

**Ein individuell selektierendes,  
intern-extern-separiertes  
Multireferenz-  
Konfigurationswechselwirkungsverfahren**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von  
Michael Hanrath  
aus  
Bensberg

Bonn 1999







Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff
2. Gutachter: Herr Priv. Doz. Dr. B. Engels



*meinen Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis . . . . .	iv
Abbildungsverzeichnis . . . . .	vi
Listingverzeichnis . . . . .	ix
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Allgemeines . . . . .	1
1.1.1 Problemstellung . . . . .	1
1.1.2 Lösungsansatz . . . . .	2
1.1.3 Vereinfachung des Lösungsansatzes . . . . .	5
1.2 Individuell selektierendes Multi-Referenz CI . . . . .	6
1.2.1 Verfahren . . . . .	6
1.2.2 Vorarbeiten und Geschichte . . . . .	7
1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit . . . . .	8
<b>2 Hamilton-Matrixelementberechnung bei selektierenden MR-CIs</b>	<b>9</b>
2.1 Symmetric Group Approach (SGA) . . . . .	9
2.1.1 Beziehung zur Linearkombination von Slaterdeterminanten . . . . .	10
2.1.2 Beziehungen zum Table-CI . . . . .	10
2.1.3 Explizite Berechnung der Matrixelemente . . . . .	11
2.1.3.1 Ein- und Zwei-Teilchenintegrale . . . . .	11
2.1.3.2 Wechselwirkungsfälle . . . . .	11
2.1.3.3 Die Differenzkonfiguration . . . . .	11
2.1.3.4 Matrixelementberechnung nach Anregungsstufen . . . . .	12
2.2 Algorithmus und Optimierungsansätze . . . . .	13
2.2.1 Intern-/extern-Trennung . . . . .	14
2.2.2 Konfigurationsbaum . . . . .	15
2.2.3 Blockweiser Aufbau der Hamilton-Matrix . . . . .	16
2.2.4 Effiziente Bestimmung der Wechselwirkung . . . . .	18
2.2.4.1 A priori Eingrenzung und Bestimmung des Wechselwirkungsfalls . . . . .	18
2.2.4.2 Explizite Bestimmung des Wechselwirkungsfalls . . . . .	18
2.2.5 Zugriffsstrukturen zur Vermeidung der Konfigurationssuche . . . . .	20
2.2.6 Darstellungsmatrizenverwaltung . . . . .	22
2.2.6.1 Caching . . . . .	22
2.2.6.2 Kompression . . . . .	23
2.2.7 Integraldarstellung . . . . .	23
2.2.7.1 Indexsymmetrie . . . . .	23
2.2.7.2 Irreduzible Darstellungen . . . . .	24
2.2.7.3 Intern-/extern-Trennung . . . . .	24
2.2.8 Parallelisierung . . . . .	24
2.3 Zeitbedarf und Skalierungsverhalten . . . . .	27
2.3.1 Multiplikation im Davidson-Iterationsschritt . . . . .	27
2.3.1.1 Absoluter Zeitbedarf . . . . .	27

2.3.1.2	Skalierungsverhalten in der Zahl der CSFs . . . . .	27
2.3.1.3	Skalierungsverhalten in der Zahl der Prozessoren . .	30
2.3.1.4	Abschätzung der erreichten Effizienz auf einem Pro- zessor . . . . .	31
2.3.1.5	Speicherplatzbedarf . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Methoden zur Abschätzung der Korrelationsenergie</b>	<b>35</b>
3.1	Störungstheoretische Methoden . . . . .	35
3.1.1	Epstein-Nesbet . . . . .	35
3.1.1.1	Erweiterung der $\Psi_0$ -Wellenfunktion . . . . .	37
3.1.2	Vergrößerung des Referenz-Eigenwertproblems um Testkonfi- gurationen . . . . .	37
3.1.3	Møller-Plesset . . . . .	38
3.1.3.1	SCF-Referenzwellenfunktion . . . . .	40
3.1.3.2	Beziehung zwischen Epstein-Nesbet und Møller-Plesset 2. Ordnung im Ein-Referenzfall . . . . .	40
3.1.3.3	Multi-Referenz-Wellenfunktion . . . . .	41
3.2	Multi-Referenz Møller-Plesset Verfahren . . . . .	42
3.2.1	Beteiligte Funktionenräume . . . . .	42
3.2.1.1	Referenzräume . . . . .	42
3.2.1.2	Entwicklungsräume . . . . .	42
3.2.2	Verfahren in der Literatur . . . . .	43
3.2.2.1	MR-MP nach Wolinsky und Pulay . . . . .	43
3.2.2.2	MR-MP nach Murphy und Messmer . . . . .	43
3.2.2.3	CASPT2 . . . . .	44
3.2.3	Selektierendes MRCI mit MRPT-Abschätzung . . . . .	45
3.2.3.1	$\mathcal{P}_{PT} = \mathcal{P}_{\{0\}}$ . . . . .	46
3.2.3.2	$\mathcal{P}_{PT} = \mathcal{P}_0$ . . . . .	46
3.2.3.3	Vereinfachung der Berechnung der Inhomogenität .	48
3.2.3.4	Berechnung der Wellenfunktion 1. Ordnung . . . . .	48
3.2.3.5	Berechnung der Energie 2. Ordnung . . . . .	49
3.2.3.6	Berechnung der Energie 3. Ordnung . . . . .	49
3.3	Selektion mit anschließender Extrapolation . . . . .	49
3.3.1	Forderung nach Energiebeitragsadditivität . . . . .	50
3.3.2	Epstein-Nesbet vs. „exakte“ Abschätzung . . . . .	51
3.3.3	Extrapolation nach Peyerimhoff und Buenker . . . . .	51
3.3.4	Extrapolation mit MR-MP Energien . . . . .	54
3.4	Gegenüberstellung der Methoden . . . . .	55
3.4.1	Aufwandsanalyse . . . . .	55
3.4.2	Ergebnisse . . . . .	57
3.4.2.1	Qualität der Selektion . . . . .	57
3.4.2.2	Extrapolationsverhalten . . . . .	59
3.4.3	Erzielbare Genauigkeit vs. Zeitbedarf . . . . .	65
3.4.3.1	H <sub>2</sub> O . . . . .	65
3.4.3.2	C <sub>6</sub> . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Das DIESEL-CI Programmpaket</b>	<b>69</b>
4.1	Programmteile . . . . .	69
4.1.1	Selektor . . . . .	70
4.1.1.1	Erzeugung eines Startreferenzraums . . . . .	70
4.1.1.2	Symmetrisierung des Referenzraums bzgl. Entartun- gen . . . . .	71
4.1.1.3	Generierung des Referenzraums durch vorgegebene Anregungen . . . . .	71

4.1.1.4	Einlesen von vorselektierten Räumen . . . . .	71
4.1.2	Diagonalisator . . . . .	72
4.1.3	Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie . . . . .	72
4.1.4	Hilfsprogramme . . . . .	72
4.1.5	Ablaufsteuerung ( <i>diesel</i> -Programm) . . . . .	73
4.1.5.1	Generierung selbstkonsistenter Referenzräume . . . . .	73
4.1.5.2	Durchführung der Rechnungen . . . . .	73
4.1.5.3	Steuerung der Berechnung von Dichtematrizen und Properties . . . . .	74
4.1.5.4	Verwendung natürlicher Orbitale . . . . .	74
4.1.5.5	Aufbereitung der Ergebnisse . . . . .	75
4.2	Schnittstellen . . . . .	75
4.2.1	MOLCAS . . . . .	75
4.2.2	TURBOMOLE . . . . .	75
4.3	Dokumentation . . . . .	75
4.4	Verfügbarkeit . . . . .	75
4.5	Objektorientierte Implementation . . . . .	77
4.5.1	Zentrale Klassen . . . . .	78
4.5.1.1	Konfiguration ( <code>Configuration&lt;TM0Type&gt;</code> ) . . . . .	78
4.5.1.2	Differenzkonfiguration ( <code>DiffConf&lt;TM0Type&gt;</code> ) . . . . .	81
4.5.1.3	Wechselwirkungsfall ( <code>TableCase&lt;TM0Type&gt;</code> ) . . . . .	82
4.5.1.4	Matrixklassen für EWP und LGS . . . . .	83
4.5.1.5	Darstellung der selektierten Konfigurationsbäume . . . . .	85
4.5.2	Klassenhierarchie . . . . .	85
4.5.3	Ein minimales MR-CI-Programm . . . . .	85
4.5.3.1	Klassendeklaration . . . . .	85
4.5.3.2	Erzeugung des Raums . . . . .	88
4.5.3.3	Berechnung der Hamilton-Matrix . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Anwendungen</b> . . . . .	<b>91</b>
5.1	Potentialkurven von $O_2$ . . . . .	91
5.2	Potentialkurven von $CH^+$ . . . . .	93
5.3	$C_6$ . . . . .	95
5.3.1	Motivation . . . . .	95
5.3.2	Qualitative elektronische Struktur von $C_n$ . . . . .	95
5.3.3	Rechenparameter . . . . .	96
5.3.3.1	Geometrie . . . . .	96
5.3.3.2	AO-Basis . . . . .	96
5.3.3.3	Orbitalgenerierung . . . . .	97
5.3.4	Energetische Lage der Grundzustände . . . . .	98
5.3.4.1	Wahl des Referenzraums . . . . .	98
5.3.4.2	Ergebnisse . . . . .	98
5.3.4.3	Diskussion . . . . .	102
5.4	Weitere Anwendungen . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>105</b>



# Tabellenverzeichnis

2.1	Wechselwirkungsklassen durch intern-/extern-Trennung . . . . .	19
2.2	Kodierung der Integralindizes . . . . .	20
2.3	Statistik des Darstellungsmatrizen-Caches . . . . .	22
2.4	mögliche Index-Tupel bei verschiedener Anzahl gleicher Indizes . . .	24
2.5	Einordnung der Testplattformen . . . . .	27
2.6	Vergleich der Laufzeiten der Programmpakete . . . . .	28
2.7	Vergleich der Laufzeiten auf verschiedenen Architekturen . . . . .	28
2.8	mittlere Skalierungsfaktoren der Programme . . . . .	29
2.9	Effizienz der Matrixelementgenerierung . . . . .	31
2.10	Operationen bei der Hamilton-Matrixgenerierung/-Multiplikation (allgemein) . . . . .	32
2.11	Operationen bei der Hamilton-Matrixgenerierung bzw. -Multiplikation für die Beispiele aus Tabelle 2.9 . . . . .	32
2.12	Abschätzung des Hauptspeicherplatzbedarfs . . . . .	33
3.1	numerisches Grundproblem und zu berechnende Matrixelemente in Abhängigkeit von der Methode . . . . .	56
3.2	Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen am Beispiel von $C_6$ , $D_{6h}$ -Geometrie, $^1A_{1g}$ -Zustand . . . . .	61
3.3	Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen am Beispiel von $C_6$ , lineare Geometrie, $^3\Sigma_g^-$ -Zustand . . . . .	62
3.4	Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen auf Basis natürlicher Orbitale am Beispiel von $C_6$ , $D_{6h}$ -Geometrie, $^1A_{1g}$ -Zustand . . . . .	63
3.5	Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen auf Basis natürlicher Orbitale am Beispiel von $C_6$ , lineare Geometrie, $^3\Sigma_g^-$ -Zustand . . . . .	64
3.6	Vergleich Mittelwert/Standardabweichung für Epstein-Nesbet und MR-MP2 . . . . .	67
3.7	Vergleich Zeitbedarf für Epstein-Nesbet und MR-MP2 . . . . .	68
4.1	Hauptprogramme des DIESEL-CI . . . . .	69
4.2	Hilfsprogramme des DIESEL-CI . . . . .	70
4.3	verfügbare Plattformen für das DIESEL-CI . . . . .	77
5.1	betrachtete Geometrien von $C_6$ . . . . .	97
5.2	verwendete AO-Basissätze zur Berechnung von $C_6$ . . . . .	97

5.3	Parameter zur Orbitalgenerierung . . . . .	98
5.4	Grundzustände von $C_6$ , verschiedene Basen und Geometrien, Selektionsschwellwert $T = 10^{-7}$ , Energien in Hartree . . . . .	100
5.5	relative Lage der Grundzustände von $C_6$ basierend auf Tabelle 5.4, Energiedifferenzen in kcal/mol bezogen auf Minimum . . . . .	101
6.1	bisher größte durchgeführte Rechnungen . . . . .	107

# bbildun sverzeichnis

1.1	Funktionenräume beim individuell selektierenden CI . . . . .	7
2.1	der Baum der Konfigurationen für ein SD-MRCI . . . . .	15
2.2	Schritte der Matrixelementklassifizierung . . . . .	17
2.3	explizite Fallbestimmung auf Basis der Differenzkonfigurationen . . .	21
2.4	Baum der Integrale für ein intern/extern getrenntes CI . . . . .	25
2.5	grafische Darstellung von Tabelle 2.6 . . . . .	28
2.6	grafische Darstellung von Tabelle 2.7 . . . . .	28
2.7	Skalierungsfaktoren für $C_6$ (aus Tabelle 2.7 berechnet) . . . . .	29
2.8	Effizienz bezüglich der Zahl der Prozessoren bei einer Matrixgröße von ca. 2,2 Mio. CSFs . . . . .	30
3.1	Histogramm des relativen Fehlers des CI-Koeffizienten bei verschiede- ner Größe der $ 0\rangle$ -Funktion, links: $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) = 4$ , rechts: $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) =$ $11$ . . . . .	37
3.2	Die CASPT2-Fockmatrix vor und nach Teildiagonalisierung . . . . .	45
3.3	Auswirkung der Besetzung der Fockmatrix auf die $\mathcal{H}_0$ -Matrix . . . . .	45
3.4	aktiver Teil der $\mathcal{H}_0$ -Matrix bei verschiedenen Ansätzen für $\mathcal{P}_{\text{PT}}$ . . . . .	46
3.5	Datenflußdiagramm für ein konventionelles selektierendes CI mit an- schließender Extrapolation . . . . .	50
3.6	Verhalten der variationellen und der extrapolierten Energie ( $\lambda =$ $1$ ) aufgetragen gegen die Energiesumme für wachsende Raumgrößen am Beispiel von $\text{H}_2\text{O}$ , Energieabschätzung: $\delta E_{ i\rangle} = E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}}) -$ $E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}} \setminus \{ i\rangle\})$ „exakt“ . . . . .	52
3.7	Verhalten der variationellen und der extrapolierten Energie ( $\lambda = 1$ ) aufgetragen gegen die Energiesumme für wachsende Raumgrößen am Beispiel von $\text{H}_2\text{O}$ , Energieabschätzung: Epstein-Nesbet . . . . .	52
3.8	Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von $C_6$ , $D_{6h}$ -Geometrie, $^1A_1$ -Zustand . . . . .	53
3.9	Datenflußdiagramm für ein selektierendes CI mit anschließender Ex- trapolation auf Basis einer Multi-Referenz Møller-Plesset Abschätzung	54
3.10	Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Ener- giesumme für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von $C_6$ , $D_{6h}$ - Geometrie, $^1A_1$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden	57
3.11	Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Zahl der selektierten CSFs für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von $C_6$ , $D_{6h}$ -Geometrie, $^1A_1$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Me- thoden . . . . .	58
3.12	Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Energie- summe für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von $C_6$ , lineare Geometrie, $^3\Sigma_g^-$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden	58

3.13	Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Zahl der selektierten CSFs für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von $C_6$ , lineare Geometrie, $^3\Sigma_g^-$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden . . . . .	59
3.14	Standardabweichung und mittlerer Fehler für $\lambda = \lambda_l$ (lineare Extrapolation) bei verschiedenen Schwellwerten für $H_2O$ (32 Stichproben)	66
3.15	Standardabweichung und mittlerer Fehler für $\lambda = 1$ und $\lambda = \lambda_l$ (lineare Extrapolation) bei verschiedenen Schwellwerten für $C_6$ (32 Stichproben) . . . . .	67
4.1	Erzeugung eines Startreferenzraums . . . . .	71
4.2	beteiligte Räume innerhalb eines Iterationsschritts bei der Raumgenerierung . . . . .	73
4.3	Programme und Datenfluß . . . . .	76
4.4	Klassenhierarchie: Matrizentypen . . . . .	83
4.5	Klassenhierarchie: Container des Multi-Referenz-Baums . . . . .	86
4.6	Klassenhierarchie (Ausschnitt) . . . . .	87
5.1	$O_2$ -Potentialkurven, „black-box“ (links und Mitte) vs. „hand-made“ (rechts) . . . . .	92
5.2	$CH^+$ -Potentialkurven, „black-box“ (links) vs. „hand-made“ (rechts) . . . . .	94
5.3	$\sigma$ - und $t$ -MOs bei $C_n$ . . . . .	95
5.4	Struktur und Besetzung der $\pi_x$ und $\pi_y$ MOs bei $C_n$ für $n$ ungerade und gerade . . . . .	96
5.5	Orbitalenergien der Isomere des $C_6$ -Moleküls . . . . .	99
5.6	relative energetische Lage der Grundzustände von $C_6$ auf Basis der Davidson-extrapolierten Energiewerte in Abhängigkeit der Orbitale und Basen . . . . .	102

# Listin verzeichnis

4.1	Iterationsparameter . . . . .	74
4.2	Parameter zur Steuerung der Property Berechnung . . . . .	74
4.3	Parameter zur Steuerung der Generierung und Verwendung von natürlichen Orbitalen . . . . .	74
4.4	FORTTRAN-Code zur Matrixmultiplikation . . . . .	77
4.5	C++-Code zur Matrixmultiplikation . . . . .	77
4.6	Klassendeklaration <code>Configuration</code> (Ausschnitt) . . . . .	79
4.7	Klassendeklaration <code>DiffConf</code> (Ausschnitt) . . . . .	81
4.8	Klassendeklaration <code>TableCase</code> (Ausschnitt) . . . . .	82
4.9	Abstrakte Basisklasse für große Matrizen, die mittels iterativer Verfahren bearbeitet werden . . . . .	83
4.10	Abstrakte Basisklasse für große Matrizen, die mittels Davidson-Iteration diagonalisiert werden . . . . .	84
4.11	Abstrakte Basisklasse für große Matrizen, die lineare Gleichungssysteme repräsentieren . . . . .	84
4.12	Klassendeklaration für ein einfaches CI . . . . .	88
4.13	Programmfragment zur Generierung eines MR-CI Raumes . . . . .	88
4.14	Programmfragment zur Generierung der Hamilton-Matrix . . . . .	89
5.1	DIESEL-CI Parameter zur Berechnung von O <sub>2</sub> -Potentialkurven . . . . .	91
5.2	DIESEL-CI Parameter zur Berechnung von CH <sup>+</sup> -Potentialkurven . . . . .	93



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Allgemeines

#### 1.1.1 Problemstellung

Die theoretische Chemie befaßt sich mit der Beschreibung und Berechnung von Moleküleigenschaften. Zu solchen Eigenschaften zählen z. B. Bildungsenthalpien, Dipol-Momente und Anregungsspektren. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik werden die Eigenschaften der Materie durch Wellenfunktionen, welche bestimmten Anforderungen genügen müssen, vollständig beschrieben. Die Gestalt dieser Anforderungen wird durch die in der Natur vorkommenden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bestimmt. Um den konzeptionellen und rechenzeitlichen Aufwand möglichst gering zu halten, müssen je nach Anwendungsfall und geforderter Genauigkeit nicht alle der physikalischen Phänomene und auftretenden Kopplungen zwischen den Teilchen berücksichtigt werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden vernachlässigen beispielsweise Spin-Bahn Wechselwirkungen und relativistische Effekte. Darüber hinaus wird die Born-Oppenheimer-Näherung angesetzt, welche die Kernfreiheitsgrade von den Elektronenfreiheitsgraden entkoppelt und auf das Konzept der Potentialkurven führt. Diese Näherungen werden für die betrachteten Probleme als vertretbar angenommen. Selbst mit diesen Vereinfachungen ist die Berechnung einer Wellenfunktion hinreichend kompliziert.

Im Rahmen dieser Arbeit werden folgende Anforderungen an die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$  gestellt:

1. Sie ist Lösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}_{\text{el}} |\Psi_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}} |\Psi_{\text{el}}\rangle. \quad (1.1)$$

Darin ist  $\mathcal{H}_{\text{el}}$  der elektronische nicht-relativistische Hamilton-Operator in atomaren Einheiten

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\hat{h}_1(i)} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{h}_2(i,j)} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{h}_2(i,j)} \quad (1.2)$$

mit  $n$  der Zahl der Elektronen,  $N$  der Zahl der Atome,  $Z_A$  der Kernladung des Atoms  $A$ ,  $r_{iA}$  dem Abstand zwischen Elektron  $i$  und Atom  $A$  sowie  $r_{ij}$  dem Abstand zwischen den Elektronen  $i$  und  $j$ . Die Elektronen sind dabei durch ihren Ort  $\vec{r} = (x, y, z)$  und ihren Spin  $\omega$  charakterisiert.  $\Psi_{\text{el}}$  ist somit eine Funktion von  $n$  unabhängigen Variablen  $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \omega_i)$ . Aufgrund

der Born-Oppenheimer-Näherung hängt  $\Psi_{\text{el}}$  nur parametrisch von den Kernkoordinaten ab.  $\hat{h}_1(i)$  enthält die Ein-Teilchenwechselwirkungen,  $\hat{h}_2(i, j)$  die Zwei-Teilchenwechselwirkungen.

2. Sie erfüllt das Pauli-Prinzip (Antisymmetrie der Wellenfunktion unter Vertauschung von Elektronen)

$$\Psi_{\text{el}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_n) = -\Psi_{\text{el}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n). \quad (1.3)$$

Diese Forderung ist mit der Ununterscheidbarkeit der Elektronen verknüpft.

3. Sie ist Eigenfunktion zum Gesamtspinoperator  $\vec{S}^2$  und der  $z$ -Komponente des Gesamtspins  $S_z$ :

$$\vec{S}^2 \Psi_{\text{el}} = S(S+1) \Psi_{\text{el}} \quad (1.4)$$

$$S_z \Psi_{\text{el}} = M \Psi_{\text{el}}. \quad (1.5)$$

Die Suche nach Wellenfunktionen, die diese drei Forderungen erfüllen, besitzt bereits einen Komplexitätsgrad, der Generationen von Physikern und theoretischen Chemikern zu beschäftigen wußte. Verantwortlich dafür zeichnet sich der Zwei-Elektronenoperator  $\hat{h}_2(i, j)$  in (1.2). Er bewirkt die Kopplung jedes Elektrons mit jedem anderen. Ohne diese Kopplung ließen sich Lösungen für  $\Psi_{\text{el}}$ <sup>1</sup> verhältnismäßig einfach durch antisymmetrisierte Produkte aus Ein-Teilchenfunktionen konstruieren. Die Kopplung führt zu einer Korrelation<sup>2</sup> der Bewegung der Elektronen untereinander und ist für die meisten chemischen und physikalischen Fragestellungen nicht vernachlässigbar.

Es läßt sich mathematisch zeigen, daß eine algebraisch geschlossene Lösung von (1.1) unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung prinzipiell unmöglich ist (Vielteilchenproblem) [1]. Eine „Lösung“ kann daher immer nur näherungsweise mit Hilfe numerischer Verfahren erfolgen. Die Beschreibung und Weiterentwicklung eines solchen numerischen Verfahrens ist Gegenstand dieser Arbeit.

### 1.1.2 Lösungsansatz

Die Schrödingergleichung (1.1) ist eine lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Aufgrund der großen Zahl an Freiheitsgraden ( $4n$ ) scheiden Lösungsmethoden, die auf einer direkten Suche nach der Lösungsfunktion basieren (z. B. Runge-Kutta oder ähnliche), aus. Diese Verfahren sind zudem für eine Bestimmung von angeregten Zuständen ungeeignet.

In der Quantenchemie hat sich die Einführung einer Basis im Funktionenraum durchgesetzt. Dies ermöglicht eine sehr effiziente Ausnutzung der Linearität der Schrödingergleichung, da die Wellenfunktion als eine Linearkombination von Funktionen aus diesem Raum angesetzt wird. Das Problem der Suche nach einer Eigenfunktion wird zur Suche nach einem Eigenvektor. Die Bestimmung von Eigenvektoren ist ein Standardproblem der numerischen Mathematik und wird sehr gut beherrscht. Einzig die große Dimension der in der Quantenchemie auftretenden

<sup>1</sup>Im folgenden wird  $\Psi_{\text{el}}$  durch  $\Psi$  und  $\mathcal{H}_{\text{el}}$  durch  $\mathcal{H}$  abgekürzt.

<sup>2</sup>Hier ist „Korrelation“ im mathematischen Sinne gemeint, d. h.  $p(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \neq p(\vec{x}_1) \cdot p(\vec{x}_2)$ . Daneben gibt es in der theoretischen Chemie auch den Begriff der „Elektronenkorrelation“. Diese ist als die Differenz der Energien einer SCF (s. u.) und einer Full-CI Rechnung (s. u.) in einer „vollständigen“ Einteilchenbasis definiert. Der Begriff der „Elektronenkorrelation“ beinhaltet daher nur den Teil der Korrelation, der über die „Pauli“-Korrelation hinaus geht. Diese Definition ist in der theoretischen Chemie zweckmäßig, da sich die „Pauli“-Korrelation durch eine einfache Antisymmetrisierung der Wellenfunktion beschreiben läßt. Die darüber hinausgehende Elektronenkorrelation erfordert jedoch wesentlich mehr Aufwand, so daß sich viele Verfahren der theoretischen Chemie mit der Erfassung dieser Elektronenkorrelation beschäftigen.

Eigenwertprobleme steht einer beliebig genauen Bestimmung der Wellenfunktion entgegen.

Um die Dimension des Eigenwertproblems gering zu halten, sollten die Basisfunktionen so gewählt werden, daß die Entwicklung der Wellenfunktion möglichst kurz ausfällt. Da es praktisch unmöglich ist, die Basis ad hoc für verschiedene Moleküle zu konstruieren, erfolgt ihr Aufbau sukzessiv. Dazu wird die Schrödingergleichung soweit vereinfacht, bis eine analytische Lösung möglich wird. Dies ist bei Beschränkung auf ein einzelnes Elektron ( $n = 1$ ), das sich im (eventuell abgeschirmten) Zentralfeld eines Atoms ( $N = 1$ ) befindet, der Fall. Die Lösungen sind mit den elektronischen Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms verwandt und lassen sich in ein Produkt aus radial- und winkelabhängigem Teil zerlegen. Je nach zu beschreibendem Atom wird eine ganze Reihe solcher Funktionen mit entsprechend angepaßten Radial- und Winkelteilen angesetzt.

Zur vollständigen Beschreibung eines Elektrons fehlt noch die Einführung einer Spinkoordinate  $\omega$ , die die Werte „up“ ( $\alpha$ ) oder „down“ ( $\beta$ ) annehmen kann. Da der Hamilton-Operator in der Form von (1.2) mit  $\mathcal{S}^2$  und  $\mathcal{S}_z$  kommutiert, läßt sich der Spin der Elektronen durch einen Produktansatz eines Raumteiles  $f(\vec{r})$  mit einem Spinteil  $\Omega(\omega)$  berücksichtigen. Der Ansatz für die Wellenfunktion lautet daher:

$$\chi_i^{\text{AO}}(\vec{x}) = f(\vec{r}) \cdot \Omega(\omega) = R(r) \cdot \Theta(\theta, \phi) \cdot \Omega(\omega) \quad (1.6)$$

mit

$$f(\vec{r}) \in \{\phi_1(\vec{r}), \dots, \phi_M(\vec{r})\} \quad (1.7)$$

und  $M$  der Anzahl (Raum-)Basisfunktionen  $\phi_i(\vec{r})$  sowie

$$\Omega(\omega) \in \{\alpha(\omega), \beta(\omega)\} \quad (1.8)$$

der Spin-Basis. Ein Raumteil  $\phi_i(\vec{r})$  läßt sich jeweils mit zwei verschiedenen Spinteilen  $\alpha(\omega)$  und  $\beta(\omega)$  kombinieren. Wegen des Pauli-Prinzips dürfen zwei Elektronen nie den gleichen Spin- und Raumteil besitzen.

Bei der Beschränkung auf ein einzelnes Elektron sind diese Funktionen Ein-Teilchen Wellenfunktionen und die Menge dieser Funktionen bildet die Ein-Teilchen Basis. Die Funktionen  $\chi_i^{\text{AO}}(\vec{x})$  werden als Spin-Atomorbitale und die Funktionen  $\phi_i(\vec{r})$  als Raum-Atomorbitale bezeichnet.

Nach dem Ansatz der Ein-Teilchen Basis ist der nächsten Schritt auf dem Weg zur Viel-Teilchen Basis der Ansatz für die Viel-Teilchen Wellenfunktion. Dazu wird wieder die Schrödingergleichung (1.1) in einer vereinfachten Form betrachtet. Diese Vereinfachung ist nun jedoch weniger radikal und beschränkt sich auf die Elektron-Elektron Wechselwirkung. Bei Vernachlässigung dieser Wechselwirkung ( $\hat{h}_2(i, j) = 0$ ) bewirkt der Produktansatz (Hartree-Produkt)

$$\Psi^{\text{Hartree}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \prod_{i=1}^n \xi_i(\vec{x}_i) \quad (1.9)$$

eine Separation von  $\Psi^{\text{Hartree}}$  in die einzelnen Funktionen  $\xi_i(\vec{x}_i)$ , die wiederum durch Lösung einer linearen partiellen Differentialgleichung bestimmt sind. Dies motiviert den erneuten Ansatz einer Linearkombination von Funktionen für die  $\xi_i(\vec{x}_i)$ . Als Entwicklungsfunktionen dienen die Spin-Atomorbitale  $\chi_i^{\text{AO}}(\vec{x})$ :

$$\xi_i(\vec{x}_i) = \chi_i^{\text{MO}}(\vec{x}_i) = \sum_{j=1}^n a_{ij} \chi_j^{\text{AO}}(\vec{x}_i). \quad (1.10)$$

Die Funktionen  $\chi_i^{\text{MO}}$  in (1.10) heißen in Analogie zu den Atomorbitalen (AOs)

Molekülorbitale (MOs)<sup>3</sup>. Der mathematische Produktansatz entspricht dem physikalischen Bild des sich in einem bestimmten Raumbereich (Orbital) aufhaltenden Elektrons.

Wie leicht zu sehen ist, erfüllt (1.9) nicht die Forderung nach Antisymmetrie (1.3). Dies läßt sich durch eine Antisymmetrisierung des Produkts (Slater-Determinante) korrigieren:

$$\Psi^{1-\text{Det}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \mathcal{A} \prod_{i=1}^n \chi_i^{\text{MO}}(\vec{x}_i) \quad (1.11)$$

mit dem Antisymmetrisator

$$\mathcal{A} = \frac{1}{n!} \sum_{\mathcal{P} \in S_n} (-1)^P \mathcal{P}. \quad (1.12)$$

$\mathcal{P}$  ist der Permutator, der auf die Elektronenkoordinaten  $\vec{x}_i$  wirkt. Die Summe in (1.12) läuft über alle  $n!$  möglichen Permutationen der Symmetrischen Gruppe  $S_n$ . Im letzten Schritt auf dem Weg zur Viel-Teilchen Basis wird die Elektron-Elektron Wechselwirkung wieder „eingeschaltet“. Unter Beibehaltung des Ansatzes (1.11) führt dies zum Hartree-Fock (auch Self Consistent Field, SCF) Verfahren [2]. Das Hartree-Fock Verfahren optimiert die Molekülorbitale  $\chi_i^{\text{MO}}$  durch Linearkombination der Atomorbitale  $\chi_i^{\text{AO}}$  unter der Annahme, daß sich die Wellenfunktion als antisymmetrisiertes Produkt von Ein-Teilchen Funktionen schreiben läßt. Der mathematische Ansatz der Wellenfunktion als eine Determinante entspricht im physikalischen Bild der Betrachtung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen. Diese Näherung ist dann besonders gut, wenn der Abstand zwischen den Elektronen nicht zu klein ist. Die Antisymmetrisierung des Produktansatzes bewirkt eine Konstruktion der Wellenfunktion in der Form, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen gleichen Spins am gleichen Ort zu finden, Null ist (Pauli-Loch). Dadurch wird der Fehler durch die Näherung des mittleren Feldes für Elektronen gleichen Spins klein. Die mit dem Hartree-Fock Verfahren erzielbare Genauigkeit reicht jedoch aufgrund der unvollständigen Berücksichtigung der Korrelation für viele Anwendungen nicht aus. Der Ein-Determinantenansatz ist zudem mit bestimmten elektronischen Konfigurationen in Molekülen (z. B. Dissoziationen, Biradikale) nicht vereinbar. Der Ansatz (1.11) ist über das Hartree-Fock Verfahren hinaus von großer Bedeutung, da er sich als Ausgangspunkt für die Konstruktion von Viel-Teilchen Basisfunktionen  $\tilde{\Phi}_i$  verwenden läßt:

$$\tilde{\Phi}_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \mathcal{A}_{\vec{x}_j} \prod_{j=1}^n \chi_{\eta_i(j)}^{\text{MO}}(\vec{x}_j). \quad (1.13)$$

Die  $\tilde{\Phi}_i$  aus (1.13) werden im allgemeinen keine Eigenfunktionen zu  $\vec{S}^2$  sein. Zur Erfüllung von (1.4) ist daher im Rahmen dieses Ansatzes eine Linearkombination von Slaterdeterminanten mit gleichem Raumteil notwendig:

$$\Phi_i^{S,M}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \sum_j \kappa_{ij}^{S,M} \tilde{\Phi}_j(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) \quad (1.14)$$

Diese  $\Phi_i^{S,M}$  mit den Eigenwerten  $S(S+1)$  und  $M$  zu den Operatoren  $\vec{S}^2$  und  $S_z$  heißen spinadaptierte Funktionen (SAF) oder auch Configuration State Functions (CSF). Eine alternative Möglichkeit zur Konstruktion dieser CSFs stellt der Ansatz der Symmetrischen Gruppe (Symmetric Group Approach, SGA) dar. Er besitzt

<sup>3</sup>Molekülorbitale beziehen sich nicht notwendigerweise auf Moleküle. Der Begriff „Molekülorbitale“ meint vielmehr, daß diese Orbitale durch eine Linearkombination von Atomorbitalen entstanden sind.

einige Vorteile, wird im Rahmen dieser Arbeit benutzt und in Abschnitt 2.1 näher diskutiert.

Im Sinne einer möglichst genauen Beschreibung der Wellenfunktion enthält die Ein-Teilchen Basis mehr Spin-Atomorbitale als Elektronen. Dadurch wird eine größere Flexibilität bei der Gestaltung eines einzelnen Molekülorbitals erreicht. Über den Index  $\eta_i(j)$  in (1.13) lassen sich verschiedene Kombinationen von Orbitalen auswählen, die in das Produkt zur Bildung der Basisfunktion  $\Phi_i$  eingehen.

Eine Menge der durch  $\eta_i(j)$  ausgewählten Raum-Molekülorbitale heißt Konfiguration. Da sich jedes Raumorbital mit jeweils zwei Spinfunktionen kombinieren läßt, können die Raumorbitale gar nicht, einfach oder zweifach „besetzt“ sein. Eine mögliche Notation dieses Besetzungsschemas ist die Folge der Orbitalnummern mit der Besetzungszahl als Exponenten zu schreiben, z. B.:  $|1^2 2^2 3\rangle$ .

Im Rahmen des Ein-Determinantenansatzes lassen sich viele in der Physik stattfindende elektronische Anregungsprozesse durch eine Umbesetzung einiger weniger (typischerweise ein bis zwei) Raum-Molekülorbitale näherungsweise beschreiben. Diese Terminologie der „Anregung“ hat sich auf den durch Konfigurationen repräsentierten mathematischen Funktionenraum übertragen, so daß bei Änderungen im MO-Besetzungsschema einer Konfiguration auch hier von „Anregungen“ gesprochen wird, obwohl dem nicht notwendigerweise eine physikalische Entsprechung gegenübersteht. Insgesamt ergeben sich  $\binom{2M}{n}$  Kombinationsmöglichkeiten, die Elektronen auf die Orbitale zu verteilen.

Die Konstruktion der Viel-Teilchen Basis ist damit abgeschlossen, und die Entwicklung der Wellenfunktion läßt sich in dieser Basis schreiben als

$$\Psi^{\text{CI}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \sum_i c_i \Phi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n). \quad (1.15)$$

Das Einsetzen von (1.15) in die Schrödingergleichung (1.1) führt dann auf die bereits angesprochene Algebraisierung der partiellen Differentialgleichung in Form eines gewöhnlichen Eigenwert/Eigenvektor-Problems:

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \quad (1.16)$$

mit

$$(\mathbf{H})_{ij} = \langle \Phi_i | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle \quad (1.17)$$

der Hamilton-Matrix. Die Lösung der Schrödingergleichung durch den Ansatz (1.15) heißt Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren (Configuration Interaction, CI), da die Wechselwirkung individueller Konfigurationen nach (1.17) zentraler Bestandteil des Verfahrens ist.

### 1.1.3 Vereinfachung des Lösungsansatzes

Die Betrachtung des Binomialkoeffizienten  $\binom{2M}{n}$  macht unmittelbar deutlich, daß eine vollständige Entwicklung in alle durch die Ein-Teilchen Basis konstruierbaren Viel-Teilchen Funktionen (Full CI, FCI) wegen der Explosion der Dimension des Eigenwertproblems nur für kleinere Systeme möglich ist. Es ist jedoch bekannt, daß der überwiegende Teil der Entwicklungskoeffizienten  $c_i$  in (1.15) nahezu Null ist und auf die Energie praktisch keinen Einfluß hat [3]. Ziel ist es daher, diejenigen CSFs auszuwählen, die einen nicht verschwindenden Entwicklungskoeffizienten besitzen. Zu diesem Zweck hat die theoretische Chemie eine ganze Reihe von Verfahren entwickelt, die sich in der Auswahl des explizit zu diagonalisierenden Raumes unterscheiden. Die Verfahren lassen sich durch ihre Genauigkeit und ihren Grad an Flexibilität beim Aufbau der Wellenfunktion klassifizieren. Zusätzlich wurden Methoden entwickelt, die den vollständigen Restraum oder zumindest Teile davon durch

weniger rechenintensive und weniger präzise störungstheoretische Verfahren behandeln. Die große Zahl an Lösungsmethoden ist als durchaus problematisch anzusehen, da die verschiedenen Verfahren unterschiedliche Näherungen durchführen, deren Zulässigkeit je nach Anwendungsfall überprüft werden muß.

Der praktische Nutzen der Verfahren muß im Rahmen einer Kosten/Nutzen-Analyse beurteilt werden. Dabei sind als Kosten die einzusetzenden Ressourcen wie Rechenzeit, Speicherplatzbedarf (permanent/flüchtig) und nicht zuletzt die zur Betreuung und Durchführung der Rechnung einzubringende menschliche Arbeitszeit anzusetzen. Als Nutzen können die Zahl der berechenbaren Eigenschaften (Properties) und die dabei erzielte Genauigkeit im Vergleich zum Full CI, die Qualität und Quantität der behandelbaren Probleme und die prinzipielle Möglichkeit zur systematischen Verbesserung gelten. Zusätzlich ist die weitgehende Unabhängigkeit des Ergebnisses von benutzerzugänglichen Parametern<sup>4</sup> wünschenswert. Die in der Quantenchemie benutzten Methoden und Programmpakete legen unterschiedliche Schwerpunkte auf diese Attribute.

## 1.2 Individuell selektierendes Multi-Referenz CI

Das in dieser Arbeit behandelte individuell selektierende Multi-Referenz CI mit anschließender störungstheoretischer Energieextrapolation [4, 5] ist ein Verfahren, welches sich durch eine große Flexibilität beim Aufbau der Wellenfunktion auszeichnet. Es bietet durch die Kombination von variationeller CI-Rechnung mit störungstheoretischen Verfahren eine vergleichsweise große Effizienz bezüglich des Verbrauchs an Rechenzeit und Speicherplatz.

### 1.2.1 Verfahren

Grundlage des selektierenden MR-CIs ist eine starke hierarchische Gliederung der betrachteten Funktionenräume, die mit der Wichtigkeit der aus diesen Teilräumen stammenden Funktionen korrespondiert. Abbildung 1.1 stellt die beteiligten Funktionenräume schematisch dar. Je weiter innen ein Funktionenraum angesiedelt ist, desto wichtiger sind seine Funktionen für den Aufbau der Gesamtwellenfunktion.

Um den Hartree-Fock Grundzustand, sofern die Elektronenkonfiguration durch einen solchen beschrieben werden kann, scharen sich die Referenzkonfigurationen. Sie besitzen daher die größte Bedeutung für die Entwicklung der Wellenfunktion. Aus diesem Referenzraum werden nun Ein- und Zweifach-Anregungen durchgeführt<sup>5</sup>. Der dabei aufgespannte MR-CI Raum ist für eine vollständige Diagonalisierung in vielen Fällen immer noch zu groß. Aus diesem Grunde werden aus diesem Raum mit Hilfe der Selektion bestimmte Konfigurationen ausgewählt, die einer expliziten Diagonalisierung zugeführt werden. Diese Konfigurationen bilden den selektierten MR-CI Raum. Der Energiebeitrag der nicht selektierten Konfigurationen wird durch ein sehr einfaches Verfahren abgeschätzt und mit einem Gewichtungsfaktor  $\lambda$  zu der durch die Diagonalisierung bestimmten Energie addiert. Da die Menge der Ein- und Zweifach-Anregungen aus dem Referenzraum nicht die durch die Ein-Teilchen Basis zugänglichen Funktionen der Viel-Teilchen Basis abdeckt, schließt sich an die Extrapolation auf den vollen MR-CI Raum eine weitere Extrapolation auf den Full CI Raum an. Diese Extrapolation wurde von Davidson [6] 1974 eingeführt und ist streng genommen eine Extrapolation auf den Raum der Vierfach-Anregungen.

Die Extrapolation auf den vollen MR-CI Raum wurde von Peyerimhoff und Buenker [4, 5] 1974 vorgeschlagen und mit großem Erfolg für kleine Moleküle verwendet.

<sup>4</sup>Dies sind zum Beispiel: Basissatz, aktive Orbitale, Referenzkonfigurationen und Selektions-schwellwerte (s. u.).

<sup>5</sup>Höhere Anregungen geben relativ zum Referenzraum keinen Beitrag.

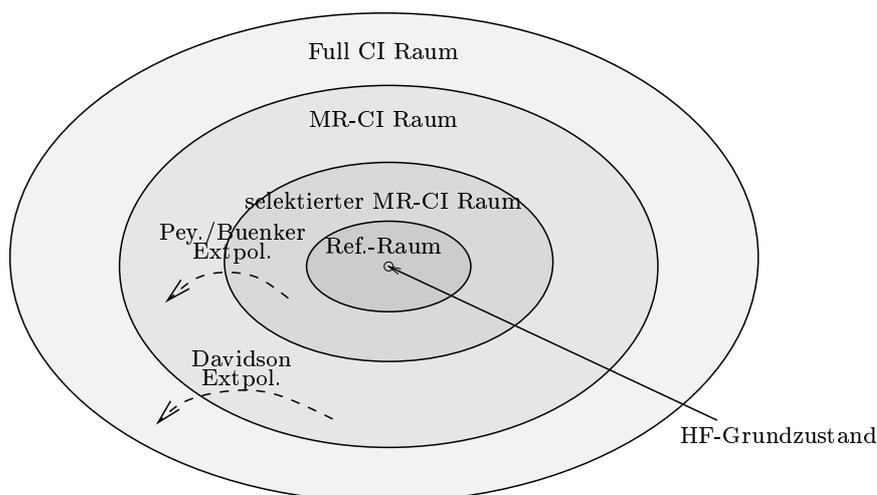


Abbildung 1.1: Funktionenräume beim individuell selektierenden CI

### 1.2.2 Vorarbeiten und Geschichte

Peyerimhoff und Buenker stellten 1974 das MRD-CI (Multi Reference Singles Doubles-CI) vor, welches das im vorigen Abschnitt beschriebene Verfahren implementiert. Der aus damaliger Sicht riesige diagonalisierbare Raum von ca. 12 000 CSFs ist für die meisten heutigen Anwendungen nicht mehr ausreichend. Die damals übliche Vorgehensweise bei der Lösung des Eigenwertproblems bestand darin, die Hamilton-Matrix einmal zu berechnen und dann für spätere Multiplikationen abzuspeichern (konventionelles Verfahren). Im Zuge der Rechnerentwicklung vervielfachte sich die FLOPS<sup>6</sup>- und MOPS<sup>7</sup>-Leistung in kurzen Zeitabständen, während die IO<sup>8</sup>-Geschwindigkeit und -Kapazität der Maschinen vergleichsweise langsam wuchs. Das stark IO-orientierte MRD-CI wurde damit zunehmend ineffizient. Mit dem Ziel, größere Räume diagonalisieren zu können, begannen sogenannte „direkte“ Lösungsansätze [7] die Hamilton-Matrix nicht mehr zu speichern, sondern für jede Multiplikation neu zu berechnen. Der Nachteil des Geschwindigkeitsverlusts durch diesen Mehraufwand im Vergleich zu einem Verfahren, welches die Hamilton-Matrix im Hauptspeicher ablegt, wird durch den Vorteil der größeren behandelbaren Räume wieder aufgewogen. Wird die Hamilton-Matrix extern gespeichert, sind direkte Verfahren aufgrund des Verhältnisses von FLOPS- und MOPS-Leistung zur IO-Leistung bei heutigen Maschinen sogar schneller.

Im Rahmen der Dissertation von Volker Pleß [8] im Zeitraum 1990–1994 wurde eine direkte Implementation des MRD-CI das DMRD-CI (Direct Multi Reference Singles Doubles-CI) erstellt. Die Neuentwicklung beschränkte sich auf den Teil des Programms, der die Diagonalisierung vornimmt. Weitere wesentliche Verbesserungen des DMRD-CI waren die Umstellung der Berechnung der Matrixelemente von linearkombinierten Slaterdeterminanten auf SGA sowie eine effizientere Bestimmung ob zwei Konfigurationen wechselwirken durch die Einführung des Erzeuger/Vernichter-Formalismus. Die erreichte Geschwindigkeitssteigerung im Vergleich zum MRD-CI beträgt ca. einen Faktor 10. Die Dimension des größten behandelten Problems ( $C_6$ [9]) betrug ca. 600 000 CSFs. Das Problem der quadratischen Abhängigkeit der Rechenzeit von der Zahl der selektierten CSFs konnte nicht gelöst werden.

<sup>6</sup>FLOPS: Floating Point Operations per Second

<sup>7</sup>MOPS: Memory Operations per Second

<sup>8</sup>IO: Input Output

Die Einführung des SGA zur Berechnung der Matrixelemente und seine Verknüpfung zum Table-CI sind die für die Anfertigung dieser Arbeit wertvollsten Ergebnisse der Dissertation [8]. Der Code von Volker Pleß zur Berechnung der Darstellungsmatrizen wurde in das neue DIESEL-CI (direct intern extern separated individually selecting-CI) übernommen.

### 1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Steigerung des praktischen Nutzens eines individuell selektierenden Multi-Referenz CIs im Sinne der in Abschnitt 1.1.3 diskutierten Kosten/Nutzen-Analyse und die Anwendung auf Problemstellungen, die durch die Verbesserungen des Verfahrens zugänglich geworden sind. Die Schwerpunkte der Arbeit sind daher

1. der effiziente Aufbau der Hamilton-Matrix zwecks einer schnellen Diagonalisierung,
2. die Verbesserung der störungstheoretischen Abschätzung, um mit kleineren selektierten Räumen eine größere Genauigkeit erzielen zu können,
3. die weitgehende Automation der bis dato aufwendigen Durchführung einer selektierten MR-CI Rechnung einhergehend mit einer größeren Benutzerfreundlichkeit,
4. die Durchführung von Anwendungsrechnungen.

