

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:	18. Juni 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 2018 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 18. Juni 2018 .

.....  
(*Peter Protassow*)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>MCTDH Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	MCTDH . . . . .	3
2.2	Ansatz der ml-MCTDH-Wellenfunktion . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>12</b>
3.1	Python-Interface für MCTDH . . . . .	12
3.2	Graphische Benutzeroberfläche für MCTDH . . . . .	13
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>16</b>

# 1 Einleitung

Das zeitabhängige Multikonfiguration-Hartree-Verfahren (MCTDH)<sup>[1,2]</sup> und seine Multilayererweiterung (ml-MCTDH)<sup>[3,4]</sup> sind effiziente Verfahren für genaue mehrdimensionale Quantendynamiksimulationen, die von mehreren Forschungsgruppen verwendet werden.<sup>[5–23]</sup> Beispiele für hochdimensionale Benchmark-Anwendungen sind die 21-dimensionalen Rechnungen, in denen die Tunnelaufspaltung des Grundzustands<sup>[24–29]</sup> und der angeregten<sup>[25–29]</sup> Schwingungszustände von Malonaldehyd erforscht wird. Außerdem wurden in 15-dimensionalen Rechnungen die Schwingungszustände von protonierten Wasserdimeren<sup>[30–34]</sup> untersucht. Schließlich wurde in 12-dimensionalen Rechnungen die thermischen Geschwindigkeitskonstanten<sup>[35–40]</sup>, anfangszustandsausgewählte Reaktionswahrscheinlichkeiten<sup>[41–45]</sup> und die state-to-state Reaktionswahrscheinlichkeiten<sup>[46]</sup> für die Reaktion von Methan mit Wasserstoff untersucht. In diesen Rechnungen wurden detaillierte *ab initio* berechneten Potentialflächen verwendet. Signifikant höhere Dimensionen wurden in MCTDH-Rechnungen mit Modelhamiltonoperatoren in Betracht gezogen. So wurde in wegweisende Rechnungen, in denen die nichtadibatischen Dynamiken von Pyrazin erforscht wurden, ein 24-moden schwingungsgekoppelter Hamiltonoperator<sup>[47–49]</sup> verwendet. Multilayer-MCTDH Simulationen von typischen physikalischen Modellen<sup>[3,8,50–53]</sup> zu kondensierter Materie schließen üblich tausende Freiheitsgrade ein. Für die Untersuchung eines Model von Photodissoziation in einem Wirt-Gast-Komplex wurden 189- dimensionale ml-MCTDH Rechnungen<sup>[54]</sup> durchgeführt. Für Rezensionen, die das MCTDH-Verfahren und seine Anwendungen diskutieren, siehe Refs.<sup>[55–60]</sup>

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde ein Python-Schnittstelle für MCTDH entwickelt. Python wurde als Anfängerprogrammiersprache konzipiert, hat sich für das schnelle Entwickeln von Anwendungssoftware bewährt und wird zum Erstellen von Skript-Programmen verwendet.<sup>[61]</sup>

*Low-level* Sprachen sind streng typisiert, um komplexe Aufgaben bewältigen zu können. Auf der anderen Seite sind Skriptsprachen typenlos, wodurch die Verbindung von verschiedenen *low-level* Komponenten erleichtert werden soll.<sup>[62]</sup> Skript-Programme werden

nicht kompiliert, sondern von einem Interpreter interpretiert. Der Speicher muss nicht vom Programmierer verwaltet werden. Für die Speicherverwaltung ist ein *Garbage collector* zuständig. Mit Skript-Programme kann auf Module zugegriffen werden, die in *low-level* Sprachen, wie C geschrieben sind.<sup>[63]</sup>

Der MCTDH-Quellcode besteht aus mehreren Komponenten, die in den Programmiersprachen Fortran77 und C++ geschrieben sind. Da Python sich insbesondere für Programmierneinsteiger eignet, wurde Python als Skriptsprache gewählt, um Teile des MCTDH Quellcodes in Python aufrufen zu können.

Aufgrund der großen Menge an existierenden und geprüften Quellcode in Fortran und C, wäre das Umschreiben des Codes in Python ein Verlust an wertvollen Ressourcen. In der Wissenschaft hat Python u. a. an Bedeutung gewonnen, da man mit Python in der Lage ist, existierende Komponenten in Python einzubetten, als diese neu schreiben zu müssen. So besteht die Python-Bibliothek SciPy aus mehr als 200.000 Zeilen C++ Code, 60.000 Zeilen C Code und 75.000 Zeilen Fortran Code. Dagegen umfasst der Python Code nur 70.000 Zeilen.<sup>[64]</sup> Für das Importieren von C, C++ und Fortran Code in Python eignet sich die Programmiersprache Cython, da sie eine Flachelernkurve für Python und C, C++ oder Fortran-Programmierer. Anstelle eines Python-Interpreters wird der Cython-Code kompiliert und in C-Code übersetzt. Objekttypen aus C++ werden vom Cython-Compiler erkannt und der kompilierte Cython-Code kann einfach in Python importiert werden.<sup>[64]</sup>

Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, wurde sich auf das Importieren von Objekttypen beschränkt, die die MCTDH Basis einließt. Die Basis des MCTDHs wird durch eine Baumstruktur angegeben, die nun in Python eingelesen werden kann.

Die MCTDH-Objekttypen, die in Python importiert wurden, wurden für ein graphisches Benutzeroberfläche verwendet, das ebenfalls in Python geschrieben wurde und die Eingabe der MCTDH-Basis erleichtern soll. Des Weiteren wurde eine übersichtliche Projektverwaltung von MCTDH-Rechnungen geschaffen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 wird der Ansatz der MCTDH-Wellenfunktion beschrieben. Es werden die Unterschiede zum ml-MCTDH herausgestellt. Kapitel 3 stellt den Methodenteil dieser Arbeit dar und ist untergliedert in die Beschreibung der Python-Schnittstelle und der graphischen Benutzeroberfläche. Schließlich wird in Kapitel 4 eine Fazit gezogen und ein Ausblick gegeben.

