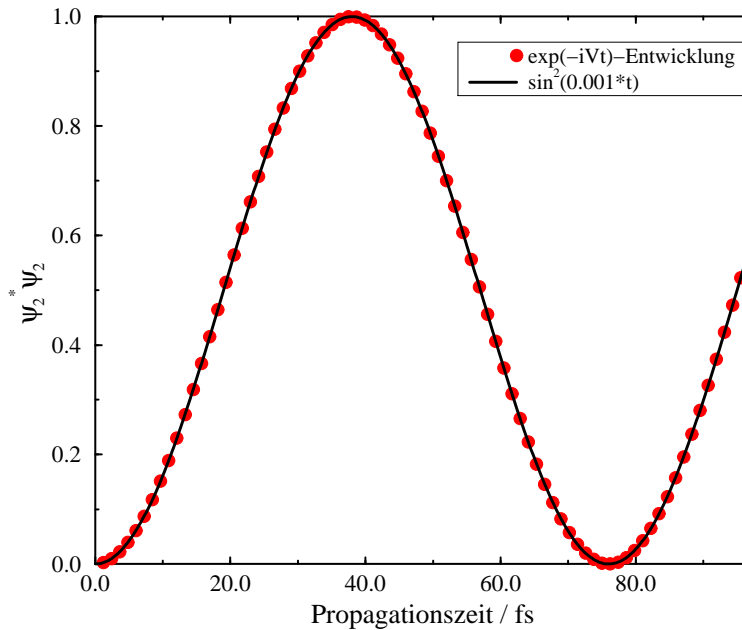


Abbildung 3.8: Normtransfer bei konstanter Störung eines Eigenzustandes, verwendet wurden zwei entartete Potentialflächen (analytische Lösung und numerisches Resultat)

das Grundzustandswellenpaket Startwellenpaket für die Propagation im angeregten Zustand ist. Für die geplante theoretische Beschreibung von Zweipuls-Experimenten am System NO/NiO(100) (2PPE) [80] ist die Berücksichtigung äußerer Felder später jedoch unerlässlich.

3.8 Parallelisierung

Aufgrund des mit jeder Dimension steigenden Rechen- und Hauptspeicheraufwands ist auf der Cray T3E am Rechenzentrum Garching eine Parallelisierung einer in ihrer Funktionalität stark reduzierten Programmversion von *dyn5d* realisiert worden. Die Parallelversion ist fünfdimensional, enthält aber ausschließlich die Möglichkeit der Propagation eines Wellenpaketes auf einer einzigen Potentialhyperfläche. Damit werden Untersuchungen im Rahmen stochastischer Wellenpaketmethoden wie die in dieser Arbeit durchgeführte Lebensdauerermittlung nach Gadzuk [78, 79] ermöglicht. Die Programmversion besteht aus drei Feldern der Größe `COMPLEX*16` zur Speicherung der Wellenfunktion sowie zur Verwendung

als Hilfsfeld bei der Berechnung von Energieerwartungswerten oder bei der Projektion von Eigenzuständen während einer Propagation in imaginärer Zeit. Das dritte Feld der Größe `COMPLEX*16` dient der Speicherung der beim Gitterwechsel analytisch propagierten und akkumulierten Wellenfunktion im Impulsraum. Dieses Feld verursacht einen um den Faktor 2 geringeren Hauptspeicherbedarf als die beiden anderen `COMPLEX*16`-Felder, weil die zur asymptotischen Analyse verwendete Gitterwechselmethode in dieser Programmversion derart implementiert worden ist, daß die notwendige Gitterpunktanzahl auf Gitter 2 in der Abstandskordinate genau halb so groß ist wie auf Gitter 1. Ein `REAL*8`-Feld wird für die Speicherung des Potentials benötigt.

Diese Programmversion verursacht für ein dreidimensionales Problem mit den Gitterpunktzahlen $n_z = 256, n_\phi = 128, n_\theta = 64$ (insgesamt 2.1 Millionen Gitterpunkte) einen Hauptspeicherbedarf von etwa 100 MB. Dieser Hauptspeicherbedarf ist in einer sequentiellen Version auf Standard-Workstations handhabbar. Der Rechenzeitbedarf ist allerdings nur für einzelne Quantentrajektorien innerhalb eines später noch darzustellenden An- und Abregungszyklus erträglich. Eine einzelne Quantentrajektorie für eine Residenzlebensdauer ohne Lebensdauermitteilung erfordert eine Propagation über einen Zeitraum von etwa 1500 fs. Auf einem Silicon Graphics R10000-Prozessor erfordert diese Propagation eine Rechenzeit von der Größenordnung eines Tages. Systematische 3D-Rechnungen inklusive einer Lebensdauermitteilung benötigen zur physikalischen Interpretierbarkeit etwa 100 dieser Trajektorien und sind sequentiell mit dieser Gitterpunktzahl kaum durchführbar. Außerdem überschreitet die Gitterpunktzahl in den später dargestellten systematischen 3D-Rechnungen in den Winkelkoordinaten (für große Residenzlebensdauern) die oben beispielhaft angegebenen Werte für n_ϕ und n_θ .

