

# **Multipolnäherungen für lokale Korrelationsverfahren**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlungen

Vorgelegt von  
**Georg Hetzer**  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. H.-J. Werner

Mitberichter: Prof. Dr. H. Stoll

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2000

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2000

*Ich danke allen, die diese Arbeit ermöglicht haben,  
die mich unterstützt und mir geholfen haben und  
die in dieser Zeit für mich da waren. Ihnen  
ist diese Arbeit gewidmet.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen von Fachausdrücken</b>	<b>6</b>
<b>Konventionen</b>	<b>7</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>9</b>
<b>Zusammenfassung (englisch)</b>	<b>10</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>21</b>
<b>2 Linear skalierende lokale Møller-Plesset-Störungstheorie</b>	<b>25</b>
2.1 Einführung . . . . .	25
2.2 Verkürzung der Konfigurationsentwicklung. Lokale Näherungen . . .	26
2.2.1 Lokalisierung der Molekülorbitale . . . . .	26
2.2.2 Lokaler virtueller Raum . . . . .	29
2.2.3 Vereinfachte Behandlung der Korrelation weit auseinanderliegender Elektronen . . . . .	31
2.2.4 Effekt der lokalen Näherungen . . . . .	32
2.3 Verallgemeinerte Form der MP2-Gleichungen . . . . .	33
2.3.1 Minimieren des Hylleraas-Funktional. Residuum und MP2-Gleichungen . . . . .	33
2.3.2 Kanonisches MP2 als Spezialfall . . . . .	34
2.3.3 Iterative Lösung der MP2-Gleichungen . . . . .	35
2.3.4 Lineare Skalierung . . . . .	36
2.4 Zweielektronenintegrale . . . . .	37
2.4.1 Basisintegrale . . . . .	38
2.4.2 Integraltransformation . . . . .	39
2.4.3 Alternative Methoden . . . . .	43
2.5 Multipolnäherungen für Fernpaare . . . . .	44
2.5.1 Multipolentwicklung der Austauschintegrale . . . . .	45
2.5.2 Unterdrückung von Austauschinteraktionen. Asymmetrische Domänen . . . . .	46
2.5.3 Effekt der Multipolnäherung . . . . .	47

<b>3</b>	<b>Aufspalten des Coulomboperators I: Grundlagen und kurzreichweitiger Teil</b>	<b>49</b>
3.1	Aufspalten des Coulomboperators . . . . .	49
3.1.1	Allgemeines . . . . .	49
3.1.2	Frühere Anwendungen . . . . .	50
3.1.3	Anwendung auf die LMP2-Austauschintegrale . . . . .	52
3.2	Kurzreichweitige Integrale: Transformation . . . . .	53
3.2.1	Basisintegrale . . . . .	53
3.2.2	Prescreening . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Aufspalten des Coulomboperators II: Multipolentwicklung für den langreichweitigen Teil</b>	<b>57</b>
4.1	Multipolentwicklung von Austauschintegralen . . . . .	57
4.1.1	Vorbemerkung . . . . .	57
4.1.2	Neuformulierung der kartesischen Multipolentwicklung . . . . .	59
4.1.3	Anwendung auf die langreichweitigen LMP2-Austauschintegrale. Abbruchbedingung . . . . .	62
4.1.4	Matrixformulierung und Entwicklungszentren . . . . .	63
4.1.5	Aufstellen der Multipolintegrale . . . . .	66
4.2	Entwicklungskoeffizienten durch Taylorentwicklung . . . . .	68
4.2.1	Allgemeines. Bipolare Entwicklung . . . . .	69
4.2.2	Herkömmliche bipolare Entwicklung des ganzen Coulomboperators . . . . .	70
4.2.3	Monopolare Entwicklung . . . . .	70
4.2.4	Verbesserung der Konvergenz . . . . .	71
4.3	Entwicklungskoeffizienten durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate . . . . .	72
4.3.1	Allgemeines . . . . .	72
4.3.2	Monopolare Entwicklung. Eindimensionaler Fit . . . . .	73
4.3.3	Bipolare Entwicklung. Zweidimensionaler Fit . . . . .	74
4.3.4	Wahl der Gewichtsfunktionen . . . . .	76
4.3.5	Praktische Durchführung des Fits. Gleichungssysteme und Integrale . . . . .	77
4.3.6	Vergleich zwischen Taylorentwicklung und Methode der kleinsten Fehlerquadrate . . . . .	78
4.4	Numerische Genauigkeit . . . . .	79
4.4.1	Problem . . . . .	79
4.4.2	Abhilfe durch Aufteilen des Systems . . . . .	80
4.4.3	Orbitalgruppen . . . . .	81
4.4.4	Weitere Maßnahmen zur Verbesserung der numerischen Stabilität . . . . .	83
4.5	Lineare Skalierung durch Prescreening . . . . .	84
4.5.1	Motivation und Analyse . . . . .	84
4.5.2	Multipol-Basisintegrale . . . . .	85

4.5.3	Transformation der Multipolintegrale . . . . .	86
4.6	Implementierung, Effizienz . . . . .	87
4.6.1	Multipolintegrale . . . . .	88
4.6.2	Multipolentwicklung . . . . .	90
4.6.3	Parallelisierung . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>97</b>
5.1	Auswahl und Durchführung der Benchmarks . . . . .	97
5.1.1	Testsysteme . . . . .	97
5.1.2	Benchmarkbedingungen . . . . .	105
5.2	Taylorentwicklung vs. Methode der kleinsten Fehlerquadrate . . . . .	106
5.3	Einfluß des Abklingparameters $\omega$ und des Gewichtsfunktionsparameters $\gamma$ . . . . .	108
5.4	Prescreening . . . . .	110
5.5	Rechenzeitmessungen . . . . .	111
5.6	Relativenergien . . . . .	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>Herleitungen. Beweise. Hilfsmittel</b>	<b>127</b>
A.1	Matrixformulierung des Hylleraasfunktionalis . . . . .	127
A.2	Verallgemeinerte Kettenregel . . . . .	130
A.3	Verbesserte Multipolnäherungen bei Verwendung von Taylorreihen . . . . .	131
A.3.1	Erschöpfendes Abschneiden . . . . .	131
A.3.2	Dämpfung der lokalen Ladungsverteilungen . . . . .	131
A.4	Automatische Bestimmung des Gewichtsfunktionsparameters $\gamma$ . . . . .	132
A.5	Abschätzung der Zahl der Gruppen . . . . .	134
<b>B</b>	<b>Gradienten für multipolapproximierte Dispersionsenergien</b>	<b>135</b>
<b>C</b>	<b>Verzeichnis der Quelldateien</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Index</b>	<b>149</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>153</b>

## Abkürzungen von Fachausdrücken

<i>Abkürzung</i>	<i>Bedeutung</i>
AM1	Austin Model 1
AO	Atomorbital
BLAS	Basic Linear Algebra Subprograms
BSSE	Basissatzüberlagerungsfehler (Basis Set Superposition Error)
CASE	Coulomb-abgeschirmte Schrödingergleichung (Coulomb Attenuated Schrödinger Equation)
CCSD	Coupled Cluster-Theorie mit Einfach- und Doppelanregungen (Singles und Doubles)
CCSD(T)	CCSD-Verfahren mit störungstheoretischer Berücksichtigung der Dreifachanregungen
CI	Konfigurationswechselwirkung (Configuration Interaction)
FLOPS	Gleitkommaoperationen pro Sekunde (Floating Point Operations Per Second)
LAPACK	Linear Algebra Package
LMP2	lokale Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MO	Molekülorbital
MW	Megawort (Speichereinheit, 1 MW entspricht 8 Megabyte)
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MC-SCF	Multikonfigurations-SCF
Q1	erster Vierteltransformationsschritt
Q2	zweiter Vierteltransformationsschritt
Q3	dritter Vierteltransformationsschritt
Q4	vierter Vierteltransformationsschritt
RI-MP2	„Resolution of the Identity“-MP2
SCF	Selbstkonsistentes Feld (Self-Consistent Field)

## Konventionen

### Indizes für Orbitale

Die Indizes  $i, j, k, l$  bezeichnen besetzte,  $a, b, c, d$  kanonische virtuelle und  $r, s, t, u$  beliebige (also besetzte und virtuelle gemeinsam) oder lokale virtuelle Orbitale. Griechische Buchstaben  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  stehen für Basisfunktionen (AOs).

### Ortsvektoren

Ortsvektoren von Elektronen werden durch ein kleines halbfettes  $\mathbf{r}$ , von Atomkernen oder Zentren durch ein großes halbfettes  $\mathbf{R}$  mit oder ohne einen Index gekennzeichnet, z.B.

$$\mathbf{r}_1, \quad \mathbf{R}_A.$$

Es ist stets implizit verstanden, daß die Komponenten dieser Vektoren  $x, y, z$  bzw.  $X, Y, Z$  sind, gegebenenfalls jeweils mit dem entsprechenden Index, also z.B.

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_A = \begin{pmatrix} X_A \\ Y_A \\ Z_A \end{pmatrix}.$$

Differenzen von zwei Ortsvektoren werden durch ein  $\mathbf{r}$  bzw.  $\mathbf{R}$  bezeichnet, das die Indizes beider Vektoren erhält, z.B.

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A.$$

Die Beträge von Vektoren werden durch kursive Symbole dargestellt, z.B.

$$r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|, \quad R_A = |\mathbf{R}_A|.$$

### Volumenintegrale

Unter Integralen der Form

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

wird stets ein Volumenintegral verstanden, daß sich über den gesamten Raum erstreckt; explizit ließe es sich z. B. als  $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}) dx dy dz$  darstellen. Für Mehrfachintegrale gilt das analog.

## **Asymptotische Skalierung**

Um das Ansteigen der Computerkosten mit der Systemgröße kompakt beschreiben zu können, verwenden wir folgende Konvention aus der Informatik:  $N$  sei ein Maß für die Größe des untersuchten Systems. Steigt bei einer Rechenmethode der Bedarf an einer bestimmten Computerressource im asymptotischen Limit für große  $N$  proportional zu  $N^x$  an, so schreiben wir, die Skalierung sei  $\mathcal{O}(N^x)$ . Ist der Bedarf asymptotisch eine Konstante, also unabhängig von der Systemgröße, dann heißt die Skalierung  $\mathcal{O}(1)$ .

## Zusammenfassung

Eine neuartige Multipolnäherung für das linear skalierende lokale MP2-Verfahren wird vorgestellt. Nachdem die Wechselwirkung räumlich stark getrennter Elektronenpaare bereits in der dieser Doktorarbeit vorangegangenen Diplomarbeit durch eine einfache Multipolnäherung modelliert wurden, geht es hier um eine komplementäre Multipolnäherung für nahe, stark wechselwirkende Elektronenpaare. Für solche Paare konvergiert eine herkömmliche Multipolentwicklung aufgrund der Singularität der Coulombwechselwirkung beim Abstand null nicht mehr. Deshalb wurde ein Ansatz verfolgt, bei dem die Coulombwechselwirkung in zwei Summanden aufgespalten wird. Der eine enthält die Singularität und fällt mit steigendem Abstand rasch ab. Er wird auf herkömmliche Weise behandelt, wobei aufgrund des raschen Abklingens erhebliche Einsparungen erzielt werden. Der andere ist langreichweitig, aber nicht singulär und kann daher durch Multipolentwicklung approximiert werden.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildet die Ausarbeitung dieses Verfahrens. Konvergenzprobleme wurden angegangen, indem ein neuartiges Verfahren zur Gewinnung der Multipolreihe entwickelt wurde, das auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anstelle der herkömmlichen Taylorentwicklung beruht. Die Effizienz wurde verbessert durch vollständige Neuformulierung der Multipolnäherung in kompakter Matrixform und durch Entwicklung eines „Prescreening“-Algorithmus für die Multipolintegrale, bei dem vernachlässigbare Beiträge frühzeitig erkannt und unterdrückt werden. Numerische Probleme wurden gelöst durch Aufteilung des Moleküls in Multipoldomänen und getrennte Behandlung von Integralen für jede Domäne.

Die Implementierung der Methode erfolgte als Beitrag zum Programmpaket MOLPRO. Zuverlässigkeit, Genauigkeit und Effizienz werden im Rahmen einer umfangreichen Benchmarkstudie demonstriert.

Es wird gezeigt, daß das Ziel erreicht wurde, die Computerkosten des bisherigen linear skalierenden LMP2-Algorithmus weiter zu verringern. Darüber hinaus bietet sich das Verfahren als vielversprechender Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen an, etwa die Kopplung von LMP2 mit Dichtefunktionalmethoden.

## Zusammenfassung (englisch)

### Introduction

High-quality numerical methods to describe molecular properties are of great relevance for research fields such as pharmaceuticals, molecular biotechnology, catalysis and chemical engineering. While in the past only small model systems of mainly academic interest could be treated by accurate *ab-initio* methods, the constant advances in both computer hardware and quantum chemistry software have already dramatically pushed their limits. As for the software algorithms, low-order scaling of computational effort with molecular size is the key prerequisite to be able to cope with large systems. Much work has been devoted to the development of  $O(N)$  *ab-initio* methods, and in the meantime, practical Hartree-Fock (SCF) and density functional (DFT) methods have emerged. In many applications, however, SCF and DFT are not accurate enough. Methods that account explicitly for correlation can yield more reliable and precise results. Particularly, coupled cluster (CC) methods in combination with large basis sets, preferably including triples excitations, have been very successful in this respect. But even the most simple wave-function based correlation method, 2nd order Møller-Plesset perturbation theory (MP2), although typically less accurate than modern hybrid DFT methods, can be superior to DFT in certain applications, e.g. in the context of intermolecular interactions, where dispersion effects are usually important. Thus, it seems to be desirable to develop  $O(N)$  MP2 methods for two reasons, first to be able to treat large systems by MP2 in situations where it is advantageous compared to DFT, and second as a first step towards low-order scaling higher order methods, like CC.

A promising way to a linear scaling MP2 algorithm with a low prefactor is the local correlation method devised by Pulay and Saebø. The method relies on the use of localized occupied and non-orthogonal local virtual orbitals. The most important approximation made possible by this is a locality-based criterion to select a subset of configurations for each electron pair, which alone reduces the number of configurations to  $\mathcal{O}(N^2)$  for large molecules (compared with  $\mathcal{O}(N^4)$  when using canonical orbitals). This approximation has been shown to affect the correlation energy by only 0.5–2% (depending on basis set size) and to significantly reduce the basis set superposition error (BSSE), suggesting that the local correlation energies might in fact be more accurate than conventional correlation energies. A second approximation proposed by Saebø and Pulay, the neglect of additional configurations based on the distance between occupied orbitals, leads to  $\mathcal{O}(N)$  scaling of the number of configurations, but unfortunately did not lead to large savings in the calculation of the transformed two-electron integrals in earlier implementations, which scaled like  $\mathcal{O}(N^3)$ . Recently, an inexpensive multipole-based scheme was proposed for configurations where electrons are excited from two well-separated internal orbitals [G. Hetzer, P. Pulay, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 290, 143 (2000)]. Using this approximation, the number of the remaining configurations, which need to be treated at the full level, is  $O(N)$  with a

low prefactor. A complementary transformation algorithm for these configurations has been developed that exhibits linear scaling [M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 111, 5691 (1999)].

In this work, the local MP2 (LMP2) method has been further improved. The remaining configurations that still involve the transformation of two-electron AO integrals are dealt with in a new way, which is supposed to improve both the prefactor and the onset of the linear scaling regime. It is based on a splitting of the Coulomb operator into a smooth long range and a rapidly decaying short range part and subsequent separate treatment of the integrals over both partial operators. The long range operator has no singularity and can be treated by a multipole expansion approach, the short range operator can very efficiently be treated by transformation.

## Exchange integrals in the LMP2 method

In the LMP2 method by Pulay and Saebø, the canonical occupied orbitals are replaced by orthogonal local occupied orbitals  $|i\rangle, |j\rangle \dots$ , represented by a coefficient matrix  $\mathbf{L}$ . A set of redundant non-orthogonal virtual orbitals  $|r\rangle, |s\rangle \dots$  is used, represented by a coefficient matrix  $\mathbf{P} = \mathbf{1} - \mathbf{L}\mathbf{L}^\dagger\mathbf{S}$  where  $\mathbf{S}$  is the AO overlap matrix. Strong orthogonality implies  $\mathbf{L}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{P} = \mathbf{0}$ . The first order wavefunction is

$$\Psi^{(1)} = \sum_{ij} \sum_{r,s \in [ij]} T_{rs}^{ij} |\Phi_{ij}^{rs}\rangle \quad (1)$$

where  $|\Phi_{ij}^{rs}\rangle$  are doubly excited configurations and  $T_{rs}^{ij}$  are coefficients, called amplitudes. The sum over  $ij$  runs over pairs of occupied orbitals, and  $[ij]$  is a local subset of virtual orbitals called *pair domain*, comprising orbitals that are localized in the same region of space as one of the orbitals  $|i\rangle$  and  $|j\rangle$ .

Since in the local basis the Fock operator is non-diagonal, the amplitudes  $T_{rs}^{ij}$  are obtained by iterative solution of a set of linear equations. Finally, the second-order correlation energy is

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{r,s \in [ij]} K_{rs}^{ij} (2T_{rs}^{ij} - T_{rs}^{ji}). \quad (2)$$

The evaluation of the exchange integrals,

$$K_{rs}^{ij} = (ri|sj) = \int \phi_r(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_s(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \quad (3)$$

conventionally done by transformation of the two-electron integrals in the AO basis

$$(ri|sj) = \sum_{\mu} P_{\mu r} \sum_{\lambda} P_{\lambda s} \sum_{\nu} L_{\nu i} \sum_{\sigma} L_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma), \quad (4)$$

is by far the most expensive part of any LMP2 calculation, and therefore these integrals are the target of this work, which is aimed at a reduction of the computational

cost. Recently, an alternative way to obtain the exchange integrals has been presented, namely a multipole expansion [G. Hetzer, P. Pulay, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 290, 143 (2000)] of the form

$$(ri|sj) \approx \sum_{mm'} Q_m^{ri} U_{mm'}^{\mathbf{R}_{ij}} Q_{m'}^{sj}, \quad (5)$$

where  $Q_m^{ri}$  is a multipole moment of the effective charge distribution  $\rho_{ri} = \phi_r \phi_i$  and  $U_{mm'}^{\mathbf{R}_{ij}}$  is the interaction coefficient which is chosen to depend only on the vector  $\mathbf{R}_{ij}$  connecting the charge centroids of the occupied orbitals  $i$  and  $j$ .  $m$  and  $m'$  are collective indices denoting the type of the multipole moment, like e.g. dipole  $z$ -component, and are completely independent of the molecular size. This scheme has the advantage of being extremely inexpensive to evaluate. It can, however, not be used for all integrals  $(ri|sj)$ . The overlap distributions  $ri$  and  $sj$  have to be well localized and well separated, otherwise the expansion is divergent. Therefore a distance threshold  $r_d$  (usually 8–10 bohr) is applied in such a way that all orbital pairs  $ij$  that are further separated (according to the closest distance between atoms of the two orbital domains) are treated as *distant pairs*. For these pairs the “cross-excitations”, i.e. configurations  $\Phi_{ij}^{rs}$  where  $r \in [j]$  or  $s \in [i]$ , are discarded, and the remaining integrals  $(ri|sj)$  are evaluated by multipole expansion. The error caused by this approximation decays exponentially with  $r_d$  and is usually negligible for  $r_d \geq 10$  bohr (about  $10 \mu\text{hartree}$ ). Here,  $[i]$  and  $[j]$  are *orbital domains*, comprising virtual orbitals that are localized in the same region of space as the orbitals  $|i\rangle$  and  $|j\rangle$ , respectively. This work aims at a complementary approximation for the *weak* and *strong pairs*, i.e. pairs that are closer together than the threshold  $r_d$ . A further distance threshold  $r_v$  is used to identify *very distant pairs*, which are completely neglected.

## Split Coulomb operator approach

Using a separator function  $f(r)$ , the Coulomb operator can be split into

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} = L(r) + S(r). \quad (6)$$

A common choice of the separator function is to select the error function,  $f(r) = \text{erf}(\omega r)$ , with a tunable decay parameter  $\omega$ .

The Coulomb operator is then the sum of a rapidly decaying but singular *short range part*

$$S(r) = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} \quad (7)$$

and a slowly decaying but non-singular *long range part*

$$L(r) = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}. \quad (8)$$

In the same way, we can now split the exchange integrals,

$$(ri|sj) = (ri|S(r)|sj) + (ri|L(r)|sj), \quad (9)$$

where  $(ri|S(r)|sj)$  and  $(ri|L(r)|sj)$  are two-electron integrals as in (3) with the Coulomb operator replaced by its short range part and its long range part, respectively. Both partial integrals can be evaluated more efficiently than the full integral.

The first integral can be obtained by an ordinary transformation of the short range integrals in the AO basis,

$$(ri|S(r)|sj) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu r} L_{\nu i} P_{\lambda s} L_{\sigma j} (\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma). \quad (10)$$

At first glance, nothing is gained here compared to (4). In reality, however, (4) and (10) are evaluated skipping negligible contributions. Prescreening methods are used to identify these small contributions with little effort at an early stage of the calculation.

The full integrals  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  can be viewed as the Coulomb interaction of two effective charge distributions  $\rho_{\mu\nu}$  and  $\rho_{\lambda\sigma}$ . Increasing the distance between  $\mu$  and  $\nu$  or between  $\lambda$  and  $\sigma$  will lead to an exponential decay of the according distribution and hence of the whole integral. However, increasing the distance between  $\rho_{\mu\nu}$  and  $\rho_{\lambda\sigma}$  only leads to a  $1/r$ -decay, which is too slow to be practically relevant. This leads to an overall  $\mathcal{O}(N^2)$  scaling of the number of non-negligible AO two-electron integrals with molecular size.

The short range operator  $S(r)$ , on the other hand, is specifically meant to get rid of the slow  $1/r$ -decay, and therefore the number of non-negligible attenuated AO integrals  $(\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma)$  is  $\mathcal{O}(N)$  for large molecules. This leads to an additional decrease of the number of contributing AO integrals. To exploit this fact fully, an additional prescreening condition is used, based on the approximative inequation

$$|(\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma)| \lesssim \text{Max}(^S\hat{T}_{\mu\lambda}, ^S\hat{T}_{\mu\sigma}, ^S\hat{T}_{\nu\lambda}, ^S\hat{T}_{\nu\sigma}) \quad (11)$$

with  $^S\hat{T}_{\mu\nu} = |(\mu\nu|S(r)|\mu\nu)|^{1/2}$  that supplements the traditional Schwarz prescreening.

The long range integrals  $(ri|L(r)|sj)$  can be obtained by a multipole expansion similar to (5). Unlike a conventional multipole expansion, this one is always convergent, as it doesn't rely on a polynomial expansion of the singular Coulomb operator, but of the non-singular long range operator  $L(r)$ .

## Multipole expansion for the long range integrals

The distance  $r_{12}$  between two electrons can be expressed as  $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|$ , where the vector  $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  contains the coordinate of electron 1 relative to a given center,  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  contains the coordinates of electron 2 relative to a second center, and  $\mathbf{R} = (R_x, R_y, R_z)$  is the connecting vector of the two centers. With this decomposition,

the operator can be expanded into a polynomial,

$$L(r_{12}) = \sum_{l_x l_y l_z} D_{l_x l_y l_z}(\mathbf{R}) (x_2 - x_1)^{l_x} (y_2 - y_1)^{l_y} (z_2 - z_1)^{l_z}, \quad (12)$$

where we have yet to determine the coefficients  $D_{l_x l_y l_z}(\mathbf{R})$ .

A trivial rearrangement yields

$$L(r_{12}) = \sum_{m_x m_y m_z n_x n_y n_z} U_{(m_x m_y m_z)(n_x n_y n_z)}^{\mathbf{R}} x_1^{m_x} y_1^{m_y} z_1^{m_z} x_2^{n_x} y_2^{n_y} z_2^{n_z} \quad (13)$$

with

$$U_{(m_x m_y m_z)(n_x n_y n_z)}^{\mathbf{R}} = (-1)^{m_x + m_y + m_z} \binom{m_x + n_x}{m_x} \binom{m_y + n_y}{n_y} \binom{m_z + n_z}{n_z} D_{m_x + n_x, m_y + n_y, m_z + n_z}(\mathbf{R}). \quad (14)$$

Inserting this expanded operator into the exchange integrals yields the multipole expansion,

$$(ri|L(r)|sj) = \iint \rho_{ri}(\mathbf{r}_1) L(r_{12}) \rho_{sj}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{m_x m_y m_z} \sum_{n_x n_y n_z} Q_{m_x m_y m_z}^{ri: \mathbf{R}_{ri}} U_{(m_x m_y m_z)(n_x n_y n_z)}^{\mathbf{R}_{risj}} Q_{n_x n_y n_z}^{sj: \mathbf{R}_{sj}}. \quad (15)$$

Here,

$$Q_{l_x l_y l_z}^{ri: \mathbf{R}_{ri}} = \int \rho_{ri}(\mathbf{r}) (x - R_{rix})^{l_x} (y - R_{riy})^{l_y} (z - R_{riz})^{l_z} d\mathbf{r} \quad (16)$$

is a ‘‘multipole moment’’ of an overlap distribution  $\rho_{ri}$  at a center  $\mathbf{R}_{ri}$ .  $\mathbf{R}_{ri}$  and  $\mathbf{R}_{sj}$  are the expansion centers for  $\rho_{ri}$  and  $\rho_{sj}$ , respectively, and  $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_{risj} = \mathbf{R}_{ri} - \mathbf{R}_{sj}$ .

A multipole expansion in terms of spherical harmonics is not possible for the long range operator, because all unique terms of a Cartesian multipole expansion of this operator are really independent, unlike the full Coulomb operator. While previous formulations of the Cartesian multipole expansions are inefficient and cumbersome to use, the new formulation that has been presented in this section overcomes most of the difficulties traditionally associated with Cartesian multipole expansions.

Truncation of (15) is performed by imposing  $m_x + m_y + m_z + n_x + n_y + n_z \leq p + 1$ , where  $p$  is the highest multipole order involved (note that monopole moments vanish due to the strong orthogonality). Unlike a traditional multipole expansion, this expansion will always be exact in the limit of  $p \rightarrow \infty$ , even for strongly overlapping distributions and even for  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ , because  $L(r)$  possesses no singularities. We call the case where  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  a *monopolar multipole expansion*, because both centers are then the same, as opposed to the conventional bipolar scheme. In this special case, the value

of the truncated multipole expansion does not depend on the choice of the expansion center.

In practice, the expansion centers are chosen in a pragmatic manner, namely

$$\mathbf{R}_{ri} = \begin{cases} \mathbf{R}_i & \text{if } r \in [i] \\ \frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2} & \text{if } r \in [j] \end{cases} \quad (17)$$

where  $\mathbf{R}_i$  is the center of charge of  $|i\rangle$ . This partitioning, done for  $i$  as well as for  $j$  for each pair, subdivides the set of exchange integrals of a given pair in four blocks, which are treated separately. In case that  $[i] \cap [j] \neq \emptyset$ , a monopolar expansion is used, so that all integrals of such a pair can be treated as one block. Because in both schemes the centers are independent of individual virtual orbitals, they allow an efficient unified treatment of whole blocks of exchange integrals, using matrix algebra.

When a set of integrals  $Q_{l_x l_y l_z}^{ri: \mathbf{R}_{ri}}$  is needed, it is created on the fly from  $Q_{l_x l_y l_z}^{ri: \mathbf{0}}$  by translation. The corresponding equation is obtained by multiplying out the right hand side in (16),

$$Q_{l_x l_y l_z}^{ri: \mathbf{R}_{ri}} = \sum_{k_x k_y k_z} \begin{pmatrix} l_x \\ k_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_y \\ k_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_z \\ k_z \end{pmatrix} (-R_{rix})^{l_x - k_x} (-R_{riy})^{l_y - k_y} (-R_{riz})^{l_z - k_z} Q_{k_x k_y k_z}^{ri: \mathbf{0}}. \quad (18)$$

The multipole integrals at the origin are straightforwardly obtained by transformation of the integrals in the AO basis,

$$Q_{l_x l_y l_z}^{ri: \mathbf{0}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu r} Q_{l_x l_y l_z}^{\mu\nu: \mathbf{0}} L_{\nu i}. \quad (19)$$

## Determination of the expansion coefficients

The most tricky part of the approximation presented here is the determination of the coefficients  $D_{l_x l_y l_z}(\mathbf{R})$  in equation (12). The conventional approach, choosing the coefficients according to a Taylor expansion, unfortunately leads to an erratic convergence behavior. We therefore use a least squares fit procedure to find the coefficients. Fitting the whole three-dimensional expansion (12), however, is neither efficient nor necessary.

In the case of the monopolar expansion, a one-dimensional fit is sufficient due to the radial symmetry of the operator. Writing

$$r_{12}^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2, \quad (20)$$

and taking into account that  $L(r)$  is even, we can expand the operator in one dimension,

$$L(r_{12}) = \sum_k C_k r_{12}^{2k}. \quad (21)$$

Fitting this expansion means minimizing

$$\int_0^\infty \left[ L(r_{12}) - \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{p+1}{2} \rfloor} C_k r_{12}^{2k} \right]^2 g(r_{12}) \pi r_{12}^2 dr_{12} \stackrel{!}{=} \min. \quad (22)$$

The weight function  $g(r_{12})$  is chosen such as to reflect the local properties of the overlap distributions whose interactions are to be modeled. A simple ansatz is

$$g(r_{12}) = \int_{-\infty}^\infty \rho(r_1) \rho(r_1 + r_{12}) dr_1. \quad (23)$$

$\rho$  is here some one-dimensional model distribution, a reasonable choice is

$$\rho(r) = e^{-\gamma|r|}, \quad (24)$$

because the local distributions actually fall off exponentially in the asymptotic range.  $\gamma$  is a kind of average exponent of the local distributions. In all calculations, we used a value of  $\gamma = 1.7$ , which appears to be a good compromise for optimum values determined for various molecules. Inserting (24) into (23) leads to

$$g(r_{12}) = \left( \frac{1}{\gamma} + r_{12} \right) e^{-\gamma r_{12}} \quad (25)$$

for positive  $r_{12}$ .

Minimizing (22) leads to a small linear equation system. The integrals arising therein are conveniently evaluated by Gauss-Laguerre quadrature using 20–50 quadrature points. Solving the equation system yields the one-dimensional expansion coefficients  $C_k$ . By substituting (20) into (21) and comparing with (12) one can show that the three-dimensional coefficients are

$$D_{l_x l_y l_z}(\mathbf{0}) = \begin{cases} \frac{[(l_x+l_y+l_z)/2]!}{(l_x/2)!(l_y/2)!(l_z/2)!} \cdot C_{(l_x+l_y+l_z)/2} & \text{if } l_x, l_y \text{ and } l_z \text{ are even,} \\ 0 & \text{if } l_x, l_y \text{ or } l_z \text{ is odd.} \end{cases} \quad (26)$$

In the case of the bipolar expansion ( $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$ ), the expansion center is not at the origin, and therefore the truncated expansion of the operator no longer possesses radial symmetry. It does, however, possess rotational symmetry around the axis given by  $\mathbf{R}$ . This means the full three-dimensional expansion can be replaced by an equivalent two-dimensional expansion. We may decompose  $\mathbf{r}_{12}$  into two components  $\mathbf{p} \parallel \mathbf{R}$  and  $\mathbf{q} \perp \mathbf{R}$ . One expands  $L(r)$  in the norms of these components and then has to minimize

$$\int_{-\infty}^\infty \int_0^\infty \left[ L\left(\sqrt{p^2 + q^2}\right) - \sum_{k=0}^{p+1} \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{p+1-l}{2} \rfloor} C_{k,l}^R (p-R)^k q^{2l} \right]^2 \cdot g\left(\sqrt{(p-R)^2 + q^2}\right) 2\pi q dq dp \stackrel{!}{=} \min. \quad (27)$$

For  $g$  we choose the same weight function as in the one-dimensional case. By performing the fit we obtain the coefficients  $C_{k,l}^R$ , which can then finally be transformed to the coefficients of the three-dimensional expansion. This last step is done in two stages,

$$\tilde{C}_{m,l}^R = R^{-m} \cdot \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} \binom{l+k}{k} (-1)^k C_{m-2k,l+k}^R, \quad (28)$$

$$D_{l_x l_y l_z}(\mathbf{R}) = \sum_{k_x=0}^{\lfloor \frac{l_x}{2} \rfloor} \sum_{k_y=0}^{\lfloor \frac{l_y}{2} \rfloor} \sum_{k_z=0}^{\lfloor \frac{l_z}{2} \rfloor} \tilde{C}_{(l_x+l_y+l_z-2k_x-2k_y-2k_z), (l_x+l_y+l_z)}^R \cdot \frac{(l_x+l_y+l_z-2k_x-2k_y-2k_z)! (k_x+k_y+k_z)!}{(l_x-2k_x)!(l_y-2k_y)!(l_z-2k_z)! k_x!k_y!k_z!} R_x^{l_x-2k_x} R_y^{l_y-2k_y} R_z^{l_z-2k_z}. \quad (29)$$

## Numerical issues

The inherently limited precision of numerical calculations causes problems with the algorithm described above that need to be addressed explicitly.

Eq. (18) shows that for high multipole moments (at least up to  $p = 20$  are reasonable values), even a moderate displacement of the center off the region where the charge distribution is localized can lead to a huge value of the translated moment. But actually, the multipole moments are created at the origin and are translated to the region of the charge distribution later on. In a large molecule, where parts of the molecule are far away from the origin, this involves a sum of huge terms with alternating signs yielding a possibly very small result. In such cases double precision accuracy can break down.

In order to avoid quadruple precision arithmetics, which would inflict a four-fold performance penalty on the transformation and translation parts of the program, the following solution to the problem has been developed. All occupied orbitals are grouped into batches of spacially close orbitals. For each of the batches, a suitable center is determined, located amidst the corresponding orbitals. The multipole moments  $Q_{l_x l_y l_z}^{i; \mathbf{0}}$  are then directly calculated for the center of the batch to which  $i$  belongs (i.e. the AO integrals are already calculated for that center). This avoids intermediate appearance of huge numerical values, and translation is always over short distances, so the numerical problems disappear. The largest distance between two orbitals of the same batch can be denoted as the ‘diameter’. It was found that formation of batches with a diameter not exceeding 35 a.u. is sufficient to restore numerical stability.

Determination of these batches in a large molecule is another nontrivial task, although the final results won’t depend on the details of this process, as long as the batches are not too large. The following approach has been found to work satisfactorily. In order to save CPU, initially batches of atoms, not orbitals are built. An optimization criterion is introduced consisting in a weighted sum of quadratic distances

of atoms from their respective batch center. The batch centers are optimized using a simple simulated annealing algorithm. To ensure robustness and rapid convergence, only atom positions are considered as candidates for batch centers.

To further improve numerical stability, orbital cutoffs have been introduced. This means that all orbital coefficients of basis functions on atoms further than  $r_{\text{cutoff}}$  away from the orbital center are set to zero before using them in (19). As center one uses the charge center for occupied orbitals and the position of the corresponding atom for virtual orbitals.  $r_{\text{cutoff}} = 15$  a.u. has been found to work reliably. The neglected coefficients are very small anyway and do not significantly affect the correlation energy. However, they will be multiplied with multipole integrals in the AO basis that are far off the center for which they are calculated. There are cases in which these contributions deteriorate numerical accuracy, and it is critical to suppress them.

Using orbital cutoffs implies a slight violation of the strong orthogonality between occupied and virtual orbitals. Monopole integrals, which can otherwise be consistently excluded from the calculation, are then no longer strictly zero. It has been found that the inclusion of monopole integrals during the translation helps also to improve numerical stability.

## Prescreening

The creation of the multipole operators in the AO basis  $Q_{l_x l_y l_z}^{\mu\nu}$  scales intrinsically as  $\mathcal{O}(N^2)$ , and when creating batches of constant size (see previous section), they have to be created  $\mathcal{O}(N)$  times for different centers, resulting in  $\mathcal{O}(N^3)$  scaling. Prescreening can restore linear scaling.

In analogy to (4),

$${}^L K_{pq}^{ij} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} L_{\mu i} P_{\nu r} L_{\lambda j} P_{\sigma s} (\mu\nu | L(r) | \lambda\sigma). \quad (30)$$

The contribution of a certain AO quadruplet to a certain  ${}^L K_{rs}^{ij}$  can then be estimated by

$$\left| L_{\mu i} P_{\nu r} L_{\lambda s} P_{\sigma q} (\mu\nu | L(r) | \lambda\sigma) \right| \leq \tilde{D}_{\mu\nu}^{\max} T_{\mu\nu}^L \cdot \tilde{D}_{\lambda\sigma}^{\max} T_{\lambda\sigma}^L. \quad (31)$$

Here,

$$T_{\mu\nu}^L = |(\mu\nu | L(r) | \mu\nu)|^{1/2} \quad (32)$$

accounts for the Schwarz inequality and

$$\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max} = \text{Max}_{i \in \text{batch}} \text{Max}_{r \in \text{UPI}(i)} L_{\mu i} P_{\nu r} \quad (33)$$

accounts for the locality properties of the orbitals, the batch and the strong and weak pairs.  $\text{UPI}(i)$  is the ‘‘united pair domain’’, the union of all strong and weak pair domains that contain the occupied index  $i$ . Now we can introduce a threshold and neglect

AO pairs  $\mu\nu$  during the creation of the multipole operators for the current batch if

$$\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max} T_{\mu\nu}^L \cdot \text{Max}_{\lambda\sigma} (\tilde{D}_{\lambda\sigma}^{\max} T_{\lambda\sigma}^L) \leq \text{threshold}. \quad (34)$$

It can easily be seen that asymptotically only a constant number of AO pairs  $\mu\nu$  will yield a significant value of  $\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max}$  and therefore pass the prescreening. The effort to create the AO integrals for one batch is then also constant, and the effort for all batches is  $\mathcal{O}(N)$ . Of course, for efficiency reasons screening is applied to shells and not AOs in our actual code.

The subsequent transformation step can easily be made  $\mathcal{O}(N)$ . We extract from the matrices  $\mathbf{Q}_{i_x i_y i_z}^{\mu\nu}$  the smallest square matrices containing all significant integrals. The size will be constant for each batch. The corresponding matrix extracted from  $\mathbf{L}$  will also be of constant size, because  $i \in \text{batch}$ . And finally, we can extract a constant matrix  $\mathbf{P}$ , because we are only interested in those virtual orbitals that belong to any  $\text{UPI}(i)$  of the current batch. The two matrix multiplications in (19) are then also  $\mathcal{O}(1)$  for each batch, and  $\mathcal{O}(N)$  together. This scheme has the advantage of causing little overhead and having a small prefactor as opposed to schemes that would require explicit treatment of single or merged shells.

## Benchmarks

The new split method has been implemented in the MOLPRO package of *ab initio* programs and thoroughly benchmarked using a variety of molecules and test systems. The computer cost and the accuracy for absolute energies have been measured for one-dimensional systems (glycine peptides in linear conformation), two-dimensional systems (a series of polycyclic hydrocarbons) and three-dimensional systems (a series of small diamond-like structures as well as two water clusters,  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ ). A few drug molecules with more than 100 atoms and more than 1000 basis functions using a cc-pVDZ basis have also been studied. Relative energies have been examined for a model enzyme reaction and the dissociation of  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , as well as a test set of twelve arbitrarily selected reactions. The cc-pVDZ basis has mainly been used, but for a few examples the cc-pVTZ basis has also been tried. For the decay parameter  $\omega$ , values of 0.2 and 0.25 have been used, and the highest multipole rank  $p$  was mostly set to 13–15.

Errors of the absolute energies are usually between 0.01 and 0.1 mhartree for  $\omega = 0.2$  and  $p = 15$  and between 0.1 and 1 mhartree for  $\omega = 0.25$  and  $p = 13$ . Savings of up to 40% of the total LMP2 time were observed in the first case and up to 50% in the latter case. The savings essentially increase with the size of the molecule, which means that the scaling behavior of the LMP2 method has actually been improved and the linear scaling regime is reached earlier.

The errors of relative energies are much smaller due to error cancellation. An accuracy of at least 0.1 kcal/mol can be expected even for  $\omega = 0.25$  and  $p = 13$ , except for systems that involve the building or breaking of extended delocalized  $\pi$ -systems.

## Conclusions

The new approximation is a further improvement on the linear scaling LMP2 method. The computational cost of this method has been further abated and the scaling behavior improved.

While this is a result of some practical relevance, the most important aspect of this work is the consequent implementation of the innovative approach to partition the Coulomb operator into a short- and long-range part and to treat the long-range part by an inexpensive multipole expansion. On the way, a couple of problems specific for this approach have been identified and solved that had not been discovered before. Especially, the unsatisfactory convergence of a conventional Taylor series based multipole expansion has been overcome by using a novel least squares fit based method. Furthermore, the problem of insufficient numerical accuracy for very large molecules has been pointed out, and a prescreening procedure has been devised that effects high efficiency and linear scaling of the multipole approximation.

Thus, the result of this work seems to be a solid base for future developments. Especially intriguing in this context is the possibility to combine it with density functional methods, following the approach of Stoll and Savin [T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* 275, 151 (1997)]. Ideally, the expensive transformation of two-electron integrals, which is still the bottleneck even of the new method, would be entirely avoided and replaced by a short-range density functional, which would be supplemented by a long-range LMP2-calculation based completely on multipole-approximated exchange integrals. Furthermore, one would benefit from improved basis set convergence.

However, this won't be possible until the method of Stoll and Savin has been further improved, because currently higher values than  $\omega = 0.25$  are needed to avoid significant deterioration of the end result due to the errors of the short range LDA density functional. The use of gradient corrected density functionals might remedy this situation, because they are more accurate than the LDA functionals employed so far and will be sufficiently accurate for smaller values of  $\omega$ .

# Kapitel 1

## Einleitung

Möglichst exakte und zuverlässige Elektronenstrukturrechnungen für Moleküle sind von großem Wert sowohl für die wissenschaftliche als auch die industrielle Forschung auf vielen Gebieten der Chemie. Die besten Ergebnisse erzielt man dabei im allgemeinen mit *ab-initio*-Methoden, also Verfahren, die auf einer numerischen Lösung der elektronischen Schrödingergleichung beruhen.

Durch den unaufhaltsamen Fortschritt der Computertechnologie auf der einen Seite und der Effizienz der quantenchemischen Algorithmen auf der anderen Seite werden immer genauere Rechnungen für immer größere Anwendungsgebiete möglich. Das grundlegende Problem jedoch ist der steile Anstieg der Rechenkosten in Abhängigkeit von der Größe des untersuchten Systems. Das wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß die elektronische Schrödingergleichung für ein System mit  $N$  Elektronen eine partielle Differentialgleichung in  $3N$  Koordinaten ist. Herkömmliche Ansätze zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen, etwa Finite-Elemente-Methoden, würden hier sogar zu einem exponentiellen Anstieg der Computerkosten mit der Zahl der Elektronen führen.

So gesehen ist es eine gute Leistung, daß die Kosten populärer quantenchemischer Verfahren, wie das Hartree–Fock-Verfahren [1–3], die Møller–Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [4] oder das CCSD(T)-Verfahren [5–8] nur noch algebraisch skalieren, nämlich mit  $N^4$ ,  $N^5$  bzw.  $N^7$ .

Durch zusätzliche Näherungen läßt sich dieses Verhalten weiter verbessern. Für das Hartree–Fock-Verfahren sind schon seit den achtziger Jahren quadratisch skalierende Algorithmen entwickelt worden [9, 10], bei denen durch geeignete Abschätzungen vernachlässigbare Beiträge frühzeitig erkannt und ihre Berechnung vermieden wird („Prescreening“). Durch die Übertragung von Algorithmen aus der Strömungsmechanik [11, 12] auf die Verhältnisse in der Quantenchemie [13, 14] konnten schließlich linear skalierende Hartree–Fock-Algorithmen entwickelt werden [15, 16].

Die Hartree–Fock-Methode ist jedoch für viele Anwendungen zu ungenau, da sie die dynamische Elektronenkorrelation, also die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenbewegungen, außer acht läßt. Ein weiterer Durchbruch sind daher linear skalierende MP2-Algorithmen gewesen [17, 18]. Selbst von der sehr genauen und zuverlässi-

gen CCSD(T)-Methode existieren mittlerweile linear skalierende Varianten [19].

Die Bedeutung solcher linear skalierender Algorithmen für die rechnergestützte Behandlung chemischer Fragestellungen läßt sich kaum hoch genug einschätzen. Durch sie erst wird es möglich, anstatt kleiner, einfacher Modellsysteme von überwiegend akademischem Interesse, aber ohne unmittelbaren Praxisbezug, nun auch größere Moleküle zu untersuchen, etwa 50–150 Atome für MP2, und so Vorhersagen in konkreten Anwendungsfällen zu treffen. Überdies wird sich die ständig steigende Computerleistung, die sich etwa alle anderthalb Jahre verdoppelt, künftig proportional auf diese Zahl auswirken. Ein goldenes Zeitalter der Quantenchemie dämmert herauf.

Dennoch sind die neuen Algorithmen in der Fachwelt nicht nur mit Begeisterung, sondern auch einem erheblichen Maß an Skepsis aufgenommen worden. Es wurde kritisiert, daß sie nur für die sorgfältig konstruierten, anwendungsfernen Testfälle der Autoren so wie demonstriert funktionieren. So hieß es z. B., daß durch die konsequente Verwendung ungewöhnlich kleiner Basissätze in den frühen Veröffentlichungen die Computerkosten zu positiv erscheinen würden, oder sogar, daß die lineare Skalierung bei größeren Basissätzen ganz zusammenbreche [20]. Ersteres ist vermutlich nicht ganz aus der Luft gegriffen, da für zu kleine Basissätze die Dichtematrix unnatürlich schwachbesetzt ist [21].

Für die meisten bisher gezeigten Verfahren gilt, daß sich die lineare Skalierung nur bei Rechnungen an eindimensionalen Systemen, also Serien von langgestreckt-kettenförmigen, nur in eine Richtung wachsenden Molekülen manifestiert. Bei eher kugelförmigen Molekülen kann der asymptotische Größenbereich linearer Skalierung mit der Leistung heutiger Computer in der Regel noch nicht erreicht werden. Der Grund dafür ist, daß nicht die Zahl der Atome über das Einsparungspotential entscheidet, sondern die Abstände dieser Atome untereinander – je höher diese Abstände, desto höher die Ersparnis durch die zusätzlichen Näherungen der modernen Algorithmen. Der Kostenunterschied für Rechnungen an demselben Molekül, einmal in linear gestreckter und einmal in einer kompakten Konformation, kann dramatische Ausmaße annehmen, und dieser Trend wird durch linear skalierende Algorithmen noch verstärkt.

Es gibt also keinen Anlaß für die quantenchemische Methodenentwicklung, mit den Innovationen nachzulassen. Nicht nur muß das Arsenal linear skalierender Verfahren weiter konsequent ausgebaut werden, auch für die bereits existierenden Algorithmen besteht weiterhin Verbesserungsbedarf.

In dieser Arbeit geht es um eine Verbesserung des linear skalierenden MP2-Verfahrens von Schütz, Werner und dem Autor [18], das seinerseits auf den lokalen Korrelationsmethoden von Pulay, Werner und anderen beruht [22, 23]. Es wurde angeregt durch das Projekt, die Korrelation weit voneinander entfernter Elektronenpaare im Rahmen der lokalen MP2-Methode durch eine einfache Multipolentwicklung zu modellieren [24, 25].

Diese Arbeit befaßt sich mit einer komplementären Multipolnäherung für nahe, stark wechselwirkende Elektronenpaare. Dabei handelt es sich um eine weitaus an-

spruchsvollere Aufgabe, denn für solche Paare konvergiert eine herkömmliche Multipolentwicklung aufgrund der Singularität der Coulombwechselwirkung beim Abstand null nicht mehr. Deshalb wurde ein Ansatz verfolgt, bei dem die Coulombwechselwirkung in zwei Summanden aufgespalten wird. Der eine enthält die Singularität und fällt mit steigendem Abstand rasch ab. Er wird auf herkömmliche Weise behandelt, wobei aufgrund des raschen Abklingens erhebliche Einsparungen erzielt werden. Der andere ist langreichweitig, aber nicht singulär und kann daher durch Multipolentwicklung approximiert werden.

Das Ziel dieser Näherung ist die weitere Verringerung der Computerkosten des linear skalierenden lokalen MP2-Verfahrens, insbesondere für kompakte dreidimensionale Systeme, denn dort ist der Verbesserungsbedarf am höchsten. Im Ergebnisteil wurde die Absicht verfolgt, dem Vorwurf der Schönfärberei zu entgehen durch eine genügend große Auswahl an anwendungsnahen Testfällen, die einige große Arzneimittel-Wirkstoffmoleküle mit etwa hundert Atomen und ein typisches Modell für eine Enzymreaktion umfassen.

Die Arbeit ist folgendermaßen organisiert: Im zweiten Kapitel wird ein ausführlicher Überblick über die Grundlagen des linear skalierenden lokalen LMP2-Verfahrens gegeben, das den Ausgangspunkt für das Nachfolgende bildet. Im dritten und vierten Kapitel befindet sich die theoretische Ausarbeitung der Aufspaltungsnäherung. Im dritten Kapitel geht es dabei um das allgemeine Vorgehen und die effiziente Behandlung des rasch abklingenden Teils des Coulomboperators, im vierten Kapitel um die Multipolentwicklung für den langreichweitigen Teil. Es bildet aufgrund der umfangreichen Mathematik und zahlreichen Problemlösungen, die hier einfließen, den Schwerpunkt dieser Arbeit. Im fünften Kapitel wird die Leistungsfähigkeit der neuen Methode anhand zahlreicher Testfälle überprüft. Das sechste Kapitel schließlich gibt eine kurze Zusammenfassung mit Ausblick.



# Kapitel 2

## Linear skalierende lokale Møller-Plesset-Störungstheorie

### 2.1 Einführung

*Ab-initio*-Methoden liefern Energien und Eigenschaften von Molekülen durch Lösen der Schrödingergleichung. Deren schwierigster Term ist die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen, da dies der einzige Term ist, der die Bewegungen zweier Elektronen miteinander verknüpft.

Die Hartree-Fock-Methode [1–3] vermeidet diese Schwierigkeit durch eine Näherung, bei der stattdessen die Wechselwirkung jedes Elektrons mit dem gemittelten Feld der übrigen Elektronen betrachtet wird und so der Zweielektronenoperator durch einen effektiven Eielektronenoperator ersetzt wird. Der Fehler dieser Näherung ist definiert als die Korrelationsenergie, das ist der stabilisierende Energiebetrag, den man erhält, wenn man den Elektronen gewissermaßen erlaubt, sich bei ihren Bewegungen gegenseitig auszuweichen.

Die verschiedenen Post-Hartree-Fock-Methoden liefern Näherungen für die Korrelationsenergie. Ihr einfachster Vertreter ist die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [4]. Dabei wird zur Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Psi^{(0)}$  die Wellenfunktion erster Ordnung

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (T_{ab}^{ij} = T_{ba}^{ji}) \quad (2.1)$$

hinzuaddiert, sie setzt sich nur aus zweifach angeregten Konfigurationen  $\Phi_{ij}^{ab}$  zusammen. Die Koeffizienten  $T_{ab}^{ij}$  dieser Konfigurationsentwicklung heißen Amplituden, sie können durch Lösen eines Gleichungssystems erhalten werden<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>siehe Abschnitt 2.3.1, Seite 33

## 2.2 Verkürzung der Konfigurationsentwicklung. Lokale Näherungen

### 2.2.1 Lokalisierung der Molekülorbitale

Ausgangspunkt einer Behandlung der Elektronenkorrelation ist die Ermittlung der Hartree-Fock-Referenzenergie und -wellenfunktion. Eine Hartree-Fock-Rechnung liefert unter anderem den Satz der kanonischen Orbitale  $\phi_r$  in Form der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ ,

$$|\phi_r\rangle = \sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle C_{\mu r}, \quad (2.2)$$

in der die Entwicklungskoeffizienten der Orbitale in die AO-Basisfunktionen  $\{\chi_{\mu}\}$  zusammengefaßt sind. Diese Orbitale, die Eigenfunktionen des Fockoperators, sind in der Regel über das ganze Molekül delokalisiert. Eine Lokalisierung der Orbitale ist jedoch im Prinzip möglich, da die Wellenfunktion lediglich als Determinante

$$\Psi^{(0)}(1, 2, \dots, 2m) = \|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4) \dots \phi_m(2m-1)\bar{\phi}_m(2m)\| \quad (2.3)$$

gegeben ist und eine unitäre Transformation der besetzten Orbitale untereinander somit keine Änderung der Wellenfunktion bewirkt. Die lokalisierten besetzten Orbitale werden mit  $\phi_i^l$  bezeichnet und sind durch eine Koeffizientenmatrix  $\mathbf{L}$  gegeben, die aus  $\mathbf{C}$  mit Hilfe der unitären Transformationsmatrix  $\mathbf{W}$  hervorgeht

$$|i\rangle \equiv |\phi_i^l\rangle = \sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle L_{\mu i}, \quad (2.4)$$

$$L_{\mu i} = \sum_j^{(\text{bes})} C_{\mu j} W_{ji} \quad \text{mit } \mathbf{W}^{\dagger} \mathbf{W} = \mathbf{1}. \quad (2.5)$$

Die Matrix  $\mathbf{L}$  wird im folgenden als Rechtecksmatrix mit  $N \times m$  Elementen ( $N$  Basisfunktionen,  $m$  besetzte Orbitale) betrachtet, die nur die besetzten, nicht die virtuellen Orbitale enthält.

Ein erstes allgemein verwendbares Verfahren zur Ermittlung einer Transformation  $\mathbf{W}$ , die delokalisierte Orbitale in lokalisierte überführt, wurde 1960 von Foster und Boys [26, 27] eingeführt. Weitere wurden u. a. 1963 von Edmiston und Ruedenberg [28, 29] sowie 1989 von Pipek und Mezey [30] vorgeschlagen.