## 2 MCTDH Theorie

### 2.1 MCTDH

Die Effizienz des MCTDH-Verfahrens resultiert aus der Doppellayerstruktur der verwendeten Wellenfunktion. In anderen Wellenpaketendynamikverfahren, wie der Standardmethode<sup>[60]</sup> wird die Wellenfunktion direkt in einer zeitunabhängigen Basis oder einem zeitunabhängigen Gitter entwickelt. Anstelle die Wellenfunktion in einer zeitunabhängigen Basis zu entwickeln, wird im MCTDH-Verfahren das korrelierte mehrdimensionale Wellenpaket als ein Satz von zeitabhängigen Basisfunktionen dargestellt. Diese zeitabhängigen Basisfunktionen werden Einteilchenfunktionen (SPF) genannt. Die SPFs werden in der primitiven zeitunabhängigen Basis oder Gitter dargestellt. Das MCTDH-Verfahren kann als eine Zweilayerdarstellung angesehen werden: So bilden die Entwicklungskoeffizienten, die genutzt werden, um die korrelierte Wellenfunktion in dem Satz der SPF-Basis darzustellen, den oberen Layer der Darstellung. Die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten, die die zeitabhängigen SPFs in der primitiven zeitunabhängigen Basis oder Gitter darstellt, bilden den unteren Layer. Die Bewegungsgleichungen, durch die gleichzeitig die optimale Entwicklungskoeffizienten für beide Layer bestimmt werden, ergeben sich aus dem Dirac-Frenkel Variationsprinzip.

Dennoch ist auch das MCTDH durch die Anzahl der korrelierten Koordinaten limitiert. Die Effizienz des MCTDH-Verfahrens resultiert aus der Größe der SPF-Basis, die verglichen mit der primitiven Basis signifikant kleiner gewählt werden. Allerdings skaliert der numerische Aufwand des MCTDH-Verfahrens exponentiell mit der Anzahl der korrelierten Koordinaten. Um Korrelationseffekte beschreiben zu können, sind mindestens zwei SPFs in jeder dieser Koordinaten notwendig. Die Anzahl der Konfigurationen, die in der MCTDH-Wellenfunktion enthalten ist, beträgt bei  $f$  korrelierten Koordinaten  $2^f$  Konfigurationen. Aufgrund dieser Limitierung konnten mit dem MCTDH-Verfahren Systeme mit maximal 12 - 14 korrelierten Koordinaten berechnet werden.<sup>[35–37,47,65–68]</sup>

Das Moden-Kombinationsverfahren wurde von Meyer und seinen Mitarbeitern eingeführt<sup>[48,69]</sup>, das die Anzahl der Konfigurationen reduziert. Im ModenKombinationsverfahren werden die „logische“ Koordinaten, die in der MCTDH-Darstellung verwendet werden, von physikalischen Koordinaten unterschieden. Es werden verschiedene physikalische Koordinaten zu einzelnen logischen Koordinaten kombiniert. Analog zur Theorie der Elektronenstruktur werden diese mehrdimensionalen logischen Koordinaten Partikel genannt. Folglich sind die MCTDH Rechnung statt der korrelierten Koordinaten durch die Partikel limitiert. So konnten Systeme mit 15 - 24 korrelierten Freiheitsgraden<sup>[31,32,49,70]</sup> und System-Bad-Modelle<sup>[71–73]</sup> durch das MCTDHModenKombinationsverfahren behandelt werden. Zwar konnte durch dieses Verfahren Grenz zu höherer Dimensionalität verwschoben werden, dennoch bleibt die grundlegende Einschränkung: Der numerische Aufwand skaliert mindestens  $2^p$ , wobei  $p$  die Anzahl der logischen Koordinaten bzw. Partikel wiedergibt. Die Anzahl an physikalischen Koordinaten, die zu logische Koordinaten zusammengefasst werden können, ist begrenzt, da die SPFs nun mehrdimensionale Wellenfunktionen darstellen. Für molekulare Systeme stellte sich heraus, dass die Kombination von mehr als drei bis vier Koordinaten in einem Partikel ineffizient ist.

Die Begrenzung durch die Anzahl der korrelierten Koordinaten bzw. Partikel konnte durch das multilayer (ml)-MCTDH-Verfahren<sup>[3]</sup> überwunden werden. Die SPFs des MCTDH-Verfahrens können ebenfalls als MCTDH-Wellenfunktion dargestellt werden. Im daraus resultierende Zweilayer-MCTDH wird eine Dreilayerdarstellung der Wellenfunktion genutzt.: Der obersten Layer wird durch die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten gebildet. Die Wellenfunktion wird in der ersten Layer-SPF-Basis dargestellt, d.h. SPFs des einfachen MCTDHs. Der mittlere Layer wird durch die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten gebilde, die SPFs des ersten Layers in der SPF-Basis des zweiten Layers darstellen. Die zweite Layer-SPF-Basis ist der zusätzliche Layer, der im ml-MCTDH-Verfahren dazugekommen ist. Schließlich wird der unterste Layer durch die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten gebildet, die die zweite Layer-SPF-Basis in der primitiven zeitunabhängigen Basis oder Gitter dargestellt. Durch eine rekursive Anwendung der MCTDH-Verfahrens können weitere Layer hinzugefügt werden. Mit dem ml-MCTDH-Verfahren sind quantumdynamische Rechnungen von System-Bad Modellen mit bis zu 1000 korrelierten Koordinaten möglich, in denen Elektronentransferprozesse<sup>[3,50]</sup> 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<sup>[2]</sup> entspricht, stellt die Berechnung der Matrixelemente kein Problem dar. Im Gegensatz zu vielen Modelhamiltonoperatoren können *ab initio* Potentialenergieflächen aber 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)<sup>[74,75]</sup> genannt.

Das ursprüngliche Vorgehen für das CDVR<sup>[74]</sup> beruht auf ein zeitabhängiges DVR-Gitter, das einer SPF-Basis 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.<sup>[76]</sup> 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 daher in Kombination mit dem CDVR an.

## 2.2 Ansatz der ml-MCTDH-Wellenfunktion

Zunächst werden die Wellenfunktionen der Standardmethode, des Zweilayer-MCTDHs und des modenkombinierten MCTDH betrachtet, um anschließend den Ansatz der ml-MCTDH-Wellenfunktion stufenweise vorzustellen.