Ein realistisches vierdimensionales Beispiel mit den Gitterpunktzahlen $n_z = 256, n_\phi = 128, n_\theta = 64, n_x = 128$ (insgesamt 268 Millionen Gitterpunkte) verursacht einen Hauptspeicherbedarf von etwa 13 GB und ist auf den am Fritz-Haber-Institut zur Verfügung stehenden Ressourcen hinsichtlich des Hauptspeicherbedarfs und natürlich auch hinsichtlich der Rechenzeit nicht durchführbar.

Die erfolgte Parallelisierung soll im Ansatz an der Schwerpunktskoordinate Z erklärt werden. In dieser Koordinate wird eine Gebietszerlegung (domain decomposition) durchgeführt, bei der die Z -Vektoren blockweise auf die Prozessoren (PEs) verteilt werden. In der Abstandskordinate basiert diese Verteilung auf

einer lokalen Gitterpunktzahl $nz1=n_z/n_pesz$ anstelle der globalen Gitterpunktzahl nz . Dabei ist n_pesz die Anzahl der Prozessoren, auf die die Z -Vektoren verteilt werden. Aus dem Feld für die Wellenfunktion $\psi(nz,np,nt,nx,ny)$ wird dann auf jedem Prozessor ein lokales Feld $\psi(nz1,np,nt,nx,ny)$. Analog verhält es sich zum Beispiel mit dem Feld für das Ortsraumgitter ($Z(nz) \rightarrow Z(nz1)$).

Der folgende Ausschnitt aus dem sequentiellen Programmcode zeigt die Fouriertransformation in der Abstandskoordinate Z in den Impulsraum. Es werden dabei eindimensionale Standard-Silicon-Graphics-Bibliotheken benutzt. Es soll nur verdeutlicht werden, daß nacheinander die für festes θ (Index k) und festes ϕ (Index j) zusammengehörenden Z -Blöcke (Index i) in ein eindimensionales Feld umkopiert (Zeile 6-8) und fouriertransformiert werden (Zeile 9). Der fouriertransformierte Z -Block wird dann in das mehrdimensionale Feld zurückkopiert (Zeile 11-13). Die Schleifen über die zu den Koordinaten x und y gehörenden Indizes l und m wurden zwecks besserer Übersicht nicht aufgelistet. Eine Initialisierung der FFT (Fast-Fourier-Transformation) erfolgt in Zeile 3, eine Skalierung mit dem in Zeile 2 berechneten Faktor wird in Zeile 10 realisiert.

```

1  ! one index FFT in Z to momentum space
2    temp=1.d0/dfloat(nz)
3    call zfft1di(nz,tmp3)
4    do k=1,nt
5      do j=1,np
6        do i=1,nz
7          tmp4(i)=psi(i,j,k,l,m)
8        end do
9        call zfft1d(-1,nz,tmp4,1,tmp3)
10       call zscal1d(nz,temp,tmp4,1)
11       do i=1,nz
12         psi(i,j,k,l,m)=tmp4(i)
13       end do
14     end do
15   end do

```

Sequentielle Fouriertransformation in Z

Eine derartige Fouriertransformation auf jedem einzelnen Prozessor mit dem je-

weils dort lokal vorhandenen Feld `psi(nz1,np,nt,nx,ny)` durchzuführen, wäre unphysikalisch, da sie nur für einen kompletten Z-Block aufgrund der periodischen Randbedingungen sinnvoll ist. Der Ausschnitt aus der parallelisierten Programmversion demonstriert, wie die für die Rechenzeit entscheidende Fouriertransformation in der Abstandskoordinate Z gehandhabt wird.

```

1  ! one index FFT in Z to momentum space
2  temp = 1.D0/dfloat(nz)
3  Do k = my_pez+1, ntl, n_pesz
4      Do j = 1, my_npl
5          Do pez = 0, n_pesz-1
6              Call shmem_complex_get (&
7                  tmp4(1+pez*nz1), psi(:,j,k,l,m), nz1, ppz(pez))
8          Enddo
9          Call zfft1d ((-1), nz, tmp4, temp, coeff_nz)
10         Do pez = 0, n_pesz-1
11             Call shmem_complex_put (&
12                 psi(:,j,k,l,m), tmp4(1+pez*nz1), nz1, ppz(pez))
13         Enddo
14     End Do
15 End Do