Diese Verfahren liefern in der Regel einen Satz der Anschauung entgegenkommender Orbitale, unter denen sich Core-Orbitale, zweizentrenbindende Orbitale und einsame Elektronenpaare unterscheiden lassen. Bei echter Delokalisation, wie im Benzol, treten auch über mehr als zwei Zentren sich erstreckende Orbitale auf.

Allen drei Verfahren gemeinsam ist die Einführung eines Funktionals  $\ell(\phi_i)$ , das ein Maß für die Lokalisiertheit des Orbitals  $\phi_i$  ist. Der Satz der lokalen Orbitale ist dann

durch eine Bedingung der Form

$$\mathcal{L}\{\phi_i^l\} = \sum_i^{(\text{bes})} \ell(\phi_i^l) \stackrel{!}{=} \text{extremal} \quad (2.6)$$

gegeben. In der Definition des Funktionals  $\mathcal{L}\{\phi_i\}$  unterscheiden sich die drei Verfahren.

**Boys.** Die Lokalisierung beruht auf der Minimierung der anschaulich definierten Orbitalausdehnung

$$\mathcal{L}_B\{\phi_i^l\} = \sum_i^{(\text{bes})} \langle ii | r_{12}^2 | ii \rangle \stackrel{!}{=} \min. \quad (2.7)$$

Es läßt sich zeigen, daß diese Formulierung äquivalent ist zu der besser bekannten Bedingung

$$\mathcal{L}'_B\{\phi_i^l\} = \sum_{i>j}^{(\text{bes})} [\langle i | \mathbf{r} | i \rangle - \langle j | \mathbf{r} | j \rangle]^2 \stackrel{!}{=} \max \quad (2.8)$$

der Maximierung des Abstandes der Orbitalzentroide voneinander.

In dieser Formulierung ist nur die Transformation von Einelektronenintegralen nötig, daher skaliert die Methode wie  $N^3$  mit der Molekülgröße.

Bei Mehrfachbindungen werden mehrere gekrümmte sogenannte  $\tau$ -Orbitale erzeugt, die gegebenenfalls symmetrieäquivalent, aber nicht symmetriangepaßt sind (gelegentlich auch nicht einmal symmetrieäquivalent). Ähnliche Effekte treten auch bei mehreren einsamen Elektronenpaaren an einem Atom auf. Diese Symmetriebrechung wird häufig als Nachteil der Boys-Lokalisierung empfunden [30], auch im Zusammenhang mit der lokalen Korrelation [31].

**Edmiston–Ruedenberg.** Die Lokalisierung beruht auf der Maximierung der Orbital-selbstabstoßung

$$\mathcal{L}_{ER}\{\phi_i^l\} = \sum_i^{(\text{bes})} \langle ii | \frac{1}{r_{12}} | ii \rangle \stackrel{!}{=} \max. \quad (2.9)$$

Da sich hier die Transformation der Zweielektronenintegrale nicht vermeiden läßt, skaliert diese Methode mit  $N^5$ .

Bei Mehrfachbindungen und einsamen Elektronenpaaren erhält die Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung die  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung.

**Pipek–Mezey.** Die Lokalisierung beruht auf der Minimierung der Zahl der Atome, an denen das Orbital lokalisiert ist. Diese Zahl ist für jedes Orbital  $\phi_i$  gegeben

durch

$$d_i = \left\{ \sum_A (Q_A^i)^2 \right\}^{-1}. \quad (2.10)$$

Dabei läuft die Summe über alle Atome  $A$  des Moleküls, und  $Q_A^i$  ist die Mulliken-Ladung („Mulliken Gross Population“) des Orbitals  $i$  am Atom  $A$

$$\begin{aligned} Q_A^i &= \sum_{\mu \in A} C_{\mu i} \langle \mu | i \rangle \\ &= \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu=1}^N C_{\mu i} C_{\nu i} S_{\mu \nu}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

ein Maß für den Anteil des Orbitals  $i$ , der sich am Atom  $A$  befindet.

Unter Inversion von (2.10) kann als endgültige Form der Lokalisierungsbedingung dann

$$\mathcal{L}_{PM}\{\phi_i^l\} = \sum_i^{(\text{bes})} \sum_A (Q_A^i)^2 \stackrel{!}{=} \max \quad (2.12)$$

geschrieben werden.

Da hier keine Zweielektronenintegrale auftreten, skaliert die Methode nur mit  $N^3$ , wie die Boys-Lokalisierung.

Im Gegensatz zu dieser aber und ebenso wie bei der Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung hebt die Pipek-Mezey-Lokalisierung die  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung nicht auf. Überdies wird in der Regel schnellere Konvergenz erzielt, da im Unterschied zur Boys-Lokalisierung keine physikalische Lokalisierung im Raum versucht wird, sondern lediglich eine Lokalisierung von Populationen an den atomaren Zentren.

Da alle diese Bedingungen auf nichtlineare Gleichungssysteme führen, kommen im allgemeinen iterative Algorithmen zum Einsatz [28, 29]. Dabei werden die optimal lokalisierten Orbitale durch eine Folge von  $2 \times 2$ -Rotationen

$$|i'\rangle = \cos \gamma |i\rangle + \sin \gamma |j\rangle, \quad (2.13)$$

$$|j'\rangle = -\sin \gamma |i\rangle + \cos \gamma |j\rangle \quad (2.14)$$

bestimmt, bis Konvergenz erreicht ist.

Wie die kurze Übersicht über die drei populärsten Lokalisierungsmethoden gezeigt hat, ist die Pipek-Mezey-Lokalisierung den anderen beiden Methoden in der Regel vorzuziehen, da sie mit  $N^3$  skaliert, die  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung erhält und überdies besser konvergiert als die Boys-Lokalisierung. Weitere Argumente für die Pipek-Mezey-Lokalisierung speziell als Ausgangspunkt für eine lokale Korrelationsrechnung liefern Boughton und Pulay, die zeigen, daß bei Verwendung von Pipek-Mezey-Orbitalen die

Fehler der lokalen Korrelation meist etwas geringer ausfallen als bei Verwendung von Boys-Orbitalen [31]. Dennoch kann festgehalten werden, daß die lokale Korrelationsenergie nicht wesentlich von der gewählten Lokalisierungsmethode abhängt.

Der Übergang von den kanonischen zu lokalen Molekülorbitalen stellt an sich noch keine Näherung dar. Im Rahmen des in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten allgemeinen Formalismus erhält man vielmehr auch unter Verwendung lokaler Orbitale die exakte MP2-Korrelationsenergie. Die in der Einleitung angesprochenen Näherungen werden in den beiden folgenden Abschnitten erläutert.

## 2.2.2 Lokaler virtueller Raum

Der Lokalisierung der besetzten Orbitale entsprechend ist auch die Konstruktion lokaler virtueller Orbitale zur lokalen Beschreibung der Korrelation notwendig. Eine orthogonale Lokalisierung verläuft in diesem Fall allerdings erfahrungsgemäß unbefriedigend. Von Pulay und Saebø [32, 33] stammt die Lösung, einen Satz nichtorthogonaler redundanter virtueller Orbitale zu verwenden, die durch Projektion der Atomorbitale gegen den besetzten Raum

$$|r\rangle \equiv |\tilde{\phi}_r\rangle = \left(1 - \sum_i^{(\text{bes})} |\phi_i\rangle\langle\phi_i|\right) |\chi_r\rangle = \sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle P_{\mu r} \quad (2.15)$$

erzeugt werden [23, 34]. Die zugehörige Koeffizientenmatrix  $\mathbf{P}$  ist

$$\mathbf{P} = \mathbf{1} - \frac{1}{2}\mathbf{D}\mathbf{S}, \quad (2.16)$$

wobei  $\mathbf{D}$  die Dichtematrix erster Ordnung

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{(\text{bes})} C_{\mu i} C_{\nu i} = 2 \sum_i^{(\text{bes})} L_{\mu i} L_{\nu i} \quad (2.17)$$

und  $S_{\mu\nu} = \langle\chi_{\mu}|\chi_{\nu}\rangle$  die Überlappmatrix in AO-Basis ist. Im folgenden werden Größen in der projizierten Basis stets durch eine Tilde gekennzeichnet. Aufgrund der Herausprojektion des besetzten Raumes hat die Überlappmatrix in der projizierten Basis

$$\tilde{S}_{rs} = \langle\tilde{\phi}_r|\tilde{\phi}_s\rangle = [\mathbf{P}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{P}]_{rs} \quad (2.18)$$

$m$  Nulleigenvektoren. Diese linearen Abhängigkeiten werden jedoch am besten erst zu einem späteren Zeitpunkt beseitigt.

Es ist intuitiv einleuchtend, daß bei Verwendung lokaler besetzter und virtueller Orbitale nur solche Anregungen  $|\Phi_{ij}^{rs}\rangle$  einen wesentlichen Beitrag zur korrelierten Wellenfunktion leisten werden, bei denen sich jedes der virtuellen Orbitale  $\tilde{\phi}_r$  und  $\tilde{\phi}_s$  in räumlicher Nähe eines der besetzten Orbitale  $\phi_i^l$  oder  $\phi_j^l$  befindet. Um dies zu berücksichtigen, werden zunächst für jedes Orbital  $\phi_i^l$  alle projizierten virtuellen Orbitale

ausgewählt, die im selben Bereich des Raumes lokalisiert sind wie  $\phi_i^l$ . Diese für jedes besetzte Orbital individuelle Untermenge der projizierten Orbitale  $\{\tilde{\phi}_r\}$  läuft in der Literatur unter dem Begriff *Domäne* (engl. „domain“), genauer Orbitaldomäne, und wird mit dem Symbol  $[i]$  bezeichnet.

Um für ein gegebenes Orbital  $\phi_i^l$  die Orbitaldomäne  $[i]$  zu bestimmen, kann ein von Boughton und Pulay vorgeschlagenes Verfahren angewandt werden [31]. Dabei werden zunächst alle Atome gemäß der Mulliken-Ladung (2.11) von  $\phi_i^l$  in eine Rangfolge gebracht. Dann werden Atom für Atom der Reihe nach die projizierten Basisfunktionen von Atomen der Orbitaldomäne hinzugefügt, bis eine Vollständigkeitsbedingung erfüllt ist. Diese besteht darin, daß das Funktional

$$f(\mathbf{L}') = \min \left[ \int \{ \phi_i^l(\mathbf{r}) - \phi_i'(\mathbf{r}) \}^2 d\mathbf{r} \right] \quad (2.19)$$

kleiner als ein voreingestellter Wert sein muß (üblicherweise 0.02). Dabei ist

$$|\phi_i'\rangle = \sum_{\mu \in [i]} |\chi_\mu\rangle L'_{\mu i} \quad (2.20)$$

ein genähertes Orbital, das von den Basisfunktionen der ausgewählten Atome aufgespannt wird. Die unbekannt Koeffizienten  $L'_{\mu i}$ , die das Funktional (2.19) minimieren, sind durch Lösen eines linearen Gleichungssystems zu bestimmen.

Für die Behandlung der Zweifachanregungen, die in der MP2-Näherung ausschließlich auftreten, wird die sogenannte *Paardomäne*  $[ij]$  eingeführt. Sie ist die Vereinigungsmenge von  $[i]$  und  $[j]$ . Mit dieser Definition können wir nun die erste der beiden lokalen Näherungen präzise formulieren: Es werden nur Konfigurationen  $\Phi_{ij}^{rs}$  berücksichtigt, für die  $r, s \in [ij]$  ist. Das bedeutet

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{r,s \in [ij]} \tilde{T}_{rs}^{ij} |\Phi_{ij}^{rs}\rangle. \quad (2.21)$$

Von jeder Paardomäne  $[ij]$  werden redundante Funktionen separat eliminiert. Da jedoch die Paardomänen meist nur relativ kleine Unterräume der gesamten projizierten Basis  $\{\tilde{\phi}_r\}$  darstellen, treten auf dieser Stufe in der Regel nur noch wenige oder gar keine linearen Abhängigkeiten mehr auf. Die Zahl der redundanten Funktionen, die aus der Paardomäne eliminiert werden, errechnet sich als die Zahl der kleinen oder Nulleigenwerte (Schwellenwert typischerweise  $10^{-6}$ ) der Überlappmatrix  $\tilde{\mathbf{S}}^{[ij]}$  der Funktionen des Unterraums  $[ij]$ . Für die Auswahl der zu eliminierenden Funktionen gibt es unterschiedliche Verfahren, vor allem die unmittelbare Elimination der entsprechenden Eigenvektoren selbst (was aber eine Transformation der verbleibenden Funktionen aus den ursprünglichen Funktionen der redundanten Basis impliziert) und die Elimination von individuellen projizierten Funktionen, zu denen große Koeffizienten der Nulleigenvektoren gehören. Die letzten Endes erhaltenen Energien scheinen von den Details dieses Verfahrens aber weitgehend unabhängig zu sein [23].

### 2.2.3 Vereinfachte Behandlung der Korrelation weit auseinanderliegender Elektronen

Die Korrektur zur Wellenfunktion in erster störungstheoretischer Ordnung nach Møller-Plesset läßt sich in Paarfunktionen  $\Psi_{ij}$  zerlegen, von denen jede die Anregungen aus dem jeweiligen Paar  $ij$  besetzter Orbitale zusammenfaßt, so daß (unter Berücksichtigung des oben eingeführten Abschneidens des virtuellen Raums)

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} |\Psi_{ij}\rangle, \quad (2.22)$$

$$|\Psi_{ij}\rangle = \sum_{r,s \in [ij]} \tilde{T}_{rs}^{ij} |\Phi_{ij}^{rs}\rangle \quad (2.23)$$

gilt. Jede Paarfunktion liefert einen Beitrag  $\varepsilon_{ij}$  zur Korrelationsenergie, der anschaulich als Korrelationsbeitrag der Elektronen in den Orbitalen  $\phi_i^l$  und  $\phi_j^l$  aufzufassen ist. Dieser Energiebeitrag fällt mit steigendem Abstand  $r$  der Orbitale rasch ab (asymptotisch  $\propto r^{-6}$ ). Das erlaubt, einzelne Paarfunktionen vereinfacht zu behandeln oder überhaupt nicht zu berücksichtigen.

Neuerdings werden vier Sorten von Paaren unterschieden, für die hier die Bezeichnungen *starke Paare*, *schwache Paare*, *Fernpaare* und *getrennte Paare* verwendet werden sollen (in der Literatur trifft man die englischen Bezeichnungen „strong pairs“, „weak pairs“, „distant pairs“ und „very distant pairs“ an) [18]. Die Unterscheidung erfolgt nach Hampel und Werner aufgrund des Orbitalabstandes, der als kürzeste Distanz zwischen zwei Atomen der beiden zugehörigen Orbitaldomänen definiert wird [23].

(Um Verwirrung vorzubeugen: Unter der Entfernung oder dem Abstand eines Paares ist stets der Abstand zwischen den beiden Orbitalen verstanden; insbesondere bezieht sich die Bezeichnung „Fernpaar“ auf den Abstand der beiden Orbitale untereinander und nicht etwa auf die Entfernung zu anderen Paaren.)

**Starke Paare.** Unter starken Paaren werden diejenigen Paare verstanden, zwischen deren Orbitalen ein geringer Abstand liegt und die große Beiträge zur Korrelationsenergie liefern. Für diese Paare werden keine zusätzlichen Näherungen eingeführt.

**Schwache Paare.** Schwache Paare sind solche, die einen mäßig großen Orbitalabstand aufweisen und die mittlere Beiträge zur Korrelationsenergie liefern. Sie werden über einen Mindestabstand  $r_w$  ihrer Orbitale bestimmt. Der übliche Wert für diesen Parameters ist  $r_w = 1$  bohr, das ist praktisch äquivalent zu der älteren Forderung, schwache Paare sollten durch mindestens eine Bindung getrennt sein [22]. Die einzelnen Energiebeiträge solcher Paare sind meist kleiner als 3 mHartree. Bei einer lokalen Rechnung auf höherem Niveau als MP2, z. B. CCSD, können solche Paare vereinfacht behandelt werden, üblicherweise durch MP2. Bei einer LMP2-Rechnung selbst macht die Unterscheidung zwischen starken

und schwachen Paaren natürlich keinen Sinn, und im folgenden wird von schwachen Paaren nicht mehr die Rede sein.

**Fernpaare.** Das sind die Paare, deren Orbitale durch einen großen Abstand  $r_d$  getrennt sind und die daher nur wenig zur Korrelationsenergie beitragen. Ein Wert von  $r_d = 4$  bohr oder ein Abstand von mindestens zwei Bindungen wurde noch vor wenigen Jahren als ausreichend erachtet. Die Paarenergien solcher Paare sind meist kleiner als 0.03 mHartree. Sie wurden einfach vernachlässigt. Für große Moleküle mit zahlreichen schwachen Paaren führt dieses Vorgehen allerdings zu erheblichen Fehlern. Neuerdings werden sie daher durch eine Multipolnäherung behandelt<sup>2</sup> bei einem Wert von  $r_d = 8$  bohr [24, 25].

**Getrennte Paare.** So lautet die neue Bezeichnung für Paare, deren Abstand  $r_{vd}$  so groß ist, daß ihr kollektiver Beitrag zur Korrelationsenergie wirklich vernachlässigt werden kann. Seit der Arbeit von Rauhut und anderen ist klar, daß dazu sehr große Abstände nötig sind, nämlich rund 12–16 bohr, um den Fehler in den  $\mu$ Hartree-Bereich zu drücken [35]. In dieser Arbeit wird  $r_{vd} = 15$  bohr verwendet.

Die Behandlung von Paaren mit unterschiedlich anspruchsvollen Methoden je nach ihrer Bedeutung für die Gesamtkorrelationsenergie führt zu drastischen Einsparungen ohne wesentlichen Verlust an Genauigkeit. Insbesondere skaliert die Zahl der Paarfunktionen, die in (2.22) berücksichtigt werden, asymptotisch linear mit der Molekülgröße, lediglich die Zahl der getrennten Paare, die vernachlässigt werden, skaliert quadratisch. Da aufgrund des Abschneidens des virtuellen Raums die Zahl der Konfigurationen pro Paarfunktion (2.23) konstant ist, skaliert also die Länge der Konfigurationsentwicklung ebenfalls linear.

## 2.2.4 Effekt der lokalen Näherungen

Aufgrund der zuvor beschriebenen Näherungen weichen lokale von kanonischen Korrelationsenergien ab. Die Abweichung ist vom Basissatz abhängig, mit einer cc-pVDZ-Basis<sup>3</sup> [36] beträgt sie rund 2%, mit einer cc-pVTZ-Basis nur noch rund 0.5%. Die systematische Natur der lokalen Näherungen bedingt eine ausgeprägte Fehlerkorrektur, wenn Relativenergien oder Eigenschaften betrachtet werden, was in realen Anwendungsfällen stets der Fall ist.

Darüber hinaus wird ein Teil der Abweichung zwischen kanonischen und lokalen Korrelationsenergien durch den Basissatzüberlagerungsfehler (BSSE) verursacht, der durch die Beschränkung des virtuellen Raums bei lokalen Methoden erheblich reduziert wird [37, 38]. Folglich kann man den lokalen Methoden nicht von vornherein

<sup>2</sup>siehe Abschnitt 2.5, Seite 44

<sup>3</sup>siehe Abschnitt 5.1.2, Seite 105

einen größeren Fehler zuzuschreiben als den kanonischen. In diesem Abschnitt wird daher konsequent der Begriff „Abweichung“ verwendet.

Wegen der Reduktion des BSSE werden lokale Korrelationsmethoden gerne zur Behandlung intermolekularer Wechselwirkungen eingesetzt, die ja besonders stark durch BSSE verfälscht werden [38–40]. Bei der Berechnung von Reaktionsenergien [41], Geometrien [34] und Frequenzen [42] zeigt sich, daß lokale Korrelationsmethoden vergleichbar zuverlässige und genaue Ergebnisse liefern wie ihre klassischen Gegenstücke, jedoch zu teilweise drastisch reduzierten Kosten.

## 2.3 Verallgemeinerte Form der MP2-Gleichungen

Nachdem es im vorigen Abschnitt um die grundlegenden Näherungen der lokalen Korrelationsmethoden ging, soll nun gezeigt werden, wie die Amplituden  $T_{ab}^{ij}$  und daraus schließlich die Energie für diesen Ansatz eigentlich berechnet werden können.

### 2.3.1 Minimieren des Hylleraas-Funktional. Residuum und MP2-Gleichungen

Es ist wohlbekannt<sup>4</sup>, daß die Korrelationsenergie in Störungstheorie zweiter Ordnung durch Minimieren des Hylleraas-Funktional [44]

$$E_2 = 2\langle \Psi^{(1)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (2.24)$$

erhalten werden kann. Hierbei ist  $\Psi^{(0)} = |0\rangle = \Psi_{SCF}$  die closed-shell Hartree-Fock-Referenzfunktion und  $\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{F}(i)$  die Summe der Fockoperatoren.  $\Psi^{(1)}$  ist Korrektur der Wellenfunktion in erster Ordnung (2.1).

Die Einführung von kontravarianten Amplituden  $\bar{\mathbf{T}}^{ij} = 2\mathbf{T}^{ij} - \mathbf{T}^{ji}$  erleichtert die Formulierung des Hylleraasfunktional in Matrixform; die Herleitung dazu läßt sich im Anhang nachlesen<sup>5</sup>. Für orthogonale, nicht-kanonische besetzte und nicht-orthogonale virtuelle Orbitale ergibt sich

$$E_2 = \sum_{ij} \text{tr} \{ (2\mathbf{K}^{ij} + \mathbf{F}\mathbf{T}^{ij}\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{T}^{ij}\mathbf{F} - \sum_k \mathbf{S}[F_{ik}\mathbf{T}^{kj} + F_{jk}\mathbf{T}^{ki}]\mathbf{S}) \bar{\mathbf{T}}^{ji} \}. \quad (2.25)$$

Hier fassen die Matrizen  $\mathbf{K}^{ij}$  die Austauschintegrale  $K_{ab}^{ij}$  zusammen, von denen später die Rede sein wird<sup>6</sup>, die Matrizen  $\mathbf{F}$  und  $\mathbf{S}$  die Fockmatrixelemente  $F_{ab}$  bzw. Überlappungsmatrixelemente  $S_{ab}$  der virtuellen Orbitale untereinander und die  $\mathbf{T}^{ij}$  die Amplituden  $T_{ab}^{ij}$ .

Minimieren des Hylleraas-Funktional bezüglich der Amplituden liefert die störungstheoretische Energiekorrektur zweiter Ordnung  $E^{(2)}$ . Durch einfaches Ableiten

<sup>4</sup>siehe einschlägige Lehrbücher der Quantenchemie, z. B. Kutzelnigg, Band 1 [43]

<sup>5</sup>siehe Abschnitt A.1, Seite 127

<sup>6</sup>siehe Abschnitt 2.4, Seite 37

des Hylleraas-Funktional nach den kontravarianten Amplituden  $\bar{T}_{ab}^{ij}$  erhalten wir Variationsbedingungen der Form

$$\frac{\partial E_2}{\partial \bar{T}_{ab}^{ij}} = 2R_{ab}^{ij} = 0 \quad (2.26)$$

oder, in Matrixform,

$$\mathbf{R}^{ij} = \mathbf{0} \quad (2.27)$$

mit den MP2-Residuumsmatrizen

$$\mathbf{R}^{ij} = \mathbf{K}^{ij} + \mathbf{F}\mathbf{T}^{ij}\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{T}^{ij}\mathbf{F} - \sum_k \mathbf{S}[F_{ik}\mathbf{T}^{kj} + F_{jk}\mathbf{T}^{ki}]\mathbf{S}. \quad (2.28)$$

Mit Hilfe der Residuumsmatrizen läßt sich das Hylleraas-Funktional (2.25) auch in die einfache Form

$$E_2 = \sum_{ij} \text{tr}\{(\mathbf{K}^{ij} + \mathbf{R}^{ij}) \bar{\mathbf{T}}^{ji}\} \quad (2.29)$$

bringen.

Lösen der Gleichungen (2.27) liefert die Korrektur zur Wellenfunktion in erster Ordnung  $\Psi^{(1)}$  in Form der Amplituden  $T_{ab}^{ij}$ . Mit Hilfe dieser Amplituden läßt sich dann der Energiebeitrag zweiter Ordnung

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \text{tr}\{\mathbf{K}^{ij}\bar{\mathbf{T}}^{ji}\} \quad (2.30)$$

ausrechnen.

### 2.3.2 Kanonisches MP2 als Spezialfall

Um die oben erhaltenen Formeln plausibel zu machen, sollen nun daraus die kanonischen MP2-Gleichungen hergeleitet werden.

Bei Verwendung kanonischer Orbitale  $|r\rangle, |s\rangle, \dots$  nehmen die MP2-Residuen (2.28) und damit die Gleichungen (2.27) eine erheblich einfachere Form an. In diesem Fall ist die Fockmatrix diagonal,

$$F_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i, \quad (2.31)$$

$$F_{ab} = \delta_{ab}\epsilon_a, \quad (2.32)$$

und die Orbitale sind orthonormiert,

$$\mathbf{S} = \mathbf{1}. \quad (2.33)$$

Damit wird

$$R_{ab}^{ij} = K_{ab}^{ij} + \varepsilon_a T_{ab}^{ij} + T_{ab}^{ij} \varepsilon_b - \varepsilon_i T_{ab}^{ij} - \varepsilon_j T_{ab}^{ij}, \quad (2.34)$$

und Nullsetzen dieses Ausdrucks und Auflösen nach  $T_{ab}^{ij}$  liefert Gleichungen für die kanonischen MP2-Amplituden in der vertrauten Form

$$T_{ab}^{ij} = -\frac{K_{ab}^{ij}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (2.35)$$

### 2.3.3 Iterative Lösung der MP2-Gleichungen

Die Lösung der linearen Gleichungen (2.27) erfolgt iterativ [23], da sonst die Diagonalisierung einer sehr großen Matrix erforderlich wäre. Um verbesserte Werte für die Amplituden zu bekommen, wird für ein gegebenes Paar zunächst die Residuumsmatrix in der projizierten Basis unter Verwendung der alten Amplituden aufgebaut,

$$\tilde{\mathbf{R}}^{ij} = \tilde{\mathbf{K}}^{ij} + \tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{T}}^{ij}\tilde{\mathbf{S}} + \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{T}}^{ij}\tilde{\mathbf{F}} - \sum_k \tilde{\mathbf{S}}[F_{ik}\tilde{\mathbf{T}}^{kj} + F_{jk}\tilde{\mathbf{T}}^{ki}]\tilde{\mathbf{S}}. \quad (2.36)$$

$F_{ij}$  sind Elemente der Fockmatrix in der Basis der lokalen besetzten Orbitale, die Tilde bezeichnet Matrizen in der projizierten Basis. Die Fock- und Überlappmatrix in der projizierten Basis werden durch Transformation mit  $\mathbf{P}$  (2.15) aus der AO-Basis erhalten,

$$\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{P}^\dagger \mathbf{F}^{\text{AO}} \mathbf{P}, \quad (2.37)$$

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{P}^\dagger \mathbf{S}^{\text{AO}} \mathbf{P}. \quad (2.38)$$

Die Transformation der  $\tilde{\mathbf{K}}^{ij}$  wird uns im nächsten Abschnitt beschäftigen.

$\tilde{\mathbf{R}}^{ij}$  hat dieselbe Blockstruktur wie die zugehörige Amplitudenmatrix  $\tilde{\mathbf{T}}^{ij}$ , nämlich

$$\tilde{R}_{rs}^{ij} = \tilde{T}_{rs}^{ij} = 0 \quad \text{für } r, s \notin [ij], \quad (2.39)$$

und nur die der Paardomäne zuzuordnenden Matrixelemente müssen berechnet werden.

Um die neuen Amplituden zu ermitteln, wird  $\tilde{\mathbf{R}}^{ij}$  dann intermediär in eine kanonische Basis transformiert,

$$\check{\mathbf{R}}^{ij} = \mathbf{W}^{[ij]\dagger} \tilde{\mathbf{R}}^{ij} \mathbf{W}^{[ij]}, \quad (2.40)$$

wobei wir ab jetzt das Symbol  $[ij]$  so auffassen wollen, daß redundante Funktionen von der Paarbasis eliminiert worden sind. Die Transformationsmatrix  $\mathbf{W}^{[ij]}$  ist die Lösung der Fock-Gleichungen in der Paarbasis  $[ij]$

$$\tilde{\mathbf{F}}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]} = \tilde{\mathbf{S}}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]} \Lambda^{[ij]}, \quad (2.41)$$

wobei die Diagonalmatrix  $\Lambda^{[ij]}$  Orbitalenergien enthält,

$$\Lambda_{rs}^{[ij]} = \delta_{rs} \epsilon_r^{ij}. \quad (2.42)$$

In dieser kanonischen Basis wird störungstheoretisch eine Korrektur der Amplituden ermittelt (in der englischsprachigen Literatur spezifischer als „Update“ bezeichnet):

$$\Delta\check{T}_{rs}^{ij} = -\frac{\check{R}_{rs}^{ij}}{\epsilon_r^{ij} + \epsilon_s^{ij} - F_{ii} - F_{jj}} \quad (2.43)$$

$F_{ii}$  und  $F_{jj}$  sind hierbei Diagonalelemente der Fockmatrix in der Basis der lokalen besetzten Orbitale und  $\epsilon_r^{ij}$  und  $\epsilon_s^{ij}$  Eigenwerte des Fockoperators in der Paarbasis, wie in (2.42) definiert.

Schließlich wird die Updatematrix  $\Delta\check{T}^{ij}$  von der intermediären kanonischen wieder in die projizierte Basis zurücktransformiert,

$$\Delta\tilde{T}^{ij} = \mathbf{W}^{[ij]} \Delta\check{T}^{ij} \mathbf{W}^{[ij]\dagger}. \quad (2.44)$$

Das Ergebnis dieser Transformation wird auf die alte Matrix  $\tilde{T}^{ij}$  aufaddiert. Dann werden dieselben Schritte – Aufstellen der Residuumsmatrix, Transformation in die kanonische Basis, Berechnung des Updates und Rücktransformation – für das nächste Paar durchgeführt. Dabei wird gegebenenfalls bereits die aktualisierte Matrix  $\tilde{T}^{ij}$  des vorigen Paares zum Aufbau der Residuumsmatrix verwendet. Das hilft nicht nur, Speicherplatz zu sparen, sondern führt auch zu beschleunigter Konvergenz.

Wenn diese Schritte für alle Paare einmal durchgemacht worden sind, ist ein Iterationsschritt abgeschlossen. Dann wird wieder von vorn angefangen, und das solange, bis Konvergenz erreicht ist. Das Vorgehen ist in Abbildung 2.1 noch einmal schematisch zusammengefaßt. [23]

### 2.3.4 Lineare Skalierung

Die iterative Lösung der lokalen MP2-Gleichungen skaliert wie  $\mathcal{O}(N)$ , wenn die getrennten Paare vernachlässigt werden [18]. Dies soll im folgenden kurz begründet werden.

Ein Blick auf Abb. 2.1 zeigt, daß die Gesamtskalierung das Produkt der Skalierung von drei Größen ist:

- Anzahl der Iterationsschritte,
- Anzahl der Paare,
- Aufwand für die Berechnung von  $\check{\mathbf{R}}^{ij}$  und für das Update für ein Paar.

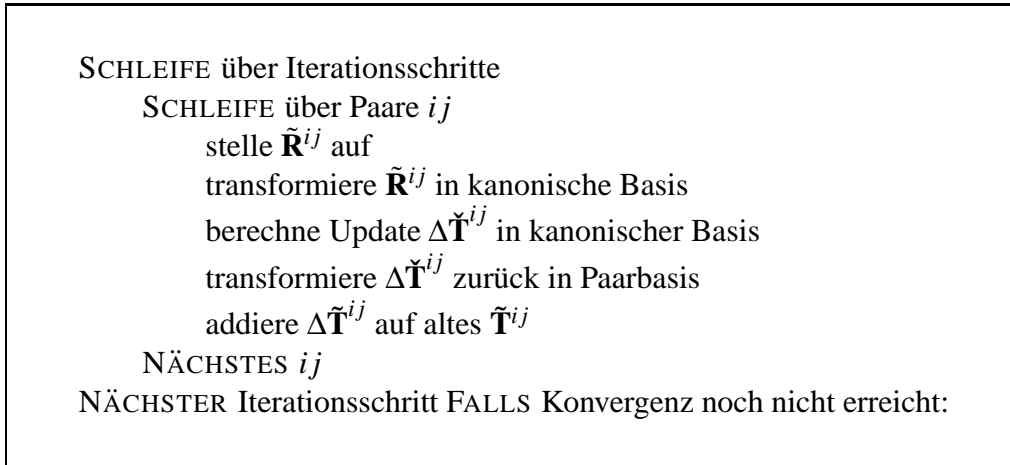


ABBILDUNG 2.1: Schematischer Ablauf der iterativen Lösung der MP2-Gleichungen

Empirisch zeigt sich, daß die Zahl der Iterationsschritte asymptotisch konstant ist. Die Zahl der Paare skaliert  $\mathcal{O}(N)$ , wie am Ende von 2.2.3 dargelegt. Lineare Skalierung ergibt sich also dann, wenn die Kosten für das Update asymptotisch konstant ist.

Die vier letzten der fünf für das Update nötigen Schritte skalieren offensichtlich konstant, nämlich Transformation in kanonische Basis (2.40), Berechnung des Update (2.43), Rücktransformation des Update (2.44) und Aufaddieren des Update. Hierbei sind nämlich jeweils nur Matrizen involviert, die zum aktuellen Paar gehören und in der Basis der entsprechenden Paardomäne definiert sind, eine Abhängigkeit von der Molekülgröße taucht nirgends auf. Bei der Aufstellung der Residuumsmatrix (2.36) muß allerdings auch die Summe über den Index  $k$  betrachtet werden, die zu jedem Paar  $ij$  die Paare  $kj$  und  $ki$  koppelt. Würden alle Paare in der Rechnung berücksichtigt, würde dieser Schritt für jedes Paar  $\mathcal{O}(N)$  Aufwand erfordern. Aber da ja die getrennten Paare vernachlässigt werden, skaliert die Zahl der zu einem gegebenen Paar  $ij$  koppelnden Paare ebenfalls konstant.

Die Gesamtkosten für die iterative Lösung sind also  $\mathcal{O}(1) \times \mathcal{O}(N) \times \mathcal{O}(1) = \mathcal{O}(N)$  [18].

## 2.4 Zweielektronenintegrale

Der bei weitem teuerste Teil einer lokalen MP2 Rechnung ist nicht die abschließende Lösung des Gleichungssystems, sondern die Berechnung der Austauschmatrizen  $\tilde{\mathbf{K}}^{ij}$ . Deren Matrixelemente sind die Austauschintegrale

$$\tilde{K}_{rs}^{ij} = (ri|sj) = \iint \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\tilde{\phi}_s(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (2.45)$$

Durch Expansion der besetzten (2.4) und virtuellen Orbitale (2.16) erhält man die Transformation

$$(ri|sj) = \sum_r P_{\mu r} \sum_s P_{\lambda s} \sum_i L_{vi} \sum_j L_{\sigma j} (\mu v | \lambda \sigma) \quad (2.46)$$

der Integrale in der AO-Basis

$$(\mu v | \lambda \sigma) = \iint \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.47)$$

### 2.4.1 Basisintegrale

Als Basisfunktionen  $\{\chi\}$ , ungenauerweise häufig auch als Atomorbitale (AOs) bezeichnet, werden bekanntlich in der Regel atomzentrierte verallgemeinerte Gaußfunktionen [45, 46]

$$\chi(\mathbf{r}) = x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2}, \quad l_x, l_y, l_z \in \{0, 1, 2, \dots\}, \quad \gamma > 0 \quad (2.48)$$

verwendet. So lassen sich die Basisintegrale (2.47) leicht analytisch auswerten, da das Produkt von zwei Gaußfunktionen wieder eine ist. Das Vorgehen soll am Beispiel eines einfachen Integrals über vier sphärische Gaußfunktionen kurz gezeigt werden.

Ein Zweielektronenintegral habe (bis auf den Normierungsfaktor) die konkrete Form

$$\iint e^{\alpha|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_A|^2} e^{\beta|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_B|^2} \frac{1}{r_{12}} e^{\gamma|\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_C|^2} e^{\delta|\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_D|^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.49)$$

Mit Hilfe des Produkttheorems für Gaußfunktionen läßt sich das auf

$$\Lambda_E \Lambda_F \iint e^{\eta|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_E|^2} \frac{1}{r_{12}} e^{\zeta|\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_F|^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.50)$$

zurückführen mit

$$\eta = \alpha + \beta, \quad (2.51)$$

$$\mathbf{R}_E = \frac{\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B}{\eta}, \quad (2.52)$$

$$\Lambda_E = e^{-\frac{\alpha\beta}{\eta}|\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B|^2} \quad (2.53)$$

und analog für  $\zeta$ ,  $\mathbf{R}_F$  und  $\Lambda_F$ . Nach Boys [45] führt die analytische Lösung des Integrals in (2.50) schließlich auf die Fehlerfunktion,

$$\left(\frac{\eta\zeta}{\pi^2}\right) \iint e^{\eta|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_E|^2} \frac{1}{r_{12}} e^{\zeta|\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_F|^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{R_{EF}} \operatorname{erf}\left(\frac{R_{EF}}{\sqrt{1/\eta + 1/\zeta}}\right) \quad (2.54)$$

(mit  $R_{EF} = |\mathbf{R}_F - \mathbf{R}_E|$ , siehe Konventionen S. 7).

Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es nun möglich, alle Integrale  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  zu erzeugen. Allerdings werden sie aufgrund ihrer Zahl in der Regel nicht mehr in den Hauptspeicher passen.<sup>7</sup> Der konventionelle Ansatz ist, die Integrale auf der Festplatte zwischenspeichern. Da der benötigte Speicherplatz aber mit  $\mathcal{O}(N^4)$  skaliert, stößt auch dieses Verfahren bei großen Molekülen rasch an Grenzen. In diesem Fall werden deshalb die Basisintegrale nicht vollständig im Voraus berechnet und zwischengespeichert, sondern erst, wenn sie für die Transformation benötigt werden und sofort weiterverarbeitet werden können. Dieses Verfahren heißt „integral-direkt“ oder einfach „direkt“.

Genau genommen werden die Gaußfunktionen (Primitiven) meist nicht direkt als Basisfunktionen verwendet, sondern Linearkombinationen von einigen Gaußfunktionen mit gleichem Zentrum und gleicher Winkelabhängigkeit, aber unterschiedlichem Exponenten, sogenannte Kontraktionen. Außerdem werden meist nicht Funktionen mit kartesischen Winkelfunktionen wie (2.48), sondern Produkte von Gaußfunktionen mit Kugelflächenfunktionen verwendet, die sich als Linearkombinationen kartesischer Primitiver mit gleichem  $l$  [ $l = l_x + l_y + l_z$  in (2.48)] darstellen lassen. Beides hilft, Speicherplatz und in nachfolgenden Schritten auch Rechenzeit zu sparen.

Da sich mehrere Basisfunktionen die gleichen Primitiven teilen können, werden sie zu Gruppen zusammengefaßt, die am gleichen Atom zentriert sind und das gleiche  $l$  haben. Sie heißen Schalen (engl.: „shells“). Ein Algorithmus zur Erzeugung der Basisintegrale (2.47) wird also nicht einfach auf einer vierfachen Schleife über Basisfunktionen, sondern einer vierfachen Schleife über Schalen basieren. Für jedes Quadrupel von Schalenindizes werden zunächst die Integrale über die Primitiven erzeugt und dann durch Transformation Integrale über die kontrahierten sphärischen Basisfunktionen. So wird vermieden, daß dasselbe Integral über Primitive mehrfach ausgewertet wird [46].

## 2.4.2 Integraltransformation

Die Transformation (2.46) erfolgt in vier Schritten; ein Index wird nach dem anderen transformiert [18]. Die Vierteltransformationsschritte werden mit Q1, Q2, Q3 und Q4 bezeichnet,

---

<sup>7</sup>Ein Zahlenbeispiel: Bei 200 Basisfunktionen (ausreichend für ein Molekül mit höchstens ca. 20 Atomen) gibt es ungefähr  $200^4/8 = 2 \cdot 10^8$  Integrale (der Faktor  $1/8$  kommt von der dreifachen Symmetrie von (2.47) bezüglich Vertauschung von  $\mu$  und  $\nu$ ,  $\lambda$  und  $\sigma$  sowie  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ ). Da jedes Integral ein Speicherwort mit doppelter Genauigkeit belegt, das entspricht 8 Byte, kommt man insgesamt auf etwa 2 Gigabyte.

$$\text{Q1: } (\mu\nu|\lambda j) = \sum_{\sigma} L_{\sigma j}(\mu\nu|\lambda\sigma), \quad (2.55)$$

$$\text{Q2: } (\mu i|\lambda j) = \sum_{\nu} L_{\nu i}(\mu\nu|\lambda j), \quad (2.56)$$

$$\text{Q3: } (\mu i|s j) = \sum_{\lambda} P_{\lambda s}(\mu i|\lambda j), \quad (2.57)$$

$$\text{Q4: } (r i|s j) = \sum_{\mu} P_{\mu r}(\mu i|s j). \quad (2.58)$$

So wird zwar  $\mathcal{O}(N^8)$ -Skalierung vermieden, wie man sie erhalten würde, wenn alle vier Indizes auf einmal transformiert würden. Da aber bei jedem Schritt je fünf Indizes involviert sind, skalieren sie beim kanonischen MP2 formal alle mit  $\mathcal{O}(N^5)$ . Beim LMP2 skaliert nur der Q1-Schritt mit  $\mathcal{O}(N^5)$ , das ist aber dennoch nicht akzeptabel.

Um eine günstigere Skalierung zu erzielen, ist es nötig, vernachlässigbare Beiträge zu identifizieren und zu unterdrücken. Dies darf nicht so vor sich gehen, daß solche Beiträge erst ausgerechnet werden müssen, bevor sie als vernachlässigbar erkannt werden können. Stattdessen muß es möglich sein, auf einfache Weise die Größe jedes einzelnen Beitrages abzuschätzen, noch bevor er berechnet wird. Dafür ist der englische Begriff „Prescreening“ gebräuchlich.

Prescreening-Algorithmen mit reduzierter Skalierung gibt es sowohl für allgemeine MP2-Verfahren [47, 48] als auch speziell für das LMP2-Verfahren [35]. Erst kürzlich jedoch wurde ein linear skalierender Algorithmus vorgestellt [18].

Im folgenden soll am Beispiel des Q1-Schrittes gezeigt werden, wie durch Prescreening lineare Skalierung erreicht werden kann.

**Schwarz-Ungleichung für Basisintegrale.** Es gibt zwar  $\mathcal{O}(N^4)$  Basisintegrale, aber nur  $\mathcal{O}(N^2)$  davon sind nicht vernachlässigbar: Wie (2.50) und (2.53) zeigen, nimmt der Wert eines Integrals  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  exponentiell mit dem Abstand zwischen  $\mu$  und  $\nu$  sowie zwischen  $\lambda$  und  $\sigma$  ab. Eine effiziente Abschätzung von Basisintegralen, mit deren Hilfe sich diese Tatsache ausnutzen läßt, ist mit Hilfe der Cauchy–Schwarz-Ungleichung

$$|(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq T_{\mu\nu}T_{\lambda\sigma} \quad (2.59)$$

mit

$$T_{\mu\nu} = |(\mu\nu|\mu\nu)|^{1/2} \quad (2.60)$$

möglich [9]. Hierzu wird für jedes Integral  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  zunächst der Wert mit Hilfe von (2.59) abgeschätzt. Nur wenn er größer als ein vorher festgelegter Schwellenwert ist, wird das Integral berechnet. Dies ist auch im Fall des kanonischen MP2-Verfahrens möglich und führt zu einer Verringerung der Gesamtskalierung auf  $\mathcal{O}(N^3)$ .

**Testdichte für Basisintegrale.** Um lineare Skalierung zu erreichen, muß auch die Lokalität der Orbitale berücksichtigt werden, was natürlich nur für das LMP2-Verfahren möglich ist.

Betrachten wir den Q1- und Q2-Schritt zusammen, so ergibt sich für das halbtransformierte Integral

$$(\mu i | \lambda j) = \sum_{\nu \sigma} L_{\nu i} L_{\sigma j} (\mu \nu | \lambda \sigma). \quad (2.61)$$

Der größte Beitrag eines bestimmten Basisintegrals zu irgendeinem halbtransformierten Integral läßt sich nun nach oben abschätzen als

$$|L_{\nu i} L_{\sigma j} (\mu \nu | \lambda \sigma)| \leq D_{\nu \sigma}^{\max} |(\mu \nu | \lambda \sigma)| \quad (2.62)$$

wobei

$$D_{\nu \sigma}^{\max} = \text{Max}_{ij \in P} |L_{\nu i} L_{\sigma j}| \quad (2.63)$$

als „Testdichte“<sup>8</sup> bezeichnet wird.

In der vorigen Gleichung steht  $ij \in P$ , damit sind diejenigen Paare gemeint, die auch wirklich durch Transformation behandelt werden, also die starken und schwachen Paare. Der Abstand zwischen  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  ist also beschränkt, und da  $L_{\nu i}$  nur in der Nähe des Zentrums von  $|i\rangle$  große Werte annimmt, folgt, daß  $D_{\nu \sigma}^{\max}$  nur dann groß wird, wenn  $\nu$  und  $\sigma$  nicht zu weit voneinander entfernt sind. Nach dieser Abschätzung bleibt dann nur noch eine asymptotisch linear mit der Zahl der Basisfunktionen skalierende Zahl an Basisintegralen übrig, deren Beitrag größer als ein gegebener Schwellenwert ist.

Lineare Skalierung der Basisintegrale ist nun erreicht, aber noch nicht des Q1-Schrittes, da hierbei noch der Index  $j$  auftritt. Hierzu wird die Lokalität der besetzten Orbitale ausgenutzt: Für ein gegebenes  $\sigma$  gibt es asymptotisch nur eine konstante Anzahl signifikanter Koeffizienten  $L_{\sigma j}$ . Wird dies berücksichtigt, so ergibt sich bereits  $\mathcal{O}(N)$ -Skalierung für die Berechnung der Basisintegrale und den Q1-Schritt.

Optimales Prescreening wird so aber noch nicht erzielt. Dazu ist es nötig, auch die Lokalität der übrigen Orbitale ( $|i\rangle$ ,  $|r\rangle$  und  $|s\rangle$ ) bereits im Q1-Schritt zu berücksichtigen. Wie sich das erreichen läßt, wird in den folgenden Abschnitten gezeigt.

Bei den folgenden Maßnahmen geht es jetzt nicht mehr darum, die asymptotische Skalierung zu verbessern – diese ist ja schon  $\mathcal{O}(N)$ , also optimal. Stattdessen soll bei konstanter formaler Skalierung der Algorithmus beschleunigt werden. In diesem Fall sprechen wir, komplementär zum Begriff der Skalierung, von einer Verbesserung des *Vorfaktors*.

---

<sup>8</sup>in Anlehnung an das Prescreening bei Hartree-Fock, bei dem an derselben Stelle tatsächlich Dichtematrixelemente stehen

**Testdichte für den Q1-Schritt: besetzte Orbitale.** Um auch Information über die Lokalität von  $|i\rangle$  in den Q1-Schritt einfließen zu lassen, müssen wir wieder Q1- und Q2-Schritt zusammen betrachten. Wir erhalten dann eine Abschätzung analog zu (2.62), aber mit einer modifizierten, orbitalabhängigen Testdichte

$$D_{V\sigma}^{j,\max} = \text{Max}_{i \in P(j)} |L_{Vi}| \cdot |L_{\sigma j}|, \quad (2.64)$$

für die jetzt der Index  $j$  festgelegt ist.  $P(j)$  umfaßt alle Orbitale, die mit  $j$  zusammen ein starkes oder schwaches Paar bilden. Mit Hilfe dieser Testdichte lassen sich mehr überflüssige Beiträge zum Q1-transformierten Integral frühzeitig eliminieren als aufgrund von  $L_{\sigma j}$  alleine, denn die Lokalität von  $|i\rangle$  und der beschränkte Abstand zwischen  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  werden so ebenfalls ausgenutzt.

**Testdichte für den Q1-Schritt: virtuelle Orbitale.** Auch die Lokalität von  $|r\rangle$  und  $|s\rangle$  läßt sich berücksichtigen. Dazu wird, ähnlich wie zuvor für den Q1- und Q2-Schritt, nun über alle Beiträge des vierteltransformierten Integrals im Q3- und Q4-Schritt maximiert. So erhält man eine weitere orbitalabhängige Testdichte

$$Q_{\mu\lambda}^{j,\max} = P_{\mu j}^{\max} P_{\lambda j}^{\max} \quad (2.65)$$

mit

$$P_{\mu j}^{\max} = \text{Max}_{r \in \text{UP1}(j)} |P_{\mu r}|. \quad (2.66)$$

$\text{UP1}(j)$  ist die *vereinigte Paardomäne* (engl.: „united pair domain“) von  $j$  über starke und schwache Paare, das ist die Vereinigungsmenge aller Paardomänen  $[ij]$  von starken und schwachen Paaren, deren eines Orbital  $j$  ist.

Die vorstehende Betrachtung hat vor allem den Sinn, einige grundlegende Konzepte im Zusammenhang mit der  $\mathcal{O}(N)$  skalierenden Berechnung von Austauschintegralen einzuführen, auf die später zurückzukommen sein wird. Die Diskussion der drei übrigen Vierteltransformationsschritte sowie weiterer technischer Details soll an dieser Stelle daher unterbleiben, der interessierte Leser findet sie in [18].

Ein technischer Aspekt soll aber nicht verschwiegen werden: Tatsächlich wird nicht jede Basisfunktion für sich, sondern es werden stets Gruppen von Basisfunktionen, die Schalen<sup>9</sup>, gemeinsam behandelt. Das führt zu einer Verringerung des mit dem Prescreening verbundenen Aufwandes. So wird zum Beispiel stets gleich für einen ganzen Block von Basisintegralen, der durch ein Quadrupel von Schalenindizes gegeben ist, geprüft, ob er einen signifikanten Beitrag liefert. Dieser Effekt wird üblicherweise künstlich verstärkt, indem mehrere der natürlichen Schalen zu größeren verschmolzen werden (engl.: „shell merging“).

Wie sich das Besprochene zusammenfügt, ist in Abbildung 2.2 zusammengefaßt [18].

<sup>9</sup>siehe Abschnitt 2.4.1, Seite 39

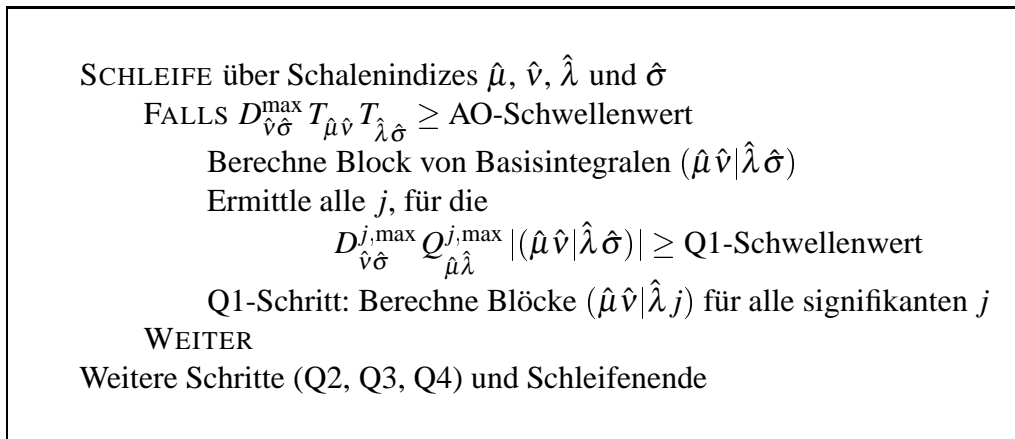


ABBILDUNG 2.2: Vereinfachtes Schema der Erzeugung der Zweielektronen-Basisintegrale und des Q1-Schrittes.  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{\nu}$ ,  $\hat{\lambda}$ ,  $\hat{\sigma}$  sind Schalenindizes. Wo in einer Prescreening-Ungleichung eine Größe mit Schalenindizes anstatt AO-Indizes steht, ist das betragsmäßige Maximum über alle Elemente der Schalen gemeint.

### 2.4.3 Alternative Methoden

Das soeben vorgestellte Verfahren, die Zweielektronenintegrale im Rahmen der Pulayschen lokalen MP2-Methode durch herkömmliche Transformation, aber mit differenziertem Prescreening zu ermitteln, scheint im Augenblick die schnellsten MP2-Methode für große Moleküle zu sein. In der Vergangenheit wurden eine Reihe von alternativen Methoden entwickelt, die benötigten Zweielektronenintegrale zu möglichst geringen Kosten auszuwerten, die sich zum Teil großer Popularität erfreuen. In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über diese Verfahren gegeben. Hier wird nur ihre Anwendung auf die MP2-Methode behandelt, auch wenn die ersten beiden zunächst im Kontext anderer Methoden entwickelt wurden.

**Pseudospektrale Methoden.** Bei dieser von Friesner und Mitarbeitern entwickelten Methode wird nur über die eine Elektronencoordinate eines Zweielektronenintegrals durch Transformation integriert, über die andere hingegen durch numerische Integration per Summation über einem Gitter. Im Kontext der lokalen MP2-Methode erlaubt sie, die Verkürzung der Konfigurationsentwicklung auf besonders direkte Weise auszunützen. Die Skalierung beträgt  $\mathcal{O}(N^3)$ . Zahlreiche Arbeiten wurden über die pseudospektrale MP2-Methode verfaßt, die sich neben den Grundlagen [49, 50] auch mit der Parallelisierung [51] und einer Erweiterung für Multireferenzfälle mit dem „Generalized Valence Bond“-Verfahren [52] befassen. Kürzlich ist ein ausführlicher Übersichtsartikel erschienen [53].