In der Standardmethode wird die Wellenfunktion in einer zeitunabhängigen Basis bzw. zeitunabhängigen Gitter dargestellt. Durch das direkten Produktes von eindimensionalen Basisfunktionen  $\phi_j^\kappa(x_\kappa)$  wird die mehrdimensionale Wellenfunktion wie folgt dargestellt:

$$\Psi(x_1, \dots, x_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} A_{j_1, \dots, j_f}^1(t) \cdot \mathcal{X}_{j_1}^{(1)}(x_1) \cdot \dots \cdot \mathcal{X}_{j_f}^{(f)}(x_f) \quad (2.1)$$



Die zeitabhängigen Koeffizienten  $A_{j_1, \dots, j_f}^1(t)$  beschreiben die Bewegung der Wellenpakete. Die Darstellung der Wellenfunktion in Gleichung 2.1 kann auch als Einfachlayerdarstellung angesehen werden und die Hochzahl 1 von  $A_{j_1, \dots, j_f}^1(t)$  soll darauf hinweisen, dass  $A_{j_1, \dots, j_f}^1(t)$  ein Entwicklungskoeffizient des ersten (und einzigen) Layers ist. Im MCTDH-Verfahren wird ein zusätzlicher Layer für die Darstellung der Wellenfunktion eingeführt. Die mehrdimensionale Wellenfunktion wird erst in einer orthonormalen Basis der zeitabhängigen SPFs  $\phi_j^{1;\kappa}(x_\kappa, t)$  entwickelt.

$$\Psi(x_1, \dots, x_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1, \dots, j_f}^1(t) \cdot \phi_{j_1}^{1;1}(x_1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_f}^{1;f}(x_f, t). \quad (2.2)$$

Anschließend werden diese SPFs innerhalb der zeitunabhängigen primitiven Basis dargestellt:

$$\phi_m^{1;\kappa}(x_\kappa, t) = \sum_{j=1}^{N_\kappa} A_{m;j}^{2;\kappa}(t) \cdot \mathcal{X}_j^{(\kappa)}(x_1). \quad (2.3)$$

Gleichung 2.3 beinhaltet einen Satz zusätzlichen Entwicklungskoeffizienten,  $A_{m;j}^{2;\kappa}(t)$ , der die zeitabhängigen SPFs in der zeitunabhängigen primitiven Basis darstellt. Die hochgestellte Zahl  $z$  der Koeffizienten  $A^z(t)$  bezieht sich auf die Layertiefen. In Gleichung 2.3 folgt aus  $z = 2$ , dass Gleichung 2.3 den zweiten Layer darstellt. Das hochgestellte  $\kappa$  und der Index  $m$  von  $A_{m;j}^{2;\kappa}(t)$  beziehen sich auf die  $m$ -te SPF der  $\kappa$ -te Koordinate. Die Hochzahl  $s$  in  $\phi_m^{s;\kappa}(x_\kappa, t)$  wurde zusätzlich eingeführt und war in den vorherigen MCTDH-Notationen<sup>[2]</sup> noch nicht vorhanden. Dieser neue Index wird hilfreich sein, wenn ml-MCTDH später in dieser Arbeit behandelt wird.

Zur Visualisierung der Layerstruktur des MCTDHs dienen die Diagramme für die unterschiedlichen Darstellungen der Wellenfunktionen in Abbildung 2.2.1. Als Beispiel soll ein siebendimensionales System dienen. Die Standardwellenpaketdarstellung aus Gleichung 2.1 und die MCTDH-Darstellung sind in Abbildung 2.2.1a und 2.2.1b schematisch dargestellt. In den Diagrammen sind die verschiedenen Sätze der A-Koeffizienten durch ausgefüllten schwarzen Kreise gekennzeichnet. So kommt in Abbildung 2.2.1a ein Satz von Koeffizienten  $A_{j_1, \dots, j_7}^1$  vor, der durch den einzigen schwarzen Punkt gekennzeichnet ist. Jede Linie, die von solchen Kreisen führen, entspricht einem tiefgestellten Index aus  $A_{m;j}^{2;1}$  und die Zahl neben einer Linie gibt den maximalen Wert des Indexes an, d.h. die jeweilige Basisgröße. Die tieferliegende primitive Darstellung wird durch den Koordinatdeskriptor  $x_n$  hervorgehoben. Beispielsweise ist der Koeffizienten  $A_{m;j}^{2;1}$ , der durch die SPFs  $\phi_m^{1;1}(x_1, t)$  dargestellt ist, mit dem Koeffizienten  $A^1$  über eine Linie, die für den

$m$ -ten Index steht, verbunden. Über eine weitere Linie, die den  $j$ -ten Index darstellt, ist  $A_{m;j}^{2;1}$  mit dem Koordinatdeskriptor  $x_1$  verbunden. In Abbildung 2.2.1a ist der Koeffizient  $A_{j_1, \dots, j_7}^1$  durch sieben Linien mit der entsprechenden Indexierung von  $j_1$  bis  $j_7$  direkt mit den sieben Koordinatdeskriptoren  $x_1, x_2, \dots, x_7$  verbunden und in Abbildung 2.2.1b. ist  $A_{j_1, \dots, j_7}^1$  mit den sieben Sätzen an A-Koeffizienten  $A^{2;1}, A^{2;1}, \dots, A^{2;1}$  verbunden. Die Wellenfunktion aus Abbildung 2.2.1a ist direkt in der zeitunabhängigen primitiven Basis dargestellt. In Abbildung 2.2.1b gibt es einen dazwischenliegenden Layer an zeitabhängigen SPFs.

Während in den Gleichungen 2.2 und 2.3 nur eindimensionale SPFs vorkommen, werden im modenkombinierte MCTDH-Verfahren mehrdimensionale SPFs verwendet. Hierfür werden die  $f$  physikalischen Koordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_f$  in  $d$  logische Gruppen zugeordnet, die Partikel genannt werden. Die mehrdimensionalen Koordinaten  $q_1^1, q_2^1, \dots, q_d^1$  sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} q_1^1 &= \{q_1^{2;1}, q_2^{2;1}, q_{d_1}^{2;1}\} \\ &= \{x_1, x_2, \dots, x_{d_1}\} \\ q_2^1 &= \{q_1^{2;2}, q_2^{2;2}, q_{d_2}^{2;2}\} \\ &= \{x_{d_1+1}, x_{d_1+2}, \dots, x_{d_1+d_2}\} \\ &\vdots \\ q_{f^1}^1 &= \{q_1^{2;d}, q_2^{2;d}, q_{d_d}^{2;d}\} \\ &= \{x_{f-d_d+1}, x_{f-d_d+2}, \dots, x_f\} \end{aligned}$$