Diese zentralen Themen werden jeweils in einem eigenen Kapitel behandelt.

Kapitel 2 beschreibt die Optimierungsansätze, die zu einer beträchtlichen Steigerung der Rechengeschwindigkeit geführt haben. Dabei ist insbesondere von Bedeutung, daß die quadratische Abhängigkeit der Rechenzeit von der Zahl der selektierten Konfigurationen auf eine Skalierung mit Exponenten 1.5–1.6 reduziert werden konnte. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Störungstheorie und der Methode der Extrapolation. Es werden verschiedene störungstheoretische Verfahren aus der Literatur diskutiert, um anschließend die Verallgemeinerung einer im Ein-Referenzfall sehr erfolgreichen Methode (Møller-Plesset) auf das selektierende MR-CI zu übertragen. Neben Vergleichsrechnungen zum Test der störungstheoretischen Verfahren wird das Verfahren des selektierenden MR-CI mit anschließender Energieextrapolation prinzipiell diskutiert.

Kapitel 4 stellt die Programmteile vor und zeigt die Benutzung des Programmpakets anhand eines kleinen Beispiels. Zur weitergehenden Dokumentation wurde ein User's und ein Installation Guide erstellt. Das Kapitel behandelt darüber hinaus die objektorientierte Implementation des Programmpakets in C++. Nach der ausschnittswisen Vorstellung der Klassenhierarchie werden einzelne ausgewählte Klassen näher beschrieben, die dann zur Formulierung eines minimalen MR-CI-Programms verwendet werden.

Kapitel 5 befaßt sich mit ausgewählten Anwendungsrechnungen.

## Kapitel 2

# Hamilton-Matrixelementberechnung bei selektierenden MR-CIs

Wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, ist die zentrale Aufgabe innerhalb eines CIs der Aufbau der Hamilton-Matrix (1.17) sowie deren Multiplikation mit einem oder mehreren Vektoren. Speziell bei einem direkten CI [7], welches die Hamilton-Matrix bei jedem Iterationsschritt neu aufbaut, ist eine schnelle Berechnung der Matrixelemente von entscheidender Bedeutung. Abschnitt 2.1 beschäftigt sich mit dem SGA und allgemein mit der expliziten Berechnung der Matrixelemente. Abschnitt 2.2 beschreibt speziell für ein intern-/extern-separiertes MR-CI den Algorithmus und die Optimierungsansätze, die zu den in Abschnitt 2.3 dokumentierten Geschwindigkeitszuwächsen geführt haben [10].

### 2.1 Symmetric Group Approach (SGA)

Die Berechnung der Matrixelemente erfolgt in dieser Arbeit wie bereits in [8] im Rahmen des SGA. Der Ansatz für eine CSF lautet in diesem Formalismus:

$$\Phi_n^{\text{SGA}} = \mathcal{A} \prod_{j=1}^n \phi_{n(j)}^{\text{MO}}(\vec{r}_j) \cdot \Theta_k^{S,M}(\omega_1, \dots, \omega_n) \quad (2.1)$$

mit den Spineigenfunktionen  $\Theta_k^{S,M}$ , die durch den  $\vec{S}^2$ -Eigenwert  $S(S+1)$ , den  $S_z$ -Eigenwert  $M$  und den Entartungsindex  $k$  gekennzeichnet sind. Der Entartungsgrad  $f_{S,\nu}^{\text{SGA}}$  einer Konfiguration mit  $\nu$  offenen Schalen und Multiplizität  $2S+1$  beträgt

$$f_{S,\nu}^{\text{SGA}} = \binom{\nu}{\frac{1}{2}\nu - S} - \binom{\nu}{\frac{1}{2}\nu - S - 1}. \quad (2.2)$$

Die Spineigenfunktionen  $\Theta_k^{S,M}$  lassen sich durch Linearkombination von Produkten von primitiven Spinfunktionen konstruieren [11]:

$$\Theta_k^{S,M} = \sum_i \gamma_i \prod_j \Omega_{ij}(\omega_j). \quad (2.3)$$

Die Matrixelemente zwischen zwei CSFs  $\Phi_n^{\text{SGA}}$  und  $\Phi_m^{\text{SGA}}$  berechnen sich dann wie folgt [12, 8]:

$$\langle \Phi_n^{\text{SGA}} | \mathcal{H} | \Phi_m^{\text{SGA}} \rangle = \frac{1}{n!} \sum_{\mathcal{P} \in \mathcal{S}_n} (-1)^P$$

$$\underbrace{\left\langle \prod_{j=1}^n \phi_{n(j)}^{\text{MO}}(\vec{r}_j) \middle| \mathcal{H} \mathcal{P} \middle| \prod_{j=1}^n \phi_{m(j)}^{\text{MO}}(\vec{r}_j) \right\rangle}_{\text{Raumteil}} \cdot \underbrace{\langle \Theta_l^{S,M}(\omega_1, \dots, \omega_n) | \mathcal{P} | \Theta_k^{S,M}(\omega_1, \dots, \omega_n) \rangle}_{\text{Spinteil}}. \quad (2.4)$$

(U)<sub>kl</sub>

Hierbei ist  $U$  die Darstellungsmatrix des Permutators  $\mathcal{P}$  in der Basis der Spineigenfunktionen. (2.4) zeigt die vollständige Separation der Matrixelementberechnung in Raum- und Spinteil, so daß sich ein ganzer Block von Matrixelementen durch Multiplikation eines Raumintegrals mit einer Darstellungsmatrix ergibt. Allerdings ist (2.4) für eine direkte Implementierung ungeeignet, da die Summe über alle möglichen  $n!$  Permutationen läuft. Es lassen sich jedoch spezielle Umformungen vornehmen [12, 8], die je nach Anregungsstufe (0-, 1-, 2-fach) zwischen den CSFs  $\Phi_n^{\text{SGA}}$  und  $\Phi_m^{\text{SGA}}$  zu stark verkürzten Ausdrücken führen (2-, 1-, 0-fach Summen über besetzte MOs, s. u.). Für die Berechnung der Matrixelemente kann eine explizite Konstruktion der Spineigenfunktionen gemäß (2.3) entfallen, da sie lediglich implizit in den Darstellungsmatrizen des Permutators vorkommen. Zur Berechnung der Darstellungsmatrizen existieren sehr effiziente Verfahren auf der Basis von Young-Tableaus [11], die ohne Konstruktion der Spineigenfunktionen auskommen.

### 2.1.1 Beziehung zur Linearkombination von Slaterdeterminanten

In Abschnitt 1.1.2 wurde durch Linearkombination von Slaterdeterminanten

$$\Phi_i^{S,M} = \sum_j \kappa_{ij}^{S,M} \mathcal{A} \prod_{k=1}^n \phi_{\eta_i(k)}^{\text{MO}}(\vec{r}_k) \cdot \Omega_{\bar{\eta}_i(j)}(\omega_k) \quad (2.5)$$

sichergestellt, daß die Wellenfunktion Eigenfunktion zum  $\vec{S}^2$ - und  $S_z$ -Operator ist. Zu beachten ist, daß der Raumteil  $\phi_j^{\text{MO}}$  in (2.5) bei der Linearkombination unverändert bleibt. Eine Konfiguration mit  $\nu$  offenen Schalen korrespondiert bei einer Multiplizität von  $2S + 1$  mit

$$f_{S,\nu}^{\text{Slater}} = \binom{\nu}{\frac{1}{2}\nu - S} \quad (2.6)$$

Slaterdeterminanten. Die Zahl der Slaterdeterminanten ist daher größer als der Grad der Spineigenfunktionsentartung. Die Linearkombination von Slaterdeterminanten ist insofern speziell für große  $\nu$  ineffizient. Die Verwendung des SGA bewirkt somit eine Reduktion der Dimension der Hamilton-Matrix.

Ein Vergleich der beiden Ansätze (2.5) und (2.1) zeigt, daß sie sich in der Reihenfolge, mit der die Generierung der Spineigenfunktionen und die Antisymmetrisierung vorgenommen wird, unterscheiden. Beim SGA werden zuerst die Spineigenfunktionen generiert und anschließend antisymmetrisiert, bei der Linearkombination von Determinanten ist es genau umgekehrt.

### 2.1.2 Beziehungen zum Table-CI

Ein Nachteil bei der Verwendung des SGA ist, daß die Anwendung der Slater-Regeln, welche konzeptionell sehr einfach sind, nicht mehr möglich ist. Stattdessen existieren nun feiner gegliederte Wechselwirkungsklassen, die über die Einteilung in 0-, 1- und 2-fach Anregungen hinaus gehen. Jede Wechselwirkung wird durch einen Permutator beschrieben, der die beiden beteiligten Konfigurationen in die

größtmögliche Übereinstimmung bringt (Line-Up-Permutation). Die Charakterisierung der Wechselwirkung mittels eines Permutators besitzt den Nachteil, daß die Zuordnung zwischen Permutatoren und Wechselwirkungen nicht eindeutig ist. Mehrere Permutatoren gehören zu einer Wechselwirkungsklasse. Dies würde zu einer Ineffizienz bei der Verwaltung der zugehörigen Darstellungsmatrizen führen.

Aus diesem Grund wurde einer Charakterisierung der Wechselwirkungsklassen mittels der Labels des Table-CI [13, 14, 15] der Vorzug gegeben. Die Äquivalenz dieser beiden Beschreibungsmethoden konnte in [8] nachgewiesen werden. Die Labels besitzen zwar eine komplexere Struktur, beschreiben die auftretenden Wechselwirkungsklassen jedoch sehr kompakt.

### 2.1.3 Explizite Berechnung der Matrixelemente

#### 2.1.3.1 Ein- und Zwei-Teilchenintegrale

Der Raumteil in (2.4) enthält eine Integration über zwei Produkte aus MOs und die Operatoren  $\mathcal{HP}$ . Für die weitere Betrachtung ist es nützlich, den Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  in seinen Ein- und Zwei-Teilchenterm zu zerlegen und analog zu [2] folgende Kurzschreibweisen für die Darstellung (Integrale) dieser Terme einzuführen:

$$(i|j) = \left\langle \phi_i^{\text{MO}}(\vec{r}) \left| \hat{h}_1(\vec{r}) \right| \phi_j^{\text{MO}}(\vec{r}) \right\rangle \quad (2.7)$$

und

$$(ij|kl) = \left\langle \phi_i^{\text{MO}}(\vec{r}_1) \phi_k^{\text{MO}}(\vec{r}_2) \left| \hat{h}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right| \phi_j^{\text{MO}^*}(\vec{r}_1) \phi_l^{\text{MO}^*}(\vec{r}_2) \right\rangle. \quad (2.8)$$

#### 2.1.3.2 Wechselwirkungsfälle

Das Table-CI [13, 14, 15] teilt die Wechselwirkungen zwischen zwei Konfigurationen in verschiedene Fälle ein, die mittels der Labels  $\Delta K$ ,  $P$ ,  $R$ , und  $Q_r$ ,  $Q_l$  klassifiziert werden. Die Notwendigkeit dieser Klassifikation ist eine Folge der Spinintegration in (2.4) kombiniert mit der Antisymmetrisierung von Raum- und Spinteil. Die Labels besitzen folgen Bedeutung:

1.  $\Delta K \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$ : Differenz der Zahl der offenen Schalen der Konfigurationen
2.  $P \in \{1, \dots, 5\}$ : Typ der bei der Berechnung des Matrixelements eingehenden Integrale
3.  $R \in \{1, \dots, 6\}$ : Anzahl und Position der wechselwirkenden doppelt besetzten Schalen
4.  $Q_r, Q_l \in \mathbb{N}$ : Klassifikation der Positionen ( $p_i$ ) der wechselwirkenden Orbitale innerhalb der offenen Schalen einer Konfiguration

$$Q_r, Q_l = 1 + \sum_{i=1}^{n_s} \binom{p_i - 1}{n_s - i + 1} \quad (2.9)$$

#### 2.1.3.3 Die Differenzkonfiguration

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Labels lassen sich auf der Basis von „Differenzkonfigurationen“ bestimmen, die sich jeweils aus drei Konfigurationen zusammensetzen, welche wiederum die in den wechselwirkenden Konfigurationen gleich besetzten sowie die in der einen und anderen Konfiguration fehlenden Orbitale enthalten. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel:

$$\begin{array}{l}
|\mu\rangle : |1^2 2^1 3^2 4^1 5^1 6^2 7^2\rangle \\
|\lambda\rangle : |1^2 2^1 3^2 4^1 5^2 7^2 8^1\rangle
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
\text{gleich: } |1^2 2^1 3^2 4^1 7^2\rangle \\
\text{in } |\lambda\rangle \text{ fehlend: } |5^1 6^2\rangle \\
\text{in } |\mu\rangle \text{ fehlend: } |5^2 8^1\rangle
\end{array}
\quad (2.10)$$

oder allgemein:

$$\begin{array}{l}
|\mu\rangle : |S_1 \dots S_{n_s} S_1^{|\mu\rangle} \dots S_{n_s}^{|\mu\rangle} D_1 \dots D_{n_d} D_1^{|\mu\rangle} \dots D_{n_d}^{|\mu\rangle}\rangle \\
|\lambda\rangle : |S_1 \dots S_{n_s} S_1^{|\lambda\rangle} \dots S_{n_s}^{|\lambda\rangle} D_1 \dots D_{n_d} D_1^{|\lambda\rangle} \dots D_{n_d}^{|\lambda\rangle}\rangle
\end{array}
\longrightarrow$$

$$\begin{array}{l}
\text{gleich: } |S_1 \dots S_{n_s} D_1 \dots D_{n_d}\rangle \\
\text{in } |\lambda\rangle \text{ fehlend: } |S_1^{|\mu\rangle} \dots S_{n_s}^{|\mu\rangle} D_1^{|\mu\rangle} \dots D_{n_d}^{|\mu\rangle}\rangle \\
\text{in } |\mu\rangle \text{ fehlend: } |S_1^{|\lambda\rangle} \dots S_{n_s}^{|\lambda\rangle} D_1^{|\lambda\rangle} \dots D_{n_d}^{|\lambda\rangle}\rangle
\end{array}$$

Darin steht  $S_i^{\dots}$  für einfach und  $D_i^{\dots}$  für doppelt besetzte Orbitale sowie  $n_s$  und  $n_d$  für die Anzahl derselben.

Zur Berechnung der Q-Fälle der Table-CI-Labels wird die Position der wechselwirkenden Orbitale innerhalb der offenen Schalen einer Konfiguration zusätzlich in einer Differenzkonfiguration abgelegt.

#### 2.1.3.4 Matrixelementberechnung nach Anregungsstufen

Für einen Block von  $f_{S, n_s}^{\text{SGA}} \times f_{S, n_s}^{\text{SGA}}$  Matrixelementen zwischen den Konfigurationen  $|\mu\rangle$  und  $|\lambda\rangle$  ergeben sich mit  $\Delta(|\lambda\rangle, |\mu\rangle)$  der Anregungsstufe zwischen  $|\lambda\rangle$  und  $|\mu\rangle$  auf Basis der Differenzkonfigurationen nach Anregungsstufen getrennt folgende Ausdrücke:

1.  $\Delta(|\lambda\rangle, |\mu\rangle) = 0$  (Diagonalelemente):

$$\begin{aligned}
H_{|\lambda\rangle, |\mu\rangle} = & \left[ \sum_{i=1}^{n_s} (S_i | S_i) \right. \\
& + \sum_{i=1}^{n_d} \left( 2 \cdot (D_i | D_i) + (D_i D_i | D_i D_i) \right) \\
& + \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=i+1}^{n_s} (S_i S_j | S_j S_i) + 2 \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_d} (S_i S_i | D_j D_j) + 4 \sum_{i=1}^{n_d} \sum_{j=i+1}^{n_d} (D_i D_i | D_j D_j) \\
& - \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_d} (S_i D_j | D_j S_i) - 2 \sum_{i=1}^{n_d} \sum_{j=i+1}^{n_d} (S_i D_j | D_j S_i) \left. \right] \cdot 1 \\
& + \sum_{i=j+1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_s-1} (S_i S_j | S_j S_i) \cdot U_S^{n_s}((ij)) \quad (2.11)
\end{aligned}$$

2.  $\Delta(|\lambda\rangle, |\mu\rangle) = 1$  (Einfachanregung): Mit

$$\begin{aligned}
I = & \left[ \begin{array}{l} (a|b) \\ + \sum_{i=1}^{n_s} (ab | S_i S_i) \\ + \sum_{i=1}^{n_d} \left( 2 \cdot (ab | D_i D_i) - (a D_i | D_i b) \right) \end{array} \right] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \quad (2.12)
\end{aligned}$$

lassen sich drei Einfach-Anregungen unterscheiden:

(a) Fall 11 [ $b \leftrightarrow a$ ]:

$$H_{|\lambda\rangle,|\mu\rangle} = \left[ \begin{array}{l} I \\ + \sum_{i=1}^{n_s} (aS_i|S_i b) \cdot U_S^{n_s}((S_1^{|\lambda\rangle} i)) \end{array} \right] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \quad (2.13)$$

(b) Fall 12 [ $a b^2 \leftrightarrow b a^2$ ]:

$$H_{|\lambda\rangle,|\mu\rangle} = \left[ \begin{array}{l} -I - (ab|aa) - (ab|bb)^1 \\ + \sum_{i=1}^{n_s} (aS_i|S_i b) \cdot [1 + U_S^{n_s}((ai))] \end{array} \right] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \quad (2.14)$$

(c) Fall 13 [ $a^2 \leftrightarrow a b$ ], [ $b^2 \leftrightarrow a b$ ]:

$$H_{|\lambda\rangle,|\mu\rangle} = \left[ \begin{array}{l} I + (ab|aa)^1 \\ + \sum_{i=1}^{n_s} (aS_i|S_i b) \cdot U_S^{n_s}((ai)) \end{array} \right] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \quad (2.15)$$

3.  $\Delta(|\lambda\rangle, |\mu\rangle) = 2$  (Doppelanregung):

$$H_{|\lambda\rangle,|\mu\rangle} = [a_{|\lambda\rangle,|\mu\rangle}(ac|bd) + A_{|\lambda\rangle,|\mu\rangle}(ad|bc)] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \quad (2.16)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  sind in Tabelle 3.2 in [8] für die verschiedenen auftretenden zweifach-Anregungen angegeben.

Die in den Gleichungen (2.11)–(2.16) verwendeten  $U_S^{n_s}$  sind die Darstellungsmatrizen der Permutatoren  $(ai)$  (Transposition) und  $\mathcal{P}_q^s$  (Line-Up-Permutation innerhalb der offenen Schalen).

## 2.2 Algorithmus und Optimierungsansätze

Dieser Abschnitt beschreibt die Optimierungsansätze, die sich größtenteils speziell aus der Verwendung des Multi-Referenz-Ansatzes ergeben. Zentraler Bestandteil bei diesen Optimierungen ist die im nächsten Abschnitt behandelte Einführung der intern-/extern-Trennung [16, 17], die schon für nicht selektierende MR-CIs erfolgreich vorgenommen wurde. Damit eng verknüpft sind die in den folgenden Abschnitten beschriebene Darstellung der selektierten Konfigurationen innerhalb eines Baumes, der blockweise Aufbau der Hamilton-Matrix, die Bestimmung der Wechselwirkung und die Integraldarstellung. Die eingeführten Zugriffsstrukturen zur Vermeidung der Konfigurationssuche bedeuten speziell für selektierende MR-CIs einen Geschwindigkeitszuwachs. Die vorgestellte Darstellungsmatrizenverwaltung ist dagegen allgemein für Methoden der Theoretischen Chemie, die die Matrixelemente im Rahmen des SGA berechnen, nützlich. Die Parallelisierung ist in der beschriebenen Form allgemein auf direkte CI-Verfahren anwendbar.

<sup>1</sup>Diese Terme fehlen in (3.23) bzw. (3.24) in [8] (wurden aber im Programm-Code des DRMD-CIs berücksichtigt). Wie leicht zu sehen ist, müssen diese Terme allein aus Symmetriegründen vorhanden sein.

### 2.2.1 Intern-/extern-Trennung

Die intern-/extern-Trennung bietet den Vorteil, daß sie die Struktur der durch MR-CIs erzeugten Konfigurationsräume widerspiegelt, indem sie die Konfigurationen in Gruppen einteilt. Entscheidend ist, daß sich eine untere Grenze für die Anregungsstufe zwischen diesen Gruppen angeben läßt.

Zunächst zur Definition der Begriffe „intern“ und „extern“:

Interne MOs sind solche, die in einer Referenzkonfigurationen besetzt sind. Externe MOs sind die übrigen.

Die Darstellung der von den Referenzkonfigurationen durch  $n$ -fach Anregung erreichbaren Konfigurationen im Erzeuger-/Vernichter-Formalismus führt zu folgender Beschreibung:

Anregungsstufe	Konfiguration
0	$ \lambda\rangle$
1	$a^*x^\dagger \lambda\rangle$
2	$a^*b^*x^\dagger y^\dagger \lambda\rangle$
$\vdots$	$\vdots$

mit  $a, b \in \text{MO}_{\text{int}}$  und  $x, y \in \text{MO}_{\text{int}} \cup \text{MO}_{\text{ext}}$ .

Betrachtet wird die Menge von Konfigurationen, die nur durch Anwendung der Vernichter erzeugt wird:

Anregungsstufe	Konfiguration	Raum
0	$ \lambda\rangle$	[intern]
1	$a^* \lambda\rangle$	[intern-1]
2	$a^*b^* \lambda\rangle$	[intern-2]
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Es gilt:

$$\Delta \left( \prod_{k=1}^i r_k^\dagger |\lambda_{[\text{intern}-i]}\rangle, \prod_{l=1}^j s_l^\dagger |\mu_{[\text{intern}-j]}\rangle \right) \geq \Delta (|\lambda_{[\text{intern}-i]}\rangle, |\mu_{[\text{intern}-j]}\rangle). \quad (2.17)$$

Da die Matrixelemente zwischen zwei Konfigurationen, die sich um mehr als eine Zweifachanregung unterscheiden, Null sind, bedeutet Gleichung (2.17), daß ganze Blöcke der Hamilton-Matrix a priori als Null erkannt werden können. Ergibt ein Vergleich der Konfigurationen in den [intern- $i$ ]-Räumen eine Anregung vom Grad größer zwei, so sind alle Matrixelemente zwischen Konfigurationen, die durch Anhängen externer MO's an die [intern- $i$ ]-Räume hervorgehen, Null. Für den Fall, daß sich zwei interne Konfigurationsreste um eine Ein- oder Zweifachanregung unterscheiden, vereinfacht sich zusätzlich die Bestimmung der auftretenden Wechselwirkung.

Die Ausnutzung dieser Sachverhalte ist die entscheidende Verbesserung des neuen Verfahrens. Die quadratische Abhängigkeit des Aufwands von der Zahl der selektierten Konfigurationen wird hierdurch beseitigt.

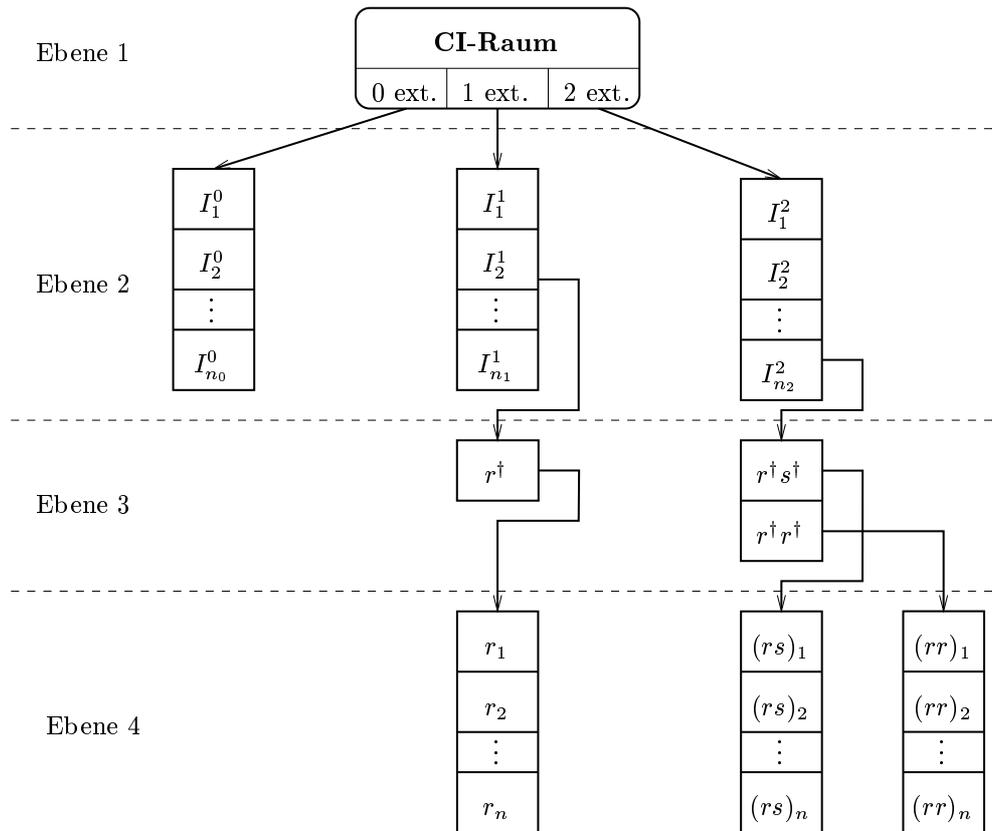


Abbildung 2.1: der Baum der Konfigurationen für ein SD-MRCI

### 2.2.2 Konfigurationsbaum

Die natürliche Darstellung der aus der Menge der Referenzkonfigurationen durch  $n$ -fach Anregung generierten Konfigurationen erfolgt durch einen heterogenen Baum. Abbildung 2.1 zeigt einen solchen Baum für ein MR Single Double CI.

Die einzelnen Ebenen beherbergen folgende Daten:

- Die Liste auf Ebene 1 teilt die aus den Referenzkonfigurationen generierten Konfigurationen in solche mit keinem, einem und zwei externen Orbitalen ein.
- Ebene 2 enthält die Listen der jeweiligen internen Konfigurationsreste. Für Konfigurationen ohne externes Orbital ist die Konfiguration bereits auf dieser Ebene vollständig aufgebaut. Für Konfigurationen mit externen Orbitalen existieren für jede interne Restkonfiguration weitere Listen, die die externen Orbitale enthalten. (In Abbildung 2.1 ist dies jeweils nur für eine interne Konfiguration eingezeichnet.)
- Aufgrund der unterschiedlichen Besetzungsmöglichkeiten der externen Orbitale (z.B.:  $rs$ , oder  $r^2$ ) wird die Unterteilung auf Ebene 3 notwendig.
- Ebene 4 enthält die Listen der externen Orbital- $n$ -Tupel.

Die Einführung der Listen auf Ebene 3 vereinfacht die Bestimmung der Wechselwirkung und ermöglicht es, auch solche Konfigurationen aufzunehmen, die in einem  $n$ -fach angeregten Multireferenz CI benötigt würden.

Die Ebenen des Baums stehen in engem Zusammenhang mit der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen hierarchischen Aufgliederung der Hamilton-Matrix in einzelne Blöcke. Der Algorithmus arbeitet den Baum von der Wurzel ausgehend ab. Dadurch sind bei Erreichen eines Blatts die Informationen über eine komplette Konfiguration vorhanden. Durch das Starten bei der Wurzel lassen sich die Informationen, die auf dem Weg zu einem Blatt gesammelt werden, für eine Reihe von Blättern nutzen. Dadurch wird eine blockweise Bearbeitung begünstigt.

Die Darstellung als Baum bietet damit zusammengefaßt drei wesentliche Vorteile:

1. Die Information, aus welcher [intern- $i$ ]-Konfiguration eine spezielle Konfiguration generiert wurde, bleibt erhalten. Dies ermöglicht die in Abschnitt 2.2.1 erläuterte außerordentlich effiziente Erkennung von verschwindenden Blöcken der Hamilton-Matrix.
2. Die hierarchische Darstellung beinhaltet implizit die Möglichkeit, Matrixelemente blockweise zu behandeln.
3. Die Speicherung der Konfigurationen erfolgt wesentlich platzsparender, da große Untermengen der Konfigurationen die gleiche interne Restkonfiguration besitzen. Diese enthält den Großteil der zu einer Konfiguration gehörenden Orbitale und wird nur einmal auf Ebene 2 des Baums gespeichert.

### 2.2.3 Blockweiser Aufbau der Hamilton-Matrix

Die intern-/extern-Trennung führt zu einer weitgehenden hierarchischen Gliederung der Hamilton-Matrixelemente. Abbildung 2.2 zeigt, in welchen Schritten sich diese Aufgliederung vollzieht. Die Iteration über die Hamilton-Matrix erfolgt dabei über die Blätter des Baums aus Abbildung 2.1 jeweils einmal für die Spalten und einmal für die Zeilen.

Die einzelnen Matrixausschnitte, die mit A-F bezeichnet sind, korrespondieren mit den Ebenen des Baums aus Abbildung 2.1:

- Matrix A zeigt die vollständige Hamilton-Matrix, die aufgrund der intern-/extern-Trennung bereits in verschiedene Wechselwirkungsklassen (I-VI) eingeteilt werden kann. Matrix A entspricht der Ebene 1.
- Matrix B zeigt Bereich VI von Matrix A vergrößert und enthält daher nur die Matrixelemente zwischen zwei Konfigurationen, die jeweils zwei externe Orbitale enthalten. Sie weist die eingezeichnete Blockstruktur auf, wobei die einzelnen Blöcke sich in ihrem internen Konfigurationsteil unterscheiden. Die Matrix B ist, angedeutet durch die eingezeichnete Diagonale, symmetrisch, sodaß die auf der Diagonalen liegenden Blöcke Matrixelemente zwischen zwei Konfigurationen mit identischem internen Teil beinhalten. Diese Blöcke werden separat von den übrigen behandelt, da die bei der Matrixelementberechnung benötigten Integrale in diesem Fall ausschließlich externe Orbitale enthalten. Dadurch eröffnet sich eine einfache Möglichkeit zur Integralpartitionierung.

Die in der Abbildung schraffierten Blöcke kennzeichnen Matrixelemente zwischen Konfigurationen, die sich um mehr als eine Zweifachanregung unterscheiden und daher Null sind. Eine weitere Behandlung dieser Blöcke kann somit entfallen. Da dieser Ausschlußschritt auf einer hohen Hierarchieebene stattfindet, ergibt sich die bereits erwähnte große Aufwandsersparnis. Matrix B korrespondiert mit Ebene 2.

- Matrix C zeigt die Aufspaltung in die vier Kombinationsmöglichkeiten, wie zwei externe Orbitale besetzt sein können und entspricht der Ebene 3. Die Matrix C ist wie die folgenden Matrizen nicht mehr quadratisch.

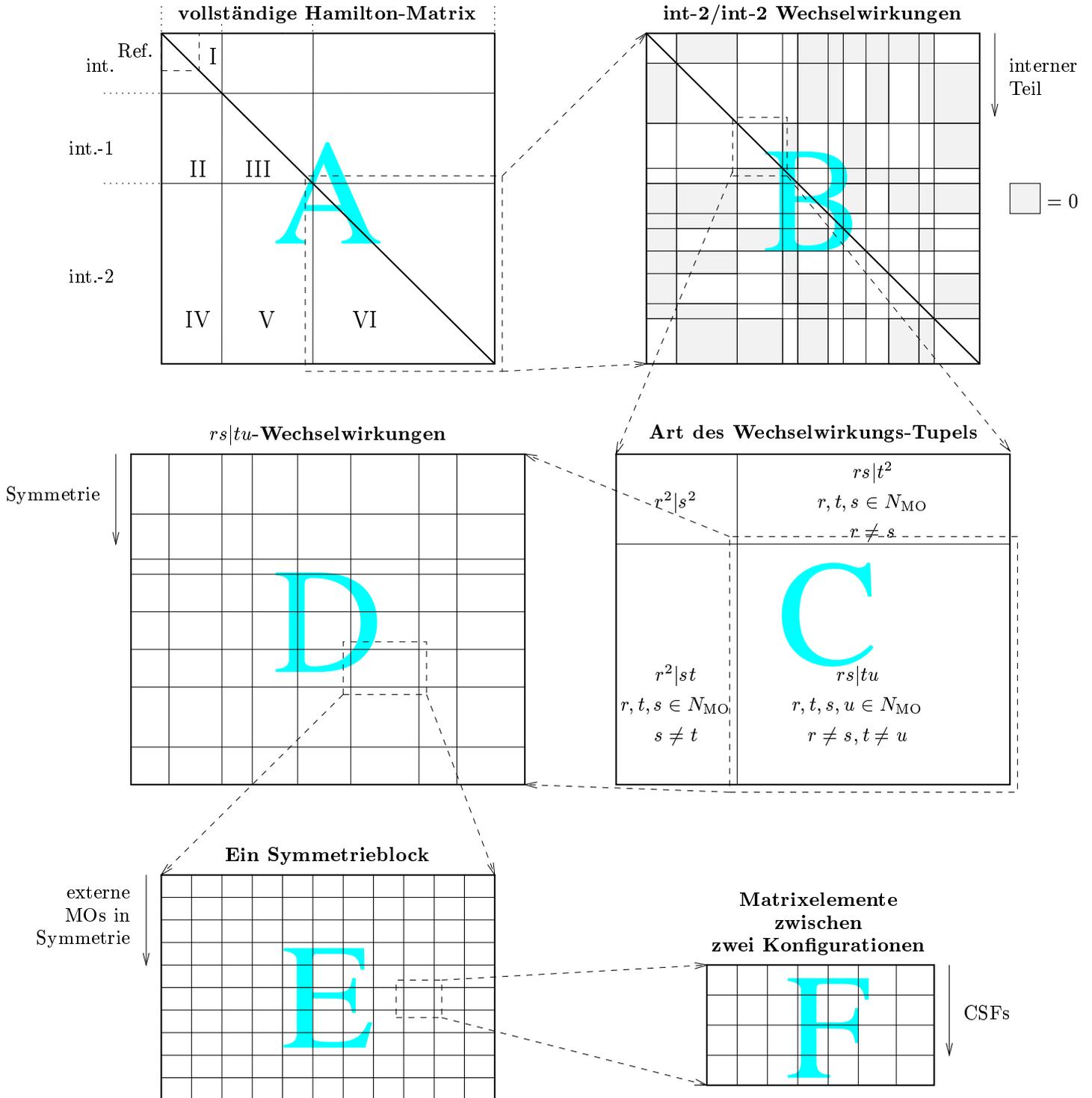


Abbildung 2.2: Schritte der Matrixelementklassifizierung

- Matrix D zeigt die Struktur des Matrixblocks C für den  $rs|tu$ -Wechselwirkungsfall. Sie wird durch die irreduziblen Darstellungen in Blöcke geteilt.
- Matrix E stellt einen Symmetrieblock aus Matrix D dar. Die einzelnen Blöcke der Matrix E haben gleiche Dimensionen und unterscheiden sich in den externen Orbitalen.

Die Unterteilung in Symmetrieblocks ist relevant, da innerhalb eines solchen Blocks die Art der Wechselwirkungen und damit auch die Darstellungsmatrizen gleich sind. Dies begünstigt die blockweise Bearbeitung der entsprechenden Matrixelemente, da sich in Abhängigkeit der externen Orbitale nur die Integrale ändern.

Die Aufspaltung in Symmetrieblocks ist in der hierarchischen Darstellung aus Abbildung 2.1 nicht enthalten, so daß Matrizen E und D zusammen der Ebene 4 entsprechen.

- Matrix F zeigt schließlich die Matrixelemente zu den einzelnen CSFs.

Eine korrespondierende Ebene ist in Abbildung 2.1 nicht vorhanden.

Die durch die mehrstufige Aufgliederung der Hamilton-Matrix aufwendigere Adressierung der Hamilton-Matrixelemente kann durch Speicherung von zusätzlichen Zugriffsinformationen im Konfigurationsbaum vereinfacht werden.

## 2.2.4 Effiziente Bestimmung der Wechselwirkung

### 2.2.4.1 A priori Eingrenzung und Bestimmung des Wechselwirkungsfalls

Für die Berechnung der Matrixelemente sind die Darstellungsmatrizen der symmetrischen Gruppe erforderlich.

Durch die intern-/extern-Trennung ergibt sich zusammen mit den Anregungsstufen der internen Teilkonfigurationen eine weitgehende Unterteilung der möglichen Wechselwirkungsklassen. Dies ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Bereiche IV-VI der Hamilton-Matrix sind dazu je nach Besetzungsschema der externen Orbitale ( $r^2$  oder  $rs$ ) in IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb und VIc eingeteilt (Spalte 1). Für jeden dieser Bereiche sind die zugehörigen Konfigurationen eingetragen (Spalten 2 und 3). In Abhängigkeit von der internen Anregungsstufe (Spalte 4) ergibt sich je nach Gleichheitsbeziehungen der beteiligten externen Orbitale eine Aufgliederung in die Anregungsstufen und möglichen Wechselwirkungsklassen der kompletten (internen und externen) Konfigurationen (Spalten 5-7).

Tabelle 2.1 ist für eine effiziente Generierung der Hamilton-Matrix von Bedeutung, da sie in vielen Fällen die möglichen Wechselwirkungsklassen stark einschränkt, so daß die Berechnung der Matrixelemente für bestimmte Wechselwirkungsklassen spezialisiert erfolgen kann. Die in der Tabelle aufgeführten „Fälle“ beziehen sich auf Tabelle 3.2 in [8]. Ferner ist aus Tabelle 2.1 ersichtlich, daß die Suche nach gleichen externen Orbitalen (z.B.  $r = t$ ) von großer Bedeutung ist. Wie in Abschnitt 2.2.5 erläutert wird, läßt sich diese Suche jedoch in den meisten Fällen vermeiden.

### 2.2.4.2 Explizite Bestimmung des Wechselwirkungsfalls

Trotz der zuvor beschriebenen Eingrenzung der Wechselwirkungsklassen läßt sich eine explizite Bestimmung der Table-CI-Labels in manchen Fällen nicht vermeiden. Ausgangspunkt dafür ist die in Abschnitt 2.1.3.3 beschriebene Differenzkonfiguration. Die Differenzkonfiguration läßt sich getrennt für den internen und externen Teil

Bereich	Konf A	Konf B	(intern) diff	Anregung		
				0 Fälle	1 Fälle	2 Fälle
I	[intern]	[intern]'	0	• 14		
			1		• 11-13	
			2			• 1-10
II	[intern]	[intern-1]'r	1		•	
			2			•
III	[intern-1]r	[intern-1]'s	0	$r = s$	$r \neq s$ 11	
			1		$r = s$ 11-13	$r \neq s$
			2			$r = s$ 1-10
IVa	[intern]	[intern-2]'r <sup>2</sup>	2			• 1, 3
IVb	[intern]	[intern-2]'rs	2			• 3, 5-10
Va	[intern-1]r	[intern-2]'s <sup>2</sup>	1		$r = s$	$r \neq s$ 2, 3
			2			$r = s$
Vb	[intern-1]r	[intern-2]'st	1		$r = s$ $r = t$	$r \neq s, r \neq t$ 5
			2			$r = s$ $r = t$
VIa	[intern-2]r <sup>2</sup>	[intern-2]'s <sup>2</sup>	0	$r = s$ 14		$r \neq s$ 1
			1		$r = s$ 11-13	
			2			$r = s$ 1-10
VIb	[intern-2]r <sup>2</sup>	[intern-2]'st	0		$r = s$ 13a $r = t$ 13b	$r \neq s, r \neq t$ 3
			1			$r = s$ $r = t$
VIc	[intern-2]rs	[intern-2]'tu	0	$r = t, s = u$ 14	$r = t, s \neq u$ 11 $s = u, r \neq t$ $r = u, s \neq t$ $s = t, r \neq u$	$r \neq t, s \neq u$ 5
			1		$r = t, s = u$ 11-13	$r = t, s \neq u$ $s = u, r \neq t$ $r = u, s \neq t$ $s = t, r \neq u$
			2			$r = t, s = u$ 1-10

Tabelle 2.1: Wechselwirkungsklassen durch intern-/extern-Trennung

Bit	7	6	5	4	3	2	1	0
Funktion	$\mu / \lambda$	offen/geschl. Exchange	Pos.		$\mu / \lambda$	offen/geschl. Coulomb	Pos.	

Tabelle 2.2: Kodierung der Integralindizes

aufbauen. Da sich die externen Orbitale von den internen unterscheiden, ist die Bestimmung der Gesamtdifferenzkonfiguration sehr einfach durch Anhängen der externen Differenzkonfiguration durchzuführen. Die intern-/extern-Trennung ermöglicht auf diese Weise den sukzessiven Aufbau der Differenzkonfigurationen, wobei die aufwendigere Bestimmung der internen Differenzkonfiguration nur für jedes interne Konfigurationspaar durchzuführen ist.

Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, kann die Bestimmung der Labels für einige Wechselwirkungsfälle allein über die Anzahl der offenen und geschlossenen Schalen der Differenzkonfigurationen durchgeführt werden.<sup>2</sup> In den übrigen Fällen genügen maximal drei Orbitalvergleiche zur Fallbestimmung. Die Labels beziehen sich wieder auf die Nomenklatur in Tabelle 3.2 in [8]. Es ist zu beachten, daß die Codierung der Indizes gemäß Tabelle 2.2 eine Aufgliederung des Falls „2“ in „2a“ und „2b“ erforderlich macht.

Die nun vollständig bestimmten Labels korrespondieren mit den Darstellungsmatrizen der Symmetrischen Gruppe. Zur Berechnung des Matrixelements fehlt noch die Adressierung der in Tabelle 3.2 in [8] beteiligten Integrale. Da diese unmittelbar mit dem Wechselwirkungsfall verknüpft sind, lassen sie sich sehr effizient und kompakt auf die in Tabelle 2.2 gezeigte Weise in einem Byte codieren. Vier dieser Bytes ergeben ein vollständiges Integral 4-Tupel  $(ij|kl)$ .

### 2.2.5 Zugriffsstrukturen zur Vermeidung der Konfigurationsuche

Für den Fall, daß sich zwei interne Reste um mehr als eine Zweifach-Anregung unterscheiden, sind die betreffenden Matrixelemente Null. Unterscheiden sich die internen Reste um eine Ein- oder Zweifach-Anregung, so hängt es vom externen Teil ab, ob eine Wechselwirkung stattfindet. Im Falle einer Zweifach-Anregung im internen Teil müssen die externen Teile genau gleich sein, während sie sich im Falle einer Einfach-Anregung noch ebenfalls um eine Einfach-Anregung unterscheiden dürfen. Bei der Iteration durch den Konfigurationsbaum müssen daher ganz bestimmte externe Teile aufgefunden werden können. Für ein nicht selektierendes MR-CI ist dieses Problem trivial, da alle Konfigurationen vorhanden sind, und sich die Startadresse der Konfiguration bzw. CSF in der Wellenfunktion durch eine einfache arithmetische Operation bestimmen läßt. Beim selektierenden MR-CI ist diese Adreßberechnung nicht möglich. Ohne weitere Maßnahmen wäre daher eine Suche nach passenden externen Resten notwendig. Zur Lösung dieses Problems werden zusätzlich zu den externen MO-Listen Indizes aufgebaut, die nach dem ersten bzw. zweiten (sofern vorhanden) MO sortiert sind. Auf diese Weise läßt mit Hilfe eines Speicherzugriffs ermitteln, ob und wo ein externer Rest gespeichert ist.

Nur falls zwei paarweise gleiche externe Orbitale ( $r = t \wedge s = u$ ) benötigt werden, findet tatsächlich eine Suche statt. Diese kann jedoch erst ab einer Position in der Liste erfolgen, an der bereits ein Orbitalpaar gleich ist und beschränkt sich somit auf einen kleinen Bereich. Diese Fälle treten relativ selten auf, sodaß der Zeitbedarf vernachlässigt werden kann.

<sup>2</sup>Aus satztechnischen Gründen mußte in der Zeichnung  $S_i$  durch  $o_i$  und  $D_i$  durch  $c_i$  ersetzt werden.

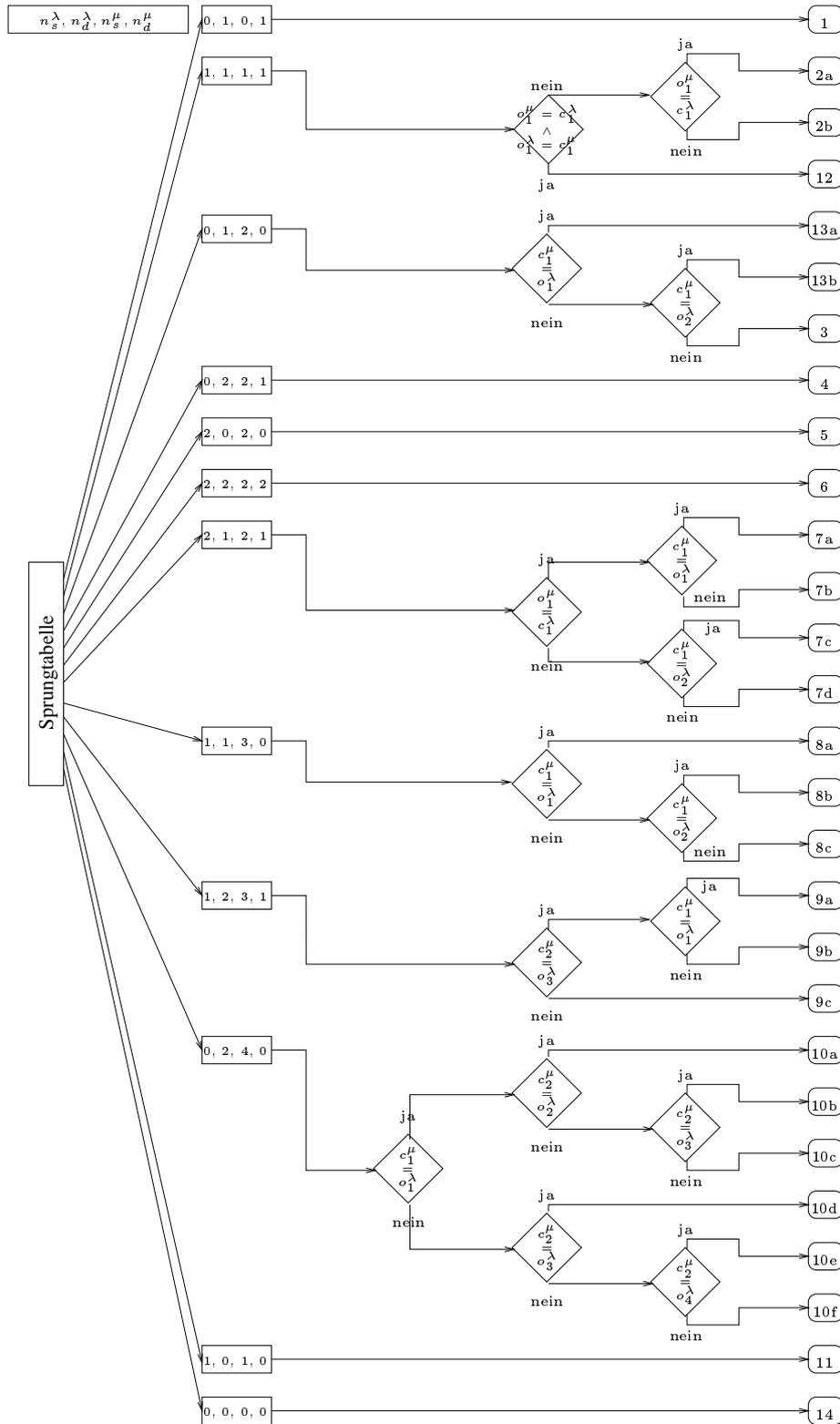


Abbildung 2.3: explizite Fallbestimmung auf Basis der Differenzkonfigurationen

## 2.2.6 Darstellungsmatrizenverwaltung

### 2.2.6.1 Caching

Der in Abschnitt 2.2.3 dargestellte Aufbau der Hamilton-Matrix bedingt, daß sich die Art der Wechselwirkung und damit auch die Darstellungsmatrizen häufig (für jeden Symmetrieblock) ändern. Für das Beispiel  $O_3$  mit 105 MOs und 82854 selektierten Konfigurationen führt dies bereits zu ca. 8,6 Mio. Fallbestimmungen und der gleichen Zahl von Darstellungsmatrixberechnungen. Eine Berechnung der Darstellungsmatrizen dauert ca. 0.2–1 ms. Damit würde allein die Berechnung der Darstellungsmatrizen in diesem Beispiel schlimmstenfalls bereits über zwei Stunden Zeit in Anspruch nehmen.