**RI-Methoden.** RI steht für „Resolution of the Identity“. Dabei geht es um ein neben anderen [54, 55] vor allem von Häser und Mitarbeitern entwickeltes Verfahren, bei dem die Orbitalprodukte im Integral (2.45) in eine Hilfsbasis ent-

wickelt werden. Das entspricht dem zweifachen Einschleiben einer näherungsweise gültigen Vollständigkeitsrelation oder „Identität“, daher der Name. Das 4-Index-Integral zerfällt dabei in 2- und 3-Index-Integrale. Dieses Verfahren beruht auf der herkömmlichen kanonischen MP2-Methode, ist aber erheblich kostengünstiger als diese. Aufgrund der sehr hohen Leistung bei mittelgroßen Molekülen (einige 10 Atome) sowie der Verfügbarkeit in dem bekannten Programmpaket TURBOMOLE wird das RI-MP2-Verfahren häufig eingesetzt, vor allem auch für industrielle Anwendungen. Die Skalierung beträgt bisher  $\mathcal{O}(N^5)$ , eine Verbesserung erscheint aber gut möglich, auch durch Verbindung mit LMP2 [56, 57].

**Laplace-Transformationstechniken.** Bei der Laplace-Transformationsmethode wird der Energieausdruck der kanonischen MP2-Methode hergenommen. Man ersetzt darin den Energienenner [siehe (2.35)] durch ein Integral über  $e^{-(\varepsilon_a+\varepsilon_b-\varepsilon_i-\varepsilon_j)t}$ . Die  $e$ -Funktion läßt sich dann ebenfalls aus dem Ausdruck verbannen, indem alle Orbitale  $\phi_r$  durch  $\phi_r e^{\pm\varepsilon_r t/2}$  ersetzt werden. Vorteil: Der so umgeformte Energieausdruck gilt für beliebige Orbitale. Durch Wahl von projizierten Basisfunktionen als Orbitale sind bei entsprechendem Prescreening erhebliche Einsparungen möglich. Nachteil: Die Integration über  $t$  ist durch numerische Integration zu bewerkstelligen, wobei etwa 5–10 Punkte benötigt werden. So oft muß also unabhängig der Energieausdruck ausgewertet und sogar die Transformation der Zweielektronenintegrale durchgeführt werden. Das erhöht den Vorfaktor entsprechend.

Die Methode wurde ursprünglich Anfang der neunziger Jahre von Almlöf und Häser beschrieben [58, 59] und später von Scuseria und Mitarbeitern [17] wiederaufgegriffen. Ihr Algorithmus ist, auf Basis des Datums der Veröffentlichung, das erste linear skalierende MP2-Verfahren gewesen (das in diesem Abschnitt ausführlich beschriebene ist das zweite). Sein praktischer Nutzen ist jedoch durch den hohen Vorfaktor beschränkt.

## 2.5 Multipolnäherungen für Fernpaare

Im vorigen Abschnitt ist wohl verständlich geworden, warum es sich bei der Transformation der Zweielektronenintegrale um den teuersten Teil des LMP2-Verfahrens handelt, auch für seine linear skalierende Variante. Soll das Verfahren weiter beschleunigt werden, muß der Vorfaktor<sup>10</sup> der Transformation verbessert werden. Genau das leistet die genäherte Behandlung der Fernpaare. Sie sorgt dafür, daß eine geringere Anzahl Paare in die aufwendige Transformation eingeht. Insbesondere wirkt sie auf die Testdichten für die besetzten Orbitale (2.62) und (2.64), die ja den beschränkten Abstand zwischen den beiden Orbitalen aller zu transformierender Paare berücksichtigt. Die Grundzüge dieser Näherung werden in diesem Abschnitt skizziert [24, 25].

<sup>10</sup>siehe Abschnitt 2.4.2, Seite 41

### 2.5.1 Multipolentwicklung der Austauschintegrale

Ein Austauschintegral (2.45) läßt sich willkürlich als Coulombwechselwirkung

$$(ri|sj) = \int \rho_{ri}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_{sj}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.67)$$

zweier Ladungsverteilungen

$$\rho_{ri}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}) \phi_i^l(\mathbf{r}), \quad (2.68)$$

$$\rho_{sj}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_s(\mathbf{r}) \phi_j^l(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

auffassen [24, 25]. Diese Wechselwirkung läßt sich durch eine Multipolentwicklung [60] annähern. Der hierzu in [24] entwickelte Formalismus wurde mittlerweile durch einen kompakteren, eleganteren und effizienteren ersetzt, der in den folgenden Kapiteln ausführlich behandelt wird, in dieser einführenden Übersicht aber fehl am Platz wäre. An dieser Stelle sollen daher qualitative, allgemeingültige Hinweise genügen.

Für jede der beiden Ladungsverteilungen wird ein Zentrum festgelegt, in dessen Näher sie lokalisiert ist,  $\mathbf{R}_A$  und  $\mathbf{R}_B$ . Der Coulomboperator  $1/|\mathbf{r}_{12}|$  wird in eine Taylorreihe um  $\mathbf{R}_{AB}$ , den Verbindungsvektor der beiden Zentren, entwickelt. Diese Reihe wird in (2.67) eingesetzt. Dabei zerfällt das Zweielektronenintegral in eine Summe von Termen, die aus einem Produkt von zwei Einelektronenintegralen (eines für jede der beiden Ladungsverteilungen) und einem von  $\mathbf{R}_{AB}$  abhängigen Koeffizienten bestehen. Diese Summe ist die Multipolentwicklung, die auftretenden Einelektronenintegrale heißen Multipolintegrale oder Multipolmomente.

Da also nur Einelektronenintegrale beteiligt sind, werden drastische Einsparungen gegenüber der herkömmlichen Transformation der Zweielektronenintegrale erzielt. Allerdings kann sie nur in bestimmten Fällen durchgeführt werden. Aufgrund der Singularität des Coulomboperators  $1/r_{12}$  bei  $r_{12} = 0$  hat die zugrundeliegende Taylorreihe nämlich nur einen begrenzten Konvergenzradius, der von 0 bis  $2R_{AB}$  reicht. Daraus folgen zwei Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit eine Multipolentwicklung konvergiert:

1. *Der Abstand  $R_{AB}$  der beiden Zentren muß genügend groß sein.* Das ist der Grund, warum diese Näherung nur für Fernpaare brauchbar ist.
2. *Die beiden Ladungsverteilungen müssen genügend gut lokalisiert sein.* Dies wird einerseits durch die Lokalität der Orbitale gewährleistet. Allerdings folgt aus dieser Bedingung noch eine weitere Beschränkung, der der nächste Abschnitt gewidmet ist [24, 25].

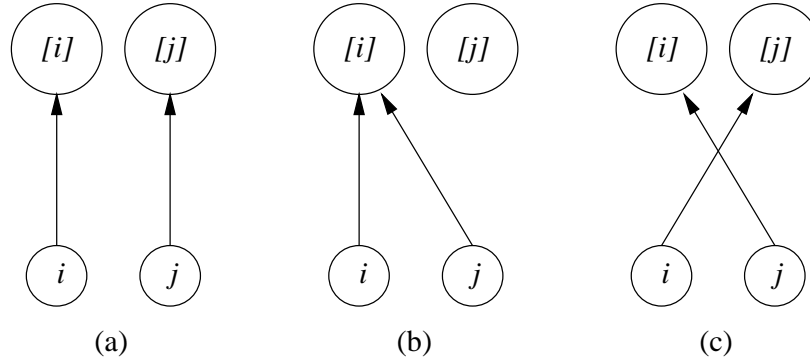


ABBILDUNG 2.3: Anregungstypen bei Fernpaaren. (a) Dispersionsanregungen, (b) ionische Austauschregungen, (c) Austauschdispersionsanregungen.

## 2.5.2 Unterdrückung von Austauschregungen. Asymmetrische Domänen

Jedes Integral  $(ri|sj)$  korrespondiert mit einer angeregten Konfiguration  $|\Phi_{ij}^{rs}\rangle$ . Wie bereits beschrieben<sup>11</sup>, gehören zu einer bestimmten Paarfunktion  $|\Psi_{ij}\rangle$  (2.23) alle Konfigurationen  $|\Phi_{ij}^{rs}\rangle$  mit  $r, s \in [ij]$ ,  $[ij] = [i] \cup [j]$ . Bei nichtverschwindendem Orbitalabstand (für Fernpaare also immer) ist die Schnittmenge der beiden Orbitaldomänen  $[i]$  und  $[j]$  leer, so daß sich jedes Element der Paardomäne  $[ij]$  eindeutig einer der beiden Orbitaldomänen zuordnen läßt. Das erlaubt, die Konfigurationen in folgende Klassen zu unterteilen (siehe auch Abbildung 2.3):

**Dispersionsanregungen.** Das sind alle Konfigurationen, für die  $r \in [i]$  und  $s \in [j]$  gilt. Ihr Beitrag klingt asymptotisch wie  $r^{-6}$  mit dem Orbitalabstand ab, daher sind sie für den weitaus größten Teil der Energie der Fernpaare verantwortlich. Die beiden Ladungsverteilungen  $\rho_{ri}$  und  $\rho_{sj}$  nach (2.68) und (2.69) sind in diesem Fall jeweils ein Produkt zweier am selben Ort lokalisierter lokaler Funktionen, also selbst lokal und am Ort von  $|i\rangle$  bzw.  $|j\rangle$  lokalisiert. Die zu den Dispersionsanregungen gehörenden Integrale (Dispersionsintegrale) lassen sich daher gut durch Multipolentwicklung behandeln.

**Austauschanregungen.** (Man beachte, daß das Wort Austausch hier etwas völlig anderes bedeutet als in „Austauschintegral“, die Übereinstimmung der Begriffe ist Zufall.) Das sind alle übrigen Konfigurationen. Bei ihnen ist mindestens ein Elektron in ein virtuelles Orbital angeregt, daß nicht zu der Orbitaldomäne des Orbitals gehört, aus dem es stammt. Sie sind zu einem weitaus geringeren Anteil am Energiebeitrag der Fernpaare beteiligt. Asymptotisch klingt ihr Beitrag exponentiell ab. Sie lassen sich nochmals in zwei Untergruppen unterteilen.

**Ionische Austauschregungen,** bei denen entweder  $r, s \in [i]$  oder  $r, s \in [j]$  ist,

<sup>11</sup>siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 31

also jeweils nur ein Elektron in eine entfernte Domäne angeregt ist. Sie sind für den größten Teil der Energie der Austauschregungen verantwortlich. Die entsprechenden Integrale sind die ionischen Austauschintegrale

**Austauschdispersionsanregungen**, bei denen  $r \in [j]$  und  $s \in [i]$  ist, also beide angeregten Elektronen in der jeweils anderen Domäne sind. Ihr Energiebeitrag ist noch weitaus geringer als der der ionischen Austauschregungen. Mit ihnen korrespondieren die Austauschdispersionsintegrale.

Für die Austauschregungen ist eine Multipolentwicklung auf herkömmlichem Wege nicht möglich. Wenn z. B.  $r \in [j]$  ist, dann wird  $\rho_{ri}$ , also das Produkt von  $|r\rangle$  und  $|i\rangle$ , eine relativ diffuse Verteilung sein, die irgendwo in der Mitte zwischen  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  lokalisiert ist. Ein ionisches Austauschintegral ist also die Wechselwirkung einer gut lokalisierten Verteilung mit einer diffuseren, zwischen denen eine Entfernung liegt, die nur halb so groß ist wie bei einem entsprechenden Dispersionsintegral. Eine Multipolentwicklung solcher Integrale konvergiert für den interessierenden Orbitalabstandsbereich nicht. Bei den Austauschdispersionsintegralen hat man es gar mit der Wechselwirkung zweier diffuser Ladungsverteilungen zu tun, die sich ungefähr am selben Ort befinden. Eine Multipolentwicklung in der bisher beschriebenen Weise ist dann in keinem Fall möglich.

Das ist jedoch kein großes Problem, da ja der Energiebeitrag der Austauschregungsintegrale für Fernpaare gering ist und vor allem auch, weil er wesentlich schneller als der Dispersionsbeitrag mit der Entfernung abfällt. Die Lösung ist also, für Fernpaare die Austauschregungen zu vernachlässigen. Das entspricht gegenüber der Paardomäne einem noch stärkeren abgeschnittenen virtuellen Subraum für solche Paare, er heißt *asymmetrische Domäne*. Diese ist definiert durch  $r \in [i]$ ,  $s \in [j]$  (während bei der Paardomäne  $r, s \in [i] \cup [j]$  ist). Diese Näherung ist es, die die Genauigkeit der Multipolnäherung für Fernpaare limitiert [24, 25].

### 2.5.3 Effekt der Multipolnäherung

Die Behandlung von Paaren durch Multipolnäherung ist rund zwei Größenordnungen schneller als die Transformation. In der Transformation wird eine Einsparung erzielt, die ungefähr proportional zum Anteil der Paare ist, die mit der Multipolnäherung behandelt werden. Das bedeutet in der Praxis für große Moleküle einen Faktor zwei oder mehr [18].

Diese Ersparnis wird durch einen Fehler erkaufte, der im Bereich von einigen zehntel mhartree (einigen zehntel kcal/mol) der absoluten Korrelationsenergie liegt. Wird der Schwellenabstand  $r_d$  für die Fernpaare<sup>12</sup> erhöhet, wird er rasch kleiner. Er wird im

<sup>12</sup>siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 31

wesentlichen durch die Näherung der asymmetrischen Domäne verursacht, ist also systematischer und nicht numerischer Natur. Bei der Betrachtung von Relativenergien oder molekularen Eigenschaften wird daher in vielen Fällen eine ausgeprägte Fehlerkompensation eintreten<sup>13</sup> [18, 24, 25].

---

<sup>13</sup>siehe Abschnitt 5.6, Seite 116

# Kapitel 3

## Aufspalten des Coulomboperators I: Grundlagen und kurzreichweitiger Teil

Im vorigen Kapitel wurde erläutert, wie aufwendig die Behandlung der Zweielektronenintegrale durch die 4-Index-Transformation (2.46) ist. Auch in ihrer  $\mathcal{O}(N)$ -Variante bleibt sie der bei weitem teuerste Schritt des LMP2-Verfahrens. Am Ende des Kapitels wurde eine einfache Multipolnäherung vorgestellt, die die Zweielektronenintegrale in einem hundertstel der Zeit liefert. Leider läßt sie sich nur für Fernpaare einsetzen.

In dieser Arbeit geht es um eine komplementäre Näherung für die starken Paare.

### 3.1 Aufspalten des Coulomboperators

#### 3.1.1 Allgemeines

Der Coulomboperator hat zwei problematische Eigenschaften, die eine effiziente Auswertung der Zweielektronenintegrale behindern:

1. das *langsame Abklingen* für  $r \rightarrow \infty$ , das u. a. die Effektivität von Prescreening-Verfahren beeinträchtigt und dafür sorgt, daß die Gesamtzahl signifikanter Basisintegrale  $\mathcal{O}(N^2)$  skaliert (ohne Berücksichtigung der Lokalisiertheit der Orbitale)<sup>1</sup>, und
2. die *Singularität* bei  $r = 0$ , die in vielen Fällen die Konvergenz einer Multipolentwicklung verhindert.

---

<sup>1</sup>siehe Abschnitt 2.4.2, Seite 40

Mit Hilfe einer beliebigen Separatorfunktion  $f(r)$  läßt sich der Coulomboperator aufspalten zu

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} = L(r) + S(r). \quad (3.1)$$

Als Separatorfunktion wird üblicherweise die Fehlerfunktion<sup>2</sup>

$$f(r) = \operatorname{erf}(\omega r) \quad (3.2)$$

verwendet mit einem frei wählbaren Abklingparameter  $\omega$ .

Der Coulomboperator ist dann die Summe eines rasch mit dem Abstand abklingenden, aber singulären *kurzreichweitigen Teils*

$$S(r) = \frac{\operatorname{erfc}(\omega r)}{r} \quad (3.3)$$

und eines langsam abklingenden, aber nicht singulären und sich überall nur langsam ändernden *langreichweitigen* oder *abgeschirmten Teils*

$$L(r) = \frac{\operatorname{erf}(\omega r)}{r} \quad (3.4)$$

(siehe Abbildung 3.1). Je größer der Wert des Abklingparameters  $\omega$ , desto schneller klingt der kurzreichweitige Teil ab, und desto größer ist der Anteil des langreichweitigen Teils am gesamten Operator. In jedem der beiden Teiloperatoren ist eine der beiden problematischen Eigenschaften des Coulomboperators eliminiert.

### 3.1.2 Frühere Anwendungen

Die Aufspaltung des Coulomboperators mit Hilfe der Fehlerfunktion ist seit langem bekannt, und es gibt zahlreiche Anwendungen:

- *Ewald* hat sie 1921 zur Behandlung der Coulombwechselwirkung in Festkörpern eingeführt; dabei wird ausgenutzt, daß der kurzreichweitige Anteil der Wechselwirkung im Ortsraum und der langreichweitige im Fourierraum rasch konvergiert (Ewaldsummutation) [62, 63].

---

<sup>2</sup>Die Definition der Fehlerfunktion und ihres Komplements ist [61]

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt,$$

$$\operatorname{erfc} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf} z.$$

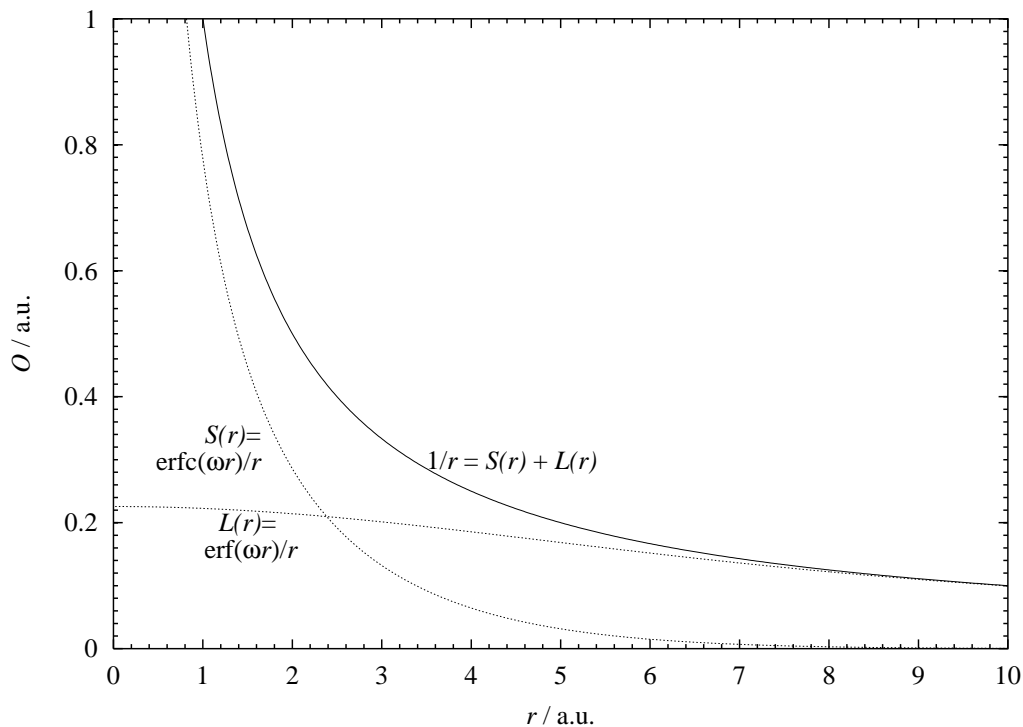


ABBILDUNG 3.1: Aufteilung des Coulomboperators ( $\omega = 0.2$ )

- *Stoll und Savin* behandeln den kurzreichweitigen Teil mit Dichtefunktionalmethoden (DFT) – die für diesen Bereich weitaus zuverlässiger arbeiten als für den vollen Coulomboperator –, den langreichweitigen mit CI-Methoden. Dadurch wird die langsame Konvergenz der CI-Methoden mit dem Basissatz, die mit der Singularität zusammenhängt, verbessert [64, 65].
- *Panas* schlägt vor, bei Hartree-Fock und MC-SCF nur den langreichweitigen Teil des Coulomboperators bei einem großen Wert von  $\omega$  zu behandeln, um die Elektronenabstoßung bei kleinen Elektronenabständen etwas zu dämpfen. So wird der Fehler der Wellenfunktion, die den Effekt der dynamischen Korrelation nicht berücksichtigt und daher sehr kleinen Elektronenabständen eine zu hohe Wahrscheinlichkeit zuschreibt, bei der Berechnung der Energie ohne Mehrkosten kompensiert. Aufgrund dieses Fehlers würde nämlich sonst eine zu hohe Zweielektronenenergie resultieren, die durch die Dämpfung verringert wird [66–68].
- *Gill* und Mitarbeiter haben eine Reihe von Näherungen für Hartree-Fock und DFT entwickelt, bei denen der kurzreichweitige Teil auf herkömmliche Art behandelt wird, was durch das rasche Abklingen erleichtert wird, und der langreichweitige Teil auf verschiedene Arten approximativ. Die Näherungen für den langreichweitigen Teil umfassen Fourierentwicklung [69], Multipolentwicklung [70], Entwicklung in Gaußfunktionen [71] und sogar vollständige Vernachlässi-

gung [72, 73]. Im letzteren Fall resultiert die sogenannte CASE-Näherung (Coulomb attenuated Schrödinger equation, coulombabgeschirmte Schrödingergleichung). Für diese Näherung konnte gezeigt werden, daß die Fehlerfunktion nahezu die optimale Aufteilung des Coulomboperators liefert [74].

Das im folgenden vorgestellte neue Verfahren ist vor allem an das Vorgehen von Gill angelehnt: den kurzreichweitigen Teil weiterhin durch Transformation behandeln und für den langreichweitigen Teil Multipolentwicklungen verwenden. Im Ausblick werden aber auch Berührungspunkte mit dem Ansatz von Stoll und Savin deutlich werden.

### 3.1.3 Anwendung auf die LMP2-Austauschintegrale

Wird der zerlegte Coulomboperator in das allgemeine Austauschintegral (2.45) eingesetzt, so spaltet es ebenfalls in zwei Teile auf,

$$(ri|sj) = (ri|L(r)|sj) + (ri|S(r)|sj). \quad (3.5)$$

Die beiden Summanden wollen wir der Einfachheit halber langreichweites Integral

$${}^L K_{rs}^{ij} = (ri|L(r)|sj) = \iint \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) L(r_{12}) \tilde{\phi}_s(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.6)$$

und kurzreichweites Integral

$${}^S K_{rs}^{ij} = (ri|S(r)|sj) = \iint \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) S(r_{12}) \tilde{\phi}_s(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.7)$$

nennen. Anstelle von „kurzreichweites Integral“ ist auch die Bezeichnung „abgeschirmtes Integral“ gebräuchlich.

Was wurde nun durch die Aufspaltung gewonnen?

- Da es keine Singularität gibt, hat eine Polynomentwicklung von  $L(r)$  einen unbegrenzten Konvergenzradius [70]. Eine Multipolentwicklung von  $(ri|L(r)|sj)$  ist also im Prinzip ebenfalls stets konvergent. Das läßt sich für die Behandlung dieser Integrale ausnützen. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, wie.
- $(ri|S(r)|sj)$  kann man durch Transformation entsprechender kurzreichweitere Basisintegrale erhalten. Das rasche Abklingen von  $S(r)$  bewirkt, daß von diesen Integralen eine wesentlich geringere Anzahl einen gegebenen Schwellenwert überschreitet, als das bei den herkömmlichen Basisintegralen der Fall ist; ihre Skalierung beträgt sogar  $\mathcal{O}(N)$  anstatt  $\mathcal{O}(N^2)$ . Dank Prescreening läßt sich das in eine erhebliche Einsparung während der Transformation ummünzen. Darum geht es im folgenden Abschnitt.

## 3.2 Kurzreichweitige Integrale: Transformation

Um die kurzreichweitigen Zweielektronenintegrale zu berechnen, läßt sich ganz analog zu den herkömmlichen Integralen (2.46) eine Transformation

$$(ri|S(r)|sj) = \sum_r P_{\mu r} \sum_s P_{\lambda s} \sum_i L_{vi} \sum_j L_{\sigma j} (\mu v|S(r)|\lambda \sigma) \quad (3.8)$$

der kurzreichweitigen Integrale in der AO-Basis

$$(\mu v|S(r)|\lambda \sigma) = \iint \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) S(r_{12}) \chi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.9)$$

durchführen.

### 3.2.1 Basisintegrale

Das im vorigen Kapitel für die herkömmlichen Basisintegrale gesagte<sup>3</sup> bleibt weitgehend auch für die kurzreichweitigen Basisintegrale gültig. So haben wir es natürlich nach wie vor mit Gaußfunktionen zu tun, und das Produkttheorem für Gaußfunktionen wird in derselben Weise verwendet, um die Integrale zu vereinfachen. Lediglich für die eigentliche Integralauswertung wird ein Ersatz für (2.54) benötigt, da hier ein Integral über einen anderen Operator ausgeführt wird. Die Formel wurde bereits von Gill angegeben, sie lautet [71]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\eta \zeta}{\pi^2}\right) \iint e^{\eta|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_E|^2} \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r_{12}} e^{\zeta|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_F|^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \frac{1}{R_{EF}} \left[ \text{erf} \left( \frac{R_{EF}}{\sqrt{\frac{1}{\eta} + \frac{1}{\zeta}}} \right) - \text{erf} \left( \frac{R_{EF}}{\sqrt{\frac{1}{\eta} + \frac{1}{\zeta} + \frac{1}{\omega^2}}} \right) \right]. \quad (3.10) \end{aligned}$$

An dieser Stelle wird auch klar, warum die Fehlerfunktion von allen als Separatorfunktion in Frage kommenden Möglichkeiten besonders gut geeignet ist: Das Ergebnis der Integration wird nicht allzuviel komplizierter. Immerhin ist Ausdruck auf der rechten Seite dann doch etwa doppelt so teuer auszuwerten wie der in (2.54) für gewöhnliche Integrale. Dieser Effekt wird aber, selbst auf die Berechnung der Basisintegrale allein bezogen, durch eine Maßnahme überkompensiert, die im nächsten Abschnitt erklärt wird.

Die neuen Integrale wurden für diese Arbeit im Integralteil von MOLPRO [75] implementiert.

<sup>3</sup>siehe Abschnitt 2.4.1, Seite 38

### 3.2.2 Prescreening

Alles im vorigen Kapitel über die Transformation der Zweielektronenintegrale gesagte<sup>4</sup> bleibt für die kurzreichweitigen Integrale uneingeschränkt gültig. In den Gleichungen stehen einfach anstelle der Integrale über den vollen Coulomboperator solche über den kurzreichweitigen Operator. Dies gilt insbesondere auch für die Schwarz-Ungleichung (2.59), hier

$$|(\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma)| \leq {}^S T_{\mu\nu} {}^S T_{\lambda\sigma} \quad (3.11)$$

mit

$${}^S T_{\mu\nu} = |(\mu\nu|S(r)|\mu\nu)|^{1/2}. \quad (3.12)$$

${}^S T_{\mu\nu}$  wird genau wie  $T_{\mu\nu}$  klein, wenn der Abstand zwischen  $\mu$  und  $\nu$  groß ist. Es gibt also in (3.11) eine  $\mathcal{O}(N)$ -skalierende Anzahl von signifikanten  ${}^S T_{\mu\nu}$  und ebenso von signifikanten  ${}^S T_{\lambda\sigma}$ ; die Zahl der  $(\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma)$ , die das Schwarz-Prescreening (3.11) überleben, ist folglich  $\mathcal{O}(N^2)$ .

Die Besonderheit in diesem Fall ist der schnelle Abfall von  $S(r)$  für große  $r$ , ganz im Unterschied zum Coulomboperator selbst (siehe Abbildung 3.2). Dieser hat zur Fol-

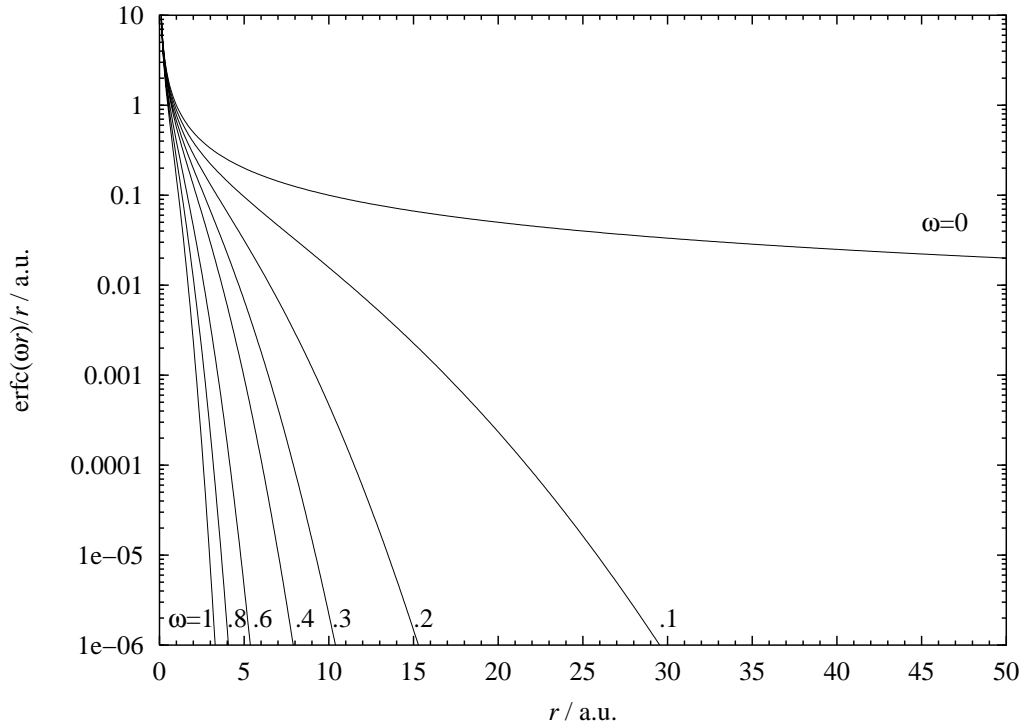


ABBILDUNG 3.2: Abgeschirmte Coulomboperatoren  $S(r)$  für verschiedene Werte von  $\omega$ . Dem nicht abgeschirmten Operator entspricht  $\omega = 0$ .

<sup>4</sup>siehe Abschnitt 2.4.2, Seite 39

ge, daß das kurzreichweitige Integral auch klein wird, wenn der Abstand zwischen den Überlappungsverteilungen  $(\mu\nu)$  und  $(\lambda\sigma)$  groß ist, im Gegensatz zum herkömmlichen Integral. Beim Schwarz-Prescreening wird das aber nicht berücksichtigt; die  ${}^S T_{\mu\nu}$  enthalten jeweils nur Informationen über eine der beiden Verteilungen, aber nicht über ihre Wechselwirkung untereinander. Dazu ist eine zusätzliche Prescreening-Bedingung notwendig.

Analogieschlüssig zur Schwarz-Ungleichung läßt sich folgende unmittelbar plausible Ungleichung formulieren:

$$|(\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma)| \lesssim \max({}^S \hat{T}_{\mu\lambda}, {}^S \hat{T}_{\mu\sigma}, {}^S \hat{T}_{\nu\lambda}, {}^S \hat{T}_{\nu\sigma}) \quad (3.13)$$

mit

$${}^S \hat{T}_{\mu\lambda} = |(\mu\mu|S(r)|\lambda\lambda)|. \quad (3.14)$$

Die Größen  ${}^S \hat{T}_{\mu\lambda}$  spiegeln das schnelle Abklingen von  $S(r)$  wider: Sie werden klein, wenn der Abstand zwischen  $\mu$  und  $\lambda$  klein ist, es gibt also analog zum Schwarz-Prescreening  $\mathcal{O}(N)$  signifikante Integrale  ${}^S \hat{T}_{\mu\lambda}$ .

Für die  $\mathcal{O}(N^2)$  das Schwarz-Prescreening überlebenden  $(\mu\nu|S(r)|\lambda\sigma)$  gilt ja, daß  $\mu$  nahe bei  $\nu$  und  $\lambda$  nahe bei  $\sigma$  ist. Wenn dann der Abstand zwischen  $(\mu\nu)$  und  $(\lambda\sigma)$  groß wird, werden alle vier Terme auf der rechten Seite von (3.13) klein; es bleiben  $\mathcal{O}(N)$  Integrale übrig (siehe Abbildung 3.3).

(3.13) läßt sich im Gegensatz zur Schwarz-Ungleichung nicht streng beweisen und ist nur näherungsweise gültig. Für diesen Zweck ist das aber ohne weiteres akzeptabel. Mäßig große Abweichungen lassen sich gegebenenfalls durch einen kleineren Schwellenwert, oberhalb dessen die Integrale weiterverarbeitet werden, auffangen. Ob das Verfahren brauchbar ist, muß sich ohnehin in praxisnahen Testrechnungen erweisen.

Durch das neue Prescreening wird bewirkt, daß weniger Basisintegrale berechnet werden müssen. So wird der im vorigen Abschnitt beschriebene Effekt, daß die Basisintegrale teurer sind, aufgefangen. In den nachfolgenden Vierteltransformationsschritten tritt jeweils ohnehin eine ausgeprägte Ersparnis aufgrund des diesen Schritten jeweils vorgeschalteten Prescreenings ein.

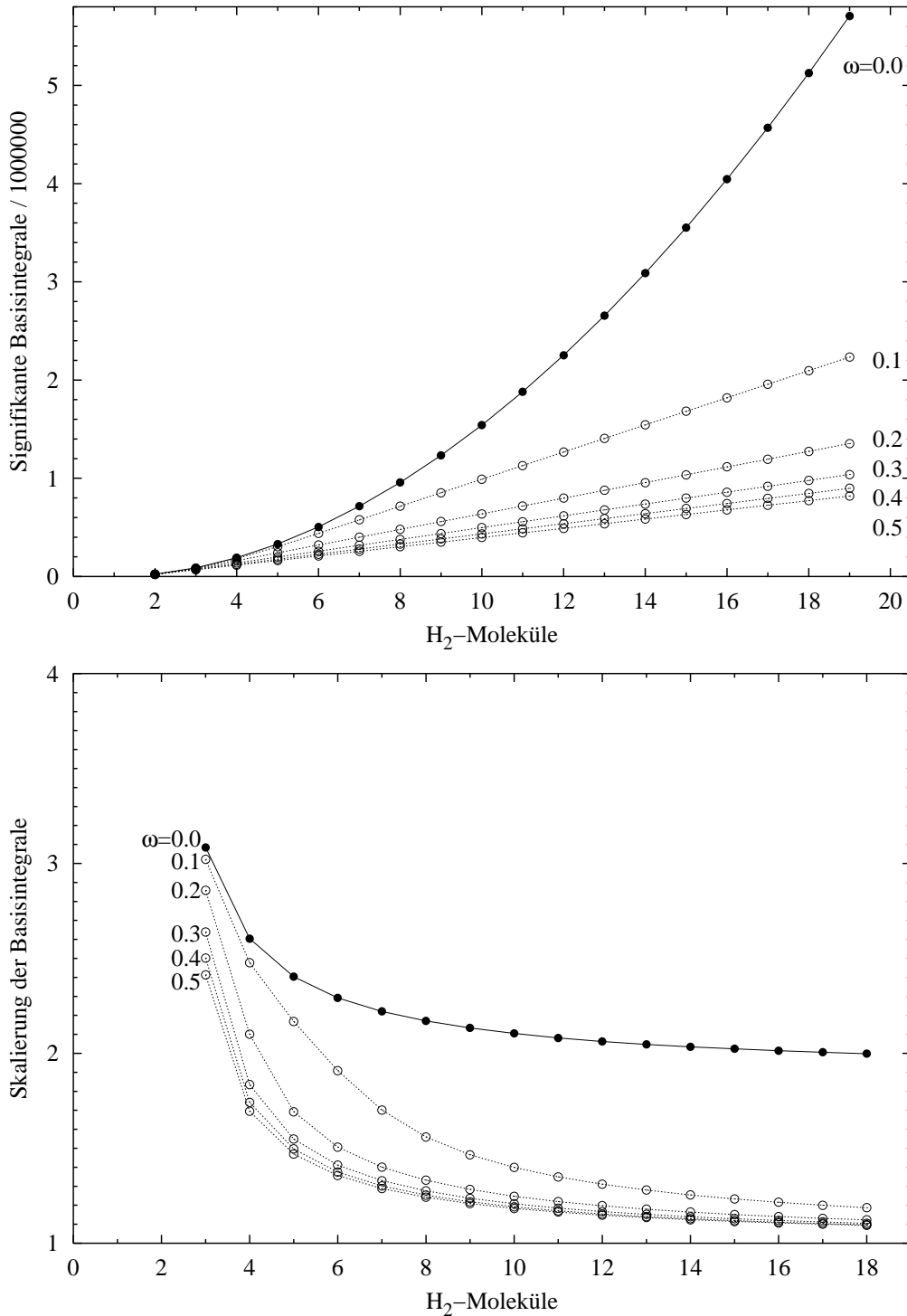


ABBILDUNG 3.3: Anzahl (oben) und Skalierung (unten) der signifikanten Basisintegrale (Schwellenwert  $10^{-8}$ ) in Abhängigkeit von der Molekülgröße für verschiedene  $\omega$ . Die Testsysteme sind lineare Ketten von  $H_2$ -Molekülen (Abstand der Molekülschwerpunkte 6 bohr, H-H-Bindungsabstand 1.4 bohr, cc-pVDZ-Basis). Die Skalierung wurde als Steigung eines doppeltlogarithmischen Fits an je drei benachbarte Punkte berechnet.

# Kapitel 4

## Aufspalten des Coulomboperators II: Multipolentwicklung für den langreichweitigen Teil

### 4.1 Multipolentwicklung von Austauschintegralen

#### 4.1.1 Vorbemerkung

Multipolentwicklungen spielen historisch vor allem eine wichtige Rolle bei der Analyse intermolekularer Wechselwirkungen, ein Gebiet, auf dem A. D. Buckingham seit den sechziger Jahren Pionierarbeit geleistet hat [76, 77].

Zur Behandlung der Zweielektronenwechselwirkung in quantenchemischen Rechenverfahren wurden sie zuerst zur Behandlung von Festkörpern von Dovesi und Mitarbeitern [63], 1991 im Zusammenhang mit molekularen Systemen von Almlöf und Mitarbeitern eingesetzt [10]. Ihr Verfahren hatte noch ein quadratisches Skalierungsverhalten. Drei Jahre später erzielten Head-Gordon et al. den Durchbruch zur linearen Skalierung, indem sie die „Fast Multipole“-Methode (FMM) für Punktladungen von Greengard und Rokhlin [11, 12, 78] auf gaußfunktionsförmige Ladungsverteilungen verallgemeinerten. Sie taufte ihr Verfahren die „Continuous Fast Multipole“-Methode (CFFM) [13, 14]. Dieses Verfahren und Varianten davon führten zu linear skalierenden Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden [14, 15, 79, 80] sowie für Energiegradienten [81, 82] und periodische Systeme [83]. Im Zusammenhang mit der Aufspaltung des Coulomboperators hat auch Gill [70] mit Multipolentwicklungen experimentiert.

Zur Modellierung der Wechselwirkung zweier Ladungsverteilungen mit Hilfe einer Multipolentwicklung gibt es zwei grundlegende Möglichkeiten [60]:

1. Die kartesische Multipolentwicklung, bei der jede Ladungsverteilung  $\rho$  durch

ihre kartesischen Multipolmomente

$$\xi_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)} = (-1)^n (n!)^{-1} \int r^{2n+1} \left( \nabla_\alpha \nabla_\beta \dots \nabla_\nu \frac{1}{r} \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \alpha, \beta \dots \nu \in \{x, y, z\} \quad (4.1)$$

repräsentiert wird.  $n$  ist gleich der Anzahl der Indizes und heißt Rang des Multipolmoments; es heißt in der herkömmlichen Terminologie ein „ $2^n$ -polmoment“.

2. Der sphärische Tensorformalismus [84–86], bei dem die Ladungsverteilungen durch sphärische Multipolmomente beschrieben werden,

$$\int r^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad m \in \{-l, -l+1, \dots, l\}, \quad (4.2)$$

wobei  $Y_{lm}$  eine Kugelflächenfunktion ist [87].  $l$  ist wieder der Rang des Multipolmoments und entspricht dem  $n$  im vorigen Absatz.

A. J. Stone schrieb 1991 in einem Übersichtsartikel [60] folgendes zur kartesischen Multipolentwicklungen:

„...it has a number of disadvantages which make it cumbersome to use. Firstly, the cartesian tensor for rank  $n$  is an object with  $n$  suffixes. This in itself introduces some awkwardness of notation... these features lead to cumbersome algebra and inhibit the development of general expressions. A more troublesome feature is that the tensor of rank  $n$  has  $3^n$  components; but... only  $2n+1$  of the components are independent, so that there is considerable redundancy in the higher moments.“

Stone fährt fort, indem er als Ausweg die sphärische Tensorformulierung anbietet. Sie löst alle genannten Probleme und ermöglicht die kompakteste und effizienteste Formulierung einer Multipolentwicklung. Auch in [24] wurde aus diesem Grund angekündigt, für die Austauschintegrale einen Formalismus basierend auf einer sphärischen Multipolentwicklung entwickeln zu wollen. Das ist nicht geschehen. Warum?

Allgemein sind die  $3^n$  Multipolmomente  $\xi_{\alpha\beta\dots\nu}^{(n)}$  nach Definition (4.1) natürlich in hohem Maß redundant, weil eine Vertauschung von Indizes offensichtlich keine Veränderung bewirkt. Daraufhin bleiben  $n(n+1)/2$  im allgemeinen voneinander verschiedene Multipolmomente vom Rang  $n$  übrig<sup>1</sup>.

Diese sind aber noch immer redundant: Da für den Coulomboperator die Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = 0 \quad (4.3)$$

<sup>1</sup>siehe Abschnitt 4.6.1, Seite 89

gilt, verschwinden die Spuren von  $\xi_{\alpha\beta\gamma\dots\nu}^{(n)}$  in bezug auf jedes beliebige Paar von Indizes,

$$\sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} \xi_{\alpha\alpha\gamma\dots\nu}^{(n)} = 0. \quad (4.4)$$

Also sind nur  $2n + 1$  Multipolmomente eines Rangs wirklich unabhängig. Bei der sphärischen Multipolentwicklung treten von vornherein genau  $2n + 1$  Momente pro Rang auf, so daß dies der Weg ist, Redundanz zu vermeiden [60].

Nun geht es uns aber um eine Multipolentwicklung für den langreichweitigen Teil des Coulomboperators. Für diesen gilt keine zur Laplace-Gleichung analoge Beziehung:

$$\nabla^2 L(r) = \nabla^2 \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} = -\frac{4\omega^3}{\sqrt{\pi}} e^{-\omega^2 r^2} \neq \text{const.} \quad (4.5)$$

Die  $n(n+1)/2$  verschiedenen kartesischen Multipolmomente sind für diesen Operator also nicht redundant, sondern werden alle benötigt. Dementsprechend ist eine sphärische Multipolentwicklung im herkömmlichen Sinne, so daß das Zweielektronenintegral in Eielektronenintegrale zerfällt, nicht möglich.

In diesem Fall gibt es keine Alternative zur kartesischen Multipolentwicklung. Das ist auf jeden Fall bedauerlich, da schon abzusehen ist, daß das eine schlechtere Skalierung in Bezug auf den höchsten Multipolrang der Entwicklung bedeuten wird.

3<sup>n</sup> Momente pro Rang werden allerdings nicht benötigt. Auch die übrigen von Stone genannten Nachteile sind keine inhärenten Eigenschaften der Entwicklung in kartesische Momente, sondern Folge einer nicht optimalen Formulierung in der bisherigen Literatur zu diesem Thema.

Bereits in [24] wurde eine naheliegende Möglichkeit aufgezeigt, um Größen mit beliebig vielen Indizes zu vermeiden: In (4.1) braucht man eigentlich ja nur drei Indizes, denn es reicht, zu zählen, wieviele der Indizes  $x$ ,  $y$  oder  $z$  sind. Allerdings wurde dort dann ein Formalismus entwickelt, der nicht nur unelegant war, sondern auch sehr ungünstig mit dem höchsten betrachteten Multipolrang  $p$  skalierte, nämlich  $\mathcal{O}(p^{11})$ . Wie sich noch herausstellen wird, ist so eine hohe Skalierung bei der Anwendung auf die langreichweitigen Integrale inakzeptabel.

Der im folgenden beschriebene neue Formalismus weist die optimal mögliche Skalierung auf und ist außerdem kompakt und einfach.

## 4.1.2 Neuformulierung der kartesischen Multipolentwicklung

Wir wollen eine Wechselwirkung zwischen zwei Ladungsverteilungen  $\rho_A$  und  $\rho_B$

$$I_{AB} = \int \rho_A(\mathbf{r}_1) L(r_{12}) \rho_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.6)$$

approximieren.  $L$  darf im Augenblick eine beliebige Funktion sein.

Zunächst wählen wir zwei geeignete Aufpunkte in den beiden Ladungsverteilungen, deren Ortsvektoren  $\mathbf{R}_A$  und  $\mathbf{R}_B$  seien. Für eine möglichst rasche Konvergenz der späteren Entwicklung ist es entscheidend, daß diese Punkte möglichst in der Mitte der jeweiligen Verteilung liegen; wir werden sie daher in Zukunft auch als *Zentrum* der Verteilung bezeichnen. Da jede der beiden Verteilungen um ihr eigenes Zentrum entwickelt wird, spricht man hier von einer *bipolaren Multipolentwicklung*. Aufgrund des Fehlens der Singularität ist für den langreichweitigen Teiloperator auch eine Entwicklung um ein gemeinsames Zentrum möglich,  $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_B$ . Dies werden wir später als Grenzfall der bipolaren Entwicklung für  $\mathbf{R}_{AB} \rightarrow \mathbf{0}$  auffassen. Wir verwenden dafür den Begriff *monopolare Multipolentwicklung*.

Wir zerlegen dann den Verbindungsvektor der beiden Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_{12}$  wie in Abbildung 4.1 in die Koordinaten relativ zum jeweiligen Aufpunkt,  $\mathbf{r}_{A1}$  und  $\mathbf{r}_{B2}$ , und den Verbindungsvektor der Aufpunkte  $\mathbf{R}_{AB}$ ,

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{R}_{AB} + \mathbf{r}_{B2} - \mathbf{r}_{A1}. \quad (4.7)$$

Damit ist

$$r_{12} = \sqrt{x_{12}^2 + y_{12}^2 + z_{12}^2} \quad (4.8)$$

$$= \sqrt{(X_{AB} + x_{B2} - x_{A1})^2 + (Y_{AB} + y_{B2} - y_{A1})^2 + (Z_{AB} + z_{B2} - z_{A1})^2}. \quad (4.9)$$

Eine dreidimensionale Polynomentwicklung von  $L(r_{12})$  um  $\mathbf{R}_{AB}$  liefert

$$\begin{aligned} L(r_{12}) &= L\left(\sqrt{x_{12}^2 + y_{12}^2 + z_{12}^2}\right) \\ &= \sum_{ijk} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}_{AB}} \cdot (x_{12} - X_{AB})^i (y_{12} - Y_{AB})^j (z_{12} - Z_{AB})^k \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$= \sum_{ijk} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}_{AB}} \cdot (x_{B2} - x_{A1})^i (y_{B2} - y_{A1})^j (z_{B2} - z_{A1})^k \quad (4.11)$$

$$= \sum_{ijk} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}_{AB}} \cdot \sum_{lmn} \binom{i}{l} \binom{j}{m} \binom{k}{n} (-1)^{l+m+n} x_{A1}^l y_{A1}^m z_{A1}^n x_{B2}^{i-l} y_{B2}^{j-m} z_{B2}^{k-n}. \quad (4.12)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $D_{i,j,k}^{\mathbf{R}}$  können dabei entweder durch eine Taylorentwicklung,

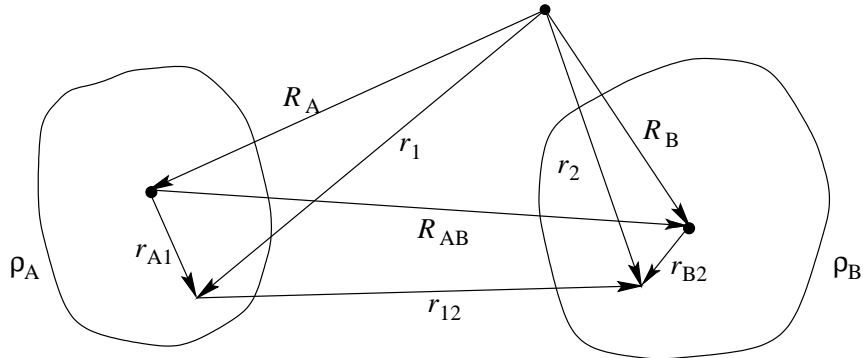
$$D_{i,j,k}^{\mathbf{R}} = \frac{1}{i!j!k!} \cdot \frac{\partial^i}{\partial x^i} \frac{\partial^j}{\partial y^j} \frac{\partial^k}{\partial z^k} L\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \Big|_{\mathbf{R}}, \quad (4.13)$$

oder mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden<sup>2</sup>.

Einsetzen des expandierten Operators in das Wechselwirkungsintegral (4.6) ergibt

$$I_{AB} = \sum_{ijk} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}_{AB}} \cdot \sum_{lmn} \binom{i}{l} \binom{j}{m} \binom{k}{n} (-1)^{l+m+n} Q_{(l,m,n)}^{\rho_A \cdot \mathbf{R}_A} Q_{(i-l,j-m,k-n)}^{\rho_B \cdot \mathbf{R}_B} \quad (4.14)$$

<sup>2</sup>siehe Abschnitt 4.2.4, Seite 72

ABBILDUNG 4.1: Zerlegung von  $\mathbf{r}_{12}$ 

mit den *Multipolintegralen*

$$Q_{(i,j,k)}^{\rho_A; \mathbf{R}_A} = \int \rho_A(\mathbf{r}) (x - X_A)^i (y - Y_A)^j (z - Z_A)^k d\mathbf{r}. \quad (4.15)$$

Wir werden diese hier neu eingeführten Größen stets als Multipolintegrale bezeichnen und nicht als Multipolmomente, um sie von den in (4.1) definierten Größen zu unterscheiden, mit denen sie jedoch eng verwandt sind. Der hochgestellte Index  $\mathbf{R}_A$  soll daran erinnern, daß Multipolintegrale im allgemeinen von der Wahl des Aufpunkts abhängen.

Die Verwendung von Symbolen, bei denen im Gegensatz zu den herkömmlichen Multipolmomenten nicht mehr beliebig viele Indizes auftreten, sondern nur noch gezählt wird, wie oft  $x$ ,  $y$  und  $z$  vorkommen, ist von Stone [88] inspiriert, auch wenn er dies nur implizit bei der Herleitung allgemeiner Formeln verwendet hat, aber keine Symbole dafür eingeführt oder es gar zur Grundlage seines Formalismus gemacht hat. Für die Gesamtheit der Multipolintegrale mit gegebenen Exponenten  $i$ ,  $j$  und  $k$  verwenden wir die Bezeichnung *Multipolspezies*.

(4.14) läßt sich durch Indextransformation auf die Form

$$I_{AB} = \sum_{ijk} \sum_{lmn} Q_{(i,j,k)}^{\rho_A; \mathbf{R}_A} U_{(i,j,k)(l,m,n)}^{\mathbf{R}_{AB}} Q_{(l,m,n)}^{\rho_B; \mathbf{R}_B}, \quad (4.16)$$

bringen mit den *Wechselwirkungskoeffizienten*<sup>3</sup>

$$U_{(i,j,k)(l,m,n)}^{\mathbf{R}_{AB}} = (-1)^{i+j+k} \binom{i+l}{i} \binom{j+m}{j} \binom{k+n}{k} \cdot D_{i+l, j+m, k+n}^{\mathbf{R}_{AB}}. \quad (4.17)$$

<sup>3</sup>Diese Koeffizienten dürfen sich aufgrund der Symmetrie von (4.16) bei gleichzeitiger Vertauschung von  $(i, j, k)$  und  $(l, m, n)$  und Vorzeichenumkehr von  $\mathbf{R}_{AB}$  nicht ändern. Das ist tatsächlich der Fall, auch wenn es sich nur mit Mühe erkennen läßt. Denn genau dann, wenn der Faktor  $(-1)^{i+j+k}$  dabei sein Vorzeichen ändert, nämlich wenn  $i + j + k$  und  $l + m + n$  unterschiedliche Parität (gerade oder ungerade) haben, ändert sich zugleich auch das Vorzeichen von  $D_{i+l, j+m, k+n}^{\mathbf{R}_{AB}}$  durch die Vorzeichenumkehr von  $\mathbf{R}_{AB}$ , also wenn die Summe aller Indizes ungerade ist. Das läßt sich weiter unten bei der Diskussion der  $D$ -Koeffizienten nachvollziehen.

Diese Entwicklung wird sinnvollerweise so abgebrochen, daß die Summe der Indizes,  $i + j + k + l + m + n$ , eine bestimmte Obergrenze  $H$  nicht überschreitet. Diese ist in der Regel gleich dem höchsten Rang der auftretenden Multipolintegrale, und zwar genau dann, wenn eine der beiden Ladungsverteilungen  $\rho_A$  oder  $\rho_B$  eine nichtverschwindende Nettoladung hat. Bei Austauschintegralen ist das allerdings grundsätzlich nicht so, wie wir noch sehen werden.

Damit wäre der neue Formalismus in seinen Grundzügen bereits abgehandelt. Alles weitere ist Ausarbeitung von Details. Im nächsten Abschnitt wird es um die Spezialisierung von (4.16) für die LMP2-Austauschintegrale, die effiziente Auswertung dieses Ausdrucks mittels Matrixalgebra und die Wahl der Zentren gehen. In den darauffolgenden Abschnitten werden wir uns dann mit der Berechnung der Multipolintegrale  $Q$  und schließlich der in die Wechselwirkungskoeffizienten  $U$  einfließenden Koeffizienten  $D$  der dreidimensionalen Polynomentwicklung befassen.