```

Parallele Fouriertransformation in Z

Entscheidend sind die Aufrufe der `shmem`-Systemroutinen [81], die Daten von oder zu spezifizierten Prozessoren transferieren. Die `shmem_complex_get`-Routine kopiert den auf dem Prozessor `ppz(pez)` befindlichen Anteil `psi(1:nz1,j,k,l,m)` der Feldlänge `nz1` für feste Indizes `j,k,l,m` in das auf dem jeweils lokalen Prozessor befindliche eindimensional Feld `tmp4` an die mit `1+pez*nz1` berechnete Position (Zeile 6-7). Durch die Schleife über die Anzahl der für die Verteilung in Z verwendeten Prozessoren (Zeile 5-8) wird ein kompletter Z-Block für festes θ und ϕ im Feld `tmp4` zusammengesetzt. Exakt wie im sequentiellen Fall erfolgt dann eine eindimensionale FFT dieses Z-Blocks (Zeile 9). Einzelne Segmente des eindimensionalen fouriertransformierten Feldes der Länge `nz1` werden dann mit der inversen `shmem`-Routine (`shmem_complex_put`) an die jeweiligen Prozessoren zurücktransferiert und dort im Feld `psi` gespeichert (Zeile 10-13). Die Akkumulation, Fouriertransformation und der Rücktransfer des Z-Blocks erfolgt also mittels

der Zeilen 5-13 des Codeausschnitts. In den beiden äußeren Schleifen (Zeilen 3,4 und 14,15) wird der Index in θ (\mathbf{k}) und ϕ (\mathbf{j}) variiert. Da für diese beiden Koordinaten ebenfalls eine Verteilung vorliegt, ist die Indizierung komplizierter als im sequentiellen Fall, wird aber an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

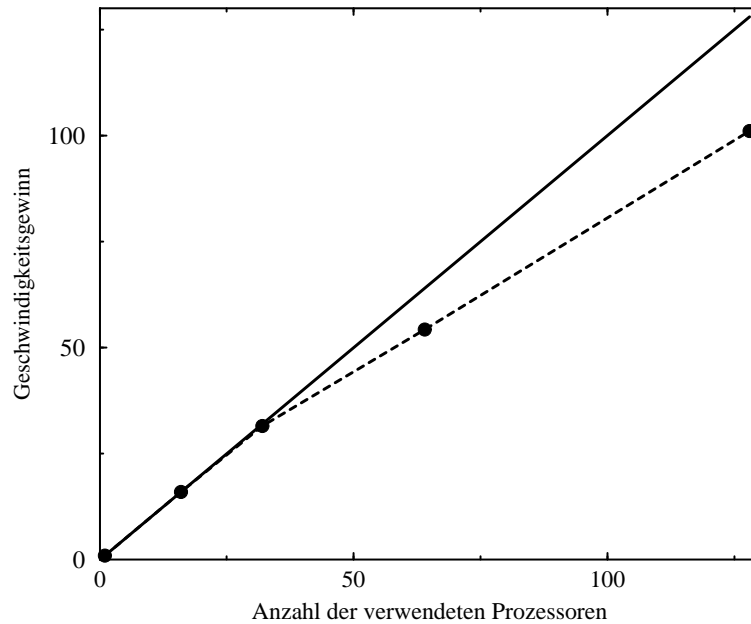


Abbildung 3.9: Geschwindigkeitsgewinn als Funktion der Prozessoranzahl für eine realistische 3D-Rechnung in Z , θ und ϕ

Abbildung 3.9 zeigt abschließend den Geschwindigkeitsgewinn der parallelierten Programmversion als Funktion der Anzahl der verwendeten Prozessoren. Die durchgezogene Linie gibt den theoretisch maximal möglichen Geschwindigkeitsgewinn an (Geschwindigkeitsgewinn = Anzahl der verwendeten Prozessoren). Es handelt sich um ein dreidimensionales Testbeispiel in Z , θ und ϕ , bei dem ein freies Teilchen für fünf Zeitschritte propagiert wird. Die Gitterpunktzahlen betragen $n_z = 512$, $n_\phi = 128$, $n_\theta = 64$, es handelt sich also um eine realistische dreidimensionale Zeitpropagation. Der resultierende Geschwindigkeitsgewinn ist bis zu der betrachteten Anzahl von 128 Prozessoren ausgezeichnet, da er nah am theoretischen Limit liegt. Der Geschwindigkeitsgewinn erlaubt somit systematische Rechnungen in diesen drei Dimensionen mit den genannten Gitterpunktzahlen.

Der in die theoretische Hintergründe und deren numerische Umsetzung einführende Teil dieser Arbeit endet an dieser Stelle. In den folgenden Kapiteln 4 und

5 werden die beschriebenen Methoden an experimentell untersuchten Systemen verwendet. Vor allem in Kapitel 5 wird die in Kapitel 2 vorgestellte Behandlung der Winkelkoordinaten θ und ϕ realisiert. Zunächst folgen jedoch an zwei Beispielen Untersuchungen zu zwei verschiedenen Schwingungsmoden des adsorbierten Moleküls.