Die logische mehrdimensionale Koordinate  $q_\kappa^1$  umfasst  $d_\kappa$  Koordinaten:  $q_1^{2;\kappa}, q_2^{2;\kappa}, \dots, q_{d_\kappa}^{2;\kappa}$ . Die Hochzahl 1 und 2 in dieser Notation zeigt, ob die Koordinate eine mehrdimensionale Koordinate des ersten Layers ist oder einer Koordinate des zweiten Layers entspricht. Für die Koordinate des zweiten Layers gibt der zusätzliche hochgestellter Index  $\kappa$  den Index der Koordinate des ersten Layers an. Eine modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion wird  $d$  logischen Koordinaten wie folgt definiert werden:

$$\Psi(q_1^1, q_2^1, \dots, q_d^1, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_d=1}^{n_d} A_{j_1, \dots, j_d}^1(t) \cdot \phi_{j_1}^{1;1}(q_1^1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_d}^{1;d}(q_d^1, t) \quad (2.4)$$

$$\phi_m^{1;\kappa}(q_\kappa^1, t) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \dots \sum_{j_{d_\kappa}=1}^{N_\beta} A_{m;j_1, \dots, j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t) \cdot \mathcal{X}_{j_1}^{(\alpha)}(q_1^{2;\kappa}) \cdot \dots \cdot \mathcal{X}_{j_{d_\kappa}}^{(\beta)}(q_{d_\kappa}^{2;\kappa}) \quad (2.5)$$

$$\left( \alpha = 1 + \sum_{i=1}^{\kappa-1} d_i \text{ and } \beta = 1 + \sum_{i=1}^{\kappa} d_i \right)$$

In Abbildung 2.2.1c ist das entsprechende Diagramm der Wellenfunktion eines siebendimensionalen System, dessen Koordinaten in logischen Koordinaten zusammengefasst wurden, dargestellt. Die physikalischen Koordinaten bilden in Abbildung 2.2.1c drei mehrdimensionale logische Koordinaten:  $q_1^1 = (x_1, x_2)$ ,  $q_2^1 = (x_3, x_4)$  und  $q_3^1 = (x_5, x_6, x_7)$ .

Im einfachtesten Fall kommen im ml-MCTDH zwei Layer von SPFs vor. Anstelle die SPFs aus Gleichung 2.4 in der primitiven zeitunabhängigen Basen zu entwickeln, wie es bereits im modenkombinierte MCTDH-Verfahrens in Gleichung 2.4 durchgeführt wurde, können die mehrdimensionalen SPFs ebenfalls durch das MCTDH-Verfahren dargestellt werden. Diese Entwicklung resultiert in einer ml-MCTDH-Wellenfunktion. Der Ansatz der ml-MCTDH-Wellenfunktion ist gegeben durch

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

gegeben.

$$\begin{aligned} \phi_m^{1;\kappa}(q_\kappa^1, t) &= \phi_m^{1;\kappa}(q_1^{2;\kappa}, \dots, q_{d_\kappa}^{2;\kappa}, t) \\ &= \sum_{j=1}^{n_{\kappa,1}} \dots \sum_{j_{d_\kappa}=1}^{n_{\kappa,d_\kappa}} A_{m;j_1, \dots, j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t) \\ &\quad \times \phi_{j_1}^{2;\kappa,1}(q_1^{2;\kappa}, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_{d_\kappa}}^{2;\kappa,d_\kappa}(q_{d_\kappa}^{2;\kappa}, t) \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\phi_m^{2;\kappa,\lambda}(q_\lambda^{2;\kappa}, t) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} A_{m;j}^{3;\kappa,\lambda}(t) \mathcal{X}_j^{(\alpha)}(q_\lambda^{2;\kappa})$$

$$\left( \text{mit } \alpha = \lambda + \sum_{i=1}^{\kappa-1} d_i \right) \quad (2.8)$$

In Gleichung 2.7 ist  $\phi_m^{2;\kappa,\lambda}$  mit der dazugehörigen Koordinate  $q_\lambda^{2;\kappa}$  ein SPF des zweiten Layers. Die Hochzahlen 2 bezieht sich auf die Layertiefe, sodass der SPF zum zweiten Layer gehört, wobei  $\kappa$  und  $\lambda$  die dazugehörigen Koordinate kennzeichnen. Die Entwicklungskoeffizienten  $A_{m;j}^{3;\kappa,\lambda}(t)$  werden verwendet, um dieses SPF darzustellen. Hingegen wird durch die Entwicklungskoeffizienten  $A_{m;j_1, \dots, j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t)$  nun die Entwicklung der SPFs

