

Universität Bielefeld

Fakultät für Chemie

Masterarbeit

Eine graphische Benutzeroberfläche für hochdimensionale Quantendynamiksimulationen

Bearbeiter:	Peter Protassow
Prüfer:	Prof. Dr. Uwe Manthe
Zweitprüfer:	Prof. Dr. Wolfgang Eisfeld
Abgabedatum:	28. Mai 2018



Hiermit versichere ich, die vorgelegte Masterarbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt zu haben. Die verwendeten Quellen und Hilfstexte sind vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen und Abbildungen, die anderen Werken im Sinn und Wortlaut entnommen wurden, als Entlehnung kenntlich gemacht. Die Bestimmungen der Bachelorprüfungsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Masterarbeit wurde in der Zeit vom 29. November 2017 bis 28. September 2017 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Uwe Manthe an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter der wissenschaftlichen Anleitung von Roman Ellerbrock durchgeführt.

Bielefeld, den 28. Mai 2018 .

.....
(*Peter Protassow*)

Danksagung

Danken möchte ich Prof. Dr. Uwe Manthe für die Möglichkeit dieses spannende MCT-DH - Projekt mitgestalten zu können. Ich bedanke mich insbesondere bei meinem Betreuer Roman Ellerbrock, dessen Vertrauen in meine Fähigkeiten, mir sehr geholfen hat. Natürlich bedanke ich mich auch bei der gesamten Arbeitsgruppe der theoretischen Chemie für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Schließlich danke ich auch meiner Freundin Ela, die sich mit mir gefreut hat, wenn ich erfolgreiche Masterarbeitstage hatte.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
1 Einleitung	1
2 MCTDH Theorie	2
2.1 Einleitung	2
2.2 Layerstruktur der MCTDH - Wellenfunktion	4
2.2.1 Absorption und Emission	9

1 Einleitung

In der Physik und theoretischen Chemie hat sich die multiconfigurational time-dependent Hartree (MCTDH)-Methode als effizienter Algorithmus zur Lösung der zeitabhängige Schrödingergleichung etabliert. Um mit der MCTDH-Methode arbeiten zu können, sind bisher fortgeschrittene Programmierkenntnissen Voraussetzung.

Um das Arbeiten mit der MCTDH-Methode auch anderen Wissenschaftlern mit wenig Programmiererfahrung zu ermöglichen, soll in dieser Arbeit eine grafische Oberfläche (GUI) implementiert werden. Es wurde existierender MCTDH-C++ Code gewrappt. Der gewrappte Code wurde für den Aufbau der GUI verwendet.

2 MCTDH Theorie

2.1 Einleitung

Die Entwicklung von Methoden, die eine genaue quantendynamischen Berechnung von mehratomaren Systemen ermöglichen, stellen die theoretische Chemie und chemische Physik vor eine wesentliche Herausforderung. Der MCTDH-Ansatz[16,17paper] spielt eine entscheidende Rolle am Erfolg der Entwicklung quantendynamischer Rechenmethoden. Mit dem MCTDH-Ansatz konnten Reaktionsraten von Reaktionen mit sechs Atomen wie $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$ [10-14paper] und $O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ [15paper] berechnet werden. Des Weiteren konnten Tunnelaufspaltungen und Schwingungszustände von Malonaldehyd[18paper] und dem $H_5O_2^+$ -Cluster[7-9paper] berechnet werden. Sowohl die Schwingungsdynamiken von lichtangeregten Pyrazin [19paper] und von photoionisierten Butatrien [20paper] als auch der Elektronentransfer aus einem angeregten Zustandes in Übergangsmetallen [21,22paper] konnten mithilfe des MCTDH-Ansatzes untersucht werden.