### 4.1.3 Anwendung auf die langreichweitigen LMP2-Austauschintegrale. Abbruchbedingung

Für den langreichweitigen Anteil der Austauschintegrale  $K_{rs}^{ij}$  haben wir bereits das Symbol

$${}^L K_{rs}^{ij} = \iint \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) L(r_{12}) \tilde{\phi}_s(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.6)$$

definiert. Mit Hilfe von (4.16) läßt sich die Multipolentwicklung dieses Integrals niederschreiben,

$${}^L K_{rs}^{ij} = \sum_{m_x m_y m_z} \sum_{n_x n_y n_z} Q_{(m_x, m_y, m_z)}^{ri: \mathbf{R}_A} U_{(m_x, m_y, m_z)(n_x, n_y, n_z)}^{\mathbf{R}_{AB}} Q_{(n_x, n_y, n_z)}^{sj: \mathbf{R}_B} \quad (4.18)$$

mit Multipolintegralen

$$Q_{(m_x, m_y, m_z)}^{ri: \mathbf{R}_A} = \int \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) (x - X_A)^{m_x} (y - Y_A)^{m_y} (z - Z_A)^{m_z} d\mathbf{r}. \quad (4.19)$$

Über die Wahl der Entwicklungszentren  $\mathbf{R}_A$  und  $\mathbf{R}_B$  wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Diese Entwicklung wird so abgebrochen, daß die Summe der sechs Indizes einen gegebenen Höchstwert  $H$  nicht überschreitet. Der Rang von  $Q_{(m_x, m_y, m_z)}^{ri: \mathbf{R}_A}$  ist durch die Summe

$$m_\Sigma = m_x + m_y + m_z \quad (4.20)$$

gegeben, entsprechend ist  $n_\Sigma$  definiert. Damit können wir anschaulicher sagen, daß die Summe der beiden Multipolränge den Höchstwert nicht überschreiten darf,

$$m_\Sigma + n_\Sigma \leq H. \quad (4.21)$$

Eine Besonderheit ist, daß hier Multipolmomente vom Rang 0, die Monopolintegrale, verschwinden [24]. Für diese ist  $m_x = m_y = m_z = 0$ , (4.19) reduziert sich in diesem Fall auf ein Überlappungsintegral zwischen einem besetzten und einem virtuellen Orbital, daß aufgrund der „starken Orthogonalität“ zwischen diesen beiden Orbitalräumen verschwindet.

Da also der niedrigste mögliche Multipolrang 1 ist und nicht 0, ist der höchste auftretende Rang  $p = H - 1$  [24]. Für den Abbruch der Entwicklung ergibt sich dann endgültig

$$m_\Sigma + n_\Sigma \leq p + 1. \quad (4.22)$$

Durch diese Bedingung ist eine Serie von Näherungen gegeben.

- Die niedrigste Ordnung,  $p = 0$ , entspricht der vollständigen Vernachlässigung des langreichweitigen Teils, da die Monopolintegrale ja verschwinden. Das ist mit Gills CASE-Näherung<sup>4</sup> verwandt.
- Die niedrigste Ordnung, die eine im allgemeinen von null verschiedene Abschätzung der langreichweitigen Integrale ergibt, ist  $p = 1$ , die sogenannte Dipolnäherung [24]. Hier werden nur Dipol–Dipol-Wechselwirkungen (1 + 1) berücksichtigt.
- Die nächste Stufe,  $p = 2$ , fügt die Dipol–Quadrupol-Wechselwirkungen (1 + 2) hinzu und heißt daher Quadrupolnäherung.
- Bei der Oktopolnäherung,  $p = 3$ , kommen die Dipol–Oktopol- (1 + 3) und die Quadrupol–Quadrupol-Wechselwirkungen (2 + 2) hinzu.
- ...

Mit Hilfe der Oktopolnäherung wurden in [24] die den Fernpaaren zugeordneten Austauschintegrale behandelt. Wir werden allerdings noch sehen, daß es weit höhere Werte von  $p$  braucht, um starke Paare mit Hilfe dieser Näherung akkurat zu beschreiben

#### 4.1.4 Matrixformulierung und Entwicklungszentren

Eine Formulierung, die mit möglichst wenigen Rechenschritten auskommt, ist eine wichtige Voraussetzung für einen effizienten Algorithmus. Sie ist aber nicht der einzige die Leistung limitierende Faktor. Um die folgende Ausarbeitung zu motivieren, ist ein kurzer Exkurs in die Computerwissenschaft nötig.

In modernen Computersystemen ist der Datentransfer zwischen Hauptspeicher und Prozessor weitaus langsamer als die Fließkommaleistung (FLOPS). Das heißt, daß

<sup>4</sup>siehe Abschnitt 3.1.2, Seite 51

dem Prozessor häufig nicht so schnell neue Daten zugeführt werden, wie sie verarbeitet werden könnten, und die Zahl der tatsächlich ausgeführten Rechenschritte pro Zeiteinheit sinkt. Effektiver Gebrauch spezifischer Architekturmerkmale eines Systems (Cache-Speicher, Prozessorregister) kann helfen, diesen Flaschenhals zu beseitigen.

Eine gute Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Verwendung von Matrixalgebra. Wenn man sie zusammen mit speziell optimierten Bibliotheken (z. B. der BLAS-Bibliothek [89–94]) verwendet und die Matrizen nicht zu klein sind, kann man in der Regel sicher sein, daß das Leistungspotential des Prozessors voll genutzt wird<sup>5</sup>.

Um zu einer matrixbasierten Formulierung zu gelangen, fassen wir in der Entwicklung (4.19) die Indizes zusammen und definieren kollektive Indizes

$$m = (m_x, m_y, m_z) \quad (4.23)$$

$$n = (n_x, n_y, n_z) \quad (4.24)$$

und weiter

$$Q_{mp}^{i:\mathbf{R}_A} = Q_{(m_x, m_y, m_z)}^{pi:\mathbf{R}_A} \quad (4.25)$$

$$Q_{nq}^{j:\mathbf{R}_B} = Q_{(n_x, n_y, n_z)}^{qj:\mathbf{R}_B} \quad (4.26)$$

sowie

$$U_{mn}^{\mathbf{R}_{AB}} = U_{(m_x, m_y, m_z)(n_x, n_y, n_z)}^{\mathbf{R}_{AB}} \quad (4.27)$$

Das ergibt

$${}^L K_{rs}^{ij} = \sum_{mn} Q_{mr}^{i:\mathbf{R}_A} U_{mi}^{\mathbf{R}_{AB}} Q_{ns}^{j:\mathbf{R}_B}. \quad (4.28)$$

Damit lassen sich nun  ${}^L K_{rs}^{ij}$ , für die dieselben Entwicklungszentren  $\mathbf{R}_A$  und  $\mathbf{R}_B$  verwendet werden können, zu einer Matrix  ${}^L \mathbf{K}_{[A,B]}^{ij}$  zusammenfassen, die effizient als Matrixprodukt dargestellt werden kann,

$${}^L \mathbf{K}_{[A,B]}^{ij} = \mathbf{Q}_{[A]}^{i:\mathbf{R}_A \dagger} \mathbf{U}^{\mathbf{R}_{AB}} \mathbf{Q}_{[B]}^{j:\mathbf{R}_B}, \quad (4.29)$$

wobei  $\mathbf{Q}_{[A]}^{i:\mathbf{R}_A}$  alle Matrixelemente  $Q_{mp}^{i:\mathbf{R}_A}$  mit  $p \in [A]$  zusammenfaßt,  $\mathbf{Q}_{[B]}^{j:\mathbf{R}_B}$  alle  $Q_{nq}^{j:\mathbf{R}_B}$  mit  $q \in [B]$  und  ${}^L \mathbf{K}_{[A,B]}^{ij}$  alle  ${}^L K_{pq}^{ij}$  mit  $p \in [A]$ ,  $q \in [B]$ ; mit  $[A]$  und  $[B]$  sind Domänen gemeint, für die die Aufpunkte  $\mathbf{R}_A$  bzw.  $\mathbf{R}_B$  gültig sind.

<sup>5</sup>Allerdings werden wir noch sehen, daß viele Matrixelemente der Wechselwirkungs- und vor allem Translationsmatrizen null sind und bei herkömmlicher Berechnungsweise gar nicht berücksichtigt werden müßten. So wird also die FLOPS-Rate erhöht, aber gleichzeitig auch die Zahl der nötigen Gleitkommaoperationen. Nur durch Messungen wurde in diesen Fällen jeweils festgestellt, daß die Matrixformulierung dennoch weitaus schneller ist. Dennoch ist nicht ausgeschlossen, daß in Abhängigkeit von der Hardware bei Verwendung von handoptimiertem Code die Verhältnisse sich auch umkehren könnten.

Nach diesen noch recht abstrakten Überlegungen wollen wir nun zu expliziten Gleichungen gelangen. Dabei gilt es, für jedes Paar  $ij$  die Matrix  ${}^L\mathbf{K}^{ij}$  geeignet in Blöcke zu zerlegen und für jeden dieser Blöcke ein Paar Entwicklungszentren anzugeben. Bei der Wahl der Zentren ist darauf zu achten, daß diese nur von den besetzten Orbitalen  $i$  und  $j$ , nicht von individuellen virtuellen Orbitalen  $r$  und  $s$  abhängig sein dürfen, weil sonst die Zusammenfassung von Integralen zu Matrizen, die einheitlich behandelt werden können, nicht gelingen kann.

Für die folgende Diskussion definieren wir die Zentroide der besetzten Orbitale,

$$\mathbf{R}_i = \langle i | \mathbf{r} | i \rangle, \quad (4.30)$$

$$\mathbf{R}_j = \langle j | \mathbf{r} | j \rangle, \quad (4.31)$$

sowie den Mittelpunkt zwischen diesen beiden Zentroiden,

$$\mathbf{R}_m = \frac{1}{2}(\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j). \quad (4.32)$$

Wir unterscheiden

- Paare mit geringem Abstand, für die jeweils die gesamte Matrix  ${}^L\mathbf{K}^{ij}$  zusammengefaßt und durch monopolare Entwicklung angenähert werden kann, wobei sich als Zentrum der Mittelpunkt der beiden Zentroide anbietet,

$${}^L\mathbf{K}^{ij} \equiv {}^L\mathbf{K}_{[ij,ij]}^{ij} = \mathbf{Q}_{[ij]}^{i:\mathbf{R}_m^\dagger} \mathbf{U}^0 \mathbf{Q}_{[ij]}^{j:\mathbf{R}_m}, \quad (4.33)$$

und

- Paare mit größerem Abstand. Hierfür ist ein neuer Schwellenabstand  $r_m$  einzuführen. Ein Wert von  $r_m = 1$  a. u. hat sich hierbei bewährt, das entspricht der Grenze zwischen starken und schwachen Paaren, oder effektiv der Grenze zwischen Paaren mit gemeinsamen Atomen und Paaren, die durch mindestens eine Bindung getrennt sind. Gleichzeitig ist dies die Grenze zwischen Paaren mit einer nichtleeren und einer leeren Schnittmenge der Orbitaldomänen  $[i]$  und  $[j]$ . Im letzteren Fall zerfällt die Matrix  ${}^L\mathbf{K}^{ij}$  in vier Blöcke:

**Dispersionsblock.** Elemente  ${}^L K_{pq}^{ij}$  mit  $p \in [i]$ ,  $q \in [j]$ . Diese können durch bipolare Multipolentwicklung approximiert werden. Die beiden Entwicklungszentren sind dabei die Zentroide der Orbitale  $i$  und  $j$ .

$${}^L\mathbf{K}_{[i,j]}^{ij} = \mathbf{Q}_{[i]}^{i:\mathbf{R}_i^\dagger} \mathbf{U}^{\mathbf{R}_i} \mathbf{Q}_{[j]}^{j:\mathbf{R}_j} \quad (4.34)$$

**Ionische Austauschblöcke.** Elemente  ${}^L K_{pq}^{ij}$  mit  $p \in [i]$ ,  $q \in [i]$  bzw.  $p \in [j]$ ,  $q \in [j]$ . Bei hinreichend großem Abstand des Paares können diese beiden Blöcke jeweils durch eine bipolare Entwicklung behandelt werden, dabei

liegt je ein Entwicklungszentrum in der Mitte zwischen den beiden Orbitalzentroiden,

$$L_{[i,i]}^{\mathbf{K}^{ij}} = \mathbf{Q}_{[i]}^{i:\mathbf{R}_i^\dagger} \mathbf{U}^{\frac{1}{2}\mathbf{R}_{ij}} \mathbf{Q}_{[i]}^{j:\mathbf{R}_m}, \quad (4.35)$$

$$L_{[j,j]}^{\mathbf{K}^{ij}} = \mathbf{Q}_{[j]}^{i:\mathbf{R}_m^\dagger} \mathbf{U}^{\frac{1}{2}\mathbf{R}_{ij}} \mathbf{Q}_{[j]}^{j:\mathbf{R}_j}. \quad (4.36)$$

Bei geringem Abstand zwischen  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  bietet sich stattdessen eine monopolare Entwicklung an. Als Entwicklungszentrum kann wiederum die Mitte zwischen den beiden Orbitalzentroiden genommen werden:

$$L_{[i,i]}^{\mathbf{K}^{ij}} = \mathbf{Q}_{[i]}^{i:\mathbf{R}_m^\dagger} \mathbf{U}^{\mathbf{0}} \mathbf{Q}_{[i]}^{j:\mathbf{R}_m}, \quad (4.37)$$

$$L_{[j,j]}^{\mathbf{K}^{ij}} = \mathbf{Q}_{[j]}^{i:\mathbf{R}_m^\dagger} \mathbf{U}^{\mathbf{0}} \mathbf{Q}_{[j]}^{j:\mathbf{R}_m}. \quad (4.38)$$

Hierfür ist ein zweiter Schwellenabstand  $r_i$  nötig. Wir setzen  $r_i = r_m$ , so daß stets die bipolare Variante verwendet wird.

**Austauschdispersionsblock.** Elemente  $L_{pq}^{K^{ij}}$  mit  $p \in [j]$ ,  $q \in [i]$ . Diese werden durch monopolare Entwicklung behandelt, und als Entwicklungszentrum ist die Mitte zwischen den beiden Orbitalzentroiden zu nehmen,

$$L_{[j,i]}^{\mathbf{K}^{ij}} = \mathbf{Q}_{[j]}^{i:\mathbf{R}_m^\dagger} \mathbf{U}^{\mathbf{0}} \mathbf{Q}_{[i]}^{j:\mathbf{R}_m}. \quad (4.39)$$

Für starke Paare ist also je eine Matrix-Multipolentwicklung durchzuführen, für schwache Paare sind je vier Entwicklungen notwendig.

### 4.1.5 Aufstellen der Multipolintegrale

Um die Matrizen  $\mathbf{Q}$  zu erhalten, die in die Entwicklungen (4.33)–(4.39) eingehen, sind zwei Schritte notwendig.

- Zu Beginn der Rechnung werden alle benötigten  $\mathbf{Q}^{\mathbf{ri}:\mathbf{R}_0}$  an einem bestimmten Aufpunkt  $\mathbf{R}_0$ , z. B. dem Ursprung, berechnet und abgespeichert. Dies erfolgt durch *Transformation* der Multipolintegrale von der AO-Basis, in die Basis der lokalen besetzten Orbitale und projizierten AOs, die wiederum analytisch erhältlich sind.
- Jeweils bei Bedarf werden dann nur die benötigten  $\mathbf{Q}_{[A]}^{\mathbf{ri}:\mathbf{R}_A}$  durch *Translation* aus den entsprechenden  $\mathbf{Q}_{[A]}^{\mathbf{ri}:\mathbf{R}_0}$  ermittelt.

Diese Vorgehensweise ist wesentlich effizienter als die denkbare alternative Möglichkeit, jeweils bei Bedarf direkt die Multipol-Basisintegrale am benötigten Zentrum zu berechnen und dann zu transformieren. Dann müßten nämlich die Basisintegrale sehr oft neu berechnet werden, anstatt nur einmal.

Im folgenden werden die beiden Schritte im Detail erklärt.

### Transformation der Multipolintegrale

Für die Multipol-Basisintegrale am Ursprung definieren wir das Symbol

$$\bar{Q}_{\mu\nu}^{m:\mathbf{R}_0} = \int \chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r})(x - X_0)^{m_x}(y - Y_0)^{m_y}(z - Z_0)^{m_z} d\mathbf{r} \quad (4.40)$$

Auf die Theorie der analytische Berechnung dieser Basisintegrale soll hier nicht näher eingegangen eingegangen werden. Stattdessen sei wiederum auf den Übersichtsartikel [46] verwiesen. In MOLPRO [75] sind diese wichtigen Integrale bis zu beliebig hohen Rängen verfügbar.

Unter Berücksichtigung von (4.19) sowie (2.4) und (2.15) ergibt sich für die Transformation

$$Q_m^{ri:\mathbf{R}_0} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu r} \bar{Q}_{\mu\nu}^{m:\mathbf{R}_0} L_{\nu i}. \quad (4.41)$$

Auch hier wollen wir andeuten, wie sich dies effizient mittels Matrixalgebra auswerten läßt: Wenn die Multipolintegrale so zu Matrizen zusammengefaßt werden, daß die beiden Orbitalindizes zu den Matrixindizes werden,

$$\check{Q}_{ri}^{m:\mathbf{R}_0} \equiv Q_{mr}^{i:\mathbf{R}_0}, \quad (4.42)$$

so läßt sich die Transformation als Folge zweier Matrixmultiplikationen schreiben,

$$\check{Q}^{m:\mathbf{R}_0} = \mathbf{P}^\dagger \bar{Q}^{m:\mathbf{R}_0} \mathbf{L}. \quad (4.43)$$

Man beachte, daß in (4.42) nur eine andere Schreibweise eingeführt wird, so daß sich die Matrixmultiplikationen explizit als solche niederschreiben lassen. Es ist dafür nicht prinzipiell nötig, physikalisch Matrixelemente im Speicher umzusortieren.

### Translation der Multipolintegrale

Der Einfachheit halber wollen wir hier zunächst davon ausgehen, daß Multipolintegrale am Ursprung vorliegen.

Durch Umformen der Definition (4.15) der Multipolintegrale am Zentrum  $\mathbf{R}$  läßt sich eine Formel für die Translation der Multipolintegrale am Ursprung erhalten,

$$\begin{aligned} Q_{(i,j,k)}^{\rho:\mathbf{R}} &= \int \rho(\mathbf{r})(x - X)^i(y - Y)^j(z - Z)^k d\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \sum_{l=0}^i \sum_{m=0}^j \sum_{n=0}^k \binom{i}{l} \binom{j}{m} \binom{k}{n} (-X)^{i-l} (-Y)^{j-m} (-Z)^{k-n} x^l y^m z^n d\mathbf{r} \\ &= \sum_{l=0}^i \sum_{m=0}^j \sum_{n=0}^k \binom{i}{l} \binom{j}{m} \binom{k}{n} (-X)^{i-l} (-Y)^{j-m} (-Z)^{k-n} Q_{(l,m,n)}^{\rho:\mathbf{0}}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Unter Verwendung der kompakten, matrizenorientierten Schreibweisen des vorigen Abschnitts läßt sich also schreiben

$$\begin{aligned} Q_{mr}^{i:\mathbf{R}} &= \sum_{n_x=0}^{m_x} \sum_{n_y=0}^{m_y} \sum_{n_z=0}^{m_z} \binom{m_x}{n_x} \binom{m_y}{n_y} \binom{m_z}{n_z} (-X)^{m_x-n_x} (-Y)^{m_y-n_y} (-Z)^{m_z-n_z} Q_{nr}^{i:\mathbf{0}} \\ &= \sum_n T_{mn}^{\mathbf{R}_c} Q_{nr}^{i:\mathbf{0}} \end{aligned} \quad (4.45)$$

mit

$$T_{mn}^{\mathbf{R}} = \begin{cases} \binom{m_x}{n_x} \binom{m_y}{n_y} \binom{m_z}{n_z} (-X)^{m_x-n_x} (-Y)^{m_y-n_y} (-Z)^{m_z-n_z} & \text{für } n_x \leq m_x \text{ und} \\ & n_y \leq m_y \text{ und } n_z \leq m_z, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.46)$$

Damit ist die Translation auf eine einfache Matrixmultiplikation zurückgeführt,

$$\mathbf{Q}^{i:\mathbf{R}} = \mathbf{T}^{\mathbf{R}} \mathbf{Q}^{i:\mathbf{0}}. \quad (4.47)$$

Im allgemeinen Fall, wenn die Multipolintegrale nicht am Ursprung vorliegen, erhält man entsprechend

$$\mathbf{Q}^{i:\mathbf{R}} = \mathbf{T}^{\mathbf{R}-\mathbf{R}_0} \mathbf{Q}^{i:\mathbf{R}_0}. \quad (4.48)$$

Beim Translationsschritt können unter Umständen durch Rundungsfehler sehr ungenaue Ergebnisse erhalten werden. Dies wird in einem späteren Abschnitt vertieft behandelt<sup>6</sup>.

## 4.2 Entwicklungskoeffizienten durch Taylorentwicklung

Im vorigen Abschnitt wurde bereits fast alles für die Multipolentwicklung von Austauschintegralen grundlegend Notwendige beschrieben. Lediglich über die durch (4.10) definierten Entwicklungskoeffizienten  $D_{i,j,k}^{\mathbf{R}}$  wurde noch nicht viel gesagt. Eine sorgfältige Wahl dieser Koeffizienten ist von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit unserer Näherung. Ihnen sind daher zwei eigene Hauptabschnitte gewidmet: Im folgenden geht es zunächst um die Verallgemeinerung der konventionellen Taylorentwicklung, die sich aber trotz verschiedener Verbesserungsversuche im praktischen Einsatz als wenig geeignet herausstellt; im nächsten Abschnitt wird ein alternatives Verfahren vorgestellt, daß auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basiert.

---

<sup>6</sup>siehe Abschnitt 4.4, Seite 79

### 4.2.1 Allgemeines. Bipolare Entwicklung

Die Entwicklungskoeffizienten  $D_{i,j,k}^{\mathbf{R}}$  gemäß einer Taylorentwicklung des Operators  $L(|\mathbf{r}_{12}|)$  um  $\mathbf{R}$  sind durch

$$D_{i,j,k}^{\mathbf{R}} = \frac{1}{i!j!k!} \cdot \frac{\partial^i}{\partial x^i} \frac{\partial^j}{\partial y^j} \frac{\partial^k}{\partial z^k} L\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \Big|_{\mathbf{R}} \quad (4.13)$$

gegeben. Diesen Ausdruck gilt es jetzt auszuwerten.

Wenn wir  $u = x^2 + y^2 + z^2$  definieren und die verallgemeinerte Kettenregel (A.24) benutzen<sup>7</sup>, erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial^i}{\partial x^i} \frac{\partial^j}{\partial y^j} \frac{\partial^k}{\partial z^k} L(\sqrt{u}) &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{i}{2} \rfloor} \frac{i!}{l!(i-2l)!} \cdot 2^{-k} \left( \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{j}{2} \rfloor} \frac{j!}{m!(j-2m)!} \cdot 2^{-m} \left( \sum_{n=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} \frac{k!}{n!(k-2n)!} \cdot \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{\partial^{i+j+k-l-m-n}}{\partial x^{i+j+k-l-m-n}} L(\sqrt{u}) \cdot (2z)^{k-2n} 2^n \right) (2y)^{j-2m} 2^m \right) (2x)^{i-2k} 2^k. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Durch Vereinfachen und Einsetzen dieses Ergebnisses in (4.13) ergibt sich

$$\begin{aligned} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}} &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{i}{2} \rfloor} \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{j}{2} \rfloor} \sum_{n=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} C_{i+j+k-l-m-n}^{\mathbf{R}} \cdot 2^{i+j+k-2l-2m-2n} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{(i+j+k-l-m-n)!}{l!(i-2l)!m!(j-2m)!n!(k-2n)!} \cdot R_x^{i-2l} R_y^{j-2m} R_z^{k-2n} \end{aligned} \quad (4.50)$$

mit der Definition

$$C_i^{\mathbf{R}} = \frac{1}{i!} \frac{d^i}{du^i} L(\sqrt{u}) \Big|_{u=R^2}. \quad (4.51)$$

Für die hier zu betrachtende spezielle Wahl des Operators  $L$  ist

$$\begin{aligned} \frac{d^i}{du^i} L(\sqrt{u}) &= \frac{\partial^i}{\partial u^i} \frac{\operatorname{erf}(\omega\sqrt{u})}{\sqrt{u}} \\ &= \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} \frac{d^k \operatorname{erf}(\omega\sqrt{u})}{du^k} \frac{d^{i-k} u^{-1/2}}{du^{i-k}} \\ &= \sum_{k=1}^i \binom{i}{k} \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} (-1)^{i-1} \omega^{2(i-1)} e^{-\omega^2 u} \right) \cdot \\ &\quad \cdot \left( (-1)^{i-k} 2^{-2(i-k)} \frac{(2i-2k)!}{(i-k)!} u^{-(i-k+1)/2} \right) + \\ &\quad + \operatorname{erf}(\omega\sqrt{u}) \cdot \left( (-1)^i 2^{-2i} \frac{(2i)!}{i!} u^{-(i+1)/2} \right). \end{aligned} \quad (4.52)$$

<sup>7</sup>siehe Anhang A.2, Seite 130

Einsetzen in (4.51) und Vereinfachen ergibt

$$C_i^R = \frac{1}{i!} \cdot (-1)^i \cdot \frac{(2i)!}{2^{2i} \cdot i!} \frac{1}{R^{2i+1}} \cdot \left[ \operatorname{erf}(\omega R) - \sum_{k=0}^i \frac{2^{2k} \cdot k! (\omega R)^{2k-1} \cdot e^{-(\omega R)^2}}{(2k)! \sqrt{\pi}} \right]. \quad (4.53)$$

## 4.2.2 Herkömmliche bipolare Entwicklung des ganzen Coulomboperators

An dieser Stelle soll auch nochmals auf die herkömmliche Multipolentwicklung eingegangen werden. Diese wurde im Einführungskapitel ja nur qualitativ beschrieben<sup>8</sup>. Der in [24] dafür entwickelte Formalismus soll durch den in diesem Kapitel vorgestellten neuen ersetzt werden. Dazu fehlt nur noch ein Baustein: die  $C_i^R$  für den vollständigen Coulomboperator.

Da

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \operatorname{erf} z = 1 \quad (4.54)$$

ist, läßt sich der ganze Coulomboperator als Grenzwert von  $L$  für  $\omega \rightarrow \infty$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} L(r) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\operatorname{erf}(\omega r)}{r} = \frac{1}{r} \quad (4.55)$$

auffassen. Führt man den entsprechenden Grenzübergang für (4.53) durch, erhält man sofort

$$C_i^R = \frac{1}{i!} \cdot (-1)^i \cdot \frac{(2i)!}{2^{2i} \cdot i!} \frac{1}{R^{2i+1}}. \quad (4.56)$$

Technisch hat das die Konsequenz, daß das neue Programm zur Multipolentwicklung der langreichweitigen Integrale für die herkömmliche Multipolentwicklung fast vollständig mitbenutzt werden kann, lediglich bei der Berechnung der  $C_i^R$  ist eine Fallunterscheidung nötig.

## 4.2.3 Monopolare Entwicklung

Ein wichtiger Spezialfall ist die „monopolare“ Multipolentwicklung, bei der die beiden Entwicklungszentren in eins zusammenfallen. Hierzu muß der Grenzübergang  $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{0}$  durchgeführt werden.

Unter Beachtung von

$$\lim_{R_x \rightarrow 0} R_x^{i-2l} = \delta_{i,2l} \quad \text{für } 2l \leq i \quad (4.57)$$

---

<sup>8</sup>siehe Abschnitt 2.5.1, Seite 45

usw. erhält man aus (4.50)

$$D_{i,j,k}^0 = \begin{cases} \frac{\frac{i+j+k}{2}!}{\frac{i}{2}! \frac{j}{2}! \frac{k}{2}!} \cdot C_{(i+j+k)/2}^0 & \text{für } i, j \text{ und } k \text{ gerade} \\ 0 & \text{für } i, j \text{ oder } k \text{ ungerade} \end{cases}. \quad (4.58)$$

Mit Hilfe der Reihenentwicklung<sup>9</sup>

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{1 \cdot 3 \cdots (2n+1)} z^{2n+1} \quad (4.59)$$

erhält man leicht den Grenzwert von (4.53),

$$C_i^0 = \lim_{R \rightarrow 0} C_i^R = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{i!} \cdot (-1)^i \cdot \frac{(2i)!}{2^{2i} \cdot i!} \frac{1}{R^{2i+1}} \cdot \sum_{k=i+1}^{\infty} \frac{2^{2k} \cdot k!}{(2k)!} \frac{(\omega R)^{2k-1} \cdot e^{-(\omega R)^2}}{\sqrt{\pi}} \quad (4.60)$$

$$= \frac{1}{i!} \cdot (-1)^i \cdot \frac{2}{2i+1} \frac{\omega^{2i+1}}{\sqrt{\pi}}. \quad (4.61)$$

Eine Besonderheit der monopolen Entwicklung ist, daß sich die Translationsabhängigkeit der Multipolintegrale weghebt, solange die Entwicklung aufgrund der Summe der Multipolränge abgeschnitten wird [70]. Es muß lediglich natürlich gewährleistet sein, daß für eine monopolare Entwicklung die Multipolintegrale beider Ladungsverteilungen am selben Aufpunkt vorliegen.

Bemerkenswert ist auch, daß aufgrund von (4.58) alle Wechselwirkungsbeiträge verschwinden, für die die Summe der Multipolränge ungerade ist<sup>10</sup>. So tragen z. B. Dipol–Dipol-Wechselwirkungen bei, Dipol–Quadrupol-Wechselwirkungen aber nicht. Das hat weiterhin zur Folge, daß nur bei Entwicklungsstufen mit ungeradem  $p$  ( $p = 2n + 1$ ) jeweils neue Beiträge dazukommen<sup>11</sup>, solche mit geradem  $p$  ( $p = 2n + 2$ ) sind dagegen identisch mit der nächstkleineren ungeraden Stufe.

#### 4.2.4 Verbesserung der Konvergenz

Für das Verfahren, die Entwicklungskoeffizienten durch Taylorentwicklung zu ermitteln, wurden einige Modifikationen und Verfeinerungen entwickelt, um das im Ergebnisteil demonstrierte unbefriedigende Konvergenzverhalten zu verbessern:

1. eine Modifikation des Abschneideschemas (4.22) für die monopolare Entwicklung, das wir erschöpfendes Abschneiden nennen und bei der Wechselwirkungsbeiträge höherer Ordnung zur Multipolentwicklung hinzugefügt werden, und

<sup>9</sup>siehe [61], Gl. (7.1.6)

<sup>10</sup>die Summe der Indizes  $i + j + k$  in  $D_{i,j,k}^R$  ist nämlich gleich der Summe der Multipolränge, siehe (4.16) und (4.17)

<sup>11</sup>siehe Abschnitt 4.1.3, Seite 62

2. die *Dämpfung* der Multipolintegrale, um die Divergenz dieser Entwicklung zu korrigieren, die durch das asymptotisch falsche Verhalten des polynomapproximierten Coulomboperators verursacht wird.

Sie sind im Anhang näher beschrieben<sup>12</sup>.

## 4.3 Entwicklungskoeffizienten durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate

### 4.3.1 Allgemeines

Aufgrund der unbefriedigenden Konvergenz einer gewöhnlichen taylorreihenbasierten Multipolentwicklung für langreichweitige Integrale wurde ein alternatives Verfahren entwickelt, daß sich für diese Anwendung als überlegen erwiesen hat.

Die Koeffizienten der Potenzreihenentwicklung (4.10) können auch mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden<sup>13</sup>. Das läuft im Prinzip auf das Minimierungsproblem

$$\iiint \left[ L \left( \sqrt{(x+X)^2 + (y+Y)^2 + (z+Z)^2} \right) - \sum_{ijk} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}} x^i y^j z^k \right]^2 \cdot g(x, y, z) dx dy dz \stackrel{!}{=} \min. \quad (4.62)$$

hinaus. Dabei ist im Vergleich zu (4.10)

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{12} - \mathbf{R}, \quad (4.63)$$

und  $\mathbf{R}$  entspricht dem  $\mathbf{R}_{\mathbf{AB}}$ . Diese beiden Symbole werden wir in der folgenden Diskussion stets so verwenden.  $g(x, y, z)$  ist eine Gewichtsfunktion, die so zu wählen ist, daß sie die lokalen Eigenschaften der Ladungsverteilungen widerspiegelt, deren Wechselwirkung approximiert werden soll. Darauf werden wir noch zu sprechen kommen.

Durch Ableiten nach  $D_{i,j,k}^{\mathbf{R}}$  erhält man das lineare Gleichungssystem

$$\forall ijk: \sum_{lmn} M_{(ijk)(lmn)} D_{lmn}^{\mathbf{R}} = v_{ijk}^{\mathbf{R}} \quad (4.64)$$

mit

$$M_{(ijk)(lmn)} = \int x^{i+l} y^{j+m} z^{k+n} g(x, y, z) dx dy dz, \quad (4.65)$$

$$v_{ijk}^{\mathbf{R}} = \int L \left( \sqrt{(x+X)^2 + (y+Y)^2 + (z+Z)^2} \right) x^i y^j z^k g(x, y, z) dx dy dz. \quad (4.66)$$

<sup>12</sup>siehe Anhang A.3, Seite 131

<sup>13</sup>Ich danke Herrn Professor Stoll für diese fruchtbare Anregung.

Leider ist dieser dreidimensionale Formalismus zu teuer: Für die  $2^{15}$ pol-Näherung ergibt sich z. B. ein  $815 \times 815$ -Gleichungssystem, und für ein großes Molekül ist ein solches Gleichungssystem einige tausend mal zu lösen. Schlimmer noch ist, daß die Größe des Gleichungssystems mit der Anzahl der Multipolmomente, also  $\mathcal{O}(p^3)$  skaliert, die Kosten für die Lösung des Gleichungssystems wiederum mit der dritten Potenz seiner Größe, so daß insgesamt  $\mathcal{O}(p^9)$  Kosten anfallen, wesentlich steiler als die erwünschte Skalierung von  $\mathcal{O}(p^6)$ .

Es ist aber möglich, das Problem im Fall der monopolen Multipolentwicklung ( $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ ) auf einen eindimensionalen und im Fall der bipolaren Entwicklung auf einen zweidimensionalen Formalismus zurückzuführen, wie im folgenden erläutert wird.

### 4.3.2 Monopolare Entwicklung. Eindimensionaler Fit

Bei einer monopolen Entwicklung wird  $L(\mathbf{r})$  um  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  entwickelt. In diesem Fall ist der abgeschnittene entwickelte Operator, ebenso wie  $L(\mathbf{r})$  selbst, radialsymmetrisch. Der Fit muß also nur in der einen, radialen Koordinate durchgeführt werden,

$$\int_0^\infty \left[ L(r) - \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{H}{2} \rfloor} C_i^0 r^{2i} \right]^2 g_{1D}(r) dr \stackrel{!}{=} \min. \quad (4.67)$$

Die *Gaußklammer*  $\lfloor \ ]$  liefert die größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich ihrem Argument ist.

Durch Einsetzen von  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  in den approximierten Operator  $L^H$  läßt sich aus der Entwicklung in einer Dimension die in drei Dimensionen erhalten,

$$\begin{aligned} L^H(r) &= \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{H}{2} \rfloor} C_i^0 r^{2i} \\ &= \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{H}{2} \rfloor} C_i^0 (x^2 + y^2 + z^2)^i \\ &= \sum_{lmn}^{l+m+n \leq \lfloor \frac{H}{2} \rfloor} \frac{(l+m+n)!}{l!m!n!} C_{l+m+n}^0 x^{2l} y^{2m} z^{2n}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit (4.10) erhält man dann eine Beziehung für die gesuchten Koeffizienten der dreidimensionalen Entwicklung, nämlich wieder

$$D_{i,j,k}^0 = \begin{cases} \frac{i+j+k!}{\frac{i}{2}! \frac{j}{2}! \frac{k}{2}!} \cdot C_{(i+j+k)/2}^0 & \text{für } i, j \text{ und } k \text{ gerade} \\ 0 & \text{für } i, j \text{ oder } k \text{ ungerade} \end{cases}. \quad (4.58)$$

Es handelt sich um dieselbe Gleichung, die wir im Zusammenhang mit der Taylorentwicklung erhalten haben. Das ist kein Zufall: (4.58) spiegelt einfach die Radialsymmetrie des Operators bei Entwicklung um den Ursprung. Lediglich für die  $C_i^0$  sind hier die durch den Fit (4.67) erhaltenen Koeffizienten einzusetzen.

Wir haben bei der eindimensionalen Entwicklung von  $L(r)$  nur Terme mit geraden Potenzen von  $r$  verwenden dürfen, weil sie nur dann symmetrisch ist und nur dann eine Transformation auf einen radialsymmetrischen dreidimensionalen Operator möglich ist. Andernfalls wären auch in (4.68) Wurzelausdrücke stehen geblieben, und es hätte sich keine Polynomentwicklung ergeben.

Die im Zusammenhang mit der monopolen Taylorentwicklung erwähnten Besonderheiten, nämlich die Unabhängigkeit vom Ursprung und die ausschließliche Relevanz von Näherungsstufen mit ungeradem  $p$ , sind auch hier gültig<sup>14</sup>.

### 4.3.3 Bipolare Entwicklung. Zweidimensionaler Fit

Bei einer bipolaren Entwicklung wird der Operator  $L(\mathbf{r})$  um einen Punkt  $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$  entwickelt. In diesem Fall wird der abgeschnittene entwickelte Operator keine radiale Symmetrie mehr haben, wohl aber Rotationssymmetrie um die durch  $\mathbf{R}$  gegebene Achse. Daher ist eine Entwicklung in zwei Koordinaten notwendig, um äquivalente Ergebnisse wie beim dreidimensionalen Formalismus zu erhalten.

Hierzu zerlegen wir den Vektor  $\mathbf{r}_{12}$  in zwei Teile  $\mathbf{p} \parallel \mathbf{R}$  und  $\mathbf{q} \perp \mathbf{R}$  mit  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{p} + \mathbf{q}$ . Dann gilt

$$r_{12} = \sqrt{p^2 + q^2}. \quad (4.69)$$

sowie

$$\begin{aligned} p &= \left| \left( \mathbf{r}_{12} \cdot \frac{\mathbf{R}}{R} \right) \frac{\mathbf{R}}{R} \right| \\ &= (x_{12}X + y_{12}Y + z_{12}Z)/R, \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\begin{aligned} q &= \sqrt{r_{12}^2 - p^2} \\ &= \sqrt{x_{12}^2 + y_{12}^2 + z_{12}^2 - p^2} \end{aligned} \quad (4.71)$$

Das Minimierungsproblem lautet in diesen Koordinaten

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \left[ L(\sqrt{p^2 + q^2}) - \sum_{k=0}^H \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{H-l}{2} \rfloor} C_{k,l}^R (p-R)^k q^{2l} \right]^2 \cdot g_{2D}^R(p, q) dq dp \stackrel{!}{=} \min. \quad (4.72)$$

Um nun von dieser zweidimensionalen Darstellung zur dreidimensionalen zu gelangen, schlagen wir einen Umweg ein. Wie definieren eine neue Koordinate

$$\begin{aligned} \tilde{p} &= p - R \\ &= (xX + yY + zZ)/R, \end{aligned} \quad (4.73)$$

<sup>14</sup>siehe Abschnitt 4.2.3, Seite 70

und verwenden dabei auch das schon bekannte

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{12} - \mathbf{R} \quad (4.63)$$

so daß

$$\begin{aligned} r = |\mathbf{r}| &= \sqrt{\tilde{p}^2 + q^2} \\ &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Dann vollziehen wir den Übergang zu diesen beiden Koordinaten:

$$\begin{aligned} L^H(r_{12}) &= \sum_{i=0}^H \sum_{j=0}^{\lfloor \frac{H-i}{2} \rfloor} C_{i,j}^R \cdot \tilde{p}^i (r^2 - \tilde{p}^2)^j \\ &= \sum_{i=0}^H \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{H-i}{2} \rfloor} \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{H-i}{2} \rfloor - k} \binom{l+k}{k} (-1)^k \cdot C_{i,l+k}^R \cdot \tilde{p}^{i+2k} r^{2l} \\ &= \sum_{m=0}^H \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{H-m}{2} \rfloor} \tilde{C}_{m,l}^R \cdot r^{2l} (R\tilde{p})^m \end{aligned} \quad (4.75)$$

mit

$$\tilde{C}_{m,l}^R = R^{-m} \cdot \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} \binom{l+k}{k} (-1)^k C_{m-2k,l+k}^R. \quad (4.76)$$

Nun können wir die kartesischen Koordinaten einsetzen und erhalten so die Koeffizienten der dreidimensionalen Entwicklung,

$$\begin{aligned} L^H(r_{12}) &= \sum_{m=0}^H \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{H-m}{2} \rfloor} \tilde{C}_{m,l}^R \cdot (x^2 + y^2 + z^2)^l \cdot (xX + yY + zZ)^m \\ &= \sum_{\substack{a+b+c \leq H \\ abc}} \sum_{\substack{d+e+f \leq \lfloor \frac{H-a-b-c}{2} \rfloor \\ def}} \tilde{C}_{(a+b+c),(d+e+f)}^R \frac{(a+b+c)! (d+e+f)!}{a!b!c! d!e!f!} \\ &\quad \cdot x^{a+2d} y^{b+2e} z^{c+2f} X^a Y^b Z^c \\ &= \sum_{\substack{i+j+k \leq H \\ ijk}} D_{ijk}^R x^i y^j z^k \end{aligned} \quad (4.77)$$

mit

$$\begin{aligned} D_{ijk}^R &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{i}{2} \rfloor} \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{j}{2} \rfloor} \sum_{n=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} \tilde{C}_{(i+j+k-2l-2m-2n),(l+m+n)}^R \\ &\quad \cdot \frac{(i+j+k-2l-2m-2n)! (l+m+n)!}{(i-2l)!(j-2m)!(k-2n)! l!m!n!} X^{i-2l} Y^{j-2m} Z^{k-2n}. \end{aligned} \quad (4.78)$$

### 4.3.4 Wahl der Gewichtsfunktionen

Mit Hilfe der Gewichtsfunktionen sollen die lokalen Eigenschaften der Ladungsverteilungen berücksichtigt werden. Der approximierter Operator geht ja anschließend in ein Integral der Form

$$\begin{aligned} \iint \rho_A(\mathbf{r}_{A1}) L(|\mathbf{R}_{AB} - \mathbf{r}_{A1} + \mathbf{r}_{B2}|) \rho_B(\mathbf{r}_{B2}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \iint \rho_A(\mathbf{r}_{A1}) L(|\mathbf{R}_{AB} + \mathbf{r}|) \rho_B(\mathbf{r}_{A1} + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_{A1} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.79)$$

ein, und es ist eigentlich der Fehler des Integranden dieses Integrals, der zu minimieren ist. Also bietet sich eine Gewichtsfunktion der Form

$$g(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}_{A1}) \rho(\mathbf{r}_{A1} + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_{A1} \quad (4.80)$$

an, wobei  $\rho$  hier eine passend zu wählende Modellverteilung ist. Eine denkbare Wahl wäre eine sphärische Slaterfunktion

$$\rho(\mathbf{r}_{A1}) = e^{-\gamma|\mathbf{r}_{A1}|}, \quad (4.81)$$

da die lokalen Orbitale asymptotisch exponentiell abklingen. Da  $\rho$  ein Produkt von zwei Orbitalen ist, einem besetzten und einem unbesetzten, ist der Exponent  $\gamma$  gleich dem zweifachen Exponenten, der das asymptotische Abklingen der Orbitale beschreibt. Dieser Exponent wiederum entspricht dem Abklingen der Dichtematrix im Ortsraum [21].

Das dreidimensionale Integral (4.80) ist analytisch nicht ohne Schwierigkeiten auszuwerten, aber das ist auch nicht nötig, da wir letzten Endes ein- bzw. zweidimensionale Gewichtsfunktionen benötigen. Setzen wir analogieschlüssig eine Gewichtsfunktion

$$\bar{g}_{1D}(r) = \int \rho(r_1) \rho(r_1 + r) dr_1 \quad (4.82)$$

mit einer eindimensionalen Modellverteilung

$$\rho(r) = e^{-\gamma|r|} \quad (4.83)$$

an, die die optimale Gewichtung in einem fiktiven eindimensionalen Raum angibt, so läßt sich das Integral leicht auswerten, und es ergibt sich

$$\bar{g}_{1D}(r) = \frac{1}{\gamma} (1 + \gamma|r|) e^{-\gamma|r|}. \quad (4.84)$$

Nach diesen Vorüberlegungen wenden wir uns nun den konkret benötigten Gewichtsfunktionen zu, nämlich  $g_{1D}$  für die monopolare und  $g_{2D}$  für die bipolare Entwicklung. Für  $g_{1D}$  setzen wir nun einfach

$$g_{1D}(r) = \pi r^2 \cdot \bar{g}_{1D} \quad (4.85)$$

an. Der Faktor  $\pi r^2$  berücksichtigt die Abbildung des eindimensionalen auf den dreidimensionalen Raum, er entspricht der Oberfläche der konzentrischen Kugelschale, auf die ein Punkt im Abstand  $r$  beim Übergang  $1D \rightarrow 3D$  transformiert wird.

Um im Fall des zweidimensionalen Formalismus' für die bipolare Entwicklung die Auswertung eines zweidimensionalen Integrals der Form (4.80) zu vermeiden, greifen wir ebenfalls auf die eindimensionale Gewichtsfunktion zurück und setzen an

$$g_{2D}^R(p, q) = 2\pi q \cdot g_{1D} \left( \sqrt{(p-R)^2 + q^2} \right). \quad (4.86)$$

Der zusätzliche Gewichtungsfaktor  $2\pi q$  ergibt sich, weil beim Übergang zum dreidimensionalen Koordinatensystem jeder Punkt auf einen Kreis mit dem Radius  $q$  und somit dem Umfang  $2\pi q$  abgebildet wird.

Wie ist nun der Wert des Parameters  $\gamma$  zu bestimmen? Naheliegender ist,  $\gamma$  als eine Konstante zu behandeln und so zu bestimmen, daß in möglichst vielen Fällen eine rasche Konvergenz der Multipolentwicklung erzielt wird. Dies ist der Weg, der in dieser Arbeit verfolgt wurde. Dabei hat sich der Wert  $\gamma = 1.7$  bewährt<sup>15</sup>.

Eine alternative Möglichkeit, bei der  $\gamma$  für jedes Paar einen unterschiedlichen Wert annehmen kann, wird im Anhang erläutert<sup>16</sup>.

### 4.3.5 Praktische Durchführung des Fits. Gleichungssysteme und Integrale

Wie sind nun die Koeffizienten  $C_i^0$  des eindimensionalen bzw.  $C_{k,l}^R$  des zweidimensionalen Fits zu ermitteln?

Für den ersten Fall liefert Ableiten von (4.67) nach den  $C_i^0$  das Gleichungssystem

$$\forall i: \quad \sum_i M_{il} C_l^0 = v_i \quad (4.87)$$

mit

$$M_{il} = \int_0^\infty r^{i+l} g_{1D}(r) dr, \quad (4.88)$$

$$v_i = \int_0^\infty L(r) r^i g_{1D}(r) dr. \quad (4.89)$$

Die Integrale  $M_{il}$  und  $v_i$  lassen sich numerisch durch Gauß–Legendre-Quadratur bestimmen, wobei der Term  $e^{-\gamma r}$  der Gewichtsfunktion explizit in den Abszissen und Gewichten berücksichtigt wird [95]. 50 Quadraturpunkte haben sich in Testrechnungen als bei weitem ausreichend erwiesen.

Für den zweidimensionalen Fit muß (4.72) differenziert werden, das gibt

$$\forall ij: \quad \sum_{ij} M_{(ij)(kl)} C_{k,l}^R = v_{ij} \quad (4.90)$$

<sup>15</sup>siehe Abschnitt 5.3, Seite 108

<sup>16</sup>siehe Anhang A.4, Seite 132

mit

$$M_{(ij)(kl)} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \tilde{p}^{i+k} q^{2(j+l)} g_{2D}^R(\tilde{p} + R, q) dq d\tilde{p}, \quad (4.91)$$

$$v_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} L(\sqrt{\tilde{p}^2 + q^2}) \tilde{p}^i q^{2j} g_{2D}^R(\tilde{p} + R, q) dq d\tilde{p}. \quad (4.92)$$

Wir haben zur Vereinfachung  $p$  durch das in (4.73) definierte  $\tilde{p} = p - R$  ersetzt. Dieses Integral läßt sich am günstigsten in Polarkoordinaten  $r$  [siehe (4.63)] und  $\phi$  auswerten, so daß

$$\tilde{p} = r \sin \phi, \quad (4.93)$$

$$q = r \cos \phi. \quad (4.94)$$

Die Integrale nehmen dann die Form

$$M_{(ij)(kl)} = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \tilde{p}^{i+k} q^{2(j+l)} 2\pi q \bar{g}_{1D}^R(r) r d\phi dr, \quad (4.95)$$

$$v_{ij} = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} L(r) \tilde{p}^i q^{2j} 2\pi q \bar{g}_{1D}^R(r) r d\phi dr \quad (4.96)$$

an. In dieser Form läßt sich die Integration über  $\phi$  durch Gauß–Legendre-Quadratur (20 Quadraturpunkte), die über  $r$  genau wie im eindimensionalen Fall durch Gauß–Laguerre-Quadratur bewerkstelligen [95].

Das Lösen der Gleichungssysteme schließlich erfolgt mit Hilfe der Standardroutine der LAPACK-Bibliothek, DGESV [96, 97].

### 4.3.6 Vergleich zwischen Taylorentwicklung und Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Das grundlegende Problem der Polynomentwicklung des Coulomboperators, nämlich das falsche asymptotische Verhalten für  $r \rightarrow \infty$ , tritt bei der Taylorentwicklung viel ausgeprägter in Erscheinung. Es handelt sich ja um eine lokale Entwicklung um einen gegebenen Punkt, Informationen über Bereiche mit größeren Werten von  $r$  fließen nur indirekt ein.

Bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate dagegen können Informationen über einen größeren Bereich berücksichtigt werden, so daß das gefittete Polynom auch in einem größeren Bereich eine brauchbare Näherung sein kann (siehe Abbildung 4.2). Durch geeignete Wahl der Gewichtsfunktion kann man das steuern und sogar modellhaft vereinfachte Informationen über die Lokalität der Orbitale mitverwenden. All dies trägt zu beschleunigter, stabiler Konvergenz und höherer Genauigkeit der so berechneten Korrelationsenergien bei.

Als Nachteil dieses Verfahrens kann man empfinden, daß dabei zusätzliche Parameter ins Spiel gebracht werden. Das muß jedoch in Kauf genommen werden. Außerdem benötigt das numerische Auswerten der Integrale und das Lösen der linearen Gleichungssysteme Computerressourcen, was jedoch nicht sehr ins Gewicht fällt.

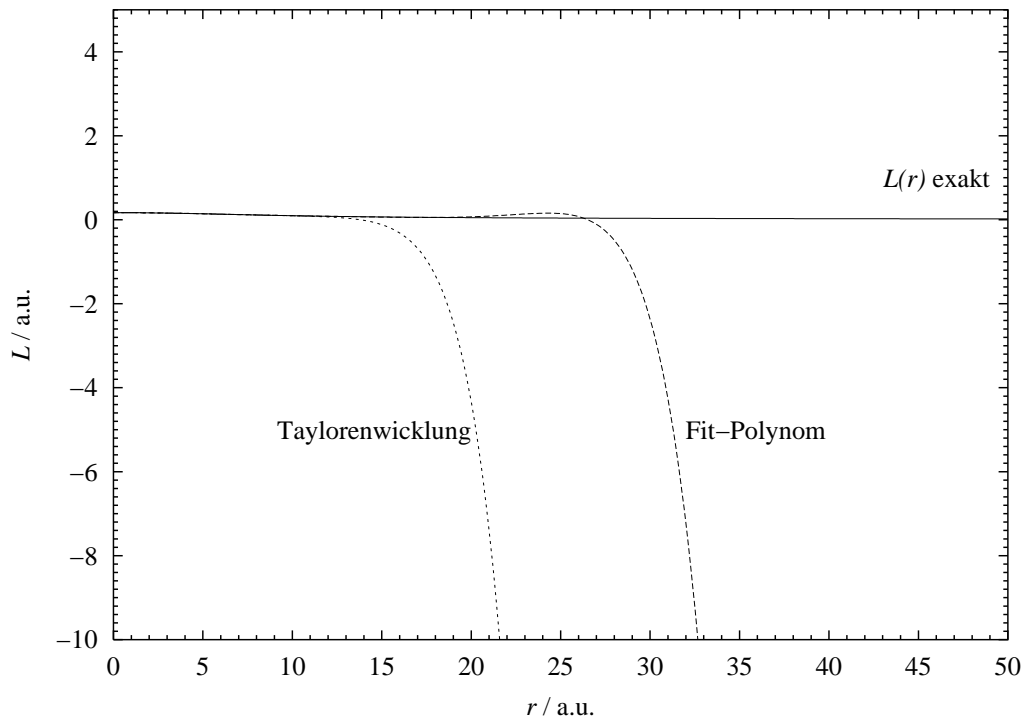


ABBILDUNG 4.2: Vergleich eines taylorentwickelten und eines gefitteten Polynoms 10. Grades mit dem exakten langreichweitigen Operator,  $\omega = 0.15$

## 4.4 Numerische Genauigkeit

### 4.4.1 Problem

Da die Multipolentwicklung für die langreichweitigen Integrale bis zu sehr hohen Rängen getrieben werden muß (z. B.  $p = 15$ ), ist es nicht überraschend, daß numerische Schwierigkeiten auftreten. Darunter verstehen wir die Limitierung der Genauigkeit durch Rundungsfehler bei Zwischenergebnissen, die sich überproportional auf das Endergebnis auswirken. Rundungsfehler treten im allgemeinen bei jedem Rechenschritt aufgrund der numerischen Darstellung aller Werte im Rechner mit begrenzter Genauigkeit auf. Alle Zahlen werden als 64-bit-Gleitkommazahlen repräsentiert („double precision“), das entspricht einer Genauigkeit von rund 16 Dezimalstellen. Daß dies zu Problemen führt, läßt sich leicht verdeutlichen.