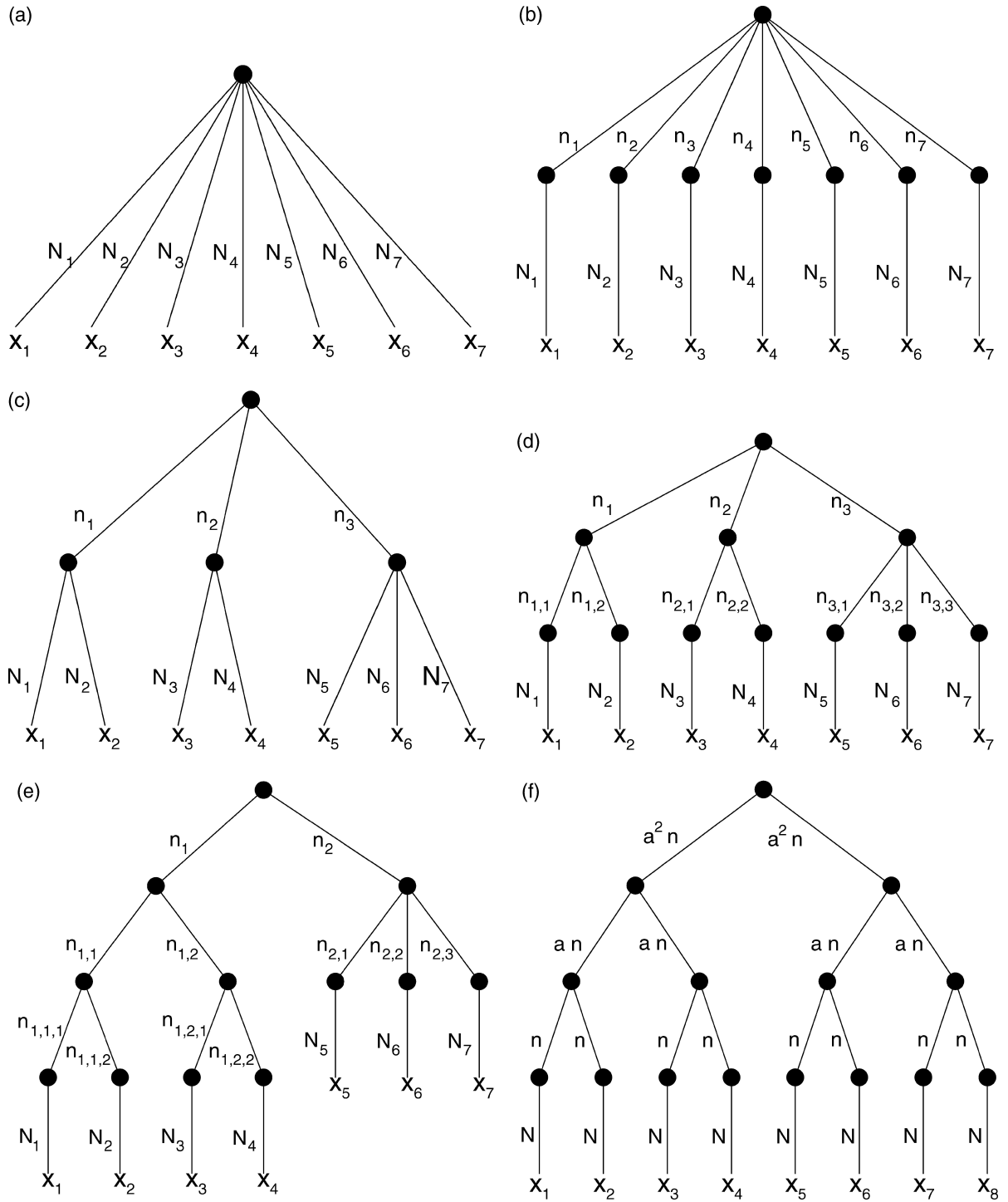


Abbildung 2.2.1: Unterschiedliche Darstellung von Wellenfunktionen eines siebendimensionalen Systems. Dargestellt sind: (a) Eine Darstellung eines Standardwellenpakets, (b) eine MCTDH-Wellenfunktion, (c) eine modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion, [(d)-(f)] eine ML-MCTDH-Wellenfunktion.

des ersten Layers in der zweiten Layer-SPF-Basis definieren. In Gleichung 2.3 definierten diese Entwicklungskoeffizienten die SPFs des ersten Layers in der primitiven zeitunabhängigen Basis. Abbildung 2.2.1d zeigt das entsprechende Diagramm für ein sieben dimensionales System in ml-MCTDH-Darstellung.

Da die Gleichungen der ml-MCTDH-Wellenfunktion schnell unhandlich werden, ist es einfacher, statt der Gleichungen, die Wellenfunktionen wie in Abbildung 2.2.1 als Diagramm anzugeben. Da jedes Diagramm die Wellenfunktionen eindeutig definiert, können aus den Diagrammen die entsprechenden Gleichungen der Wellenfunktionen abgeleitet werden. Die Notation für die SPFs, A-Koeffizienten und (mehrdimensionalen) Koordinaten, die oben in den Gleichungen angegeben wurde, kann einfach für beliebige Multilayer erweitert werden. Zum Beispiel entspricht die SPF  $\phi_m^{3;\kappa,\lambda,\mu}$  der SPF des dritten Layers, die von der Koordinate  $q_\mu^{3;\kappa,\lambda}$  abhängt. Diese SPF ist eine Basisfunktion in der Entwicklung, die die Koeffizienten  $A_{l;j_1,\dots,j_{\mu-1},m,j_{\mu+1},\dots,j_{d_\kappa},\lambda}^{2;\kappa,\lambda}$  benutzen und selbst durch die Entwicklung spezifiziert ist, in der der Koeffizient  $A_{m;i_l,\dots,i_{d_\kappa},\lambda,\mu}^{3;\kappa,\lambda,\mu}$  verwendet wird.

Die ml-MCTDH-Darstellung kann mit einer beliebigen Anzahl von Layern verallgemeinert werden. Daraus resultieren baumförmige Strukturen. Ein Beispiel dieser Strukturen ist in Abbildung 2.2.1e zu sehen. Man kann erkennen, dass die Anzahl der Layer für die jeweiligen Koordinaten bis zur primitiven Darstellung von Koordinate zu Koordinate variieren kann. So wird in Abbildung 2.2.1e das Baumdiagramm einer ml-MCTDH-Wellenfunktion gezeigt, in der für die Koordinaten  $x_1 - x_4$  drei MCTDH-Layer (, d.h. insgesamt eine Vier-Layer-Darstellung) verwendet werden und für die Koordinaten  $x_5 - x_7$  werden zwei MCTDH-Layer (, d.h. eine Drei-Layer-Darstellung) verwendet.

Im Folgenden soll der numerische Aufwand des ml-MCTDH geschätzt werden. Eine allgemeine Formel, die alle Möglichkeit genau abdeckt, wäre zu kompliziert, sodass sich auf ein einfaches Beispiel von einem  $f = 2^l$ -dimensionalen System mit  $l$  symmetrischen Layern. Dieser Fall für drei Layern ist in Abbildung 2.2.1f dargestellt. Des Weiteren wird angenommen, dass im untersten Layer  $n$  SPFs verwendet werden und dass die Anzahl der SPFs in höheren Layern mit dem Faktor von  $a$  pro Layer steigt.  $N$  Basisfunktionen werden in der primitiven Darstellung verwendet. Dann skaliert die Gesamtanzahl der A-Koeffizienten wie  $(a^4 n^3 / 4) f^{3 \log_2 a}$  (für  $a > 2^{1/3}$ ). Da der numerische Aufwand des ML-MCTDHs näherungsweise proportional zu der Anzahl der A-Koeffizienten ist, steigt der numerische Aufwand polynomisch mit einem maximalen Exponenten von  $3 \log_2 a$ .<sup>[4]</sup> Im modenkombinierte MCTDH-Rechnungen entspricht die Anzahl an SPFs der Summe der

SPFs, die in einer nicht modenkombinierte Darstellung verwendet werden, was einem  $a$ -Wert von 2 entspricht. So bietet das ml-MCTDH-Verfahren eine realistische Perspektive für extreme Quantendynamikrechnungen mit einer viel besseren Skalierung als der exponentiellen Skalierung bzgl. der Dimensionalität.