Um molekulare Systeme theoretisch untersuchen zu können, muss zunächst die Schrödingergleichung (SGL) gelöst werden. Um die SGL zu lösen, muss die Wellenfunktion, die das System beschreiben soll, definiert werden. Generell wird die Wellenfunktion durch das Produkt von mehrdimensionalen zeitabhängigen Basisfunktionen dargestellt. Dieser Ansatz der Wellenfunktion wird in der Standardmethode verwendet. [meyer rev 2011] Die Basisfunktionen werden in einer eindimensionalen zeitunabhängigen Basis mit den jeweiligen zeitabhängigen Koeffizienten entwickelt. Für jeden Freiheitsgrad f des Systems ergeben sich N zeitunabhängige Basisfunktionen. Somit wächst die Anzahl der Entwicklungskoeffizienten um N^f und die Standardmethode skaliert exponentiell, sodass nur kleinere Systeme berechenbar sind. [meyer rev 2011]

Im Unterschied zu der Standardmethode resultiert die Effizienz des MCTDH aus der Doppellayerstruktur der verwendeten Wellenfunktion. Anstelle die Wellenfunktion in

einer zeitunabhängigen Basis zu entwickeln und die Zeitentwicklung durch zeitabhängige Entwicklungskoeffizienten zu beschreiben, wird in der MCTDH - Methode die Wellenfunktion als ein Satz von zeitabhängigen Basisfunktionen dargestellt. Diese zeitabhängigen Basisfunktionen werden Einteilchenfunktionen (SPF) genannt und in einer primitiven zeitunabhängigen Basis dargestellt. Die Doppellayerstruktur des MCTDHs resultiert aus zwei Entwicklungen mit jeweils zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten: Zum einen stellen die Entwicklungskoeffizienten mit den SPFs die korrelierte Wellenfunktion dar und bilden den oberen MCTDH - Layer und zum anderen können die SPFs durch die Entwicklungskoeffizienten in der primitiven zeitunabhängigen Basis entwickelt werden. Diese Entwicklung bildet den unteren Layer.[Manthe, 2008 multilayer MCTDH approach]

Die Anzahl der SPFs kann verglichen mit der primitiven Basis signifikant kleiner gewählt werden. Dennoch ist auch das MCTDH durch eine exponentielle Skalierung limitiert. Um Korrelationseffekte beschreiben zu können, sind mindestens zwei SPFs pro Freiheitsgrad notwendig, sodass der numerische Aufwand mit der Anzahl der Freiheitsgrade f zu 2^f skaliert. Aufgrund dieser Skalierung können Systeme mit maximal 12 - 14 korrelierten Koordinaten [10-15,27,28] behandelt werden.

Zusätzliche zu der Doppellayerstruktur können die Koordinaten in „logische“ und physikalische Koordinaten unterschieden werden und verschiedene physikalischen Koordinaten werden zu einzelne logische Koordinaten kombiniert. Die logischen Koordinaten werden Partikel genannt, sodass nicht die Anzahl der Freiheitsgrade der limitierende Faktor für die modenkombinierte MCTDH-Rechnung ist, sondern die Anzahl der Partikel p . So konnten Systeme mit 15 - 24 korrelierten Freiheitsgraden [8,9,19,20] und System-Bad-Modelle [31-33] behandelt werden. Dennoch bleibt das Problem der exponentielle Skalierung von 2^p bestehen.

Dieses Problem wird mit dem multilayer (ML)-MCTDH-Ansatz [34] begegnet. Die SPFs können selbst als mehrdimensionale Wellenfunktionen dargestellt werden und in anderen SPF entwickelt werden. Bei drei Layern wird der obere Layer durch die SPF-Basis des herkömmlichen MCTDHs gebildet. Diese Basis wird als SPFs des ersten Layers bezeichnet und kann selbst in der SPF-Basis des zweiten Layers entwickelt werden. Die SPF-Basis des zweiten Layers erweitert das MCTDH um einen weiteren Layer und wird selbst in der primitiven Basis entwickelt, die den unteren Layer bildet. Durch die rekursive Anwendung der MCTDH - Methode können weitere Layer zugefügt. Mit der ML-MCTDH Methode sind quantumdynamische Rechnungen von System-Bad Modellen mit bis zu

1000 korrelierten Koordinaten möglich, in denen Elektronentransferprozesse [34-35] untersucht wurden.