Betrachten wir z. B. ein Multipolintegral [siehe (4.15)] am Ursprung,

$$Q_{(i,j,k)}^{\rho_A:\mathbf{0}} = \int \rho_A(\mathbf{r}) x^i y^j z^k d\mathbf{r}. \quad (4.97)$$

Nehmen wir der Einfachheit halber an,  $\rho_A$  sei eine Punktladung von einer atomaren Einheit am Ort  $\mathbf{R}_A$ . Dann vereinfacht sich das Multipolintegral zu

$$Q_{(i,j,k)}^{\rho_A:\mathbf{0}} = X_A^i Y_A^j Z_A^k. \quad (4.98)$$

Dieses Integral ist offensichtlich immer null, wenn  $\mathbf{R}_A = \mathbf{0}$  ist (von Monopolintegralen einmal abgesehen). Wenn aber die Ladung weit entfernt vom Ursprung ist, sagen wir  $X_A = 20$  bohr, dann ist z. B.  $Q_{(15,0,0)}^{\rho_A:\mathbf{0}} = 20^{15} \approx 3 \cdot 10^{19}$ . Dieses Multipolintegral weist, nachdem es so durch Transformation<sup>17</sup> von Multipol-Basisintegralen am Ursprung erzeugt worden ist, einen Rundungsfehler von mindestens etwa  $10^3$  auf. Das ist noch nicht schlimm, weil der relative Fehler sehr gering ist. Mit Hilfe dieses Integrals, und Multipolintegralen niederer Ordnung, muß aber später im Verlauf der Rechnung durch Translation<sup>18</sup> das Multipolintegral am Ort  $\mathbf{R}_A$  der Ladung berechnet werden, welches null ist! Die Genauigkeit auch dieses Integrals wird nicht höher als  $10^3$  sein, was mit Sicherheit ungenügend ist.

Allgemein läßt sich sagen, daß Multipolintegrale von Ladungsverteilungen sehr große Zahlenwerte annehmen können, wenn sie an einem Aufpunkt zu weit entfernt vom Zentrum der Verteilung bestimmt werden. Bei der Translation zu einem Aufpunkt in der Nähe des Zentrums bleibt dann eine große relative Ungenauigkeit zurück. Zwar sollte sich dies auf die Gesamtwechselwirkung weniger stark auswirken, denn Multipolintegrale mit hohem Rang tragen nur in hoher Ordnung zur Gesamtwechselwirkung bei, die zugehörigen Wechselwirkungskoeffizienten werden also sehr klein sein. Dennoch wurde in praktischen Testrechnungen beobachtet, daß dieser numerische Effekt die Konvergenz der Multipolentwicklung für große Systeme verhindert.

#### 4.4.2 Abhilfe durch Aufteilen des Systems

Um numerische Probleme zu vermeiden, dürfen Multipolintegrale nie in zu großer Entfernung vom Zentrum der zugrundeliegenden Verteilung gerechnet werden. Wir dürfen also nicht alle Multipolintegrale an einem gemeinsamen Zentrum ausrechnen. Stattdessen bietet sich im Prinzip die folgende Vorgehensweise an:

- Teile das Molekül in nicht zu große Bereiche auf, von denen jeder ein eigenes Zentrum etwa in seiner Mitte erhält.
- Berechne die Multipol-Basisintegrale in Bezug auf jedes dieser Zentren.
- Berechne für jeden Bereich die Multipolintegrale für die dort lokalisierten Ladungsverteilungen in Bezug auf das zugehörige Zentrum durch Transformation der entsprechenden Basisintegrale.

Die Ladungsverteilungen, die im letzten Schritt zwischen den Bereichen aufzuteilen sind, sind wie wir wissen Produkte  $\tilde{\phi}_r(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$  je eines besetzten und virtuellen Orbitals. Damit die beschriebene einheitliche, blockweise Transformation, Translation und Multipolentwicklung beibehalten werden kann, müssen Verteilungen mit demselben besetzten Orbital  $|i\rangle$  auch an demselben Zentrum gerechnet werden. Läßt sich auf

<sup>17</sup>siehe Abschnitt 4.1.5, Seite 67

<sup>18</sup>siehe Abschnitt 4.1.5, Seite 67

diese Weise überhaupt eine lokale Aufteilung der Ladungsverteilungen erreichen, so daß der Abstand einer jeden vom zugehörigen Aufpunkt nicht größer als ein gewünschter Höchstwert ist?

Ja, denn  $|r\rangle$  ist Teil der vereinigten Paardomäne<sup>19</sup> der starken und schwachen Paare von  $|i\rangle$ , UP1( $i$ ); der Abstand zwischen den beiden Orbitalen kann also nicht viel größer sein als  $r_d$ , der Mindestabstand für Fernpaare<sup>20</sup>. (Für die Multipolnäherung der Fernpaare gilt die vereinigte Paardomäne der starken, schwachen und Fernpaare, UP2( $i$ ). Der Höchstabstand zwischen  $|i\rangle$  und  $|r\rangle$  ist dann  $r_{vd}$ , der Mindestabstand der getrennten Paare. Fernpaare sind allerdings von den beschriebenen numerischen Probleme kaum betroffen sind, da nur bis  $p = 3$  entwickelt wird.)

Da also Integrale für ein gegebenes besetztes Orbital stets am gleichen Zentrum gerechnet werden, stellt sich das Aufteilen des Moleküls in Bereiche konkret als Aufteilen der besetzten Orbitale in räumlich benachbarte Gruppen („Batches“) dar.

### 4.4.3 Orbitalgruppen

Zur Aufteilung der Orbitale in Gruppen wurde mit verschiedenen Verfahren experimentiert. Schließlich wurde das im folgenden beschriebene Vorgehen als besonders robust und zuverlässig erachtet. Es ist im Programm als voreingestellte Option implementiert.

Zunächst wird die Anzahl  $n$  der Gruppen, die gebildet werden sollen, ermittelt. Dies geschieht mit Hilfe der Abmessungen des Moleküls und der Größe der Bereiche, in die es unterteilt werden soll. Als maximaler Durchmesser dieser Bereiche wurde in Testrechnungen der Wert  $d_{\text{batch}} = 35$  bohr gefunden. Die Einzelheiten dieses Schritts sind im Anhang beschrieben<sup>21</sup>.

Dann werden die Gruppenzentren der Bereiche mit Hilfe des Metropolis-Algorithmus' („Simulated Annealing“) bestimmt [95, 98]. Dies ist eine kombinatorische Minimierungsstrategie, die durch die Kristallisation von Flüssigkeiten inspiriert ist. Sie zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß sie in der Regel nicht in das nächstgelegene lokale Minimum, sondern in das globale Minimum oder ein ähnlich tiefes konvergiert.

Sie beruht auf zufälligen Änderungen der zu optimierenden Parameter, deren Erfolg an der Änderung einer Zielfunktion („Energie“) gemessen wird. Diese Änderung wird nicht nur dann akzeptiert, wenn die Energie dabei sinkt, sondern zufallsgesteuert mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch, wenn sie steigt. Die Wahrscheinlichkeit wird durch einen Boltzmannfaktor

$$p = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.99)$$

<sup>19</sup>siehe Abschnitt 2.4.2, Seite 42

<sup>20</sup>siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 32

<sup>21</sup>siehe Anhang A.5, Seite 134

bestimmt. Hierzu muß auch eine „Temperatur“ definiert werden, die während der Optimierung nach einem festgelegten Abkühlungsschema schrittweise gesenkt wird.

Die problemabhängigen Elemente dieses Algorithmus wurden folgendermaßen bestimmt:

1. *Konfiguration*. Für uns ist eine Konfiguration ein Satz von  $n$  Ortsvektoren, durch die die Zentren der  $n$  Orbitalgruppen gegeben sind. Um die Stabilität des Optimierungsprozesses zu verbessern, sind als mögliche Positionen dieser Zentren nur die Koordinaten von Atomen des Moleküls erlaubt.
2. *Konfigurationsänderung*. Eine Konfigurationsänderung besteht einfach darin, zufällig eines der Zentren von einem Atom zu einem anderen zu bewegen.
3. *Zielfunktion*. Hier suchen wir eine Zielfunktion, die beschreibt, wie kompakt die Orbitalgruppen sind. Diese Gruppen können mit Hilfe der Zentren sofort bestimmt werden, indem jedes Orbital dem jeweils am nächsten liegenden Zentrum zugeordnet wird. Dann bietet sich als Zielfunktion („Energie“) der Mittelwert der Abstandskvadratrate aller Orbitale von „ihrem“ Zentrum an,

$$E_1 = \frac{1}{n_{\text{val}}} \sum_i [\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{\text{cen}}(i)]^2, \quad (4.100)$$

wobei die Summe über alle besetzten Orbitale läuft,  $\mathbf{R}_i$  das Zentroid des Orbitals  $i$  und  $\mathbf{R}_{\text{cen}}(i)$  das diesem Orbital nächstliegende Gruppenzentrum und  $n_{\text{val}}$  die Zahl der Orbitale bezeichnet. Durch Minimieren dieser Zielfunktion werden also möglichst kompakte Orbitalgruppen erzeugt.

Insbesondere muß aber verhindert werden, daß einzelne Orbitale zu weit vom nächsten Zentrum entfernt sind. Um das zu verhindern, kann als Zielfunktion auch das maximale Abstandskvadrat eines Orbitals vom zugehörigen Gruppenzentrum dienen,

$$E_2 = \text{Max}_i [\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{\text{cen}}(i)]^2. \quad (4.101)$$

Natürlich kann  $E_2$  nicht allein als Zielfunktion verwendet werden, denn sie enthält Informationen über nur ein einziges Orbital und würde daher zu erraticem Konvergenzverhalten führen. Als endgültige Zielfunktion wurde eine gewichtete Summe von  $E_1$  und  $E_2$  verwendet,  $E = w_1 E_1 + w_2 E_2$ , wobei die Gewichtungsfaktoren einfach  $w_1 = w_2 = 1/2$  gewählt wurden. Um die Effizienz zu steigern, ohne das Ergebnis wesentlich zu beeinflussen, werden hier in der endgültigen Implementierung anstelle von Orbitalzentroiden Atomzentren betrachtet, denn davon gibt es deutlich weniger.

4. *Abkühlungsschema*. Als Starttemperatur wurde  $kT = 10$  gewählt. Pro Temperatur werden maximal das zweihundertfache der Anzahl der Freiheitsgrade, also

$200 \times 3 \times n$  verschiedene Konfigurationen durchprobiert. Nach  $20 \times 3 \times n$  erfolgreichen Konfigurationsänderungen wird ebenfalls die nächstniedrigere Temperatur ausgewählt. Es wird ein selbst konstruiertes Abkühlungsschema mit zwei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten verwendet. Liegt die relative Änderung der Energie gegenüber der vorigen Energiestufe in einem Fenster von  $0.01 - 0.1$ , wird dies als Zeichen gewertet, daß das System nahe des Kristallisationspunktes ist, und langsam abgekühlt, die Temperatur wird dann im nächsten Schritt um 2% gesenkt. Andernfalls wird schneller gekühlt und die Temperatur um 5% gesenkt. Wenn bei einer Temperaturstufe nach  $200 \times 3 \times n$  Versuchen keine einzige Konfigurationsänderung erfolgreich war, wird davon ausgegangen, daß der Prozess konvergiert ist, und abgebrochen.

Auch wenn sich dieses Verfahren aufwendig anhört, wurde im praktischen Einsatz selbst bei großen Molekülen nie beobachtet, daß es länger als eine halbe Minute gedauert hätte, die Orbitalgruppen zu bestimmen.

#### 4.4.4 Weitere Maßnahmen zur Verbesserung der numerischen Stabilität

##### Abschneiden der Orbitale

Um Fehler durch Runden von Zwischenergebnissen weiter zurückzudrängen, werden außerdem die Orbitale abgeschnitten. D. h. Orbitalkoeffizienten von besetzten und unbesetzten Orbitalen werden gleich null gesetzt, wenn die zugehörigen Basisfunktionen weiter als  $r_{\text{cutoff}}$  vom Zentrum des Orbitals entfernt sind. Unter dem Zentrum eines besetzten Orbitals wird hier sein Ladungsschwerpunkt wie in (4.30) verstanden, das Zentrum eines virtuellen projizierten Orbitals ist der Ort des Atoms, an dem es lokalisiert ist. Die Orte der Basisfunktionen sind ebenfalls die Orte der zugehörigen Atome. Wir verwenden  $r_{\text{cutoff}} = 15$  a. u.

Sinn und Rechtfertigung dieses Verfahrens ist, daß die hierbei zu null gesetzten Orbitalkoeffizienten aufgrund der Lokalität der Orbitale ohnehin sehr klein sind und einen vernachlässigbaren Beitrag liefern, daß sie aber bei der Integraltransformation mit Multipolintegralen zusammengehen, die sehr weit von ihrem Aufpunkt entfernt gerechnet wurden und daher sehr große Zahlenwerte annehmen und entsprechend sehr große absolute Fehler aufweisen können.

##### Berücksichtigung von Monopolintegralen

Weiter oben wurde gesagt, daß die Monopolintegrale aufgrund der starken Orthogonalität (also der Orthogonalität zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen) verschwinden<sup>22</sup>. Daher wurden sie auch in der ursprünglichen Implementierung konsistent unterdrückt.

---

<sup>22</sup>siehe Abschnitt 4.1.3, Seite 62

Wegen des Abschneidens der Orbitale gilt hier die starke Orthogonalität in Wirklichkeit aber nur näherungsweise. Es hat sich herausgestellt, das es zur Gewährleistung der numerischen Stabilität dann nötig ist, Monopolintegrale teilweise mitzunehmen.

Um maximale Konsistenz zu erreichen, sollten eigentlich Monopolintegrale überall berücksichtigt werden, so als ob sie nicht null wären. Jedoch wäre das mit Blick auf die Effizienz äußerst ungünstig, denn bei der Multipolentwicklung würden dann plötzlich auch Monopol- $2^{p+1}$ pol-Wechselwirkungen auftauchen, so daß zusätzlich Multipolintegrale mit höherem Rang als  $p$  ausgerechnet werden müßten, bevor eine solche Entwicklung ausführbar wäre.

Tatsächlich genügt es jedoch, wenn die Monopolintegrale während der Translation berücksichtigt werden. Das heißt, während des abschließenden Schritts, der Multipolentwicklung selbst, können sie ohne Beeinträchtigung der numerischen Stabilität vernachlässigt werden.

## 4.5 Lineare Skalierung durch Prescreening

### 4.5.1 Motivation und Analyse

Über die Skalierung der Multipolnäherung mit der Molekülgröße wurde bisher nichts gesagt. Dies ist aber offensichtlich ein wichtiger Punkt: Das Ziel ist ja die Verbesserung des bereits  $\mathcal{O}(N)$  skalierenden Zweielektronen-Transformationsschrittes. Würde die Multipolnäherung schlechter skalieren, wäre es asymptotisch günstiger, auf sie zu verzichten und auf den herkömmlichen Transformationsalgorithmus zurückzugreifen. Lediglich in einem begrenzten Größenbereich könnte sich ihre Verwendung dann lohnen.

Das wäre kein Nachteil, wenn dieser Bereich alle in der Praxis auftauchenden Fälle abdecken würde. Bei der herkömmlichen Multipolnäherung für Fernpaare ist das der Fall gewesen. Deren Vorfaktor war nämlich so gering, daß sie bei allen Testrechnungen, selbst bei Molekülen mit etwa 150 Atomen, im Vergleich zur Transformation nicht ins Gewicht fiel [18].

Im Fall der neuen Näherung mit Aufspalten des Coulomboperators wird die Multipolentwicklung aber zu viel höheren Ordnungen  $p$  getrieben. Die Skalierung mit  $p$  beträgt  $\mathcal{O}(p^6)$ , so daß der Vorfaktor in Bezug auf die Skalierung mit der Molekülgröße erheblich vergrößert ist. In diesem Fall möchte man nicht mehr auf lineare Skalierung mit der Molekülgröße verzichten. Dies läßt sich auch hier wieder durch konsequente Nutzung von Prescreening-Möglichkeiten erreichen.

Eine Analyse der Skalierung für die verschiedenen Schritte der Multipolnäherung der langreichweitigen Integrale zeigt folgendes Bild:

- Die Bereitstellung der *Multipol-Basisintegrale* (4.40), auf die nicht näher eingegangen wurde, skaliert mit der Zahl dieser Integrale. Diese wiederum skaliert  $\mathcal{O}(N^2)$ , da die Zahl der Indizes  $\mu$  und  $\nu$  jeweils gleich der Anzahl der Basisfunktionen ist. Wird zur Verbesserung der numerischen Genauigkeit das Molekül in

Orbitalgruppen aufgeteilt, so daß für jede Gruppe die Multipolintegrale an einem anderen Zentrum bestimmt werden, müssen die Basisintegrale so oft neu gerechnet werden, wie es Orbitalgruppen gibt, was eine Gesamtskalierung von  $\mathcal{O}(N^3)$  ergibt.

- Bei der *Transformation der Multipolintegrale* (4.43) handelt es sich um Matrixmultiplikationen. Wenn das System nicht aufgeteilt wird, ist die Dimension der beteiligten Matrizen  $\mathcal{O}(N)$ . Die Kosten für jede Matrixmultiplikation sind folglich  $\mathcal{O}(N^3)$ . Da die Zahl der Matrixmultiplikationen in diesem Fall unabhängig von der Molekülgröße ist, ist dies zugleich die Gesamtskalierung.

Bei Aufteilung in Orbitalgruppen ergibt sich dieselbe Skalierung. Dann skaliert die Zahl der Matrixmultiplikationen mit der Zahl der Gruppen, also  $\mathcal{O}(N)$ . Die Matrizen  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{L}$  haben aber dafür dann eine von der Molekülgröße unabhängige, nur von der Orbitalgruppengröße abhängige Anzahl Spalten, so daß der Aufwand für jede Matrixmultiplikation  $\mathcal{O}(N^2)$  ist. Von den Matrixelementen  $L_{\nu i}$  werden nämlich nur diejenigen gebraucht, für die  $i$  zur jeweiligen Orbitalgruppe gehört, und von den  $P_{\mu r}$  nur diejenigen, für die  $r$  Element der Vereinigungsmenge der vereinigten Paardomänen aller zur Orbitalgruppe gehörenden  $i$  ist.

- *Weitere Schritte: Translation* (4.48) und *Transformation* (4.29). Hier handelt es sich um Matrixmultiplikationen, an denen nur Matrizen beteiligt sind, deren Dimension nicht mit der Molekülgröße skaliert. Die Zahl dieser Multiplikationen skaliert mit der Zahl der starken und schwachen Paare (im Falle der herkömmlichen Multipolentwicklung für die Fernpaare mit der Zahl der Fernpaare). Die Gesamtskalierung ist folglich  $\mathcal{O}(N)$ , zusätzliches Prescreening also weder erforderlich noch erfolgversprechend.

## 4.5.2 Multipol-Basisintegrale

Zur Analyse der Beiträge zu einem multipolentwickelten Austauschintegrale gehen wir von der 4-Index-Transformationsgleichung

$${}^L K_{rs}^{ij} = \sum_{\mu\nu\rho\sigma} L_{\mu i} P_{\nu r} L_{\rho j} P_{\sigma s} (\mu\nu|L(r)|\rho\sigma) \quad (4.102)$$

aus. Die Größe eines einzelnen Beitrags in der obigen Summe für eine gegebene Orbitalgruppe  $\mathcal{G}$  läßt sich nach oben abschätzen zu

$$\left| L_{\mu i} P_{\nu r} L_{\rho j} P_{\sigma s} (\mu\nu|L(r)|\rho\sigma) \right| \leq \tilde{D}_{\mu\nu}^{\max} T_{\mu\nu}^L \cdot \tilde{D}_{\rho\sigma}^{\max} T_{\rho\sigma}^L, \quad (4.103)$$

mit

$$T_{\mu\nu}^L = |(\mu\nu|L(r)|\mu\nu)|^{1/2} \quad (4.104)$$

– dies berücksichtigt die verallgemeinerte Schwarz-Ungleichung, die für die langreichweitigen Integrale gilt – und

$$\begin{aligned}\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max} &= \text{Max}_{i \in \mathcal{G}} \text{Max}_{r \in \text{UPI}(i)} L_{\mu i} P_{\nu r} \\ &= \text{Max}_{i \in \mathcal{G}} L_{\mu i} P_{\nu i}^{\max}\end{aligned}\quad (4.105)$$

mit

$$P_{\nu i}^{\max} = \text{Max}_{r \in \text{UPI}(i)} P_{\nu r}.\quad (4.106)$$

Nun können wir einen Schwellenwert einführen und bei der Berechnung der Multipol-Basisintegrale Basisfunktionspaare  $\mu\nu$  vernachlässigen, für die

$$\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max} T_{\mu\nu}^L \cdot \text{Max}_{\rho\sigma} \left( \tilde{D}_{\rho\sigma}^{\max} T_{\rho\sigma}^L \right) \leq \text{Schwellenwert}\quad (4.107)$$

gilt. (In der Praxis wird diese Überlegungen natürlich auf Schalenpaare angewendet.)

Für ein gegebenes Orbital  $i$  gibt es jeweils nur eine konstante Anzahl signifikanter Matrixelemente  $L_{\mu i}$  bzw.  $P_{\nu i}^{\max}$ . Die Menge der Orbitale in der Gruppe  $\mathcal{G}$  wiederum befindet sich in einem lokalen Abschnitt des Moleküls, der nicht mit der Molekülgröße skaliert. Also gibt es letzten Endes für ein gegebenes  $\mathcal{G}$  eine konstante Anzahl  $\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max}$  und somit von Basisfunktionspaaren, für die die Abschätzung über dem Schwellenwert liegt. Der Gesamtaufwand für die Erzeugung der Multipolbasisintegrale skaliert demnach asymptotisch nur noch mit der Zahl der Orbitalgruppen, also linear. Die Anwendung der Schwarz-Ungleichung verbessert den Vorfaktor.

Wird das Molekül nicht in Orbitalgruppen aufgeteilt, skaliert die Zahl der signifikanten Elemente  $\tilde{D}_{\mu\nu}^{\max}$  mit der Zahl der besetzten Orbitale, also linear, und da die Zahl der Orbitalgruppen dann konstant gleich eins ist, ist das auch die Gesamtskalierung.

### 4.5.3 Transformation der Multipolintegrale

Durch konsequente Ermittlung von oberen Schranken für jeden Beitrag in (4.41) läßt sich auch für diesen Schritt ein Prescreening-Algorithmus entwickeln. Allerdings würde das bedeuten, daß man auf die Multiplikation großer Matrizen verzichten müßte und sich mit einem niedrigeren Datendurchsatz zufriedengeben müßte. Um den Einfluß dieses Effekts so gering wie möglich zu halten, sollten in diesem Fall immer mehrere Schalen zusammengefaßt und einheitlich behandelt werden („Shell Merging“), was einen großen technischen Aufwand bedeuten würde. Auf jeden Fall wäre der Mehraufwand erheblich und müßte durch die erzielten Einsparungen erst einmal aufgewogen werden.

Da der Vorfaktor dieses Schrittes ohnehin nicht sehr groß ist, erscheint es angemessener, auf ein aggressives Prescreening unter großem technischen Aufwand zu verzichten und unter Beibehaltung des Matrixformalismus' lineare Skalierung zu gewährleisten. Das ist leicht möglich, wie im folgenden gezeigt wird.

Betrachten wir für eine gegebene Orbitalgruppe  $\mathcal{G}$  die Multipol-Basisintegrale  $\bar{Q}_{\mu\nu}^{m:\mathbf{R}_0(\mathcal{G})}$ , die den vorigen Prescreening-Schritt überlebt haben. Aufgrund von (4.105) sind das nur solche, für die  $\mu$  und  $\nu$  sich in räumlicher Nähe zu  $\mathcal{G}$  befinden. Sie lassen sich vollständig als Elemente einer quadratischen Matrix darstellen, deren Dimension nicht mit der Molekülgröße skaliert. Die benötigte Untermenge von Basisfunktionen nennen wir  $\text{BF}(\mathcal{G})$ .

Somit werden von den Matrizen  $\{P_{\mu r}\}$  und  $\{L_{\nu i}\}$  in (4.43) auch nur die entsprechenden Submatrizen gebraucht, für die jeweils die Zeilen (AO-Indizes) dieser Untermenge entnommen sind, also  $\mu \in \text{BF}(\mathcal{G})$ ,  $\nu \in \text{BF}(\mathcal{G})$ . Diese Dimensionen sind dann ebenfalls asymptotisch unabhängig von der Molekülgröße. Für die anderen Dimensionen gilt das ohnehin, wie bereits dargelegt wurde:  $i$  ist Teil der Orbitalgruppe,  $i \in \mathcal{G}$ , und  $r$  Teil der Vereinigungsmenge der zugehörigen vereinigten Paardomänen,  $r \in \{\text{UP1}(i) | i \in \mathcal{G}\}$ . Der Transformationsschritt (4.43) ist dann  $\mathcal{O}(1)$  für jede einzelne Orbitalgruppe und  $\mathcal{O}(N)$  insgesamt.

Dieser Ansatz liefert nur lineare Skalierung, wenn tatsächlich eine Unterteilung in Orbitalgruppen vorgenommen wird. Andernfalls, wenn sich gewissermaßen alle Orbitale gemeinsam in einer Orbitalgruppe befinden, ist  $\text{BF}(\mathcal{G})$  im wesentlichen gleich der Gesamtzahl der Basisfunktionen und proportional zur Molekülgröße. Die Transformation bleibt dann ein  $\mathcal{O}(N^3)$ -Schritt. Da jedoch wie gesagt dieser Schritt einen geringen Vorfaktor hat, erscheint es vertretbar, daß die lineare Skalierung hier erst einsetzt, wenn eine Unterteilung in mehrere Orbitalgruppen erforderlich ist.

## 4.6 Implementierung. Effizienz

In diesem die theoretische Behandlung der Multipolnäherung abschließenden Abschnitt wird, die Brücke zur Praxis schlagend, noch etwas genauer auf die Implementierung des Verfahrens eingegangen.

Die multipolapproximierte Behandlung der langreichweitigen Integrale läßt sich klar in zwei zeitlich aufeinanderfolgende Schritte einteilen:

1. Die Berechnung der *Multipolintegrale*, die aus der Berechnung der Multipol-Basisintegrale und ihrer Transformation besteht.
2. Die eigentliche *Multipolentwicklung*, die für jedes Paar bzw. jeden Block<sup>23</sup> die Translation der benötigten Multipolintegrale, das Aufstellen der Wechselwirkungsmatrix und die Berechnung der multipolgenäherten langreichweitigen Austauschintegrale durch Matrixmultiplikation umfaßt.

Die technischen Vorgänge bei der Ausführung eines jeden dieser beiden Schritte werden nun beschrieben.

---

<sup>23</sup>siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 63

## 4.6.1 Multipolintegrale

### Multipolsätze

Die Bereitstellung der Multipolintegrale setzt sich im wesentlichen aus der Berechnung der Basisintegrale und ihrer Transformation zusammen<sup>24</sup>. Doch wie ist dies praktisch umzusetzen?

Naheliegender wäre, zunächst alle Multipol-Basisintegrale zu berechnen und anschließend die Integraltransformation durchzuführen. Der Nachteil dieses Vorgehens ist, daß die Zwischenspeicherung aller Basisintegrale auf einmal bei weitem zu viel Speicherplatz benötigen würden, weitaus mehr als die endgültig benötigten transformierten Integrale (für eine gegebene Multipolspezies  $(l, m, n)$  gibt es  $N^2$  Basisintegrale  $\bar{Q}_{\mu\nu}^{(l,m,n)}$ , wenn  $N$  die Zahl der Basisfunktionen ist, aber  $m \times \overline{\text{UPI}}$  Integrale  $\check{Q}_{ri}^{(l,m,n)}$ , wobei  $m$  die Zahl der besetzten Orbitale ist und  $\overline{\text{UPI}}$  die durchschnittliche Größe der UP1-Domänen).

Als Alternative böte es sich an, für jede Multipolspezies  $(l, m, n)$  zunächst die Basisintegrale  $\bar{Q}_{\mu\nu}^{(l,m,n)}$  zu berechnen und anschließend sofort zu transformieren, wodurch der Speicherplatzbedarf drastisch reduziert würde. Dies wäre jedoch nicht optimal effizient, da dann aufgrund der internen Struktur des Integralprogramms [99] viele redundante Berechnungen ausgeführt würden.

Daher werden immer so viele Multipolspezies auf einmal behandelt, daß der zur Verfügung stehende Speicherplatz möglichst voll ausgenutzt wird. Hierzu wurde die Schnittstelle des Integralprogramms so modifiziert, daß eine Liste von Multipolspezies übergeben werden kann, für die dann die Multipolbasisintegrale berechnet werden. Die Menge der Multipolspezies, für die die Basisintegrale auf einmal berechnet werden, nennen wir *Multipolsatz*.

### Vereinheitlichte Behandlung von Multipolintegralen: Modifiziertes Prescreening

Beim Prescreening ergibt sich eine Modifikation: Da die Multipolintegrale hinterher nicht nur zur Berechnung der langreichweitigen Integrale für starke und schwache Paare, sondern auch der herkömmlich multipolapproximierten Austauschintegrale für die Fernpaare dienen [24], ist den für beides relevanten Multipolrängen bei der Prescreening-Ungleichung (4.105) die UP2-Domäne und nicht die UP1-Domäne zugrunde zu legen. Die UP2-Domäne eines Orbitals  $i$  ist die Vereinigungsmenge aller starker, schwacher und Fernpaare, an denen es beteiligt ist.

Um Multipolränge zu unterscheiden, die für Fernpaare relevant sind oder nicht, definieren wir an dieser Stelle die Symbole  $p_1$  für den höchsten Multipolrang bei der Entwicklung der langreichweitigen Integrale (das betrifft nur starke und schwache Paare) und  $p_2$  für den höchsten Rang bei der herkömmlichen Multipolbehandlung der Fernpaare. Seit [24] wird  $p_2 = 3$  verwendet, während  $p_1$  meist viel höher gewählt wird<sup>25</sup>.

<sup>24</sup>siehe Abschnitt 4.1.5, Seite 67

<sup>25</sup>Die Implementierung sieht zusätzlich die Möglichkeit vor, unterschiedliche höchste Multipolränge

Tatsächlich wird hier grundsätzlich die UP2-Domäne verwendet, da erhebliche numerischen Fehler zu beobachten sind, wenn nach der UP1-Domäne und der UP2-Domäne gescreente Multipolintegrale gemischt werden.

### Transformation

Kehrt das Integralprogramm zurück und die Multipolbasisintegrale für den aktuellen Multipolsatz liegen vor, wird für eine Multipolspezies nach der anderen die Transformation nach (4.43) durchgeführt<sup>26</sup>. Dies geschieht wie bereits dargelegt durch Multiplikation der minimalen benötigten Submatrizen<sup>27</sup>. Dieser Schritt ist exakt, daher kann hier je nach Bedarf die UP1- oder UP2-Domäne verwendet werden.

Am Schluß werden alle transformierten Integrale des Satzes gestreut auf die Festplatte geschrieben. „Gestreut“ heißt, daß die Integrale nicht zusammenhängend geschrieben werden. Es handelt sich um eine Art Umsortierungsschritt, der dem Übergang  $\check{Q}_{ai}^{m:\mathbf{R}_0} \rightarrow Q_m^{ai:\mathbf{R}_0}$  in (4.42) entspricht. Wie die Integrale auf die Festplatte gespeichert werden, wird im folgenden besprochen.

### Speicheraufteilung, Kompression

Zu speichern sind alle benötigten Multipolintegrale  $Q_{mr}^{i:\mathbf{R}_0}$ . Dabei läuft  $i$  über alle besetzten Orbitale,  $m$  über alle Multipolspezies mit Rang  $\leq p$  und  $r$  über alle virtuellen Orbitale  $\in \text{UP1}(i)$  bzw.  $\in \text{UP2}(i)$ , je nach dem, ob der Rang von  $m \leq p_2$  ist (dann wird die UP2-Domäne benötigt) oder nicht.

Bei der Multipolentwicklung soll anhand eines gegebenen Orbitalindizes  $i$  auf diese Integrale zugegriffen werden können. Daher sollte dies der langsamste Index sein (d. h., zuerst kommen alle Multipolintegrale zu Orbital 1, dann alle zu Orbital 2 usw.). Der zweitlangsamste Index sollte  $m$  sein, weil so beim gestreuten Speichern des Multipolsatzes nur ein Plattenzugriff pro besetztem Orbital nötig ist. Der schnellste Index ist dann  $r$ . Die Speicherung erfolgt komprimiert, das heißt, für  $r \notin \text{UPn}(i)$  wird auch kein Speicherplatz belegt.

Es wird eine Liste geführt, in der für jedes besetzte Orbital  $i$  ein Zeiger auf den Anfang der zugehörigen Daten steht. Diese lassen sich leicht mit Hilfe der Länge des Datensatzes für jedes Orbital errechnen, sie beträgt  $[\text{Anzahl Multipolspezies} \leq p_2] \times [\text{Länge von UP2}(i)] + [\text{Anzahl Multipolspezies} > p_2 \text{ und } \leq p_1] \times [\text{Länge von UP1}(i)]$ .

### Anzahl der Multipolspezies, Skalierung mit $p$

Der Aufwand zur Berechnung der Multipolintegrale ist direkt proportional zur Anzahl der Multipolspezies, für die Integrale gerechnet werden. Die Frage ist also, wieviele

---

für die einheitliche monopolare Entwicklung und die Entwicklung in vier Blöcken zu verwenden, also praktisch starke und schwache Paare unterschiedlich zu behandeln.

<sup>26</sup>siehe Abschnitt 4.1.5, Seite 67

<sup>27</sup>siehe Abschnitt 4.5.3, Seite 86

Multipolspezies gibt es mit Rang  $\leq p$ ?

Der erste Teil zur Antwort ist die Bestimmung der Anzahl Multipolspezies  $(n_x, n_y, n_z)$  mit einem bestimmten Rang  $n$ , also  $n_x + n_y + n_z = n$ . Hierbei kann der  $x$ -Exponent  $n_x$  alle Werte zwischen 0 und  $n$  annehmen. Ist  $n_x$  gewählt, bleibt für  $n_y$  ein Bereich von 0 bis  $n - n_x$ , das sind  $n - n_x + 1$  Möglichkeiten.  $n_z$  ist nicht mehr frei wählbar, wenn  $n_x$  und  $n_y$  gewählt sind, sondern gleich  $n - n_x - n_y$ . Die gesuchte Anzahl ist also

$$\sum_{n_x=0}^n (n - n_x + 1) = \sum_{k=1}^{n+1} k = \frac{1}{2}(n+1)(n+2). \quad (4.108)$$

Die Gesamtzahl der Multipolspezies mit Rang  $\leq p$  ist somit

$$\sum_{n=0}^p \frac{1}{2}(n+1)(n+2) = \frac{1}{6}(p+1)(p+2)(p+3). \quad (4.109)$$

Diese Gleichung läßt sich leicht durch vollständige Induktion beweisen<sup>28</sup>. Man beachte, daß diese Formel auch das Monopolintegral enthält. Sollen Monopolintegrale nicht verwendet werden, verringert sich die Zahl der Multipolspezies um eins.

Die letzte Gleichung zeigt, daß die Zahl der Multipolintegrale  $\mathcal{O}(p^3)$  ist. Dies ist zugleich die Skalierung der Computerkosten für diesen Schritt.

In Abbildung 4.3 wird das Vorgehen grob zusammengefaßt.

## 4.6.2 Multipolentwicklung

Die Multipolentwicklung wird durch eine Schleife über alle Paare getrieben, für die multipolgenäherte Austauschintegrale benötigt werden.

Für Fernpaare findet eine herkömmliche Multipolentwicklung der asymmetrischen Domäne statt. Für starke und schwache Paare wird aufgrund des Orbitalabstandes die Weiche zwischen einheitlicher monopolarer Entwicklung aller Integrale des Paares und Behandlung in vier Blöcken unterschieden<sup>29</sup>. In jedem Fall werden zuerst die Multipolintegrale für beide Orbitale von der Festplatte gelesen und dabei die Integraldaten weiter komprimiert, da nun nur noch die Paardomäne oder gar eine Orbitaldomäne relevant ist und nicht mehr die vereinigte Paardomäne. Bevor dann die eigentlichen

<sup>28</sup>Der Induktionsanfang ist trivial, der Induktionsschritt ist

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{p+1} \frac{1}{2}(n+1)(n+2) &= \frac{1}{6}(p+1)(p+2)(p+3) + \frac{1}{2}(p+2)(p+3) \\ &= \frac{1}{6}(p+2)(p+3)(p+4). \end{aligned}$$

<sup>29</sup>siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 63

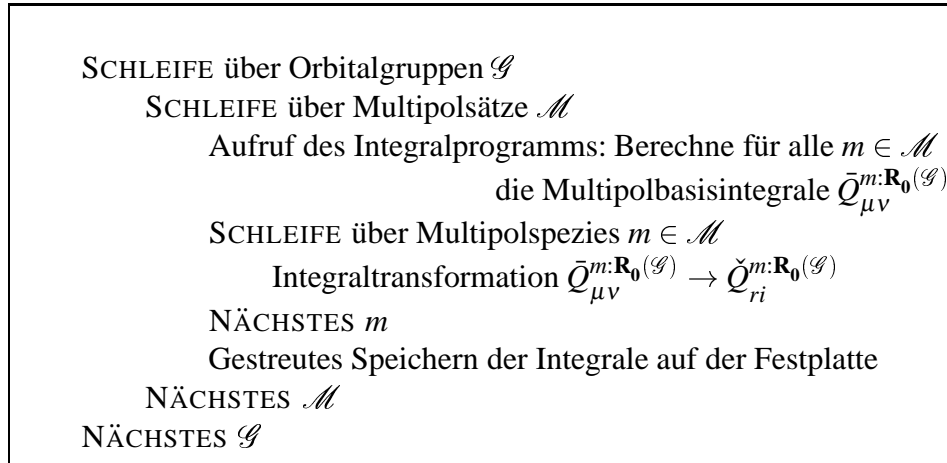


ABBILDUNG 4.3: Schematischer Ablauf der Berechnung der Multipolintegrale

Multipolentwicklungen stattfinden, muß gegebenenfalls die Translation nach (4.48) dieser Integrale besorgt werden.

**Einheitliche monopolare Behandlung.** Bei der monopolaren Entwicklung muß lediglich gewährleistet sein, daß für beide Orbitale die Multipolintegrale für den selben Aufpunkt vorliegen. Daß ist automatisch gegeben, wenn beide Orbitale zur gleichen Orbitalgruppe gehören. Ansonsten wird eine Translation für beide Orbitale zum in der Mitte zwischen beiden Gruppenzentren gelegenen Punkt durchgeführt.

**Behandlung in vier Blöcken.** Hier werden für beide Orbitale je zwei Versionen benötigt: Einmal mit dem Aufpunkt am jeweiligen Orbitalzentrond  $[\mathbf{R}_1$  bzw.  $\mathbf{R}_j$ , siehe (4.30) und (4.31)], und einmal am Punkt in der Mitte zwischen beiden Zentroiden  $[\mathbf{R}_m$ , siehe (4.32)]

**Behandlung von Fernpaaren.** Dazu werden die Integrale mit Aufpunkt am jeweiligen Orbitalzentrond benötigt.

Die Translation entspricht der Multiplikation einer Matrix, deren beide Dimensionen  $\mathcal{O}(p^3)$  sind, mit einer Matrix, deren eine Dimension  $\mathcal{O}(p^3)$  und deren andere Dimension  $\mathcal{O}(1)$  ist. Sie ist also ein  $\mathcal{O}(p^6)$ -Vorgang.

Hat man durch Translation die erforderlichen Integrale erzeugt, ist für jeden Block nur noch eine monopolare oder bipolare Multipolentwicklung durchzuführen, deren Ergebnis die Austauschintegrale sind. Bei der bipolaren Entwicklung laufen jeweils folgende Schritte ab:

1. Zunächst werden die  $C_{k,l}^R$  durch Aufstellen und Lösen des Gleichungssystems (4.90) bestimmt.  $R$  (der Abstand der Zentren) ist dabei der variable Parameter,

der es erforderlich macht, daß dies für jedes Paar von neuem geschehen muß. Wie schon dargelegt, verursacht dieser Schritt  $\mathcal{O}(p^6)$  Kosten<sup>30</sup>.

2. Mit Hilfe der  $C_{k,l}^R$  und den Gleichungen (4.76) und (4.78) können dann in zwei Schritten die  $D_{ijk}^R$  berechnet werden. Durch Abzählen der Indizes in den beiden Gleichungen ermittelt man leicht, daß der erste Schritt  $\mathcal{O}(p^4)$  und der zweite Schritt  $\mathcal{O}(p^6)$  skaliert.
3. Die Matrixelemente der Wechselwirkungsmatrix  $U_{(i,j,k)(l,m,n)}^R$  lassen sich nun mit Hilfe der  $D_{i,j,k}$  nach (4.17) unter  $\mathcal{O}(p^6)$  Kosten ermitteln.
4. Die eigentliche Multipolentwicklung besteht aus zwei Matrixmultiplikationen nach (4.29). Die beiden Dimensionen der in der Mitte stehenden Wechselwirkungsmatrix sind  $\mathcal{O}(p^3)$ , die der Multipolmatrizen jeweils einmal  $\mathcal{O}(p^3)$  und einmal  $\mathcal{O}(1)$ . Die erste Matrixmultiplikation ist also  $\mathcal{O}(p^6)$ , die zweite  $\mathcal{O}(p^3)$ .

Bei der monopolen Entwicklung sind die Schritte 3 und 4 die selben. Die Ermittlung der  $D_{ijk}^0$  vereinfacht sich aber. Es ist die Berechnung der  $C_i^0$  nach (4.87) nötig, woraus direkt die  $D_{ijk}^0$  nach (4.58) erhältlich sind. Diese Rechnungen sind außerdem nur einmal nötig, da hier kein vom Paar abhängiger Parameter auftritt (der Abstand der Zentren ist immer null). Das gilt auch für Schritt 3, die Berechnung von  $U_{(i,j,k)(l,m,n)}^0$ <sup>31</sup>.

Sobald alle Integrale eines Paares berechnet wurden, werden sie auf die Festplatte zurückgespeichert, gegebenenfalls nachdem die Summe der kurz- und langreichweitigen Integrale gebildet wurde. In dieser Form fließen sie anschließend in die iterative Lösung der MP2-Gleichungen ein<sup>32</sup>.

Das Verfahren wird in Abbildung 4.4 vereinfacht zusammengefaßt.

### Skalierung mit $p$

Weil kein Schritt teurer als  $\mathcal{O}(p^6)$  ist, entspricht dies auch der Gesamtskalierung des Verfahrens. Es handelt sich um die bestmögliche Skalierung für eine kartesische Multipolentwicklung, da grundsätzlich  $\mathcal{O}(p^6)$  Wechselwirkungsterme auftreten ( $\mathcal{O}(p^3)$  Multipolmomente der einen Ladungsverteilung wechselwirken mit  $\mathcal{O}(p^3)$  Multipolmomenten der anderen Ladungsverteilung).

<sup>30</sup>siehe Abschnitt 4.3.1, Seite 72

<sup>31</sup>Jedoch sind die Kosten für diesen Schritt sehr gering, so daß man stattdessen auch den Speicherplatz für diese potentiell große Matrix sparen und sie bei Bedarf immer wieder neu aus den  $D_{ijk}^0$  berechnen kann.

<sup>32</sup>siehe Abschnitt 2.3.3, Seite 35

Wechselwirkungsmatrix: berechne  $U^0$

SCHLEIFE über starke und schwache Paare  $ij$

Lese  $Q_{[ij]}^{i:R_0(i)}$  und  $Q_{[ij]}^{j:R_0(j)}$

FALLS Abstand von  $ij < r_m$

FALLS  $R_0(i) \neq R_0(j)$

Translation zu gemeinsamem Zentrum  $R$

Monopolare Entwicklung:  $L_{[ij,ij]}^{K^{ij}} := Q_{[ij]}^{i:R^\dagger} U^0 Q_{[ij]}^{j:R}$

ANDERNFALLS

FALLS Abstand von  $ij < r_i$

Wechselwirkungsmatrix: berechne  $U^{R_{ij}}$

Translation: berechne  $Q_{[i]}^{i:R_i}$ ,  $Q_{[ij]}^{i:R_m}$ ,  $Q_{[j]}^{j:R_j}$ ,  $Q_{[ij]}^{j:R_m}$

Monopolare Entwicklung:  $L_{[i,i]}^{K^{ij}} := Q_{[i]}^{i:R_m^\dagger} U^0 Q_{[i]}^{j:R_m}$

Monopolare Entwicklung:  $L_{[j,j]}^{K^{ij}} := Q_{[j]}^{i:R_m^\dagger} U^0 Q_{[j]}^{j:R_m}$

ANDERNFALLS

Wechselwirkungsmatrizen: berechne  $U^{R_{ij}}$  und  $U^{R_{ij}/2}$

Translation: berechne  $Q_{[i]}^{i:R_i}$ ,  $Q_{[j]}^{i:R_m}$ ,  $Q_{[j]}^{j:R_j}$ ,  $Q_{[ij]}^{j:R_m}$

Bipolare Entwicklung:  $L_{[i,i]}^{K^{ij}} := Q_{[i]}^{i:R_i^\dagger} U^{R_{ij}/2} Q_{[i]}^{j:R_m}$

Bipolare Entwicklung:  $L_{[j,j]}^{K^{ij}} := Q_{[j]}^{i:R_m^\dagger} U^{R_{ij}/2} Q_{[j]}^{j:R_j}$

WEITER

Bipolare Entwicklung:  $L_{[i,j]}^{K^{ij}} := Q_{[i]}^{i:R_i^\dagger} U^{R_{ij}} Q_{[j]}^{j:R_j}$

Monopolare Entwicklung:  $L_{[j,i]}^{K^{ij}} := Q_{[j]}^{i:R_m^\dagger} U^0 Q_{[i]}^{j:R_m}$

WEITER

Approximierte  $L_{[ij,ij]}^{K^{ij}}$  auf Festplatte schreiben

NÄCHSTES  $ij$

SCHLEIFE über Fernpaare  $ij$

Lese  $Q_{[ij]}^{i:R_0(i)}$  und  $Q_{[ij]}^{j:R_0(j)}$

Wechselwirkungsmatrix: berechne  $U^{R_{ij}}$

Translation: berechne  $Q_{[i]}^{i:R_i}$ ,  $Q_{[j]}^{j:R_j}$

Bipolare Entwicklung:  $L_{[i,j]}^{K^{ij}} := Q_{[i]}^{i:R_i^\dagger} U^{R_{ij}} Q_{[j]}^{j:R_j}$

Approximierte  $K_{[i,j]}^{ij}$  auf Festplatte schreiben

NÄCHSTES  $ij$

ABBILDUNG 4.4: Schematischer Ablauf der Durchführung der Multipolentwicklung

### 4.6.3 Parallelisierung

Ein spezieller Aspekt der Implementierung, der hier in aller Kürze noch angesprochen werden soll, ist die Parallelisierung. Damit ist die Einrichtung des Programms für den Parallelbetrieb gemeint, also des Betriebs auf mehreren Prozessoren eines Multiprozessorrechners oder auch mehreren untereinander vernetzten Rechnern („Cluster“) gleichzeitig. Im Idealfall wird sich die benötigte Rechenzeit umgekehrt proportional zur Zahl der eingesetzten Prozessoren verhalten. Parallelisierung bietet somit eine Möglichkeit, die Rechenzeit drastisch zu verkürzen, so daß ein rasch benötigtes Resultat schneller erhalten werden kann. (Die Computerkosten bleiben jedoch im beschriebenen Idealfall konstant, da ja entsprechend mehr Ressourcen eingesetzt werden.)

Um dies zu erreichen, muß für jeden rechenzeitkritischen Schritt eine Strategie entwickelt und implementiert werden, die dafür nötigen Rechenschritte gleichmäßig auf die zur Verfügung stehenden Prozessoren zu verteilen, unter folgender Randbedingung: Während sich das Programm in einer solchen parallelen Phase befindet, muß jeglicher Datenaustausch zwischen den einzelnen Prozessoren („Kommunikation“) möglichst vermieden oder auf ein Minimum beschränkt werden, da dies stets mit Latenz- und Wartezeiten und damit empfindlichen Leistungseinbußen verbunden ist.

In MOLPRO erfolgt die Parallelisierung mit Hilfe des Global Array Toolkits [100, 101], das einen transparenten Zugriff auf von den Teilprozessen gemeinsam verwendete Speicherressourcen ermöglicht, unabhängig davon, ob sich diese in tatsächlich von allen Prozessoren gemeinsam in symmetrischer Weise genutzter Speicherhardware („Shared Memory“) befinden oder in Speicher, der einzelnen Prozessoren zugeordnet ist und auf den die übrigen nur mit hoher Latenzzeit zugreifen können („Local Memory“ / „Distributed Memory“).

Im Fall der Multipolnäherung lassen sich ohne weiteres zwei Schritte ausmachen, für die eine parallele Implementierung notwendig ist, nämlich die Berechnung der Multipolintegrale und die Durchführung der Multipolentwicklung.

#### Multipolintegrale

Hierfür sind zwei Strategien implementiert worden.

Die naheliegendste Strategie ist hier die Parallelisierung über Multipolsätze<sup>33</sup>, d. h. jeder Teilprozess ist für die Berechnung einer Teilmenge der Multipolsätze verantwortlich. Dieser Ansatz minimiert die Kommunikation zwischen den Prozessen, denn die nötigen Rechnungen für jeden Multipolsatz hängen nicht vom Ergebnis für andere Multipolsätze ab. Um eine gleichmäßige Verteilung auf die Prozessoren zu erzielen, kann es notwendig sein, eine andere Aufteilung der Multipolspezies in Multipolsätze vorzunehmen – wird z. B. auf acht Prozessoren gerechnet, dann sollten auch nicht weniger als acht gleichmäßig große Multipolsätze gebildet werden, sonst bleibt ein Teil der Prozessoren unbeschäftigt. Als Konsequenz dieses Vorgehens kann sich die

---

<sup>33</sup>siehe Abschnitt 4.6.1, Seite 88

Zahl der für jeden Multipolsatz redundant ausgeführten Berechnungen beim Parallelbetrieb erhöhen, und im asymptotischen Fall vieler Prozessoren wird sich für sie keine Beschleunigung durch Steigerung der Prozessorenzahl („Speedup“) ergeben.

Eine alternative Strategie, die (um den Preis erhöhter Kommunikation zwischen den Prozessoren) diesen Nachteil vermeidet, besteht in einer Parallelisierung der Basisintegralberechnung selbst, indem über Schalenpaare parallelisiert wird. Jeder Prozess berechnet einen Teil der Basisintegrale für jede Multipolspezies, während die übrigen zu null initialisiert und nicht verändert werden; die Gesamtmatrizen  $\{Q_{\mu\nu}^m\}$  werden dann als Summe der in den Teilprozessen erstellten Matrizen („globale Summe“) berechnet. In diesem Fall muß dann über Transformation und Kompression jeweils extra parallelisiert werden, die Parallelisierung dieser Schritte ist trivial und erfolgt über Multipolspezies bzw. besetzte Orbitale.

### **Multipolentwicklung**

Die Parallelisierung dieses Schrittes ist wiederum trivial, sie erfolgt über Paare. Die Ergebnisse der Multipolentwicklung für jedes Paar hängen nicht von den Ergebnissen für andere Paare ab, so daß sich die nötige Kommunikation auf die abschließende Synchronisation beschränkt.

Aus Zeitgründen wurden für die parallele Implementierung der Multipolnäherung keine Benchmarkrechnungen durchgeführt.



# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Auswahl und Durchführung der Benchmarks

#### 5.1.1 Testsysteme

##### Peptidketten

Bereits früher wurden Rechenzeiten und Genauigkeiten lokaler, multipolgenäherter LMP2-Rechnungen an unterschiedlich grossen Glycin-Oligopeptiden in vollständig gestreckter Konformation untersucht [18, 24]. Wir bezeichnen sie hier als  $\text{gly}_n$  ( $n \in \{4, 8, 12, 16, 20\}$ ), damit ist ein lineares Peptid aus  $n$  kondensierten Glycineinheiten gemeint (siehe Abbildung 5.1).

Es handelt sich um besonders lange und gleichzeitig sehr dünne Moleküle. Beim Einbau zusätzlicher Glycineinheiten wächst das System nur in die Länge, nicht in der Breite oder Höhe. In diesem Fall spricht man von einem „eindimensionalen“ Benchmarksystem.