Eine statistische Untersuchung der auftretenden Wechselwirkungsfälle zeigt, daß nur ein kleiner Teil tatsächlich unterschiedlich ist. In dem oben genannten Beispiel treten von den 8,6 Mio. Wechselwirkungsfällen nur 3000 verschiedene auf. Die zeitliche Korrelation dieser Fälle ist jedoch gering, sodaß eine einfache Zwischenspeicherung der Matrizen nicht ausreichend ist.

Aus diesem Grunde wurde ein Cache entwickelt, der die Matrizen nach dem least-recently-used-Prinzip verwaltet. Der Cache ist in der Lage, Objekte verschiedener Größe effizient zu speichern. Dies ist von Bedeutung, da die Größe der Darstellungsmatrizen vom Grad der Spineigenfunktionsentartung abhängt. Eine Auslegung der Speicherfelder auf die größte zu speichernde Darstellungsmatrix würde den bereitgestellten Speicher daher nur zu einem geringen Anteil nutzen.

Der Cache wird durch die Angabe der maximal zu verwaltenden Einträge und durch den maximal zu belegenden Speicher für die Matrixelemente konfiguriert. Diese vorzugebenden Maximalwerte sind auf Grund der variablen Objektgröße nicht zueinander äquivalent. Tabelle 2.3 zeigt die Statistik des Caches nach einem Aufbau der Hamilton-Matrix für einen Singulett-Zustand von  $C_6$  mit 132 MOs, 218 501 selektierten Konfigurationen und 1 253 726 CSFs:

Anzahl Zugriffe:	15 574 761
davon Treffer:	15 566 745
davon verfehlt:	8 016
Anzahl benutzter Einträge:	1 024
max. Anzahl Einträge:	1 024
benutzter Matrix-Speicher:	568 928 Byte
max. Matrix-Speicher:	1 000 000 Byte
insgesamt benutzter Speicher:	585 312 Byte

Tabelle 2.3: Statistik des Darstellungsmatrizen-Caches

Tabelle 2.3 zeigt die hohe Trefferquote von 99.95% und wird bei einem vergleichsweise kleinen Speichereinsatz von ca. einem halben MByte erreicht. Die Statistik zeigt aufgrund der voll ausgeschöpften Eintragszahl, daß im betrachteten Beispiel letztere für die tatsächlich gespeicherte Anzahl an Matrizen maßgeblich gewesen ist. Zu beachten ist, daß durch die Verwendung des Caches der Zeitbedarf für einen Zugriff nicht etwa zu Null wird. Es muß zunächst festgestellt werden, ob sich die angeforderte Matrix im Cache befindet. Für den Fall eines „cache miss“ ist die Zugriffszeit sogar größer, da neben der erfolglosen Suche nach dem betreffenden Eintrag auch der Verwaltungsaufwand für das Beseitigen der alten Matrix und den Eintrag der neuen anfällt. Aufgrund der überwiegenden Zahl an Treffern ist jedoch der Zeitbedarf für die Fälle des „cache miss“ vernachlässigbar. Maßgeblich für die Geschwindigkeit des Zugriffs ist damit der Zeitbedarf für die Bestimmung, ob und wo die angeforderte Darstellungsmatrix im Speicher steht. Dies wird effizient mit

Hilfe der binären Suche mit  $n$  der Anzahl Einträge, garantiert.

Die binäre Suche erfordert eine Sortierung der Indexmenge. Da sich die Indexmenge durch das Einfügen und Löschen von Einträgen ständig verändert, die Sortierung jedoch garantiert bleiben muß, dient zur Darstellung der Ordnung ein binärer Baum. Um die für eine effiziente Suche notwendige Ausgeglichenheit des Baums zu erreichen, kommen Avalanche-Bäume zum Einsatz. Bei der Implementierung wurde auf [18] zurückgegriffen.

### 2.2.6.2 Kompression

Eine Analyse der Darstellungsmatrizen zeigt, daß diese häufig dünn besetzt sind. Dies trifft insbesondere auf Darstellungsmatrizen zu, die Zweifachanregungen zugeordnet sind. Diese Darstellungsmatrizen weisen zusätzlich in vielen Fällen diagonalähnliche Strukturen auf. Daher wurden folgende fünf Typen von Matrizen eingeführt:

1. Einheitsmatrix
2. Diagonalmatrix
3. Tridiagonalmatrix
4. sparse Matrix
5. voll besetzte Matrix

Für jeden dieser Matrixtypen existiert eine speziell optimierte Multiplikationsroutine, die nur die von Null verschiedenen Elemente tatsächlich multipliziert. Für den Fall daß eine Coulomb- und eine Exchange-Darstellungsmatrix auftreten, ist für jede Kombinationsmöglichkeit der Matrixtypen ( $5 \times 5 = 25$ ) eine entsprechend optimierte Multiplikationsroutine vorhanden. Für die Berechnung von Matrixelementen, die eine Zweifachanregung repräsentieren, beträgt der hierdurch erzielte Geschwindigkeitsgewinn je nach Größe der Darstellungsmatrizen einen Faktor 2 bis 4. Die Einführung der Matrixtypen spart daher einerseits Rechenzeit und andererseits Speicherplatz beim Caching.

## 2.2.7 Integraldarstellung

Da der Speicherplatzbedarf der Integrale beträchtlich ist, muß nach Möglichkeiten gesucht werden, diesen zu minimieren. Dies kann einerseits dadurch geschehen, daß die vorhandene Index-Symmetrie bzw. die Beziehungen der Gruppentheorie zur Reduktion der tatsächlich unterschiedlichen bzw. von Null verschiedenen Integrale genutzt werden. Andererseits wäre es darüber hinaus vorteilhaft, die Integrale in einer der Matrixelementberechnung angepaßten Art partitionieren zu können. Abbildung 2.4 zeigt den auf diese Weise generierten Integralbaum, dessen Ebenen in den folgenden drei Abschnitten diskutiert werden.

### 2.2.7.1 Indexsymmetrie

Bei Betrachtung von (2.8) ergeben sich für reelle Basisfunktionen  $\phi^{\text{MO}}$  unmittelbar folgende Beziehungen:

$$(ij|kl) = (ij|lk) = (ji|kl) = (kl|ij) \left( = (ji|lk) = (lk|ij) = (kl|ji) = (lk|ji) \right). \quad (2.18)$$

Je nach Zahl der verschiedenen Indizes sind die in Tabelle 2.4 aufgeführten Tupelstrukturen zu unterscheiden.

# verschiedener Indizes	1	2	3	4
Indexstruktur(en)	$(ii ii)$	$(ij jj)$ $(ii jj)$	$(ij kk)$	$(ij kl)$

Tabelle 2.4: mögliche Index-Tupel bei verschiedener Anzahl gleicher Indizes

Bei 4 verschiedenen Indizes sind von den  $4! = 24$  möglichen Anordnungen mit (2.18) 8 äquivalent. Es bleiben 3 wirklich verschiedene Indexanordnungen übrig. Diese sind  $(ij|kl)$ ,  $(il|jk)$  und  $(ik|jl)$ . Als kanonische Darstellung kann daher

$$[(ij|kl), \nu], \text{ mit } i > j > k > l \text{ und } \nu \in \{0, 1, 2\} \quad (2.19)$$

gewählt werden. Damit wird die Zahl der 4-Index-Integrale von  $M^4$  auf  $M^4/8$  gesenkt.

### 2.2.7.2 Irreduzible Darstellungen

Nach der Gruppentheorie verschwinden Raumintegrale über Produkte von Funktionen dann, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen nicht die totalsymmetrische Darstellung enthält. Darüber hinaus läßt sich die Symmetriestruktur zur feineren Partitionierung der Integrale benutzen. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, ergeben sich für bestimmte Indexstrukturen nur ganz bestimmte mögliche Symmetriekombinationen.

### 2.2.7.3 Intern-/extern-Trennung

Die intern-/extern-Trennung kann einer weiteren Untergliederung der Integrale dienen. Die Integralindizes lassen sich nach der Zahl der externen MOs klassifizieren. Je nach Indexstruktur ergibt sich auch hier nur eine ganz bestimmte Anzahl externer MOs innerhalb eines Indextupels.

Die durch diese drei Hierarchieebenen erreichte Untergliederung hat den Vorteil, daß sie sich ungezwungen ergibt und mit den bei der Matrixelementberechnung anfallenden Integralzugriffen korreliert. Nachteilig ist die stark unterschiedliche Anzahl der in den Blättern des Baums aus Abbildung 2.4 gespeicherten Integrale. Als Extrembeispiele können hier die Indexstruktur  $(ii|ii)$  mit 0 externen Integralen und  $(ij|kl)$ ,  $(AB|CD)$  mit 4 externen Integralen gelten. Während die Zahl der enthaltenen Integrale im ersten Falle vernachlässigbar ist, ist sie im zweiten sehr groß.

Unter Berücksichtigung des Platzbedarfs für die MO-Integrale und des Zeitaufwands für deren AO $\rightarrow$ MO-Transformation zuvor erscheint es zur Behandlung größerer Probleme notwendig zu sein, Ansätze zu verwenden, die die Transformation und Speicherung überflüssig machen. Einen solchen Ansatz stellt das RI-Verfahren [19, 20] dar.

## 2.2.8 Parallelisierung

Die heutige hohe Verfügbarkeit von Rechenleistung auf Standardrechnern hat dazu geführt, daß die Parallelisierung gegenüber der Vektorisierung immer mehr an Bedeutung gewonnen hat. Die Ansätze bei der Vektorisierung bzw. Parallelisierung sind dabei grundsätzlich verschieden. Während es im Sinne der Effizienz bei der Vektorisierung darauf ankommt, möglichst lange einfache innere Schleifendurchläufe zu erreichen, ist es bei der Parallelisierung entscheidend, den Kommunikationsaufwand zwischen den Prozessoren zu minimieren.

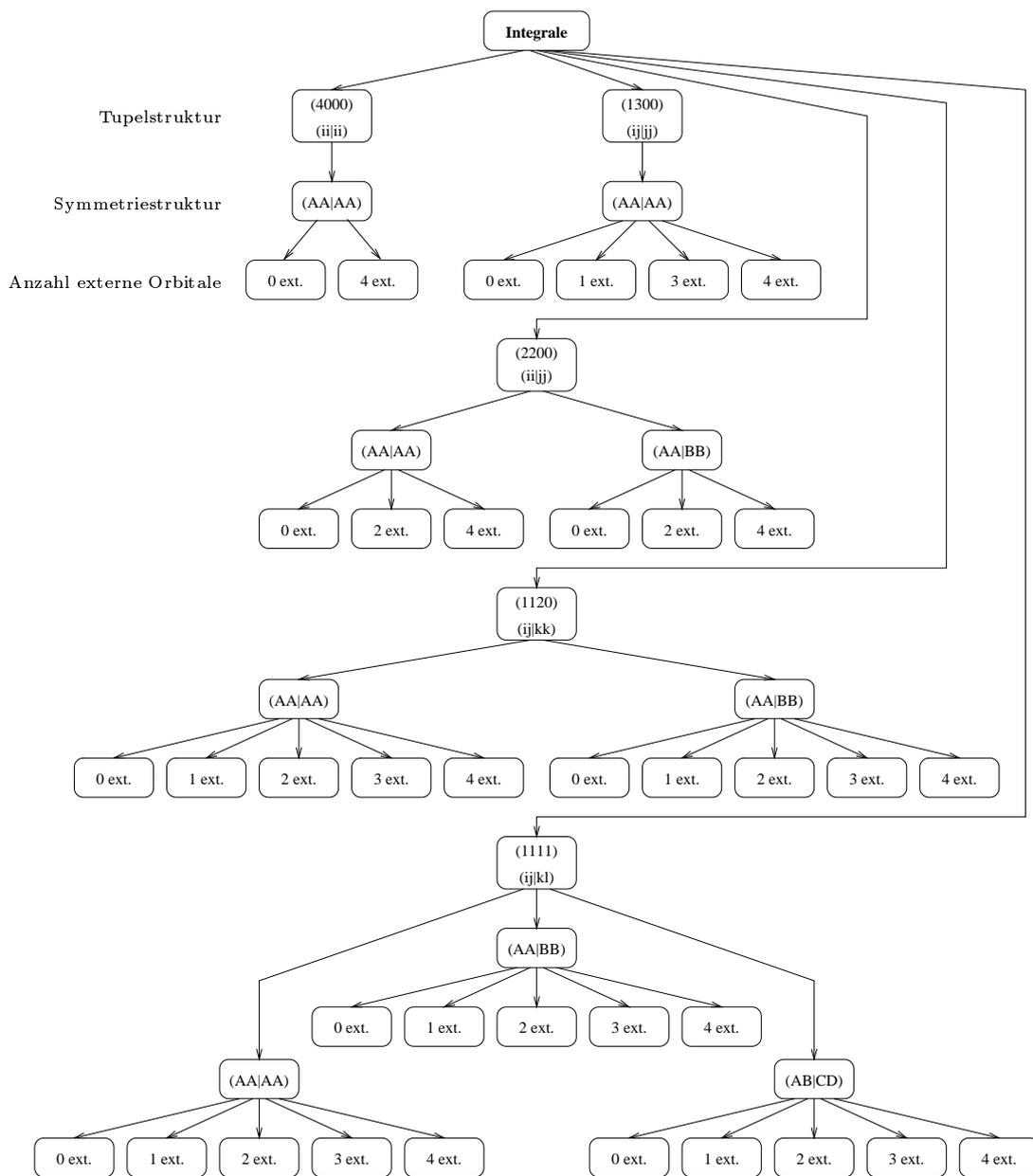


Abbildung 2.4: Baum der Integrale für ein intern/extern getrenntes CI

Es sind zwei verschiedene Parallelrechnerarchitekturen zu unterscheiden: solche mit verteiltem Speicher (distributed memory) und solche mit geteiltem Speicher (shared memory). Sie unterscheiden sich in dem jedem einzelnen Prozessor zugänglichen Speicher. Bei shared memory-Maschinen ist jedem Prozessor der gesamte Hauptspeicher zugänglich. Von seiten der Anwenderprogrammierung ist Rechnern mit geteiltem Speicher der Vorzug zu geben. Allerdings ist die Realisierung solcher Maschinen aufwendiger und heute auf ca. 8–20 Prozessoren beschränkt.

Die derzeitige Implementation basiert auf dem geteiltem Speichermodell.<sup>3</sup> Die grundsätzlichen Gedanken zur Minimierung des Kommunikationsaufwandes sind jedoch beiden Architekturen gemein. Der zentrale zu parallelisierende Programmabschnitt ist die Hamilton-Matrixmultiplikation. Da die Implementation direkt arbeitet, muß jeder Prozeß in der Lage sein die Hamilton-Matrixelemente zu berechnen. Jeder Prozeß benötigt daher Zugriff auf die Integrale und Darstellungsmatrizen. Um die Kommunikation zwischen den Prozessen gering zu halten, wird die Hamilton-Matrix in Teilblöcke zerlegt, die jeweils von einem Prozeß berechnet und multipliziert werden. Es existiert daher ein Haupt-Prozeß, der die Verteilung der Teilblöcke auf die einzelnen Prozesse steuert. Zwecks geringen Datenaustauschs werden dabei nur die Start- und Endnummer des zu behandelnden Konfigurationsblocks übermittelt. Dies setzt den Zugang jedes Prozesses zu den selektierten Konfigurationen voraus. Die Parallelisierung der Matrixmultiplikation

$$y_i = \sum_j a_{ij} x_j \quad (2.20)$$

in der Form

$$y[i] = y[i] + a[i,j]*x[j]$$

birgt jedoch folgendes Problem: Wenn zwei Prozesse zufällig das gleiche  $i$  behandeln, kann es passieren, daß beide Prozesse den Wert von  $y[i]$  lesen und anschließend jeweils die Summe  $y[i] + a[i,j1]*x[j1]$  bzw.  $y[i] + a[i,j2]*x[j2]$  zurückschreiben. Auf diese Weise geht die Addition des zuerst zurückschreibenden Prozesses verloren. Um dies zu unterbinden, müßten Sperrmechanismen eingeführt werden, die verhindern, daß zwei Prozesse das gleiche  $i$  behandeln. Dies würde jedoch einen erhöhten Kommunikationsaufwand bedeuten, so daß im Sinne der maximalen Rechengeschwindigkeit hier ein anderer Weg gewählt wurde<sup>4</sup>: Jeder Prozeß hält seine eigene Kopie des Ergebnisvektors  $\vec{y}$  vor. Die einzelnen Vektoren werden nach dem Ende einer vollständigen Multiplikation vom Haupt-Prozeß eingesammelt und addiert. Der Zeitbedarf hierfür ist vernachlässigbar.

Die Größe der auf die Prozessoren verteilten Matrixblöcke muß im Sinne einer minimalen Kommunikation einerseits besonders groß sein, andererseits kann die Rechnung nach Verschicken aller Blöcke erst fortgesetzt werden, wenn der letzte Block bearbeitet ist (Synchronisationsverlust). Da die Bearbeitungszeit eines Blocks nur schwer a priori abschätzbar ist, verwendet das Programm dynamische Blockgrößen. Zu Beginn der Bearbeitung sind die Blöcke groß, um dann gegen Ende kleiner zu werden. Auf diese Weise lassen sich die Synchronisationsverluste bei gleichzeitigem geringen Kommunikationsaufwand minimieren.

Die bei der Parallelisierung erreichte Effizienz wird in Abschnitt 2.3.1.3 diskutiert.

<sup>3</sup>Dies ist durch die derzeitige Rechnerausstattung des Instituts für Theoretische Chemie und des Universitäts-Rechenzentrums in Köln begründet.

<sup>4</sup>Dies geschah auch in Hinblick auf die gute Hauptspeicherausstattung der zur Verfügung stehenden Parallelrechner.

## 2.3 Zeitbedarf und Skalierungsverhalten

Für die Geschwindigkeitstests wurden die Programme mit dem GNU C/C++ Compiler [21] auf vier verschiedenen Systemen übersetzt. Tabelle 2.5 zeigt diese vier Systeme mit ihren technischen Daten.

Rechner/CPU	Hauptspeicher in MByte	Betriebs- system	KDhry- stones	MFLOPS
IBM/320H	128	AIX	64	9
HP Convex SPP 2000/8 Proz.	3000	HP-UX	416	150
Pentium PC, 133 MHz	64	Linux	312	18
Pentium Pro PC, 200 MHz	256	Linux	550	49

Tabelle 2.5: Einordnung der Testplattformen

Der Speicherbedarf der Testrechnungen wurde so bemessen, daß die Zeitmessungen auf keiner der Testplattformen durch Auslagerungsprozesse des Betriebssystems maßgeblich beeinträchtigt wurden. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Zeiten sind CPU-Zeiten. Da die Programme mit Ausnahme des MRD-CI bis auf das anfängliche Lesen der Integrale und selektierten Konfigurationen während einer Iteration keine IO-Operationen vornehmen, entspricht die CPU-Zeit dem tatsächlichen Zeitbedarf (wall clock). Die für das MRD-CI Programm angegebenen Zeiten sind wall clock-Zeiten.

### 2.3.1 Multiplikation im Davidson-Iterationsschritt

In diesem Abschnitt werden die Rechenzeiten der drei Programme für eine Hamilton-Matrixmultiplikation im Iterationsschritt des Davidson-Verfahrens [22, 23] verglichen. Die Rechnungen wurden für die beiden Beispielsysteme  $H_2CO$  und  $C_6$  bei verschiedenen Selektionsschranken durchgeführt.

#### 2.3.1.1 Absoluter Zeitbedarf

Tabelle 2.6 und Abbildung 2.5 zeigen die Ergebnisse für das  $H_2CO$ . Diese Zeiten dienen dem unmittelbaren Vergleich der Programme und sind hier nur für die IBM/320H Workstation aufgeführt. Die geringe maximale Anzahl von CSFs erklärt sich durch Beschränkungen innerhalb des MRD-CI Programms. Deutlich ist der Geschwindigkeitsvorteil des neuen DIESEL-CIs zu erkennen.

Tabelle 2.7 dient der Untersuchung der Rechenzeiten für größere Systeme. Abbildung 2.6 stellt die Laufzeiten des DIESEL-CI aus Tabelle 2.7 auf einem Pentium Pro PC grafisch dar. Auch hier ist ein deutlicher Geschwindigkeitsvorteil des DIESEL-CIs zu erkennen. Die Größe der Rechnung ist nur durch den zur Verfügung stehenden Hauptspeicher beschränkt.

#### 2.3.1.2 Skalierungsverhalten in der Zahl der CSFs

Für die Bestimmung des Skalierungsverhaltens werde mit  $t$  dem Zeitbedarf und  $n$  der Anzahl CSFs folgender Ansatz

$$\frac{t}{\text{min.}} = a \cdot \left( \frac{n}{1 \text{ Mio. CSFs}} \right)^b$$

gemacht.

**H<sub>2</sub>CO: 12 Elektronen korreliert, 92 MOs, C<sub>2v</sub>-Symmetrie, Singulett**

# CSFs	MRD-CI	DMRD-CI	DIESEL-CI
	t <sub>320H/s</sub>	t <sub>320H/s</sub>	t <sub>320H/s</sub>
17 075	249	152	14
26 353	591	356	31
37 089	1 168	709	58
39 594	1 312	777	64
46 672	1 830	1 066	107

Tabelle 2.6: Vergleich der Laufzeiten der Programmpakete

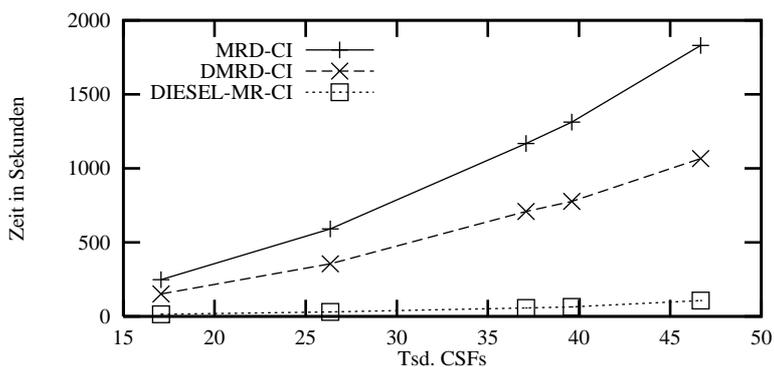


Abbildung 2.5: grafische Darstellung von Tabelle 2.6

**C<sub>6</sub>: 24 Elektronen korreliert, 132 MOs, D<sub>2h</sub>-Symmetrie, Triplett**

# CSFs	DMRD-CI	DIESEL-CI		
	t <sub>320H/s</sub>	t <sub>320H/s</sub>	t <sub>P133/s</sub>	t <sub>PPro/s</sub>
82 748	1 012	160	59	27
107 997	1 225	281	108	46
327 049	6 385	456	190	77
563 226	17 265	1 763	750	310
711 215	—	2 530	1100	451
1 649 334	—	10 834	4161	1665
2 325 327	—	16 295	7 085	3 007

Tabelle 2.7: Vergleich der Laufzeiten auf verschiedenen Architekturen

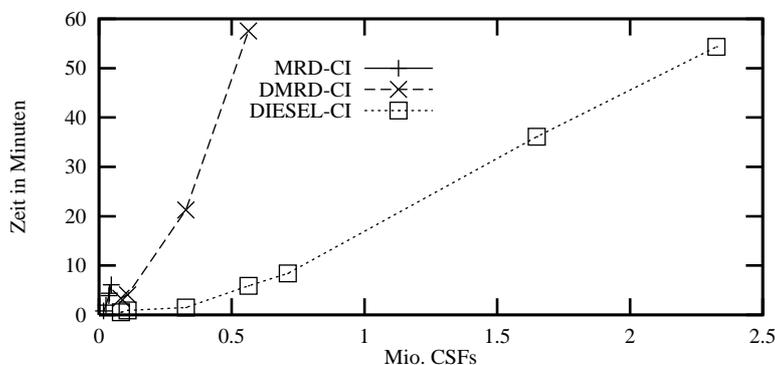


Abbildung 2.6: grafische Darstellung von Tabelle 2.7

Die auf diese Weise für die einzelnen Programme ermittelten Skalierungsfaktoren sind in Tabelle 2.8 einander gegenübergestellt. Bei Betrachtung der Multiplikatoren  $a$  zeigt Tabelle 2.8 die wesentliche Beschleunigung, die das DMRD-CI durch die Umstellung auf SGA und den Erzeuger-/Vernichter-Formalismus gegenüber dem MRD-CI erreicht hat und die mit dem DIESEL-CI durch die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Techniken noch verbessert werden konnte.

Für die Durchführung großer Rechnungen ist allerdings der Skalierungsfaktor  $b$  entscheidend, da er die Zunahme der Rechenzeit mit der Größe des Problems beschreibt. Sowohl das MRD-CI als auch das DMRD-CI skalieren hier quadratisch in der Zahl der CSFs. Dies ist durch den Konfigurationsvergleich auf innerster Schleifenebene begründet. Das DIESEL-CI dagegen skaliert mit einem Faktor von 1.5–1.6, da es den Konfigurationsvergleich nur auf interner Ebene durchführt. Es ist daher für die Anwendung auf größere Systeme besser geeignet.

Programmpaket	$a$	$b$
MRD-CI	2800	2.0
DMRD-CI	180	2.0
DIESEL-CI	15	1.5–1.6

Tabelle 2.8: mittlere Skalierungsfaktoren der Programme

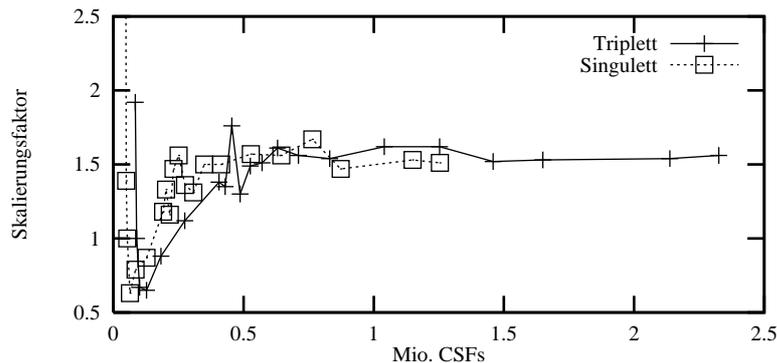


Abbildung 2.7: Skalierungsfaktoren für  $C_6$  (aus Tabelle 2.7 berechnet)

Abbildung 2.7 zeigt den Skalierungsfaktor des DIESEL-CIs aufgetragen gegen die Anzahl der CSFs. Nach einer unsystematischen Phase gehen die Skalierungsfaktoren für große Matrizen gegen 1.5 für den Singulett- und 1.6 für den Triplettzustand. Der unruhige Verlauf der Kurven zu Beginn ist durch das Zusammenspiel der Konfigurationsselektion mit der blockweisen Bearbeitung der Matrixelemente im DIESEL-CI zu erklären:

- Es besteht kein stetiger monotoner Zusammenhang zwischen einer Veränderung der Selektionsschranke und der Größe des [intern- $i$ ]-Raumes inklusive der hierin bestehenden Wechselwirkungen. Dies hat zur Folge, daß sich die Blockstruktur, insbesondere die Anzahl der verschwindenden Blöcke, in Matrix B aus Abbildung 2.2 bei geringfügig verkleinerter Selektionsschranke schlagartig verändern kann.
- Die sukzessive Verringerung der Selektionsschranke bewirkt neue Möglichkeiten zur Konfigurationswechselwirkung. Sofern eine solche Wechselwirkung zu

einem bisher noch nicht belegten Symmetrieblock (in Matrix D aus Abbildung 2.2) gehört, entsteht zusätzlicher Verwaltungsaufwand. Eventuell ist darüber hinaus eine Darstellungsmatrixberechnung erforderlich. Fällt eine neue Konfigurationswechselwirkung dagegen in einen bereits „angebrochenen“ Symmetrieblock, so wird der Anteil des Verwaltungsaufwands für diesen Block insgesamt geringer.

Für größere CI-Matrizen mitteln sich diese Vorgänge heraus, und es entsteht das in Abbildung 2.7 gezeigte Verhalten. Bei der kleinsten Selektionsschranke von 0.01 mH wurden 90% des vollen MR-CI-Raums bei der Rechnung berücksichtigt.

### 2.3.1.3 Skalierungsverhalten in der Zahl der Prozessoren

Abbildung 2.8 zeigt die erreichte Effizienz im Falle einer parallelen Rechnung auf einer HP-Convex SPP 2000/8. Hierbei ist zwischen der reinen Multiplikation (in-

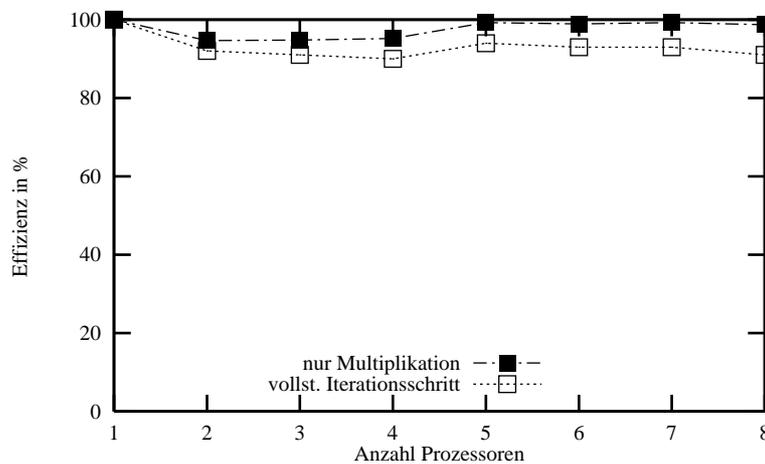


Abbildung 2.8: Effizienz bezüglich der Zahl der Prozessoren bei einer Matrixgröße von ca. 2,2 Mio. CSFs

klusive Matrixaufbau) und einem vollständigen Iterationsschritt unterschieden. Der Iterationsschritt beinhaltet zusätzlich die folgenden drei Schritte:

1. Berechnung der auf die Entwicklungsvektoren projizierten Hamilton-Matrix
2. Berechnung des neuen Basisvektors
3. Orthogonalisierung desselben auf den bisherigen Basisvektoren.

Da diese Operationen einen intensiven Zugriff auf externe Speichermedien erfordern, wurden diese Schritte nicht parallelisiert. Der Zeitbedarf für diese Schritte hängt von der Zahl der behandelten Wurzeln und der Größe der Entwicklungsbasis im Davidson-Verfahren ab.

Darüber hinaus nimmt die Effizienz der Parallelisierung mit zunehmender Matrixgröße zu, da die Matrix einhergehend mit geringer werdendem Kommunikationsaufwand in größeren Blöcken abgearbeitet werden kann und der Anteil der Synchronisationsverluste kleiner wird.

### 2.3.1.4 Abschätzung der erreichten Effizienz auf einem Prozessor

Zur Bewertung der erreichten Effizienz sind verschiedene Ansätze denkbar. Eine Möglichkeit besteht in der Bestimmung der erreichten FLOPS-Leistung<sup>5</sup>. Die FLOPS-Leistung ist jedoch ein sehr praxisferner Wert. Hier sollen daher zwei praxisnähere Bewertungen zum Einsatz kommen:

1. der Vergleich einer direkten mit einer konventionellen Hamilton-Matrixmultiplikation und
2. der Vergleich von Hamilton-Matrixmultiplikationen bei einer verschiedenen Anzahl von Vektoren.

Diese Vergleichsansätze liefern realistischere Ergebnisse, da sie beide berücksichtigen, daß neben den eigentlichen arithmetischen Operationen noch eine ganze Reihe anderer zeitaufwendiger Operationen (Speicherzugriffe) notwendig sind. Der Nachteil beim ersten Vergleichsansatz ist, daß es aufgrund der begrenzten zur Verfügung stehenden Hauptspeicherkapazität nur für relativ kleine Hamilton-Matrizen durchführbar ist.

Anzahl CSFs $n$	konventionell		direkt		direkt /konv. 1 Wurz.	Zeit- bedarf anteilig $r_{\text{mult}}/\%$	Effi- zienz $\eta/\%$
	1 Wurz. $t_1^k/s$	2 Wurz. $t_2^k/s$	1 Wurz. $t_1^d/s$	2 Wurz. $t_2^d/s$	$r$		
4 748	0.1	0.18	4	4	40	—	5.0
21 178	0.95	1.8	23	24	24	4.3	8.3
38 169	2.5	4	46	48	18	4.3	11.1
125 357	—	—	193	203	14.8 <sup>a</sup>	5.2	13.5
197 856	—	—	320	337	14.6 <sup>a</sup>	5.3	13.7
4577 547	—	—	6371	8257	2.6 <sup>a</sup>	29.6	76.9

Tabelle 2.9: Effizienz der Matrixelementgenerierung

<sup>a</sup>extrapoliert auf der Basis von  $r_{\text{mult}}$

Tabelle 2.9 zeigt die Ergebnisse der konventionellen bzw. direkten Rechnung bei verschiedener Wurzelzahl. Dabei ist  $r = t_1^d/t_1^k$  das Verhältnis aus direktem  $t_1^d$  und konventionellem  $t_1^k$  Zeitbedarf für eine Wurzel,  $r_{\text{mult}} = t_2^d/t_1^d - 1$  der anteilige Zeitbedarf der Behandlung einer zusätzlichen Wurzel beim direkten Verfahren und  $\eta$  die Effizienz, deren Ansatz weiter unten erläutert ist. Die Werte für  $r$  wurden dabei für  $n \geq 125\,357$  auf der Basis von  $r_{\text{mult}}$  extrapoliert.

Auf Grund der näherungsweise zu der Zahl der Wurzeln proportionalen Rechenzeit zeigt Tabelle 2.9, daß die Geschwindigkeit des konventionellen Verfahrens vollständig durch die Matrixmultiplikation bestimmt ist. Der anteilige Zeitbedarf der Multiplikation ist beim direkten Verfahren dagegen mit ca. 4 % zunächst vernachlässigbar, um dann für große Matrizen auf ca. 30 % anzuwachsen. Dieses Verhalten liegt in der Größe der zu multiplizierenden Darstellungsmatrixblöcke begründet. Die Dimension der Darstellungsmatrizen steigt nach (2.2) mit der Zahl der offenen Schalen einer Konfiguration. Konfigurationen mit vielen offenen Schalen sind bei der CI-Entwicklung jedoch normalerweise weniger wichtig und werden daher erst für kleiner werdende Schwellwerte selektiert. Damit wird der Anteil der größeren Darstellungsmatrizen höher und der Zeitbedarf für die Berechnung wird auch beim direkten Verfahren zunehmend durch die Matrixmultiplikation bestimmt.

<sup>5</sup>Böse Zungen behaupten, die einzige Aussage, die die FLOPS-Leistung über eine Maschine treffe, sei die, daß dieser Wert ganz sicher nie erreicht werde.

Aktionen	auszuwertender Ausdruck	$n_{\text{mult}}$	$n_{\text{add}}$	$n_{\text{mem}}$
Matrixmultiplikation (I)	$y[i] += H * x[j]$	1	1	3
Matrixelement laden (II)	$H = H[k]$	0	0	1
Matrixelement berechnen (III)	$H = (I[k1]*U[11] + I[k2]*U[12])^a$	2	1	4

Tabelle 2.10: Operationen bei der Hamilton-Matrixgenerierung/-Multiplikation (allgemein)

<sup>a</sup>Diese Formel gilt für die am meisten auftretenden Zweifach-Anregungen. Einfach-Anregungen sind seltener und aufwendiger zu berechnen.

Verfahren	# Wurzeln	Aktionen	$n_{\text{mult}}$	$n_{\text{add}}$	$n_{\text{mem}}$
konventionell	1	1·I + 1·II	1	1	4
	2	2·I + 1·II	2	2	7
direkt	1	1·I + 1·III	3	2	7
	2	2·I + 1·III	4	3	10

Tabelle 2.11: Operationen bei der Hamilton-Matrixgenerierung bzw. -Multiplikation für die Beispiele aus Tabelle 2.9

Zur Beurteilung der erreichten Effizienz müssen die bei der konventionellen bzw. direkten Rechnung anfallenden Operationen betrachtet werden. Tabelle 2.10 zeigt die für die elementaren Aktionen Matrixmultiplikation (I), Matrixelement laden (II) und Matrixelement berechnen (III) anfallende Zahl von elementaren Operationen wie Multiplikationen, Additionen und Speicherzugriffe. Bei der Matrixelementberechnung wurde der Fall einer Doppelanregung zu Grunde gelegt. Tabelle 2.11 enthält die sich im Falle der Rechnungen aus Tabelle 2.9 ergebende Zahl elementarer Operationen. Unter der Annahme, daß jede der drei verschiedenen Operationen ungefähr gleich lange dauert<sup>6</sup>, gibt das Verhältnis der Summe Zahl der Operationen den Zeitbedarf an. Im Falle des Vergleichs der konventionellen mit der direkten Rechnung mit je einer Wurzel ergibt sich das Verhältnis  $(1+1+4) : (3+2+7) = 1 : 2$ . Dies bedeutet, daß ein Verfahren, welches die Matrixelemente bei der Multiplikation erst berechnet, immer ungefähr einen Faktor zwei langsamer sein muß als ein Verfahren, welches die Matrixelemente aus dem Speicher liest. Da sich an diesem Sachverhalt nichts ändern läßt, setzt die Beurteilung der Implementation eine Effizienz von 100 % für den Fall an, daß das direkte Verfahren doppelt so viel Zeit benötigt ( $\implies \eta = 1/(r/2)$ ). Diese Effizienz bezieht sich daher auf den speziell bei selektierten CI-Rechnungen hohen Verwaltungsaufwand in Form des Konfigurationsvergleichs, der Bestimmung der Wechselwirkung und der Berechnung der Darstellungsmatrizen, welcher bei bisherigen Implementationen stets der geschwindigkeitsbestimmende Schritt war. Bei der neuen Implementation wird dagegen die eigentliche Berechnung der Matrixelemente und deren Multiplikation zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

<sup>6</sup>Auf heutigen Rechnern ist die Durchführung der Grundrechenarten (auch für Gleitkommazahlen) typischerweise schneller als Speicherzugriffe. Unter diesen Voraussetzungen ist die weiter unten getroffene Abschätzung als „konservativ“ anzusehen.

Verfahren	Hauptspeicherbedarf in Bytes	
	vor der Iteration	während der Iteration
konventionell	$n_{\text{Konf.}} \cdot 16^a$ $+ n_{\text{Ints}} \cdot 4$ $+ n_{\text{NZ}} \cdot (b_{\text{M}} + 8)$	$(2 \cdot n_{\text{roots}} \cdot n_{\text{Proz}} + 1) \cdot n_{\text{CSFs}} \cdot b_{\text{V}}$ $+ n_{\text{NZ}} \cdot (b_{\text{M}} + 8)$
direkt	—	$(2 \cdot n_{\text{roots}} \cdot n_{\text{Proz}} + 1) \cdot n_{\text{CSFs}} \cdot b_{\text{V}}$ $+ n_{\text{Konf.}} \cdot 16^a$ $+ n_{\text{Ints}} \cdot 4$

Tabelle 2.12: Abschätzung des Hauptspeicherplatzbedarfs

<sup>a</sup>Es handelt sich hierbei um einen Richtwert, der je nach Größe des internen Raumes variieren kann.

Tabelle 2.9 zeigt, daß die erreichte Effizienz aus den oben diskutierten Gründen für größer werdende Matrizen zunimmt und in diesem Beispiel den Wert von ca. 77 % erreicht.

### 2.3.1.5 Speicherplatzbedarf

Der zur Durchführung einer Rechnung benötigte Hauptspeicherplatz läßt sich nach Tabelle 2.12 berechnen. Darin sind

- $n_{\text{Konf.}}$ : Anzahl der selektierten Konfigurationen
- $n_{\text{CSFs}}$ : Anzahl der selektierten CSFs
- $n_{\text{Ints}}$ : Anzahl MO-Integrale
- $n_{\text{NZ}}$ : Anzahl von Null verschiedener Hamilton-Matrixelemente
- $n_{\text{roots}}$ : Anzahl Wurzeln
- $n_{\text{Proz}}$ : Anzahl Prozessoren (= 0 falls Ein-Prozeßrechnung)
- $b_{\text{V}}$ : Größe einer Vektorkomponente in Bytes
- $b_{\text{M}}$ : Größe eines Matrixelements in Bytes.

Bei der konventionellen Rechnung ist zwischen dem Platzbedarf zum Aufbau der Hamilton-Matrix und jenem zur Multiplikation zu unterscheiden. Der Speicherplatz für die Integrale und die Konfigurationen wird nach dem Aufbau der Hamilton-Matrix freigegeben, da er nicht mehr benötigt wird. Die Zahl der zu Null verschwindenden Matrixelemente läßt sich a priori nur schwer abschätzen. Das Programm bestimmt diese Zahl im Rahmen einer „konservativen“ Näherung und entscheidet dann je nach dem für die Hamilton-Matrix maximal zugewiesenen Speicherplatz, ob die Rechnung direkt oder konventionell erfolgt.

Der auf externen Speichermedien benötigte Platz wird durch das Davidson-Verfahren bestimmt. Es verlangt mit jedem Iterationsschritt für jede entwickelte Wurzel die Speicherung eines Basisvektors und eines mit der Hamilton-Matrix  $H$  multiplizierten Vektors. Im Laufe der Iteration beträgt der benötigte Platz daher  $2 \cdot n_{\Sigma} \cdot n_{\text{CSFs}} \cdot b_{\text{V}}$  Byte, wobei  $n_{\Sigma}$  die Anzahl Basisvektoren bezeichnet.

Der erforderliche Speicherplatz läßt sich im Falle der gleichzeitigen Berechnung mehrerer Wurzeln durch eine getrennte Iteration der einzelnen Wurzeln verringern.



# Kapitel 3

## Methoden zur Abschätzung der Korrelationsenergie

### 3.1 Störungstheoretische Methoden

Entscheidend für die Güte eines selektierenden MR-CIs ist die Größe, bezüglich derer mittels eines Schwellwerts selektiert und extrapoliert wird. Energiebeitrag und CI-Koeffizient einer Konfiguration sind eine naheliegende Wahl für diese Größe. Da weder Energiebeitrag noch CI-Koeffizient ohne eine vollständige MR-CI Rechnung bekannt sind, werden sie in der Praxis mit Hilfe störungstheoretischer Methoden abgeschätzt. Nach Peyerimhoff und Buenker wird hier standardmäßig die Epstein-Nesbet Formel benutzt [4, 5].

#### 3.1.1 Epstein-Nesbet

Es läßt sich zeigen, daß die Korrelationsenergie  $E_{\text{corr}}$  ausgedrückt werden kann als [2]

$$E_{\text{corr}} = \sum_{a < b} \underbrace{\sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \langle 0 | \mathcal{H} | a b r^\dagger s^\dagger 0 \rangle}_{e_{ab}}. \quad (3.1)$$

Die  $c_{ab}^{rs}$  sind dabei die Koeffizienten der bezüglich des SCF-Grundzustands zweifach angeregten Konfigurationen einer (als durchgeführt angenommenen) Full-CI Rechnung ( $c_{ab}^{rs} = {}^{\text{FCI}}c_{ab}^{rs}$ ). (3.1) legt nahe, die Korrelationsenergie in eine Summe von einzelnen Elektronenpaaren zu zerlegen.

$$E_{\text{corr}} = \sum_{a < b} e_{ab} \quad (3.2)$$

Da die Notwendigkeit zur Anwendung von störungstheoretischen Methoden nur in den Fällen besteht, in denen eine Full-CI Rechnung nicht durchgeführt werden kann, hilft (3.1) nicht weiter. Um (3.1) praktische Bedeutung zu geben, muß die Abhängigkeit von den Koeffizienten einer Full-CI Rechnung beseitigt werden ( $c_{ab}^{rs} \sim {}^{\text{FCI}}c_{ab}^{rs}$ ). Dies kann dadurch erfolgen, daß immer nur ein Elektronenpaar in einem besetzten Orbital betrachtet wird, für das alle möglichen Anregungen durchgeführt werden. Die Ableitung der Epstein-Nesbet Formel erfolgt somit unter der Annahme, daß die Elektronen nur jeweils paarweise wechselwirken („independent electron pair approximation“, IEPA). Von diesen möglichen Anregungen sind letztlich nur die Zweifach-Anregungen interessant, da Matrixelemente zwischen höheren Anregungen wegen der getrennten Behandlung der Elektronenpaare Null werden, und

Einfach-Anregungen für die Korrelationsenergie eine untergeordnete Rolle spielen. Die „Paar-Funktion“  $|\Psi_{ab}\rangle$  läßt sich damit wie folgt angeben:

$$|\Psi_{ab}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |abr^\dagger s^\dagger 0\rangle. \quad (3.3)$$

Der zugehörige Eigenwert  $E_{ab}$  ist

$$E_{ab} = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + e_{ab} = E_0 + e_{ab}. \quad (3.4)$$

Zur Minimierung von  $E_{ab}$  werden die  $c_{ab}^{rs}$  mittels linearer Variation bestimmt. Einsetzen des Ansatzes (3.3) in die Schrödingergleichung liefert:

$$\mathcal{H} |\Psi_{ab}\rangle = E_{ab} |\Psi_{ab}\rangle \quad (3.5)$$

$$\mathcal{H} \left( |\Psi_0\rangle + \sum_{t<u} c_{ab}^{tu} |abt^\dagger u^\dagger 0\rangle \right) = E_{ab} \left( |\Psi_0\rangle + \sum_{t<u} c_{ab}^{tu} |abt^\dagger u^\dagger 0\rangle \right). \quad (3.6)$$

Multiplikation mit  $|\Psi_0\rangle$  und  $|abr^\dagger s^\dagger 0\rangle$  und anschließendes Ersetzen von  $E_{ab}$  durch  $e_{ab}$  mit Hilfe von (3.4) liefert:

$$\sum_{t<u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | abt^\dagger u^\dagger 0 \rangle = e_{ab} \quad (3.7)$$

und

$$e_{ab} c_{ab}^{rs} = \langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle + \sum_{t<u} \langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} - E_0 | abt^\dagger u^\dagger 0 \rangle c_{ab}^{tu} \quad (3.8)$$

$$\simeq \langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle + \langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} - E_0 | abr^\dagger s^\dagger 0 \rangle c_{ab}^{rs} \quad (3.9)$$

Das  $\simeq$  in (3.9) gilt bei Vernachlässigung der Außerdiagonalterme. Auflösen nach  $c_{ab}^{rs}$  und Einsetzen in (3.7) liefert

$$e_{ab} = - \sum_{r<s} \frac{|\langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle|^2}{\langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} - E_0 | abr^\dagger s^\dagger 0 \rangle - e_{ab}} \quad (3.10)$$

Wegen  $e_{ab} \ll \langle abr^\dagger s^\dagger 0 | \mathcal{H} - E_0 | abr^\dagger s^\dagger 0 \rangle$  läßt sich  $e_{ab}$  im Nenner vernachlässigen, und es gilt mit  $|i\rangle := |abr^\dagger s^\dagger 0\rangle$

$$E^{\text{EN}} = - \sum_{|i\rangle} E_{|i\rangle}^{\text{EN}} = - \sum_{|i\rangle} \frac{|\langle 0 | \mathcal{H} | i \rangle|^2}{\langle i | \mathcal{H} - E_0 | i \rangle} \quad (3.11)$$

$$c_{\Psi_i} = - \frac{\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_i \rangle} \quad (3.12)$$

$$E_{\Psi_i} = - \frac{|\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_i \rangle|^2}{\langle \Psi_i | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_i \rangle} \quad (3.13)$$

Zusammengefaßt wurden bei dieser Ableitung drei Näherungen gemacht:

1. Ersetzen von  $^{\text{FCI}}c_{ab}^{rs}$  durch  $c_{ab}^{rs}$  durch den variationellen Ansatz der Paar-Funktion  $|\Psi_{ab}\rangle$
2. Vernachlässigung der Außerdiagonalterme in (3.9)
3. Vernachlässigung von  $e_{ab}$  im Nenner von (3.10)

Ein großer Vorteil der Epstein-Nesbet Abschätzung ist ihre leichte Verallgemeinerbarkeit auf den Multireferenzfall. Da an keiner Stelle Annahmen über die Gestalt von  $\Psi_0$  gemacht wurden, läßt sich diese Verallgemeinerung durch Erweiterung des Anregungsraums auf Basis von Referenzkonfigurationen und Ersetzen von  $\Psi_0$  durch eine Linearkombination dieser Referenzkonfigurationen erreichen.