Um die MCTDH-Wellenfunktion propagieren zu können, müssen die Matrixelemente des Hamiltonoperators effizient berechnet werden. So lange der Hamiltonoperator der Summe von Produkten von Einteilchenoperatoren [17] entspricht, stellt die Berechnung der Matrixelemente kein Problem dar. Im Gegensatz zu vielen Modelhamiltonoperatoren können *ab initio* Potentialenergieflächen nicht in dieser Form dargestellt werden. Durch die Verwendung einer spezifischen zeitabhängigen Quadratur, die die Matrixelemente allgemeiner Potentiale effizient auswertet, können auch Matrixelemente solcher *ab initio* Potentialenergieflächen effizient berechnet werden. Diese Vorgehensweise wird correlation discrete variable representation (CDVR) [40,41] genannt.

Das ursprüngliche Vorgehen für das CDVR [40] beruht auf ein zeitabhängiges DVR-Gitter, das direkten Produkten einer SPF-Basisfunktion entspricht. Somit kann das Standard-CDVR weder für modenkombinierte MCTDH-Rechnungen noch für Berechnungen mit dem ML-MCTDH-Ansatz verwendet werden.

Allerdings konnte ein CDVR, das ohne ein direktes Produktgitter auskommt, in modenkombinierte MCTDH-Rechnungen verwendet werden. [42] Der numerische Aufwand des CDVRs hängt linear von der Anzahl der verwendeten primitiven Gitterpunkten ab, die für die Darstellung der SPFs benötigt werden. In modenkombinierte MCTDH-Rechnungen wird eine große Anzahl an primitiven Gitterpunkten verwendet, sodass modenkombinierte MCTDH-Rechnungen kombiniert mit CDVR- Auswertung des Potentials ineffizient sind. ML-MCTDH-Rechnungen benötigen dagegen keine mehrdimensionalen Gitter, um die SPFs darzustellen, und bieten sich in Kombination mit dem CDVR an.

2.2 Layerstruktur der MCTDH - Wellenfunktion

Ziel ist es die zeitabhängige SGL

$$i\dot{\Psi} = H\Psi \quad (2.1)$$

zu lösen.

Zur Lösung von Gleichung 2.1 kann die Wellenfunktion Ψ in einer zeitunabhängigen Basis $\mathcal{X}_j^\kappa(x_\kappa)$ entwickelt werden:

$$\Psi(x_1, \dots, x_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} A_{j_1, \dots, j_f}^1(t) \cdot \mathcal{X}_{j_1}^{(1)}(x_1) \cdot \dots \cdot \mathcal{X}_{j_f}^{(f)}(x_f) \quad (2.2)$$

Die zeitabhängigen Koeffizienten $A_{j_1, \dots, j_f}^1(t)$ beschreiben die Bewegung der Wellenpakete. Die Darstellung der Wellenfunktion in Gleichung 2.2 kann auch als Einfachlayerdarstellung betrachtet werden. Im Unterschied zu Gleichung 2.2 wird die MCTDH - Wellenfunktion,

$$\Psi(x_1, \dots, x_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1, \dots, j_f}^1(t) \cdot \phi_{j_1}^{1;1}(x_1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_f}^{1;f}(x_f, t) \quad (2.3)$$

in der zeitabhängigen SPF - Basis $\phi_j^\kappa(x_\kappa)$ entwickelt, die wiederum in der primitiven Basis $\mathcal{X}_j^\kappa(x_\kappa)$ entwickelt wird:

$$\phi_m^{1;\kappa}(x_\kappa, t) = \sum_{j=1}^{N_\kappa} A_{m;j}^{2;\kappa}(t) \cdot \mathcal{X}_j^{(\kappa)}(x_1) \quad (2.4)$$

