

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>Methods</b>	<b>11</b>
3.1	Python-Interface für MCTDH . . . . .	11
3.2	Graphische Benutzeroberfläche für MCTDH . . . . .	11
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>12</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 Programmier-einsteiger eignet, wurde Python als Skriptsprache gewählt, um Teile des MCTDH Quellcodes in Python aufrufen zu können. 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 Wellenpaktendynamikverfahren, 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>[35-37,47,64-67]</sup>

Das Moden-Kombinationsverfahren wurde von Meyer und seinen Mitarbeitern eingeführt<sup>[48,68]</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>[31,32,49,69]</sup> und System-Bad-Modelle<sup>[70–72]</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>[73,74]</sup> genannt.

Das ursprüngliche Vorgehen für das CDVR<sup>[73]</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>[75]</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.

Die Koordinaten der modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion werden im Gegensatz zur Doppellayerwellenfunktion 2.2 in  $d$  logischen Koordinaten eingeteilt, die durch mehrdimensionale SPFs zusammengefasst werden. Die mehrdimensionalen Koordinaten  $q_1^1, q_2^1, \dots, q_d^1$  werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} q_1^1 &= \{q_1^{2;1}, q_2^{2;1}, q_{d_1}^{2;1}\} = \{x_1, x_2, \dots, x_{d_1}\} \\ q_2^1 &= \{q_1^{2;2}, q_2^{2;2}, q_{d_2}^{2;2}\} = \{x_{d_1+1}, x_{d_1+2}, \dots, x_{d_1+d_2}\} \\ q_d^1 &= \{q_1^{2;d}, q_2^{2;d}, q_{d_d}^{2;d}\} = \{\dots, x_f\} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die logische mehrdimensionale Koordinate  $q_\kappa^1$  umfasst  $d_\kappa$  Koordinaten, wobei  $\kappa$  den Index der Koordinate des ersten Layers angibt. Sie 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:

$$\Psi(q_1^1, q_2^1, \dots, q_d^1, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_d=1}^{n_d} A_{j_1, \dots, j_d}^1(t) \cdot \phi_{j_1}^{1;1}(q_1^1, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_d}^{1;d}(q_d^1, t) \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \phi_m^{1;\kappa}(q_\kappa^1, t) &= \sum_{j=1}^{N_\alpha} \dots \sum_{j_{d_\kappa}=1}^{N_\beta} A_{m;j_1, \dots, j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t) \cdot \mathcal{X}_{j_1}^{(\alpha)}(q_1^{2;\kappa}) \cdot \dots \cdot \mathcal{X}_{j_{d_\kappa}}^{(\beta)}(q_{d_\kappa}^{2;\kappa}) \\ &\quad \left( \alpha = 1 + \sum_{i=1}^{\kappa-1} d_i \text{ and } \beta = 1 + \sum_{i=1}^{\kappa} d_i \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

In Abbildung ?? 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 2.5 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:

$$\begin{aligned} \phi_m^{1;\kappa}(q_\kappa^1, t) &= \sum_{j=1}^{n_{\kappa,1}} \dots \sum_{j_{d_\kappa}=1}^{n_{\kappa,d_\kappa}} A_{m;j_1,\dots,j_{d_\kappa}}^{2;\kappa}(t) \times \phi_{j_1}^{2;\kappa,1}(q_1^{2;\kappa}, t) \cdot \dots \cdot \phi_{j_{d_\kappa}}^{2;\kappa,d_\kappa}(q_{d_\kappa}^{2;\kappa}, t) \\ \phi_m^{2;\kappa,\lambda}(q_\lambda^{2;\kappa}, t) &= \sum_{j=1}^{N_\alpha} A_{m;j}^{3;\kappa,\lambda}(t) \mathcal{X}_j^{(\alpha)}(q_\lambda^{2;\kappa}) \\ &\left( \text{mit } \alpha = \lambda + \sum_{i=1}^{\kappa-1} d_i \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Indizes  $\kappa$  und  $\lambda$  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. Die SPFs werden wiederum in der primitiven Basis entwickelt, wobei diese Entwicklung durch den Koeffizienten  $A_{m;j}^{3;\kappa,\lambda}$  definiert wird.