Für die Herleitung der Bewegungsgleichungen im nächsten Abschnitt werden folgende Notationen eingeführt. Statt den SPFs können die MCTDH-Wellenfunktionen durch Einlochfunktionen (SHF)<sup>[4,60]</sup> beschrieben werden:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n_{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l}} \Psi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \cdot \phi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \quad (2.9)$$

mit

$$\Psi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} = \left\langle \phi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \mid \Psi \right\rangle \quad (2.10)$$

Die Konfigurationen des  $l$ -ten Layers  $\Phi_j^{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{l-1}}$  werden durch das Produkt der SPFs definiert:

$$\Phi_{j_1, \dots, j_{d_{\kappa_1, \dots, \kappa_{l-1}}}}^{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{l-1}} = \prod_{\kappa_l}^{d_{\kappa_1, \dots, \kappa_l}} \phi_{j_{\kappa_l}}^{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{l-1}, \kappa_l}. \quad (2.11)$$

Durch den Superindex  $J = (j_1, j_2, \dots)$  ergibt sich folgende Notation:

$$\phi_i^{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} = \sum_J A_{i;J}^{l+1; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \cdot \phi_J^{l+1; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \quad (2.12)$$

Des Weiteren wird für die zeitunabhängigen Basisfunktionen des untersten Layer nicht mehr das Symbol  $\chi_{j_m}$  verwendet. Stattdessen werden im folgenden die Basisfunktionen ebenfalls durch die korrespondierenden SPFs  $\phi_{j_m}^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l, m}$  gekennzeichnet.

## 3 Methoden

### 3.1 Python-Interface für MCTDH

Es wurden einige Klassen aus dem MCTDH-C++ Code mit Cython importiert, die für das Einlesen der baumförmig strukturierten MCTDH-Basis zuständig sind. Diese Klassen und deren Methoden sind in Abbildung 3.1.1 dargestellt.

Jedes Rechteck mit einem umkreisten  $C$  gibt den Name der in Python importierten Klasse an. *ControlParameter* und *mctdhBasis* sind die Klassen, die die Konfigurations- und Basisdatei mithilfe der Methode *Initialize* einliest. *NmctdhNode* gibt die Anzahl der Knoten der baumförmigen Basis. Mithilfe der Methode *MCTDHNode* werden Objekte erzeugt, die stellvertretend für eine Knoten des Baums stehen und der Klasse *mctdhNode* zu zuordnen sind. Das Argument dieser Methode ist ganzzahlig und entspricht der internen Knotennummerierung. Zu den Knoten können Information, ob der Knoten den obersten Knoten darstellt oder zu den untersten Knoten gehört, abgefragt werden. *Toplayer* und *Bottomlayer* geben Booleans als Rückgabewert wieder und *adress* gibt die jeweilige Knotennummerierung wieder. Mit *up* wird der Knoten in den nächsthöheren Knoten überführt. Die Knotenobjekte können in die Klassen *physCoor* und *Tdim* überführt werden. Mit diesen Klassen können die Schwingungsmoden, der untersten Knoten, sowie die SPFs der jeweiligen Knoten ermittelt werden.

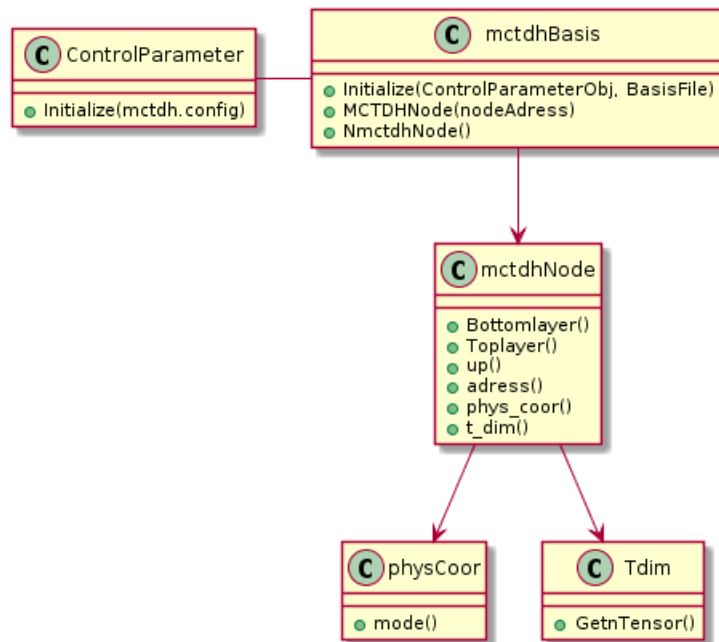


Abbildung 3.1.1: Alle Klassen, die in Cython erstellt wurden, sind mit einem „C“ gekennzeichnet. Die jeweiligen Klassenmethoden sind mit einem grünen Punkt gekennzeichnet.

## 3.2 Graphische Benutzeroberfläche für MCTDH

Die graphisch Benutzeroberfläche (GUI) für MCTDH-Rechnungen wurde in Python und Qt implementiert. Der Zugriff auf die Qt-Bibliothek erfolgt über die Python-Bibliothek PyQt4. PyQt4 umfasst zehn Python-Module, die zusammen ungefähr 400 Klassen und 6000 Methoden und Funktionen enthalten.<sup>[77]</sup>

In Abbildung 3.2.1 sind die wichtigen Klasse aufgeführt, die für die Implementierung der GUI verwendet wurden. Die Klassen, die in Rechtecken zusammengefasst wurden, entstammen aus Python-Modulen, deren Namen links über den Rechtecken angegeben sind. Bei den Modulen handelt es sich um die PyQt4-Module *QtCore* und *QtGui*. Für die graphisch Darstellung der MCTDH-Baumdiagramme wurden die Module *matplotlib* und *networkx* verwendet. Die Klassen, die in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurden, sind im Modul *mctdh* enthalten. Die Pfeile mit den ausgefüllten Pfeilköpfen führen von Klassen, die in anderen Klassen verwendet werden, auf die der Pfeil zeigt. Auf die Klassen, die durch Vererbung erstellt wurden, zeigen rot umrandete Pfeilspitzen. Beispielsweise führen diese Pfeile von allen angegebenen PyQt-Klassen, von denen geerbt wird. Sowohl von *QDia-*