Die hochgestellte Zahl z der Koeffizienten $A^z(t)$ bezieht sich auf die Layertiefen. In Gleichung 2.4 folgt aus $z = 2$, dass Gleichung 2.4 den zweiten Layer darstellt. Gleichzeitig ist Gleichung 2.4 der letzte Layer, da in der primitiven Basis entwickelt wurde. Das hochgestellte κ und der Index m von $A_{m;j}^{2;\kappa}(t)$ beziehen sich auf die m -te SPF und die κ -te Koordinate. Die Hochzahl s in $\phi_m^{s;\kappa}(x_\kappa, t)$ entspricht dem Layer, der durch jeweiligen SPFs repräsentiert wird und ist durch die maximale Anzahl der Layer begrenzt.

Zur Visualisierung der Layerstruktur des MCTDHs dienen die Diagramme für die unterschiedlichen Darstellungen der Wellenfunktionen in Abbildung 2.2.1. Abbildung 2.2.1a stellt die Wellenfunktion aus Gleichung 2.2 schematisch dar, wobei alle Wellenfunktionen von Abbildung 2.2.1a bis 2.2.1d ein siebendimensionales System beschreiben. In den Diagrammen werden die verschiedenen Sätze der A-Koeffizienten durch die ausgefüllten schwarzen Kreise repräsentiert. So kommen in Abbildung 2.2.1a nur die Koeffizienten A_{j_1, \dots, j_7}^1 vor, die durch den einzigen schwarzen Punkt gekennzeichnet sind.

Im Unterschied zur Wellenfunktion aus 2.2 besitzt die MCTDH-Wellenfunktion in Abbildung 2.2.1b zwei Layer. Somit beinhaltet die Beschreibung der Wellenfunktion mehrere Sätze an A-Koeffizienten. Die Koeffizienten $A_{m;j}^{2;\kappa}$ werden durch alle schwarzen Punkte, die horizontal angeordnet und mit den obersten Punkt verbunden sind, dargestellt. Dabei sind $A_{m;j}^{2;\kappa}$ und A_{j_1, \dots, j_7}^1 durch Linien verbunden, die jeweils den Index m repräsentieren. Jede darauffolgende Linie, die die $A_{m;j}^{2;\kappa}$ mit den sieben Koordinaten x_1, x_2, \dots, x_7

verbindet, entspricht einer der sieben Indizes j . Somit existieren sieben Sätze von A-Koeffizienten $A^{2;1}, A^{2;2}, \dots, A^{2;7}$, den zweiten Layer beschreiben. In Abbildung 2.2.1a ist der Koeffizient A_{j_1, \dots, j_7}^1 direkt mit den Koordinaten verbunden.

Die Koordinaten der modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion werden im Gegensatz zur Doppellayerwellenfunktion 2.3 in d logischen Koordinaten eingeteilt, sodass mehrdimensionale SPFs verwendet werden. Die mehrdimensionalen Koordinaten $q_1^1, q_2^1, \dots, q_d^1$ werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} q_1^1 &= \{q_1^{2;1}, q_2^{2;1}, q_{d_1}^{2;1}\} = \{x_1, x_2, \dots, x_{d_1}\} \\ q_2^1 &= \{q_1^{2;2}, q_2^{2;2}, q_{d_2}^{2;2}\} = \{x_{d_1+1}, x_{d_1+2}, \dots, x_{d_1+d_2}\} \\ q_d^1 &= \{q_1^{2;d}, q_2^{2;d}, q_{d_d}^{2;d}\} = \{\dots, x_f\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die logische mehrdimensionale Koordinate q_κ^1 umfasst d_κ Koordinaten, wobei κ den Index der Koordinate des ersten Layers angibt und werden immer mit einer eins als Hochzahl angegeben, da es sich bei den logischen Koordinaten immer um Koordinaten des ersten Layers handelt. Enthalten in den logischen Koordinaten sind Koordinaten des zweiten Layers : $q_1^{2;\kappa}, q_2^{2;\kappa}, \dots, q_{d_\kappa}^{2;\kappa}$, auf den durch die zwei als Hochzahl hingewiesen wird. Alle Koordinate des zweiten Layers entsprechen den jeweiligen physikalischen Koordinaten x_1, x_2, \dots und x_f . Eine modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion kann dann wie folgt definiert werden:

$$\Psi(q_1^1, q_2^1, \dots, q_d^1, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_d=1}^{n_d} A_{j_1, \dots, j_d}^1(t) \cdot \phi_{j_1}^{1;1}(q_1^1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_d}^{1;d}(q_d^1, t) \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \phi_m^{1;\kappa}(q_\kappa^1, t) &= \sum_{j=1}^{N_\alpha} \dots \sum_{j_{d_\kappa}=1}^{N_\beta} A_{m; j_1, \dots, j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t) \cdot \mathcal{X}_{j_1}^{(\alpha)}(q_1^{2;\kappa}) \cdot \dots \cdot \mathcal{X}_{j_{d_\kappa}}^{(\beta)}(q_{d_\kappa}^{2;\kappa}) \\ &\quad \left(\alpha = 1 + \sum_{i=1}^{\kappa-1} d_i \text{ and } \beta = 1 + \sum_{i=1}^{\kappa} d_i \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.2.1c sind die sieben physikalischen Koordinaten in drei mehrdimensionale logische Koordinaten der Wellenfunktion $\Psi(q_1^1, q_2^1, q_3^1, t)$ aufgeteilt: $q_1^1 = (x_1, x_2)$, $q_2^1 = (x_3, x_4)$ und $q_3^1 = (x_5, x_6, x_7)$.

Anstelle die SPFs aus Gleichung 2.6 in einer primitiven Basen zu entwickeln, können die SPFs des ersten Layers durch SPFs eines zweiten Layers dargestellt werden. Die SPFs des ersten Layers werden analog zu einer MCTDH-Wellenfunktion entwickelt. Diese Entwicklung führt zu einer ML-MCTDH-Wellenfunktion:

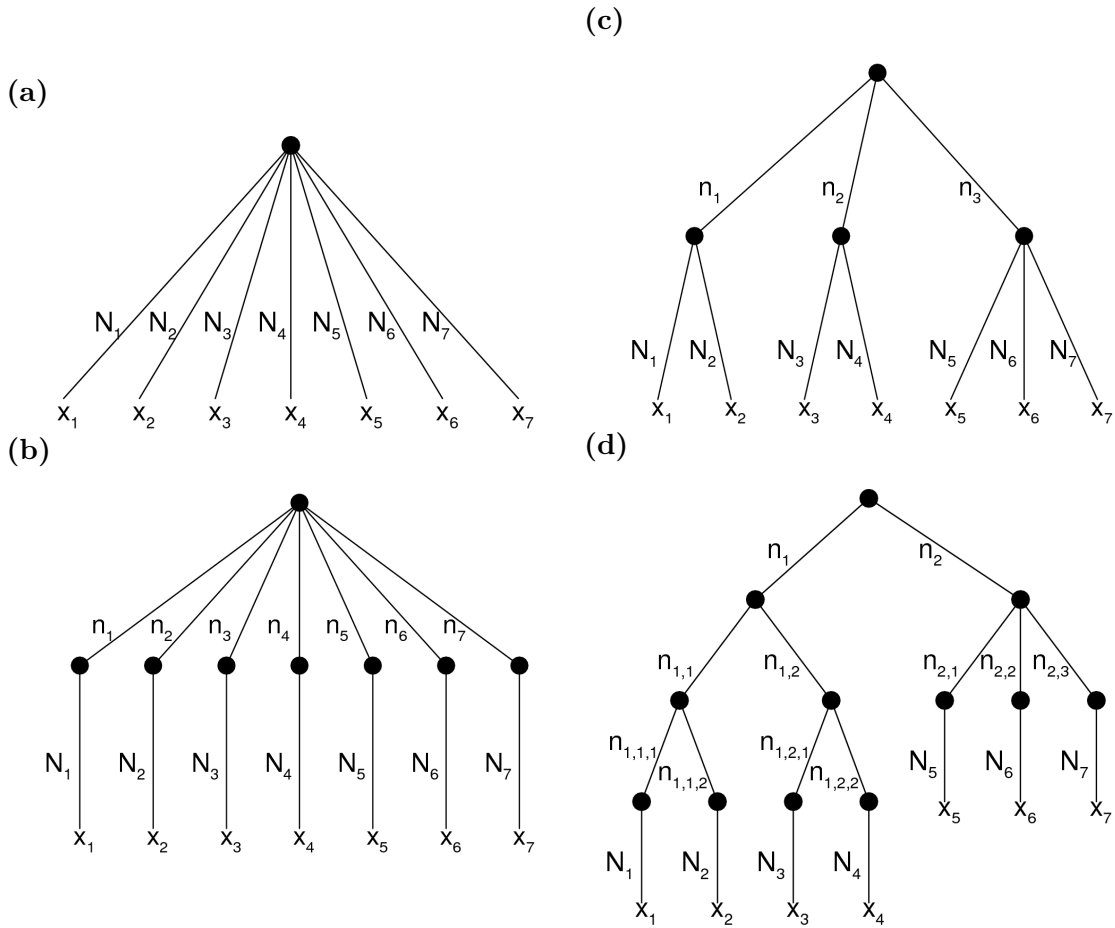


Abbildung 2.2.1: Unterschiedliche Darstellung von Wellenfunktionen eines siebendimensionalen Systems. Dargestellt sind: (a) Eine Standard Wellenfunktion, (b) eine MCTDH-Wellenfunktion, (c) eine modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion und (d) eine ML-MCTDH-Wellenfunktion.

$$\begin{aligned}
 \phi_m^{1;\kappa}(q_\kappa^1, t) &= \sum_{j=1}^{n_{\kappa,1}} \dots \sum_{j_{d_\kappa}=1}^{n_{\kappa,d_\kappa}} A_{m;j_1,\dots,j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t) \times \phi_{j_1}^{2;\kappa,1}(q_1^{2;\kappa}, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_{d_\kappa}}^{2;\kappa,d_\kappa}(q_{d_\kappa}^{2;\kappa}, t) \\
 \phi_m^{2;\kappa,\lambda}(q_\lambda^{2;\kappa}, t) &= \sum_{j=1}^{N_\alpha} A_{m;j}^{3;\kappa,\lambda}(t) \mathcal{X}_j^{(\alpha)}(q_\lambda^{2;\kappa}) \\
 &\quad \left(\text{mit } \alpha = \lambda + \sum_{i=1}^{\kappa-1} d_i \right)
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Die Indizes κ und λ des SPFs des zweiten Layers $\phi_m^{2;\kappa,\lambda}$ sind durch die Koordinaten und deren Zugehörigkeit zu den logischen Koordinate festgelegt. Die Koeffizienten $A_{m;j_1,\dots,j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}$ definieren weiterhin die Entwicklung der SPFs des ersten Layers. Allerdings werden anstelle der zeitunabhängigen primitiven Basis die zeitabhängigen SPFs des zweiten Layers als Basis verwendet. Diese wiederum werden in der primitiven Basis entwickelt und diese Entwicklung wird durch den Koeffizienten $A_{m;j}^{3;\kappa,\lambda}$ definiert.

Die ML-MCTDH Darstellung kann auf eine beliebige Anzahl von Layern erweitert werden. Dabei kann die Anzahl der Layer für die jeweiligen Koordinaten variieren. So werden in Abbildung 2.2.1d für die Koordinaten $x_1 - x_4$ drei Layer und für die Koordinaten $x_5 - x_7$ zwei Layer verwendet.

2.2.1 Absorption und Emission