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 ?? für die Koordinaten  $x_1 - x_4$  drei Layer und für die Koordinaten  $x_5 - x_7$  zwei Layer verwendet. Für die Berechnung größerer Systeme spielt das modenkombinierte MCTDH eine entscheidende Rolle, allerdings sind im Allgemeinen die Kombinationen durch den exponentielle Anstieg des Teilchengitters auf die dritte Ordnung begrenzt.<sup>[60]</sup>

Im Gegensatz zum modenkombinierte MCTDH skaliert das ML-MCTDH nicht exponentielle. So skaliert die Gesamtanzahl der A-Koeffizienten bei einem  $f = 2^l$ -dimensionalen System mit  $l = 3$  Layern mit einem Faktor von  $(a^4 n^3 / 4) f^{3 \log_2 a}$  (für  $a > 2^{1/3}$ ). Im untersten Layer werden pro Koordinate  $n$  SPFs angenommen, die sich pro Layer um den Faktor  $a$  erhöhen. Es werden  $N$  Basisfunktionen für die primitive Basisdarstellung verwendet. Da der numerische Aufwand des ML-MCTDHs nährungsweise 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>

Für die Herleitung der Bewegungsgleichungen im nächsten Abschnitt werden folgende

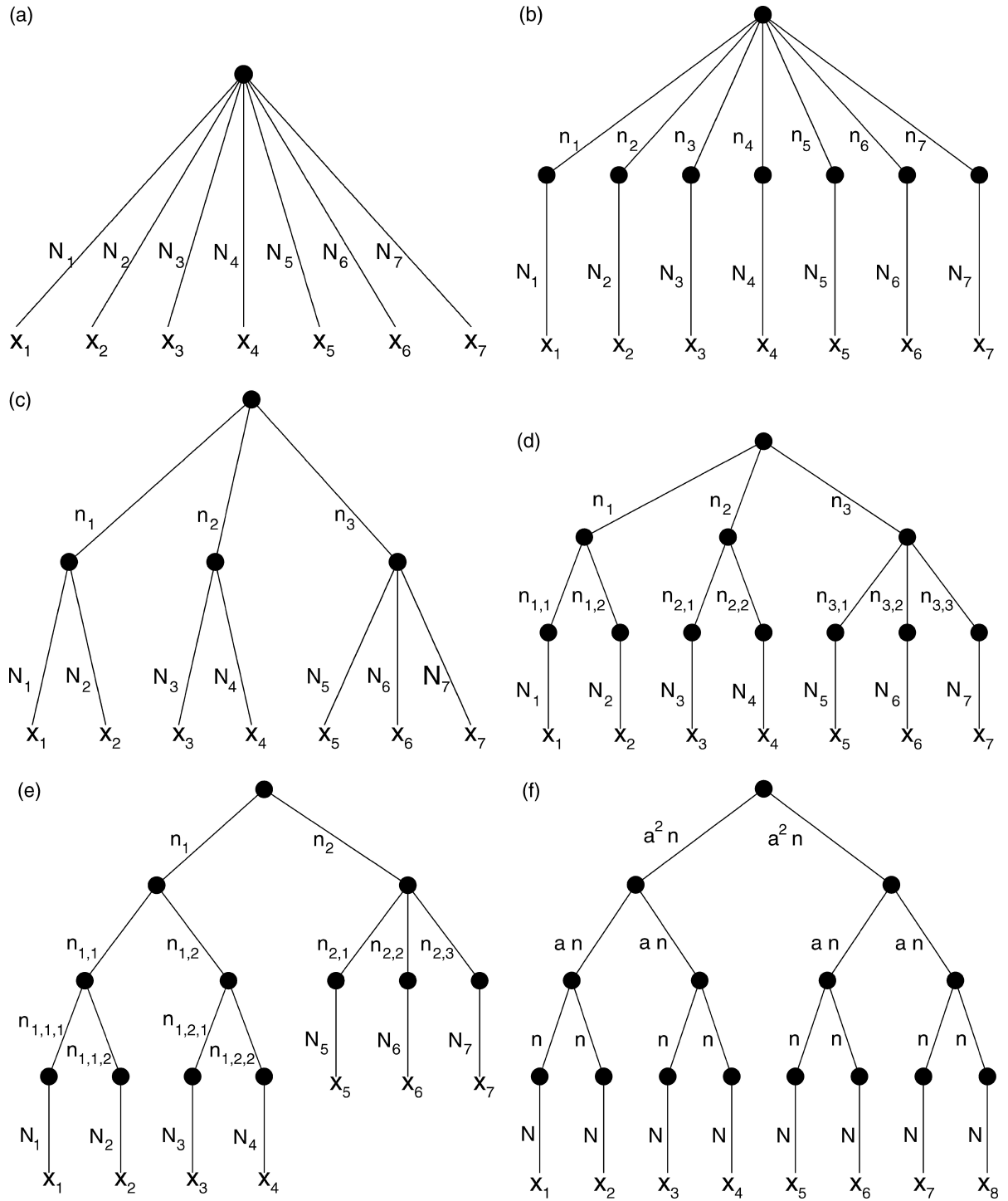


Abbildung 2.2.1: Unterschiedliche Darstellung von Wellenfunktionen eines siebendimensionalen Systems. Dargestellt sind: (a) Eine Darstellung eines Standardwellenpakets, (b) eine MCTDH-Wellenfunktion, (c) eine modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion, [(d)-(f)] eine ML-MCTDH-Wellenfunktion.

Notationen eingeführt. Statt den SPFs können die MCTDH-Wellenfunktionen durch Einlochfunktionen (SHF)<sup>[4,60]</sup> beschreiben werden:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n_{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l}} \Psi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \cdot \phi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \quad (2.8)$$

mit

$$\Psi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} = \left\langle \phi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \mid \Psi \right\rangle \quad (2.9)$$