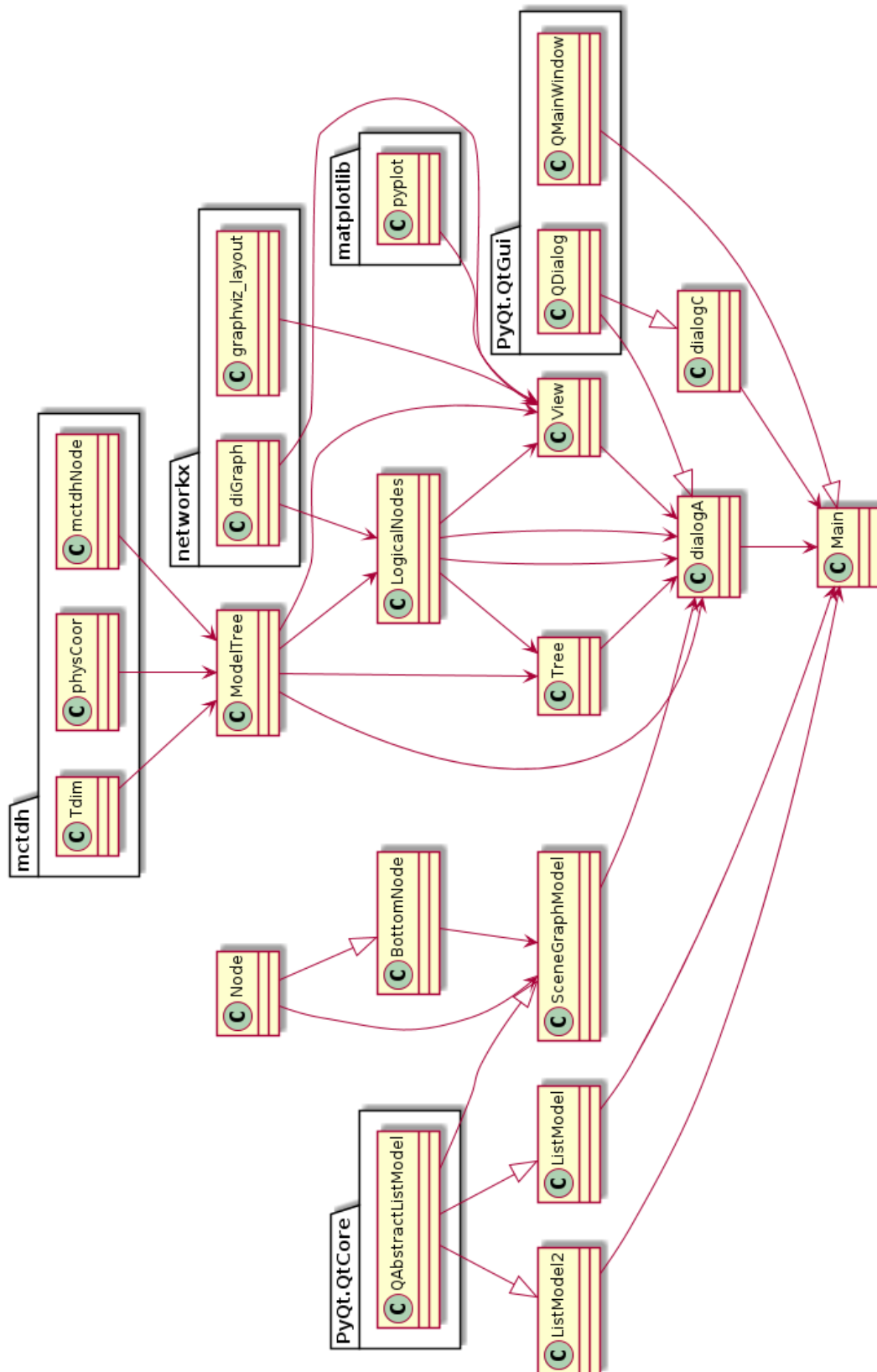


Abbildung 3.2.1: Klassendiagramm der MCTDH-GUI. Eine Beschreibung des Diagramms findet sich im Text wieder.

*todo: 17. Mai 2018 - 16:48 Uhr*

*log* als auch *QMainWindow* werden durch Vererbung Unterklassen generiert: *dialogA*, *dialogc* und *Main*. Die beiden Klassen *QDialog* und *QMainWindow* stammen von *QWidget* ab. *QWidget*, *QDialog* und *QMainWindow* sind Steuerungselement, mit denen der Benutzer durch die Tastatur und Maus interagieren kann, die sich in ihren Merkmalen unterscheiden: So ist schließt das Dialogfenster, wenn der Benutzer den X-Knopf klickt. Wenn ein Widget geschlossen wird, ist es lediglich versteckt.<sup>[77]</sup> Qt enthält Klassen, mit denen beliebig viele Elemente dargestellt werden können. Diesen Klassen liegt eine Model/View-Aufbau zugrunde, der das Datenmodell von der Darstellung der Daten trennt. Ein Datenmodell ist die Klasse *QAbstractListModel*, in die die Daten eingelesen, bearbeitet und gelöscht werden können. Die Daten können wiederum in den Klassen *QListView* und *QTreeView* dargestellt werden. Die Trennung zwischen dem Datenmodell und der graphischen Darstellung der Daten beruht auf dem Model-View-Controller (MVC) Paradigma.<sup>[78]</sup>

# Literaturverzeichnis

- [1] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, Chem. Phys. Lett. **165**, 73 (1990).
- [2] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **97**, 3199 (1992).
- [3] H. Wang and M. Thoss, J. Chem. Phys. **119**, 1289 (2003).
- [4] U. Manthe, The Journal of Chemical Physics **128**, 164116 (2008).
- [5] G. A. Worth, H. D. Meyer, H. Koeppl, L. S. Cederbaum, and I. Burghardt, Int. Rev. Phys. Chem. **27**, 569 (2008).
- [6] T. Westermann, J. B. Kim, M. L. Weichman, C. Hock, T. I. Yacovitch, J. Palma, D. M. Neumark, and U. Manthe, Angew. Chem. Int. Ed. **53**, 1122 (2014).
- [7] E. Y. Wilner, H. Wang, M. Thoss, and E. Rabani, Phys. Rev. B **89**, 205129 (2014).
- [8] H. Wang, J. Phys. Chem. A **118**, 9253 (2014).
- [9] K. Balzer, Z. Li, O. Vendrell, and M. Eckstein, Phys. Rev. B **91**, 045136 (2015).
- [10] M. Schroeter and O. Kuehn, J. Phys. Chem. A **117**, 7580 (2013).
- [11] M. Saab, M. Sala, B. Lasorne, F. Gatti, and S. Guerin, J. Chem. Phys. **141**, 134114 (2014).
- [12] S. Lopez-Lopez, R. Martinazzo, and M. Nest, J. Chem. Phys. **134**, 094102 (2011).
- [13] F. Bouakline, F. Lueder, R. Martinazzo, and P. Saalfrank, J. Phys. Chem. A **116**, 11118 (2012).
- [14] L. Uranga-Pina, C. Meier, and J. Rubayo-Soneira, Chem. Phys. Lett. **543**, 12 (2012).