Nachteilig ist dagegen die starke Neigung zur Überschätzung der Korrelationsenergie.

### 3.1.1.1 Erweiterung der $\Psi_0$ -Wellenfunktion

Sowohl bei der Epstein-Nesbet Abschätzung als auch bei der Vergrößerung des Referenz-Eigenwertproblems (s. u.) erfolgt die Abschätzung der Korrelationsenergie innerhalb des nicht variationell behandelten Raums bezüglich einer Referenz-Wellenfunktion  $\Psi_0$ . Dieses  $\Psi_0$  kann zugleich als Basis für die Anregungen im Rahmen eines MR-CIs dienen.<sup>1</sup> Dies muß jedoch nicht der Fall sein. So ist es aus Gründen der Effizienz beispielsweise denkbar, die Basis für die Anregungen  $\mathbb{V}_{\text{MR}}$  verhältnismäßig klein zu wählen, während die Basis für die störungstheoretische Abschätzung  $\mathbb{V}_{|0\rangle}$  vergrößert wird.

Der Effekt dieser Variationen soll durch eine konfigurationsweise Betrachtung des Abschätzungsfehlers erfolgen. Da der Energiebeitrag einer Konfiguration nicht zugänglich ist, werden die CI-Koeffizienten dazu herangezogen. Abbildung 3.1 zeigt die Fehlerverteilung der Epstein-Nesbet CI-Koeffizienten bei Variation der Größe des Anregungsbasisraums ( $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) = \{4, 11\}$ ) und der  $\Psi_0$ -Wellenfunktion ( $\dim(\mathbb{V}_{|0\rangle}) = \{4, 11, 29, 235\}$ ) bezüglich derer abgeschätzt wird.

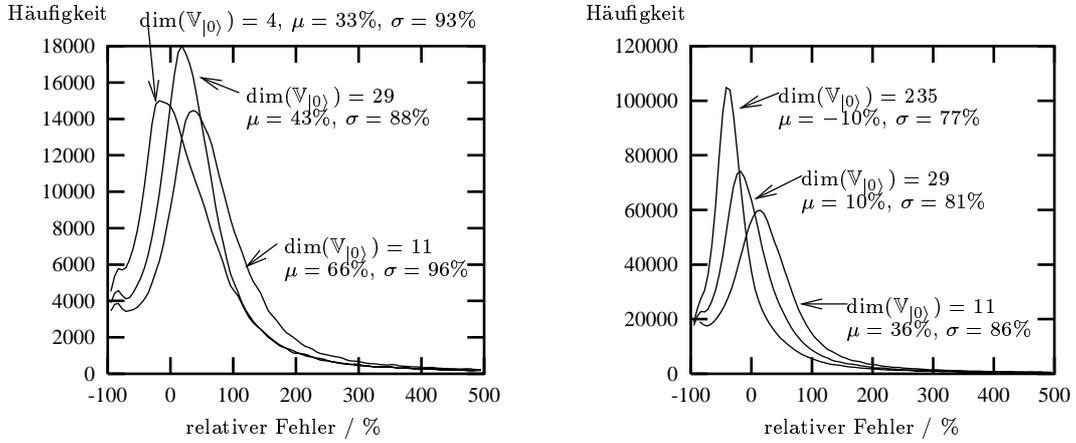


Abbildung 3.1: Histogramm des relativen Fehlers des CI-Koeffizienten bei verschiedener Größe der  $|0\rangle$ -Funktion, links:  $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) = 4$ , rechts:  $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) = 11$

Während das Verhalten für  $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) = 4$  unsystematisch ist, zeigt sich bei  $\dim(\mathbb{V}_{\text{MR}}) = 11$  eine Verringerung der Streuung des Fehlers bei gleichzeitiger Abnahme des Mittelwertes, bis die Korrelationsenergie mit zunehmender Größe von  $\mathbb{V}_{|0\rangle}$  schließlich unterschätzt wird.

### 3.1.2 Vergrößerung des Referenz-Eigenwertproblems um Testkonfigurationen

Eine Möglichkeit der Zuordnung von Energiebeiträgen zu einzelnen CSFs besteht darin, die Veränderung  $\delta E_{|i\rangle}$  des Eigenwertes bei Vergrößerung des Entwicklungsraums  $\mathbb{V}$  um diese einzelne CSF zu bestimmen.<sup>2</sup> Daher ist

$$\delta E_{|i\rangle} := E(\mathbb{V} \cup \{|i\rangle\}) - E(\mathbb{V}) \quad (3.14)$$

zu setzen, mit  $E(\mathbb{V})$  dem Eigenwert innerhalb des Raums  $\mathbb{V}$ .

Die Wahl von  $\mathbb{V}$  ist prinzipiell beliebig, beeinflusst jedoch die Realisierbarkeit dieses Verfahrens, da für jede Test-CSF  $|i\rangle$  ein  $\dim(\mathbb{V})+1$ -dimensionales Eigenwertproblem zu lösen ist. Es sind daher niedrigdimensionale Räume  $\mathbb{V}$  zu bevorzugen.

<sup>1</sup>Sowohl beim MRD-CI als auch beim DMRD-CI sind Anregungsbasis und störungstheoretische Referenzfunktion gleich. Das DIESEL-CI besitzt diese Einschränkung nicht mehr.

<sup>2</sup>Dieser Ansatz wird in Abschnitt 3.3.1 unter anderen Gesichtspunkten näher untersucht.

Eine mögliche Wahl für  $\mathbb{V}$  ist  $\mathbb{V} = \mathbb{V}_{|0\rangle}$ . Des weiteren lassen sich mehrere CSFs zusammen betrachten, speziell solche, die zu einer Konfiguration gehören.

Mit den Matrizen

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{|0\rangle} &= \begin{pmatrix} \langle \Phi_1^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_1^{|0\rangle} \rangle & \dots & \langle \Phi_1^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_1^{|0\rangle} \rangle & \dots & \langle \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} \rangle \end{pmatrix} \\ \mathbf{H}^{|0\rangle, |i\rangle} &= \begin{pmatrix} \langle \Phi_1^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_1^{|i\rangle} \rangle & \dots & \langle \Phi_1^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|i\rangle} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_1^{|i\rangle} \rangle & \dots & \langle \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|i\rangle} \rangle \end{pmatrix} \\ \mathbf{H}^{|i\rangle} &= \begin{pmatrix} \langle \Phi_1^{|i\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_1^{|i\rangle} \rangle & \dots & \langle \Phi_1^{|i\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|i\rangle} \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|i\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_1^{|i\rangle} \rangle & \dots & \langle \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|i\rangle} | \mathcal{H} | \Phi_{n_{|0\rangle}}^{|i\rangle} \rangle \end{pmatrix} \end{aligned}$$

und den Vektoren

$$\begin{aligned} \vec{c}^{|0\rangle} &= \begin{pmatrix} c_1^{|0\rangle} \\ \vdots \\ c_{n_{|0\rangle}}^{|0\rangle} \end{pmatrix} \\ \vec{c}^{|i\rangle} &= \begin{pmatrix} c_1^{|i\rangle} \\ \vdots \\ c_{n_{|i\rangle}}^{|i\rangle} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

läßt sich das Referenz-Eigenwertproblem wie folgt schreiben

$$\mathbf{H}^{|0\rangle} \cdot \vec{c}^{|0\rangle} = E^{|0\rangle} \vec{c}^{|0\rangle}. \quad (3.15)$$

$\delta E_{|i\rangle}$  bestimmt sich dann durch

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}^{|0\rangle} & \mathbf{H}^{|0\rangle, |i\rangle} \\ \mathbf{H}^{\dagger |0\rangle, |i\rangle} & \mathbf{H}^{|i\rangle} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{c}^{|0\rangle} \\ \vec{c}^{|i\rangle} \end{pmatrix} = (E^{|0\rangle} + \delta E_{|i\rangle}) \begin{pmatrix} \vec{c}^{|0\rangle} \\ \vec{c}^{|i\rangle} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

### 3.1.3 Møller-Plesset

Zu lösen sei das Eigenwertproblem

$$\mathcal{H} |\Psi_\nu^{\mathcal{H}}\rangle = E_\nu |\Psi_\nu^{\mathcal{H}}\rangle. \quad (3.17)$$

Für die Anwendung der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie wird der Operator  $\mathcal{H}$  in zwei Teile zerlegt [2, 24]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}. \quad (3.18)$$

Dabei wird der Operator  $\mathcal{H}_0$  idealerweise so gewählt, daß seine Eigenfunktionen und Eigenwerte berechenbar sind.  $\mathcal{H}_0$  ist daher eine Vereinfachung von  $\mathcal{H}$ . Der fehlende Teil  $\mathcal{V}$ , der schwieriger zu behandelnde Wechselwirkungen enthält, wird als Störung des vereinfachten Operators  $\mathcal{H}_0$  aufgefaßt.

Im Falle des elektronischen Problems bietet sich für die Wahl von  $\mathcal{H}_0$  der Hartree-Fock Hamiltonian an. Diese Wahl führt auf die Møller-Plesset Störungstheorie.

Da  $\mathcal{H}_0$  so gewählt wurde, daß Eigenfunktionen  $|\Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}\rangle$  mit Eigenwert  $E_\nu$  bekannt sind, gelte

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}\rangle = E_\nu^{(0)} |\Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}\rangle, \quad (3.19)$$

sowie zusätzlich  $\langle \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle = 1$  und  $\langle \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}} \rangle = 1$  (intermediäre Normierung). Zur Vereinfachung der Schreibweise wird  $|\Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}\rangle$  später durch  $|0\rangle$  abgekürzt.

Die störungstheoretisch korrigierte Gesamtenergie  $E_\nu$  und Wellenfunktion  $\Psi_\nu^{\mathcal{H}}$  aus (3.17) sind gegeben als Störentwicklung in die Energien  $E_\nu^i$  und Wellenfunktionen  $\Psi_\nu^i$   $i$ -ter Ordnung.

$$E_\nu = E_\nu^{(0)} + \lambda E_\nu^{(1)} + \lambda^2 E_\nu^{(2)} + \dots \quad (3.20)$$

$$\Psi_\nu^{\mathcal{H}} = \Psi_\nu^{(0)} + \lambda \Psi_\nu^{(1)} + \lambda^2 \Psi_\nu^{(2)} + \dots \quad (3.21)$$

Die darin vorkommenden  $E_\nu^{(j)}$  bestimmen sich wie folgt:

$$E_\nu^{(0)} = \langle \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} | \mathcal{H}_0 | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle \quad (3.22)$$

$$E_\nu^{(1)} = \langle \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} | \mathcal{V} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle \quad (3.23)$$

$$E_\nu^{(2)} = \langle \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} | \mathcal{V} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle \quad (3.24)$$

$$E_\nu^{(3)} = \langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{V} - E_\nu^{(1)} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle \quad (3.25)$$

Für die Wellenfunktion 0-ter Ordnung gilt trivial:

$$\Psi_\nu^{(0)} = \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}. \quad (3.26)$$

Die Wellenfunktion 1-ter Ordnung steht dagegen nur als Lösung einer Differentialgleichung zur Verfügung:

$$(E_\nu^{(0)} - \mathcal{H}_0) | \Psi_\nu^{(1)} \rangle = (\mathcal{V} - E_\nu^{(1)}) | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle. \quad (3.27)$$

Zur Lösung von (3.27) wird  $\Psi_\nu^{(1)}$  in Funktionen  $|j\rangle$  entwickelt

$$\Psi_\nu^{(1)} = \sum_j c_{\nu j}^{(1)} |j\rangle, \quad (3.28)$$

für die

$$\langle j | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle = 0 \quad (3.29)$$

gefordert werde. Einsetzen von (3.28) in (3.27) liefert:

$$(E_\nu^{(0)} - \mathcal{H}_0) \sum_j c_{\nu j}^{(1)} |j\rangle = \mathcal{V} - E_\nu^{(1)} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \sum_j c_{\nu j}^{(1)} (\mathcal{H}_0 - E_\nu^{(0)}) |j\rangle &= -\mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle + \mathcal{H}_0 | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle + E_\nu^{(1)} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle \\ &= -\mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle + (E_\nu^{(0)} + E_\nu^{(1)}) | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Durch Multiplikation von links mit  $\langle k |$  ergibt sich:

$$\langle k | (E_\nu^{(0)} - \mathcal{H}_0) \sum_j c_{\nu j}^{(1)} |j\rangle = -\langle k | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle + (E_\nu^{(0)} + E_\nu^{(1)}) \underbrace{\langle k | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle}_{=0 \text{ wg. (3.29)}} \quad (3.32)$$

Es gilt daher:

$$\sum_j c_{\nu j}^{(1)} \langle k | \mathcal{H}_0 - E_\nu^{(0)} |j\rangle = -\langle k | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle. \quad (3.33)$$

Mit  $(\mathbf{A}_\nu)_{kj} = \langle k | \mathcal{H}_0 - E_\nu^{(0)} |j\rangle$ ,  $(\vec{b}_\nu)_k = -\langle k | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle$  und  $(\vec{x}_\nu)_j = c_{\nu j}^{(1)}$  wird (3.33) zu

$$\mathbf{A}_\nu \vec{x}_\nu = \vec{b}_\nu \quad (3.34)$$

und läßt leicht erkennen, daß zur Bestimmung der  $c_{\nu j}^{(1)}$  ein lineares Gleichungssystem zu lösen ist.

### 3.1.3.1 SCF-Referenzwellenfunktion

In diesem Fall gilt:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i (h(i) + v^{\text{HF}}(i)), \quad (3.35)$$

und die Störung folgt zu

$$\mathcal{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(i). \quad (3.36)$$

Durch diese Aufteilung enthält  $\mathcal{H}_0$  nur Einteilchen-Wechselwirkungen, während  $\mathcal{V}$  Ein- und Zweiteilchen-Wechselwirkungen enthält. Dies ist für eine praktische Implementation von großer Bedeutung, da alle Matrixelemente des Operators  $\mathcal{H}_0$  zwischen zwei Konfigurationen, die sich um mehr als eine Einfachanregung unterscheiden, Null sind.

Ferner vereinfacht sich (3.33) beträchtlich. Es gilt:

$$\langle k | \mathcal{H}_0 | j \rangle = \langle k | \sum_i f(i) | j \rangle = \langle k | \sum_i (h(i) + v^{\text{HF}}(i)) | j \rangle \quad (3.37)$$

Für Matrixelemente zwischen Ein-Teilchenoperatoren  $\mathcal{O}_1 = \sum_a \tilde{h}(a)$  gilt ferner:

$$\langle k | \mathcal{O}_1 | j \rangle = \begin{cases} \sum_a \langle a | \tilde{h} | a \rangle & |k\rangle = |j\rangle \\ \langle a | \tilde{h} | b \rangle & \text{für } |k\rangle = ab^\dagger |j\rangle \\ 0 & \text{Ord}(|k\rangle, |j\rangle) > 1 \end{cases} \quad (3.38)$$

Wegen  $\langle a | f | b \rangle = f_{ab} = 0$  für  $a \neq b$  folgt  $\langle k | \mathcal{H}_0 - E_\nu^{(0)} | j \rangle = 0$  für  $k \neq j$ .  $A_\nu$  ist daher diagonal und die Lösung von (3.33) läßt sich direkt angeben:

$$c_{\nu j}^{(1)} = - \frac{\langle j | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{(0)} \rangle}{\langle j | \mathcal{H}_0 | j \rangle - E_\nu^{(0)}} \quad (3.39)$$

Damit folgt für die Energie 2. Ordnung

$$\begin{aligned} E_{\nu j}^{(2)} &= - \langle i | \mathcal{V} \frac{\langle j | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{(0)} \rangle}{\langle j | \mathcal{H}_0 | j \rangle - E_\nu^{(0)}} | j \rangle = - \frac{\langle i | \mathcal{V} | j \rangle \langle j | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{(0)} \rangle}{\langle j | \mathcal{H}_0 | j \rangle - E_\nu^{(0)}} \\ &= - \frac{\langle j | \mathcal{H} | i \rangle^* \langle j | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{(0)} \rangle}{\langle j | \mathcal{H}_0 | j \rangle - E_\nu^{(0)}} = - \frac{|\langle j | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{(0)} \rangle|^2}{\langle j | \mathcal{H}_0 | j \rangle - E_\nu^{(0)}}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Der Nenner in (3.40) läßt sich auch als Summe der Energien der an der Anregung beteiligten Orbitale schreiben. Der Zähler ist wegen des Brillouin-Theorems für Einfachanregungen Null, so daß sich zur Berechnung der MP2-Energiesumme auf Basis einer SCF-Wellenfunktion folgender einfacher Ausdruck ergibt:

$$E^{(2)} = - \sum_{|j\rangle} \frac{|\langle j | \mathcal{H} | \Psi_{\text{SCF}} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - (\varepsilon_r + \varepsilon_s)} = - \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|(ab|rs)|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - (\varepsilon_r + \varepsilon_s)} \quad (3.41)$$

### 3.1.3.2 Beziehung zwischen Epstein-Nesbet und Møller-Plesset 2. Ordnung im Ein-Referenzfall

Für einen Vergleich der Epstein-Nesbet Abschätzung (3.13) und der Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung (3.40) seien die Energieausdrücke hier noch einmal

wiederholt und auf eine ähnliche Form gebracht:

$$E_{\nu|i}^{(2)} = -\frac{|\langle 0_{\nu}|\mathcal{H}|i\rangle|^2}{\langle i|\mathcal{H}_0|i\rangle - E_{\nu}^{(0)}} = -\frac{|\langle 0_{\nu}|\mathcal{H}|i\rangle|^2}{\langle i|\mathcal{H}_0|i\rangle - \langle 0_{\nu}|\mathcal{H}_0|0_{\nu}\rangle} \quad (3.42)$$

$$E_{\nu|i}^{\text{EN}} = -\frac{|\langle 0_{\nu}|\mathcal{H}|i\rangle|^2}{\langle i|\mathcal{H}|i\rangle - E_{0\nu}} = -\frac{|\langle 0_{\nu}|\mathcal{H}|i\rangle|^2}{\langle i|\mathcal{H}|i\rangle - \langle 0_{\nu}|\mathcal{H}|0_{\nu}\rangle}. \quad (3.43)$$

Die Ausdrücke in (3.42) und (3.43) unterscheiden sich nur durch die Substitution von  $\mathcal{H}$  durch  $\mathcal{H}_0$  im Nenner. In der Praxis liefert die MP2-Energie häufig eine zuverlässigere Abschätzung der Korrelationsenergie als die Epstein-Nesbet Energie. Dies erscheint zunächst verwunderlich, da sich die Berechnung des Nenners in (3.42) zu einer Summation von Orbitalenergien vereinfacht, die Berechnung des Nenners in (3.43) jedoch die explizite Berechnung von Matrixelementen erfordert und damit aufwendiger ist. Beim Übergang zu Multi-Referenz-Wellenfunktionen kehrt sich dieses Aufwandsverhältnis um, da das auf den Multi-Referenz-Fall verallgemeinerte Epstein-Nesbet Verfahren lediglich eine Summierung über den Referenzraum erfordert, die Møller-Plesset Energie jedoch (s. Abschnitt 3.1.3.3) erst nach Lösung eines linearen Gleichungssystems zugänglich ist.

### 3.1.3.3 Multi-Referenz-Wellenfunktion

Bei der Verallgemeinerung der Møller-Plesset Störungstheorie auf Multi-Referenz-Wellenfunktionen sind zwei Punkte zu beachten:

1. Der Fock-Operator muß auf offenschalige Systeme verallgemeinert werden.
2.  $\mathcal{H}_0$  muß so gewählt werden, daß  $|0\rangle$  eine Eigenfunktion darstellt.

**zu 1.:** Der Fock Operator werde wie folgt definiert [25, 26]:

$$\mathcal{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma}[\mathcal{H}, \hat{a}_{q\sigma}^{\dagger}] - \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger}[\mathcal{H}, \hat{a}_{q\sigma}] \quad (3.44)$$

mit den spingemittelten Erwartungswerten

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle 0|\mathcal{F}_{pq\sigma}|0\rangle. \quad (3.45)$$

Daraus ergeben sich die Fockmatrixelemente  $f_{\nu pq}$  zur Wurzel  $\nu$  zu

$$f_{\nu pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{\nu rs} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right] \quad (3.46)$$

mit  $D_{\nu rs}$  der Ein-Teilchendichtematrix für die  $\nu$ -te Wurzel. Sofern  $|0\rangle$  eine SCF-Wellenfunktion ist, gilt

$$D_{\nu rs} = D_{rs} = \begin{cases} 2 & \text{für } r = s \leq N/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.47)$$

und (3.46) vereinfacht sich zu

$$f_{pq} = h_{pq} + 2 \cdot (pq|pq) - (pq|qp), \quad (3.48)$$

was den gewöhnlichen Fockmatrixelementen entspricht.

**zu 2.:**

Während es bei der Anwendung der Störungstheorie auf Basis der SCF-Wellenfunktion ausreichte,  $\mathcal{H}_0$  mit  $\mathcal{F}$  zu identifizieren, ist dies nun nicht mehr möglich, da  $|0\rangle$  keine

Eigenfunktion zu  $\mathcal{F}$  ist. Zur Lösung dieses Problems werden folgende Projektoren eingeführt [27]:

$$\mathcal{P}_0 = |0\rangle\langle 0| \quad (3.49)$$

$$\mathcal{P}_{\bar{0}} = 1 - |0\rangle\langle 0|. \quad (3.50)$$

Es gilt  $\mathbb{V}_{|0\rangle} = \mathcal{P}_0\mathbb{V}$  und  $\mathbb{V}_{\bar{0}} = \mathcal{P}_{\bar{0}}\mathbb{V}$ .  $\mathcal{H}_0$  wird mit Hilfe dieser Projektoren definiert:

$$\mathcal{H}_{0\nu} = E_\nu^{(0)}\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{\bar{0}}\mathcal{F}_\nu\mathcal{P}_{\bar{0}}. \quad (3.51)$$

Damit gilt:

$$\mathcal{H}_{0\nu}|0\rangle = [E_\nu^{(0)}\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{\bar{0}}\mathcal{F}_\nu\mathcal{P}_{\bar{0}}]|0\rangle = E_\nu^{(0)}|0\rangle. \quad (3.52)$$

$|0\rangle$  ist somit Eigenfunktion zu  $\mathcal{H}_{0\nu}$  mit Eigenwert  $E_\nu^{(0)}$ . Sofern  $|0\rangle$  eine SCF-Wellenfunktion ist, führt (3.51) auf die gewöhnliche Møller-Plesset Störungstheorie zurück. Wird  $\mathcal{H}_{0\nu}$  auf von  $|0\rangle$  verschiedene Wellenfunktionen angewandt, so wirkt  $\mathcal{F}_\nu$  nur auf den auf  $\mathbb{V}_{\bar{0}}$  projizierten Anteil.

Zu beachten ist ferner, daß  $\mathcal{H}_0$  explizit von der Wurzel  $\nu$  abhängt.

## 3.2 Multi-Referenz Møller-Plesset Verfahren

### 3.2.1 Beteiligte Funktionenräume

Für die folgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, zunächst die beteiligten Funktionenräume näher zu definieren. Es ist generell zwischen dem Raum  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ , innerhalb dessen die Referenzwellenfunktion  $|0\rangle$  liegt, und dem Entwicklungsraum  $\mathbb{V}_{\text{MP2}}$ , in den hinein die Störentwicklung erfolgt, zu unterscheiden.

#### 3.2.1.1 Referenzräume

Im Multireferenzfall lautet der Ansatz für die Referenzwellenfunktion

$$|0\rangle = \sum_i a_i^{(0)} |i\rangle^{\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}} \quad (3.53)$$

mit

$$|i\rangle^{\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}} \in \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}. \quad (3.54)$$

$\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$  charakterisiert den Typ der Referenzwellenfunktion (z. B. MCSCF, CAS, ...). Es erweist sich als zweckmäßig, zusätzlich die folgenden Räume einzuführen:

$$\mathbb{V}_{|0\rangle} = \{|0\rangle\}, \text{ mit } \dim \mathbb{V}_{|0\rangle} = 1 \quad (3.55)$$

der Raum, der nur aus der Referenzfunktion besteht, sowie

$$\mathbb{V}_{0\perp} \subset \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}, \text{ mit } \mathbb{V}_{0\perp} \perp \mathbb{V}_{|0\rangle} \quad (3.56)$$

das orthogonale Komplement zu  $\mathbb{V}_{|0\rangle}$  innerhalb von  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ . Es gilt:  $\mathbb{V}_{|0\rangle} \cup \mathbb{V}_{0\perp} = \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ .

#### 3.2.1.2 Entwicklungsräume

Nach (3.28) erfolgt die Entwicklung der Störwellenfunktion in

$$\Psi_\nu^{(1)} = \sum_i c_i^{(1)} |i\rangle^{\mathbb{V}_{\text{MP2}}} \quad (3.57)$$

mit

$$|i\rangle^{\mathbb{V}_{\text{MP2}}} \in \mathbb{V}_{\text{MP2}}. \quad (3.58)$$

(3.29) bedeutet in dieser Schreibweise

$$\mathbb{V}_{\text{MP2}} \perp \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}. \quad (3.59)$$

Es wird daher die explizite Orthogonalität dieser beiden Räume gefordert.

### 3.2.2 Verfahren in der Literatur

Die folgenden Abschnitte stellen einige MR-MP-Verfahren aus der Literatur kurz vor und klassifiziert sie gemäß der folgenden Kriterien:

- a) Struktur des Referenzraums  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$
- b) Struktur des Entwicklungsraums  $\mathbb{V}_{\text{MP2}}$
- c) Wahl des ungestörten Hamilton-Operators  $\mathcal{H}_0$ .

Allen Verfahren liegt ein Fock-Operator gemäß (3.44) zugrunde.

#### 3.2.2.1 MR-MP nach Wolinsky und Pulay

Wolinsky und Pulay stellten in [28, 29] ein störungstheoretisches Verfahren vor, welches nicht auf eine Konfiguration innerhalb des Referenzraums beschränkt ist. Es läßt sich wie folgt klassifizieren:

- a)  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}: \mathbb{V}_{\text{MCSCF}}$
- b) Entwicklungsraum:

$$\mathbb{V}_{\text{MP2}} = \bigcup_{\substack{a < b \\ r < s}} \hat{E}_{ar} \hat{E}_{bs} |0\rangle = \bigcup_{\substack{a < b \\ r < s}} \hat{E}_{ar} \hat{E}_{bs} \sum_i c_{i0} \Phi_i \quad (3.60)$$

In (3.60) ist folgendes zu beachten: Die Anregungsoperatoren  $\hat{E}$  wirken auf  $|0\rangle$  und daher auf  $\Phi_i$  mitsamt den Entwicklungskoeffizienten. Dies bedeutet, daß aus jeder Anregung neue Linearkombinationen der  $\Phi_i$  hervorgehen, die nicht notwendigerweise orthogonal zueinander sind. Wegen der Forderung (3.59) ist  $\mathbb{V}_{\text{MP2}}$  daher explizit auf  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$  zu orthogonalisieren.

- c)
 
$$\mathcal{H}_{0\nu} := \mathcal{P}_0 \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_0 + \underbrace{\mathcal{P}_S \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_S}_{\substack{=0 \\ \text{wg. Brillouin}}} + \mathcal{P}_D \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_D + \mathcal{P}_R \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_R \quad (3.61)$$

mit  $\mathcal{P}_R = 1 - (\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_S + \mathcal{P}_D)$ .

#### 3.2.2.2 MR-MP nach Murphy und Messmer

Das in [30] vorgestellte Verfahren von Murphy und Messmer unterscheidet sich von den Verfahren [28, 29] in der Konstruktion des Entwicklungsraums:

- a)  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}} = \mathbb{V}_{\text{MCSCF}}$
- b) Entwicklungsraum:

$$\mathbb{V}_{\text{MCSCF-MRPT}} = \bigcup_r \hat{E}_{ar} \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}} \cup \bigcup_{\substack{a < b \\ r < s}} \hat{E}_{ar} \hat{E}_{bs} \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}} \quad (3.62)$$

Zu beachten ist der Unterschied zwischen (3.62) und (3.60): Abgesehen von der Einbeziehung der Einfachanregungen operieren die Anregungsoperatoren  $\hat{E}$  in (3.62) auf  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$  und damit auf der Menge der einzelnen spinadaptierten Funktionen  $\Phi_i$ , die von sich aus orthogonal sind. Damit ist das Brillouin-Theorem nicht mehr anwendbar und die Unterscheidung zwischen Einfach- und Doppelanregungen wird sinnlos. Die zugehörigen Räume wie auch die Projektoren wurden daher in (3.63) zusammengefaßt.

$$\text{c) } \mathcal{H}_{0\nu} := \mathcal{P}_0 \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{SD} \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_{SD} + \mathcal{P}_R \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_R \quad (3.63)$$

mit  $\mathcal{P}_R = 1 - (\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{SD})$ .

### 3.2.2.3 CASPT2

Das von Roos und Mitarbeitern 1990 als CASPT2 vorgestellte Verfahren [25, 26] kann wie folgt eingeordnet werden:

- a)  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}} = \mathbb{V}_{\text{CASSCF}}$   
 b) Entwicklungsraum:

$$\mathbb{V}_{\text{CASPT2}} = \bigcup_r^a \hat{E}_{ar} \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}} \cup \bigcup_{\substack{a < b \\ r < s}} \hat{E}_{ar} \hat{E}_{bs} \mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}. \quad (3.64)$$

Der Entwicklungsraum  $\mathbb{V}_{\text{CASPT2}}$  besteht daher aus den Einfach- und Doppelanregungen ausgehend vom begrenzten Full-CI-Raum innerhalb der aktiven Orbitale.  $\mathbb{V}_{\text{CASPT2}}$  entspricht dem Raum der Einfach- und Doppelanregungen in virtuelle Orbitale hinein. Daraus folgt, daß  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$  nicht Teil von  $\mathbb{V}_{\text{CASPT2}}$  ist. Somit ist (3.59) erfüllt.

- c) Definition von  $\mathcal{H}_0$ :

$$\mathcal{H}_{0\nu} := \mathcal{P}_0 \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{0_\perp} \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_{0_\perp} + \mathcal{P}_{SD} \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_{SD} + \mathcal{P}_R \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_R \quad (3.65)$$

mit  $\mathcal{P}_R = 1 - (\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{0_\perp} + \mathcal{P}_{SD})$ . Diese Definition von  $\mathcal{H}_0$  unterscheidet sich von (3.51). Sie bewirkt per se eine Aufteilung der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix in vier Blöcke. Speziell wird hierdurch der Entwicklungsraum von den übrigen Räumen abgetrennt, so daß im folgenden die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix immer nur innerhalb des  $\mathbb{V}_{SD}$ -Raums betrachtet wird.

Die in [25, 26] vorgestellten Verfahren zeichnen sich darüber hinaus dadurch aus, daß sie sich spezielle Eigenschaften einer CASSCF-Wellenfunktion nebst zugehöriger Orbitalbasis zunutze machen:

1. Aufgrund des verallgemeinerten Brillouin-Theorems verschwinden die spingemittelten Erwartungswerte des in (3.44) definierten Fockoperators (Fockmatrix) zwischen inaktiven und virtuellen Orbitalen. Die Struktur der Fockmatrix ist daher von der in Abbildung 3.2 links gezeigten Gestalt.
2. Die spezielle Struktur der CASSCF-Wellenfunktion erlaubt es, eine Transformation der Orbitalbasis jeweils innerhalb der in Abbildung 3.2 dargestellten drei Blöcke vorzunehmen, ohne  $|0\rangle$  zu ändern.
  - (a)  $|0\rangle$  ist unter Transformationen innerhalb des inaktiven Raums invariant, da alle Orbitale doppelt besetzt sind.
  - (b)  $|0\rangle$  ist unter Transformationen innerhalb des aktiven Raums invariant, da das hier durchgeführte Full-CI von der Orbitalbasis unabhängig ist.

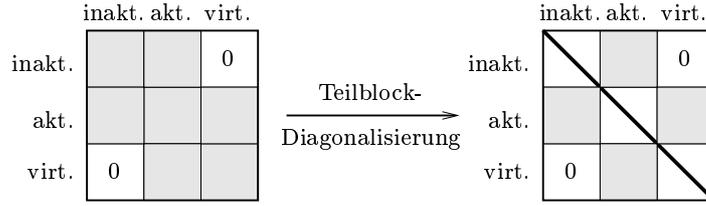
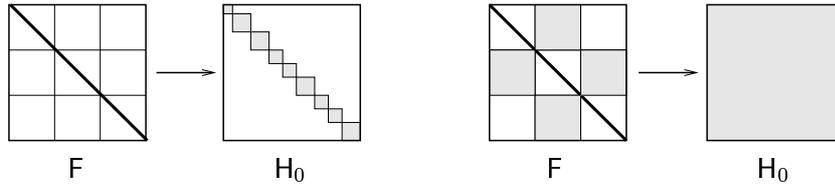


Abbildung 3.2: Die CASPT2-Fockmatrix vor und nach Teildiagonalisierung

- (c) Der virtuelle Raum ist an der Wellenfunktion nicht beteiligt, so daß eine Transformation desselben wirkungslos bleibt.

Die Fockmatrix ist daher nach der Teilblock-Diagonalisierung von der in Abbildung 3.2 rechts gezeigten Gestalt. Die noch verbliebenen Blöcke unterscheiden sich von denen links in der Abbildung.

Die Verfahren in [25] und [26] unterscheiden sich in der weiteren Behandlung der Fockmatrix. Während in [25] nur die Diagonale benutzt wird, findet in [26] die vollständige Matrix Verwendung. Dies wirkt sich, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, auf die Struktur der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix aus und hat weitreichende Folgen für die Lösung von (3.33) bzw. (3.34).

Abbildung 3.3: Auswirkung der Besetzung der Fockmatrix auf die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix

Sofern nur die Diagonale der Fockmatrix verwendet wird, ist die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix block-diagonal. Dies bedeutet eine Entkopplung des linearen Gleichungssystems aus (3.34) in mehrere kleinere Teilprobleme, die einzeln gelöst werden können. Findet dagegen die komplette Fockmatrix Verwendung, ist die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix zwar dünn besetzt aber nicht geblockt. Die Dimension des Entwicklungsraums macht eine konventionelle (Gauß-Jordan Verfahren) Lösung des linearen Gleichungssystems unmöglich. Nachteil des Verfahrens aus [25] ist eine Sensibilität gegenüber Veränderungen innerhalb des aktiven Raums, wie sie zum Beispiel entlang einer Reaktionskoordinate auftreten können.

### 3.2.3 Selektierendes MRCI mit MRPT-Abschätzung

Im Rahmen eines selektierenden MR-CIs ist die folgende Aufteilung der Räume naheliegend:

- a)  $\mathbb{V}_{\{0\}} = \mathbb{V}_{\text{selMRCI}}$   
 b) Entwicklungsraum:

$$\mathbb{V}_{\text{PTMRCI}} = \mathbb{V}_{\text{MRCI}} - \mathbb{V}_{\text{selMRCI}} \quad (3.66)$$

- c) Mit Hilfe des Entwicklungsraumprojektors  $\mathcal{P}_{\text{PT}}$  läßt sich  $\mathcal{H}_0$  wie folgt formulieren:

$$\mathcal{H}_{0\nu} := \mathcal{P}_0 \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{\text{PT}} \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_{\text{PT}} + \mathcal{P}_R \mathcal{F}_\nu \mathcal{P}_R \quad (3.67)$$

mit  $\mathcal{P}_R = 1 - (\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{\text{PT}})$ .

Es ist  $n_{\text{tot}} = \dim \mathbb{V}_{\text{MRCI}}$ ,  $n_{\text{sel}} = \dim \mathbb{V}_{\text{selMRCI}}$ .

Bei der Wahl von  $\mathcal{P}_{\text{PT}}$  sollen hier zwei Möglichkeiten näher untersucht werden. Zur Veranschaulichung der Wirkung dieser beiden Projektoren diene Abbildung 3.4, welche die jeweils aktiven Teile der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix zeigt.  $\mathbb{V}_{\overline{\{0\}}}$  und  $\mathbb{V}_{\bar{0}}$  wurden zur

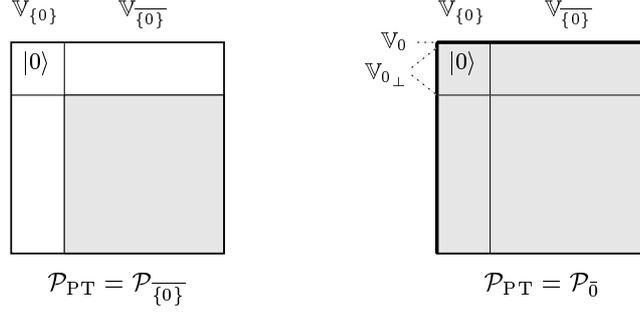


Abbildung 3.4: aktiver Teil der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix bei verschiedenen Ansätzen für  $\mathcal{P}_{\text{PT}}$

Abkürzung eingeführt. Es ist  $\mathbb{V}_{\overline{\{0\}}} = \mathbb{V}_{\text{PTMRCI}}$  und  $\mathbb{V}_{\bar{0}} = \mathbb{V}_{0\perp} \cup \mathbb{V}_{\text{PTMRCI}}$ .

### 3.2.3.1 $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\overline{\{0\}}}$

$$\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\overline{\{0\}}} \quad (3.68)$$

(3.68) führt zu einer vollständigen Separation des Entwicklungsraums vom  $\mathbb{V}_{\{0\}}$ -Raum. Der dabei aktive Teil der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix ist in Abbildung 3.4 links dargestellt. Die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix bestimmt sich wie folgt:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_0)_{ij} &= \langle \Phi_i | \mathcal{H}_0 | \Phi_j \rangle \\ &= \langle \Phi_i | \left[ E^{(0)} |0\rangle \langle 0| + \mathcal{P}_{\overline{\{0\}}} \mathcal{F} \mathcal{P}_{\overline{\{0\}}} \right] | \Phi_j \rangle \end{aligned} \quad (3.69)$$

Da nur Koeffizienten außerhalb des  $\mathbb{V}_{\{0\}}$ -Raums bestimmt werden, kann der auf  $|0\rangle$  projizierte Teil in (3.69) unberücksichtigt bleiben. (3.29) ist erfüllt, da der Entwicklungsraum und der  $|0\rangle$ -Raum disjunkt sind.

Die Projektion auf  $\mathbb{V}_{\overline{\{0\}}}$  in (3.69) läßt sich effizient durch ein Nullsetzen der zum selektierten Raum gehörenden Komponenten der Vektoren realisieren. Auf diese Weise kann eine explizite Abfrage der Raumzugehörigkeit während der Multiplikation vermieden werden.

### 3.2.3.2 $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\bar{0}}$

Es ist  $\mathcal{P}_{\bar{0}} = 1 - |0\rangle \langle 0|$  und die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix bestimmt sich wie folgt:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_0)_{ij} &= \langle \Phi_i | \mathcal{H}_0 | \Phi_j \rangle \\ &= \langle \Phi_i | \left[ E^{(0)} |0\rangle \langle 0| + [1 - |0\rangle \langle 0|] \mathcal{F} [1 - |0\rangle \langle 0|] \right] | \Phi_j \rangle \\ &= E^{(0)} \langle \Phi_i |0\rangle \langle 0 | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_i |0\rangle \langle 0 | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle - \langle \Phi_i | \mathcal{F} |0\rangle \langle 0 | \Phi_j \rangle \\ &\quad + \underbrace{\langle \Phi_i |0\rangle \langle 0 | \mathcal{F} |0\rangle \langle 0 | \Phi_j \rangle}_{E^{(0)}} \end{aligned} \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned}
&= 2E^{(0)} a_i^{(0)} a_j^{(0)} + \langle \Phi_i | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle \\
&\quad - a_i^{(0)} \langle 0 | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle - a_j^{(0)} \langle \Phi_i | \mathcal{F} | 0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.71}$$

Es gilt  $H_0 = H_0^T$ . Mit

$$\langle 0 | \mathcal{F} | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i | \mathcal{F} | 0 \rangle^* = \sum_{j=1}^{n_{\text{sel}}} a_j^{(0)} \langle \Phi_j | \mathcal{F} | \Phi_i \rangle =: \alpha_i \tag{3.72}$$

folgt für das Matrizenprodukt im Iterationsschritt  $\vec{y} = H_0 \vec{x}$ :

$$\begin{aligned}
y_i &= \sum_{j=1}^{n_{\text{tot}}} (H_0)_{ij} x_j \\
&= \sum_{j=1}^{n_{\text{tot}}} \left[ 2E^{(0)} a_i^{(0)} a_j^{(0)} + \langle \Phi_i | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle - a_i^{(0)} \alpha_j - a_j^{(0)} \alpha_i^* \right] x_j \\
&= \sum_{j=1}^{n_{\text{tot}}} \langle \Phi_i | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle x_j \\
&\quad + \left( 2E^{(0)} a_i^{(0)} - \alpha_i^* \right) \underbrace{\sum_{j=1}^{n_{\text{sel}}} a_j^{(0)} x_j}_{C_1} - a_i^{(0)} \underbrace{\sum_{j=1}^{n_{\text{tot}}} \alpha_j x_j}_{C_2} \\
&= \sum_{j=1}^{n_{\text{tot}}} \langle \Phi_i | \mathcal{F} | \Phi_j \rangle x_j - C_1 \alpha_i^* + \left( 2C_1 E^{(0)} - C_2 \right) a_i^{(0)}
\end{aligned} \tag{3.73}$$

Der erste Summand in (3.73) ist die gewöhnliche Matrixmultiplikation der  $H_0$ -Matrix mit  $\vec{x}$ . Der dritte Summand ist nur für  $i \in \mathbb{V}_{\text{selMRCI}}$  ungleich Null. Die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  sind in jedem Iterationsschritt durch ein einfaches Skalarprodukt neu zu bestimmen. Der Mehraufwand bei der Multiplikation für  $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\bar{0}}$  im Vergleich zu  $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\{0\}}$  ist damit vernachlässigbar.

Einsetzen von (3.70) in (3.32) liefert:

$$\sum_j c_{\nu j}^{(1)} \langle \Phi_k | \left[ E^{(0)} \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{\bar{0}} \mathcal{F} \mathcal{P}_{\bar{0}} - E^{(0)} \right] | \Phi_j \rangle = \tag{3.74}$$

$$\sum_j c_{\nu j}^{(1)} \langle \Phi_k | \left[ -E^{(0)} \underbrace{(1 - \mathcal{P}_0)}_{\mathcal{P}_{\bar{0}}} + \mathcal{P}_{\bar{0}} \mathcal{F} \mathcal{P}_{\bar{0}} \right] | \Phi_j \rangle = \tag{3.75}$$

$$\begin{aligned}
&\sum_j c_{\nu j}^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_k | \left[ \mathcal{P}_{\bar{0}} (\mathcal{F} - E^{(0)}) \mathcal{P}_{\bar{0}} \right] | \Phi_j \rangle}_{(A)_{kj}} = \\
&\quad - \langle k | \mathcal{H} | \Psi_{\nu}^{\mathcal{H}_0} \rangle + (E_{\nu}^{(0)} + E_{\nu}^{(1)}) \langle k | 0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.76}$$

Zu beachten ist, daß (3.29) nicht mehr gültig ist, da keine explizite Orthogonalisierung von  $|j\rangle$  auf  $\mathbb{V}_{|0\rangle}$  durchgeführt wurde, und somit die Vereinfachung von (3.32) zu (3.33) entfällt.

Wegen  $\mathcal{P}_{\bar{0}} \sum_i a_i^{(0)} \Phi_i = 0$  gilt:

$$A \vec{a}^{(0)} = \vec{0} \tag{3.77}$$

$A$  besitzt daher einen Eigenvektor  $\vec{a}^{(0)}$  mit Eigenwert  $\lambda = 0$ .  $A$  ist somit singulär und es ist  $\text{Rg } A = \dim A - 1$ . Damit das inhomogene Gleichungssystem (3.70) unter

diesen Umständen eine Lösung besitzt, muß die Projektion der Inhomogenität auf  $\mathbb{V}_{|0\rangle}$  Null sein.

Dieser Sachverhalt kann wie folgt verifiziert werden: Die Multiplikation der rechten Seite von (3.31) mit  $|0\rangle\langle 0|$  liefert:

$$-|0\rangle\langle 0|\mathcal{H}|0\rangle + |0\rangle \underbrace{(E_\nu^{(0)} + E_\nu^{(1)})}_{\langle 0|\mathcal{H}|0\rangle} \underbrace{\langle 0|0\rangle}_1 = 0 \quad (3.78)$$

Sofern (3.29) nicht gilt, bewirkt der Term  $(E_\nu^{(0)} + E_\nu^{(1)})\langle k|0\rangle$  in (3.32) die Projektion auf  $\mathbb{V}_{\bar{0}}$ .

Zur Diskussion der Auswirkungen der Wahl von  $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\bar{0}}$  werde (3.73) betrachtet. Die eigentliche Kopplung des  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ - und des  $\mathbb{V}_{\{\bar{0}\}}$ -Raums erfolgt über den ersten Summand in (3.73). Die übrigen Summanden sind Folge der Projektionsoperatoren. Da die Koeffizienten im  $\mathbb{V}_{\{\bar{0}\}}$ -Raum vergleichsweise klein sind, werden sich nur geringfügige Änderungen der Koeffizienten im  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ -Raum ergeben. Da der  $|0\rangle$ -Anteil im  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ -Raum herausprojiziert wird, koppeln auch nur diese geringfügigen Änderungen wieder in den  $\mathbb{V}_{\{\bar{0}\}}$ -Raum zurück. Der Gesamteffekt wird daher im  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ -Raum stärker sein als im  $\mathbb{V}_{\{\bar{0}\}}$ -Raum und mit zunehmender Größe des  $\mathbb{V}_{\{|0\rangle\}}$ -Raums abnehmen. Die Korrektur durch die Wahl von  $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\bar{0}}$  statt  $\mathcal{P}_{\text{PT}} = \mathcal{P}_{\{|0\rangle\}}$  wird daher für kleine selektierte Räume am stärksten zu erwarten sein.