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

$$\Phi_{j_1, \dots, j_{d_{\kappa_1, \dots, \kappa_{l-1}}}}^{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{l-1}} = \prod_{\kappa_l}^{d_{\kappa_1, \dots, \kappa_l}} \phi_{j_{\kappa_l}}^{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{l-1}, \kappa_l}. \quad (2.10)$$

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

$$\phi_i^{l; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} = \sum_J A_{i;J}^{l+1; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \cdot \phi_J^{l+1; \kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_l} \quad (2.11)$$

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 Methods**

### **3.1 Python-Interface für MCTDH**

Es wurden Objekttypen in Python importiert, die MCTDH-Basis einließt.

### **3.2 Graphische Benutzeroberfläche für MCTDH**

# 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. Koeppel, 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] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, J. Chem. Phys. **116**, 2863 (2002).
- [65] T. Wu, H.-J. Werner, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **124**, 164307 (2006).
- [66] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, J. Chem. Phys. **117**, 4635 (2002).
- [67] J. M. Bowman, D. Wang, X. Huang, F. Huarte-Larrañaga, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **114**, 9683 (2001).
- [68] M. Ehara, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **105**, 8865 (1996).
- [69] C. Cattarius, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **115**, 2088 (2001).
- [70] H. Wang, J. Chem. Phys. **113**, 9948 (2000).
- [71] H. Wang, M. Thoss, and W. Miller, J. Chem. Phys. **115**, 2979 (2001).

- [72] M. Nest and H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **119**, 24 (2003).
- [73] U. Manthe, J. Chem. Phys. **105**, 6989 (1996).
- [74] R. van Harreveld und U. Manthe, J. Chem. Phys. **121**, 5623 (2004).
- [75] R. van Harreveld and U. Manthe, J. Chem. Phys. **123**, 064106 (2005).