Auf solchen eindimensionalen Systemen liegt üblicherweise der Schwerpunkt, wenn  $\mathcal{O}(N)$ -Methoden zu benchmarken sind. In ihnen wächst nämlich der mittlere Abstand zwischen verschiedenen Teilen des Systems besonders schnell mit seiner Größe (etwa proportional), ebenso die Anzahl großer Abstände. So lässt sich der effizienzsteigernde Effekt der unterschiedlichen Prescreening-Maßnahmen am besten demonstrieren, und

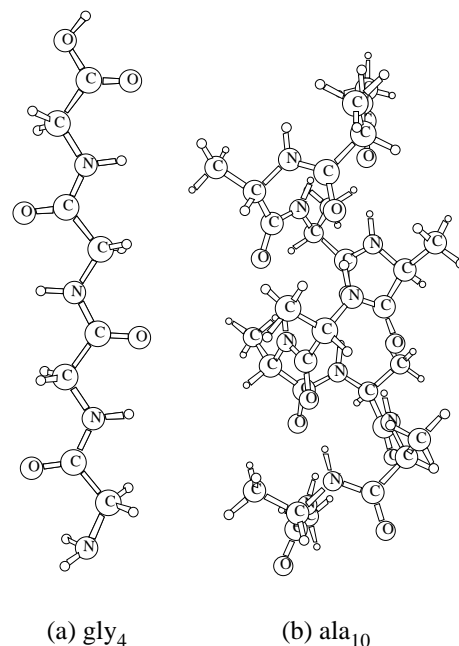


ABBILDUNG 5.1: Oligopeptid-Systeme. (a) Glycin-Tetrapeptid als gestreckte Kette („gly<sub>4</sub>“), (b) Alanin-Decapeptid als  $\alpha$ -Helix („ala<sub>10</sub>“)

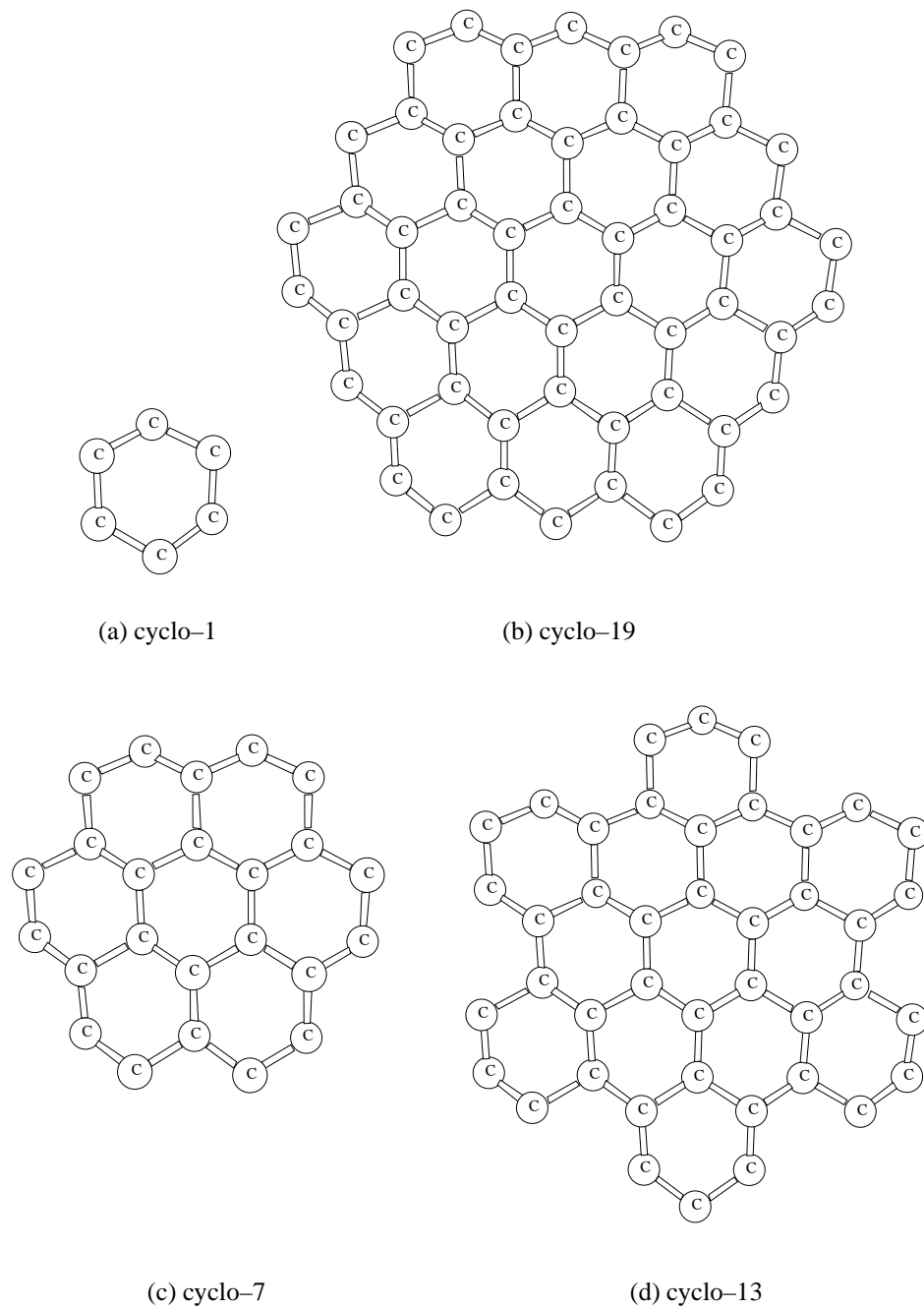


ABBILDUNG 5.2: Zweidimensional ausgedehnte Testsysteme. Von links oben im Gegenuhreigersinn:  $C_6H_{12}$  (Cyclohexan, „cyclo-1“),  $C_{24}H_{36}$  („cyclo-7“),  $C_{42}H_{60}$  („cyclo-13“) und  $C_{54}H_{72}$  („cyclo-19“). Die Systeme sind gesättigt, die Wasserstoffatome aber nicht dargestellt. Alle Sechsringe liegen in Sesselform vor.

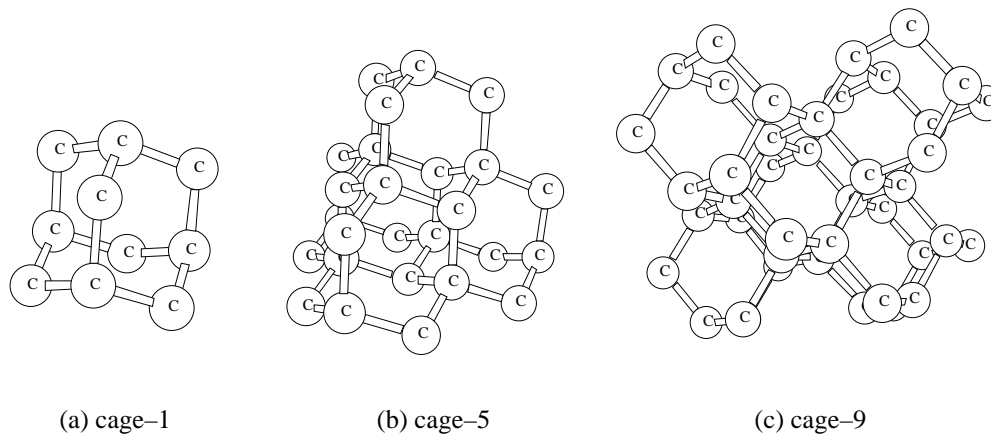


ABBILDUNG 5.3: Dreidimensional ausgedehnte Testsysteme: Ausschnitte der Diamantstruktur. (a)  $C_{10}H_{16}$  (Adamantan, „cage-1“), (b)  $C_{26}H_{32}$  („cage-5“), (c)  $C_{42}H_{48}$  („cage-9“). Die Oberflächen sind mit Wasserstoffatomen abgesättigt, die in der Darstellung weggelassen sind.

der asymptotische Bereich, in dem die Abhängigkeit zwischen Molekülgröße und Rechenkosten tatsächlich annähernd linear ist, wird bereits für mäßig große Systeme erreicht.

Andererseits haftet solchen Systemen etwas künstliches an. Sie haben nur bedingt Aussagekraft für konkrete Anwendungsfälle, in denen lange, stäbchenförmige Moleküle die Ausnahme und nicht die Regel sind. Dies gilt für die  $gly_n$ -Systeme in besonderem Maße, da Peptide in Wirklichkeit meist keine linearen isolierten Ketten bilden, sondern kompaktere Konformationen annehmen. Das System  $ala_{10}$  (siehe Abbildung 5.1), ein Peptid aus zehn kondensierten Alanin-Einheiten, bildet eine Brücke zu realistischen Systemen, da es hier als  $\alpha$ -Helix vorliegt und außerdem Seitenketten hat. Diese Geometrie wurde ebenfalls aus einer früheren Arbeit entliehen [18, 53].

### Zwei- und dreidimensionale Testsysteme

Als zweidimensionale Systeme wurde eine Reihe von scheibenförmigen, annähernd runden Molekülen konstruiert, die aus annelierten Cyclohexanringen<sup>1</sup> aufgebaut sind (siehe Abbildung 5.2). Die Geometrien wurden mit der semiempirischen AM1-Methode [102–105] optimiert. Dabei wurde die Schnittstelle des kommerziellen Molecular-Modeling-Pakets Cerius2 zu MOPAC 6 [106] benutzt. Die vier Systeme enthalten ein, sieben, dreizehn und neunzehn Cyclohexanringe und werden im weiteren mit *cyclo-1*, *cyclo-7*, *cyclo-13* und *cyclo-19* abgekürzt.

Weiter wurden dreidimensionale Systeme entwickelt, indem als Bauelement Adamantankäfige verwendet wurden, so daß (an den Oberflächen mit Wasserstoff ab-

<sup>1</sup>In der Linear-Scaling-Literatur werden stattdessen häufig annelierte Benzolringe genommen, also Ausschnitte aus Graphitschichten. Dies kommt aber für Rechnungen mit lokalen Korrelationsmethoden nicht in Frage, da die entstehenden Systeme naturgemäß sehr stark delokalisiert sind.

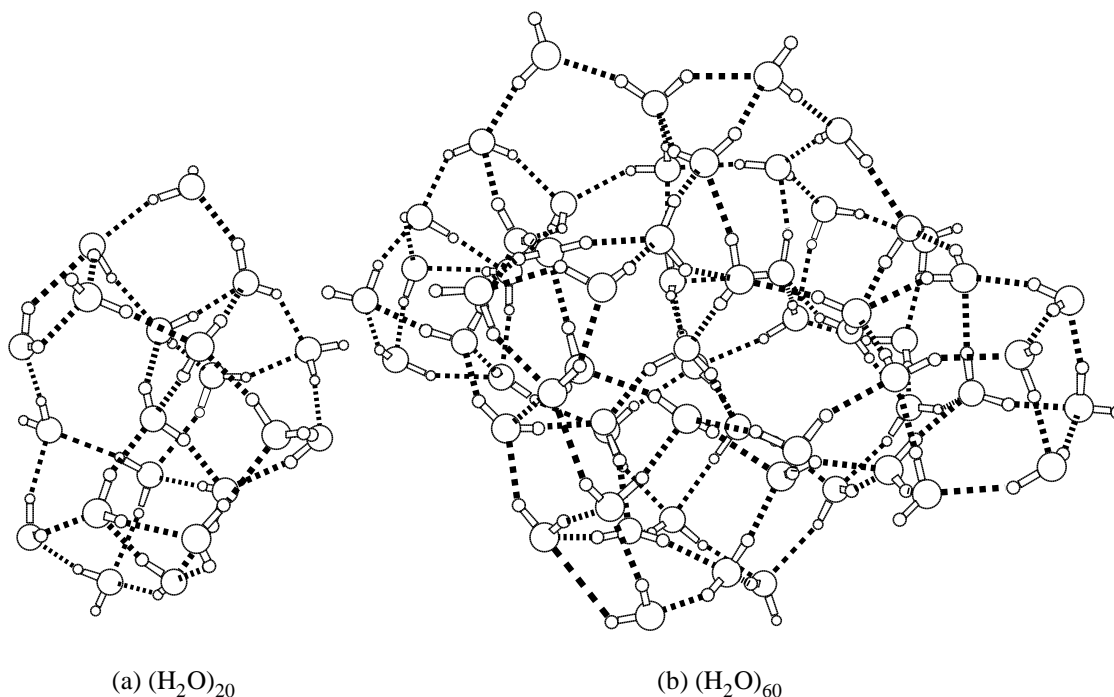


ABBILDUNG 5.4: Dreidimensional ausgedehnte Testsysteme: Wassercluster

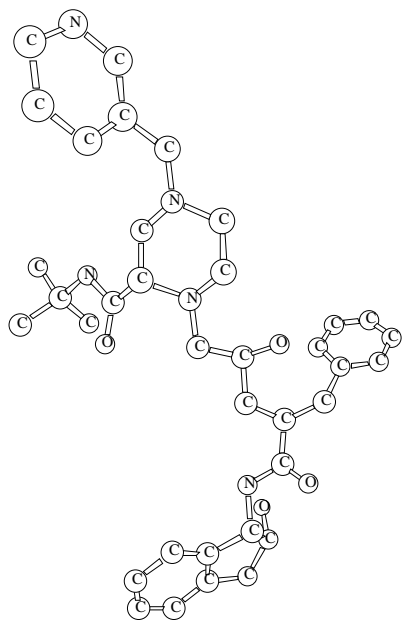
gesättigte) Ausschnitte aus der Diamantstruktur entstehen (siehe Abbildung 5.3). Wiederum wurden Geometrieoptimierungen auf AM1-Niveau durchgeführt. Die drei Systeme bestehen aus ein, fünf und neun Adamantankäfigen und werden im folgenden unter cage-1, cage-5 und cage-9 geführt.

Ursprünglich war noch ein größeres Molekül in dieser Reihe vorgesehen. Jedoch sind schon die Rechnungen für cage-9 die teuersten der gesamten Studie, obwohl es mit 90 Atomen und 828 Basisfunktionen (VDZ-Basis) nur mittelgroß ist. Das liegt daran, daß es von den Abmessungen her extrem kompakt und klein ist. Im Vergleich zu ausgedehnten Molekülen bedingt das ein stark verringertes Einsparungspotential.

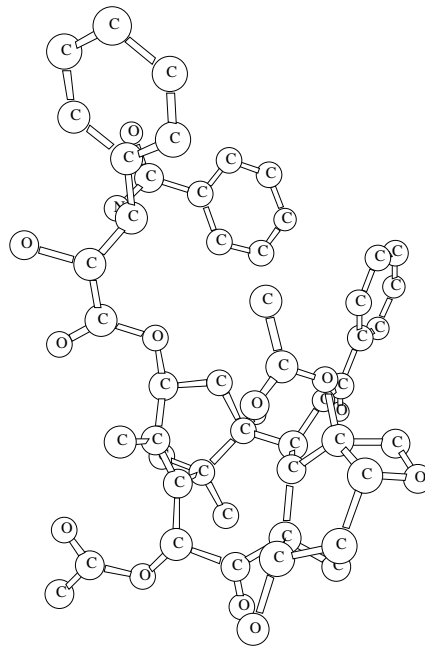
Um ausgedehnte dreidimensionale Systeme zeigen zu können, wurden daher noch zwei Wassercluster aus [18] verwendet (siehe Abbildung 5.4). Sie sind durch globale Geometrieoptimierung unter Verwendung eines speziell angepaßten Kraftfeldes erhalten worden [18]. Die Wassermoleküle in diesen Clustern sind sehr locker gepackt, im Gegensatz zu den Kohlenstoffatomen in der Diamantstruktur. Deshalb sind Rechnungen für die Wassercluster viel schneller als für vergleichbare cage- $n$ -Systeme.

### Wirkstoffmoleküle

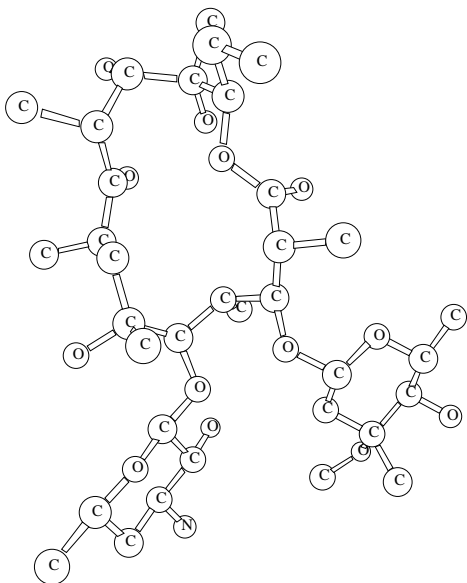
Um realistische molekulare Systeme zu studieren, die so oder ähnlich auch in wirklichen Anwendungen vorkommen könnten, wurden auch einige Wirkstoffmoleküle be-



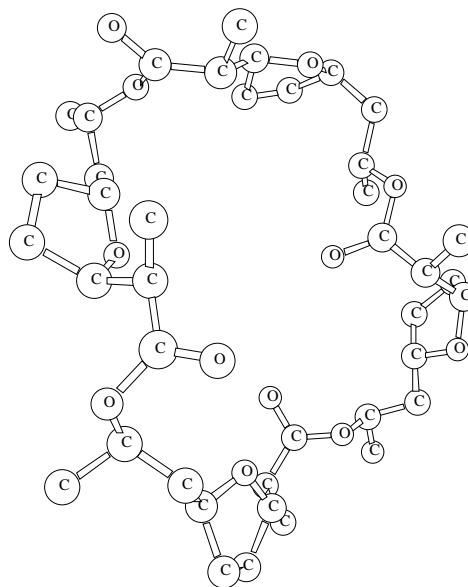
(a) Indinavir



(b) Taxol



(c) Erythromycin A



(d) Nonactin

ABBILDUNG 5.5: Wirkstoffmoleküle. Wasserstoffatome sind weggelassen

trachtet, deren Geometrien aus einer Internetdatenbank entnommen wurden [107].

Indinavir (auch Crixivan genannt) ist ein Proteaseinhibitor mit antiviraler Wirkung. Es wird in der Kombinationstherapie zur Behandlung von AIDS eingesetzt. Dabei wird es zusammen mit anderen Proteaseinhibitoren verwendet, um der Entstehung resistenter HI-Viren vorzubeugen [108].

Taxol (oder Paclitaxel), daß aus der Pazifischen Eibe gewonnen wird, ist ein hochwirksames Zytostatikum mit einzigartigem Wirkprinzip. Es verhindert den Abbau gewisser Zellstrukturen, der Mikrotubuli, die normalerweise nur während der Zellteilung auftreten, und hemmt so das weitere Wachstum und die erneute Teilung der Zelle. Taxol ist ein vielversprechendes Medikament zur Chemotherapie bestimmter Krebsarten, darunter Brustkrebs und das durch AIDS verursachte Kaposi-Sarkom [109].

Erythromycin A und Nonactin sind zwei Makrolid-Antibiotika. Sie bilden stabile Komplexe mit Kationen, ähnlich wie die bekannten Kronenether. So können sie Ionen in oder in der Nähe biologischer Membrane einfangen [110, 111].

## Enzymreaktion

Um die Leistung der neuen Methode an einer Reaktion zu studieren, die einen möglichen Anwendungsfall für die LMP2-Methode darstellt, wurde eine Enzymreaktion ausgewählt. Solche Reaktionen erscheinen deshalb besonders geeignet, weil für sie die genaue Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrücken nötig ist. Deshalb scheinen hier MP2- gegenüber Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden die bessere Wahl zu sein, vorausgesetzt, die Kosten sind vergleichbar.

Als konkretes Beispiel wurde die Esterspaltung durch das Enzym *Pseudomonas-Cepacia*-Lipase betrachtet, das vorher nur mit Hilfe von Kraftfeld-Molekulardynamikmethoden untersucht worden war [112, 113]. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurde als besonders geeignete Startstruktur die Kristallstruktur mit dem Code „5LIP“ der Protein Data Base (PDB) [114, 115] gewählt [116]. Sie zeigt das Enzym beim Angriff auf einen Ester. Von dieser Struktur wurden alle Atome entfernt bis auf einige, die das aktive Zentrum repräsentieren, und das Substrat unter Wahrung der vorgegebenen Geometrie durch ein einfaches Modellsubstrat ersetzt. Anschließend wurden die Wasserstoffatome ergänzt und eine semiempirische Geometrieoptimierung auf AM1-Niveau durchgeführt. Dabei entstand die in Abbildung 5.6 (b) dargestellte intermediäre Struktur. Durch Vergleich mit der ursprünglichen Kristallstruktur wurde verifiziert, daß die einzelnen Reste, die ja nun nicht mehr durch das Enzymgerüst fixiert sind, im großen und ganzen an ihren Plätzen geblieben waren.

Durch visuelle Manipulation dieser Struktur und anschließend erneute Geometrieoptimierung wurden die Eduktstruktur, Abbildung 5.6 (a), und die Produktstruktur erzeugt, Abbildung 5.6 (c). So ergeben sich zwei aufeinanderfolgende Reaktionsschritte; wir wollen sie als Schritt 1 (Edukt  $\rightarrow$  Intermediat) und Schritt 2 (Intermediat  $\rightarrow$  Produkt) bezeichnen. Man beachte, daß in allen drei Fällen eine volle Relaxation des ge-

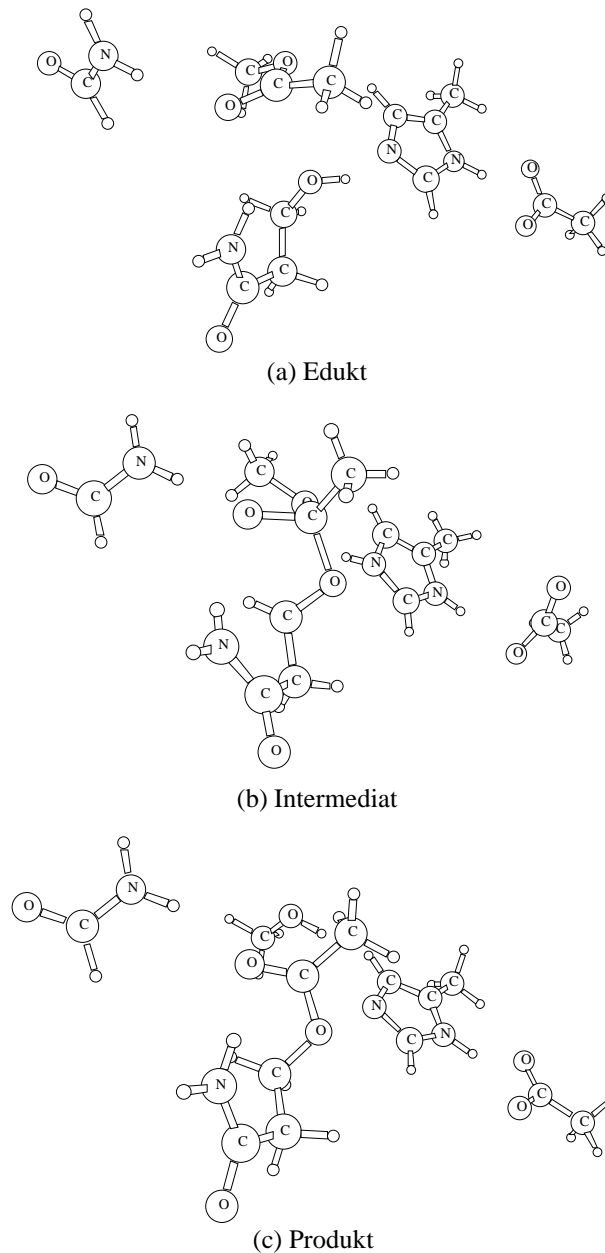


ABBILDUNG 5.6: Drei Modellstrukturen zum Studium der Spaltung eines Esters durch eine Lipase. In (a) ist halblinks oben das Modell für das Substrat zu sehen, Essigsäuremethylester. Die Moleküle halblinks unten, halbrechts und ganz rechts repräsentieren die drei Reste Serin-87, Histidin-286 bzw. Aspartat-264, die zusammen die „katalytische Triade“ bilden. Die Backbone-NH-Gruppen von Leucin-17 und Glutamin-88, durch das Molekül ganz links bzw. das Ende des Moleküls halblinks unten repräsentiert, bilden als stabilisierende Wasserstoffbrückendonoren das sogenannte „Oxyanion Hole“. Das Serin greift mit seiner OH-Gruppe den Ester am Carbonyl-C an, wobei das Proton auf das Histidin übertragen wird (b). Dieses Proton wird in einem weiteren Schritt auf die Alkylgruppe übertragen, die sich dabei (hier als Methanol) absplattet (c). Wenn mit Wasser anstatt Methanol die Schritte in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden, wird schließlich Essigsäure freigesetzt und das Enzym regeneriert sich.

samten System durchgeführt wurde und keine Geometrieparameter festgehalten wurden.

Diese Vorgehensweise ähnelt in der Literatur beschriebenen Prozeduren [117, 118]. Es kamen wieder Cerius2 und MOPAC 6 zum Einsatz.

## Übersicht

In Tabelle 5.1 sind alle verwendeten Systeme noch einmal in der Übersicht dargestellt, zusammen mit wichtigen Daten, die zur Einschätzung der Benchmarkergebnisse nötig sind. Ergänzend dazu ist hier die Information zu geben, daß für die gly<sub>4*n*</sub>-Systeme

TABELLE 5.1: Daten der Benchmarksysteme

	$n_{\text{atoms}}^a$	$n_{\text{H}}^a$	$n_{\text{AO}}^b$	$n_{\text{val}}^b$	$n_{\text{stark}}^c$	$n_{\text{schw}}^c$	$n_{\text{fern}}^c$	$n_{\text{getr}}^c$	$E_{\text{corr}}^d$
gly <sub>4</sub>	31	14	308	82	176	439	309	252	-2.563518
gly <sub>8</sub>	59	26	592	92	339	931	797	2211	-4.929716
gly <sub>12</sub>	87	38	876	136	496	1423	1288	6109	-7.294085
gly <sub>16</sub>	115	50	1160	180	656	1915	1776	11943	-9.659429
gly <sub>20</sub>	143	62	1444	224	816	2407	2264	19713	-12.024591
ala <sub>10</sub>	102	52	960	141	5333	3130	4122	2253	-7.415393
cyclo-1	18	12	144	18	54	117	0	0	-0.832851
cyclo-7	60	36	516	66	241	1136	834	0	-3.240743
cyclo-13	102	60	888	114	402	2235	2868	1050	-5.647459
cyclo-19	126	72	1116	144	524	3043	4222	2651	-7.212547
cage-1	26	16	220	28	88	318	0	0	-1.353786
cage-5	58	32	524	68	300	1472	547	0	-3.463452
cage-9	90	48	828	108	488	3180	2274	16	-5.590350
(H <sub>2</sub> O) <sub>20</sub>	60	40	480	80	200	1290	1633	177	-4.090115
(H <sub>2</sub> O) <sub>60</sub>	180	120	1440	240	600	4181	11383	12756	-12.287173
Indinavir	92	47	865	120	465	1605	2492	2698	-6.249999
Taxol	113	51	1123	164	653	3605	6241	3031	-8.801209
Erythromycin A	112	63	1001	143	471	2810	4516	2499	-7.335779
Nonactin	116	64	1048	148	480	2256	4174	4116	-7.595797
Edukt	49	29	461	70	245	721	894	625	-3.693294
Intermediat	49	29	461	70	251	839	877	518	-3.695047
Produkt	49	29	461	70	245	694	943	602	-3.692011

<sup>a</sup> $n_{\text{atoms}}/n_{\text{H}}$ : Zahl der Atome / davon Wasserstoffatome

<sup>b</sup> $n_{\text{AO}}/n_{\text{val}}$ : Zahl der Basisfunktionen (VDZ-Basis) / Zahl der besetzten Valenzorbitale

<sup>c</sup> $n_{\text{stark}}/n_{\text{schw}}/n_{\text{fern}}/n_{\text{getr}}$ : Zahl der starken/schwachen/Fern-/getrennten Paare. Die Zählung der Paare beruht auf den Standard-Schwellenwerten (siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 31).

<sup>d</sup> $E_{\text{corr}}$ : Referenz-Korrelationsenergie. Die Referenz-Korrelationsenergie wurde jeweils durch eine LMP2-Rechnung mit diesen Schwellenwerten, aber ohne die Aufspaltungsnäherung erhalten.

jeweils  $n$  Orbitalgruppen zu verwenden waren<sup>2</sup>. Für alle übrigen Systeme war keine Unterteilung in mehrere Orbitalgruppen nötig.

## 5.1.2 Benchmarkbedingungen

Wo nicht anders vermerkt, wurde der bei korrelierten Rechnungen bewährte kontrahierte cc-pVDZ-Basissatz von Dunning eingesetzt [36]. In einigen Fällen wurde zum Vergleich auch der cc-pVTZ-Basissatz verwendet [36]. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

TABELLE 5.2: Verwendete Basissätze

Basissatz	Basisfunktionen für H	Basisfunktionen für C, N, O
cc-pVDZ	(4s,1p) → [2s,1p]	(9s,4p,1d) → [3s,2p,1d]
cc-pVTZ	(5s,2p,1d) → [3s,2p,1d]	(10s,5p,2d,1f) → [4s,3p,2d,1f]

TABELLE 5.3: Wahl der Parameter

Symbol	Wert	Erläuterung
$\omega$	0.2	Abklingparameter (siehe Abschnitt 3.1.1, Seite 49)
$p$	15	höchster Multipolrang (siehe Abschnitt 4.1.3, Seite 62)
$\gamma$	1.7	Gewichtsfunktionsparameter (siehe Abschnitt 4.3.4, Seite 76)
$r_d$	8 bohr	Abstandsschwellenwert Fernpaare (siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 31)
$r_{vd}$	15 bohr	Abstandsschwellenwert getrennte Paare (siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 31)
$r_m$	1 bohr	Abstandsschwellenwert 1-Block/4-Block (siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 63)
$r_i$	1 bohr	Abstandsschwellenwert ionische Blöcke mono-/bipolar (siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 63)
$d_{\text{batch}}$	35 bohr	Orbitalgruppendurchmesser (siehe Abschnitt 4.4.3, Seite 81)
$r_{\text{cutoff}}$	15 bohr	Abschneideradius (siehe Abschnitt 4.4.3, Seite 81)

Für alle Parameter wurden, soweit nichts anderes angegeben ist, die in den vorigen Kapiteln im Text jeweils vermerkten Standardwerte verwendet (siehe Tabelle 5.3). Für die Transformation der Zweielektronenintegrale wurden die in [18] verwendeten Parameter gewählt, also insbesondere  $10^{-6}$  für den AO-Schwellenwert und  $10^{-7}$  für den Q1-Schwellenwert<sup>3</sup>, und der Schwellenwert für das zusätzliche Prescreening<sup>4</sup> war

<sup>2</sup>Das ist Zufall und ergibt sich durch Anwendung des Algorithmus zur automatischen Bestimmung der Anzahl der Orbitalgruppen (siehe Abschnitt A.5, Seite 134). Für gly<sub>20</sub> wurde aber auch durch Rechnungen mit vier und sechs Orbitalgruppen verifiziert, daß fünf die richtige Anzahl ist, also die kleinste Zahl, bei der sich die erhaltene Korrelationsenergie nicht mehr wesentlich ändert.

<sup>3</sup>siehe Abschnitt 2.4.2, Seite 39

<sup>4</sup>siehe Abschnitt 3.2.2, Seite 54

ebenfalls  $10^{-6}$ . Für das Multipol-Prescreening<sup>5</sup> schließlich wurde ein Schwellenwert von  $10^{-5}$  verwendet.

Alle Rechnungen, bei denen Rechenzeiten angegeben sind, wurden auf einer J282-Workstation von HP durchgeführt, die über zwei PA8000-Prozessoren mit 180 MHz Taktfrequenz verfügte. Jedoch wurde stets nur einer der Prozessoren für Rechnungen benutzt. Es wurden immer 64 MW Speicher verwendet. Der Rechner wurde während der Messungen zugleich als Backupserver verwendet, so daß aufgrund schwankender Systemlasten eine leichte Streuung der Meßwerte in Kauf zu nehmen war.

## 5.2 Taylorentwicklung vs. Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Anhand von Abbildung 5.7 sollen in aller Kürze die Taylorentwicklung und die Methode der kleinsten Fehlerquadrate als Bausteine der Aufspaltungsnäherung einander gegenübergestellt werden.

Hierbei geht es nicht um die Kosten der beiden Verfahren. Zwar ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate teurer, aber das fällt letzten Endes nicht ins Gewicht, denn die teuren Teile der Multipolentwicklung sind ohnehin die Berechnung und Translation der Multipolintegrale und die eigentliche Auswertung des Wechselwirkungspolynoms, nicht die Aufstellung der Wechselwirkungsmatrizen.

Stattdessen ist die Genauigkeit der alternativen Verfahren zu untersuchen. Hierbei interessiert vor allem das Verhalten des Fehlers (gegenüber einer Rechnung mit exakten Austauschintegralen für starke und schwache Paare) mit steigendem höchstem Multipolrang  $p$ . So lassen sich Aussagen über Konvergenz und Divergenz machen.

Deutlich sichtbar ist, daß die einfache Taylorentwicklung<sup>6</sup> nur ganz langsam konvergiert (Symbol  $\circ$ ). Die erreichbare Genauigkeit genügt nur einfachen Ansprüchen. (Bei Näherungsstufen jenseits von 15–17 wird die Multipolnäherung allmählich zu teuer, um wirtschaftlich zu sein.)

Wird das erschöpfende Abschneideschema<sup>7</sup> verwendet, so nimmt der Fehler weitaus rascher mit steigendem  $p$  ab ( $\triangle$ ). Um echte Konvergenz handelt es sich jedoch nicht, da ab  $p = 13$  stark divergentes Verhalten einsetzt. Wenn man aber die Zone des divergenten Verhaltens vermeidet und sich auf  $p = 10$ –12 beschränkt, kann man immerhin eine beachtliche Genauigkeit im  $\mu$ hartree-Bereich erzielen.

Durch zusätzliche Dämpfung der Multipolintegrale<sup>8</sup> wird die Divergenz verhindert ( $\square$ ). Man erhält dann bereits ab  $p = 10$  weitgehend auskonvergierte Energien. Aufgrund der Verwendung einer konstanten Dämpfungsfunktion wird aber dennoch nicht die exakte Energie erhalten. Wird „Konvergenz“ im Sinne einer Annäherung an das

---

<sup>5</sup>siehe Abschnitt 4.5, Seite 84

<sup>6</sup>siehe Abschnitt 4.1.5, Seite 68

<sup>7</sup>siehe Anhang A.3.1, Seite 131

<sup>8</sup>siehe Anhang A.3.2, Seite 131

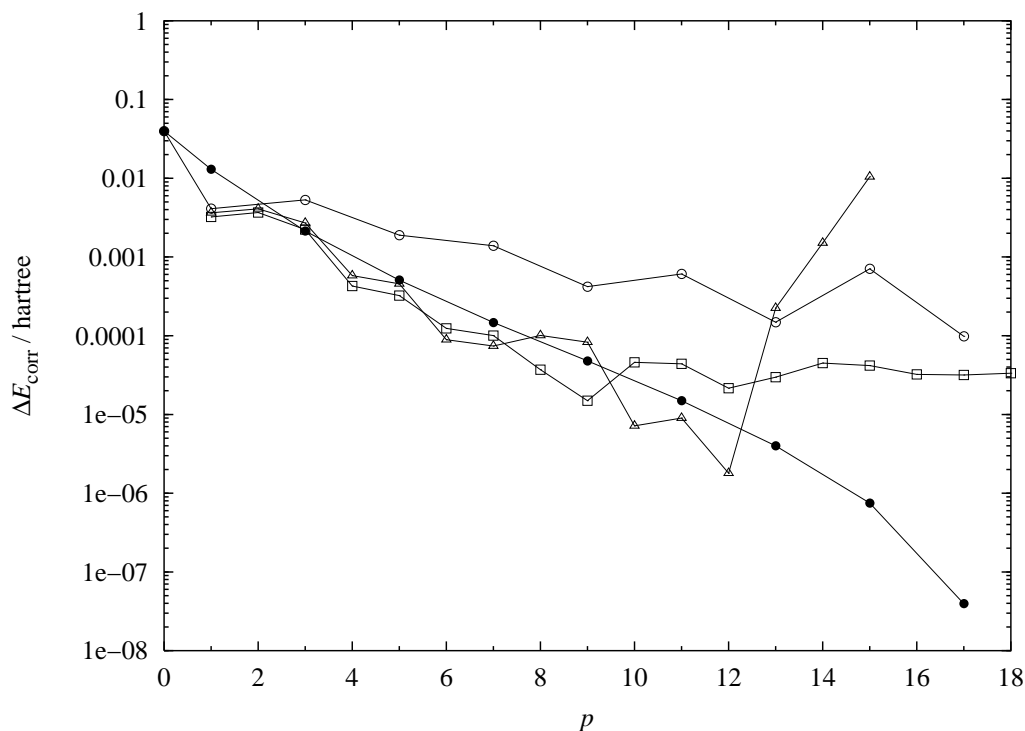


ABBILDUNG 5.7: Vergleich der Genauigkeit verschiedener Taylorentwicklungs-Strategien mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (am Beispiel  $gly_4$ ,  $\omega = 0.15$ ). ○ einfache Taylorentwicklung, △ Taylorentwicklung mit erschöpfendem Abschneiden, □ Taylorentwicklung mit erschöpfendem Abschneiden und Dämpfung der Multipoloperatoren, ● Methode der kleinsten Fehlerquadrate

exakte Ergebnis verstanden, hört sie hier also schon bei  $p = 10$  auf.

Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate<sup>9</sup> vermeidet alle diese Nachteile (●). Sie konvergiert rasch bis zu Genauigkeiten, die die praktischen Anforderungen weit übersteigen und zeigt keine Divergenzerscheinungen. (Allerdings sind hier die Maßnahmen zur Eindämmung von Rundungsfehlern<sup>10</sup> nicht verwendet worden, insbesondere das Abschneiden der Orbitale. Dadurch würde sonst ein kleiner, weitgehend konstanter Fehler von etwa  $1\mu\text{hartree}$  verursacht.)

Man beachte, daß hier der Wert des Abklingparameters  $\omega = 0.15$  ist. Wegen der guten Konvergenz des Fit-Verfahrens verwenden wir in allen späteren Rechnungen die Werte 0.2 und 0.25, die noch immer gute Genauigkeit liefern, aber ein schnelleres Abklingen des abgeschirmten Coulomboperators und damit höhere Einsparungen bewirken.

<sup>9</sup>siehe Abschnitt 4.2.4, Seite 72

<sup>10</sup>siehe Abschnitt 4.4, Seite 79

### 5.3 Einfluß des Abklingparameters $\omega$ und des Gewichtsfunktionsparameters $\gamma$

Neben  $p$  sind die Parameter  $\omega$  und  $\gamma$  besonders wichtig für die Multipolnäherung der langreichweitigen Integrale. Ihr Einfluß auf die Genauigkeit der Aufspaltungsnäherung soll im folgenden kurz gezeigt werden.

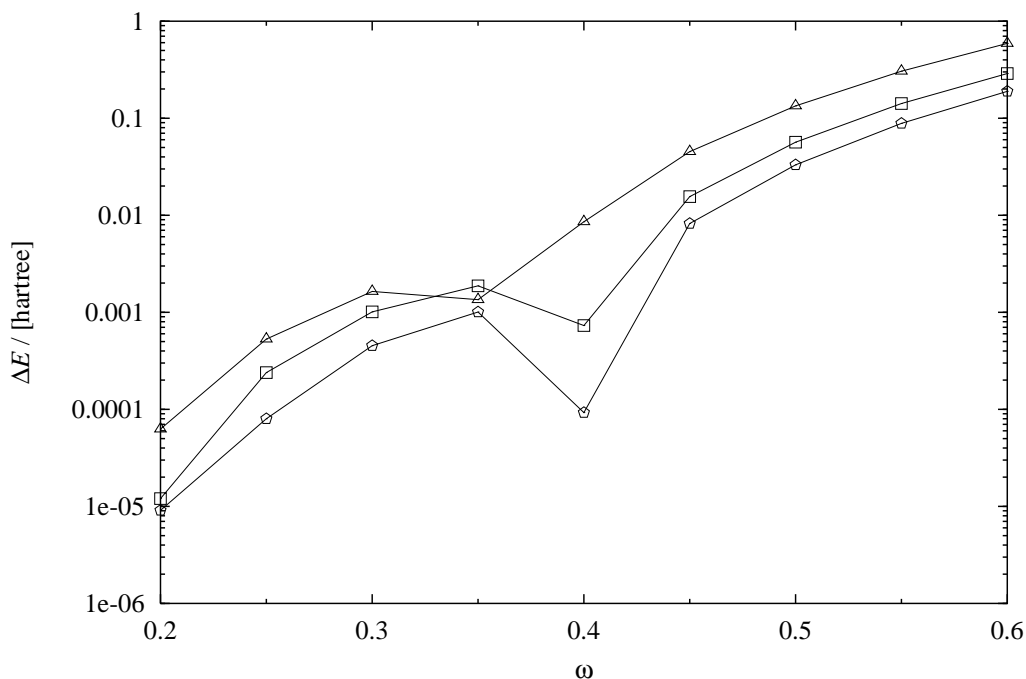


ABBILDUNG 5.8: Genauigkeit in Abhängigkeit von  $\omega$  am Beispiel von  $\text{gly}_8$ .  $\diamond p = 15$ ,  $\square p = 13$ ,  $\triangle p = 11$ .

Abbildung 5.8 zeigt ein Beispiel für die Auswirkung verschiedener Werte für  $\omega$ <sup>11</sup>. Die Genauigkeit hängt sehr stark von diesem Parameter ab, und zwar nimmt sie mit steigendem  $\omega$  rasch ab. Wird z. B.  $\omega$  von 0.2 auf 0.25 erhöht, muß zugleich  $p$  um etwa 4 erhöht werden, um die gleiche Genauigkeit zu erreichen. Dadurch ergibt sich ein recht kleines Fenster von sinnvoll wählbaren  $\omega$ -Werten. Mit  $\omega = 0.2$  werden noch hohe Genauigkeiten erreicht. Schon ab etwa  $\omega = 0.3$  aber sind sehr hohe  $p$  nötig, im gezeigten Beispiel werden nur noch Genauigkeiten in der Größenordnung von 1 mhartree erzielt<sup>12</sup>.

Bei der Bildung von Relativenergien allerdings steigt durch Fehlerkompensation die Genauigkeit um rund eine Größenordnung<sup>13</sup>, so daß  $\omega = 0.3$  in praktischen

<sup>11</sup>siehe Abschnitt 3.1.1, Seite 49

<sup>12</sup>Die lokalen Minima in den Kurven sind zufällig, sie sollten nicht als Grundlage zur Wahl von  $\omega$  herangezogen werden.

<sup>13</sup>siehe Abschnitt 5.6, Seite 116

Anwendungen mit geringem numerischen Genauigkeitsanspruch noch brauchbar sein könnte. Im folgenden werden aber dennoch nur die Werte  $\omega = 0.2$  und  $\omega = 0.25$  weiter betrachtet.

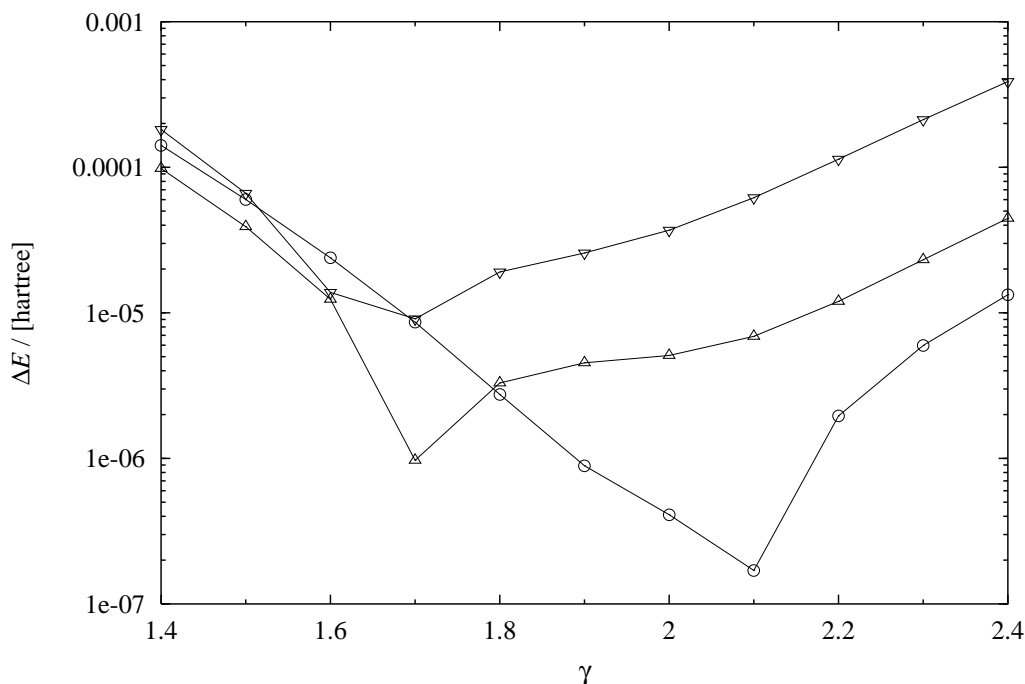


ABBILDUNG 5.9: Genauigkeit in Abhängigkeit von  $\gamma$ .  $\Delta$  gly<sub>4</sub>,  $\nabla$  gly<sub>8</sub>,  $\circ$  Intermediat (Enzymreaktion).

In Abbildung 5.9 wird der Einfluß von  $\gamma$  demonstriert<sup>14</sup>. Die Genauigkeit hängt empfindlich von der Wahl dieses Parameters ab. Da es nicht ohne weiteres möglich ist, diesen Wert für jedes Molekül neu zu bestimmen<sup>15</sup>, kam es darauf an, *einen* Wert zu finden, der für *alle* Moleküle möglichst gut geeignet ist. Der Wert 1.7, der in diesem Sinne schließlich gewählt wurde, ist so bestimmt, daß er für die gly<sub>n</sub>-Systeme ( $\Delta$   $\nabla$ ) optimal ist, für die der Fehler bei etwa diesem Wert sein Minimum hat. Diese Systeme sind besonders heikel, da sie sehr ausgedehnt sind und daher eine gute Übereinstimmung des polynomapproximierten Coulomboperators auch bei großen Elektronenabständen erfordern. Ein  $\gamma$ , daß für diese Moleküle gut ist, sollte auch bei vielen anderen Systemen robuste Konvergenz gewährleisten.

Für kleine und kompakte Systeme, wie das Intermediat der Enzymreaktion ( $\circ$ ), wären eigentlich deutlich höhere Werte von  $\gamma$  optimal, das entspräche einer härteren, weniger diffusen Gewichtsfunktion. Dennoch werden auch für solche Systeme mit  $\gamma = 1.7$  sehr akkurate Ergebnisse erzielt.

<sup>14</sup>siehe Abschnitt 4.3.4, Seite 76

<sup>15</sup>siehe aber Anhang A.4, Seite 132

## 5.4 Prescreening

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie Rechenzeiten und Genauigkeiten durch die beiden in dieser Arbeit neu eingeführten Prescreening-Schritte beeinflusst werden, nämlich das zusätzliche Prescreening für die Zweielektronen-Basisintegrale<sup>16</sup> und das Prescreening für die Multipolintegrale<sup>17</sup>. Dafür wurden zwei sehr unterschiedliche Systeme verwendet, daß dreidimensionale Intermediat der Enzymreaktion und das eindimensionale gly<sub>8</sub>. Im folgenden ist  $\omega = 0.2$  und  $p = 13$ .

TABELLE 5.4: Zusätzliches Prescreening der Zweielektronenintegrale.  $\epsilon_{AO}$  ist der Schwellenwert. Siehe auch Fußnote *a* zu Tabelle 5.6

	$\epsilon_{AO}$	$t_{int}$	$t_{Q1}$	$t_{Q2-4}$	$\Delta E_{corr}$
Intermediat	$10^{-20}$	2784	1999	1843	0.02163
	$10^{-8}$	2761	1999	1841	0.02163
	$10^{-7}$	2707	1993	1838	0.02163
	$10^{-6}$	2565	1986	1829	0.02163
	$10^{-5}$	2351	1978	1830	0.02310
	$10^{-4}$	1978	1913	1814	-0.16197
gly <sub>8</sub>	$10^{-20}$	2212	1208	1175	0.01204
	$10^{-8}$	2183	1211	1263	0.01204
	$10^{-7}$	2147	1213	1263	0.01204
	$10^{-6}$	2106	1235	1300	0.01204
	$10^{-5}$	1935	1225	1289	0.01016
	$10^{-4}$	1677	1189	1297	-0.34506

Die Ergebnisse für das Prescreening der Zweielektronenintegrale sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Um die Genauigkeit zu zeigen, sind wieder die Abweichungen der Energie von einer Referenzrechnung ohne Aufspaltungsnäherung in mhartree angegeben, diesmal jedoch mit zwei Nachkommastellen mehr, da durch das Prescreening mit niedrigen Schwellenwerten sehr kleine Effekte bewirkt werden können.

Man erkennt, daß bis zu einem Schwellenwert von  $10^{-6}$  keine signifikante, durch das Prescreening verursachte Abweichung eintritt. Bei  $10^{-5}$  beträgt sie nur wenige  $\mu$ hartree. Bei  $10^{-4}$  dagegen lassen sich keine annehmbaren Ergebnisse mehr erzielen. Als beste Wahl des Schwellenwertes erscheint also  $10^{-6}$ . Bei den gezeigten Systemen ergibt sich jedoch noch keine wesentliche Verbesserung.

In Tabelle 5.5 befinden sich Ergebnisse für das Multipol-Prescreening. Werden wie üblich die Orbitale vor der Transformation der Multipolintegrale bei einem Abstand von  $r_{cutoff} = 15$  bohr abgeschnitten<sup>18</sup>, so führt bereits Prescreening mit dem Schwellenwert 0 zu einer erheblichen Ersparnis, weil dann viele Integrale aufgrund des Abschneidens (also des Nullsetzens von Koeffizienten) exakt null sind. Daher wurden

<sup>16</sup>siehe Abschnitt 3.2.2, Seite 54

<sup>17</sup>siehe Abschnitt 4.5, Seite 84

<sup>18</sup>siehe Abschnitt 4.4.4, Seite 83

TABELLE 5.5: Multipol-Prescreening.  $\epsilon_{\text{mlt}}$  ist der Schwellenwert. Siehe auch Fußnote *a* zu Tabelle 5.6

	$\epsilon_{\text{mlt}}$	$r_{\text{cutoff}} = 15 \text{ bohr}$			$r_{\text{cutoff}} = \infty$		
		$t_{\text{m'int}}$	$t_{\text{m'exp}}$	$\Delta E_{\text{corr}}$	$t_{\text{m'int}}$	$t_{\text{m'exp}}$	$\Delta E_{\text{corr}}$
Intermediat	$-^a$	700	798	0.02163	676	680	0.02436
	0	589	797	0.02163	557	681	0.02436
	$10^{-8}$	584	797	0.02163	553	681	0.02436
	$10^{-7}$	583	797	0.02163	552	681	0.02436
	$10^{-6}$	548	797	0.02163	517	682	0.02436
	$10^{-5}$	516	797	0.02163	484	682	0.02436
	$10^{-4}$	486	797	0.02163	454	682	0.02438
	gly <sub>8</sub>	$-^a$	2733	754	0.01205	2758	683
	0	1284	752	0.01205	1433	682	0.04880
	$10^{-8}$	1210	752	0.01204	1328	683	0.04871
	$10^{-7}$	1138	752	0.01204	1275	683	0.04916
	$10^{-6}$	1061	752	0.01204	1142	682	0.04685
	$10^{-5}$	977	752	0.01204	1036	683	0.05425
	$10^{-4}$	869	752	0.01204	893	682	0.04812

<sup>a</sup>Prescreening abgeschaltet

hier auch Rechnungen mit  $r_{\text{cutoff}} = \infty$ , also ohne Abschneiden durchgeführt, auch wenn dies normalerweise aufgrund zu befürchtender numerischer Probleme keine gute Idee wäre.

Bei den normal durchgeführten Rechnungen ist der Effekt des Prescreening-Schwellenwertes auf die Genauigkeit vollkommen insignifikant. Selbst bei einem Schwellenwert von  $10^{-4}$  ergibt sich bei gly<sub>8</sub> nur ein Fehler von einem hundertstel  $\mu\text{hartree}$  (in der Tabelle nicht mehr ablesbar). Der Wert  $10^{-5}$  ist also auf jeden Fall eine sichere Wahl.

Bei den Rechnungen mit  $r_{\text{cutoff}} = \infty$  erhält man nur für das Enzym-Modellsystem aussagekräftige Resultate. Hier sind die durch das Prescreening verursachten Abweichungen ebenfalls insignifikant. Die durch das Abschneiden selbst verursachte Abweichung beträgt knapp 3  $\mu\text{hartree}$ . Bei der Rechnung für gly<sub>8</sub> dagegen erkennt man bereits den Effekt numerischer Störungen, wenn auf das Abschneiden verzichtet wird.

## 5.5 Rechenzeitmessungen

In Tabelle 5.6 sind einige Benchmarkergebnisse für die Oligopeptid-Systeme aufgeführt.