### 3.2.3.3 Vereinfachung der Berechnung der Inhomogenität

Die Implementation zeigt, daß die Berechnung der Inhomogenität  $-\langle k|\mathcal{H}|\Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}\rangle$  den mit Abstand zeitaufwendigsten Schritt bei der gesamten störungstheoretischen Berechnung darstellt, obwohl diese Berechnung im Gegensatz zum Aufbau der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix nur einmal erfolgt und eine wesentlich kleinere Dimension aufweist. Dies ist eine Folge der zu berücksichtigenden höchsten Anregungsstufe bei der Berechnung der Matrixelemente. Im Falle der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix ist diese eins und im Falle der  $\mathcal{H}$ -Matrix zwei.

Um den Zeitbedarf zu verringern ist daher eine Vereinfachung der Inhomogenität denkbar. Diese Vereinfachung kann in einer Verkürzung der Wellenfunktion  $\Psi_\nu^{\mathcal{H}_0}$  liegen. Denkbar ist die Verwendung von Wellenfunktionen zu größeren Selektionswellenwerten. Diese Art der Verkürzung wurde bereits implementiert.

### 3.2.3.4 Berechnung der Wellenfunktion 1. Ordnung

Da die Dimension des linearen Gleichungssystems (3.34) in der Größenordnung  $10^8$  liegen kann, sind Lösungsverfahren, die auf einer direkten Umformung der Matrix basieren (wie z. B. das Gauß-Jordan Verfahren), nicht anwendbar. Stattdessen wurden zwei Verfahren implementiert, die die Lösung des Gleichungssystems auf die Durchführung zweier Matrixmultiplikationen zurückführen. Diese Verfahren sind die Jakobi-Methode [31, 32, 33] und die Methode der konjugierten Gradienten [34, 32, 33].

Die diesen Verfahren zu Grunde liegenden Matrixmultiplikationen sind:

$$\vec{\eta} = \mathbf{A}_\nu \vec{\xi} \quad (3.79)$$

und

$$\vec{\rho} = \tilde{\mathbf{A}}_\nu^{-1} \vec{\zeta}, \quad \text{mit } \tilde{\mathbf{A}}_\nu = \Gamma(\mathbf{A}_\nu). \quad (3.80)$$

$\tilde{\mathbf{A}}_\nu$  in (3.80) ist die durch den Prädiktionierer  $\Gamma$  vereinfachte Matrix  $\mathbf{A}_\nu$ .  $\Gamma$  ist so gewählt, daß die Inverse der Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}_\nu$  einfach zu bestimmen ist und die Eigenschaften der Matrix  $\mathbf{A}_\nu$  hinreichend gut beschrieben werden. In der Literatur

sind verschiedene Präkonditionierer bekannt. Die meisten davon sind aufgrund ihrer Komplexität nicht einsetzbar. Eine besonders einfache Präkonditionierung besteht darin, nur die Diagonale von  $A_\nu$  zu benutzen. Aufgrund der Diagonaldominanz der hier betrachteten Matrizen stellt dies eine gute Näherung dar. Zudem ist die Invertierung einer Diagonalmatrix denkbar einfach.

### 3.2.3.5 Berechnung der Energie 2. Ordnung

Die Berechnung der Møller-Plesset Energie 2. Ordnung erfolgt nach (3.24) [35] durch

$$\begin{aligned}
E_\nu^{(2)} &= \langle \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} | \mathcal{V} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle = \langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{V} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle^* \\
&= -\langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle^* + \langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{H}_0 | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle^* \\
&= -\langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle^* + E_\nu^{(0)} \underbrace{\langle \Psi_\nu^{(1)} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle^*}_0 \\
&= -\sum_i c_{\nu i}^{(1)} \underbrace{\langle i | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{\mathcal{H}_0} \rangle^*}_{-(\vec{b}_\nu)_i} \\
&= \vec{x}_\nu \cdot \vec{b}_\nu^*. \tag{3.81}
\end{aligned}$$

Die Energie zweiter Ordnung läßt sich daher durch ein einfaches Skalarprodukt des Lösungsvektors mit der Inhomogenität gewinnen.

### 3.2.3.6 Berechnung der Energie 3. Ordnung

Die Berechnung der Møller-Plesset Energie 3. Ordnung erfolgt nach (3.25) durch

$$\begin{aligned}
E_\nu^{(3)} &= \langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{V} - E_\nu^{(1)} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle \\
&= \langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{H} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle - \langle \Psi_\nu^{(1)} | \mathcal{H}_{0\nu} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle - \langle \Psi_\nu^{(1)} | E_\nu^{(1)} | \Psi_\nu^{(1)} \rangle \tag{3.82}
\end{aligned}$$

$$= \sum_i \sum_j c_{\nu i}^{(1)} c_{\nu j}^{(1)} \left( (\mathcal{H})_{ij} - (\mathcal{H}_0)_{ij} - E_\nu^{(1)} \delta_{ij} \right). \tag{3.83}$$

Da  $\Psi_\nu^{(1)}$  weder Eigenfunktion von  $\mathcal{H}$  noch  $\mathcal{H}_0$  ist, lassen sich die Matrixelemente in (3.82) nicht weiter vereinfachen. Die Berechnung der MP3-Energie ist damit zwar ohne großen konzeptionellen Aufwand möglich, erfordert jedoch die vollständige Auswertung der  $\mathcal{H}$ -Matrix. Im Gegensatz dazu erfordert die Berechnung der MP2-Energie die Lösung eines linearen Gleichungssystems, dabei wird jedoch nur die  $\mathcal{H}_0$ -Matrix (wenn auch mehrfach) benötigt.

## 3.3 Selektion mit anschließender Extrapolation

Grundlage des selektierenden MR-CIs ist die Beobachtung, daß der größte Teil der Koeffizienten in einer MR-CI Entwicklung nahezu Null ist und nur geringen Einfluß auf die Gesamtenergie hat. Es liegt nahe, nur solche CSFs/Konfigurationen<sup>3</sup> in die Entwicklung miteinzubeziehen, deren „Beitrag“ einen festgelegten Schwellwert überschreiten. Bleibt zu definieren, was ein „Beitrag“ ist. Naheliegende Wahl für diese Größe sind „Energiebeitrag“ und CI-Koeffizient. Während der CI-Koeffizient nach einer vollständigen MR-CI Rechnung zugänglich ist, bleibt der „Energiebeitrag“ einer Konfiguration auch nach einer vollständigen MR-CI Rechnung ungeklärt.

<sup>3</sup>Die Begriffe „CSFs“ und „Konfigurationen“ werden in diesem Abschnitt synonym gebraucht. In mathematischen Ausdrücken werden wegen der einfacheren Handhabbarkeit immer CSFs in Form von  $|i\rangle$  verwendet. Die Selektion erfolgt bei den hier betrachteten Verfahren dagegen auf Konfigurationsbasis. Dies stellt kein Problem dar, da in die Überlegungen nur die selektierten Räume  $\mathbb{V}$  eingehen, nicht jedoch die Realisation der Selektion selbst.

Die für die Selektion berechneten Energiebeiträge lassen sich zusätzlich für eine Abschätzung der Korrelationsenergie innerhalb des nicht selektierten Raums verwenden. Für diese Extrapolation werden die Energiebeiträge der nicht selektierten Konfigurationen summiert und anschließend in der einen oder anderen Form auf die variationell bestimmte Energie innerhalb des selektierten Raums aufaddiert. Abbildung 3.5 zeigt dieses Vorgehen schematisch anhand eines Datenflußdiagramms.

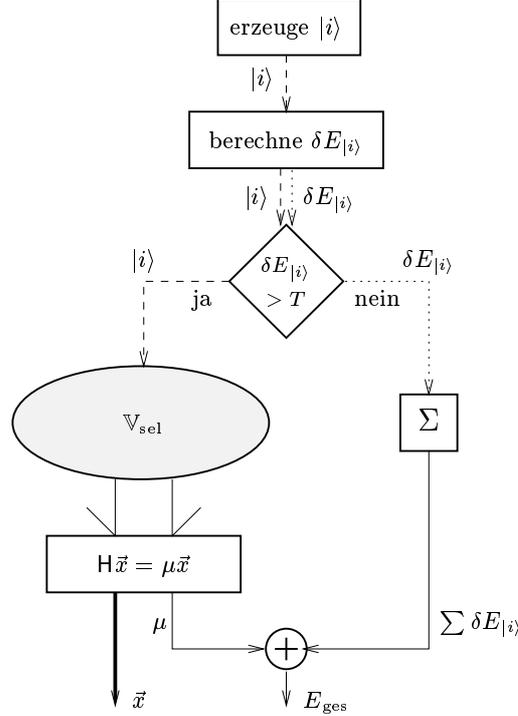


Abbildung 3.5: Datenflußdiagramm für ein konventionelles selektierendes CI mit anschließender Extrapolation

In praktischen Realisationen eines selektierenden CIs erfolgt die Bestimmung des Energiebeitrags einer CSF/Konfiguration häufig durch störungstheoretische Methoden. Diese besitzen den Vorteil einer großen Effizienz und sind mit der Idee der Zuordnung von Energiebeiträgen zu CSFs/Konfigurationen konform.

### 3.3.1 Forderung nach Energiebeitragsadditivität

Für ein selektierendes MR-CI mit anschließender Extrapolation nach Abbildung 3.5 sind zwei Forderungen an eine Definition eines Energiebeitrags  $\delta E_{|i\rangle}$  einer CSF zu stellen:

1. Die variationelle Energie des selektierten Raums soll für möglichst kleine Räume möglichst niedrig liegen. Dies entspricht der Forderung, daß die Größe des Energiebeitrags die „Wichtigkeit“ einer CSF/Konfiguration widerspiegelt.
2. Um eine Extrapolation durch Summation der Energiebeiträge der nicht selektierten CSFs zu ermöglichen, sollten diese Energiebeiträge additiv sein. Es sollte daher

$$E_{\text{ges}} = E(\mathbb{V}_{\text{MR-CI}}) = E(\mathbb{V}_{\text{sel}}) + \sum_{|i\rangle}^{\mathbb{V}_{\text{sel}}} \delta E_{|i\rangle} \quad (3.84)$$

mit

$$\mathbb{V}_{\text{sel}} \cup \mathbb{V}_{\overline{\text{sel}}} = \mathbb{V}_{\text{MRCI}} \quad (3.85)$$

gelten.

Im folgenden wird gezeigt, daß es prinzipiell unmöglich ist,  $\delta E_{|i}$  unabhängig von  $\mathbb{V}_{\text{sel}}$  so zu definieren, daß Forderung (3.84) erfüllt ist.

$\mathbb{V}_{\text{sel}}$ ,  $\mathbb{V}_{\overline{\text{sel}}}$  und  $\{|n\rangle\}$  seien zueinander disjunkte Mengen.  $\{|n\rangle\}$  werde nun einmal dem selektierten Raum  $\mathbb{V}_{\text{sel}}$  und einmal dem nicht selektierten Raum  $\mathbb{V}_{\overline{\text{sel}}}$  zugerechnet. Nach (3.84) muß dann gelten:

$$E(\mathbb{V}_{\text{sel}} \cup \{|n\rangle\}) + \sum_{|i\rangle \in \mathbb{V}_{\overline{\text{sel}}}} \delta E_{|i} = E(\mathbb{V}_{\text{sel}}) + \sum_{|i\rangle \in \mathbb{V}_{\overline{\text{sel}}}} \delta E_{|i} + \delta E_{|n}^{(1)} \quad (3.86)$$

$$\delta E_{|n}^{(1)} \stackrel{\implies}{=} E(\mathbb{V}_{\text{sel}} \cup \{|n\rangle\}) - E(\mathbb{V}_{\text{sel}}) \quad (3.87)$$

Um (3.84) zu erfüllen, muß  $\delta E_{|n}$  daher explizit von  $\mathbb{V}_{\text{sel}}$  abhängen.

Für eine praktische Anwendung ist eine Definition des Energiebeitrags gemäß (3.87) unbrauchbar, da sie die Bestimmung des Eigenwerts eines  $\dim(\mathbb{V}) + 1$ -dimensionalen Problems für jede einzelne CSF erfordert. Aus theoretischer Sicht ist (3.87) jedoch interessant, da sie die Abhängigkeit des Energiebeitrags  $\delta E_{|i}(\mathbb{V})$  vom Raum  $\mathbb{V}$  verdeutlicht. Damit ist es fraglich, inwiefern einer einzelnen Konfiguration ein Energiebeitrag zugeordnet werden kann, der unabhängig vom übrigen selektierten Raum ist. Genau dies wird jedoch bei einem selektierenden MR-CI nach bisheriger Vorgehensweise vorausgesetzt, da die Summanden der addierten Energiesummen unabhängig vom selektierten Raum sind. Das Extrapolationsschema nach Peyerimhoff und Buenker [4, 5] trägt dieser Tatsache durch einen adaptiven Parameter  $\lambda$  zu einem gewissen Grad Rechnung.

### 3.3.2 Epstein-Nesbet vs. „exakte“ Abschätzung

Obwohl (3.87) für den praktischen Gebrauch nicht geeignet ist, kann (3.87) bei kleinen Modellsystemen als Referenzabschätzung dienen. In Abbildung 3.6 ist das Verhalten der Extrapolation auf Basis dieser Abschätzung dargestellt.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.7 das Extrapolationsverhalten auf Basis einer Epstein-Nesbet Abschätzung.

Während die Extrapolation in Abbildung 3.6 gleichmäßig und zuverlässig ist, tritt am Ende der Kurve in Abbildung 3.7 ein starkes Abfallen der Energie für  $\sum \delta E_{|i}/mH$  auf. Dieses starke Abfallen ist dadurch zu erklären, daß eine Reihe wichtiger Konfigurationen nicht schon bei größeren Schwellwerten selektiert wurde und nun für  $T \rightarrow 0$  für ein plötzliches Abfallen der Energie sorgt. Die massive Unterschätzung der Energiebeiträge einzelner Konfiguration läßt sich dadurch erklären, daß die Epstein-Nesbet Formel nur Wechselwirkungen mit dem Referenzraum erfaßt, wichtige Wechselwirkungen innerhalb des erzeugten Raums jedoch unberücksichtigt bleiben.

Das starke Abfallen der Energie kann auch bei größeren Rechnungen, dann jedoch in durch Mittelungen geglätteter Form auftreten, und dadurch die Extrapolation erschweren. Dies wird im folgenden diskutiert.

### 3.3.3 Extrapolation nach Peyerimhoff und Buenker

Bei der Extrapolation durch Addition von Energiebeiträgen (Abbildung 3.5) einzelner nicht selektierter Konfigurationen treten zwei Fehlerquellen auf:

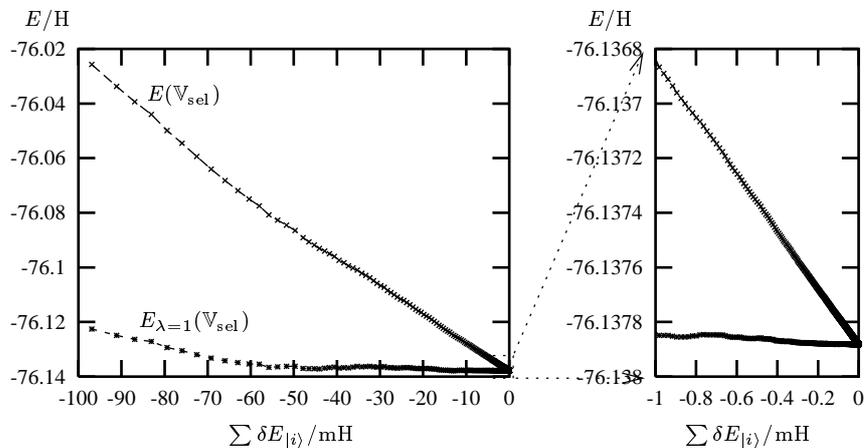


Abbildung 3.6: Verhalten der variationellen und der extrapolierten Energie ( $\lambda = 1$ ) aufgetragen gegen die Energiesumme für wachsende Raumgrößen am Beispiel von  $\text{H}_2\text{O}$ , Energieabschätzung:  $\delta E_{|i\rangle} = E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}}) - E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}} \setminus \{|i\rangle\})$  „exakt“

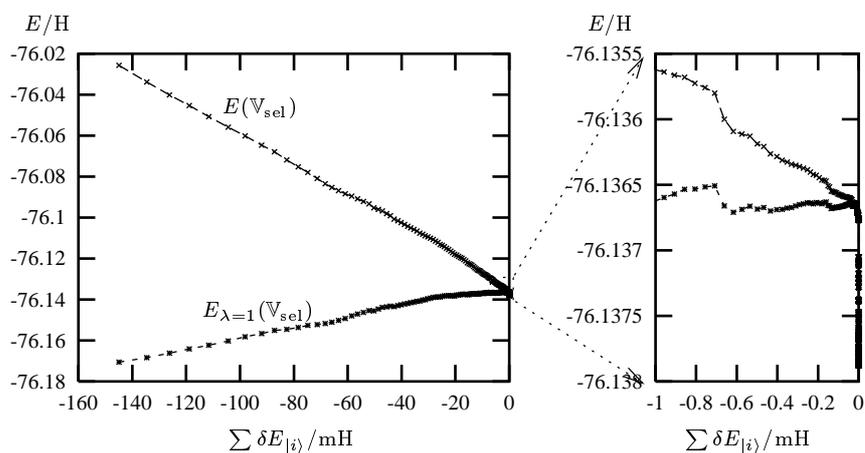


Abbildung 3.7: Verhalten der variationellen und der extrapolierten Energie ( $\lambda = 1$ ) aufgetragen gegen die Energiesumme für wachsende Raumgrößen am Beispiel von  $\text{H}_2\text{O}$ , Energieabschätzung: Epstein-Nesbet

1. Die störungstheoretische Behandlung ist prinzipiell nur eine Näherung, die im Falle von Epstein-Nesbet in den meisten Fällen zu einer systematischen Überschätzung der Korrelationsenergie führt.
2. Die Annahme der Energiebeitragsadditivität ist nicht erfüllt.

Peyerimhoff und Buenker [4, 5] haben daher einen Extrapolationsparameter  $\lambda_l$  eingeführt, der die störungstheoretisch bestimmte Energiesumme gewichtet.  $\lambda_l$  wird durch zwei Diagonalisierungen bei verschiedenen Schwellwerten und selektierten Räumen  $\mathbb{V}_1$  und  $\mathbb{V}_2$  auf folgende Weise bestimmt:

$$\lambda_l = \frac{E(\mathbb{V}_1) - E(\mathbb{V}_2)}{\sum_{|i\rangle \in \mathbb{V}_1} \delta E_{|i\rangle} - \sum_{|i\rangle \in \mathbb{V}_2} \delta E_{|i\rangle}} \quad (3.88)$$

mit  $\dim \mathbb{V}_1 < \dim \mathbb{V}_2$ . Die auf ein volles Multi-Referenz CI extrapolierte Energie ist dann:

$$E_{\lambda_l}(\mathbb{V}_1, \mathbb{V}_2) = E(\mathbb{V}_2) + \lambda_l \cdot \sum_{|i\rangle \in \mathbb{V}_2} \delta E_{|i\rangle} \quad (3.89)$$

Dieses Vorgehen entspricht einer linearen Extrapolation. Abbildung 3.8 zeigt für  $C_6$  das typische Verhalten der Energien zueinander.

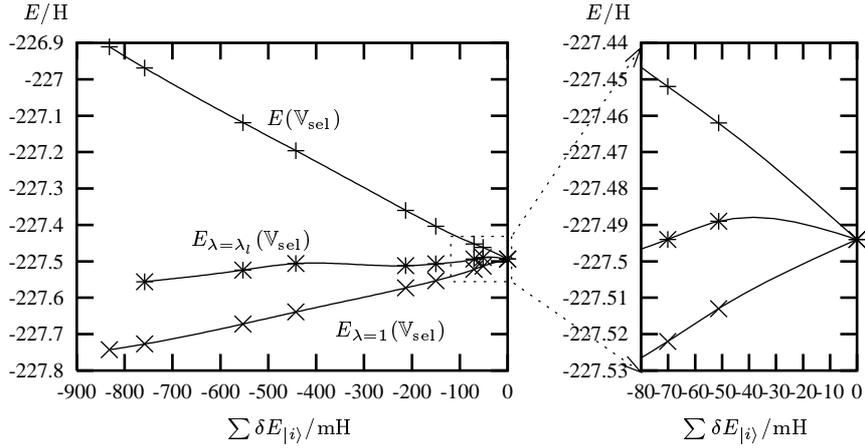


Abbildung 3.8: Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von  $C_6$ ,  $D_{6h}$ -Geometrie,  $^1A_1$ -Zustand

Wäre die Störungstheorie exakt und gäbe es das Problem der Energiebeitragsadditivität nicht, wäre  $\lambda = \text{const.} = 1$ . Die auf dieser Basis gewonnenen extrapolierten Energien sind in Abbildung 3.8 mit „ $E_{\lambda=1}(\mathbb{V}_{\text{sel}})$ “ beschriftet und liegen durchweg unakzeptabel weit zu tief. Tatsächlich überschätzt die Störungstheorie die Korrelationsenergie, so daß sich das nach (3.88) bestimmte  $\lambda$  im Bereich  $0.5 - 0.8$  bewegt. Die mit diesem  $\lambda$  gewichtete Energiesumme ergibt die mit „ $E_{\lambda=\lambda_l}(\mathbb{V}_{\text{sel}})$ “ beschriftete Kurve in Abbildung 3.8. Die extrapolierte Energie liegt selbst für sehr kleine Rechnungen wesentlich näher am Wert für  $T = 0$ . Problematisch ist, daß  $\lambda$  keine Konstante ist, sondern sich je nach betrachteter Raumgröße verändert. Der weite Schwankungsbereich von  $0.5 - 0.8$  bietet einerseits genügend Flexibilität, um die Auswirkungen der oben aufgeführten zwei prinzipiellen Probleme gering zu halten, erschwert andererseits jedoch die Extrapolation. Typischerweise wird  $\lambda$  mit zunehmender Dimension kleiner, um ab einer bestimmten Dimension, wie in Abschnitt

3.3.2 gezeigt, dann wieder größer zu werden. Dies bedeutet, daß die Störungstheorie für große  $V_{\text{sel}}$  beginnt zu unterschätzen.

Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 3.8 rechts zeigt indirekt, wie  $\lambda$  für sehr kleine Selektionsschwellwerte ( $T \sim 10^{-7} \text{H}$ ) ansteigt. Die extrapolierte Energie liegt daher oberhalb der tatsächlichen Energie. In dem hier betrachteten Beispiel führt dies zu einer Toleranz von ca.  $\pm 6 \text{ kcal/mol}$  bei Rechnungen mit sehr kleinen Schwellwerten.

Der Vorteil des selektierenden MR-CIs liegt darin, daß es prinzipiell einen Weg zur Steigerung der Genauigkeit gibt. Darüber hinaus läßt sich das Verhalten von  $\lambda$  für eine Beurteilung der Zuverlässigkeit der Rechnung verwenden. Mit ausreichender Erfahrung lassen sich mit diesem Verfahren speziell für kleine Moleküle Spektren mit hoher Genauigkeit berechnen [42]. Für größere Systeme ist die erforderliche Dimension des variationell behandelten Raums zum Erreichen einer ausreichenden Genauigkeit jedoch zu groß. Es muß daher nach Methoden gesucht werden, die eine zuverlässigere Abschätzung bei größeren Selektionsschwellen erlauben.

### 3.3.4 Extrapolation mit MR-MP Energien

Um eine Verbesserung der Genauigkeit der Extrapolation zu erreichen, läßt sich das in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte Verfahren für die Abschätzung der Korrelationsenergie innerhalb des nicht selektierten Raums verwenden. Abbildung 3.9 zeigt das Datenflußdiagramm für dieses Verfahren.

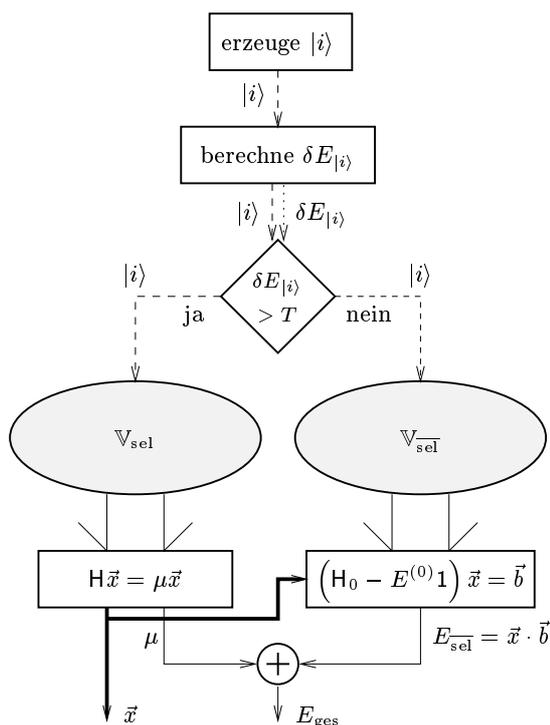


Abbildung 3.9: Datenflußdiagramm für ein selektierendes CI mit anschließender Extrapolation auf Basis einer Multi-Referenz Møller-Plesset Abschätzung

Ein Vergleich von Abbildung 3.9 und Abbildung 3.5 zeigt, daß das selektierende MR-CI mit anschließender MR-MP-Abschätzung die ursprünglich berechneten Energiebeiträge für einzelne CSFs nicht verwendet. Stattdessen werden die nicht selektierten Konfigurationen gesammelt. Innerhalb dieser Konfigurationsmenge wird

die Korrelationsenergie mittels MR-MP bestimmt. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 3.5 fällt zusätzlich auf, daß Informationen über die Wellenfunktionen der für verschiedene Schwellwerte diagonalisierten Probleme bei der Berechnung der Energiesumme ungenutzt bleiben. Diese Informationen werden bei dem Verfahren nach Abbildung 3.9 ausgewertet, da die Wellenfunktion des im selektierten Raum diagonalisierten Problems bei der Multi-Referenz Störungstheorie zur Berechnung der Referenzdichtematrix  $D_{\nu rs}$ , der Energie nullter Ordnung  $E^{(0)}$  und der Inhomogenität  $\vec{b}$  ausgewertet wird.

Eine Analyse dieses Verfahrens unter dem Gesichtspunkt der Energiebeitragsadditivität zeigt, daß die Summe rechts in (3.84) in Abbildung 3.9 in Form des Skalarprodukts  $E_{\text{sel}}^- = \vec{x} \cdot \vec{b}$  erscheint. Zur Erfüllung der Energiebeitragsadditivität müßte  $E_{\text{sel}}^-$  gleich  $E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}}) - E(\mathbb{V}_{\text{sel}})$  sein.  $E(\mathbb{V}_{\text{sel}})$  ist durch die explizite Diagonalisierung bekannt.  $E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}})$  wird durch  $E(\mathbb{V}_{\text{sel}}) + E_{\text{MP2}}(\mathbb{V}_{\text{sel}}^-)$  störungstheoretisch abgeschätzt. Statt eines Eigenwertproblems über  $\mathcal{H}$  wird ein lineares Gleichungssystem über  $\mathcal{H}_0$  gelöst. Dies stellt im Rahmen der Störungstheorie eine Näherungslösung für das volle Eigenwertproblem über  $\mathcal{H}$  dar. Damit gilt je nach Güte der störungstheoretischen Abschätzung  $E_{\text{sel}}^- \sim E(\mathbb{V}_{\text{MRCI}}) - E(\mathbb{V}_{\text{sel}})$ . Insbesondere ist  $E_{\text{sel}}^-$ , wie es (3.87) fordert, explizit vom selektierten Raum abhängig, da die Berechnung der störungstheoretischen Korrektur erst durchgeführt wird, nachdem die Selektion bereits erfolgt ist. Beim Verfahren nach Abbildung 3.5 ist dies nicht der Fall, da die nach der Epstein-Nesbet Formel berechneten Energien sowohl zur Selektion als auch zur Abschätzung benutzt werden.

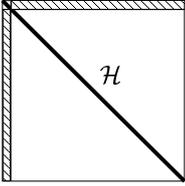
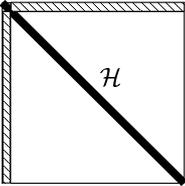
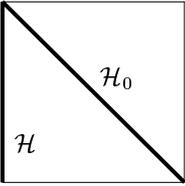
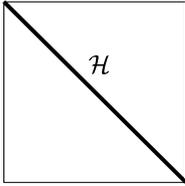
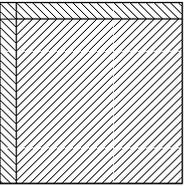
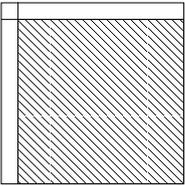
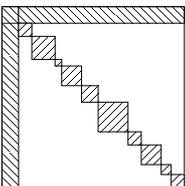
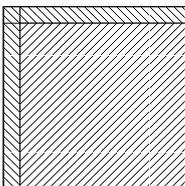
## 3.4 Gegenüberstellung der Methoden

### 3.4.1 Aufwandsanalyse

Die vorgestellten störungstheoretischen Verfahren können durch das zu lösende numerische Grundproblem und die zu berechnenden Matrixelemente klassifiziert werden. Tabelle 3.1 zeigt die zu berechnenden Matrixelemente, bei welchen  $\mathcal{H}_0$ - und  $\mathcal{H}$ -Matrixelemente zu unterscheiden sind. Die Verfahren lassen sich auf Basis des numerischen Grundproblems in drei Typen untergliedern:

1. Das Epstein-Nesbet Verfahren nimmt in seiner Ableitung so weitreichende Näherungen an, daß die Berechnung des Energiebeitrags im Ein- wie im Mehr-Referenzfall durch Grundrechenarten erfolgen kann.
2. Das Verfahren der Referenzraumerweiterung erfordert jeweils zur Bestimmung eines Energiebeitrags die Lösung eines Eigenwertproblems.
3. Das Møller-Plesset wie auch das CASPT2-Verfahren basieren auf der Lösung eines linearen Gleichungssystems. Im Falle eines Ein-Referenz Møller-Plessets wird die Lösung dieses LGS allerdings trivial, sodaß die Berechnung der Energie durch Anwendung der Grundrechenarten möglich ist.

Entscheidend für den Aufwand eines Verfahrens ist jedoch die Menge und Art ( $\mathcal{H}_0$  oder  $\mathcal{H}$ ) der eingehenden Matrixelemente. Aus diesem Grund benötigen Multi-Referenz Møller-Plesset und CASPT2 die meiste Rechenzeit. Hierbei ist die Unterscheidung in  $\mathcal{H}_0$ - und  $\mathcal{H}$ -Matrixelemente außerordentlich bedeutsam, da der Anteil der von Null verschiedenen Matrixelemente beim  $\mathcal{H}_0$ -Operator wesentlich geringer ist und durch die implementierten Algorithmen effizient ausgenutzt werden kann. Beim MR-MP2 benötigt daher der Aufbau der  $\mathcal{H}_0$ -Matrix in praktischen Anwendungen ca. einen Faktor 50 mal weniger Zeit als der Aufbau des wesentlich kleineren  $\mathcal{H}$ -Matrixteiles.

Methode	zu berechnende Matrixelemente		Problemtyp
Epstein-Nesbet			$+, -, \cdot, /$
Erweiterung des Referenzraumes			EWP
Ein-Referenz-Møller-Plesset	 MP2	 MP3	LGS trivial $\Rightarrow$ $+, -, \cdot, /$
Multi-Referenz-Møller-Plesset	 MRMP2	 MRMP3	LGS
CASPT2	 Variante „D“	 Variante „N“	LGS

 =  $\mathcal{H}$ -Matrixelemente

 =  $\mathcal{H}_0$ -Matrixelemente

Tabelle 3.1: numerisches Grundproblem und zu berechnende Matrixelemente in Abhängigkeit von der Methode

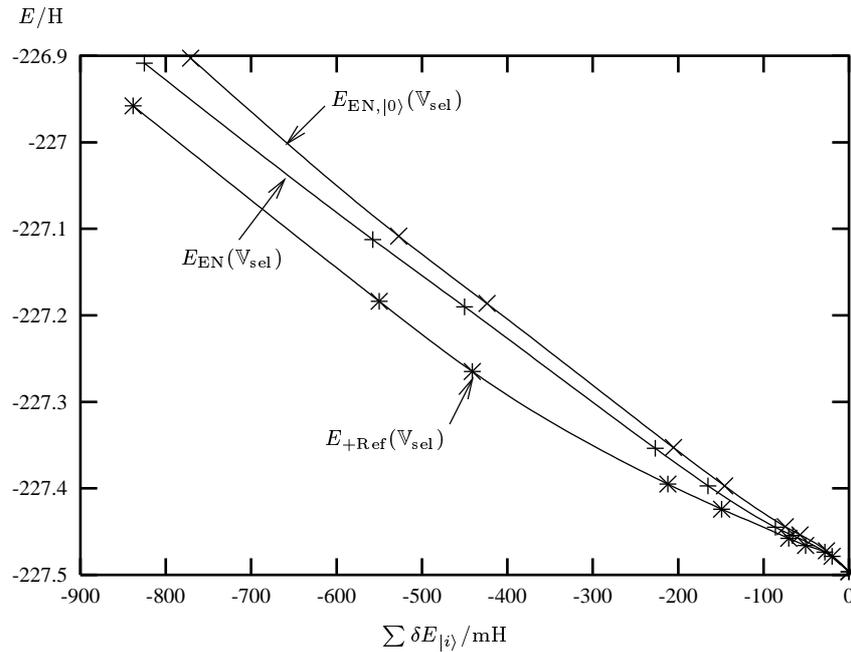


Abbildung 3.10: Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von  $C_6$ ,  $D_{6h}$ -Geometrie,  ${}^1A_1$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden

### 3.4.2 Ergebnisse

Dieser Abschnitt untersucht die Genauigkeit der störungstheoretischen Methoden am Beispiel der Berechnung der Grundzustandsenergie von  $C_6$  in der linearen und  $D_{6h}$ -Geometrie. Zur Kennzeichnung der Verfahren werden folgende Abkürzungen benutzt:

- EN: Epstein-Nesbet
- $EN_{|0\rangle+}$ : Epstein-Nesbet mit erweiterter  $|0\rangle$ -Funktion
- +Ref: Referenzraum-erweiterung
- MR-MP: Multi-Referenz Møller-Plesset.

Die Epstein-Nesbet Methode, die Referenzraum-Erweiterung und das Multi-Referenz Møller-Plesset Verfahren werden im Rahmen eines individuell selektierenden MR-CIs auf ihre Eignung zur Selektion und ihr Extrapolationsverhalten hin untersucht. Die bei den folgenden Grafiken dargestellten Stützstellen beziehen sich auf die Selektionsschwellwerte  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $1 \cdot 10^{-7}$  und 0.

#### 3.4.2.1 Qualität der Selektion

Die Abbildungen 3.10 bis 3.13 zeigen das Verhalten der variationellen Energie einmal gegen die Energiesumme der nicht selektierten CSFs und einmal logarithmisch gegen die Zahl der selektierten CSFs aufgetragen. Als Verfahren zur Bestimmung des Energiebeitrags kommen EN,  $EN_{|0\rangle+}$  und +Ref zum Einsatz.

#### Diskussion:

Die Steigung der Kurven in Abbildung 3.10 und Abbildung 3.12 gibt über den Grad der Überschätzung Auskunft. Es zeigt sich, daß die Erweiterung der  $|0\rangle$ -Funktion

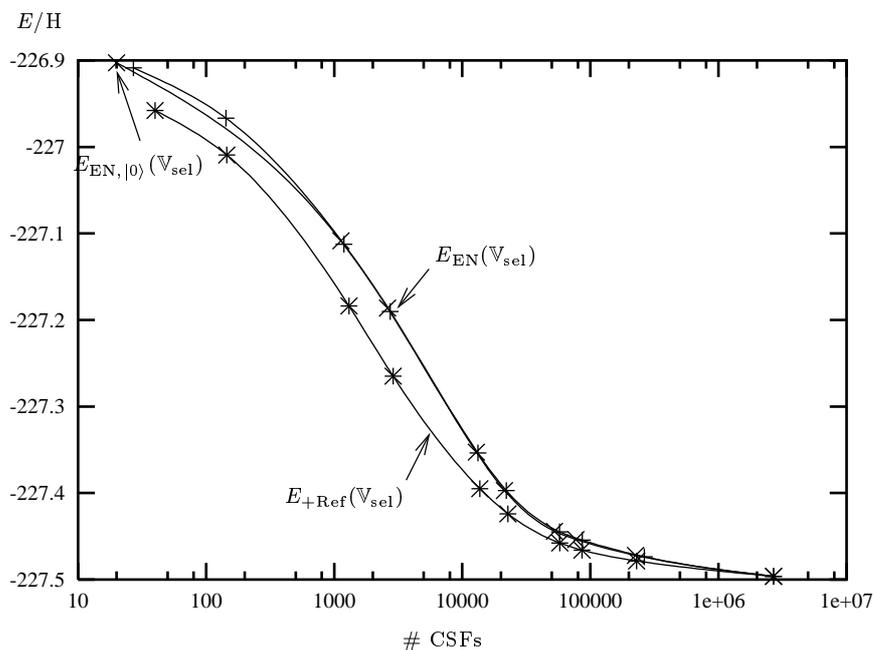


Abbildung 3.11: Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Zahl der selektierten CSFs für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von  $C_6$ ,  $D_{6h}$ -Geometrie,  ${}^1A_1$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden

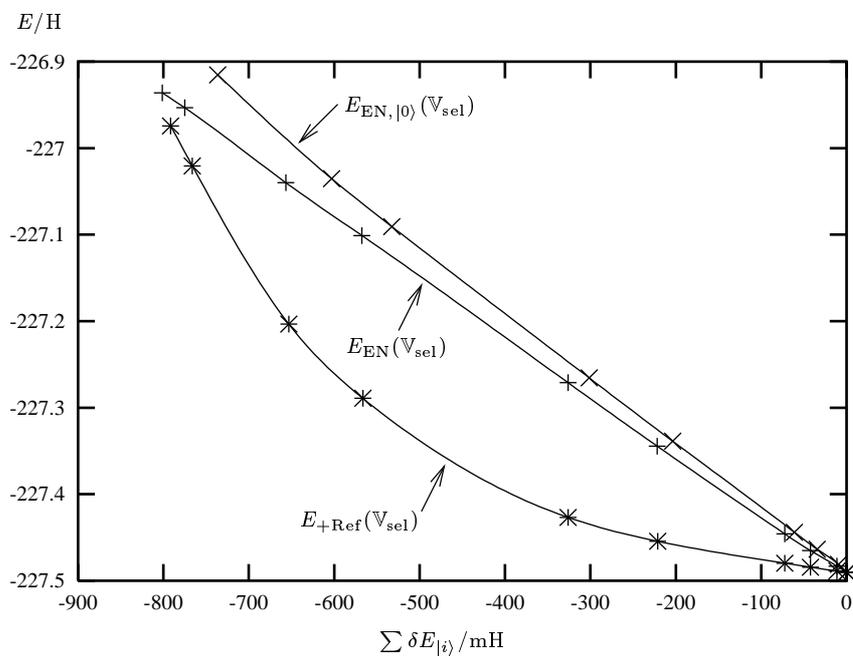


Abbildung 3.12: Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von  $C_6$ , lineare Geometrie,  ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden

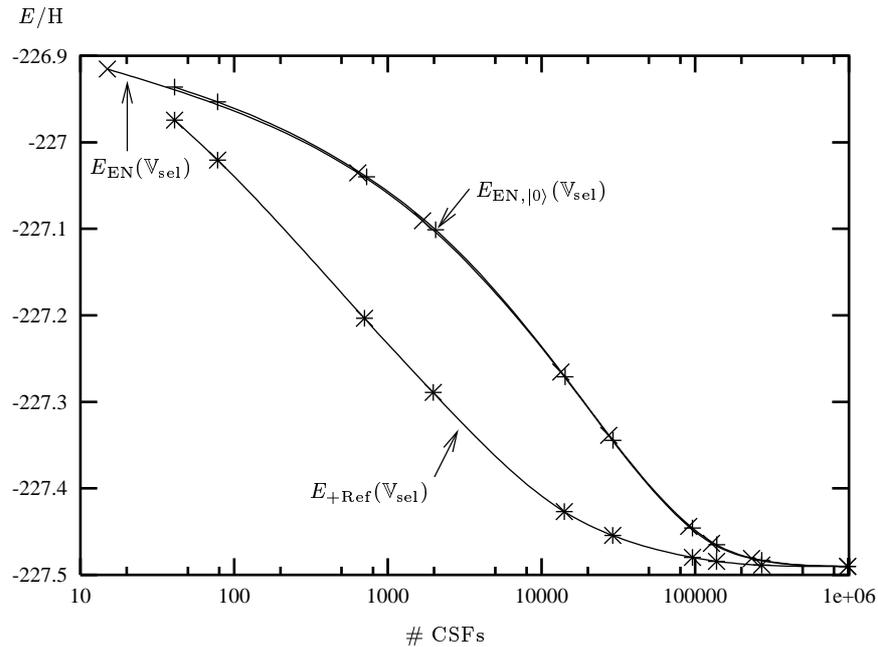


Abbildung 3.13: Verhalten der variationellen Energie aufgetragen gegen die Zahl der selektierten CSFs für verschiedene Schwellwerte am Beispiel von  $C_6$ , lineare Geometrie,  ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand, verschiedene störungstheoretische Methoden

beim Epstein-Nesbet Verfahren zu einer Minderung der Überschätzung führt (vgl. auch 3.1.1.1). Das Verfahren der Referenzraumerweiterung neigt dagegen prinzipiell zu einer starken Überschätzung der Energiebeiträge einzelner CSFs. Allerdings ist die Güte der Selektion bei der Referenzraumerweiterung wesentlich besser. Dies läßt sich an den Abbildungen 3.11 und insbesondere 3.13 erkennen. Im Falle der linearen Geometrie ergibt sich beispielsweise bei ca. 1000 selektierten CSFs eine um etwa 0.18 Hartree niedrigere variationelle CI-Energie im Vergleich zu einer auf dem Epstein-Nesbet Verfahren basierenden Selektion. Andererseits ist aus Abbildung 3.12 ersichtlich, daß das Verfahren der Referenzraumerweiterung bei der linearen Extrapolation problematisch ist, da der Schwankungsbereich von  $\lambda$  beträchtlich ist. Auf diese Weise ergibt sich trotz prinzipiell besserer Qualität der Abschätzung für dieses Verfahren eine größere Ungenauigkeit in den linear extrapolierten Energien.

### 3.4.2.2 Extrapolationsverhalten

Beim selektierenden CI müssen die zugrundeliegenden Verfahren zur Selektion und zur anschließenden Extrapolation nicht notwendigerweise dieselben sein. Folgende fünf Kombinationen sollen näher untersucht werden:

Selektion	Extrapolation
EN	EN
EN, 0>+	EN, 0>+
+Ref	+Ref
EN	MR-MP
+Ref	MR-MP,

die als Tupel (X, Y) abgekürzt werden. Die Tabellen 3.2 bis 3.5 enthalten jeweils dazu korrespondierend in fünf Zeilen Funktionsplots, in denen die variationelle bzw.

extrapolierte (für  $\lambda = 1$  und  $\lambda = \lambda_l$ ) Energie gegen die störungstheoretische Energiesumme bei Verwendung von SCF- und natürlichen Orbitalen aufgetragen ist. Der besonders interessierende Bereich für  $\sum \delta E_{|i\rangle} \rightarrow 0$  ist jeweils in einer Ausschnittsvergrößerung dargestellt.

### Diskussion:

Für die Extrapolation ist das Kurvenverhalten der variationellen Energie gegenüber der abgeschätzten Energiesumme entscheidend. Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 diskutiert, tritt für  $\sum \delta E_{|i\rangle} \rightarrow 0$  der Effekt auf, daß variationelle Energie sehr stark abfällt und so eine genaue Extrapolation unmöglich macht. Die Auswertung der Tabellen 3.2 bis 3.5 beschäftigt sich daher in erster Linie mit der Analyse, ob sich die entsprechenden Verfahren zu einer Extrapolation eignen. Zu diesem Zwecke sind die Extrapolationen mit  $\lambda = 1$  (Annahme: Störungstheorie exakt) und  $\lambda = \lambda_l$  (lineare Extrapolation) eingezeichnet.

Bei Betrachtung des Verfahrens (EN, EN) für die  $D_{6h}$ - und die lineare Geometrie auf der Basis von SCF-Orbitalen (Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3) fällt auf, daß sich die Extrapolation im Falle der  $D_{6h}$ -Form als wesentlich schwieriger erweist. Aus diesem Grunde sollen die Verfahren untereinander zunächst für diesen schwierigeren Fall (Tabelle 3.2) verglichen werden.

1. (EN, EN):

Die Neigung zu Überschätzung der Energiebeiträge spiegelt sich in der Annäherung der  $\lambda = 1$ -Kurve von unten an den tatsächlichen Energiebetrag wider. Dagegen läßt sich durch die lineare Extrapolation schon mit kleinen selektierten Räumen eine verhältnismäßig gute Abschätzung der vollen MR-CI Energie gewinnen. Allerdings ist die Genauigkeit durch Vergrößerung des selektierten Raums auf Grund des starken Abfallens der Energie nur bedingt zu verbessern. Es bleibt eine Unsicherheit von ca. 6 kcal/mol. Erreicht der Anteil des selektierten Raums am Gesamttraum zudem einen gewissen Anteil, beginnt das selektierende CIs mit anschließender Energieextrapolation seinen eigentlichen Vorteil, die Effizienz, zu verlieren. Für nicht selektierende CIs können die Algorithmen zur Matrixelementberechnung weitgehend vereinfacht werden, was eine größere Implementationseffizienz mit sich bringt.

2. (EN $_{|0\rangle+}$ , EN $_{|0\rangle+}$ ):

Abgesehen von einer Verringerung der Überschätzung ändert die Vergrößerung der  $|0\rangle$ -Funktion das qualitative Verhalten des Epstein-Nesbet Verfahrens nicht.

3. (+Ref, +Ref):

Die Referenzraumerweiterung verbessert zwar die Güte der Selektion, der Fehler durch den Abfall der Energie für  $\sum \delta E_{|i\rangle} \rightarrow 0$  nimmt jedoch zu. Die linear extrapolierten Werte bleiben scheinbar konstant, um dann für sehr kleine Energiesummen doch noch abzufallen.

4. (EN, MR-MP):

Hier wird zur Bestimmung der Energiesumme das aufwendigere MR-MP Verfahren eingesetzt. Es besitzt den geringsten Grad der Überschätzung und trifft die tatsächliche Energie für  $\lambda = 1$  relativ genau. Allerdings erweist sich die lineare Extrapolation speziell für kleine Energiesummen als ungeeignet.

5. (+Ref, MR-MP):

Wird die Selektion auf Basis der Referenzraumerweiterungs-Methode vorgenommen, so werden die Energiesummen bei gleichen Schwellwerten auf Grund der besseren Selektion niedriger, der Abfall der Energie für  $\sum \delta E_{|i\rangle} \rightarrow 0$  tritt jedoch auch in Verbindung mit dem MR-MP Verfahren auf.

