

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	3
2.2.1 Absorption und Emission	4

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

In der theoretischen Chemie wird die MCTDH - Methode verwendet, um quantendynamische Rechnungen effizient zu berechnen. Um die zeitabhängige Schrödingergleichung (SGL) eines mehrdimensionalen Systems zu lösen, muss zunächst die Wellenfunktion definiert werden. Diese wird in der Standardmethode durch das Produkt von mehrdimensionalen zeitabhängigen Basisfunktionen dargestellt. 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 wie N^f und die Standardmethode skaliert exponentiell, sodass nur kleinere Systeme berechenbar sind. [meyer rev 2011]

Im Unterschied zu anderen quantendynamischen Methoden resultiert die Effizienz des MCTDH aus seiner Doppellayerstruktur. 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 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 behandelt werden. [Meyer, Cederbaum, 1996 und 1998] Dennoch bleibt das Problem der exponentielle Skalierung von 2^p bestehen.

Dieses Problem wird mit dem multilayer (ML) - MCTDH 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 Systemen mit bis zu 1000 Freiheitsgraden möglich. [Manthe, 2008 multilayer MCTDH approach]

2.2 Layerstruktur der MCTDH - Wellenfunktion

Ziel ist es die zeitabhängige SGL

$$i\dot{\Psi} = H\Psi \tag{2.1}$$

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. 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.

2.2.1 Absorption und Emission