Die Spalten  $t_{\text{int}}$ ,  $t_{\text{Q1}}$  und  $t_{\text{Q2-4}}$  geben zusammen die Rechenzeit für die direkte Transformation der Zweielektronenintegrale an. Bei den Zeiten für die eigentliche Transformation,  $t_{\text{Q1}}$  und  $t_{\text{Q2-4}}$ , ergibt sich durch Verwendung der Aufspaltungsnähe-

TABELLE 5.6: Benchmarkergebnisse für Oligopeptid-Systeme

	$\omega$	$p$	$t_{\text{int}}$	$t_{\text{Q1}}$	$t_{\text{Q2-4}}$	$t_{\text{m'int}}$	$t_{\text{m'exp}}$	$t_{\text{iter}}$	$t_{\text{tot}}$	$\Delta E_{\text{corr}}^a$
gly <sub>4</sub>	0.00	–	787	686	637	16	0	252	2467	–
	0.20	15	962	480	480	268	861	266	3386	0.001
	0.25	13	836	436	443	179	424	262	2666	0.132
gly <sub>8</sub>	0.00	–	2335	1970	1677	42	10	596	6934	–
	0.20	15	1966	1151	1158	1150	1420	596	7729	–0.009
	0.25	13	1805	1109	1151	885	846	641	6732	0.240
gly <sub>12</sub>	0.00	–	3896	3360	2881	77	34	921	11855	–
	0.20	15	3158	1890	1894	3154	2658	997	14462	–0.018
	0.25	13	2818	1698	1801	2117	1324	991	11450	0.352
gly <sub>16</sub>	0.00	–	5746	5022	3927	138	80	1577	17928	–
	0.20	15	4554	2550	2741	6750	3656	1634	23496	–0.028
	0.25	13	4002	2325	2580	4552	2054	1651	18633	0.463
gly <sub>20</sub>	0.00	–	7209	6410	5936	192	159	2051	24518	–
	0.20	15	5458	3302	3540	12524	5005	2037	34645	–0.037
	0.25	13	4865	3042	3326	8335	2589	2047	27020	0.576
ala <sub>10</sub> <sup>b</sup>	0.00	–	23617	42371	53244	171	142	9529	132776	–
	0.20	15	24392	20165	26118	5939	6497	9496	95644	0.024
	0.25	13	20430	16703	21994	4030	3679	9543	79204	0.326

<sup>a</sup>Bedeutung der Spaltenüberschriften:

$\omega$ : Abklingparameter (siehe Abschnitt 3.1.1, Seite 49) in a. u.,

$p$ : Höchster Multipolrang für starke und schwache Paare (siehe Abschnitt 4.1.3, Seite 62);

$t_{\text{int}}$ : Zeit für Berechnung der Zweielektronen-Basisintegrale (siehe Abschnitt 2.4.1, Seite 38),

$t_{\text{Q1}}$ : Zeit für Q1-Schritt der Zweielektronen-Integraltransformation (siehe Abschnitt 2.4.2, Seite 39),

$t_{\text{Q2-4}}$ : Zeit für Schritte Q2–Q4,

$t_{\text{m'int}}$ : Zeit für Aufstellung der Multipolintegrale (siehe Abschnitt 4.6.1, Seite 88),

$t_{\text{m'exp}}$ : Zeit für Durchführung der Multipolentwicklung (siehe Abschnitt 4.6.2, Seite 90),

$t_{\text{iter}}$ : Zeit für iterative Lösung der MP2-Gleichungen (siehe Abschnitt 2.3.3, Seite 35),

$t_{\text{tot}}$ : Gesamtzeit für lokale MP2-Rechnung (ohne SCF und Orbitallokalisierung), alle in Sekunden;

$\Delta E_{\text{corr}}$ : Abweichung der Korrelationsenergie vom Referenzwert (siehe Tabelle 5.1) in mhartree.

<sup>b</sup>Prescreening für Multipolintegrale mit Schwellenwert 0 statt  $10^{-5}$

rung auf jeden Fall eine Ersparnis. Die Berechnung der kurzreichweitigen Basisintegrale dagegen ist grundsätzlich teurer<sup>19</sup>, erst durch Ausschöpfen der Möglichkeit des zusätzlichen Prescreenings<sup>20</sup> wird wieder eine Einsparung erzielt. Da beide Effekte sich entgegengesetzt auswirken, kann  $t_{\text{int}}$  kürzer oder länger werden.

$t_{\text{m'int}}$  und  $t_{\text{m'exp}}$ , die Zeiten für die Multipolnäherung, sind nahezu vernachlässigbar, wenn die Aufspaltungsnäherung nicht verwendet wird, da dann  $p = 3$  für die herkömmliche Multipolnäherung der Fernpaare ausreichend ist; anderfalls sind sie ein wesentlicher Teil der Gesamtzeit.

<sup>19</sup>siehe Abschnitt 3.2.1, Seite 53

<sup>20</sup>siehe Abschnitt 4.5, Seite 84

Der einzige weitere Schritt, der nennenswert zur Gesamtzeit beiträgt, ist die iterative Lösung der MP2-Gleichungen.  $t_{\text{iter}}$  hängt nicht systematisch von der Verwendung der Aufspaltungsnäherung ab. Man kann sich leicht überzeugen, daß die Summe der aufgeführten Einzelzeiten stets bis auf wenige Prozent der Gesamtzeit entspricht.

Außer der Referenzrechnung ( $\omega = 0$ ) wurden hier immer je zwei Rechnungen mit der Aufspaltungsnäherung durchgeführt, eine genaue und teurere ( $\omega = 0.2$  und  $p = 15$ ) und eine nicht so genaue, weniger teure ( $\omega = 0.25$  und  $p = 13$ ). Die Ergebnisse der weniger genauen Rechnungen (die Fehler in der Spalte  $\Delta E_{\text{corr}}$ ) scheinen auf den ersten Blick sehr groß und kaum akzeptabel zu sein. Auf den zweiten Blick erkennt man jedoch eine nahezu lineare Abhängigkeit dieses Fehlers von der Größe des Glycinpeptids. Das spricht dafür, das Relativenergien durch Fehlerkompensation sehr viel genauer sein werden als die absoluten Energien, die für praktische Anwendungen bedeutungslos sind<sup>21</sup>.

Betrachtet man nun die Rechenzeiten für die Glycinpeptide, so bleibt eine gewisse Enttäuschung nicht aus. Daß sich beim kleinen gly<sub>4</sub>-System noch keine signifikanten Einsparungen einstellen, ist nicht verwunderlich, denn die Aufspaltungsnäherung ist mit Blick auf große Systeme entwickelt. Die Erparnis bleibt aber auch bei den größeren Ketten marginal, zumindest für  $\omega = 0.2$ . Bei ganz großen Kettenlängen ist die Aufspaltungsnäherung überraschenderweise sogar teurer. Wie kann das sein?

Die Ursache für die geringe Erparnis ist, daß diese linearen Systeme besonders auf die Prescreening-Algorithmen hin ausgewählt sind. Aufgrund des Prescreening können hier fast alle Beiträge bei der Transformation der Zweielektronenintegrale vernachlässigt werden. Die verbleibende Rechenzeit ist, gemessen an der eindrucksvollen Größe dieser Systeme mit bis zu rund 150 Atomen beim gly<sub>20</sub>, sehr gering. Von dieser Rechenzeit kann nochmals ein signifikanter Teil durch Abschirmung des Coulomboperators eingespart werden, schon bei gly<sub>12</sub> z. B. rund 40%.

Der absolute Betrag dieser Einsparung ist aber auch wiederum entsprechend gering. Die nachfolgende Multipolbehandlung, deren Kosten in weitaus geringerem Maß von der Molekülform und daraus sich ergebenden Prescreening-Möglichkeiten abhängen, kompensiert diese Einsparungen weitgehend wieder oder überkompensiert sie sogar.

Dazu kommt, daß selbst im Bereich gly<sub>12</sub>–gly<sub>20</sub>, wo für die übrigen Schritte bereits weitgehend lineare Skalierung erreicht wird, die Zeit  $t_{\text{m,int}}$  für die Multipolintegrale noch bei weitem nicht  $\mathcal{O}(N)$  ist. Der Grund für das ungünstige Skalierungsverhalten ist die Notwendigkeit, die gly<sub>n</sub>-Systeme aufgrund ihrer Größe in Orbitalgruppen zu unterteilen – für gly<sub>4n</sub> sind, wie gesagt,  $n$  Orbitalgruppen nötig. Das verteuert diesen Schritt erheblich und verzögert den Eintritt der linearen Skalierung. Um letzteres zu demonstrieren, wurden die gly<sub>n</sub>-Systeme auch einmal mit einer konstanten Anzahl Orbitalgruppen gerechnet (siehe Tabelle 5.7). Dann ergibt sich für  $t_{\text{m,int}}$  das gleiche Skalierungsverhalten im Bereich gly<sub>12</sub>–gly<sub>20</sub> wie für alle anderen Schritte auch, wie dort explizit aufgeführt ist. In Abbildung 5.10 kann dies auch grafisch nachvollzogen werden.

---

<sup>21</sup>siehe Abschnitt 5.6, Seite 116

TABELLE 5.7: Benchmarkergebnisse für Glycinpeptid-Systeme. Anstelle der automatisch bestimmten Anzahl wurden immer fünf Orbitalgruppen gebildet, um die asymptotisch lineare Skalierung der Rechenzeit für die Multipolintegrale (in Fettdruck) zu demonstrieren. Zur Bestimmung der asymptotischen Skalierung in der letzten Spalte wurden die Werte für gly<sub>12</sub>, gly<sub>16</sub> und gly<sub>20</sub> verwendet.

	$\omega$	$p$	$t_{\text{int}}$	$t_{\text{Q1}}$	$t_{\text{Q2-4}}$	$t_{\text{m'int}}$	$t_{\text{m'exp}}$	$t_{\text{iter}}$	$t_{\text{tot}}$	$\Delta E_{\text{corr}}$
gly <sub>4</sub>	0.20	15	960	474	480	<b>3332</b>	959	264	6559	-0.000
gly <sub>8</sub>	0.20	15	2053	1196	1233	<b>5847</b>	1776	656	13064	-0.009
gly <sub>12</sub>	0.20	15	3176	1897	1873	<b>7300</b>	3093	976	19042	-0.019
gly <sub>16</sub>	0.20	15	4772	2610	2762	<b>10245</b>	4107	1672	27736	-0.029
gly <sub>20</sub>	0.20	15	5458	3302	3540	<b>12524</b>	5005	2037	34645	-0.037
Skalierung			1.08	1.09	1.25	<b>1.06</b>	0.94	1.46	1.18	

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die extrem eindimensionalen, in die Länge gezogenen gly<sub>n</sub>-Ketten den schlimmstmöglichen Fall für die Aufspaltungsnäherung darstellen und daß bei entsprechenden Ansprüchen an die Genauigkeit hier kaum Einsparungen erzielbar sind. Zum Glück sind diese Systeme künstlich zu Benchmark-Zwecken erzeugt; in realen Anwendungen wird etwas ähnliches sicherlich nur selten auftreten. Ein realistischeres System ist ala<sub>10</sub> mit seiner  $\alpha$ -Helixkonformation und seinen Seitenketten. Das macht es, bei vergleichbarer Anzahl Atome wie gly<sub>12</sub>, wesentlich kompakter und die Rechnung eine Größenordnung teurer. Eine zusätzliche Einsparung ist hier sehr willkommen, und bei  $\omega = 0.25$  und  $p = 13$  wird die Gesamtzeit tatsächlich um 40% verringert.

Die Benchmarks für alle übrigen Systeme sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Diese sind repräsentativer als die gly<sub>n</sub>-Rechnungen. Außer für sehr kleine Systeme (cyclo-1, cage-1), für die die Aufspaltungsnäherung grundsätzlich nicht günstig ist, wird stets eine signifikante Einsparung erzielt, bis zu 40% für die genauen Rechnungen mit  $\omega = 0.2$  (beim (H<sub>2</sub>O)<sub>60</sub>) und jeweils mindestens zehn Prozentpunkte mehr bei den weniger genauen Rechnungen mit  $\omega = 0.25$ . Aus Zeitgründen wurde hier allerdings nur für einige Systeme eine Rechnung mit  $\omega = 0.25$  durchgeführt.

Im großen und ganzen ist die prozentuale Ersparnis um so größer, je höher die Gesamtrechenzeit für das jeweilige System ist (nur die extrem kompakten cage-*n*-Systeme fallen etwas aus dem Rahmen, für sie wird eine vergleichsweise geringere Einsparung beobachtet). Das ist ein erfreuliches Ergebnis, es bedeutet, daß tatsächlich das Skalierungsverhalten des LMP2-Algorithmus insgesamt verbessert wurde und lineare Skalierung eher erreicht werden kann. Durch einen doppeltlogarithmischen Fit der Gesamtzeiten von cyclo-7, cyclo-13 und cyclo-19 in Abhängigkeit von der Zahl der Basisfunktionen ergibt sich beispielsweise eine Skalierung von 2.48 bei der herkömmlichen Rechnung und von 1.96 für die Rechnung mit der Aufspaltungsnäherung.

Bei Rechnungen mit der cc-pVTZ-Basis werden deutlich höhere Einsparungen er-

TABELLE 5.8: Weitere Benchmarkergebnisse. Hinter  $t_{\text{tot}}$  in Klammern angegeben ist gegebenenfalls die Ersparnis durch die Aufpaltungsnäherung in Prozent

	$\omega$	$p$	$t_{\text{int}}$	$t_{\text{Q1}}$	$t_{\text{Q2-4}}$	$t_{\text{m'int}}$	$t_{\text{m'exp}}$	$t_{\text{iter}}$	$t_{\text{tot}}$	$\Delta E_{\text{corr}}$
cyclo-1	0.00	–	218	107	128	0	0	33	507	–
	0.20	15	310	109	137	67	162	33	844	0.000
cyclo-7	0.00	–	8682	11695	18825	68	10	1828	41979	–
	0.20	15	11208	8422	13083	1095	2112	1783	38529(8%)	–0.013
cyclo-13	0.00	–	31035	52118	68337	178	86	6118	161189	–
	0.20	15	31206	25780	33936	4621	5307	6580	110011(32%)	–0.026
cyclo-19	0.00	–	49746	98338	119806	241	187	9977	284194	–
	0.20	15	45708	45449	55725	8217	6697	9906	176334(37%)	–0.059
cage-1	0.00	–	908	637	947	0	0	132	2698	–
	0.20	15	1312	632	889	158	410	131	3612	0.000
cage-5	0.00	–	13607	20183	42282	65	6	3374	80761	–
	0.20	15	18316	17339	31086	1090	2676	3264	74977(13%)	–0.007
cage-9	0.00	–	48285	114012	225878	160	57	13165	406601	–
	0.20	15	58985	73145	136836	4298	6711	13394	297593(26%)	–0.029
(H <sub>2</sub> O) <sub>20</sub>	0.00	–	2576	3782	2534	53	15	727	10076	–
	0.20	15	3004	2107	1302	851	1712	713	10025(1%)	0.022
(H <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> <sup>b</sup>	0.00	–	20685	51511	20764	157	79	5230	101375	–
	0.20	15	21365	26445	10223	8180	3239	5211	77079(24%)	0.020
(H <sub>2</sub> O) <sub>60</sub>	0.00	–	18996	35993	15047	346	822	6213	109680	–
	0.20	15	15119	13333	5847	14539	6889	5689	66270(40%)	0.067
Indinavir	0.00	–	11822	14545	13146	133	71	3209	44591	–
	0.20	15	9428	6502	7803	5283	3706	3235	37252(16%)	0.004
Taxol	0.00	–	36356	83280	88833	242	283	13260	227788	–
	0.20	15	35103	35476	44346	9140	9059	13238	150777(34%)	–0.003
	0.25	13	28464	30750	37667	5903	4852	13246	125022(45%)	0.326
Erythromycin	0.00	–	26419	43879	49676	191	168	7136	132027	–
	<sup>a</sup> 0.20	15	24736	18608	25998	6824	5809	6929	92921(30%)	0.014
	<sup>a</sup> 0.25	15	20044	15912	20325	6662	5772	6714	79231(40%)	0.148
Nonactin	0.00	–	17573	20551	19219	193	161	4396	65628	–
	0.20	15	14208	8993	10213	5962	4753	4391	51518(21%)	0.014
	0.25	13	11722	7845	9131	4091	2441	4406	42534(35%)	0.309
Intermediat	0.00	–	2482	3249	3111	39	7	910	10121	–
	0.20	15	2654	2077	1957	651	1432	908	9964(2%)	0.008
Intermediat <sup>b</sup>	0.00	–	20791	44670	31177	114	37	6670	105802	–
	0.20	15	20088	26013	17262	3637	2890	6694	78685(26%)	0.044

<sup>a</sup>Prescreening für Multipolintegrale mit Schwellenwert 0 statt  $10^{-5}$ <sup>b</sup>mit cc-pVTZ-Basis

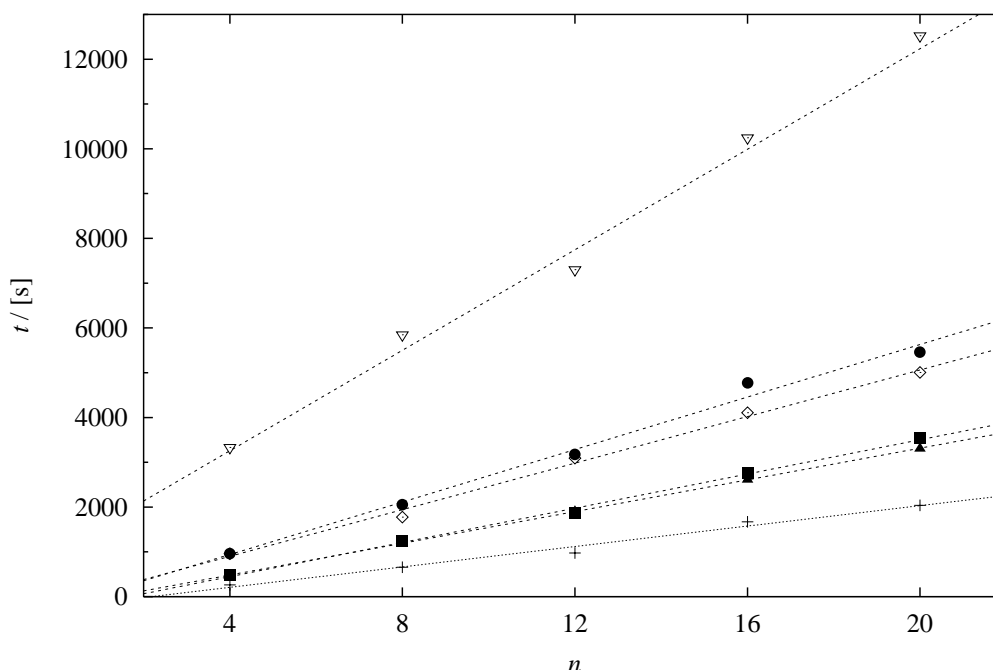


ABBILDUNG 5.10: Benchmarkergebnisse für  $\text{gly}_n$ -Systeme. Visualisierung der Zeiten aus Tabelle 5.7. ●  $t_{\text{int}}$ , ▲  $t_{\text{Q1}}$ , ■  $t_{\text{Q2-4}}$ , ▽  $t_{\text{m'int}}$ , ◇  $t_{\text{m'exp}}$ , +  $t_{\text{iter}}$ . Die gestrichelten Geraden dienen nur der Orientierung und wurden durch lineare Regression unter Einbeziehung jeweils aller fünf Punkte erhalten.

zielt: Rund 25% für  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  und das Intermediat der Enzymreaktion, während bei Verwendung der cc-pVDZ-Basis nur 1–2% eingespart wurden. Das ist besonders positiv, weil der cc-pVTZ-Basissatz für praktische Anwendungen ohnehin meist vorzuziehen ist. Die höhere Einsparung mit steigendem Basissatz ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Multipolentwicklung lediglich linear mit dem Basissatz skaliert.

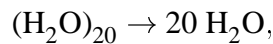
## 5.6 Relativenergien

Im vorigen Kapitel wurde bereits angesprochen, daß bei der Berechnung von Relativenergien mit weitgehender Fehlerkompensation zu rechnen ist. Dies soll im folgenden an zwei sehr unterschiedlichen Modellreaktionen untersucht werden:

- Die zweistufige *Enzymreaktion*<sup>22</sup>, bei der chemische Bindungen gebildet und gebrochen werden, dies aber nur in einem lokal begrenzten Bereich, während der Rest des Systems nur ein wenig seine Struktur anpaßt. Das ist im allgemeinen die typische Situation bei Reaktionen großer Moleküle.

<sup>22</sup>siehe Abschnitt 5.1.1, Seite 102

- Die *Dissoziation des Wasserclusters*  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , also die Reaktion



bei der sich die gesamte Struktur völlig ändert, dabei aber nur Wasserstoffbrücken gebrochen werden.

Einige Daten dieser Reaktionen finden sich in Tabelle 5.9.

TABELLE 5.9: Reaktionsenergien der untersuchten Reaktionen. Reaktionsenergie auf Hartree–Fock-Niveau, auf LMP2-Niveau und Differenz beider Werte, also Korrelationsbeitrag zur Reaktionsenergie, alle in kcal/mol

	$\Delta E^{HF}$	$\Delta E^{LMP2}$	$\Delta\Delta E^{corr}$
Enzymreaktion Schritt 1	21.501	20.401	-1.100
Enzymreaktion Schritt 2	-12.128	-10.223	1.906
Dissoziation $(\text{H}_2\text{O})_{20}$	201.213	238.034	36.821

Abbildung 5.11 zeigt die Konvergenz der Reaktionsenergien dieser Reaktionen und stellt sie den Absolutenergien (gestrichelte Linien) gegenüber. In fast allen Fällen wird eine stetige, weitgehend regelmäßige Konvergenz der Energie beobachtet<sup>23</sup>. Einzige Ausnahme ist die weniger genaue der beiden Rechnungen für den Wassercluster: Hier scheint die Reaktionsenergie gegen einen konstanten Wert zu konvergieren, der um ca. 0.1 kcal/mol vom Referenzwert abweicht. Unerwartet ist, daß zugleich die Absolutenergie weiter gegen den Referenzwert konvergiert. Es scheint also lediglich ab ca.  $p = 9$  das Ausmaß der Fehlerkompensation abzunehmen. Sonst findet eine starke Fehlerkompensation statt, die mit steigendem  $p$  zunimmt. Sie beträgt oberhalb  $p = 10$  rund 90–99%.

In Abbildung 5.11 fällt außerdem auf, daß vor allem für die Enzymreaktion Gills CASE-Näherung<sup>24</sup> (die hier  $p = 0$  entspricht) erstaunlich gute Ergebnisse liefert, während für  $p = 1$  zunächst eine erhebliche Verschlechterung eintritt. Für  $p = 0$  ist die Fehlerkompensation also besonders groß.

In Abbildung 5.12 werden die Fehler für dieselben Reaktionsenergien untersucht und den Fehlern der Absolutenergien gegenübergestellt. Allerdings werden hier verschiedene Näherungen für die verschiedenen Klassen von Paaren eingesetzt und die Energien gegen den jeweils zugehörigen Abstandsschwellenwert aufgetragen.

Werden alle Paare oberhalb des Abstands  $r$  durch die einfache Multipolnäherung behandelt, die Paare mit kleinerem Abstand durch volles LMP2 behandelt und keine

<sup>23</sup>Von unregelmäßig erscheinenden Zacken nach unten soll man sich hierbei nicht täuschen lassen: Man beachte, daß es sich um eine logarithmische Darstellung handelt und hier stets nur die Beträge der Energieabweichungen, nicht ihr Vorzeichen dargestellt werden können. Bei einem oszillierenden Konvergenzverhalten werden also Werte in der Nähe eines Vorzeichenwechsels als ungewöhnlich klein erscheinen.

<sup>24</sup>siehe Abschnitt 3.1.2, Seite 51

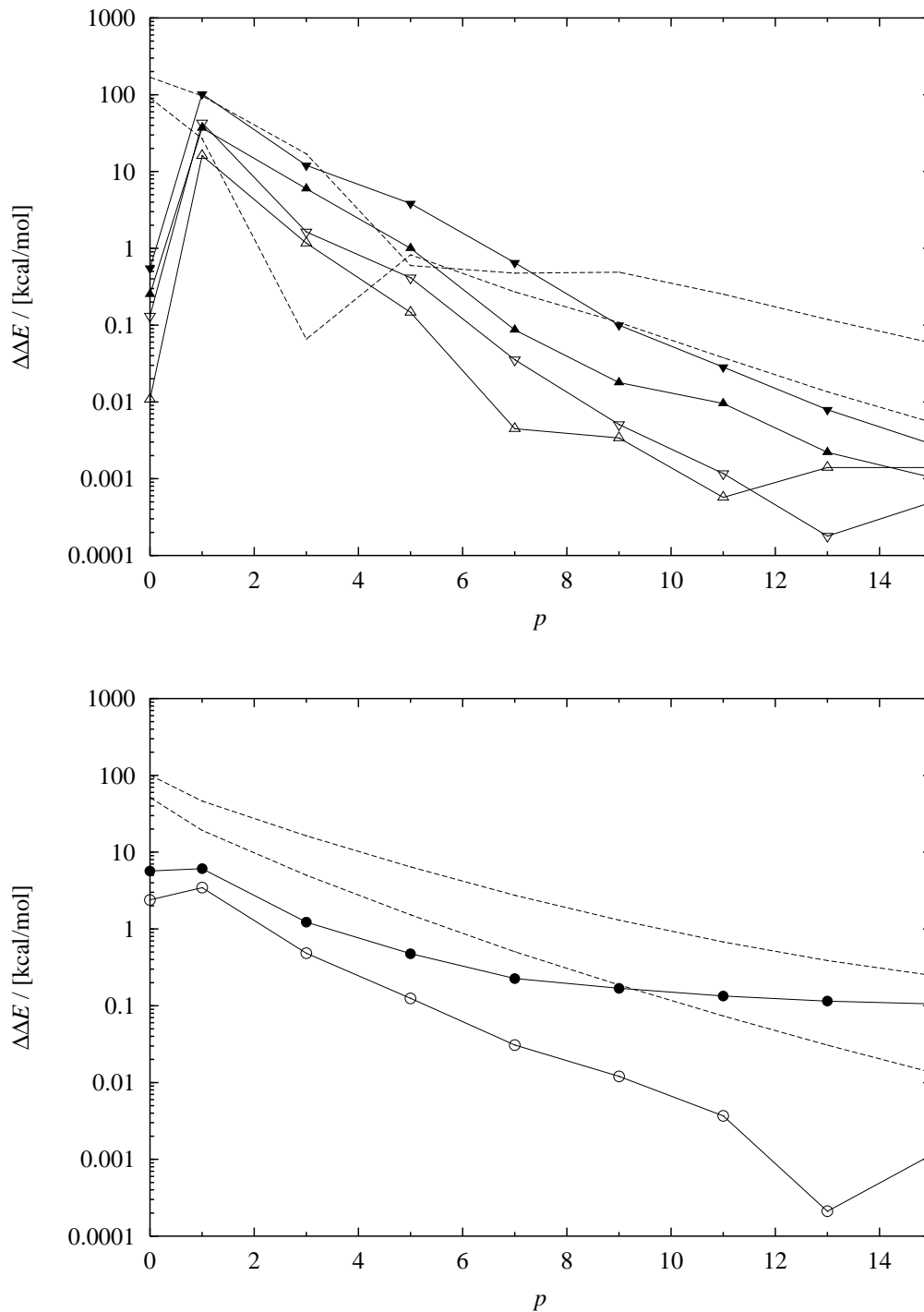


ABBILDUNG 5.11: Genauigkeit der Aufspaltungsnäherung für Relativenergien. Abweichungen der Reaktionsenergien der Enzymreaktion (oben;  $\Delta$   $\blacktriangle$  Schritt 1,  $\nabla$   $\blacktriangledown$  Schritt 2) und der Dissoziation des  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ -Clusters (unten;  $\circ$   $\bullet$ ) in Abhängigkeit von  $p$ .  $\Delta$   $\nabla$   $\circ$  :  $\omega = 0.2$ ,  $p = 15$ ;  $\blacktriangle$   $\blacktriangledown$   $\bullet$  :  $\omega = 0.25$ ,  $p = 13$ . Zum Vergleich sind auch die Fehler der Absolutenergien als gestrichelte Kurven eingezeichnet (oben für das Intermediat, unten für den Wassercluster; jeweils  $\omega = 0.2$  [tiefere Kurve] und  $\omega = 0.25$ )

vernachlässigt (also  $r_d = r$ ,  $r_{vd} = \infty$ <sup>25</sup>), dann ergeben sich die durch ● markierten Reaktionsenergien (zum Vergleich sind durch ○ die Absolutenergien angegeben).

Bei der Wassercluster-Dissoziation (unten) sind Relativ- und Absolutenergien gleich, denn der absolute Fehler des Wassermoleküls ist hier identisch null (das Wassermolekül hat keine Paare mit einem Abstand  $r \geq 5$ ). Bei der Enzymreaktion tritt dagegen eine deutliche Fehlerkompensation ein, die jedoch (auch prozentual gesehen) mit steigendem  $r_d$  und damit steigender Genauigkeit abnimmt.

Für  $r_d \geq 8$  bohr werden akzeptable Ergebnisse erhalten (Fehler  $< 0.1$  kcal/mol), jedoch ist die Abweichung für die Enzymreaktion bei  $r_d = 8$  bohr eine Größenordnung geringer. Bei größeren Abständen fällt aber der Fehler für die Dissoziationsreaktion schneller ab, was daran liegt, daß es sich um ein dreidimensionales System handelt und auch die Zahl der vernachlässigten Paare mit steigendem  $r_d$  hier schneller abfällt.

Bei der Enzymreaktion fällt die Abweichung stufenweise mit steigendem  $r_d$  ab. Das liegt daran, daß die Korrelationsenergie hier von Paaren dominiert wird, die über kovalente Bindungen miteinander wechselwirken. Dadurch ergibt sich eine gewisse Granularität der Paarabstände. Ab  $r_d = 7$  bohr werden Paare, die durch mindestens zwei Bindungen getrennt sind, approximativ behandelt, ab  $r_d = 10$  bohr nur noch solche, die durch mindestens drei Bindungen getrennt sind, usw.

Werden alle Paare oberhalb des Abstands  $r$  vernachlässigt und die Paare mit kleinerem Abstand durch volles LMP2 behandelt (also  $r_d = r_{vd} = r$ ), ergeben sich die ▲ (die △ markieren zum Vergleich die Absolutenergien). Bei der Enzymreaktion tritt eine ausgeprägte Fehlerkompensation von rund 90% ein, während bei der Dissoziationsreaktion aufgrund der Konstruktion des Systems relativer und absoluter Fehler wieder gleich sind. Auch auf Basis der Absolutenergien fällt bei Werten ab  $r = 12$  bohr der Fehler bei beiden Reaktionen unter 0.1 kcal/mol und führt somit zu befriedigender Genauigkeit.

Man beachte, daß hierbei keinerlei Multipolnäherung verwendet wird. Das ist von Interesse für Geometrieoptimierungen, da keine multipolgenäherte Gradienten in Software zur Verfügung stehen<sup>26,27</sup>. In diesem Zusammenhang ist auch ein Vergleich zwischen Energien mit und ohne Multipolnäherung für Fernpaare von Interesse: Die für  $r_d = 8$  bohr,  $r_{vd} = \infty$  erhaltene Genauigkeit entspricht in beiden Fällen etwa der bei

<sup>25</sup>siehe Abschnitt 2.2.3, Seite 31

<sup>26</sup>siehe Anhang B, Seite 135

<sup>27</sup>Um Unstetigkeiten in der Potentialfläche zu vermeiden, die durch dieses Abschneiden verursacht werden und die bei Geometrieoptimierungen zu Problemen führen könnten, sollte eventuell (wie bei Kraftfeldmethoden) eine „Switching Function“ [119] verwendet werden, die in einem Abstandsintervall  $[r_l, r_u]$  für einen kontinuierlichen Übergang sorgt anstelle eines abrupten Abschneidens. Die LMP2-Energie könnte man dementsprechend als

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} S(r_{ij}) \text{tr}\{\mathbf{K}^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji}\},$$

formulieren, wobei  $r_{ij}$  der Abstand des Paares ist und  $S(r)$  eine Funktion, die für  $r \leq r_l$  1 ist, für  $r \geq r_u = r_{vd}$  0 und dazwischen stetig verläuft.

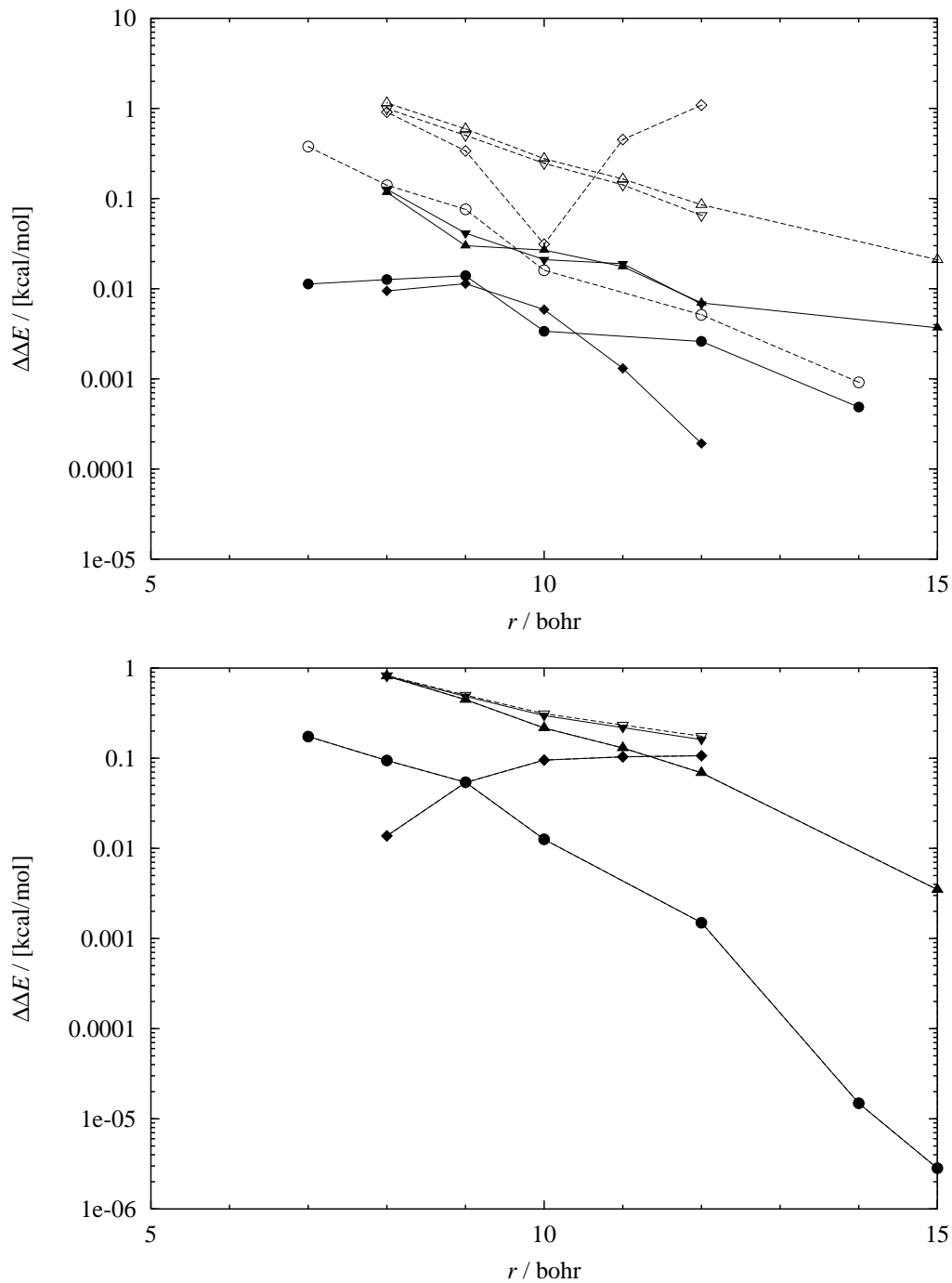


ABBILDUNG 5.12: Genauigkeit von Relativenergien bei verschiedenen Näherungen für Fernpaare sowie starke und schwache Paare. Abweichungen der Reaktionsenergie für Schritt 1 der Enzymreaktion (oben) und Dissoziation von  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  (unten) in Abhängigkeit des jeweiligen Schwellenabstands  $r$ . ● Herkömmliche Multipolnäherung für alle Paare mit Abstand  $\geq r$ , volles LMP2 für die übrigen Paare, ▲ Vernachlässigung aller Paare mit Abstand  $\geq r$ , volles LMP2 für die übrigen Paare, ▼ Herkömmliche Multipolnäherung für alle Paare mit Abstand  $> r$  wie vorher, Aufspaltungsnäherung für die übrigen Paare ◆ Differenz der beiden vorigen Werte, also Fehler der Aufspaltungsnäherung für Paare mit Abstand  $< r$ . Mit leeren Symbolen und gestrichelten Linien sind die Fehler der Absolutenergien [oben: Intermediat, unten:  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ ] angegeben

$r_d = r_{vd} = 12$  bohr. Diese Einstellungen stellen also eine brauchbare Alternative zur Multipolnäherung für Fernpaare dar, die für Geometrieoptimierungen eingesetzt werden kann.

Um den Einfluß unterschiedlicher Abstandsschwellenwerte auf die Genauigkeit der Aufspaltungsnäherung zu untersuchen, wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen ebenfalls  $r_d = r_{vd} = r$  war, aber die Paare mit geringerem Abstand als  $r$  mit der Aufspaltungsnäherung behandelt wurden ( $\nabla \nabla$ ). Der eigentliche Effekt der Aufspaltungsnäherung ist die Differenz zwischen diesen und den vorigen Werten ( $\blacklozenge \blacklozenge$ ). Bei der Dissoziationsreaktion nimmt die Genauigkeit erwartungsgem mit steigendem etwas  $r_d$  ab, bleibt aber auch bei  $r_d = 12$  bohr noch im Rahmen. Bei der Enzymreaktion nimmt der durch die Aufspaltungsnäherung verursachte Beitrag zum Fehler der Reaktionsenergie sogar mit steigendem  $r_d$  ab. Hierbei dürfte es sich um eine zufällige Koninzidenz handeln, beim Verlauf der zugehörigen Absolutenergien tritt derselbe Effekt nämlich nicht auf. Insgesamt lässt sich festhalten, daß die Aufspaltungsnäherung auch bei  $r_d = 12$  bohr noch gut funktioniert.

In Abbildung 5.13 wird nochmals die Konvergenz der Reaktionsenergien für zwölf willkürlich ausgewählte Reaktionen dargestellt, einmal für  $\omega = 0.2$  und einmal für  $\omega = 0.25$ . Daran soll gezeigt werden, daß mit Hilfe der Aufspaltungsnäherung in ganz unterschiedlichen Fällen gute Ergebnisse erhalten werden.

Für  $\omega = 0.2$  (oberes Diagramm) wird für alle Reaktionen ab  $p = 11$  eine befriedigende Genauigkeit (ca. 0.1 kcal/mol) erreicht, die bis  $p = 15$  auf 0.01 kcal/mol sinkt. Hierbei fallen jedoch zwei Reaktionen deutlich aus dem Rahmen, für die die genannten Werte gelten, während alle anderen mindestens rund eine Größenordnung genauer sind. Es handelt sich um  $\blacktriangle$  Nitrobenzol + Anilin  $\rightarrow$  *trans*-Azoxybenzol + H<sub>2</sub>O und  $\blacktriangledown$  Naphthalin + 5 H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  *trans*-Decalin. Diesen beiden Reaktionen ist gemeinsam, daß hier jeweils sehr ausgedehnte delokalisierte  $\pi$ -Systeme geschaffen (*trans*-Azoxybenzol) oder zerstört (Naphthalin) werden. Bei solchen Reaktionen, die ohnehin heikle Fälle für lokale Korrelationsmethoden darstellen, arbeitet die Aufspaltungsnäherung offenbar weniger gut. Der Grund ist, daß die Ränder der großen, delokalisierten Orbitale durch die Multipolkorrektur schlecht beschrieben werden, die nur bei möglichst kompakten Ladungsverteilungen funktioniert. Bei  $\omega = 0.2$  kommen dennoch zuverlässig gute Ergebnisse heraus.

Für  $\omega = 0.25$  ist die Konvergenz schon langsamer. Bei  $p = 15$  wird dennoch 0.1 kcal/mol Genauigkeit erreicht, außer für die zwei vorgenannten Reaktionen. Zwei weitere Reaktionen scheren hier aus, für die als einzige der Fehler bei  $p = 13$  0.1 kcal/mol beträgt, während er für die übrigen Reaktionen an diesem Punkt schon unter 0.01 kcal/mol gefallen ist. Es sind die Reaktionen  $\blacksquare$  C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + HCl  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl und  $\blacklozenge$  2 Benzolthiol  $\rightarrow$  Thianthren + 2 H<sub>2</sub>. Gemeinsames Merkmal dieser Reaktionen ist, daß Moleküle beteiligt sind, die Elemente der zweiten Achterperiode enthalten (Chlor bzw. Schwefel). Diese sorgen für eine diffusere Elektronendichte, so daß wiederum die Konvergenz der Multipolentwicklung beeinträchtigt wird.

In beiden Fällen ist wieder die verhaltnismig hohe Genauigkeit für  $p = 0$  auffällig. Praktisch verwertbar ist diese Eigenschaft jedoch nicht, dafür ist die Ge-

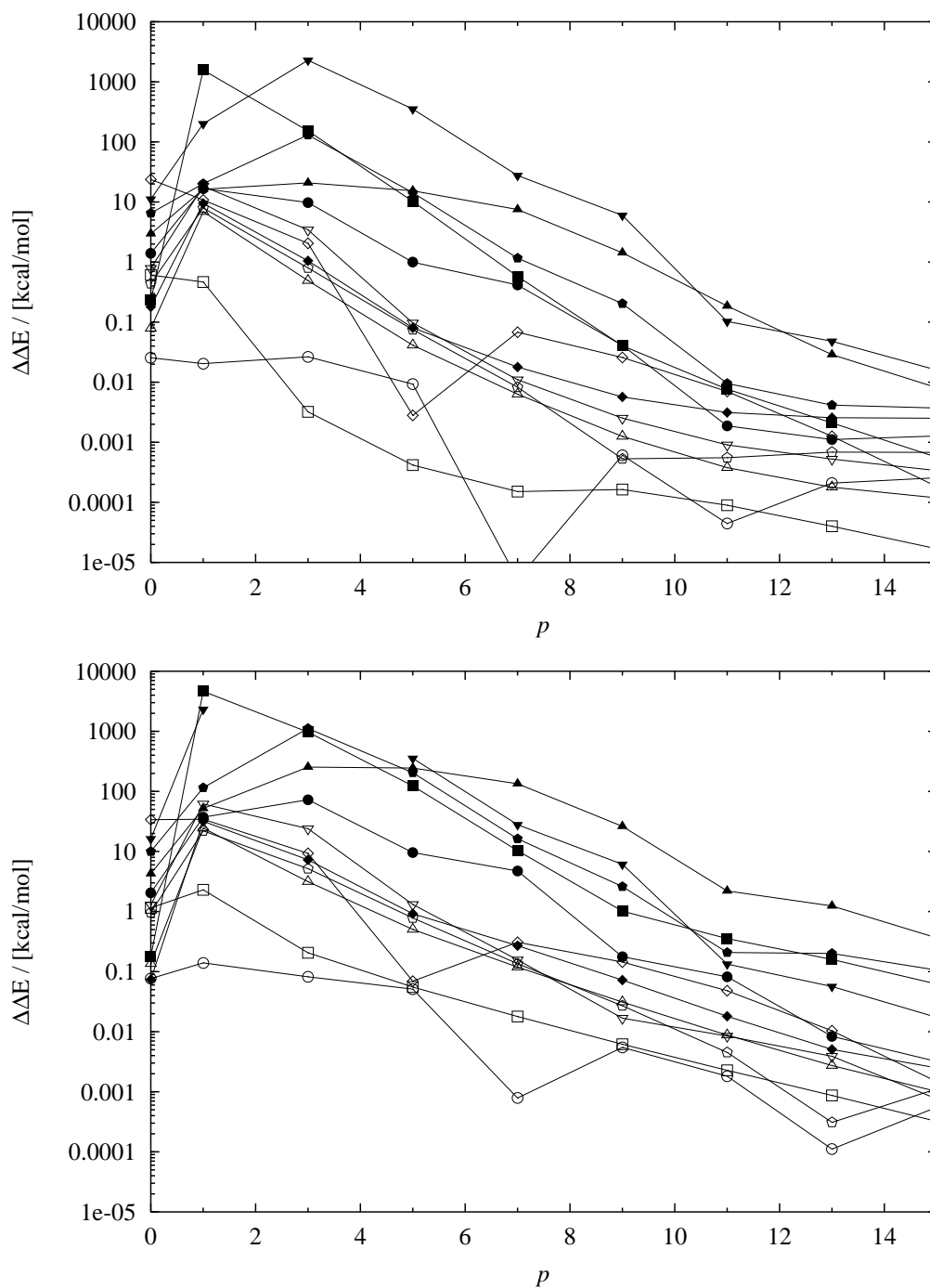


ABBILDUNG 5.13: Abweichungen der Aufspaltungsnäherung für die Reaktionsenergien einiger Reaktionen (in Klammern die Reaktionsenergie ohne Näherung / davon Korrelationsbeitrag, in kcal/mol). Oben  $\omega = 0.2$ , unten  $\omega = 0.25$ .  $\square$   $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  (-82.9/4.7),  $\circ$  *cis*-2-Buten  $\rightarrow$  *trans*-2-Buten (-2.2/0.5),  $\triangle$   $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (3.9/0.6),  $\nabla$  Pyrrol +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  Furan +  $\text{NH}_3$  (12.0/2.3),  $\diamond$   $\text{P}_4 + 6 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{PH}_3$  (-22.1/53.0),  $\square$  Tetrahydrofuran +  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \gamma$ -Butyrolacton +  $3 \text{H}_2\text{O}$  (-148.8/3.0),  $\blacksquare$   $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  (-28.8/1.3),  $\bullet$  Styrol +  $\text{H}_2 \rightarrow$  Ethylbenzol (-34.3/3.3),  $\blacktriangle$  Nitrobenzol + Anilin  $\rightarrow$  *trans*-Azoxybenzol +  $\text{H}_2\text{O}$  (-8.0/-4.1),  $\blacktriangledown$  Naphthalin +  $5 \text{H}_2 \rightarrow$  *trans*-Decalin (-95.3/23.7),  $\blacklozenge$   $\beta$ -Pinen +  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$  Campher +  $\text{H}_2\text{O}$  (-101.5/0.5),  $\blacklozenge$   $2 \text{Benzolthiol} \rightarrow$  Thianthren +  $2 \text{H}_2$  (26.0/-24.0)

Genauigkeit in den meisten Fällen noch zu gering. Außerdem ist die Streuung der Genauigkeiten, die für  $\omega = 0.2$  von 0.02 bis 20 kcal/mol reicht, zu groß, und man erkennt, daß der Fehler im wesentlichen dem Korrelationsbeitrag der Reaktionsenergie folgt, und daß der relative Fehler in Bezug auf diesen Beitrag recht hoch ist, meistens im zweistelligen Prozentbereich.

Die sehr geringe Genauigkeit für niedrige  $p > 0$  ist eine Folge der Verfeinerung des Multipolverfahrens mit dem Ziel hoher Genauigkeiten, die ohnehin nur mit höheren  $p$  zu machen sind. Um die höchstmögliche Genauigkeit bei niedrigen  $p$  zu erzielen, wäre eine einfache Taylorentwicklung wahrscheinlich die beste Wahl.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Multipolnäherung entwickelt, um die kürzlich entwickelte linear skalierende LMP2-Methode [18] weiter zu verbessern. Sie wurde in das Programmpaket MOLPRO implementiert.

In einer umfangreichen Benchmarkstudie wurde gezeigt, daß das gesetzte Ziel, die Computerkosten des ursprünglichen Verfahrens weiter zu senken, in zahlreichen Fällen erreicht wurde. Dies gilt insbesondere für die anwendungsnahen Beispiele wie das Taxol-Molekül, wo das ursprüngliche Verfahren recht hohe Computerkosten verursachte und die hier entwickelte Näherung 40% Einsparung der Gesamtrechnzeit erzielt.

Gleichzeitig ist in Abhängigkeit von den Parametern der Näherung nur ein geringer Verlust an Genauigkeit von rund 10–100  $\mu$ Hartree der Absolutenergien hinzunehmen, der sich aufgrund seiner systematischen Natur bei der Bildung von Energiedifferenzen und Berechnung von Eigenschaften weitgehend forthebt.

Dennoch kann nicht verhohlen werden, daß die Ergebnisse vor allem in Bezug auf die erreichte Ersparnis hinter den zu Beginn des Projekts gehegten Erwartungen zurückbleiben. So kann aus dieser Arbeit vielleicht auch der Schluß gezogen werden, daß die linear skalierende LMP2-Methode in ihrer ursprünglichen Form mit ihrem gründlichen, die spezielle Situation der lokalen Korrelation voll ausnutzenden Prescreening bereits recht nahe am Optimum ist und keinen Raum mehr für wirklich spektakuläre Leistungssteigerungen läßt.

Der größte Wert dieser Arbeit liegt wohl auch eher in der konsequenten Umsetzung des innovativen Ansatzes, die Coulombwechselwirkung in einen kurz- und einen langreichweitigen Anteil aufzuspalten und den langreichweitigen Teil durch Multipolentwicklung zu behandeln, wobei zum ersten mal ein praktisch einsetzbares, effizientes Programm entstanden ist.

Auf dem Weg dorthin wurden einige für diesen Ansatz spezifische Probleme gelöst, die bislang [70] unbeachtet geblieben waren. Insbesondere konnte die ungenügende Konvergenz einer herkömmlichen, auf Taylor-Reihen basierenden Multipolentwicklung für diese Anwendung, die Gill [70] aufgrund der Beschränkung auf viel zu kleine Benchmarksysteme nicht aufgefallen war, durch ein neuartiges, auf der Methode der

kleinsten Fehlerquadrate basierendes Verfahren überwunden werden. Die von Stone [60] beklagten Unzulänglichkeiten der kartesischen Multipolentwicklung, deren Anwendung sich als leider unumgänglich herausstellte, wurden fast alle durch vollständige Neuformulierung beseitigt, wobei vom historisch bedingten Literaturgebrauch stark abgewichen wurde und ein einheitlicher, einfacher und kompakter Formalismus geschaffen wurde. Weiterhin wurde auf das Problem der ungenügenden numerischen Genauigkeit bei sehr großen Molekülen aufmerksam gemacht, auch wenn die hierauf gefundene Antwort, große Systeme in mehrere getrennt zu behandelnde kleinere Bereiche aufzuteilen, aufgrund hoher Kosten wohl noch nicht recht befriedigend ist. Schließlich wurde ein Prescreeningverfahren entwickelt, daß hohe Effizienz und lineare Skalierung der Multipolnäherung bewirkt.

Somit bildet das Erreichte ein solides Fundament für weitere Entwicklungen. In diesem Zusammenhang besonders interessant ist die Möglichkeit einer Kopplung mit Dichtefunktionalmethoden nach dem Ansatz von Stoll und Savin<sup>1</sup> [64, 65]. Dabei würde die teure Transformation der Zweielektronenintegrale, die auch bei dem hier entwickelten Verfahren noch klar den Flaschenhals darstellt, entfallen und vollständig durch ein kurzreichweitiges Dichtefunktional ersetzt werden. Dies könnte durch eine langreichweitige LMP2-Rechnung auf Basis von vollständig multipolapproximierten Austauschintegralen ergänzt werden. Zusätzlich würde man von schnellerer Basissatzkonvergenz profitieren.

Bis es soweit ist, muß aber die Methode von Stoll und Savin noch weiter verbessert werden. Bislang ist ein Wert des Abklingparameters  $\omega$  von mindestens etwa 1.0 erforderlich, damit der Fehler des Dichtefunktionals im langreichweitigen Bereich nicht auf das Ergebnis durchschlägt. Die Multipolnäherung aber verträgt ja nur Werte bis höchstens um 0.25. Hier könnte die Verwendung gradientenkorrigierter Dichtefunktionale helfen, die eine höhere Genauigkeit haben als die bisher eingesetzten einfachen Dichtefunktionale und auch bei kleineren  $\omega$  noch hinreichend genau sein dürften.

---

<sup>1</sup>siehe Abschnitt 3.1.2, Seite 50

# Anhang A

## Herleitungen. Beweise. Hilfsmittel

### A.1 Matrixformulierung des Hylleraasfunktionals

Für diese Herleitung benötigen wir den Formalismus der zweiten Quantisierung [120, 121]. Die zweifachangeregten Konfigurationen (2.1) lauten in zweiter Quantisierung

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bj}|0\rangle. \quad (\text{A.1})$$

Die spinangepaßten Anregungsoperatoren

$$\hat{E}_{ai} = \eta_a^\dagger \eta_i + \bar{\eta}_a^\dagger \bar{\eta}_i \quad (\text{A.2})$$

lassen sich mit Hilfe der Erzeugungs- ( $\eta^\dagger$ ) und Vernichtungsoperatoren ( $\eta$ ) definieren, hierbei wirken überstrichene  $\eta$  auf  $\beta$ -Spinorbitale, die übrigen auf  $\alpha$ -Spinorbitale.