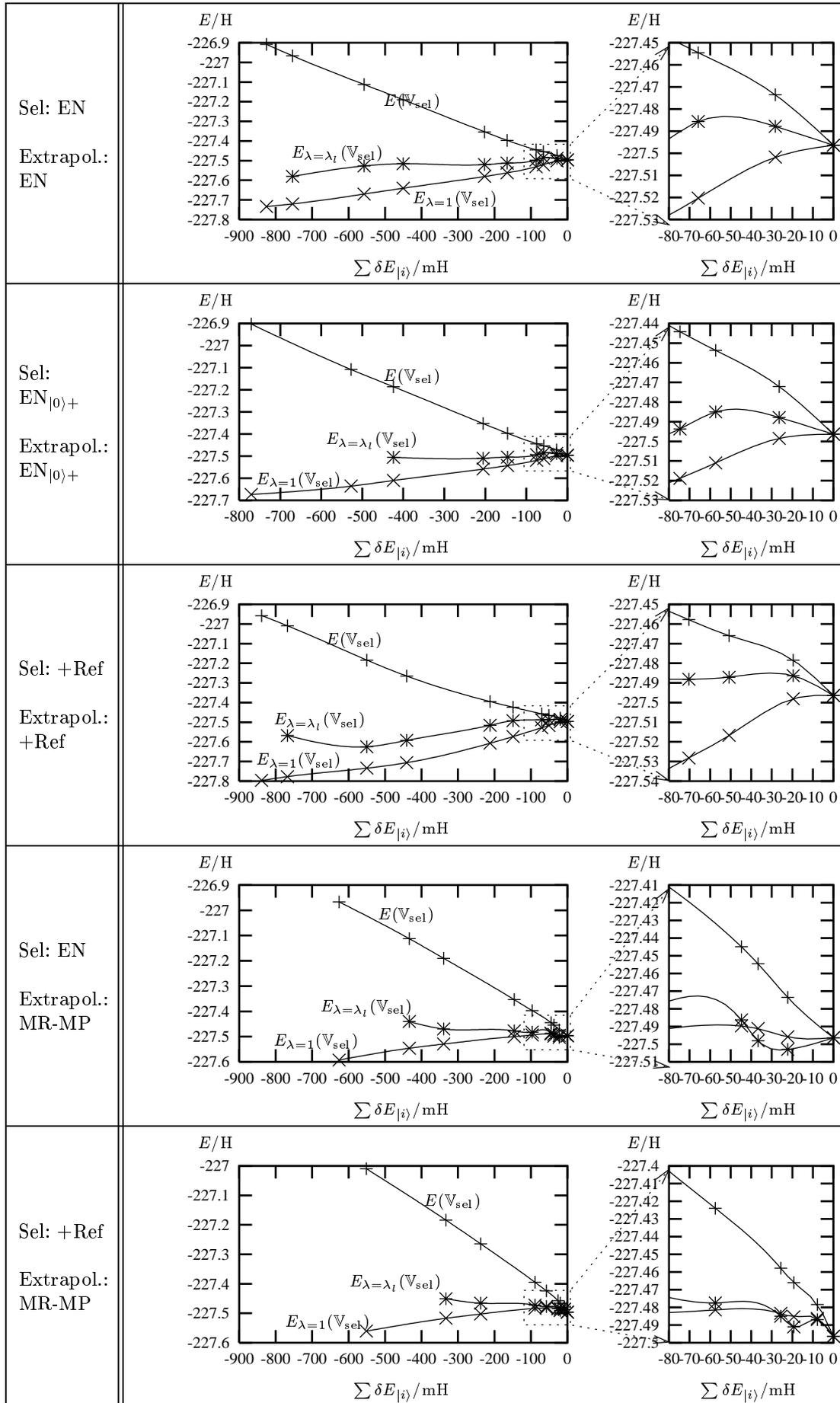


Tabelle 3.2: Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen am Beispiel von  $C_6$ ,  $D_{6h}$ -Geometrie,  ${}^1A_{1g}$ -Zustand

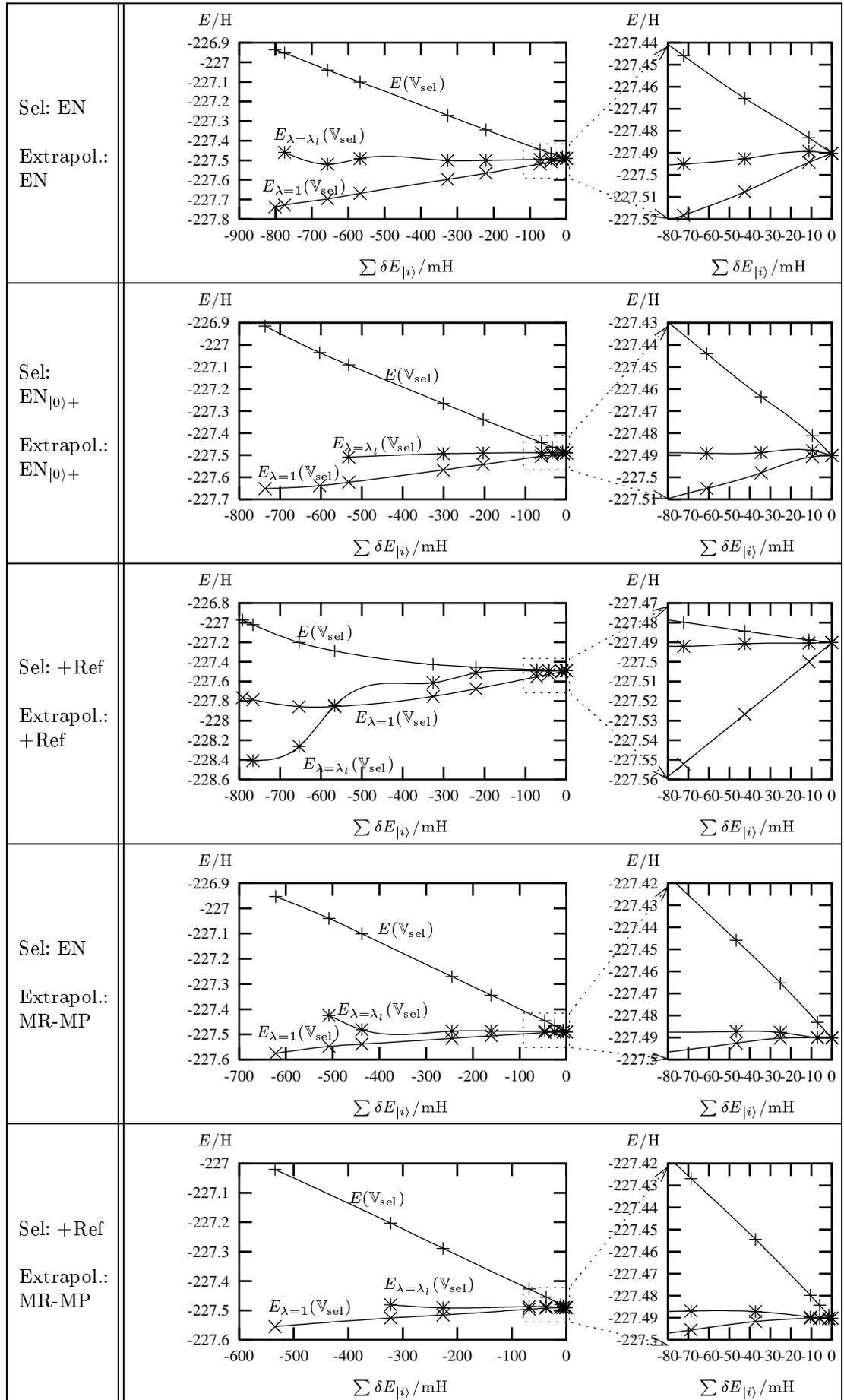


Tabelle 3.3: Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen am Beispiel von  $C_6$ , lineare Geometrie,  ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand

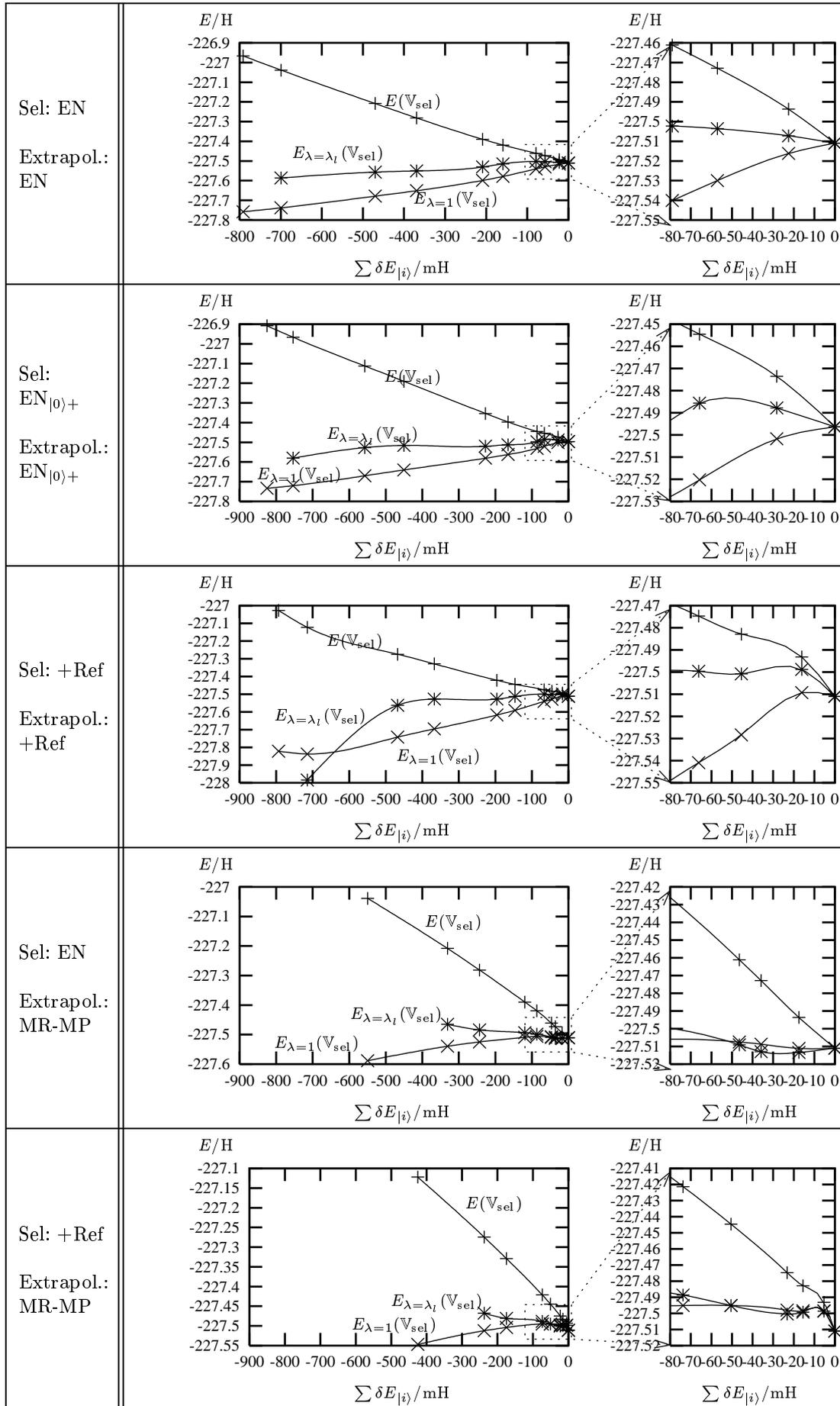


Tabelle 3.4: Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen auf Basis natürlicher Orbitale am Beispiel von  $C_6$ ,  $D_{6h}$ -Geometrie,  ${}^1A_{1g}$ -Zustand

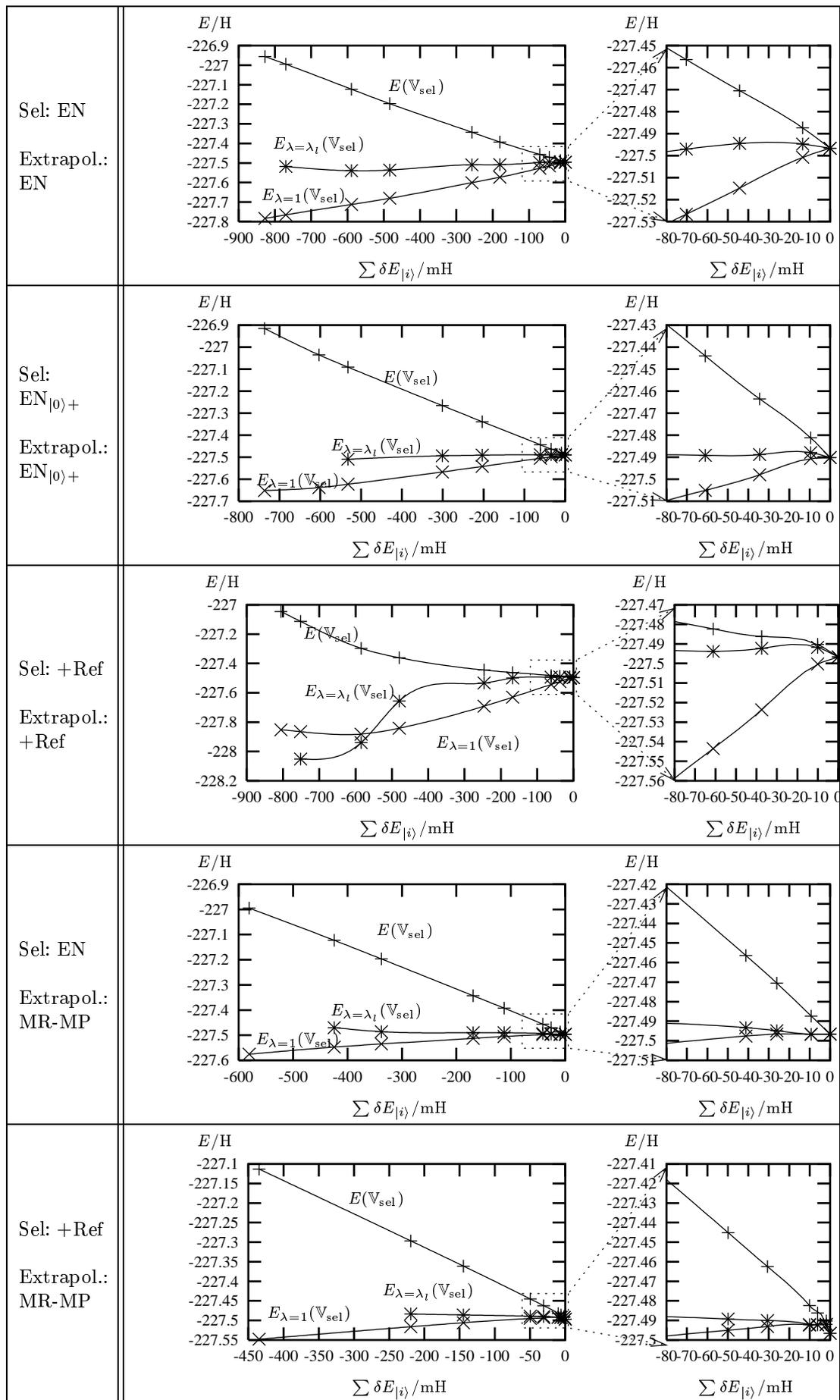


Tabelle 3.5: Verhalten der variationellen Energie und der extrapolierten Energien aufgetragen gegen die Energiesumme für verschiedene Schwellwerte und störungstheoretische Abschätzungen auf Basis natürlicher Orbitale am Beispiel von  $C_6$ , lineare Geometrie,  ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand

Beim Übergang zur linearen Geometrie (Tabelle 3.3) wird der Abfall der Energie für  $\sum \delta E_{|i\rangle} \rightarrow 0$  bei allen Verfahren in seiner Ausprägung geringer, was eine genauere Extrapolation zur Folge hat. Die zuvor diskutierten Eigenschaften der Verfahren untereinander bleiben erhalten. Es bliebe zu untersuchen, inwiefern sich die beiden Funktionenräume unterscheiden, und was letztlich für das Auftreten des Abfalls der Energie für  $\sum \delta E_{|i\rangle} \rightarrow 0$  verantwortlich ist.

Ein kleiner Anhaltspunkt läßt sich durch Betrachtung des Extrapolationsverhaltens unter Verwendung von natürlichen Orbitalen (Tabelle 3.4 und Tabelle 3.5) gewinnen. Durch Verwendung natürlicher Orbitale wird die Ausprägung des Abfalls auch im kritischen  $D_{6h}$ -Fall deutlich geringer.

Wie in Abschnitt 3.3.2 diskutiert, entsteht der Abfall dadurch, daß die Energiebeiträge wichtiger CSFs bei der Selektion unterschätzt und diese CSFs folglich nicht selektiert werden. Die Verwendung natürlicher Orbitale hat zur Folge, daß die Wellenfunktion kompakter und die Beschreibung innerhalb des Referenzraums besser wird. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, bei der Abschätzung des Energiebeitrags einer CSF durch Auswertung von deren Matrixelementen mit dem Referenzraum die wichtigsten zu berücksichtigen.

### 3.4.3 Erzielbare Genauigkeit vs. Zeitbedarf

Nachdem sich die vorherigen Abschnitte mit dem qualitativen Verhalten der Extrapolation beschäftigt haben, wird nun die erreichbare Genauigkeit am Beispiel von  $H_2O$  und  $C_6$  quantitativ untersucht und in Beziehung zum Zeitbedarf gesetzt. Dazu wurden jeweils Rechnungen mit verschiedenen Selektionsschwellwerten durchgeführt und der Extrapolationsfehler durch Vergleich mit einer vollständigen MR-CI-Rechnung ermittelt.

Die Stichprobe des Fehlers  $x_i$  wird zu

$$x_i = E_i - \tilde{E}_i \quad (3.90)$$

angesetzt, mit  $E_i$  der Energie des Zustands der  $i$ -ten Stichprobe und  $\tilde{E}_i$  der zugehörigen extrapolierten Energie. Die statistische Analyse erfolgt mit Hilfe des mittleren Extrapolationsfehlers

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.91)$$

und der Varianz (bzw. Standardabweichung  $\sigma$ )

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2. \quad (3.92)$$

Zu beachten ist, daß ein Ansatz des Fehlers auf der Basis von relativen Energien in der Form

$$x'_i = (E_i - E_0) - (\tilde{E}_i - \tilde{E}_0) \quad (3.93)$$

$$= x_i - E_0 + \tilde{E}_0 \quad (3.94)$$

zu keiner Änderung der Varianz führt, da der Zusatzterm  $-E_0 + \tilde{E}_0$  nicht von  $i$  abhängt, und die Varianz mittelwertfrei ist. Der Mittelwert  $\mu$  ändert sich jedoch, falls der Ansatz (3.93) statt (3.90) verwendet wird.

#### 3.4.3.1 $H_2O$

Für  $H_2O$  wurden jeweils die untersten vier Singulett- und Triplett-Zustände in den vier irreduziblen Darstellungen berechnet. Abbildung 3.14 zeigt die Standardabweichung und den Mittelwert des linearen Extrapolationsfehlers. Um den Einfluß der

Verkleinerung der Inhomogenität auf die Genauigkeit der Extrapolation zu untersuchen, sind in Abbildung 3.14 auch Rechnungen mit verkleinerten Inhomogenitäten (vgl. Abschnitt 3.2.3.3) dargestellt.

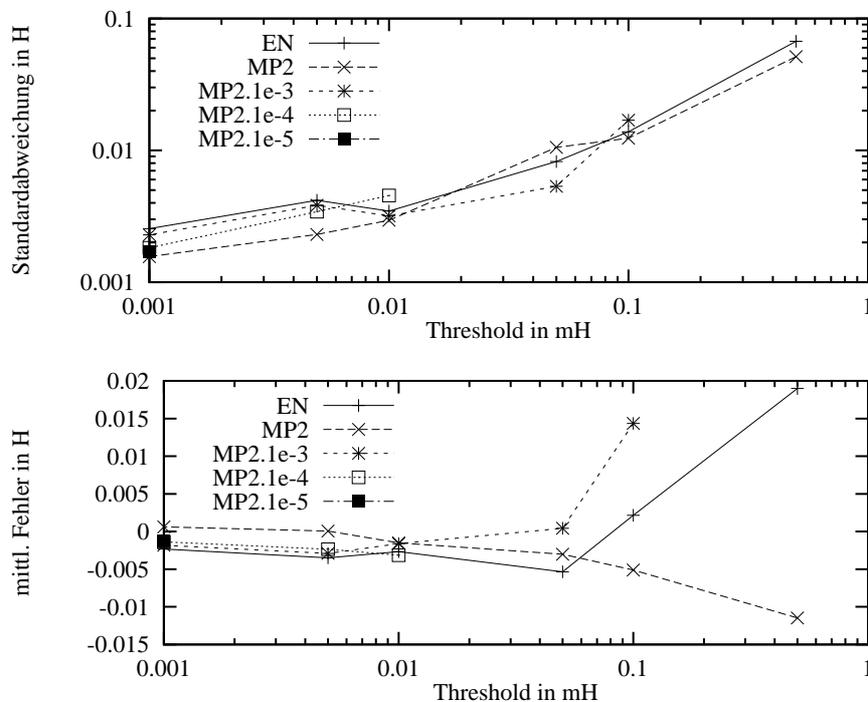


Abbildung 3.14: Standardabweichung und mittlerer Fehler für  $\lambda = \lambda_l$  (lineare Extrapolation) bei verschiedenen Schwellwerten für  $H_2O$  (32 Stichproben)

Die Verbesserung der Genauigkeit der auf MR-MP2 Abschätzungen basierenden Extrapolation ist bei der Standardabweichung wie auch beim Mittelwert deutlich erkennbar. Eine Verkleinerung der Inhomogenität zwecks Zeitersparnis bringt einen beträchtlichen Genauigkeitsverlust mit sich.

### 3.4.3.2 $C_6$

Für  $C_6$  wurden jeweils die untersten vier Singulett-Zustände der linearen Geometrie in acht irreduziblen Darstellungen berechnet. Abbildung 3.15 zeigt wieder die Standardabweichung und den Mittelwert des Extrapolationsfehlers. Tabelle 3.6 stellt die Ergebnisse in Zahlenform dar. Die Extrapolation erfolgte für Epstein-Nesbet linear. Für MR-MP2 wurde sie linear und mit  $\lambda = 1$  durchgeführt, da sich, wie in Abschnitt 3.4.2.2 diskutiert, die lineare Extrapolation als nicht optimal erweist.

Die Verbesserung der Genauigkeit ist hier stärker ausgeprägt als für  $H_2O$ . Ein Vergleich mit Abbildung 3.14 zeigt, daß dies auf ein vergleichsweise schlechtes Abschneiden der Extrapolation auf Basis der Epstein-Nesbet Energien zurückzuführen ist.

Tabelle 3.7 zeigt den Zeitbedarf für die Rechnungen aufgeschlüsselt nach den einzelnen Teilbereichen Selektion, Diagonalisierung und Multi-Referenz Störungstheorie. Zusätzlich enthält Tabelle 3.7 die Gesamtzeit einer Epstein-Nesbet und einer MR-MP2 Rechnung. Damit läßt sich eine Kosten-/Nutzen-Analyse durchführen: Um beispielsweise eine Standardabweichung von 0.0146 H einer MR-MP2 Rechnung bei

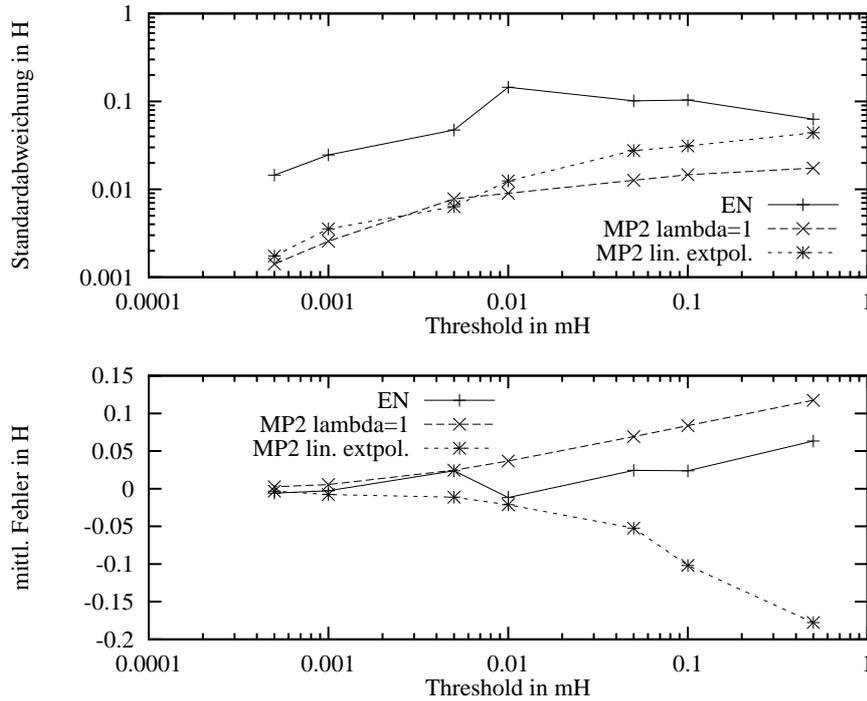


Abbildung 3.15: Standardabweichung und mittlerer Fehler für  $\lambda = 1$  und  $\lambda = \lambda_l$  (lineare Extrapolation) bei verschiedenen Schwellwerten für  $C_6$  (32 Stichproben)

einem Schwellwert von  $T = 10^{-4}$  zu erreichen, ist bei Epstein-Nesbet ein Schwellwert von  $T = 5 \cdot 10^{-7}$  erforderlich. Die MR-MP2 Rechnung dauert insgesamt ca. 23 Minuten, die Epstein-Nesbet Rechnung ca. eine Stunde. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die 20 Minuten der störungstheoretischen Rechnung beim MR-MP2 für jede zu berechnende Wurzel anfallen, die Epstein-Nesbet Rechnung jedoch bereits die Berechnung von in diesem Beispiel vier Wurzeln beinhaltet. Zukünftige Implementationen des MR-MP2 Verfahrens sollten möglichst alle Wurzeln gleichzeitig behandeln.

Threshold /H	$\mu_{EN}$ /H	$\sigma_{EN}$ /H	$\mu_{MRPT}^{\lambda=1}$ /H	$\sigma_{MRPT}^{\lambda=1}$ /H	$\mu_{MRPT}^{\lambda_l}$ /H	$\sigma_{MRPT}^{\lambda_l}$ /H
5e-4	0.0631	0.0629	0.1174	0.0174	-0.1778	0.0440
1e-4	0.0236	0.1038	0.0836	0.0146	-0.1020	0.0311
5e-5	0.0242	0.1014	0.0692	0.0126	-0.0522	0.0275
1e-5	-0.0118	0.1452	0.0368	0.0090	-0.0212	0.0124
5e-6	0.0237	0.0473	0.0246	0.0077	-0.0110	0.0063
1e-6	-0.0027	0.0246	0.0055	0.0025	-0.0077	0.0035
5e-7	-0.0058	0.0145	0.0024	0.0014	-0.0031	0.0017

Tabelle 3.6: Vergleich Mittelwert/Standardabweichung für Epstein-Nesbet und MR-MP2

Threshold /H	$t_{\text{Sel}}$ /s	$t_{\text{Diag}}$ /s	$t_{\text{MRPT}}$ /s	$t_{\Sigma\text{EN}}$ /s	$t_{\Sigma\text{MRPT}}$ /s
1e-3	131	1	918	132	
5e-4	131	2	959	133	1092
1e-4	131	5	1255	136	1391
5e-5	131	10	1507	141	1648
1e-5	131	250	2899	381	3280
5e-6	131	399	3938	530	4468
1e-6	131	2074	7769	2205	9974
5e-7	131	3487	10199	3618	13817
0	131	99279	—	—	—

Tabelle 3.7: Vergleich Zeitbedarf für Epstein-Nesbet und MR-MP2

## Kapitel 4

# Das DIESEL-CI Pro rammpaket

### 4.1 Programmteile

Das DIESEL-CI besteht aus den Hauptprogrammteilen Selektor, Diagonalisator und Multi-Referenz Störungstheorie. Tabelle 4.1 liefert eine Übersicht und eine Kurzbeschreibung dieser Programme. Darüber hinaus sind die in Tabelle 4.2 dargestellten Hilfsprogramme zur Berechnung von Dichtematrizen und Properties vorhanden. Das Programm „`diesel`“ dient zur zentralen Steuerung und Automation des gesamten Rechnungsablaufs. Es trägt so zur Benutzerfreundlichkeit bei, wodurch der praktische Nutzen im Sinne von Abschnitt 1.1.3 beträchtlich erhöht wird.

Programmteil	Programmdatei	alte Bezeichnung	Beschreibung
Selektor	<code>sel</code>	parkwa, parkeu	Durchführung des Selektionsschrittes auf Basis der Epstein-Nesbet Abschätzung oder der Erweiterung des Referenzraums
Diagonalisator	<code>diag</code>	adler, condox	Berechnung des Eigenwertproblems (Aufbau der Hamilton-Matrix und Diagonalisierung derselben mittels des Multi-Root Davidson Verfahrens)
MR-MP2 Störungstheorie	<code>mrpt</code>	—	Auswertung der Multi-Referenz Störungstheorie (Aufbau der Hamilton-Matrix und der Inhomogenität sowie Lösung des linearen Gleichungssystems)

Tabelle 4.1: Hauptprogramme des DIESEL-CI

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Programmteile näher erläutert.

Programmteil	Programm-datei	alte Bezeich-nung	Beschreibung
Steuerungs-programm	<b>diesel</b>	—	Automation einer MR-CI Rechnung; Raumerzeugung, Durchführung der Rechnungen für verschiedene Schwellwerte, Berechnung der Dichtematrizen und Properties, Verwendung natürlicher Orbitale
Dichtematrix-berechnung	<b>dens</b>	<b>jackal</b>	Berechnung von Ein-Teilchen Dichtematrizen
Berechnung natürlicher Orbitale	<b>natorb</b>	—	Berechnung von natürlichen Orbitalen im MOLCAS-Format aus Ein-Teilchen Dichtematrizen
Property-Berechnung	<b>prop</b>	<b>wolf</b>	Berechnung von Properties aus Ein-Teilchen Dichtematrizen und Ein-Elektronen Integralen
Mengenoperationen in Konfigurationsräumen	<b>setops</b>	—	Bildung des mengentheoretischen Durchschnitts, Vereinigung und Differenz von Konfigurationsmengen unterschiedlichen Formats
Format-konvertierung	<b>f31endian</b>	—	Konvertierung der STONEY MO-Integraldatei zwischen little- und big-endian Architekturen

Tabelle 4.2: Hilfsprogramme des DIESEL-CI

### 4.1.1 Selektor

Das Selektionsprogramm „**sel**“ erzeugt den Raum der Einfach- und Doppelanregungen ausgehend vom Referenzraum und speichert diejenigen Konfigurationen, deren Energieabschätzungen oberhalb eines vorzugebenden Schwellwertes liegen. Das Programm kann Selektionen für verschiedene Schwellwerte gleichzeitig durchzuführen. Zur Abschätzung des Energiebeitrags können die Epstein-Nesbet Formel und das Verfahren der Referenzraumerweiterung verwendet werden.

#### 4.1.1.1 Erzeugung eines Startreferenzraums

Für die einfache Verwendbarkeit und Benutzerfreundlichkeit des DIESEL-CI ist die Generierung von Startkonfigurationen für verschiedene Wurzeln in den einzelnen irreduziblen Darstellungen notwendig. Diese erfolgt auf die in Abbildung 4.1 dargestellte Weise. Dadurch entfällt beim Anwender der zeit- und fehlerintensive Prozeß der Bestimmung der Referenzkonfigurationen.

Da das Verfahren nur Diagonalelemente auswertet, werden Zustände, die einen starken Multi-Referenz Charakter haben, eventuell nicht richtig beschrieben. Dies hat zur Folge, daß die entsprechenden Wurzeln entweder in falscher Reihenfolge oder überhaupt nicht in den Startkonfigurationen berücksichtigt werden. Dies stellt jedoch normalerweise kein Problem dar, da die sich anschließende in Abschnitt 4.1.5.1 beschriebene selbstkonsistente Generierung des Referenzraums die Zustände richtig beschreibt.

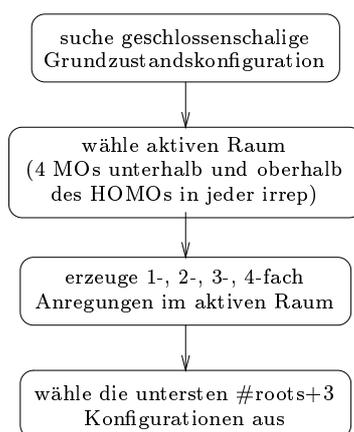


Abbildung 4.1: Erzeugung eines Startreferenzraums

#### 4.1.1.2 Symmetrisierung des Referenzraums bzgl. Entartungen

Da das Programm derzeit nur die Abelschen Punktgruppen verarbeiten kann, müssen höhere Symmetrien in Abelschen Untergruppen berechnet werden. Die mehrdimensionalen Darstellungen spalten dabei in verschiedene irreduzible Darstellungen der Abelschen Untergruppen auf, wodurch es zu Entartungen auf MO-Ebene kommt. Um eine ausgewogene Beschreibung der Wellenfunktion innerhalb des MR-CIs zu erhalten, muß der Referenzraum diese Entartungen berücksichtigen.

Zu diesem Zweck existieren Listen von  $i$ -fachen MO-Äquivalenzen. Innerhalb der Menge der vorgegebenen Referenzkonfigurationen werden die jeweils äquivalenten MOs substituiert und eventuell neue Konfigurationen dem Referenzraum hinzugefügt.

Die Listen der entarteten MOs können entweder explizit von außen vorgegeben oder automatisch bestimmt werden. Bei der automatischen Bestimmung wird die Entartung der MO-Energien bezüglich eines Schwellwertes überprüft.

#### 4.1.1.3 Generierung des Referenzraums durch vorgegebene Anregungen

Alternativ zur zuvor beschriebenen iterativen Generierung des Referenzraums ist auch die Angabe von einer Konfigurationsmenge möglich, von denen aus innerhalb eines beschränkten Orbitalraumes  $n$ -fach Anregungen durchgeführt werden. Der Orbitalraum wird durch die Angabe eines Erzeuger- und eines Vernichterraumes näher spezifiziert. Um die Zahl der auf diese Weise erzeugten Konfigurationen zu beschränken, läßt sich eine obere Grenze für die maximal zugelassene Zahl von offenen Schalen vorgeben.

Dieses Verfahren ist speziell für Rechnungen in abelschen Untergruppen vorteilhaft, da die Entartungen mehrdimensionaler Darstellungen besser beschrieben werden. Die Beschränkung der Anzahl zugelassener offener Schalen ist in diesem Fall allerdings wegen des damit einhergehenden Symmetriebruchs nicht anzuraten.

#### 4.1.1.4 Einlesen von vorselektierten Räumen

Bei der Berechnung von Potentialkurven mit Hilfe eines selektierenden MR-CIs ist es zwecks gleichmäßiger Beschreibung der Wellenfunktion entlang einer Koordinate hilfreich, die Vereinigungsmenge („Merge“) der selektierten Konfigurationen für alle Geometriepunkte zu bilden. Um auch in diesem Fall eine störungstheoretische

Extrapolation durchführen zu können, müssen die Energiebeiträge der von außen vorgegebenen nicht selektierten Konfigurationen bestimmt und summiert werden. Das Selektionsprogramm besitzt daher einen Funktionsmodus, der bereits vorselektierte Konfigurationsmengen einliest und die Energiebeiträge der nicht selektierten Konfigurationen summiert.

Allerdings ist das „Merge“-Verfahren nur in solchen Fällen anzuwenden, in denen sich der Charakter der MOs in Abhängigkeit von der Geometrie nicht zu stark ändert, da die selektierten Konfigurationen bei der einen Geometrie mit denen bei der anderen Geometrie sonst wegen der veränderten Orbitalbasis in keiner Beziehung zueinander stehen, und die Bildung der Vereinigungsmenge ihren Sinn verliert.

### 4.1.2 Diagonalisator

Das Diagonalisierungsprogramm „diag“ bestimmt die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamilton-Operators in der durch den Selektor gewählten Basis mit Hilfe des Davidson-Verfahrens. Das implementierte Verfahren nach [23] ist in der Lage mehrere Wurzeln auf einmal zu ziehen.

Zentrale Operation innerhalb des Davidson-Verfahrens ist die Matrix-Vektor-Multiplikation, welche je nach Größe der Hamilton-Matrix auf direktem Wege (die Matrix wird jedesmal neu berechnet) und auf konventionellem Wege (die Matrix wird gespeichert) erfolgen kann. Das Programm schätzt den Speicherplatzbedarf der Hamilton-Matrix ab und wählt für den Fall, daß der vorgegebene Speicherplatz ausreicht, das konventionelle Verfahren.

Da die Durchführung des Davidson-Verfahrens mit einem hohen Ressourcenverbrauch an Speicher und Zeit verbunden ist, kommt es in praktischen Rechnungen aufgrund einer Begrenzung dieser Ressourcen bisweilen zum Abbruch einer Rechnung. In solchen Fällen läßt sich das Davidson-Verfahren an der Stelle fortsetzen, an der es unterbrochen wurde, so daß die bereits investierte Rechenzeit nicht verloren ist.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.8 beschrieben, kann die Diagonalisierung zur Steigerung der Geschwindigkeit parallelisiert erfolgen.

### 4.1.3 Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie

Das Programm `mrpt` berechnet Multi-Referenz Møller-Plesset Wellenfunktionen erster und Energien zweiter und dritter Ordnung. Als Referenzzustand dient die selektierte Wellenfunktion, als Entwicklungsraum der eines vollständigen MR-CIs. Die Größe der in der Inhomogenität zu verwendenden  $|0\rangle$ -Funktion kann durch Angabe eines Selektionsschwellwertes vorgegeben werden. Da die Dimensionen der behandelten Räume zu groß werden, um die Vektoren im Hauptspeicher vorzuhalten, werden sämtliche Vektoroperationen gepuffert auf externen Speichermedien durchgeführt.

### 4.1.4 Hilfsprogramme

In Tabelle 4.2 sind einige Hilfsprogramme des DIESEL-CI Programmpakets aufgelistet. Die Programme `dens`, `natorb` und `prop` werden vom `diesel`-Programm, welches in Abschnitt 4.1.5 gesondert vorgestellt wird, implizit aufgerufen, und hier nicht näher diskutiert. Das Programm `setops` kann zur Durchführung mengentheoretischer Operationen benutzt werden und wird für das oben beschriebene „Merge“-Verfahren benötigt. Die Formatkonvertierung der MO-Integraldatei zwischen little- und big-endian Architekturen ist hilfreich, wenn die MOLCAS- [36] bzw. TURBOMOLE-Rechnung [37] zur Erzeugung der MO-transformierten Integrale auf einer anderen Maschine durchgeführt werden soll als die DIESEL-CI Rechnung.

### 4.1.5 Ablaufsteuerung (diesel-Programm)

Das `diesel`-Programm wurde zur Erleichterung von selektierenden MR-CI Rechnungen entworfen. Es automatisiert den gesamten Ablauf einer MR-CI Rechnung und befreit den Benutzer von vielen bislang notwendigen, sehr zeitaufwendiger Arbeitsschritten. Die wichtigsten Automatismen und ihre Benutzung werden anschließend kurz vorgestellt.

#### 4.1.5.1 Generierung selbstkonsistenter Referenzräume

Zur Generierung von selbstkonsistenten Referenzräumen wird ausgehend von den Startreferenzkonfigurationen, deren Bestimmung in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben wurde, eine Selektion und Diagonalisierung durchgeführt. Anhand eines Schwellwertes bezüglich der Komponenten der Wellenfunktion werden Konfigurationen ausgewählt, die im nächsten Iterationsschritt in den Referenzraum mit aufgenommen werden. Abbildung 4.2 zeigt dieses Vorgehen schematisch. Mit jedem Iterations-

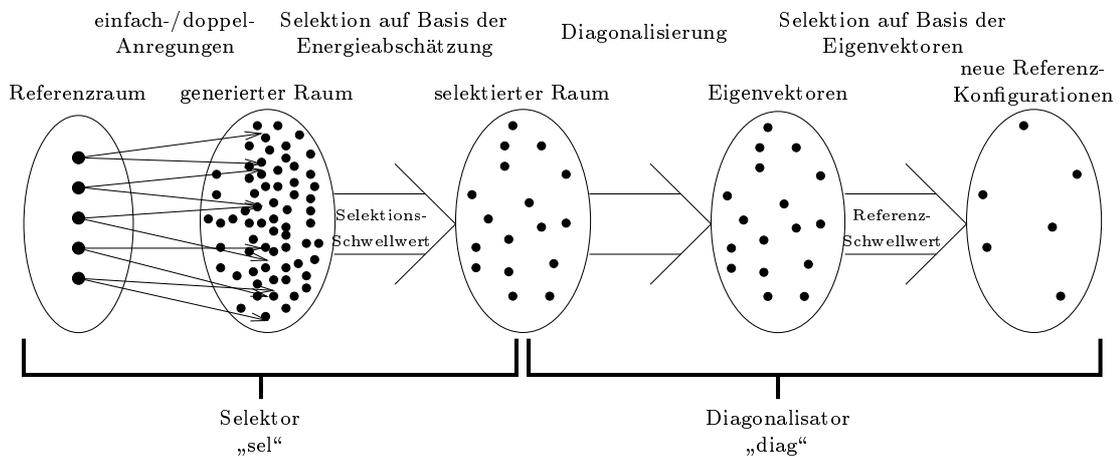


Abbildung 4.2: beteiligte Räume innerhalb eines Iterationsschritts bei der Raumgenerierung

schritt wird der erreichbare Anregungsraum um zwei größer. Die Iterationen werden solange durchgeführt, bis sich der Referenzraum nicht mehr ändert.

Die Erzeugung der Startkonfigurationen nach dem in Abschnitt 4.1.1.1 beschriebenen Verfahren in Verbindung mit der selbstkonsistenten Generierung der Referenzräume funktioniert in den meisten Fällen sehr zuverlässig und befreit den Benutzer davon, sich die Referenzkonfigurationen explizit zu überlegen. Diese Automatismen tragen entscheidend zum praktischen Nutzen des DIESEL-CIs bei, da auf diese Weise selektierte MR-CI Rechnungen, welche sonst nur mit vergleichsweise hoher Benutzerinteraktion durchführbar sind, völlig automatisiert ablaufen können. In Abschnitt 5.1 und 5.2 wird am Beispiel der Potentialkurven von  $O_2$  und  $CH^+$  die Zuverlässigkeit solcher Rechnungen untersucht.

#### 4.1.5.2 Durchführung der Rechnungen

Das `diesel`-Programm führt ein Reihe von Iterationen selbsttätig durch. Diese Iterationen beziehen sich auf die folgenden Parameter:

1. Multiplizitäten
2. irreduzible Darstellungen

## 3. Wurzeln

## 4. Selektionsschwellwerte.

Sie werden dem Programm in der in Listing 4.1 dargestellten Weise mitgeteilt.

---

**Listing 4.1** Iterationsparameter
 

---

```

Multiplicities      = { 1 3 }
IrReps             = { 0 1 2 3 4 5 6 7 }
Roots              = { 1 2 3 4 }
SelectionThresholds = { 1e-3 1e-4 1e-5 1e-6 }
  
```

---

Bei einem Neustart des `diesel`-Programms werden nur solche Rechnungen durchgeführt, welche zuvor noch nicht beendet worden waren. Dies erleichtert ein nachträgliches Hinzufügen weiterer Schwellwerte oder die Erweiterung der Rechnung auf Properties, da bereits fertiggestellte Teilrechnungen nicht erneut durchgeführt werden müssen.

#### 4.1.5.3 Steuerung der Berechnung von Dichtematrizen und Properties

Bei der Berechnung der Dichtematrizen und den darauf basierenden Properties ist die Angabe des Wellenfunktionsschwellwertes notwendig. Um die Sensitivität der Properties bezüglich des Selektionsschwellwertes einfach untersuchen zu können, ist es möglich, Properties gleich für mehrere Selektionsschwellwerte zu berechnen. Neben dem zu verwendenden Selektionsschwellwert ist noch die Angabe der verwendeten Orbitalbasis erforderlich. Listing 4.2 zeigt die Übergabe der Parameter an das Programm.

---

**Listing 4.2** Parameter zur Steuerung der Property Berechnung
 

---

```

propertyThresholds = { 1e-3 1e-4 1e-5 1e-6 }
orbitalFile        = RASORB
  
```

---

Durch diese Anweisung werden alle Dichte- und Übergangsdichtematrizen nebst Dipolübergangsmatrixelementen und Oszillatorstärken zwischen allen in Listing 4.1 aufgeführten Multiplizitäten, irreduziblen Darstellungen und Wurzeln berechnet. Da der Zeitbedarf zur Berechnung der Properties aus den Dichtematrizen vernachlässigbar ist, existieren keine gesonderten Anweisungen zur Erzeugung der Properties. Vielmehr erfolgt die Berechnung derselben zu allen erzeugten Dichtematrizen.

#### 4.1.5.4 Verwendung natürlicher Orbitale

Die Verwendung natürlicher Orbitale setzt nacheinander die Durchführung einer CI-Rechnung, die Bestimmung und Diagonalisierung der Dichtematrix, die Adaption der MO-Koeffizienten und eine erneute AO→MO-Transformation voraus. Diese Schritte werden vom `diesel`-Programm bei Angabe der in Listing 4.3 dargestellten Parameter selbständig durchgeführt.

---

**Listing 4.3** Parameter zur Steuerung der Generierung und Verwendung von natürlichen Orbitalen
 

---

```

useNaturalOrbitals      = yes
NaturalOrbitalSelectionThreshold = 1e-6
averagedNaturalOrbitals = no
  
```

---

Dabei ist der Selektionsschwellwert der Wellenfunktion zur Bestimmung der zu diagonalisierenden Dichtematrix anzugeben. Für den Fall, daß mehrere Wurzeln berechnet werden, können die zugehörigen natürlichen Orbitale gemittelt werden.

#### 4.1.5.5 Aufbereitung der Ergebnisse

Die Ergebnisse einer Rechnung werden vom `diesel`-Programm in verschiedenen Dateien (`diesel.out`, `prop.thresh`) gesammelt. Die Datei `diesel.out` enthält die Größe der selektierten Räume, die variationellen und störungstheoretischen Energien, die Energieextrapolationen, die wichtigsten Konfigurationen in der Wellenfunktion und den Überlappingsgrad der Wellenfunktion mit dem Referenzraum für alle Wurzeln und Selektionsschwellwerte. Die Dateien `prop.thresh` enthalten die (Übergangs-)Matrizelemente des Dipoloperators in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, Oszillatorstärken und Anregungsenergien zwischen allen berechneten Zuständen jeweils für einen Selektionsschwellwert `thresh`.

Während der Rechnung schreibt das `diesel`-Programm ein Protokoll zur Standardausgabe, aus welchem der augenblickliche Stand der Rechnung hervorgeht.

## 4.2 Schnittstellen

Da das DIESEL-CI nach der Erzeugung der MO-transformierten Integrale autark ist, beschränkt sich die notwendige Schnittstelle auf die MO-Integralsdatei.

### 4.2.1 MOLCAS

Abbildung 4.3 zeigt das Zusammenspiel des DIESEL-CI mit dem MOLCAS Programmpaket [36]. Als zentrale Schnittstelle dient das Programm „`form31`“, welches die MO-transformierten mit doppelter Genauigkeit gespeicherten Integrale des MOLCAS in das STONEY-Format transformiert, welches die Zwei-Elektronen Integrale mit einfacher Genauigkeit speichert.