- [15] M. Moix Teixidor and F. Huarte-Larranaga, Chem. Phys. **399**, 264 (2012).
- [16] J. Wahl, R. Binder, and I. Burghardt, Comp. Theo. Chem. **1040**, 167 (2014).
- [17] J. M. Schurer, P. Schmelcher, and A. Negretti, Phys. Rev. A **90**, 033601 (2014).
- [18] V. S. Reddy, C. Camacho, J. Xia, R. Jasti, and S. Irle, J. Chem. Theo. Comp. **10**, 4025 (2014).
- [19] W. Eisfeld, O. Vieuxmaire, and A. Viel, J. Chem. Phys. **140**, 224109 (2014).
- [20] A. Valdes and R. Prosmiti, J. Phys. Chem. A **117**, 9518 (2013).
- [21] T. Mondal, S. R. Reddy, and S. Mahapatra, J. Chem. Phys. **137**, 054311 (2012).
- [22] D. Skouteris and A. Lagana, Chem. Phys. Lett. **575**, 18 (2013).
- [23] B. Zhao, D.-H. Zhang, S.-Y. Lee, and Z. Sun, J. Chem. Phys. **140**, 164108 (2014).
- [24] M. D. Coutinho-Neto, A. Viel, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **121**, 9207 (2004).
- [25] T. Hammer, M. D. Coutinho-Neto, A. Viel, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **131**, 224109 (2009).
- [26] T. Hammer and U. Manthe, J. Chem. Phys. **134**, 224305 (2011).
- [27] M. Schroeder, F. Gatti, and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **134**, 234307 (2011).
- [28] T. Hammer and U. Manthe, J. Chem. Phys. **136**, 054105 (2012).
- [29] M. Schroeder and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **141**, 034116 (2014).
- [30] O. Vendrell, F. Gatti, D. Lauvergnat, and H.-D. Meyer, Angew. Chemie Int. Ed. **46**, 6918 (2007).
- [31] O. Vendrell, F. Gatti, D. Lauvergnat, and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **127**, 184302 (2007).
- [32] O. Vendrell, F. Gatti, and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **127**, 184303 (2007).
- [33] O. Vendrell, M. Brill, F. Gatti, and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **130**, 234305 (2009).

- [34] O. Vendrell, F. Gatti, and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **131**, 034308 (2009).
- [35] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, J. Chem. Phys. **113**, 5115 (2000).
- [36] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, J. Phys. Chem. A **105**, 2522 (2001).
- [37] T. Wu, H.-J. Werner, and U. Manthe, Science **306**, 2227 (2004).
- [38] G. Schiffel and U. Manthe, J. Chem. Phys. **132**, 084103 (2010).
- [39] R. van Harreveld, G. Nyman, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **126**, 084303 (2007).
- [40] G. Nyman, R. van Harreveld, and U. Manthe, J. Phys. Chem. A **111**, 10331 (2007).
- [41] G. Schiffel and U. Manthe, J. Chem. Phys. **132**, 191101 (2010).
- [42] G. Schiffel and U. Manthe, J. Chem. Phys. **133**, 174124 (2010).
- [43] R. Welsch and U. Manthe, J. Chem. Phys. **141**, 051102 (2014).
- [44] R. Welsch and U. Manthe, J. Chem. Phys. **141**, 174313 (2014).
- [45] R. Welsch and U. Manthe, J. Chem. Phys. **142**, 064309 (2015).
- [46] R. Welsch and U. Manthe, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 338 (2015).
- [47] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **105**, 4412 (1996).
- [48] G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **109**, 3518 (1998).
- [49] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **110**, 936 (1999).
- [50] H. Wang, D. E. Skinner, and M. Thoss, J. Chem. Phys. **125**, 174502 (2006).
- [51] I. Kondov, M. Cizek, C. Benesch, M. Thoss, and H. Wang, J. Phys. Chem. C **111**, 11970 (2007).
- [52] I. R. Craig, M. Thoss, and H. Wang, J. Chem. Phys. **135**, 064504 (2011).
- [53] H. Wang, I. Pshenichnyuk, R. Härtle, and M. Thoss, J. Chem. Phys. **135**, 244506 (2011).

- [54] T. Westermann, R. Brodbeck, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **135**, 184102 (2011).
- [55] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer, Physics Reports **324**, 1 (2000).
- [56] H.-D. Meyer and G. A. Worth, Theor. Chem. Acc. **109**, 251 (2003).
- [57] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, Z. Phys. Chem. **221**, 171 (2007).
- [58] H.-D. Meyer, F. Gatti, and G. A. Worth, *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications* (Weinheim: Wiley-VCH, 2009).
- [59] U. Manthe, Mol. Phys. **109**, 1415 (2011).
- [60] H.-D. Meyer, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science **2**, 351 (2012).
- [61] G. van Rossum, *An Introduction to Python* (Network Theory Limited, 2003).
- [62] M. Glas, *Encyclopedia of Software Engineering*, 1 (Wiley Online Library, 2002).
- [63] A. Kanavin, Tech. Rep., Lappeenranta University of Technology. Finland (2002).
- [64] S. Behnel, R. Bradshaw, C. Citro, L. Dalcin, D. S. Seljebotn, and K. Smith, Comput. Sci. Eng. **13**, 31 (2011).
- [65] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, J. Chem. Phys. **116**, 2863 (2002).
- [66] T. Wu, H.-J. Werner, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **124**, 164307 (2006).
- [67] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, J. Chem. Phys. **117**, 4635 (2002).
- [68] J. M. Bowman, D. Wang, X. Huang, F. Huarte-Larrañaga, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **114**, 9683 (2001).
- [69] M. Ehara, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **105**, 8865 (1996).
- [70] C. Cattarius, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **115**, 2088 (2001).
- [71] H. Wang, J. Chem. Phys. **113**, 9948 (2000).

- [72] H. Wang, M. Thoss, and W. Miller, J. Chem. Phys. **115**, 2979 (2001).
- [73] M. Nest and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **119**, 24 (2003).
- [74] U. Manthe, J. Chem. Phys. **105**, 6989 (1996).
- [75] R. van Harrevelt und U. Manthe, J. Chem. Phys. **121**, 5623 (2004).
- [76] R. van Harrevelt and U. Manthe, J. Chem. Phys. **123**, 064106 (2005).
- [77] M. Summerfield, *Rapid GUI Programming with Python and Qt* (Prentice Hall, 2008).
- [78] *Model/view programming* (2018), URL <http://doc.qt.io/qt-5/model-view-programming.html>.