Wir versuchen nun, (2.24) in Matrixschreibweise zu formulieren. Dabei soll nicht, wie sonst üblich, von einer kanonischen Basis ausgegangen werden, sondern ein Satz beliebiger, orthonormierter Orbitale angenommen werden, die jedoch streng im besetzten bzw. virtuellen Raum liegen sollen. Betrachten wir zunächst ein einfaches Überlappungsmatrixelement zwischen zwei Zweifachanregungen,

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle = \delta_{ac} \delta_{bd} \langle 0 | \hat{E}_{ik,jl} | 0 \rangle + \delta_{ad} \delta_{bc} \langle 0 | \hat{E}_{il,jk} | 0 \rangle, \quad (\text{A.3})$$

so stellen wir fest, daß das Ergebnis Elemente der Dichtematrix zweiter Ordnung  $\langle 0 | \hat{E}_{rs,tu} | 0 \rangle$  enthält,

$$\langle 0 | \hat{E}_{rs,tu} | 0 \rangle = 4\delta_{rs}\delta_{tu} - 2\delta_{ru}\delta_{ts}, \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{E}_{rs,tu} = \hat{E}_{rs}\hat{E}_{tu} - \delta_{st}\hat{E}_{ru}. \quad (\text{A.5})$$

Durch Einführung der sogenannten kontravarianten Konfigurationen [122]

$$\bar{\Phi}_{ij}^{ab} = \frac{1}{6} [2\Phi_{ij}^{ab} + \Phi_{ji}^{ab}] \quad (\text{A.6})$$

läßt sich eine entscheidende Vereinfachung erzielen:

$$\langle \bar{\Phi}_{ij}^{ab} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle = \delta_{ac} \delta_{bd} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (\text{A.7})$$

Daraus folgt für die Überlappung mit  $\Psi^{(1)}$

$$\langle \bar{\Phi}_{ij}^{ab} | \Psi^{(1)} \rangle = \sum_{kl} \sum_{cd} T_{cd}^{kl} \langle \bar{\Phi}_{ij}^{ab} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle = T_{ab}^{ij}. \quad (\text{A.8})$$

Entwicklung von  $\Psi^{(1)}$  unter Verwendung der kontravarianten Konfigurationen ergibt

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} \bar{T}_{ab}^{ij} |\bar{\Phi}_{ij}^{ab}\rangle \quad (\text{A.9})$$

mit den kontravarianten Amplituden

$$\bar{T}_{ab}^{ij} = 2T_{ab}^{ij} - T_{ab}^{ji}. \quad (\text{A.10})$$

Für den ersten Term des Hylleraas-Funktional erhalten wir dann

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle &= \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} \sum_{rstu} T_{ab}^{ij} \langle 0 | \hat{E}_{ai} \hat{E}_{jb} \hat{E}_{rs,tu} | 0 \rangle (rs|tu) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} \{4(ai|jb) - 2(aj|ib)\}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

wobei der Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = \sum_{rs} h_{rs} \hat{E}_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{rstu} (rs|tu) \hat{E}_{rs,tu} \quad (\text{A.12})$$

eingesetzt und gleich berücksichtigt wurde, daß Einelektronenoperatoren zu Matrixelementen zwischen Referenzfunktion und Zweifachanregungen nicht beitragen. Durch Definition von Austauschmatrizen

$$K_{ab}^{ij} = (ai|bj) \quad (\text{A.13})$$

(wir setzen hier und im folgenden stets reelle Orbitale voraus) und ihrer kontravarianten Gegenstücke

$$\bar{K}_{ab}^{ij} = 2K_{ab}^{ij} - K_{ab}^{ji} \quad (\text{A.14})$$

läßt sich dies schließlich in die Form

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle &= \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} (2K_{ab}^{ij} - K_{ab}^{ji}) \\ &= \sum_{ij} \text{tr} \{ \mathbf{T}^{ij} \bar{\mathbf{K}}^{ji} \} \\ &= \sum_{ij} \text{tr} \{ \mathbf{K}^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

bringen. Dies ist zugleich der Ausdruck für die Energiekorrektur zweiter Ordnung, sofern die  $\mathbf{T}^{ij}$  durch Minimierung des Hylleraas-Funktional erhalten wurden.

Den zweiten Term des Hylleraas-Funktional setzen wir an, indem wir  $\Psi^{(1)}$  auf der linken Seite nach kontravarianten, auf der rechten Seite nach gewöhnlichen Konfigurationen entwickeln,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \sum_{kl} \sum_{cd} \bar{T}^{ij} \langle \bar{\Phi}_{ij}^{ab} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle T_{cd}^{kl} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \sum_{kl} \sum_{cd} \bar{T}^{ij} \left( \sum_{rs} \langle \bar{\Phi}_{ij}^{ab} | \hat{E}_{rs} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle F_{rs} - \sum_{rs}^{(\text{bes})} \delta_{rs} \langle \bar{\Phi}_{ij}^{ab} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle F_{rs} \right) T_{cd}^{kl}, \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

wobei wir für  $\hat{H}^{(0)}$  in zweiter Quantisierung

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i^{(\text{bes})} \hat{F}(i) = \sum_{rs} \hat{E}_{rs} F_{rs} \quad (\text{A.17})$$

und  $E^{(0)}$  als Spur der Fockmatrix des besetzten Raums

$$E^{(0)} = \sum_{rs}^{(\text{bes})} \delta_{rs} F_{rs} \quad (\text{A.18})$$

geschrieben haben mit der Fockmatrix

$$F_{rs} = \langle r | \hat{F} | s \rangle. \quad (\text{A.19})$$

Durch Auswerten der Matrixelemente des Anregungsoperators  $\hat{E}_{rs}$  und Zusammenfassen erhalten wir

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \text{tr} \{ (\mathbf{F} \mathbf{T}^{ij} + \mathbf{T}^{ij} \mathbf{F} - \sum_k [F_{ik} \mathbf{T}^{kj} + F_{jk} \mathbf{T}^{ki}]) \bar{\mathbf{T}}^{ji} \}. \quad (\text{A.20})$$

Damit können wir jetzt durch Einsetzen von (A.15) und (A.20) in (2.24) die Matrixform des Hylleraas-Funktional hinschreiben

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \text{tr} \{ (2\mathbf{K}^{ij} + \mathbf{F} \mathbf{T}^{ij} + \mathbf{T}^{ij} \mathbf{F} - \sum_k [F_{ik} \mathbf{T}^{kj} + F_{jk} \mathbf{T}^{ki}]) \bar{\mathbf{T}}^{ji} \}. \quad (\text{A.21})$$

Die Verwendung nichtorthogonaler virtueller Orbitale ist ebenfalls möglich und bringt nur unwesentliche Komplikationen mit sich, wie Pulay und Saebø gezeigt haben [32, 33]. Der Ausdruck für das Hylleraas-Funktional (A.21) geht lediglich über in die allgemeinere Form

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \text{tr} \{ (2\mathbf{K}^{ij} + \mathbf{F} \mathbf{T}^{ij} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{T}^{ij} \mathbf{F} - \sum_k \mathbf{S} [F_{ik} \mathbf{T}^{kj} + F_{jk} \mathbf{T}^{ki}] \mathbf{S}) \bar{\mathbf{T}}^{ji} \}, \quad (\text{A.22})$$

und der Energieausdruck (A.15) bleibt ohne Änderung gültig. Alle Matrizen beziehen sich allerdings hier und im Folgenden auf die nicht-orthogonale Basis virtueller Orbitale.

## A.2 Verallgemeinerte Kettenregel

Gesucht ist die  $n$ -te Ableitung von  $f(u(x))$  nach  $x$  unter der Bedingung, daß die inneren Ableitungen ab der dritten Ableitung verschwinden,

$$\frac{du}{dx} = u', \quad \frac{d^2u}{dx^2} = u'', \quad \frac{d^3u}{dx^3} = \frac{d^4u}{dx^4} = \dots = 0. \quad (\text{A.23})$$

Die Lösung ist

$$\frac{d^n}{dx^n} f(u) = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{2^{-k} n!}{k!(n-2k)!} \cdot f^{(n-k)}(u) \cdot u'^{n-2k} \cdot u''^k. \quad (\text{A.24})$$

(Die Gaußklammer  $\lfloor \cdot \rfloor$  liefert die größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich ihrem Argument ist.)

### Beweis durch vollständige Induktion

**1. Induktionsanfang:** Durch Einsetzen von  $n = 1$  in (A.24) erhält man die einfache Kettenregel,  $\frac{d}{dx} f(u) = f'(u) \cdot u'$ .

**2. Induktionsschritt:** Durch einmaliges Ableiten von (A.24) ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} f(u) &= \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{2^{-k} n!}{k!(n-2k)!} \cdot \\ &\quad \cdot \left[ f^{(n-k+1)}(u) \cdot u'^{n-2k+1} \cdot u''^k + f^{(n-k)}(u) \cdot u'^{n-2k-1} \cdot u''^{k+1} \cdot (n-2k) \right] \\ &= \sum_{k=1}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} f^{(n+1-k)}(u) \cdot u'^{n+1-2k} \cdot u''^k \left[ \frac{2^{-k} n!}{k!(n-2k)!} + \frac{2^{-k+1} n!(n-2k+2)}{(k-1)!(n-2k+2)!} \right] + \\ &\quad + \sum_{k=0}^0 1 \cdot f^{(n+1-k)}(u) \cdot u'^{n+1-2k} \cdot u''^k + \\ &\quad + \sum_{k=\lfloor \frac{n}{2} \rfloor + 1}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor + 1} \frac{2^{-k+1} n!(n-2k+2)}{(k-1)!(n-2k+2)!} \cdot f^{(n+1-k)}(u) \cdot u'^{n+1-2k} \cdot u''^k \\ &= \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor} \frac{2^{-k} (n+1)!}{k!(n+1-2k)!} \cdot f^{(n+1-k)}(u) \cdot u'^{n+1-2k} \cdot u''^k. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Dabei wurde beachtet, daß der Term in der vorletzten Zeile für gerade  $n$  verschwindet, weil dann der Faktor  $(n-2k+2)$  null ist. In diesem Fall ist  $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor = \lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor$ , und die obere Summationsgrenze im letzten Schritt ist in Wirklichkeit unverändert. Für ungerade  $n$  ist  $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor + 1 = \frac{n+1}{2} = \lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor$ , und die geänderte Summationsgrenze im letzten Schritt spiegelt wieder, daß ein weiterer Term dazugekommen ist.

## A.3 Verbesserte Multipolnäherungen bei Verwendung von Taylorreihen

### A.3.1 Erschöpfendes Abschneiden

Üblicherweise wird die Multipolentwicklung auf Basis der Summe der Multipolränge abgeschnitten,

$$m_{\Sigma} + n_{\Sigma} \leq p + 1, \quad (4.22)$$

dies haben wir schon früher als „einfaches Abschneideschema“ bezeichnet [24]. So werden z. B. bei der Quadrupolnäherung ( $p = 2$ ) als höchste Wechselwirkungsterme Dipol–Quadrupol–Wechselwirkungen erfaßt. Mit den vorliegenden Multipolintegralen könnte man aber mit geringen Mehrkosten auch noch die Quadrupol–Quadrupol–Wechselwirkungen beschreiben. Als „erschöpfendes Abschneideschema“ [24] bezeichnen wir das in diesem Sinne definierte Abschneideschema

$$m_{\Sigma} \leq p \quad \text{und} \quad n_{\Sigma} \leq p, \quad (A.26)$$

also Berechnung aller Wechselwirkungen zwischen den vorliegenden Multipolintegralen. Dieses Abschneideschema führt für die monopolare Multipolentwicklung zu erheblich beschleunigter Konvergenz, da so die wichtigsten Beiträge höherer Naherungsordnungen mit erfaßt werden können [24].

### A.3.2 Dämpfung der lokalen Ladungsverteilungen

In der Praxis wird bei ausgedehnten Molekülen und Verwendung von Taylorreihen, besonders beim Einsatz des erschöpfenden Abschneideschemas, häufig folgendes Konvergenzverhalten beobachtet: Rasches Annähern an den exakten Wert der Korrelationsenergie mit steigendem  $p$ , dann aber Divergenz ab  $p \approx 15$ . Auch wenn die Wahl eines kleineren Wertes von  $p$  bei entsprechend abgestimmter Wahl der übrigen Parameter ausreichende Genauigkeit liefern kann, ist dies sicher ein unbefriedigender Zustand.

Der Grund für die Divergenz ist das falsche asymptotische Verhalten des Polynomgenaherten Coulomboperators: Während  $L(r) \rightarrow 0$  geht für  $r \rightarrow \infty$ , geht

$$L_{\text{approx}}(r) = \sum_{i=0}^{p+1} C_i^0 r^{2i} \rightarrow \infty, \quad (A.27)$$

und zwar um so schneller, je höher  $p$  ist.

Die Entwicklung des Operators als Potenzreihe und damit seine Divergenz im asymptotischen Bereich ist vorgegeben, denn nur so läßt sich eine lokale Beschreibung der Coulombwechselwirkung erzielen, bei der Zweielektroneintegrale in Einelektronenintegrale zerfallen. Um dem Effekt dieser Divergenz entgegenzuwirken, müssen

also stattdessen die Ladungsverteilungen, die über den genäherten Operator wechselwirken sollen, modifiziert werden, also genauer gesagt, die Orbitale.

Zu diesem Zweck werden die Orbitalkoeffizienten vor der Transformation der Multipolintegrale mit einer Dämpfungsfunktion  $d(r)$  moduliert:

$$\tilde{P}'_{r\mu} = d(r_{r\mu}) \cdot \tilde{P}_{r\mu} \quad (\text{A.28})$$

$$L'_{i\nu} = d(r_{i\nu}) \cdot L_{i\nu}. \quad (\text{A.29})$$

Hierbei ist  $r_{r\mu}$  der Abstand der atomaren Zentren von  $r$  und  $\mu$ , und  $r_{i\nu}$  ist der Abstand des atomaren Zentrums von  $\nu$  vom Zentroid von  $i$ .

Die natürliche Wahl der Dämpfungsfunktion ist

$$d(r) = \sqrt[4]{\frac{L_{\text{exakt}}(r)}{L_{\text{approx}}(r)}} = \sqrt[4]{\frac{L(r)}{\sum_{i=0}^{p+1} C_i^0 r_{12}^{2k}}}. \quad (\text{A.30})$$

In der Praxis funktioniert das nicht so gut wie erhofft. Es wurde gefunden, daß die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn konstant  $p+1 = 8$  für die Dämpfungsfunktion verwendet werden. Außerdem wirkt sich eine leichte Skalierung der Funktion um den Faktor 0.9 förderlich aus, also die Verwendung von

$$d_{\text{skaliert}}(r) = d(r/0.9). \quad (\text{A.31})$$

So wurde auch die in Abbildung 5.7 auf Seite 107 gezeigte Kurve erhalten.

## A.4 Automatische Bestimmung des Gewichtsfunktionsparameters $\gamma$

$\gamma$  ist der negative Exponent der als sphärische Slaterfunktionen modellierten Ladungsverteilungen, deren Multipole bekannt sind. Naheliegender ist also die Bestimmung der Multipolmomente einer sphärischen Slaterfunktion und der anschließende Vergleich mit den tatsächlichen Multipolmomenten. Um Rotationsinvarianz zu gewährleisten, kommen hierzu nur Integrale über  $r^{2n}\rho$  in Frage, also geradzahlige Potenzen von  $r$ .

Die entsprechenden Multipolmomente einer normierten sphärischen Slaterfunktion sind

$$Q_{r^{2n}}^{\text{Slater}} \equiv \int r^{2n} \cdot \sqrt{\frac{\gamma^3}{\pi}} e^{-\gamma r} d\mathbf{r} = \int_0^\infty r^{2n} \cdot \sqrt{\frac{\gamma^3}{\pi}} e^{-\gamma r} 4\pi r^2 dr \quad (\text{A.32})$$

was sich mit Hilfe der Formel  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$  für  $n \in \mathbb{Z}^+$  [123] leicht auswerten läßt, und es resultiert

$$Q_{r^{2n}}^{\text{Slater}} = 4\pi^{1/2} \frac{(2n+2)!}{\gamma^{2n+3/2}}. \quad (\text{A.33})$$

Für eine beliebige Ladungsverteilung läßt sich das entsprechende Multipolmoment in die bekannten kartesischen Momente entwickeln,

$$\int r^{2n} \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv Q_{r^{2n}}^\rho = \sum_{\substack{ijk \\ i+j+k=n}} \frac{n!}{i!j!k!} Q_{(2i,2j,2k)}^\rho. \quad (\text{A.34})$$

Hier fehlt noch ein Normierungsfaktor  $N = [\int \rho^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}]^{-1/2}$ . Dann kann man  $Q_{r^{2n}}^{\text{Slater}} = N Q_{r^{2n}}^\rho$  gleichsetzen und erhält

$$\gamma = \left( \frac{4\pi^{1/2} (2n+2)!}{N Q_{r^{2n}}^\rho} \right)^{\frac{1}{2n+3/2}}. \quad (\text{A.35})$$

Leider ist der Normierungsfaktor  $N$  nicht ganz leicht zu ermitteln, es handelt sich nämlich um eine 4-Index-Entität, da ja  $\rho$  ein Produkt von zwei Orbitalen ist. Eine einfache, aber unbefriedigende Lösung ist,  $N$  wiederum als Konstante vorzugeben. Ein weiterer einfacher Ausweg ist,  $N$  selbst mit Hilfe der Multipole von  $\rho$  zu ermitteln, wobei natürlich Multipole eines anderen Ranges  $2m$  verwendet werden müssen, also

$$N = \frac{Q_{r^{2m}}^\rho}{Q_{r^{2m}}^{\text{Slater}}}. \quad (\text{A.36})$$

Offensichtlich ist die Bedingung für  $\gamma$  dann einfach

$$\frac{Q_{r^{2n}}^{\text{Slater}}}{Q_{r^{2m}}^{\text{Slater}}} = \frac{Q_{r^{2n}}^\rho}{Q_{r^{2m}}^\rho}, \quad (\text{A.37})$$

was nach Einsetzen von (A.33) und Auflösen nach  $\gamma$

$$\gamma = 2^{(m-n)} \sqrt{\frac{(2m+2)! Q_{r^{2n}}^\rho}{(2n+2)! Q_{r^{2m}}^\rho}} \quad (\text{A.38})$$

ergibt.

Auf diese Weise kann für jedes Paar ein individuelles  $\gamma$  ermittelt werden, indem für jedes Paar aus allen einfließenden Ladungsverteilungen je ein  $\gamma$  bestimmt und der Mittelwert verwendet wird.

Bei Testrechnungen hat sich dieses Verfahren für verschiedene Kombinationen von  $m$  und  $n$  nicht sehr bewährt, es werden stets zu kleine Werte abgeschätzt, und zwar um so mehr, je höher  $m$  und  $n$  sind. Bessere Ergebnisse kann man erzielen, wenn das automatisch bestimmte  $\gamma$  jeweils noch mit einem konstanten Faktor multipliziert wird. Recht gute Ergebnisse wurden mit  $\{m, n\} = \{1, 3\}$  und einem Faktor von 1.2 erhalten. Dann hat man aber doch wieder einen empirischen Parameter in der Theorie.

## A.5 Abschätzung der Zahl der Gruppen

Wir suchen eine einfache Abschätzung der kleinsten Anzahl  $n$  von Bereichen, in die ein Molekül eingeteilt werden muß, so daß der Durchmesser dieser Bereiche nicht größer als  $d$  ist.

Zunächst bestimmen wir die Trägheitsachsen des Moleküls unter der fiktiven Annahme, daß alle Atome die gleiche Masse haben. Dann wird es in den kleinstmöglichen Quader einbeschrieben, dessen Kanten parallel zu diesen Achsen sind. Die Seitenlängen dieses Quaders seien  $l_x$ ,  $l_y$  und  $l_z$ , und wir verlangen  $l_x \leq l_y \leq l_z$ . Nun unterscheiden wir folgende Fälle:

- Kleines Molekül,  $l_x \leq d$ ,  $l_y \leq d$ ,  $l_z \leq d$ . Dann ist  $n = 1$ .
- Weitgehend lineares Molekül,  $l_x \leq d$ ,  $l_y \leq d$ ,  $l_z > d$ . In diesem Fall ist

$$n = \frac{l_z}{d} \quad (\text{A.39})$$

(bei gebrochenen Werten wird aufgerundet).

- Flaches Molekül,  $l_x \leq d$ ,  $l_y > d$ ,  $l_z > d$ . In diesem Fall gehen wir von einer dichten zweidimensionalen Packung von Bereichen aus. Eine „Elementarzelle“ ist hierbei ein gleichseitiges Parallelogramm mit der Seitenlänge  $d$  und einem Winkel von  $60^\circ$ . Sie hat also einen Flächeninhalt von

$$A_E = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2, \quad (\text{A.40})$$

und sie enthält genau einen Bereich. Mit Hilfe der flächenmäßigen Ausdehnung des Moleküls,  $A_M = l_y \cdot l_z$ , läßt sich die Zahl der nötigen Bereiche dann abschätzen zu

$$n = \frac{A_M}{A_E} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{l_y l_z}{d^2} \quad (\text{A.41})$$

(aufgerundet).

- In allen drei Dimensionen ausgedehntes Molekül,  $l_x > d$ ,  $l_y > d$ ,  $l_z > d$ . In diesem Fall nehmen wir eine kubisch dichteste Packung von Bereichen an. Die Elementarzelle ist dann ein Würfel mit der Kantenlänge  $\sqrt{2}d$  und folglich dem Volumen  $V_E = 2^{3/2} d^3$ , und sie umfaßt vier Bereiche. Mit Hilfe des Volumens des Quader  $V_M = l_x \cdot l_y \cdot l_z$  schätzen wir

$$n = \frac{V_M}{V_E} = 2^{-3/2} \frac{l_x l_y l_z}{d^3} \quad (\text{A.42})$$

(aufgerundet).

# Anhang B

## Gradienten für multipolapproximierte Dispersionsenergien

Um effizient Geometrieoptimierungen durchführen und Eigenschaften berechnen zu können, werden nicht nur Energien benötigt, um die es in dieser Arbeit die ganze Zeit ging. Auch Ableitungen der Energie sind hierzu nötig, vor allem die ersten Ableitungen, die Gradienten. In diesem Anhang werden Formeln hergeleitet, die die Berechnung analytischer erster Ableitungen nach den Kernkoordinaten erlauben. Die Formeln für die ersten Ableitungen nach anderen Größen (z. B. der Stärke des äußeren elektrischen Feldes zur Berechnung des Dipolmoments) sind dieselben, nur daß alle Ableitungen nach den Basisfunktionen (also die  $\bar{Q}_{\mu\nu}^{mq}$  und  $S_{\mu\nu}^q$ ) null sind.

Im Folgenden bezeichnet ein hochgestelltes  $^q$  die Ableitung nach der Koordinate  $q$ . Die Ableitung der Energie wird durch Anwendung der Kettenregel erhalten.

Der Beitrag der Fernpaare zur LMP2-Energie ist

$$E_{\text{dist}}^{(2)} = \sum_{ij}^{\text{dist}} \sum_{ab \in [ij]} K_{ab}^{ij} \tilde{T}_{ab}^{ij}. \quad (\text{B.1})$$

Explizit ist das bei Verwendung der Multipolnäherung

$$E_{\text{dist}}^{(2)} = \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mnpq} \check{Q}_{ia}^m T_{mp}^{\mathbf{R}_i} U_{pq}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} T_{nq}^{\mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \quad (\text{B.2})$$

Wir definieren

$$\check{U}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} = \mathbf{T}^{\mathbf{R}_i} \mathbf{U}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \mathbf{T}^{\mathbf{R}_j} \quad (\text{B.3})$$

und haben damit in  $\check{U}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}$  alle diejenigen Größen zusammengefaßt, die von den Entwicklungszentren  $\mathbf{R}_i$  und  $\mathbf{R}_j$  (üblicherweise die Orbitalzentren) abhängen. Die Abhängigkeit der multipolapproximierten Integrale von den Entwicklungszentren dürfte recht gering sein, so lange diese möglichst optimal gewählt sind, was im Fall der

Orbitalzentren gewährleistet ist. Vernachlässigen wir also die  $\check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j q}$ , so ist

$$\begin{aligned}
E_{\text{mult}}^{(2)q} &= \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \left( \check{Q}_{ia}^{mq} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n + \check{Q}_{ia}^m \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^{nq} \right) \\
&= 2 \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ia}^{mq} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&= 2 \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \sum_{\mu\nu} \left( L_{\mu i}^q P_{va} \bar{Q}_{\mu\nu}^m + L_{\mu i} P_{va}^q \bar{Q}_{\mu\nu}^m + L_{\mu i} P_{va} \bar{Q}_{\mu\nu}^{mq} \right) \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&= 2 \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \left[ \check{Q}_{ia}^{m(q)} + \sum_{\mu\nu} \left( L_{\mu i}^q P_{va} \bar{Q}_{\mu\nu}^m - \sum_{k\rho} L_{\mu i} L_{vk}^q L_{\rho k} S_{\rho a} \bar{Q}_{\mu\nu}^m \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \sum_{k\rho} L_{\mu i} L_{vk} L_{\rho k}^q S_{\rho a} \bar{Q}_{\mu\nu}^m - \frac{1}{2} \sum_{\rho} L_{\mu i} D_{v\rho} S_{\rho a}^q \bar{Q}_{\mu\nu}^m \right) \right] \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&= 2 \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \left( \check{Q}_{ia}^{m(q)} - \frac{1}{2} (\mathbf{L}^\dagger \bar{\mathbf{Q}}^m \mathbf{D} \mathbf{S}^q)_{ai} \right) \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n + \sum_{\mu i} L_{\mu i}^q Y_{\mu i}^{\text{dist}} \\
&= \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\mu\nu} \bar{Q}_{\mu\nu}^{mq} \bar{X}_{\mu\nu}^m + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^q Z_{\mu\nu}^{\text{dist}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu i} L_{\mu i}^q Y_{\mu i}^{\text{dist}}
\end{aligned} \tag{B.4}$$

mit

$$\begin{aligned}
Y_{\mu i}^{\text{dist}} &= 4 \sum_{jab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \sum_v P_{va} \bar{Q}_{\mu\nu}^m \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&\quad - 4 \sum_{kjab} \tilde{T}_{ab}^{kj} \sum_{mn} \sum_{\nu\rho} \left( L_{vk} L_{\rho i} S_{\rho a} \bar{Q}_{\mu\nu}^m + L_{\rho k} L_{vi} S_{\mu a} \bar{Q}_{\rho\nu}^m \right) \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&= 4 \sum_{jb} \sum_{mn} (\bar{\mathbf{Q}}^m \mathbf{P} \tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{\mu b} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&\quad - 4 \sum_a (\mathbf{S} \mathbf{L})_{ai} \sum_{kjb} \tilde{T}_{ab}^{kj} \sum_{mn} (\bar{\mathbf{Q}}^m \mathbf{L})_{\mu k} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \\
&\quad - 4 \sum_a S_{\mu a} \sum_{kjb} \tilde{T}_{ab}^{kj} \sum_{mn} (\mathbf{L}^\dagger \bar{\mathbf{Q}}^m \mathbf{L})_{ki} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n
\end{aligned} \tag{B.5}$$

$$Z_{\mu a}^{\text{dist}} = -2 \sum_{ijb} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} (\mathbf{D} \bar{\mathbf{Q}}^m \mathbf{L})_{\mu i} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \tag{B.6}$$

$$\bar{X}_{\mu\nu}^m = 4 \sum_i L_{\mu i} \sum_{jb} (\mathbf{P} \tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{vb} \sum_n \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \check{Q}_{bj}^n \tag{B.7}$$

Will man die Abhängigkeit von den Zentren nicht vernachlässigen, so kommen

zusätzliche Terme dazu, nämlich

$$\begin{aligned}
E_{\text{cen}}^{(2)q} &= \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ai}^m \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j q} \check{Q}_{bj}^n \\
&= \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ai}^m \left( \nabla_{\mathbf{R}_i} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \cdot \mathbf{R}_i^q + \nabla_{\mathbf{R}_j} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \cdot \mathbf{R}_j^q \right) \check{Q}_{bj}^n \\
&= 2 \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ai}^m \left( \nabla_{\mathbf{R}_i} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \cdot \mathbf{R}_i^q \right) \check{Q}_{bj}^n \\
&= 2 \sum_{ijab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ai}^m \left( \nabla_{\mathbf{R}_i} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \cdot \sum_{\mu\nu} \left( 2L_{\mu i}^q \langle \boldsymbol{\mu} | \mathbf{r} | \boldsymbol{\nu} \rangle L_{\nu i} + L_{\mu i} \langle \boldsymbol{\mu} | \mathbf{r} | \boldsymbol{\nu} \rangle^q L_{\nu i} \right) \right) \check{Q}_{bj}^n \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} \sum_{mn} \bar{Q}_{\mu\nu}^{\alpha q} \bar{\mathcal{X}}_{\mu\nu}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mu i} L_{\mu i}^q \mathcal{Y}_{\mu i}^{\text{dist}}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

mit

$$\bar{\mathcal{X}}_{\mu\nu}^{\alpha} = 4 \sum_i L_{\mu i} L_{\nu i} \sum_{jab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ai}^m \left( \frac{\partial}{\partial R_{i\alpha}} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \right) \check{Q}_{bj}^n, \tag{B.9}$$

$$\mathcal{Y}_{\mu i}^{\text{dist}} = 8 \sum_{\alpha} (\bar{\mathbf{Q}}^{\alpha} \mathbf{L})_{\mu i} \sum_{jab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \sum_{mn} \check{Q}_{ai}^m \left( \frac{\partial}{\partial R_{i\alpha}} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \right) \check{Q}_{bj}^n. \tag{B.10}$$

Die Ableitung von  $\check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}$  nach den Zentroiden ist

$$\frac{\partial}{\partial R_{i\alpha}} \check{U}_{mn}^{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} = \left( \frac{\partial}{\partial R_{i\alpha}} \mathbf{T}^{\mathbf{R}_i} \right) \mathbf{U}^{\mathbf{R}_{ij}} \mathbf{T}^{\mathbf{R}_j} - \mathbf{T}^{\mathbf{R}_i} \left( \frac{\partial}{\partial R_{ij\alpha}} \mathbf{U}^{\mathbf{R}_{ij}} \right) \mathbf{T}^{\mathbf{R}_j}. \tag{B.11}$$

Mit (4.46) erhalten wir

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial R_x} T_{mn}^{\mathbf{R}} &= \\
&= \binom{m_x}{n_x} \binom{m_y}{n_y} \binom{m_z}{n_z} (m_x - n_x) (-R_x)^{m_x - n_x - 1} (-R_y)^{m_y - n_y} (-R_z)^{m_z - n_z}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

und mit (4.17), (4.50) und (4.53)

$$\frac{\partial}{\partial R_x} U_{(ijk)(lmn)}^{\mathbf{R}} = (-1)^{i+j+k} \binom{i+l}{i} \binom{j+m}{j} \binom{k+n}{k} \cdot \frac{\partial}{\partial R_x} D_{i+l, j+m, k+n}^{\mathbf{R}}, \tag{B.13}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial R_x} D_{i,j,k}^{\mathbf{R}} &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{i}{2} \rfloor} \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{j}{2} \rfloor} \sum_{n=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} 2^{i+j+k-2l-2m-2n} \cdot \\
&\quad \cdot \frac{(i+j+k-l-m-n)!}{l!(l-2i)!m!(m-2j)!n!(n-2k)!} R_y^{j-2m} R_z^{k-2n} \cdot \\
&\quad \cdot \left( R_x^{i-2l} \frac{\partial}{\partial R_x} C_{i+j+k-l-m-n}^{\mathbf{R}} + (i-2l) R_x^{i-2l-1} C_{i+j+k-l-m-n}^{\mathbf{R}} \right), \quad (\text{B.14})
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial R_x} C_i^{\mathbf{R}} = \frac{1}{i!} (-1)^i \frac{(2i)!}{2^{2i} \cdot i!} \frac{-(2i+1)R_x}{R^{2i+3}}. \quad (\text{B.15})$$

Die Ableitungen nach  $R_y$  und  $R_z$  erhält man durch zyklisches Vertauschen von  $x,y,z$  sowie  $i,j,k$  und  $l,m,n$ .

Diese Formeln wurden nicht in MOLPRO implementiert.

# Anhang C

## Verzeichnis der Quelldateien

Die folgenden Quelldateien gehören zum Kern des Multipolprogramms und wurden im Rahmen dieser Arbeit und [24] erstellt (Pfad relativ zum Basisverzeichnis der MOLPRO-Installation, Versionsstand 2000.4):

`src/local/asmbk.f` Treiberprogramm, das gegebenenfalls die abgeschirmten Austauschintegrale von der Festplatte einliest, die langreichweitigen Integrale daraufaddiert sowie rein multipolapproximierte Integrale für Fernpaare ergänzt und die fertig zusammengesetzten Integrale wieder zurückschreibt. Veranlaßt die Bereitstellung der Multipolintegrale und für jedes Paar einzeln die Berechnung der multipolentwickelten Austauschintegrale.

`src/local/kijmltp.f` Treiberprogramm, daß von `asmbk.f` sowohl zur Berechnung der Multipolintegrale als auch zur Durchführung der Multipolentwicklung benutzt wird. Enthält Initialisierung des Multipolprogramms und kapselt Daten, die für Multipolintegrale und Multipolentwicklung gemeinsam benötigt werden.

`src/local/mltops.f` Kernprogramm zur Erzeugung der Multipolintegrale. Enthält Routinen zur Initialisierung und zur Beendigung der Integralerzeugung. Wird dazwischen von `kijmltp.f` einmal für jede Orbitalgruppe aufgerufen. Die fertigen Integrale stehen danach auf der Festplatte.

`src/local/mltexp.f` Kernprogramm zur Berechnung multipolapproximierter Zweielektronenintegrale. Liest dynamisch Multipolintegrale von der Festplatte. Aufgerufen von `kijmltp.f`.

`src/local/orbbatch.f` Wird von `kijmltp.f` benutzt, um die Orbitalgruppen zu bestimmen.

`src/local/fitmltp.f` Wird von `mltexp.f` bestimmt, um Koeffizienten  $C_i^0$  und  $C_{k,l}^R$  nach (4.87) bzw. (4.90) durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu bestimmen.

`src/Molcas/mltpl.f` Schnittstelle zum Integralprogramm Seward. Wird von `mltops.f` benutzt, um Sätze von Multipol-Basisintegralen anzufordern.

Folgende Dateien, in Klammern ihr Hauptzweck, wurden um die angegebene Funktionalität erweitert:

`src/local/ccmp2_loc.f` (Iterativen Lösung der LMP2-Gleichungen) Asymmetrische Domänen

`src/util/local_init.f` (Initialisierung der lokalen Korrelationsprogramme) Initialisierung des Multipolprogramms und zahlreiche Eingabeoptionen

`src/Molcas/oneel.f` (Haupt-/Treiberprogramm zur Erzeugung beliebiger Ein-elektronenintegrale) Möglichkeit zum Prescreening durch Auslesen eines zweidimensionalen Feldes von Kennzeichen („Flags“), in dem für jedes Schalen-Paar signalisiert wird, ob es zu vernachlässigen ist

`src/Molcas/cmbnmp.f` (Teilroutine zur Berechnung primitiver Multipolintegrale) Berücksichtigung der Möglichkeit, beliebige Sätze von Multipolspezies zu erzeugen, gesteuert durch eine Liste

`src/Molcas/rys.f` (Kernroutine zur Berechnung primitiver Zweielektronenintegrale) Möglichkeit zur Berechnung abgeschirmter Integrale

`src/Molcas/memrys.f` (Ermittlung des Speicherbedarfs der vorstehenden Routine) Berücksichtigung des Zusatzbedarfs abgeschirmter Integrale

`src/argos/binput.f` (Verarbeitung von Benutzereingaben zu Basissatz und Integration bei konventioneller Integralberechnung) Eingabeoption, mit der sich die Erzeugung abgeschirmter Integrale vorwählen läßt

# Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).
- [3] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [4] C. Møller und M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [5] J. Čížek, Adv. Chem. Phys. **14**, 35 (1969).
- [6] G. D. Purvis und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).
- [7] J. A. Pople, M. Head-Gordon und K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett. **164**, 185 (1989).
- [8] J. D. Watts, J. Gauss und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 8718 (1993).
- [9] M. Häser und R. Ahlrichs, J. Comput. Chem. **10**, 104 (1988).
- [10] I. Panas, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, Int. J. Quantum Chem. **40**, 797 (1991).
- [11] L. Greengard und V. Rokhlin, J. Comput. Phys. **60**, 187 (1985).
- [12] L. Greengard, Science **265**, 909 (1994).
- [13] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **230**, 8 (1994).
- [14] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **253**, 268 (1996).
- [15] M. C. Strain, Scuseria und M. J. Frisch, Science **271**, 51 (1996).
- [16] C. Ochsenfeld, C. A. White und M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. **109**, 1663 (1998).
- [17] P. Y. Ayala und G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 3660 (1999).

- [18] M. Schütz, G. Hetzer und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
- [19] M. Schütz und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 370 (2000).
- [20] S. Goedecker, mündliche Mitteilung.
- [21] P. E. Maslen, C. Ochsenfeld, C. A. White, M. S. Lee und M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **102**, 2215 (1998).
- [22] S. Saebø und P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213 (1993).
- [23] C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6282 (1996).
- [24] G. Hetzer, *Multipolnähierungen für Dispersionsenergien*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1997.
- [25] G. Hetzer, P. Pulay und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 143 (1998).
- [26] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
- [27] J. M. Foster und S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).
- [28] C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
- [29] C. Edmiston und K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **43**, S97 (1965).
- [30] J. Pipek und P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **90**, 4916 (1989).
- [31] J. W. Boughton und P. W. Pulay, *J. Comput. Chem.* **14**, 736 (1993).
- [32] P. Pulay und S. Saebø, *Theor. Chim. Acta* **69**, 357 (1986).
- [33] S. Saebø und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1986).
- [34] A. El Azhary, G. Rauhut, P. Pulay und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **108**, 5185 (1998).
- [35] G. Rauhut, P. Pulay und H.-J. Werner, *J. Comput. Chem.* **19**, 1241 (1998).
- [36] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [37] S. Saebø, W. Tong und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **98**, 2170 (1993).
- [38] M. Schütz, G. Rauhut und H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5997 (1998).
- [39] B. Hartke, M. Schütz und H.-J. Werner, *Chem. Phys.* **239**, 561 (1998).
- [40] N. Runeberg, M. Schütz und H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **110**, 7210 (1999).

- [41] K. Pflüger, G. Rauhut, U. Schumann, A. Schäfer, M. Schütz und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, Manuskript in Vorbereitung.
- [42] G. Rauhut, A. El Azhary, F. Eckert, U. Schumann und H.-J. Werner, *Spectrochimica Acta A* **55**, 647 (1999).
- [43] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 1, (Verlag Chemie, Weinheim, 1992).
- [44] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **65**, 209 (1930).
- [45] S. F. Boys, *Proc. Royal Soc.* **A200**, 542 (1950).
- [46] T. Helgaker und P. R. Taylor, Gaussian basis sets and molecular integrals, in: *Modern Electronic Structure Theory II*, herausgegeben von D. R. Yarkony. World Scientific, 1995.
- [47] M. Schütz und R. Lindh, *Mol. Phys.* **96**, 719 (1999).
- [48] M. Schütz, R. Lindh und H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **96**, 719 (1999).
- [49] R. B. Murphy, M. Beachy, M. Rignalda und R. Friesner, *J. Chem. Phys.* **103**, 1481 (1995).
- [50] M. P. Beachy, D. Chasman, R. B. Murphy, T. A. Halgren und R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5908 (1997).
- [51] M. P. Beachy, D. Chasman, R. A. Friesner und R. B. Murphy, *J. Comput. Chem.* **19**, 1030 (1998).
- [52] R. B. Murphy, W. T. Pollard und R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **106**, 5073 (1997).
- [53] R. A. Friesner, R. B. Murphy, M. D. Ringnald, W. T. Pollard, B. D. Dunietz und Yixiang Cao, *J. Chem. Phys.* **106**, 5073 (1997).
- [54] M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komonicki, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).
- [55] D. E. Bernholdt und R. J. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 477 (1996).
- [56] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **97**, 331 (1997).
- [57] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [58] J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 319 (1991).
- [59] M. Häser und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **96**, 489 (1992).

- [60] A. J. Stone, Classical electrostatics in molecular interactions, in: Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 4, herausgegeben von Z. B. Maksić, S. 102. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [61] M. Abramowitz und I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, (Dover Publications, New York, 1965).
- [62] P. P. Ewald, Ann. Phys. **64**, 253 (1921).
- [63] C. Pisani, R. Dovesi und C. Roetti, *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*, (Springer-Verlag, Heidelberg, 1988).
- [64] H. Stoll und A. Savin, in: Density Functional Methods in Physics, herausgegeben von R. M. Dreizler, S. 177. Plenum, New York, 1985.
- [65] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner und A. Savin, Chem. Phys. Lett. **275**, 151 (1997).
- [66] I. Panas, Chem. Phys. Lett. **245**, 171 (1995).
- [67] I. Panas, Mol. Phys. **89**, 239 (1996).
- [68] I. Panas und A. Snis, Theor. Chim. Acta **97**, 232 (1997).
- [69] J. P. Dombroski, S. W. Taylor und P. M. W. Gill, J. Phys. Chem. **100**, 6272 (1996).
- [70] P. M. W. Gill, Chem. Phys. Lett. **270**, 193 (1997).
- [71] P. M. W. Gill und R. D. Adamson, Chem. Phys. Lett. **261**, 105 (1996).
- [72] R. D. Adamson, J. P. Dombroski und P. M. W. Gill, Chem. Phys. Lett. **254**, 329 (1996).
- [73] P. M. W. Gill, R. D. Adamson und J. A. Pople, Mol. Phys. **88**, 1005 (1996).
- [74] A. M. Lee, Chem. Phys. Lett. **292**, 172 (1998).
- [75] MOLPRO ist ein *ab initio*-Programmpaket von H.-J. Werner und P. J. Knowles mit Beiträgen von R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, and T. Thorsteinsson. URL <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro/>.
- [76] A. D. Buckingham, Adv. Chem. Phys. **12**, 107 (1967).

- [77] A. D. Buckingham, in: *Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*, herausgegeben von B. Pullman, S. 19. Wiley Interscience, New York, 1978.
- [78] C. A. White und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994).
- [79] R. Kutteh, E. Àpra und J. Nichols, *Chem. Phys. Lett.* **238**, 173 (1995).
- [80] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria und M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 213 (1996).
- [81] J. C. Burant, G. E. Scuseria und M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **105**, 8969 (1996).
- [82] C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 399 (1997).
- [83] K. N. Kudin und G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 611 (1998).
- [84] C. G. Gray, *Can. J. Phys.* **54**, 505 (1976).
- [85] F. Mulder und C. Huiszoon, *Mol. Phys.* **34**, 1215 (1977).
- [86] A. Koide, *J. Phys. B.* **11**, 633 (1978).
- [87] D. M. Brink und G. R. Satchler, *Angular momentum*, (Clarendon Press, Oxford, 1968).
- [88] S. L. Price, A. J. Stone und M. Alderton, *Mol. Phys.* **52**, 987 (1984).
- [89] <http://www.netlib.org/blas/>.
- [90] C. L. Lawson, R. J. Hanson, D. Kincaid und F. T. Krogh, *ACM Trans. Math. Soft.* **5**, 308 (1979).
- [91] J. J. Dongarra, J. Du Croz, S. Hammarling und R. J. Hanson, *ACM Trans. Math. Soft.* **14**, 1 (1988).
- [92] J. J. Dongarra, J. Du Croz, S. Hammarling und R. J. Hanson, *ACM Trans. Math. Soft.* **14**, 18 (1988).
- [93] J. J. Dongarra, J. Du Croz, I. S. Duff, und S. Hammarling, *ACM Trans. Math. Soft.* **16**, 1 (1990).
- [94] J. J. Dongarra, J. Du Croz, I. S. Duff und S. Hammarling, *ACM Trans. Math. Soft.* **16**, 18 (1990).
- [95] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsy und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (FORTRAN Version)*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).

- [96] <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [97] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, dritte Auflage, 1999).
- [98] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller und E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [99] R. Lindh, U. Ryu und B. Liu, *J. Chem. Phys.* **95**, 5889 (1991).
- [100] J. Nieplocha, J. J. Harrison und R. J. Littlefield, *The Journal of Supercomputing* **10**, 197 (1996).
- [101] <http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/global/>.
- [102] M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4499 (1977).
- [103] M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3607 (1978).
- [104] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [105] M. J. S. Dewar und C. H. Reynolds, *J. Comput. Chem.* **2**, 140 (1986).
- [106] J. J. P. Stewart, Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE) #455, <http://qcpe.chem.indiana.edu/>.
- [107] <http://www.sci.ouc.bc.ca/chem/molecule/molecule.html>.
- [108] <http://www.virtualdrugstore.com/AIDS/indinavir.html>.
- [109] <http://oncolink.upenn.edu/pdq/600715.html>.
- [110] <http://www.infomed.org/100drugs/eryttoc.html>.
- [111] <http://molsim.ch.umist.ac.uk/biopolymers.shtml>.
- [112] T. Schulz and J. Pleiss and R. D. Schmid, Stereoselectivity of Pseudomonas cepacia lipase towards secondary alcohols: a quantitative model, *Protein Sci.*, im Druck.
- [113] J. Pleiss, M. Fischer, H. Scheib, T. Schulz und R. D. Schmid, Modelling structure-function relationship of lipase binding sites - a case study of specificity and selectivity, in: Proceedings of the 1999 conference on lipases and lipids, herausgegeben von G. Kokotos. Crete University Press, im Druck.

- [114] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov und P.E.Bourne, *Nucleic Acids Research* **28**, 235 (2000).
- [115] <http://www.rcsb.org/pdb/>.
- [116] J. Pleiss, mündliche Mitteilung.
- [117] C.-H. Hu, T. Brinck und K. Hult, *Int. J. Quantum Chem.* **69**, 89 (1997).
- [118] P. Monecke, R. Friedemann, S. Naumann und René Csuk, *J. Mol. Model.* **4**, 395 (1998).
- [119] A. R. Leach, *Molecular Modelling. Principles And Applications*, (Addison Wesley Longman, Harlow, 1996).
- [120] J. Čížek und J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
- [121] P. Jørgensen und J. Simons, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, (Academic Press, London, 1981).
- [122] P. Pulay, S. Saebø und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **81**, 1901 (1984).
- [123] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, (Teubner, Stuttgart, 25. Auflage, 1991).



# Index

## SYMBOLE

[ ], *siehe* Gaußklammer

## A

Abschneideschema  
  einfaches  $\sim$ , 131  
  erschöpfendes  $\sim$ , 131  
Adamantan, 99, **99**  
AIDS, 102  
Almlöf, J., 44, 57  
AM1-Methode, 99  
Amplitude, **25**  
  kontravariante  $\sim$ , **128**  
Antibiotikum, 102  
Austauschanregung, **46**  
  ionische  $\sim$ , **46**  
Austauschdispersionsanregung, **47**  
Austauschdispersionsintegral, **47**  
Austauschintegral, 42  
  ionisches  $\sim$ , **47**

## B

Basisfunktion, **38**  
Basisintegral  
  Multipol- $\sim$ , *siehe* Multipol-Basis-  
  integral  
Batch, 81  
Benchmarksystem  
  eindimensionales  $\sim$ , 97  
BLAS-Bibliothek, 64  
Boltzmannfaktor, 81  
Boughton, J. W., 28, 30  
Boys, S. F., 26, 38  
Boys-Lokalisierung, **27**  
Brustkrebs, 102  
Buckingham, A. D., 57

## C

Cache-Speicher, 64  
CASE-Näherung, **52**, 63  
Cauchy–Schwarz-Ungleichung, *siehe*  
  Schwarz-Ungleichung  
Cerius2, 99, 104  
Chemotherapie, 102  
Cluster, *siehe* Wassercluster  
  Workstation- $\sim$ , 94  
Computerwissenschaft, 63  
Coulomboperator, 45, 58  
  kurzreichweitiger Teil des  $\sim$ , **50**  
  langreichweitiger Teil des  $\sim$ , **50**,  
  59  
  langsames Abklingen des  $\sim$ , 49  
  Singularität des  $\sim$ , 49  
Coulombwechselwirkung, 45  
Crixivan, *siehe* Indinavir  
Cyclohexan, **98f**

## D

Datentransfer, 63  
DGESV, 78  
Diagonalisierung, 35  
Diamantstruktur, 100  
Dipolmoment  
  Berechnung des molekularen  $\sim$ s,  
  135  
Dipolnäherung, **63**  
Dispersionsanregung, **46**  
Dispersionsintegral, **46**  
Distant Pairs, *siehe* Fernpaare  
Distributed Memory, 94  
Domäne, 30  
  asymmetrische  $\sim$ , **47**  
Domain, *siehe* Domäne

double precision, 79

Dovesi, R., 57

Dunning, T. H., 105

## E

Edmiston, C., 26

Edmiston–Ruedenberg-Lokalisierung,  
27

Eigenschaften, 135

Einelektronenintegral, 27, 45

Enzym, 102

Enzymreaktion, 102, 116

Erythromycin A, **101f**

Essigsäuremethylester, 103

Ester, 103

Esterspaltung, 102

Ewald, P. P., 50

Ewaldsummation, 50

## F

Fehlerfunktion, **50**

Komplement der  $\sim$ , **50**

Fernpaare, **31f**, 44f

Fließkommaleistung, 63

Foster, J. M., 26

Fourierentwicklung, 51

Friesner, R. A., 43

## G

Gauß–Laguerre-Quadratur, 78

Gauß–Legendre-Quadratur, 77f

Gaußfunktion, **38f**, 51

Gaußklammer, **73**

Generalized Valence Bond-Verfahren,  
43

Geometrieoptimierung, 100, 135

globale  $\sim$ , 100

Probleme bei  $\sim$ en, 119

semiempirische  $\sim$ , 99, 102

Getrennte Paare, **31f**, **36**

Gill, P. M. W., 51, 57, 117, 125

Glycin-Oligopeptid, **97**

Gradient, 135

Graphitschicht, 99

Greengard, L., 57

## H

Hampel, C., 31

Hartree–Fock-Methode, **25**

Hauptspeicher, 63

Head-Gordon, M., 57

HI-Viren, 102

Hylleraas-Funktional, **33**, 128f

Häser, M., 43f

## I

Indextransformation, 61

Indinavir, **101f**

Iteration, 36

## K

Kaposi-Sarkom, 102

katalytische Triade, 103

Kettenregel, 130, 135

verallgemeinerte  $\sim$ , 69, 130

Kombinationstherapie, 102

Kommunikation, 94

Konfiguration, 25

kontravariante  $\sim$ , **127**

Korrelationsenergie, **25**, 33

Kraftfeld, 100

Kraftfeld-Molekulardynamik, 102

Krebs, 102

Kristallstruktur, 102

Kugelflächenfunktion, 58

## L

LAPACK-Bibliothek, 78

Laplace-Gleichung, 58

Laplace-Transformationstechnik, **44**

Leser

interessierter  $\sim$ , 42

Lipase, 103

LMP2, **25**, 127, 129

Local Memory, 94

Lokalisierung, **26f**

## M

Matrixalgebra, 64

- MC-SCF, 51  
Methode der kleinsten Fehlerquadrate, 72  
Metropolis-Algorithmus, 81  
Mezey, P. G., 26  
MOPAC 6, 99, 104  
MP2, **25**, 127, 129  
Mulliken Gross Population, *siehe* Mulliken-Ladung  
Mulliken-Ladung, **28**, 30  
Multipol-Basisintegral, **66f**, 80  
Multipolentwicklung, 45, 51, **57ff**  
  bipolare  $\sim$ , **60**  
Multipolintegral, 45, 61  
   $\sim$  in der AO-Basis, *siehe* Multipol-Basisintegral  
Multipolmoment, *siehe* Multipolintegral, 58f  
  Rang eines  $\sim$ s, **58**, 62  
Multipolsatz, **88**  
Multipolspezies, **61**  
Multiprozessorrechner, 94  
Møller-Plesset-Störungstheorie, *siehe* MP2
- N**  
Nonactin, **101f**  
Nulleigenwert, 30  
Numerische Genauigkeit, 79
- O**  
Oktopolnäherung, **63**  
Orbitaldomäne, **30f**  
Orbitalzentroid, 27  
Orthogonalität  
  starke  $\sim$ , 63  
Oxyanion Hole, 103
- P**  
Paardomäne, **30**, 35, 37, 42  
  vereinigte  $\sim$ , **42**  
Paare, 44  
Paarfunktion, **31f**  
Paclitaxel, *siehe* Taxol
- Panas, I., 51  
Parallelisierung, 94  
   $\sim$  des pseudospektralen MP2, 43  
Pipek, J., 26  
Pipek–Mezey-Lokalisierung, **27**  
Post-Hartree–Fock-Methode, **25**  
Prescreening, 21, **40f**  
Primitive, **39**  
Proteaseinhibitor, 102  
Protein Data Base, 102  
Prozessor, 63  
Pseudomonas-Cepacia-Lipase, 102  
Pseudospektrale Methoden, **43**  
Pulay, P., 22, 28ff, 129  
Punktladung  
  Multipolmomente einer  $\sim$ , 79
- Q**  
Quadrupolnäherung, **63**
- R**  
Rauhut, G., 32  
Register, 64  
Residuum, **33f**, 35f  
RI-Methode, **43**  
Rokhlin, V., 57  
Ruedenberg, K., 26  
Rundungsfehler, 79
- S**  
Saebø, S., 29, 129  
Savin, A., 51, 126  
Schale, **39**, 42f  
Schütz, M., 22  
Schwache Paare, **31f**  
Schwarz-Ungleichung, **40**  
  verallgemeinerte  $\sim$  für langreichweitige Integrale, 86  
Scuseria, G. E., 44  
semiempirisch, 99  
Shared Memory, 94  
Shell, *siehe* Schale  
Shell Merging, **42**  
Simulated Annealing, 81

Speedup, 95  
Starke Paare, **31**  
Stoll, H., 51, 72, 126  
Stone, A. J., 58f, 61, 126  
Strong Pairs, *siehe* Starke Paare  
Switching Function, 119

## T

Taxol, **101f**  
Taylorreihe, 45  
Testdichte, **41f**, 44  
Transformation  
    Zweielektronenintegrale, **38f**, **41**,  
    44  
    integral-direkt, 39  
Translation, **66**

## U

United Pair Domain, *siehe* Paar-  
domäne, vereinigte  
UP1-Domäne, **42**  
UP2-Domäne, **88**  
Update, **36f**

## V

Very Distant Pairs, *siehe* Getrennte  
Paare  
Vierteltransformationsschritt, 39  
Vorfaktor, **41**, 44

## W

Wassercluster, **100**  
Wasserstoffbrücke, 117  
Wasserstoffbrücken, 102  
Weak Pairs, *siehe* Schwache Paare  
Wechselwirkungskoeffizient, **61**, 80  
Werner, H.-J., 22, 31  
Wirkstoffmoleküle, 100

## Z

Zentroid, *siehe* Orbitalzentroid  
Zentrum  
    ~ einer Ladungsverteilung, **60**  
Zweielektronenintegral, 27f, **37f**, 44f

zweite Quantisierung, 127  
Zytostatikum, 102

## Lebenslauf

Georg Hetzer

\* 23. April 1974 in Stuttgart

### Schule

09/80–07/84      Grundschule

09/84–05/92      Gymnasium, Abitur am 21. 5. 1992

### Studium

10/92–12/97      Studium der Chemie an der Universität Stuttgart

03/96–08/96      Auslandssemester an der CPE in Lyon (Frankreich)

07/97–12/97      Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.-J. Werner  
am Institut für Theoretische Chemie der Uni Stuttgart

9. 12. 1997      Diplom

### Promotion

02/98–07/00      bei Prof. Dr. H.-J. Werner  
am Institut für Theoretische Chemie der Uni Stuttgart