

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

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | MCTDH Theorie | 3 |
| 2.1 | Einleitung | 3 |
| 2.2 | Layerstruktur der MCTDH - Wellenfunktion | 5 |
| 3 | Methods | 11 |
| 3.1 | Python-Interface für MCTDH | 11 |
| | Literaturverzeichnis | 12 |

1 Einleitung

Das zeitabhängige Multikonfiguration-Hartree-Verfahren (MCTDH)^[1,2] und seine Multilayererweiterung (ml-MCTDH)^[3,4] sind effiziente Verfahren für genaue mehrdimensionale Quantendynamiksimulationen, die von mehreren Forschungsgruppen verwendet werden.^[5–23] Beispiele für hochdimensionale Benchmark-Anwendungen sind die 21-dimensionalen Rechnungen, in denen die Tunnelaufspaltung des Grundzustands^[24–29] und der angeregten^[25–29] Schwingungszustände von Malonaldehyd erforscht wird. Außerdem wurden in 15-dimensionalen Rechnungen die Schwingungszustände von protonierten Wasserdimeren^[30–34] untersucht. Schließlich wurde in 12-dimensionalen Rechnungen die thermischen Geschwindigkeitskonstanten^[35–40], anfangszustandsausgewählte Reaktionswahrscheinlichkeiten^[41–45] und die state-to-state Reaktionswahrscheinlichkeiten^[46] 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^[47–49] verwendet. Multilayer-MCTDH Simulationen von typischen physikalischen Modellen^[3,8,50–53] 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^[54] durchgeführt. Für Rezensionen, die das MCTDH-Verfahren und seine Anwendungen diskutieren, siehe Refs.^[55–60]. 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.^[61]

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.^[62] 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.^[63]

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 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^[1,2] spielt eine entscheidende Rolle am Erfolg der Entwicklung quantendynamischer Rechenmethoden. Mit dem MCTDH-Ansatz konnten Reaktionsraten von Reaktionen mit sechs Atomen wie $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$ ^[35–37,64,65] und $O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ ^[66] berechnet werden. Des Weiteren konnten Tunnelaufspaltungen und Schwingungszustände von Malonaldehyd^[24] und dem $H_5O_2^+$ -Cluster^[30–32] berechnet werden. Sowohl die Schwingungsdynamiken von lichtangeregten Pyrazin^[49] und von photoionisierten Butatrien^[67] als auch der Elektronentransfer aus einem angeregten Zustandes in Übergangsmetallen^[68,69] konnten mithilfe des MCTDH-Ansatzes untersucht werden.

Zur theoretischen Untersuchung molekularer Systeme muss zunächst die Schrödinger-Gleichung (SGL) gelöst werden. Zuvor wird die Wellenfunktion, die das System beschreiben soll, aufgestellt, die generell durch das Produkt von mehrdimensionalen Basisfunktionen dargestellt wird. Dieser Ansatz der Wellenfunktion wird in der Standardmethode verwendet.^[60] 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.^[60]

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 Wellen-

funktion 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.^[4]

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 bei f Freiheitsgraden zu 2^f skaliert. Aufgrund dieser Skalierung können Systeme mit maximal 12 - 14 korrelierten Koordinaten^[35-37,47,64-66,70] behandelt werden.

Zusätzliche zu der Doppellayerstruktur können die Koordinaten in „logische“ und physikalische Koordinaten unterschieden werden und verschiedene physikalische Koordinaten werden zu einzelnen logischen 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^[31,32,49,67] und System-Bad-Modelle^[71-73] behandelt werden. Dennoch bleibt das Problem der exponentielle Skalierung von 2^p bestehen.

Diesem Problem wird mit dem multilayer (ML)-MCTDH-Ansatz^[3] 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 werden. Mit der ML-MCTDH Methode sind quantumdynamische Rechnungen von System-Bad Modellen mit bis zu 1000 korrelierten Koordinaten möglich, in denen Elektronentransferprozesse^[3,50] 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^[2] 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)^[74,75] genannt.

Das ursprüngliche Vorgehen für das CDVR^[74] 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.^[76] 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 Layerstruktur der MCTDH - Wellenfunktion

Ziel ist die Lösung der zeitabhängige SGL

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

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 Wellen-

pakete. Die Darstellung der Wellenfunktion in Gleichung 2.2 kann auch als Einfachlayerdarstellung angesehen 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 wird. 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. Die Wellenfunktion aus Gleichung 2.2 ist in Abbildung 2.2.1a schematisch dargestellt, 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 $A^{2;1}, A^{2;2}, \dots, A^{2;7}$, die 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 Gegen-

satz zur Doppellayerwellenfunktion 2.3 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:

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

Die logische mehrdimensionale Koordinate q_κ^1 umfasst d_κ Koordinaten, wobei κ 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:

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

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

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:

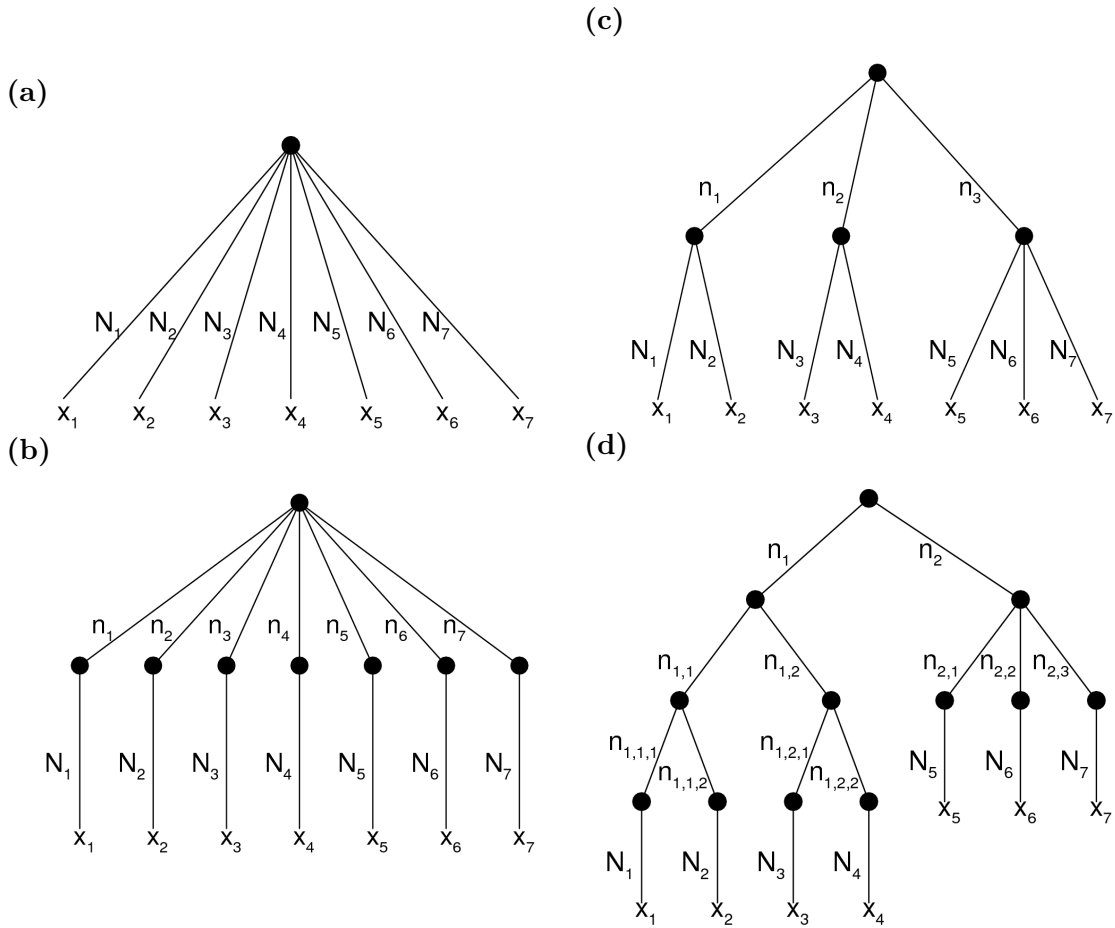


Abbildung 2.2.1: Unterschiedliche Darstellung von Wellenfunktionen eines siebendimensionalen Systems. Dargestellt sind: (a) Eine Standard Wellenfunktion, (b) eine MCTDH-Wellenfunktion, (c) eine modenkombinierte MCTDH-Wellenfunktion und (d) eine ML-MCTDH-Wellenfunktion.

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

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. 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 2.2.1d 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. [60]

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 $3 \log_2 a$. [4]

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

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

mit

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

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:

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

Des Weiteren wird für die zeitunabhängigen Basisfunktionen des untersten Layer nicht mehr das Symbol χ_{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.

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] 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] C. Cattarius, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **115**, 2088 (2001).
- [68] H. Wang and M. Thoss, Chem. Phys. Lett. **358**, 298 (2002).
- [69] H. Wang and M. Thoss, J. Phys. Chem. A **107**, 2126 (2003).
- [70] J. M. Bowman, D. Wang, X. Huang, F. Huarte-Larrañaga, and U. Manthe, J. Chem. Phys. **114**, 9683 (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 Harreveld und U. Manthe, J. Chem. Phys. **121**, 5623 (2004).
- [76] R. van Harreveld and U. Manthe, J. Chem. Phys. **123**, 064106 (2005).