Zur Verwendung von natürlichen Orbitalen kann das Programm `natorb`, welches auch vom `diesel`-Programm aufgerufen wird, Dichtematrizen diagonalisieren und entsprechende MOs generieren. Das Programm `natorb` erzeugt eine Datei, die direkt vom Programm zur AO→MO-Transformation des MOLCAS (`motra`) gelesen werden kann.

### 4.2.2 TURBOMOLE

Das DIESEL-CI kann neben dem Standard-STONEY-Format auch eine Variante lesen, die mit Hilfe eines speziell in das TURBOMOLE [37] integrierten Programmes erzeugt werden kann (Format: TRADPT). Dadurch ist es möglich, Rechnungen mit größeren Basen oder mit DFT-Orbitalen durchzuführen.

## 4.3 Dokumentation

Die Dokumentation des DIESEL-CI Programmpakets existiert in Form eines „Installation Guide“ und eines „User’s Guide“ in englischer Sprache. Der „Installation Guide“ beschreibt die Übersetzung und Installation des DIESEL-CI. Der „User’s Guide“ dokumentiert die Programmteile, den Funktionsumfang und das Eingabedateiformat nebst Schlüsselwörtern. Die Verwendung des Programmpakets wird anhand von Beispielen illustriert.

## 4.4 Verfügbarkeit

Tabelle 4.3 zeigt die Plattformen, auf denen das DIESEL-CI verfügbar ist. Prinzipiell sollte das DIESEL-CI auf allen Plattformen, für die der GNU C/C++-Compiler verfügbar ist, übersetzbar sein.

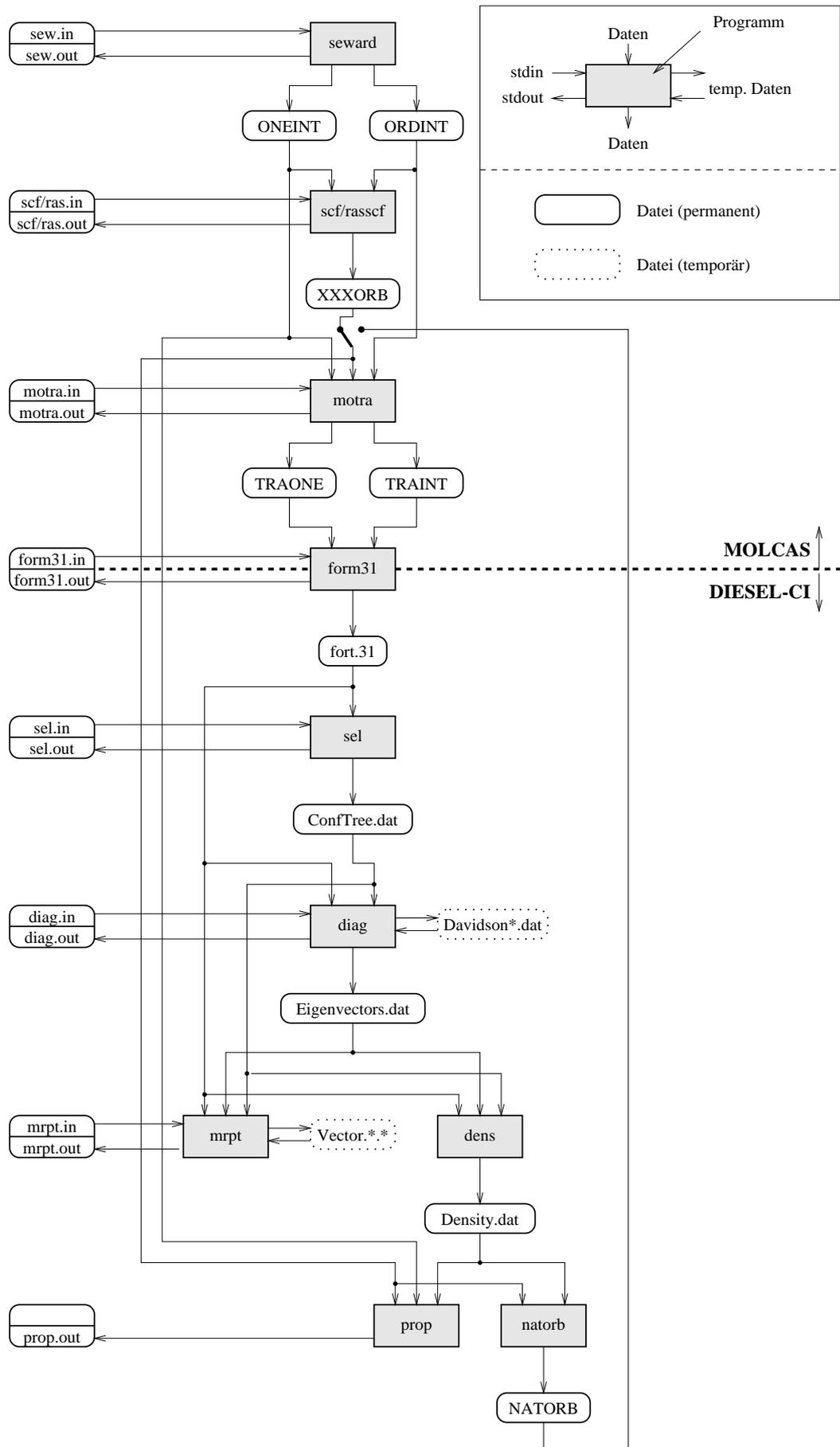


Abbildung 4.3: Programme und Datenfluß

Hersteller	Betriebssystem	Architektur
HP	HP-UX	PA1.0-PA2.0
IBM	AIX	RS6000, PowerPC
Sun	SunOS	(Ultra-)Sparc
SGI	IRIX	MIPS
DEC	Digital Unix	Alpha
DEC	Linux	Alpha
PC-Kompatible	Linux	Intel x86

Tabelle 4.3: verfügbare Plattformen für das DIESEL-CI

## 4.5 Objektorientierte Implementation

Die Informatik hat zur Formulierung von Programmen eine Reihe verschiedener Paradigmen (z.B.: funktional, prozedural, objektorientiert und wissensbasiert) entwickelt, für die jeweils eine ganze Reihe von Sprachen existieren. Derzeit ist in den Naturwissenschaften noch die Sprache FORTRAN als Vertreter der prozeduralen Sprachen dominierend. Objektorientierte Sprachen bieten jedoch gerade auch für naturwissenschaftliche Anwendungen eine ganze Reihe von Vorteilen. Sie ermöglichen einen höheren Abstraktionsgrad und Flexibilität. Dies kommt der Entwicklungszeit, Lesbarkeit, Wiederverwendbarkeit und Wartbarkeit des Codes zugute. Als Vertreter der objektorientierten Sprachen wurde C++ [38, 39] ausgewählt, da es gegenüber anderen Vertretern wie Eiffel oder Java einige Vorzüge besitzt. Zu diesen Vorzügen zählen beispielsweise die erreichbare Effizienz und die Nähe zu C, welches die Hausprache auf UNIX-Systemen ist. Hinzu kommt die Verfügbarkeit und die Qualität eines freien Compilers für viele Plattformen in Form des GNU C/C++-Compilers nebst Klassenbibliotheken [18, 40].

Der Vorteil der Objektorientierung mag an einem einfachen Beispiel verdeutlicht werden: Um in FORTRAN eine Matrixmultiplikation durchzuführen, ist ein Aufruf der folgenden Form notwendig:

---

### Listing 4.4 FORTRAN-Code zur Matrixmultiplikation

---

```
double precision a, b, c
integer n, m, l
dimension a(maxdim), b(maxdim), c(maxdim)
...
call matmult(a, b, c, n, m, l)
```

---

Das Problem ist, daß sich das mathematische Objekt „Matrix“ nur mit Hilfe mehrerer in FORTRAN integrierter Typen (ein Feld doppelt-genauer Zahlen und zwei ganze Zahlen für die Zeilen- und Spaltenzahl) darstellen läßt. Dies bedingt, daß zu jedem Verwendungszeitpunkt die interne Repräsentation der Matrix durch eben diese in FORTRAN integrierten Typen bekannt sein muß.

In C++ sähe der entsprechende Code beispielsweise wie folgt aus:

---

### Listing 4.5 C++-Code zur Matrixmultiplikation

---

```
Matrix<double> A, B, C;

C = A*B;
```

---

Damit entfällt die Kopplung der Benutzung des Objekts an das Wissen über seine interne Darstellung. Stattdessen tritt die eigentliche Operation, die Multiplikation, in den Vordergrund.

Nun mag der Einwand kommen, daß FORTRAN 90 den Datentyp „Matrix“ in die Menge der integrierten Typen aufgenommen hat, wodurch sich die Matrixmultiplikation auch als  $C = A*B$  schreiben ließe. Der Vorteil einer objektorientierten Sprache wie C++ liegt jedoch gerade darin, daß die Sprache selbst den Typ „Matrix“ gar nicht zur Verfügung stellt. Stattdessen werden dem Entwickler in Form der Konstruktoren, Destruktoren, Kopier-Konstruktoren, usw. alle notwendigen Werkzeuge in die Hand gegeben, neue Typen zu schaffen, die sich vollständig in bereits existierende einpassen. Auf diese Weise lassen sich Typen konstruieren, die beim Design der Sprache selbst gar nicht bekannt waren.

Neben dieser „Typ-Erweiterbarkeit“ bietet C++ eine Reihe weiterer Vorteile gegenüber FORTRAN. Zu den wichtigsten zählen: Typsicherheit, Trennung von Schnittstelle und Implementation, Templates (parametrische Typen), Vererbung und virtuelle Funktionen (Polymorphismus).

### 4.5.1 Zentrale Klassen

Bei der objektorientierten Programmierung ist die tatsächliche Realisierung prozeduraler Abläufe nur von untergeordneter Bedeutung. Stattdessen tritt das Design der Klassen (Typen) in den Vordergrund. Zum Design zählt die Suche nach Objekten innerhalb eines komplexen Problems und die Aufteilung dieser Objekte auf Klassen, die wiederum über zu definierende Schnittstellen miteinander in Kontakt treten.

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Vorstellung ausgewählter Klassen und der Beschreibung der Schnittstellen.

#### 4.5.1.1 Konfiguration (Configuration<TM0Type>)

Das mathematische Objekt der Konfiguration ist für ein CI von zentraler Bedeutung. Wie in Abschnitt 1.1.2 dargestellt, beschreibt eine Konfiguration die Zusammenstellung der Ein-Teilchen Basisfunktionen zu Viel-Teilchen Basisfunktionen. Dabei ist wegen des Pauli-Prinzips zwischen einfach und doppelt besetzten Orbitalen zu unterscheiden. Eine denkbare Realisierung dieses Datentyps besteht daher in einem Feld von Orbitalindizes verbunden mit der Zahl der darin benutzten Orbitale jeweils für offene und geschlossene Schalen. Das folgende Listing zeigt einen Ausschnitt der Deklaration der Klasse `Configuration`:

**Listing 4.6** Klassendeklaration Configuration (Ausschnitt)

---

```

template <class TMOType>
class Configuration : public MathObject {
public:
    Configuration();
    // ...

//-----

    const TMOType & getOpenShell(int n) const;
    const TMOType & getClosedShell(int n) const;

    void    setOpenShell(int i, TMOType mo);
    void    setClosedShell(int i, TMOType mo);

    int    getNumberOfOpenShells() const;
    int    getNumberOfClosedShells() const;
    int    getNumberOfElectrons() const;

//-----

    int    annihilate(TMOType mo);
    int    create(TMOType mo);
    int    create(Configuration<TMOType> conf);
    void    create(const MListIterator & molist);
    int    excite(TMOType from, TMOType to);

    int    deleteSingleMO(TMOType MO);
    int    deleteDoubleMO(TMOType MO);

    void    insertOpenMO(TMOType mo);
    void    insertClosedMO(TMOType mo);

    void    appendOpenShell(TMOType mo);
    void    appendClosedShell(TMOType mo);

    void    append(Configuration<TMOType> conf);

    Configuration<TMOType> operator -
        (const Configuration<TMOType> &);

    Configuration<TMOType> &operator &=
        (const Configuration<TMOType> &);

    Configuration<TMOType> operator & (const Configuration &);
    Configuration<TMOType> & operator += (const Configuration &);
    Configuration<TMOType> & operator -= (const Configuration &);

//-----

    // general method
    static int calcExcitationOrder(
        const Configuration<TMOType> & a,
        const Configuration<TMOType> & b);

    // much faster method, requires a to have more or equal electrons than b
    // returns maxOrder+1 for any excitation order greater maxOrder
    static int calcExcitationOrderFast(
        const Configuration<TMOType> & a,
        const Configuration<TMOType> & b, int maxOrder = 2);

//-----

    friend ostream& operator<<> (ostream & s, const Configuration<TMOType> &);
    friend istream& operator>>> (istream & s, Configuration<TMOType> &);

    Configuration(istream &s);
    void    writeToStream(ostream & s) const;

//-----

    void    split(const MRMOs *,
        Configuration<MOType> &internal, Configuration<MOType> &external) const;

    IrRep    calcIrRep(const MOIrReps & moirreps) const;

private:
    int    openShells;           // number of open shells
    int    closedShells;        // number of closed shells
    TMOType    pOpen[MAXELECTRONS]; // open shells
    TMOType    pClosed[MAXELECTRONS]; // closed shells
};

int operator == (const Configuration<MOType> &, const Configuration<MOType> &);
int operator != (const Configuration<MOType> &, const Configuration<MOType> &);
int operator <= (const Configuration<MOType> &, const Configuration<MOType> &);

```

---

Zur Aufnahme der Orbitalindizes wurden fest dimensionierte Felder verwendet. Der Nachteil der festen Dimension wird durch die wesentlich schnellere automatische Speicherverwaltung auf dem Stack überkompensiert. Die deklarierten Methoden lassen sich in verschiedene Themengebiete einteilen:

1. Direkter Zugriff auf die Orbitale:  
Diese Methoden ermöglichen den direkten Zugriff auf die Orbitale der Konfiguration.
2. Anregungen, Erzeuger, Vernichter:  
Es existieren Methoden zur Anwendung von Erzeugern und Vernichtern auf Konfigurationsobjekte. Diese Anregungsoperationen können aus einzelnen Orbitalen bestehen oder selbst wieder eine Konfiguration darstellen.  
Für den Fall, daß bestimmte Beziehungen zwischen beteiligten Objekten erfüllt sind, existieren effizientere Versionen der allgemeinen Methoden. Beispielsweise ist `appendOpenShell` eine schnellere Version von `insertOpenMO`, setzt jedoch voraus, daß das anzuhängende MO größer ist als die bisher enthaltenen. Diese Bedingung kann im Rahmen der intern-/extern-Trennung in einigen Fällen erfüllt werden und ermöglicht so die Verwendung dieser schnelleren Methode.
3. Bestimmung der Anregungsordnung:  
Es existiert eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Anregungsordnung zwischen zwei Konfigurationen, deren Funktion nicht an Bedingungen bezüglich der betrachteten Konfigurationen geknüpft ist. Allerdings ist die allgemeine Bestimmung der Anregungsordnung ein relativ aufwendiges Problem, sodaß eine spezialisierte Methode existiert, die einerseits Bedingungen an die untersuchten Konfigurationen stellt und andererseits bei Überschreiten einer bestimmten Anregungsstufe abbricht und diese überschrittene Anregungsstufe+1 zurückgibt. Dieses Verhalten ist in der Praxis sinnvoll, da bei Überschreiten einer bestimmten Anregungsstufe diese in den meisten Fällen nicht mehr von Interesse ist.
4. Ein-/Ausgabe, Serialisierung in Streams<sup>1</sup>:  
Die Ein- und Ausgabe von Konfigurationen mittels `<<` und `>>` wird hier zentral deklariert. Der Schwerpunkt liegt auf der Lesbarkeit. Beispiel:  

```

2 4 5 1 2 3 // 12 22 32 4 5

```

oder alternativ:  

```

2 2 2 // 12 22 32 4 5
1 2 3 4 5

```

Die Serialisierung durch `writeToStream` und `Configuration(istream &)` ist für ein effizientes Schreiben und Lesen in Streams unentbehrlich und stellt die Basis zur Speicherung und Übertragung der Konfigurationsbäume dar.
5. Sonstiges:  
Hierunter fallen die Aufspaltung einer Konfiguration in ihren internen und externen Teil bezüglich einer bestimmten Orbitalmenge und die Berechnung der irreduziblen Darstellung einer Konfiguration.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß sich die interne Repräsentation des Datentyps Konfiguration in Form der Orbitalfelder durch andere Repräsentationen (z. B. Bitfelder) austauschen ließe, ohne eine einzige Zeile des restlichen Codes ändern zu müssen.

<sup>1</sup>Streams sind serielle Datenströme. Manifestationen solcher Streams können beispielsweise Dateien oder Netzwerkverbindungen sein.

Zusätzlich zu den oben genannten Methoden sind die Vergleichsoperatoren  $=$ ,  $\neq$  und  $\leq$  definiert. Die Definition der (Un-)Gleichheit zweier Konfigurationen ist unmittelbar einleuchtend, die Definition der Ordnung dagegen willkürlich. Die Definition des  $\leq$ -Operators wurde vorgenommen, da sie die Voraussetzung zur Verwendung von Konfigurationen in Container-Objekten vom Typ einer geordneten Menge ist. Prinzipiell wäre eine nicht geordnete Menge für die Anwendung völlig ausreichend, die geordnete Menge besitzt jedoch den Vorteil, daß sich der Zugriffsaufwand von  $O(n)$  auf  $O(\log n)$  reduziert.

#### 4.5.1.2 Differenzkonfiguration (DiffConf<TMOType>)

Das Konzept der Differenzkonfiguration wurde in Abschnitt 2.1.3.3 vorgestellt. Eine Differenzkonfiguration besteht aus drei gewöhnlichen Konfigurationen zur Aufnahme der gleichen sowie der jeweils in einer der beiden anderen wechselwirkenden Konfiguration fehlenden Orbitale. Zusätzlich sind zur Bestimmung des Q-Falls des Table-CIs noch die Positionen der wechselwirkenden offenen Schalen vermerkt:

---

#### Listing 4.7 Klassendeklaration DiffConf (Ausschnitt)

---

```
template <class TMOType>
class DiffConf : public MathObject {
public:
//-----

    const Configuration<TMOType> & getSame() const;
    const Configuration<TMOType> & getFrom() const;
    const Configuration<TMOType> & getTo() const;

//-----

    int getOrder() const;

    void calcDiffConf(const Configuration<TMOType> & a, const Configuration<TMOType> & b,
        int append = 0);

    // (only for external MOs !)
    void addExternal(const Configuration<TMOType> & a,
        const Configuration<TMOType> & b);

//-----

    friend ostream& operator<< <>(ostream & s, const DiffConf<TMOType> &);

//-----

private:
    Configuration<TMOType> same; // identically occupied MOs in a and b
    Configuration<TMOType> from; // missing MOs in b from a
    Configuration<TMOType> to; // missing MOs in a from b

    int openShellsFrom; // number of open shells in
    int openShellsTo; // original configurations

    int posFrom[MAXELECTRONS]; // position of interacting open shell in
    int posTo[MAXELECTRONS]; // original configurations a and b
    // (needed for calculation of q-case)
};
```

---

Die Einteilung der Methoden nach Themengebieten ergibt:

1. Zugriff auf die Instanzen des Basistyps Konfiguration:  
Der Zugriff auf gleiche und jeweils anders besetzte MOs ist für die Berechnung des nachfolgend beschriebenen Wechselwirkungsfalls des Table-CIs und beim Aufbau der zur Berechnung eines Matrixelementes benötigten Integralindizes notwendig.
2. Berechnung und Bestimmung von Anregungen:  
Die Methode `getOrder()` berechnet die einer Differenzkonfiguration zugeordnete Anregungsstufe. `calcDiffConf(.)` bestimmt die Differenzkonfiguration zwischen zwei wechselwirkenden Konfigurationen. Der Parameter `append`

bestimmt, ob die sich ergebende Differenzkonfiguration an eine bestehende angehängen werden soll. Dies ermöglicht im Zusammenhang mit der intern-/extern-Trennung eine sukzessive Bestimmung der Differenzkonfiguration.

3. Die Ausgabe einer Differenzkonfiguration erfolgt in der Form:

```
[(0 1 2 3) // gleich besetzte MOs (12 22 32)
 (2 5 6 4) <--> (0 5 6) // rechts fehlend (42 5 6) <--> links fehlend (52 62)
 ( 1 2 ) ( ) ] // Position der wechselwirkenden offenen Schalen
```

#### 4.5.1.3 Wechselwirkungsfall (TableCase<TM0Type>)

Die Labels des Table-CIs sind schließlich der Ausgangspunkt zur Bestimmung der Darstellungsmatrizen der symmetrischen Gruppe und lassen sich aus einer Differenzkonfiguration bestimmen:

---

#### Listing 4.8 Klassendeklaration TableCase (Ausschnitt)

---

```
template <class TM0Type>
class TableCase : public MathObject {
public:
//-----
void setNr(int _openShells, int Nr, int _qR = 1, int _qL = 1);
const char *getName() const;

int getNumberOfMoreOpenShells() const;
int getdK() const;
int getP() const;
int getR() const;
int getqR() const;
int getqL() const;

//-----

const TwoElectronIntegralCbExIndex & getCbExIndex() const;

//-----

int calc(const DiffConf<TM0Type> & dc);
void calcQ(const DiffConf<TM0Type> & dc);

//-----

friend ostream & operator<< >> (ostream & s, const TableCase<TM0Type> &);

private:
BinomialCoefficient *binom;
int openShells; // number of open shells in conf. of higher supercategoric
int dK; // difference between supercategoric ("delta K")
int P; // type of integrals
int R; // classification of interaction
int qR; // classification of interacting open shells
// in "right" configuration
int qL; // classification of interacting open shells
// in "left" configuration

TwoElectronIntegralCbExIndex CbExIndex;
};
```

---

Die Einteilung der Methoden nach Themengebieten ergibt:

1. Zugriff auf die einzelnen Labels des Table-CIs, explizites Setzen des Falls und Text-Beschreibung des Falls
2. Zugriff auf die Integralindizes im Falle einer Doppelanregung
3. Berechnung und Aktualisierung des Wechselwirkungsfalls:  
Die Methode `calc(.)` berechnet den Wechselwirkungsfall auf Basis einer Differenzkonfiguration. Bei der Iteration über externe MOs kann sich häufig nur der Q-Fall einer Wechselwirkung ändern. Für solche Fälle ist der Aufruf `calcQ(.)` vorhanden.

4. Die Ausgabe der Labels des Table-CIs erfolgt in der Form:  
 open shells=4, Fall Nr. 10a, deltaK=2, P=1, R=1, qR=5,  
 CbExIndx=[(4 5|6 7), 0 2]

Das Zusammenspiel der Klassen `Configuration`, `DiffConf` und `TableCase` wird in Abschnitt 4.5.3 kurz an einem Anwendungsbeispiel demonstriert.

#### 4.5.1.4 Matrixklassen für EWP und LGS

Die beiden numerischen Grundprobleme, die im Rahmen des CIs auftreten, sind die Lösung von Eigenwertproblemen (EWP) und linearen Gleichungssystemen (LGS). In der Numerik sind Verfahren bekannt, die diese Probleme iterativ auf indirektem Wege lösen. Diese Verfahren basieren auf der Durchführung von bestimmten Grundoperationen bezüglich der betrachteten Matrix. Ziel ist es, eine abstrakte Schnittstelle zu definieren, auf deren Basis die numerischen Verfahren operieren können.

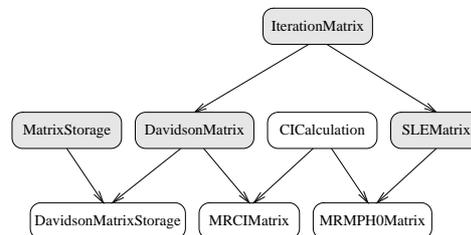


Abbildung 4.4: Klassenhierarchie: Matrizentypen

Abbildung 4.4 zeigt die Vererbungsbeziehungen zwischen den betrachteten Matrizen. Abstrakte Basisklassen sind grau hinterlegt dargestellt und definieren Methoden, für die auf der Ebene dieser Klasse noch keine Implementation erfolgt. Die abstrakte Basisklasse `IterationMatrix` deklariert die Methoden und Daten, die allen Iterationsmatrizen gemein sind:

---

#### Listing 4.9 Abstrakte Basisklasse für große Matrizen, die mittels iterativer Verfahren bearbeitet werden

---

```

template <class MatrixType, class VectorType>
class IterationMatrix {
public:
    IterationMatrix(int totalDim) : totalDim(totalDim) {};
    virtual ~IterationMatrix() {};

    int getTotalDim() const;

    // get diagonal of matrix
    virtual void getDiagonal(MatrixType *) const = 0;

    // get total matrix (attention: probably VERY large)
    virtual void getTotalMatrix(MatrixType *) const = 0;
    virtual void getTotalMatrix(
        MatrixStorage<MatrixType, VectorType> &) const = 0;

protected:
    int totalDim;          // total dimension
};
  
```

---

Alle Iterationsmatrizen besitzen eine Dimension und erlauben den Zugriff auf die Diagonale sowie die gesamte Matrix. Der Zugriff auf die gesamte Matrix ist dabei nur für kleine Matrizen und für Testzwecke praktikabel.

Matrizen, deren unterste Eigenwerte mittels des Davidson-Verfahrens [22] bestimmt werden, erweitern die Iterations-Matrix um einen Unterraum: den Referenzraum. Innerhalb dieses Referenzraums werden die Startvektoren des Iterationsverfahrens

dargestellt. Zusätzlich wird die Multiplikation der Matrix mit einem Vektor eingeführt:

---

**Listing 4.10** Abstrakte Basisklasse für große Matrizen, die mittels Davidson-Iteration diagonalisiert werden

---

```
template <class MatrixType, class VectorType>
class DavidsonMatrix : public IterationMatrix<MatrixType, VectorType> {
public:
    DavidsonMatrix(int refDim, int totalDim) :
        IterationMatrix(totalDim), refDim(refDim) {};
    virtual ~DavidsonMatrix() {};

    int getRefDim() const;

    // get reference part of matrix
    virtual void    getRefMatrix(MatrixType *) const = 0;

    // get index of nth reference in total matrix
    virtual int    getRefIndex(int) const = 0;

    // perform multiplication
    // y = A*x
    virtual void    mult(BufferedVector *x, BufferedVector *y, int start, int end) const;

protected:
    int refDim;           // dimension of reference part
};
```

---

Auf Basis dieser abstrakten Klasse läßt sich das Davidson-Verfahren formulieren. Dabei wurden noch keinerlei Festlegungen getroffen, wie die Multiplikation letztlich durchgeführt wird. Die Formulierung des Davidson-Verfahrens ist damit unabhängig davon, ob die Multiplikation direkt oder konventionell erfolgt. Die Anwendung des Davidson-Verfahrens ist folglich auf alle Matrizen möglich, die von `DavidsonMatrix` abgeleitet sind.

Repräsentiert die Matrix die Koeffizienten eines linearen Gleichungssystems, kommen andere numerische Verfahren wie zum Beispiel das der konjugierten Gradienten [33] zum Einsatz. Diese Verfahren benötigen keinen Unterraum sondern erfordern zusätzlich die Addition eines Residualvektors und die Multiplikation eines Vektors mit der inversen Diagonalen:

---

**Listing 4.11** Abstrakte Basisklasse für große Matrizen, die lineare Gleichungssysteme repräsentieren

---

```
template <class MatrixType, class VectorType>
class SLEMatrix : public IterationMatrix<MatrixType, VectorType> {
public:
    SLEMatrix(int totalDim) : IterationMatrix(totalDim) {};
    virtual ~SLEMatrix() {};

    // calculate residual vector
    // x = x - b
    virtual void    calcResidual(BufferedVector<VectorType> &x) const = 0;

    // perform multiplication with invers of diagonal
    //
    //      1
    //      x = ----- x
    //      i      A      i
    //      ii
    virtual void    multInvDiag(BufferedVector<VectorType> &x) const = 0;

    // perform multiplication on n vectors
    // y = A*x
    virtual void    mult(const BufferedVector<VectorType> &x,
        BufferedVector<VectorType> &y) const = 0;
};
```

---

Von dieser Klasse abgeleitete Matrix-Klassen können ebenfalls unmittelbar durch spezielle Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme bearbeitet werden.

#### 4.5.1.5 Darstellung der selektierten Konfigurationsbäume

Von großer Bedeutung innerhalb eines selektierenden MR-CIs ist die Repräsentation der selektierten Konfigurationen. Wie in Abschnitt 2.2.2 und in Abbildung 2.1 dargestellt, geschieht dies durch einen heterogenen Baum. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Container-Struktur, welche den Konfigurationsbaum aufnimmt. Abbildung 4.5 zeigt den dafür relevanten Ausschnitt der Klassenhierarchie.

Die Ebenen 1–4 des Baums korrespondieren dabei mit den Klassen `NExternals*`, `InternalConfs*`, `TupleStructure*` und `extMOs*`. Hierbei ist zu beachten, daß der zu Grunde liegende Basis-Container für die einzelnen Ebenen des Baums je nach Anwendungsfall variiert. Als Basis-Container kommen durch ganze Zahlen indizierte fest dimensionierte Felder (`IndexedContainer`), einfach verkettete Listen (`SLList`) und Mengen (`Set`) zum Einsatz. Abbildung 4.5 zeigt den schrittweisen Zusammenbau von Klassen mit den gewünschten Merkmalen durch Vererbung. Abstrakte Basisklassen sind grau hinterlegt, virtuelle Vererbungswege sind gestrichelt.

Bei der Diagonalisierung kann der Konfigurationsbaum beispielsweise als statisch betrachtet werden, so daß fest dimensionierte Felder die zweckmäßigste Darstellung sind. Bei der Selektion der Konfigurationen steht dagegen das dynamische Wachstum des Baums im Vordergrund. Auf der Ebene der Blätter kommen hier folglich Listen zum Einsatz. Der Containertyp der Menge ist wiederum prädestiniert zur Lösung des Problems der mehrfachen Erzeugung einzelner Konfigurationen im Zuge des Anregungsprozesses auf Basis der Referenzkonfigurationen. Mengen sind darüber hinaus zur Realisierung der Operationen  $\cup$  und  $\cap$  der geeignete Basistyp.

#### 4.5.2 Klassenhierarchie

Die Klassenhierarchie kann hier nur unvollständig in Ausschnitten wiedergegeben werden und konzentriert sich auf wenige zentrale Aspekte. Abbildung 4.6 zeigt einen solchen Ausschnitt. Die Pfeile stellen die Vererbungsrelationen dar. Die Klasse, auf die ein Pfeil zeigt, erbt alle Eigenschaften der Klasse, von der ein Pfeil ausgeht.

Abbildung 4.6 enthält Matrix-/Vektor-Klassen, Klassen zur Konfigurations- und Darstellungsmatrizen-Verwaltung, zur Ein-/Ausgabe im Standard FORTRAN-Record-Format und Lesen des STONEY-Integralfileformats, zur Darstellung der MOs nebst irreduziblen Darstellungen und schließlich Indizes und Container zur Integralspeicherung.

#### 4.5.3 Ein minimales MR-CI-Programm

Dieser Abschnitt stellt ein minimales MR-CI-Programm zur Berechnung der Hamilton-Matrixelemente vor, welches zur Verdeutlichung der Verwendung der Klassenbibliothek dient. Dazu wird zunächst eine Klassendeklaration eines MR-CIs vorgenommen, und anschließend eine Methode zur Generierung des Raums sowie eine zur Berechnung der Matrixelemente innerhalb dieses Raums formuliert.

##### 4.5.3.1 Klassendeklaration

Die Klassendeklaration nimmt eine Reihe von bei der Berechnung behilflichen Objekten auf. Sie definiert zusätzlich den Konstruktor, dem die Menge von Referenzkonfigurationen und die maximale Anregungsstufe übergeben werden.

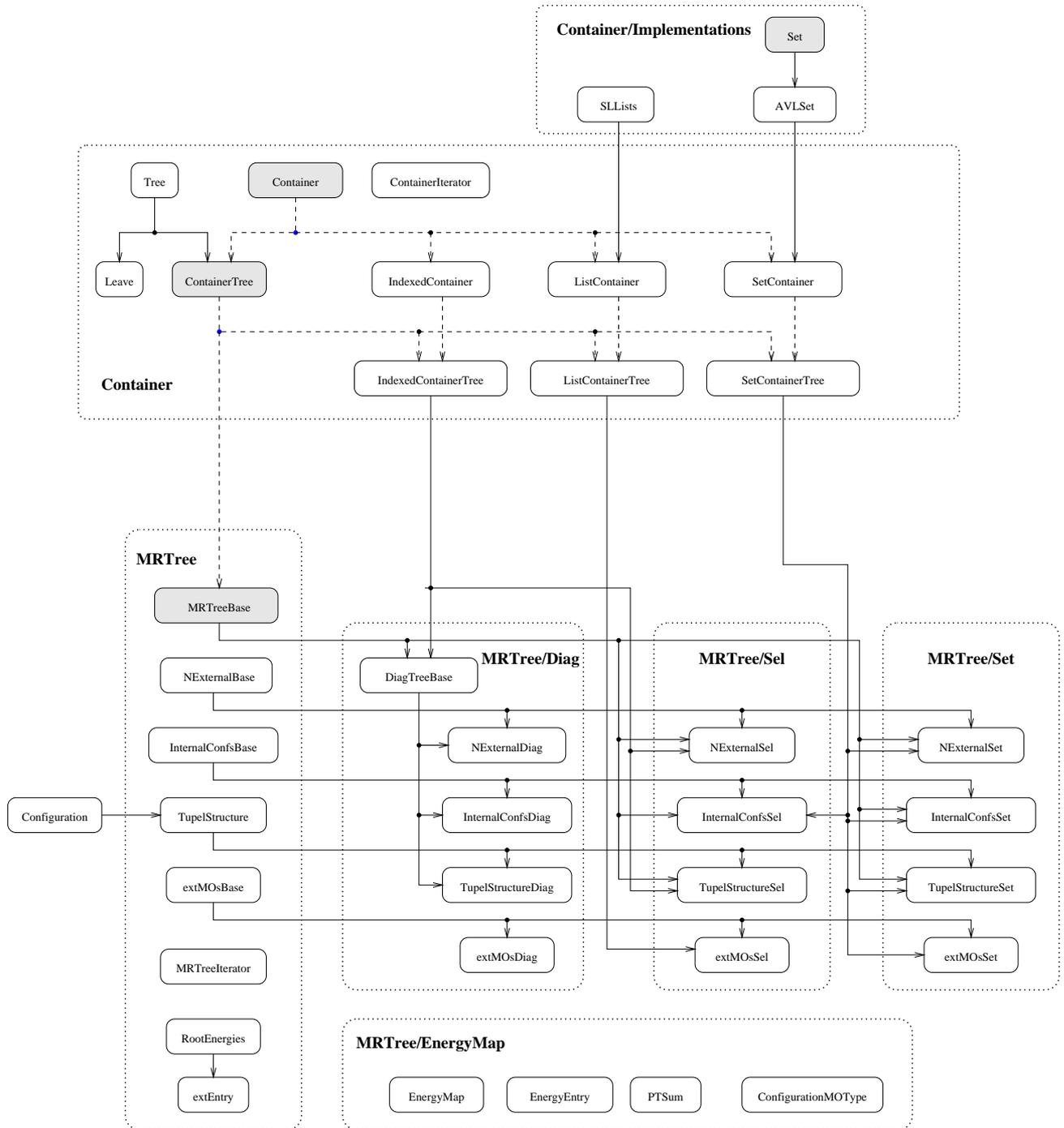


Abbildung 4.5: Klassenhierarchie: Container des Multi-Referenz-Baums

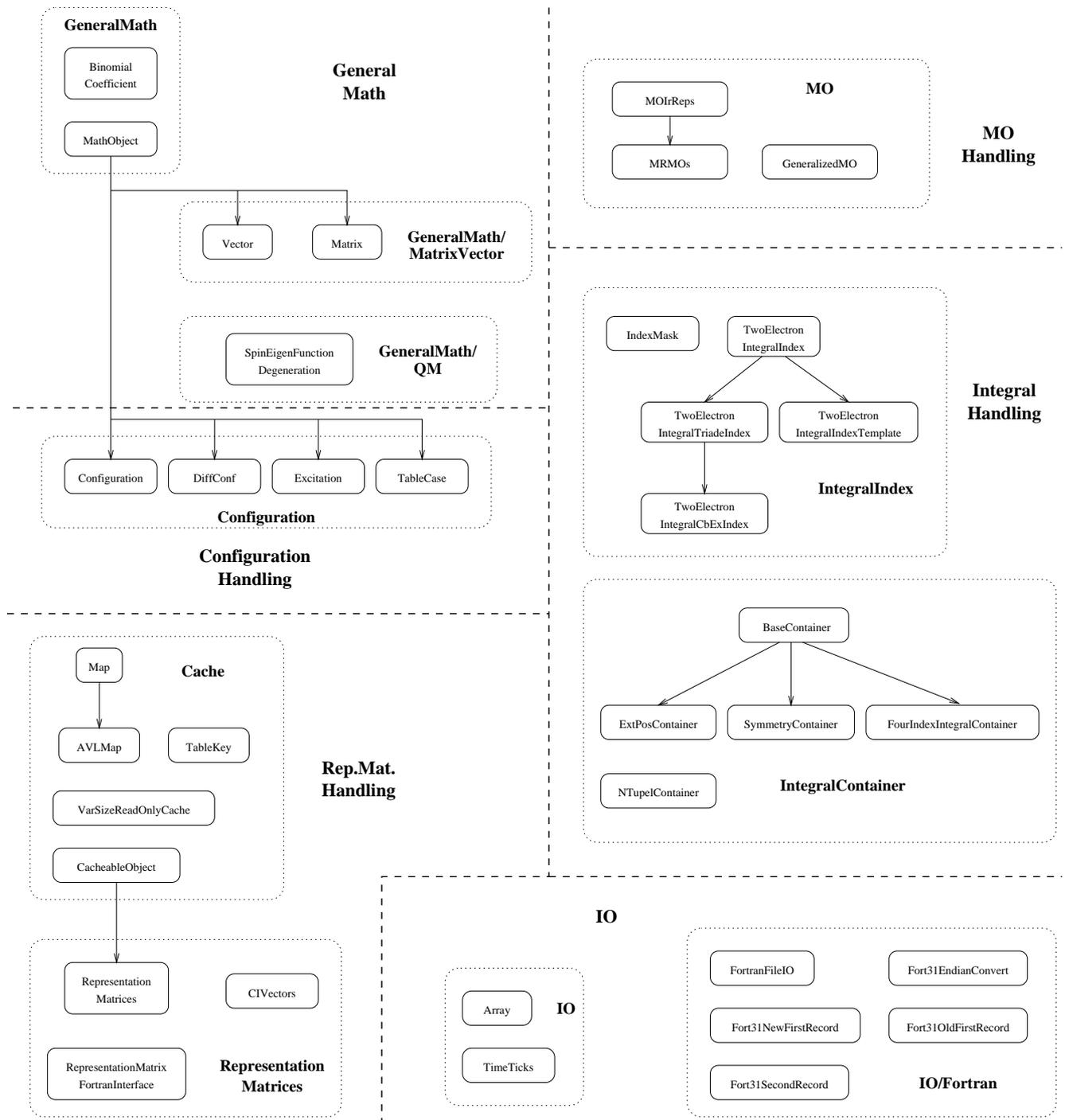


Abbildung 4.6: Klassenhierarchie (Ausschnitt)

**Listing 4.12** Klassendeklaration für ein einfaches CI

---

```

class MRCI {
public:
    MRCI(const ConfigurationSet & references, int maxExc = 2) :
        references(references), maxExc(maxExc);

    ~MRCI();

    // generate MR-CI space
    void    genSpace();

    // calculate Hamilton Matrix
    void    calcHamilton();

private:
    const ConfigurationSet & references;    // set of reference configurations
    int maxExc;                            // max excitation level

    ConfigurationSet    MRCIConfs;        // set of MRCI configurations

    // some helpful objects:
    MRMOS                mrmos;          // information about MOs

    DiffConf             diffConf;       // difference configuration
    TableCase            *tableCase;     // interaction class

    VarSizeReadOnlyCache<TableKey, HMatElements<MatrixType, VectorType> >
        *Hcache;                        // cache for representation matrices
};

```

---

#### 4.5.3.2 Erzeugung des Raums

Das folgende Programmfragment generiert alle Konfigurationen eines  $n$ -fach angeregten MR-CIs:

**Listing 4.13** Programmfragment zur Generierung eines MR-CI Raumes

---

```

void    MRCI::genSpace()
{
    ConfigurationSet    internal[maxExc+1];    // set of internal configuration rests

    // use annihilators -----
    Pix iRef = references.first();
    while ( iRef )
    {
        for ( int i=0 ; i<=maxExc ; i++ )
        {
            MOIterator    annihilators(i, &mrmos, 0);
            while ( !annihilators.isEnd() )
            {
                Configuration<MOType>    conf(references(iRef));
                conf -= annihilators;
                if ( conf.getNumberOfElectrons() )
                    internal[i].add(conf);
                annihilators.next();
            }
        }
        references.next(iRef);
    }

    // use creators -----
    for ( int i=0 ; i<=maxExc ; i++ )
    {
        Pix iInt = internal[i].first();
        while ( iInt )
        {
            MOIterator    creators(i, &mrmos, 0,
                mrmos.getProd(internal[i](iInt).calcIrRep(mrmos), irrep));
            while ( !creators.isEnd() )
            {
                Configuration<MOType>    conf(internal[i](iInt));
                conf += creators;
                if ( conf.getNumberOfElectrons() )
                    MRCIConfs.add(conf);
                creators.next();
            }
            internal[i].next(iInt);
        }
    }
}

```

---

Diese Methode erzeugt den Konfigurationsraum, der durch  $1 \dots n$ -fach Anregungen bezüglich einer Menge von Referenzkonfigurationen generiert wird. Dazu werden

zunächst alle möglichen  $1 \dots n$ -fach Vernichter auf die Referenzkonfigurationen angewendet.

Das zugehörige Programmfragment enthält drei Schleifen: Die äußerste iteriert über die Menge der Referenzkonfigurationen, die mittlere über die Anregungsstufe und die innerste über die Vernichter dieser Anregungsstufe. Das Objekt `M0Iterator` stellt einen Iterator über die möglichen MO-Kombinationen zur Verfügung und befreit den Code an dieser Stelle von solchen Details. `Configuration<M0Type> conf( references(iRef))` holt eine Referenzkonfiguration aus der Menge und wendet den Vernichter durch `conf -= annihilators` darauf an. Sofern die sich dabei ergebende Konfiguration nicht Null ist<sup>2</sup>, wird sie mittels `internal[i].add(conf)` der Menge der Konfigurationen mit  $i$  Löchern hinzugefügt. Dieser einfache Aufruf löst auf sehr elegante Weise ein bei MR-CI Räumen auftretendes Problem: die doppelte Erzeugung von Konfigurationen. Der Datentyp Menge hat von sich aus die Eigenschaft, Elemente nur einfach zu enthalten. Wird ein bereits in einer Menge enthaltenes Element dieser Menge noch einmal hinzugefügt, so bleibt diese Operation wirkungslos. Es existieren sehr effiziente Algorithmen zur Realisierung solcher Mengenoperationen, deren genaue Formulierung und Verknüpfung mit bestimmten Datenstrukturen beim Aufruf `internal[i].add(conf)` jedoch nicht bekannt sein muß.

Nach der Anwendung der Vernichter erfolgt analog die Anwendung der Erzeuger. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die erzeugten Konfigurationen einer gewissen irreduziblen Darstellung angehören müssen. Durch den speziellen Konstruktoraufruf des `M0Iterator` wird sichergestellt, daß nur solche Erzeuger generiert werden, die zusammen mit der irreduziblen Darstellung des Konfigurationsrestes die gewünschte Gesamtsymmetrie haben.

### 4.5.3.3 Berechnung der Hamilton-Matrix

Das folgende Programmfragment berechnet die Hamilton-Matrixelemente zwischen gegebenen Konfigurationsmengen:

---

**Listing 4.14** Programmfragment zur Generierung der Hamilton-Matrix

---

```
void MRCI::calcHamilton()
{
  Pix iIter = MRCIConfs.first();
  while ( iIter )
  {
    Pix jIter = MRCIConfs.first();
    while ( jIter )
    {
      diffConf.calcDiffConf(MRCIConfs(iIter), MRCIConfs(jIter));
      tableCase->calc(diffConf);

      const HMatElements<MatrixType, VectorType> *repMats =
        (*Hcache)[TableKey(*tableCase)];

      MatrixType pp[repMats->getNumberOfRows()*repMats->getNumberOfColumns()];
      repMats->getMatrix(pp, diffConf, *tableCase);

      // do something useful
      ...

      MRCIConfs.next(jIter);
    }
    MRCIConfs.next(iIter);
  }
}
```

---

Diese Methode berechnet die Hamilton-Matrixelemente innerhalb des durch `MRCIConfs` gegebenen Raums. Die Routine macht in dieser allgemeinen Form keinen Gebrauch von speziellen Eigenschaften einer Multi-Referenz Wellenfunktion

---

<sup>2</sup>Dies geschieht, wenn ein MO vernichtet werden soll, welches in der Konfiguration nicht vorhanden ist.

und könnte daher auch zum Aufbau von Hamilton-Matrizen ganz anderer Wellenfunktionstypen dienen.

Das Programmfragment besteht aus zwei Schleifen, die über die Zeilen und Spalten der Matrix laufen. Für jedes Konfigurationspaar wird die Differenzkonfiguration mittels `diffConf.calcDiffConf(MRCIConfs(iIter), MRCIConfs(jIter))` bestimmt. Daran schließt sich die Bestimmung der Table-CI Labels (`tableCase->calc(diffConf)`) und der Zugriff auf den Cache der Darstellungsmatrizen (`... *repMats = (*Hcache)[TableKey(*tableCase)]`) an. Der Aufruf `repMats->getMatrix(pp, diffConf, *tableCase)` schließlich berechnet einen vollständigen Block von Matrixelementen für 0-, 1- und 2-fach Anregungen durch Multiplikation der Raum- mit den Spinteilen. An dieser Stelle können sich Operationen zur Weiterverarbeitung der Matrixelemente anschließen.

Offensichtlich ist dieses MR-CI Programm weit davon entfernt, ein Optimum an Effizienz darzustellen. Beispielsweise wird kein Gebrauch von der intern-/extern-Trennung gemacht, was ein quadratisches Skalierungsverhalten in der Größe des Raums zur Folge hätte. Die Ausnutzung der intern-/extern-Trennung ließe sich relativ einfach realisieren, wurde jedoch im Interesse der Klarheit des Beispiels nicht vorgenommen. Ferner geht dieses Beispiel von einem vollständigen MR-CI Raum aus. Der konzeptionelle Aufwand für eine effiziente Behandlung von selektierten Wellenfunktionen ist jedoch beträchtlich.

# Kapitel 5

## nwendun en

### 5.1 Potentialkurven von O<sub>2</sub>

Die Gestalt der O<sub>2</sub>-Potentialkurven ist in der Literatur hinreichend beschrieben [41] und dient hier als Referenz zu einer automatisierten Rechnung mit Hilfe des DIESEL-CIs.

Die Rechnung wurde in einer ANO Basis mit 14s9p4d Primitiven kontrahiert zu 7s6p3d und zusätzlichen *s*-, *p*- und *d*-Rydbergfunktionen durchgeführt. Die Orbitale wurden durch ein zweifach-ionisiertes SCF und anschließend minimal-CAS mit zwei offenen Schalen im Triplett-Zustand erzeugt.

An einem Geometriepunkt wurde die DIESEL-CI Rechnung mit den in Listing 5.1 gezeigten Eingabedaten gestartet.

---

**Listing 5.1** DIESEL-CI Parameter zur Berechnung von O<sub>2</sub>-Potentialkurven

---

```
# MOs
MOEquivalence           = auto

# electrons / state
NumberOfElectrons       = 12
Multiplicities          = { 1 3 }
IrReps                  = { 0 1 2 3 4 5 6 7 }
Roots                   = { 1 2 3 4 }

# selection
SelectionThresholds     = { 1e-3 1e-4 1e-5 1e-6 }
SelectionEstimationMode = EpsteinNesbet

# extrapolation
fullMRCIExtrapolation  = { EpsteinNesbet }

MaxHamiltonStorageMem  = 500MB
```

---

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 5.1 (links und Mitte) im Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Daten [41] (rechts) dargestellt. Das linke Bild zeigt alle berechneten Zustände, während das mittlere nur eine Auswahl der untersten enthält. Beim Vergleich ist zu beachten, daß die Literaturkurven die Stützwerte zustandsgebunden verbinden, während die neu berechneten Kurven durch Spline-Interpolation der jeweils *i*-ten Wurzel entstanden sind. Daraus erklärt sich beispielsweise der Unterschied beim <sup>13</sup>Π<sub>u</sub>-Zustand um *r* = 2.4 Bor. Der Zeitbedarf für die gesamte Rechnung beträgt ca. 24h auf einem 450 MHz Pentium II Rechner unter Linux.

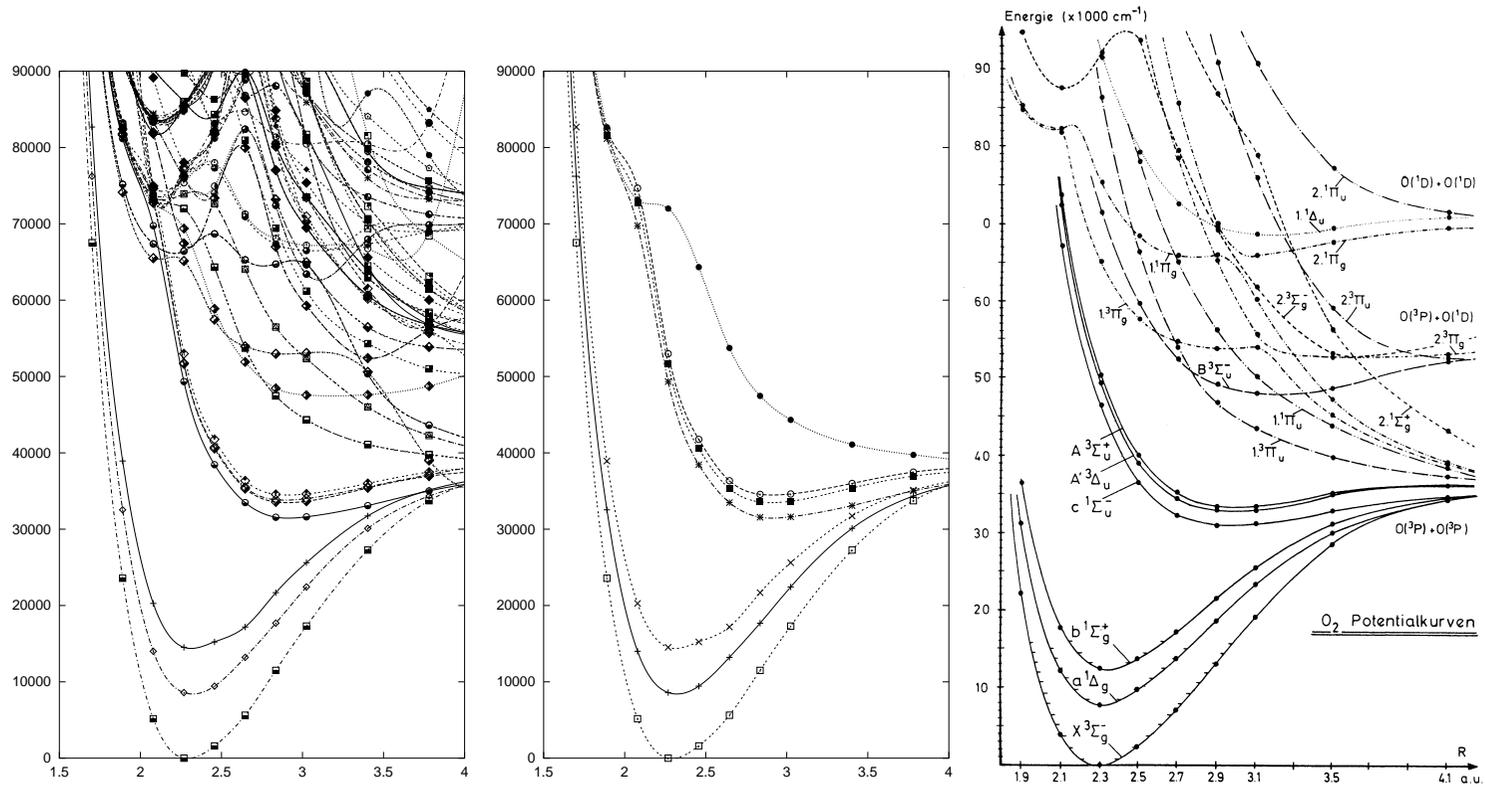


Abbildung 5.1:  $O_2$ -Potentialkurven, „black-box“ (links und Mitte) vs. „hand-made“ (rechts)

Die Kurven stimmen sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit den Referenzkurven aus der Literatur überein. Die maximale Abweichung ist bei der Tiefe des Potentialtopfes zu finden und beträgt ca. 0.1 eV.

## 5.2 Potentialkurven von CH<sup>+</sup>

Die letzten in der Literatur veröffentlichten Potentialkurven von CH<sup>+</sup> stammen von 1987 [42]. Ein Vergleich dieser Kurven mit dem Experiment [43] zeigte speziell für die Tiefe des Minimums des A1Π-Zustands eine schlechte Übereinstimmung. Aus diesem Grunde werden die Rechnungen hier auf heute zugänglichem Niveau wiederholt.

Die Rechnung wurde in einer CC-PVQZ (correlation consistent polarization valence quadruple zeta) Basis mit 12s6p3d2f Primitiven kontrahiert zu 5s4p3d2f durchgeführt. Die Orbitale wurden durch ein SCF erzeugt.

Listing 5.2 zeigt die Eingabedaten für die DIESEL-CI Rechnung.

---

### Listing 5.2 DIESEL-CI Parameter zur Berechnung von CH<sup>+</sup>-Potentialkurven

---

```
# MOs
MOEquivalence          = auto

# electrons / state
NumberOfElectrons      = 6
Multiplicities         = { 1 3 }
IrReps                 = { 0 1 2 3 }
Roots                  = { 1 2 3 4 }

# selection
SelectionThresholds    = { 1e-3 1e-4 1e-5 1e-6 }
SelectionEstimationMode = EpsteinNesbet

# extrapolation
fullMRCIExtrapolation = { EpsteinNesbet }

MaxHamiltonStorageMem = 500MB
```

---

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 5.2 (links) im Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Daten [42] (rechts) dargestellt. Der Vergleich mit dem Experiment [43] zeigt, daß die mit dem DIESEL-CI neu berechneten Potentialkurven bei den Minima bis auf 100–200 cm<sup>-1</sup> mit dem Experiment übereinstimmen. Der Zeitbedarf für die gesamte Rechnung beträgt ca. 3h auf einem 450 MHz Pentium II Rechner unter Linux.

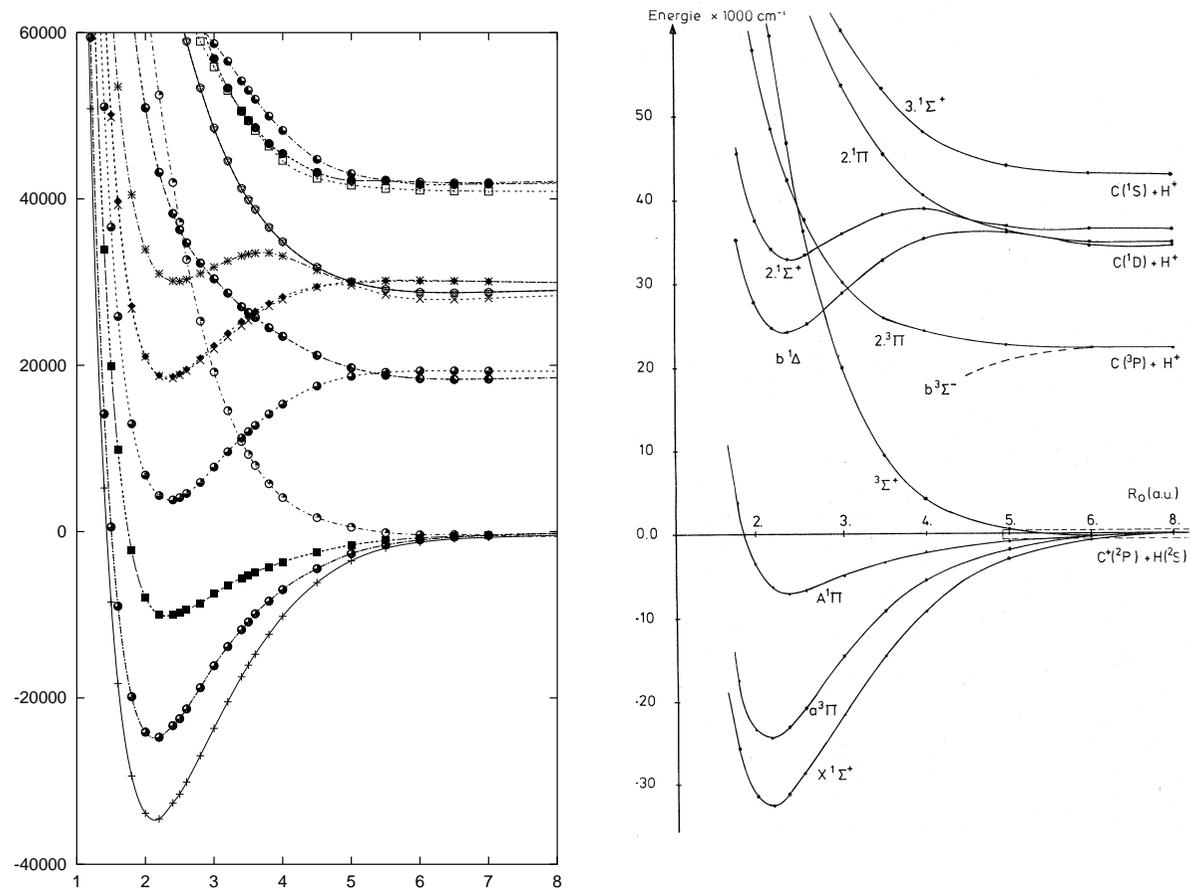


Abbildung 5.2:  $\text{CH}^+$ -Potentialkurven, „black-box“ (links) vs. „hand-made“ (rechts).

## 5.3 $C_6$

In Fortsetzung von [8] wurden verschiedene Isomere des  $C_6$ -Moleküls untersucht. Die Beschreibung dieser Kohlenstoff-Cluster stellt auf Grund starker Elektronenkorrelationseffekte eine Herausforderung für die Theoretische Chemie dar. Eine Vorhersage, welche Geometrie den tiefstliegenden Grundzustand besitzt, ist wegen außerordentlich dichten energetischen Lage dieser Zustände außerordentlich schwierig.

### 5.3.1 Motivation

Cluster mit einer geringen Anzahl  $n = 1 \dots 20$  von Atomen können allgemein als sehr einfache Modellsysteme der Festkörper dienen. Durch die Beschränkung auf eine geringe Zahl von Atomen können Methoden von hohem theoretischen Niveau eingesetzt werden. Dies ist notwendig, da die in den Clustern auftretenden Bindungssituationen häufig einen speziellen Charakter haben, der mit einfacheren Methoden nur schwierig zu beschreiben ist. Da die Cluster in der Zahl der Atome  $n$  nur langsam gegen die Festkörpereigenschaften konvergieren, beschränkt sich die Auswertung der Rechenergebnisse häufig auf die Extraktion grundlegender Bauprinzipien. Neben der Geometrie sind darüber hinaus z. B. die Energetik, die elektronische Struktur und die Spektren von Interesse. Die berechneten Spektren können für eine Identifikation bestimmter Cluster und deren Geometrie im Experiment [44] hilfreich sein.

### 5.3.2 Qualitative elektronische Struktur von $C_n$

Das lineare  $C_n$  ist ein Modell für einen eindimensionalen Festkörper. Für diesen hat Shockley bereits 1939 gezeigt [45], daß zwei terminale  $\sigma$ -Orbitale ( $t$ -MOs) existieren. Abbildung 5.3 zeigt das Atomgerüst von  $C_4$  mit den den  $(n - 1)$   $\sigma$ - und den zwei  $t$ -MOs.

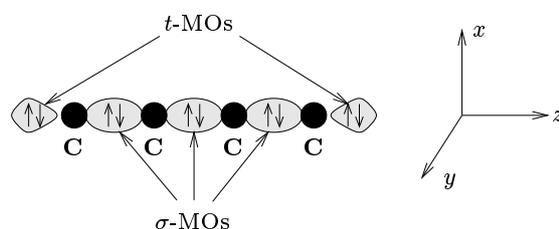


Abbildung 5.3:  $\sigma$ - und  $t$ -MOs bei  $C_n$

Mit der Gesamtzahl Valenzelektronen  $4n$  ergibt sich die Zahl der  $\pi$ -Elektronen zu

$$\underbrace{4n}_{\text{Gesamtzahl } e^-} - \underbrace{(2n - 2)}_{\sigma\text{-MOs}} - \underbrace{4}_{t\text{-MOs}} = 2n - 2, \quad (5.1)$$

die sich auf  $\pi_x$ - und  $\pi_y$ -Orbitale verteilen. Abbildung 5.4 zeigt diesen Sachverhalt. Die energetisch günstigsten Konstellationen sind daher für ungerade  $n$  ein linearer Singulett-Grundzustand und für gerade  $n$  entweder ein linearer Triplett- oder ein zyklischer Singulett-Grundzustand. Der Ringschluß bietet den energetischen Vorteil der Spinpaarung und der Knüpfung einer zusätzlichen Bindung. Nachteilig wirkt sich für kleine  $n$  die Ringspannung des Systems aus. Folglich wird für größere geradzählige  $n$  eine zyklische Form bevorzugt werden.  $C_6$  liegt im Bereich des Übergangs von der linearen zu zyklischen Form wodurch sich die geringen Energieunterschiede zwischen diesen Geometrieformen erklären.

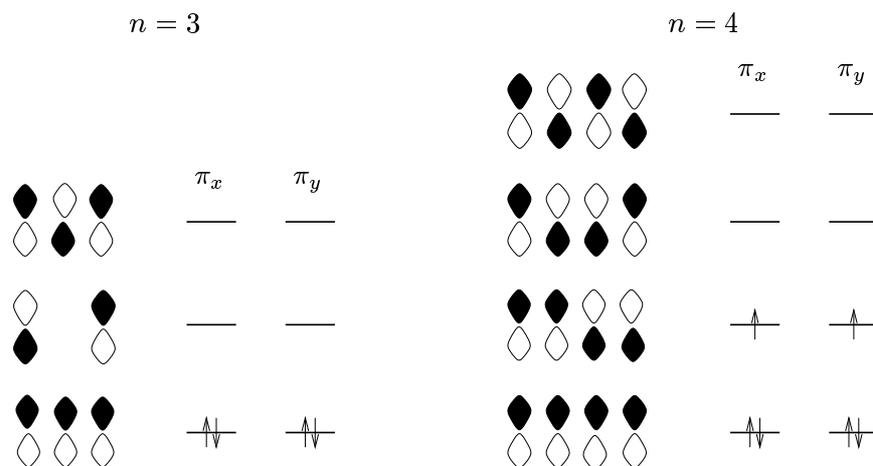


Abbildung 5.4: Struktur und Besetzung der  $\pi_x$  und  $\pi_y$  MOs bei  $C_n$  für  $n$  ungerade und gerade

Für eine Vorhersage welche Spezies im Experiment auftretenden wird, ist neben der Energetik noch zu berücksichtigen, daß die Bedingungen unter denen das Experiment stattfindet die Entstehung des einen oder anderen Isomers begünstigen kann. Hohe Temperaturen begünstigen aufgrund der höheren Entropie der zyklischen Isomere beispielsweise die Bildung der linearen Isomere. Auf eine explizite Behandlung dieser Effekte kann jedoch in dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

### 5.3.3 Rechenparameter

Dieser Abschnitt beschreibt zunächst mit welchen Parametern die Rechnungen durchgeführt wurden, um daran anschließend Ergebnisse der Rechnungen für die Grundzustände in den verschiedenen Geometrien vorzustellen. Durch das neue Programm wurde die Berechnung von Anregungsspektren ermöglicht, welche durch Verknüpfung mit den berechneten Oszillatorstärken zu simulierten Spektren weiterverarbeitet werden konnten.<sup>1</sup> Bei den Rechnungen wurden alle 24 Valenzelektronen korreliert.

#### 5.3.3.1 Geometrie

Es wurden die in Tabelle 5.1 dargestellten Geometrien des  $C_6$ -Moleküls näher untersucht. Die Geometrien entsprechen denen aus [8]. Sie wurden für die lineare und die  $D_{6h}$ -Form von Parasuk und Almlöf [46] sowie für die  $D_{3h}$ -Form von Hutter und Lüthi [47] mittels CCSD(T) [48] optimiert.

#### 5.3.3.2 AO-Basis

Zur Untersuchung von Basissatzeffekten wurden die Rechnungen mit drei verschiedenen Basissätzen (Dunning [49], ANO (atomic natural orbital) [50] und CC-PVQZ (correlation consistent-polarization valence quadruple zeta)) [51] durchgeführt. In Tabelle 5.2 ist das Kontraktionsschema, die enthaltenen Drehimpulsfunktionen und die Zahl der sich ergebenden primitiven und kontrahierten Basisfunktionen dargestellt. Die Verwendung der CC-PVQZ-Basis beschränkte sich dabei auf die Rechnungen zum Grundzustand der Isomere.

<sup>1</sup>Da sich diese Arbeiten noch im Fluß befinden, sollen sie hier nicht näher diskutiert werden.

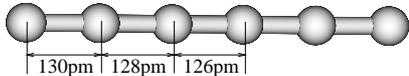
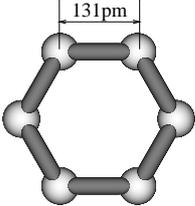
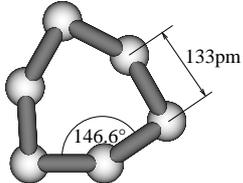
Kurzform	Punktgruppe	Abelsche Untergruppe	Grundzustand	Geometrie
linear	$D_{\infty h}$	$D_{2h}$	$^3\Sigma_g^-$	
$D_{6h}$	$D_{6h}$	$D_{2h}$	$^1A_{1g}$	
$D_{3h}$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	$^1A'_1$	

Tabelle 5.1: betrachtete Geometrien von  $C_6$ 

Kurzform	Basis/Kontraktion	Anzahl Funktionen	
		primitive	kontrahiert
DUN	(9s5p1d)[5s3p1d]	174	114
ANO	(10s6p3d)[5s3p2d]	258	144
CC-PVQZ	(12s6p3d2f)[5s4p3d1f]	354	234

Tabelle 5.2: verwendete AO-Basissätze zur Berechnung von  $C_6$ 

### 5.3.3.3 Orbitalgenerierung

Bei den Rechnungen wurden drei verschiedene Orbitaltypen verwendet:

1. SCF- bzw. 1-Determinanten CAS-Orbitale:

Abbildung 5.5 [8] zeigt die sich daraus ergebenden Energien der Orbitale der  $C_6$ -Isomere und ihre Symmetrieklassifizierungen. Abbildung 5.5 dient als Ausgangspunkt für die Wahl der CAS-Räume.

2.  $n/m$  CAS-Orbitale ( $n$ -Elektronen in  $m$ -Orbitalen):

Um den Rechenaufwand für das CAS in Grenzen zu halten, können nur die energetisch am höchsten liegenden Elektronen mit den korrespondierenden Orbitalen berücksichtigt werden. Nach Abbildung 5.5 bietet es sich daher an, für die  $D_{6h}$ -Form und die  $D_{3h}$ -Form nur die  $\pi$ -Elektronensysteme zu korrelieren. Diese enthalten 12 Elektronen in 6 Orbitalen. Zur Korrelation werden jeweils die darüberliegenden antibindenden Orbitale benötigt, so daß ein 12/12-CAS zweckmäßig erscheint.

Das lineare System stellt einen Sonderfall dar, da hier ein  $\sigma_u$ - und ein  $\sigma_g$ -Orbital energetisch innerhalb des  $\pi$ -Systems liegt. Da es sich bei den beiden  $\sigma$ -Orbitalen um qualitativ andere Orbitale handelt, wurden zwei Varianten des

Geometrie	SCF-Besetzung (in $D_{2h}$ bzw. $C_{2v}$ )								1-det. CAS
linear	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	${}^3\Sigma_g^-$
	6	0	1	1	0	5	2	2	
$D_{6h}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	—
	5	2	1	1	0	4	4	1	
$D_{3h}$			$A_1$	$B_1$	$B_2$	$A_2$			—
			9	6	2	1			

Tabelle 5.3: Parameter zur Orbitalgenerierung

CAS-Raums betrachtet: ein 10/10-CAS, welches nur die  $\pi$ -Elektronen enthält, und ein 14/14-CAS, welches die  $\pi$ -Elektronen und die zwei  $\sigma$ -Orbitale enthält.

### 3. „natürliche“ Orbitale:

Die natürlichen Orbitale wurden durch die Diagonalisation von Dichtematrizen auf der Basis von MR-CI Rechnungen mit einem Selektionsschwellwert von  $10^{-6}$  H berechnet.

## 5.3.4 Energetische Lage der Grundzustände

### 5.3.4.1 Wahl des Referenzraums

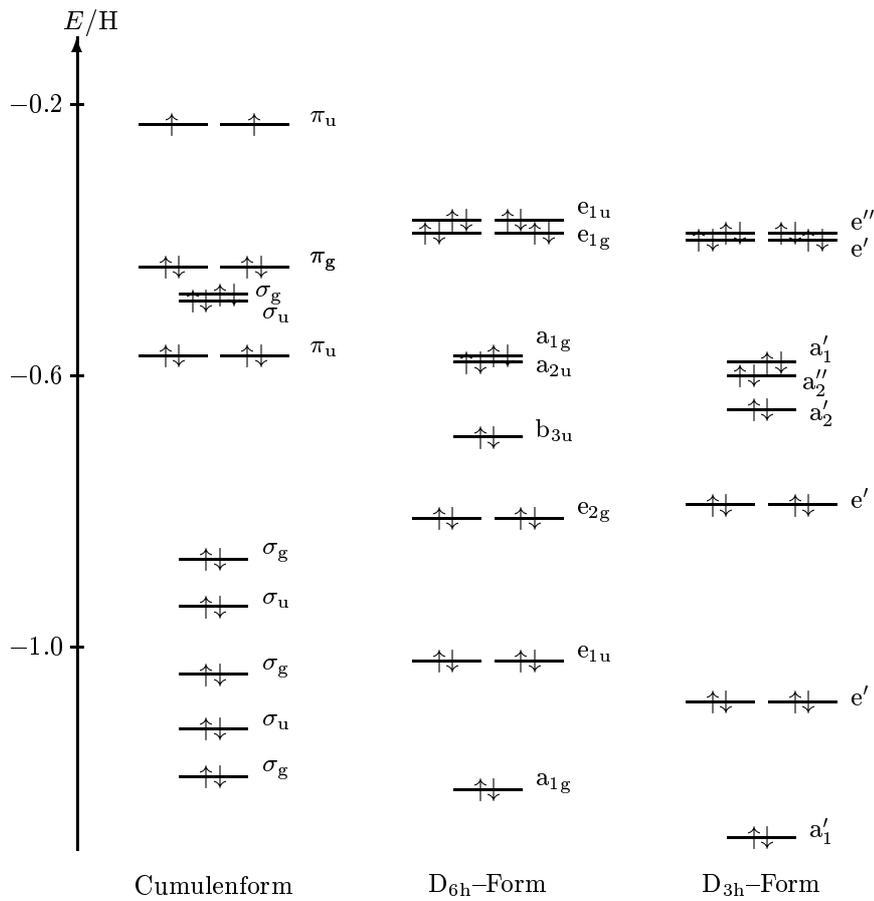
Der Referenzraum wurde durch das in Abschnitt 4.1.5.1 beschriebene Verfahren selbstkonsistent erzeugt. Der Schwellwert für eine Aufnahme von Konfigurationen in den Referenzraum betrug dabei 0.004.

### 5.3.4.2 Ergebnisse

Tabelle 5.4 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen für die Grundzustände der betrachteten Isomere aufgeschlüsselt nach den bei der Rechnung verwendeten Orbitale. Die Tabelle enthält:

1. die Größen der generierten und bei einem Schwellwert von  $T = 10^{-7}$  H selektierten Räume nach Konfigurationen und CSFs,
2. die variationelle Energie innerhalb des selektierten Raums  $E_{\text{sMR-CI}}$ ,
3. die Höhe der Energiesumme  $\sum \delta E_{|i\rangle}$ ,
4. den Extrapolationsparameter  $\lambda_l$ , der ein Maß für die Überschätzung der Korrelationsenergie durch die Epstein-Nesbet Störungstheorie ist,
5. die nach Peyerimhoff und Bunker auf den vollständigen MR-CI Raum extrapolierte Energie  $\hat{E}_{\text{MR-CI}}$ ,
6. die mittels der Davidson-Extrapolation [6, 52] auf den Full-CI Raum extrapolierte Energie  $\hat{E}_{\text{FCI}}$  und
7. den Anteil der Referenzwellenfunktion an der selektierten Wellenfunktion.

Tabelle 5.5 enthält die sich aus Tabelle 5.4 ergebenden Energiedifferenzen basierend auf der variationellen, der auf den vollen MR-CI Raum und der auf den Full CI

Abbildung 5.5: Orbitalenergien der Isomere des  $C_6$ -Moleküls

Raum extrapolierten Energie in kcal/mol für die verschiedenen Basen und Orbitale. Die Differenzen sind auf das jeweilige Spaltenminimum innerhalb eines Energietyps bezogen. Abbildung 5.6 enthält die Davidson-extrapolierten Energiedifferenzen aus Tabelle 5.5 grafisch aufbereitet.

Geom.	DUN					ANO			CC-PVQZ		
linear	Parameter	Orbitale				Parameter	Orbitale		Parameter	Orbitale	
		min. CAS	10/10-CAS	14/14-CAS	natürlich		min. CAS	natürlich		min. CAS	natürlich
	gen. Konf.	346 683	346 683	346 683	346 683	gen. Konf.	1.1 Mio.	1.8 Mio.	gen. Konf.	1.8 Mio.	4.7 Mio.
	gen. CSFs	2.3 Mio.	2.3 Mio.	2.3 Mio.	2.3 Mio.	gen. CSFs	7.6 Mio.	11.6 Mio.	gen. CSFs	11 Mio.	31 Mio.
	sel. Konf.	47 752	49 053	46 156	42 998	sel. Konf.	69 133	56 955	sel. Konf.	109 255	91 643
	sel. CSFs	271 844	276 977	259 580	243 846	sel. CSFs	399 417	324 593	sel. CSFs	634 727	522 145
	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.48392	-227.4885	-227.48771	-227.48744	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.5064	-227.51237	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.58468	-227.59323
	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.01580	-0.01658	-0.01549	-0.01375	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.02396	-0.02018	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.04780	-0.04433
	$\lambda_l$	0.5889	0.5910	0.6007	0.5466	$\lambda_l$	0.6326	0.4851	$\lambda_l$	0.6767	0.5453
	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.49322	-227.4983	-227.49702	-227.49496	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.52156	-227.52216	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.61703	-227.61741
	$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.59581	-227.59999	-227.59947	-227.59614	$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.63137	-227.63048	$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.73651	-227.73561
	$c^2$	0.8293	0.8311	0.8305	0.8318	$c^2$	0.8240	0.8259	$c^2$	0.8264	0.8276
$D_{6h}$	Parameter	SCF	Orbitale			Parameter	SCF	natürlich	Parameter	SCF	natürlich
			12/12-CAS	natürlich							
	gen. Konf.	973 086	1.1 Mio.	973 086		gen. Konf.	1 Mio.	2.1 Mio.	gen. Konf.	5.1 Mio.	5.4 Mio.
	gen. CSFs	5.6 Mio.	5.8 Mio.	5.6 Mio.		gen. CSFs	3.7 Mio.	11.2 Mio.	gen. CSFs	30.5 Mio	30.9 Mio.
	sel. Konf.	92 586	101 968	84 943		sel. Konf.	124 980	103 671	sel. Konf.	192 265	174 017
	sel. CSFs	249 027	282 484	243 409		sel. CSFs	295 549	274 758	sel. CSFs	411 415	406 436
	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.47491	-227.49184	-227.49728		$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.48957	-227.52195	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.57992	-227.60844
	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.03542	-0.03771	-0.02807		$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.03438	-0.0346	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.06731	-0.05585
	$\lambda_l$	0.5771	0.6341	0.6745		$\lambda_l$	0.44411	0.6344	$\lambda_l$	0.5749	0.5717
	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.49536	-227.51576	-227.51622		$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.50484	-227.54397	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.61862	-227.64038
$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.59686	-227.60808	-227.61132		$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.61994	-227.64507	$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.73633	-227.75164	
$c^2$	0.8339	0.8427	0.8405		$c^2$	0.8225	0.8362	$c^2$	0.8327	0.8377	
$D_{3h}$	Parameter	SCF	Orbitale			Parameter	SCF	natürlich	Parameter	SCF	natürlich
			12/12-CAS	natürlich							
	gen. Konf.	677 060	1.1 Mio.	677 060		gen. Konf.	1.2 Mio.	1.2 Mio.	gen. Konf.	3.6 Mio.	4.4 Mio.
	gen. CSFs	2.0 Mio.	3.5 Mio.	2.0 Mio.		gen. CSFs	3.8 Mio.	3.5 Mio.	gen. CSFs	10.5 Mio.	12.1 Mio.
	sel. Konf.	90 334	100 229	84 877		sel. Konf.	131 628	118 280	sel. Konf.	242 892	217 119
	sel. CSFs	171 195	191 554	165 370		sel. CSFs	244 144	226 308	sel. CSFs	449 225	407 475
	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.48517	-227.49524	-227.49601		$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.50746	-227.51998	$E_{\text{sMR-CI}}$	-227.59812	-227.61107
	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.01448	-0.01539	-0.01229		$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.01842	-0.0165	$\sum \delta E_{ i\rangle}$	-0.03393	-0.03243
	$\lambda_l$	0.6296	0.6547	0.6934		$\lambda_l$	0.64458	0.5464	$\lambda_l$	0.6659	0.5584
	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.49429	-227.50531	-227.50453		$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.51933	-227.52904	$\hat{E}_{\text{MR-CI}}$	-227.62072	-227.62918
$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.59706	-227.60851	-227.60665		$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.62723	-227.63501	$\hat{E}_{\text{FCI}}$	-227.73882	-227.74642	
$c^2$	0.8333	0.8345	0.8340		$c^2$	0.8304	0.8317	$c^2$	0.8325	0.8326	

Tabelle 5.4: Grundzustände von  $C_6$ , verschiedene Basen und Geometrien, Selektionsschwellwert  $T = 10^{-7}$ , Energien in Hartree

Energietyp	SCF/min. CAS				Orbitale 14/14-, 12/12-CAS		natürlich			
	Geometrie	DUN	ANO	CC-PVQZ	Geometrie	DUN	Geometrie	DUN	ANO	CC-PVQZ
$\Delta E_{\text{MRCI}}$	linear	0.78	0.66	8.37	linear	4.20	linear	6.13	5.97	11.11
	D6h	6.39	11.15	11.34	D6h	2.12	D6h	0.00	0.00	1.64
	D3h	0.00	0.00	0.00	D3h	0.00	D3h	0.79	1.23	0.00
$\Delta \hat{E}_{\text{MR-CI}}$	linear	1.33	0.00	2.30	linear	10.88	linear	13.24	13.59	14.31
	D6h	0.00	10.42	1.31	D6h	0.00	D6h	0.00	0.00	0.00
	D3h	0.67	1.39	0.00	D3h	6.51	D3h	7.28	9.30	6.98
$\Delta \hat{E}_{\text{FCI}}$	linear	0.78	0.00	1.44	linear	5.31	linear	9.46	9.09	9.99
	D6h	0.12	7.12	1.55	D6h	0.27	D6h	0.00	0.00	0.00
	D3h	0.00	2.58	0.00	D3h	0.00	D3h	2.91	6.27	3.25

Tabelle 5.5: relative Lage der Grundzustände von C<sub>6</sub> basierend auf Tabelle 5.4, Energiedifferenzen in kcal/mol bezogen auf Minimum

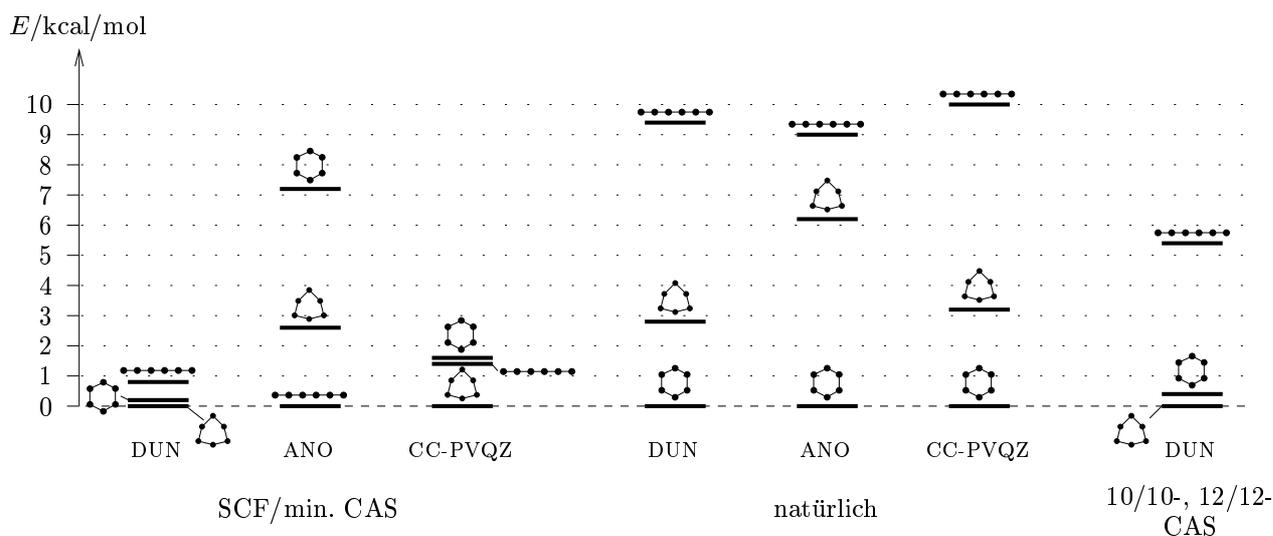


Abbildung 5.6: relative energetische Lage der Grundzustände von  $C_6$  auf Basis der Davidson-extrapolierten Energiewerte in Abhängigkeit der Orbitale und Basen

### 5.3.4.3 Diskussion

Für die lineare Geometrie enthält Tabelle 5.4 die zuvor erwähnten CAS-Varianten in Form eines 10/10- und eines 14/14-CAS. Da sich die Ergebnisse jedoch nur marginal unterscheiden, wird im folgenden nur das 10/10-CAS betrachtet.

#### 1. Basissatzeinflüsse:

Eine systematische Basissatzabhängigkeit der relativen energetischen Lage der Isomere ist bei Betrachtung von Abbildung 5.6 nur schwer auszumachen. Allenfalls scheint die lineare Geometrie durch die ANO-Basis leicht bevorzugt zu werden.

#### 2. Orbitaleinflüsse:

Der Typ der verwendeten Orbitale hat dagegen sehr großen Einfluß auf relative energetische Lage der Isomere. Durch die Verwendung von Orbitalen, die aus höher korrelierten Methoden hervorgehen, ergibt sich eine signifikante Absenkung der Energie der zyklischen Systeme. Dies läßt darauf schließen, daß die SCF-Orbitale zur Beschreibung der zyklischen Systeme schlechter geeignet sind, und die Elektronenkorrelation bei den zyklischen Systemen eine größere Rolle spielt. Dies läßt sich anschaulich dadurch begründen, daß die mittlere Entfernung zweier Elektronen bei den zyklischen Systemen aufgrund ihrer höheren Kompaktheit kleiner ist, wodurch sich Korrelationseffekte stärker bemerkbar machen.

Neben der Bevorzugung der zyklischen Systeme durch Orbitale, die durch höher korrelierte Methoden generiert wurden, scheinen die CAS-Orbitale die  $D_{3h}$ - gegenüber der  $D_{6h}$ -Form zu bevorzugen. Dies könnte an einer mangelnden Konvergenz der verwendeten „natürlichen“ Orbitale gegen echte natürliche Orbitale liegen, und wäre durch weitere Rechnungen zu überprüfen. Andererseits könnte auch der gewählte CAS-Raum zur Beschreibung der  $D_{6h}$ -Form zu restriktiv sein. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß nach Tabelle 5.4 das Absinken der variationellen Energie  $E_{\text{SMR-CI}}$  durch die Verwendung von natürlichen Orbitalen gegenüber 12/12-CAS Orbitalen bei sonst vergleichbaren Parametern bei der  $D_{6h}$ -Form stärker ausfällt.

Die Ergebnisse für die CAS-Orbitale stimmen mit denen in [8, 9] überein.

## 5.4 Weitere Anwendungen

Das DIESEL-CI wurde und wird darüber hinaus bei folgenden Anwendungen eingesetzt:

- Reaktionsprofile von thermischen Cyclisierungen von Enin-Allenen [53, 54, 55, 56]
- Energetik und Anregungsspektren von Silicium Clustern [57]
- Elektronisches Spektrum von  $C_2H_2^+$  [58]
- Potentialkurven von BeO [59]
- Struktur von  $C_6Si$  [60]
- Potentialkurven von OHgO bzw. OOHg [61]
- Angeregte Zustände von  $Cl_2CO$



## Kapitel 6

# Zusammenfassung und usblick

Ziel der Arbeit war die Konstruktion von Wellenfunktionen, die die elektronische Schrödingergleichung näherungsweise lösen, das Pauli-Prinzip erfüllen und Eigenfunktionen des Gesamtspinoperators sind. Dies wurde auf Basis eines individuell selektierenden Multi-Referenz CIs erreicht, welches in Form des DIESEL-CI Programmpakets neu implementiert wurde. Das Programmpaket umfaßt die Teile der Selektion, der Diagonalisierung, der auf Multi-Referenz Møller-Plesset erweiterten störungstheoretischen Abschätzung, der Dichtematrix- und der Property-Berechnung. Der Benutzer hat je nach Problemgröße die Wahl, entweder eine konventionell oder eine direkt implementierte Diagonalisierung durchzuführen. Sämtliche Speicherplatzanforderungen erfolgen dynamisch, so daß der Benutzer von der Beschäftigung mit Feldgrenzen oder Speicherplatzzuordnungen befreit ist.

Die Rechengeschwindigkeit des Programms bei der Diagonalisierung wurde im Vergleich zu den vorigen Programmen MRD-CI und DMRD-CI, bezogen auf eine selektierte Zahl von 1 Mio. CSFs, um einen Faktor ca. 200 bzw. ca. 10 erhöht. Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die quadratische Abhängigkeit der Rechenzeit von der Zahl der selektierten Konfigurationen auf eine Skalierung mit Exponenten 1.5–1.6 reduziert werden konnte. Dadurch wird das DIESEL-CI für größere Rechnungen im Vergleich zunehmend schneller. Die erreichte Effizienz des direkten Algorithmus liegt, wie die Analyse in Abschnitt 2.3.1.4 zeigte, mit 77 % für große Probleme bereits nahe am theoretisch Möglichen. Der Algorithmus wurde mit einer Effizienz von > 95% parallelisiert.

Die Neuimplementation des Selektionsprogrammes ist ca. um einen Faktor 100 schneller als die des alten MRD-CI und speichert die selektierten Konfigurationen durch die Darstellung als Baum wesentlich ökonomischer. Sie befreit den Benutzer von der mühseligen und fehlerintensiven Generierung der Startkonfigurationen, berücksichtigt MO-Entartungen selbständig und ist in der Lage, Rechnungen zu mehreren Selektionsschwellwerten in einem Lauf durchzuführen. Um Rechnungen mit vereinigten Konfigurationsräumen entlang einer Potentialkurve zu ermöglichen, können Energiesummen auf der Basis von fremdselektierten Konfigurationsmengen berechnet werden.

Es wurden verschiedene Alternativen zur traditionellen Epstein-Nesbet Störungstheorie implementiert und detailliert untersucht. Dazu zählen die Erweiterung des Referenzproblems durch Testkonfigurationen, die Erweiterung der störungstheoretischen Referenzfunktion unabhängig von der Anregungsbasis des MR-CI und die Multi-Referenz Møller-Plesset Methode. Das letztgenannte Verfahren erscheint bei entsprechender Optimierung des Algorithmus für die Zukunft sehr vielversprechend.

Die durchgeführten Testrechnungen zeigen eine signifikante Verbesserung der Energieextrapolation im Vergleich zu den bisher benutzten Verfahren.

Auf Basis der Dichtematrizen lassen sich in einfacher Weise für beliebige Zustände natürliche Orbitale generieren, die eine näher am Full-CI liegende variationelle Rechnung erlauben. Dadurch kann die zeitaufwendige Generierung optimierter Orbitale durch andere Verfahren (z. B. CAS) überflüssig werden.

Zusätzlich wurde die Durchführung einer selektierten MR-CI Rechnung weitgehend automatisiert. Dies verringert die einzusetzende menschliche Arbeitszeit, sodaß wie in Beispiel des  $O_2$  und  $CH^+$  vollständige Potentialkurven ohne weiteres Zutun des Benutzers zuverlässig berechnet werden können.

Die Benutzung des DIESEL-CI-Programmpakets ist in einem „User’s Guide“, die Übersetzung und Installation in einem „Installation Guide“ ausführlich beschrieben. Das Programm ist für alle verbreiteten UNIX-Workstations (DEC, HP, IBM, SGI, Sun) sowie PCs unter Linux verfügbar und erkennt die betreffende Architektur bei der Übersetzung selbständig. Die objektorientierte Implementation erfolgte in C++. Als Compiler kam der GCC 2.8.1 zum Einsatz.

In Fortsetzung der Arbeiten [9, 8] wurden Anregungsenergien, Dipolmomente und Oszillatorstärken des  $C_6$  Moleküls in der Cumulen-, der Benzol- sowie der  $D_{3h}$ -Form berechnet [62].

Rechnungen am  $C_6Si$  untersuchten die energetische Lage der linearen und der  $C_{2v}$ -Form zueinander und bestimmten die Anregungsenergien zum ersten angeregten Zustand [60].

Das DIESEL-CI ermöglichte die Behandlung von Fragestellungen aus der organischen Chemie, die jenseits von traditionellen Anwendungsgebieten eines CIs liegen und bis dato nur mit weniger aufwendigen Methoden wie beispielsweise DFT zugänglich waren. Die Untersuchungen an Reaktionsprofilen der thermischen Zyklierung von Enin-Allenen [53, 54, 55, 56] brachten wertvolle theoretische Erkenntnisse, die bei der Durchführung der experimentellen Arbeit anschließend von großem Nutzen waren. Eine Behandlung mit konkurrierenden Verfahren (DFT) war aufgrund der speziellen elektronischen Konfiguration der betrachteten Moleküle nur eingeschränkt möglich.

Die aufwendigsten bisher mit dem DIESEL-CI durchgeführten Rechnungen sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Das DIESEL-CI Programmpaket wird über die Universität Bonn hinaus in Deutschland sowie an Instituten und Einrichtungen der folgenden Staaten eingesetzt: Kanada, Niederlande, Schweden, Schweiz und USA.

Für die Zukunft sind eine ganze Reihe von Erweiterungen des DIESEL-CI denkbar. Zu den wichtigsten zählen:

#### **Optimierung der Multi-Referenz Störungstheorie**

Die Implementation der Multi-Referenz Störungstheorie behandelt zur Zeit die einzelnen Wurzeln nacheinander und ist damit nicht effizient.

#### **Implementation des RI-Verfahrens [19, 20]**

Einer der wichtigsten Engpässe bei der Berechnung großer Systeme stellt die AO-MO-Transformation und die Speicherung der MO-transformierten Integrale dar. Das RI-Verfahren ist eine sehr effiziente und erfolgreich eingesetzte Methode [63] dieses Problem zu lösen, da die AO-MO-Transformation vollständig entfällt, und die MO-transformierten Integrale in eine platzsparende Basis entwickelt werden, aus der sie sich bei Bedarf generieren lassen.

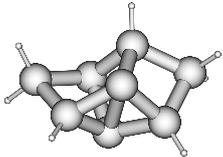
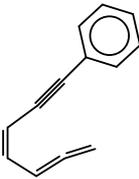
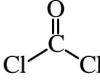
Parameter	Si <sub>8</sub> H <sub>8</sub> 	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> 	Cl <sub>2</sub> CO 
Symmetrie	C <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2v</sub>
Anzahl korrelierter Elektronen	40	62	24
Anzahl Basisfunktionen	120	174	146
MR-CI Raum (Konf./CSFs)	6,4 Mio./48 Mio.	40 Mio./850 Mio.	2,5 Mio./14 Mio.
sel. MR-CI Raum (Konf./CSFs)	1,6 Mio./11 Mio.	2,5 Mio./8,6 Mio.	0,5 Mio./1,9 Mio.
Anzahl Zustände	2	1	15
interner Raum	25%	21%	20%
Rechenzeit	ca. 1 Tag (6 Proz.)	ca. 1,5 Tage (3 Proz.)	ca. 1 Tag (4 Proz.)
Hauptspeicher/Plattenplatz	1GB / 2GB	500 MB / 700 MB	1,5 GB / 3 GB

Tabelle 6.1: bisher größte durchgeführte Rechnungen

### Parallelisierung im heterogenen Netzwerk

Die derzeitige Parallelisierung des DIESEL-CI ist auf Shared-Memory Architekturen beschränkt. Eine Verallgemeinerung der Implementation auf im Netzwerk verteilte Maschinen wäre wünschenswert, da sich mit Hilfe dieser Netzwerke auf Basis von Standardrechnern (z. B. PCs) die größte Kosteneffizienz bei der Bereitstellung von Rechenleistung erzielen läßt. Wie bereits bei der Shared-Memory Implementation gezeigt werden konnte, ist der Kommunikationsaufwand bei den Rechnungen vergleichsweise gering, so daß der kompakten Speicherung der MO-Integrale als entscheidender Engpaß eine Schlüsselrolle zufällt. Insofern ist diese Erweiterung speziell im Zusammenhang mit der Implementation des RI-Verfahrens sinnvoll.

### Verbesserung der Extrapolation auf den Full-CI Raum

Die Zuverlässigkeit der derzeitigen Extrapolation auf den Full-CI Raum in Form der Davidson-Extrapolation ist in vielen Fällen zweifelhaft. Durch die Möglichkeit zur Diagonalisierung immer größerer Teilräume wird das Gewicht der Referenzkonfigurationen innerhalb dieser Räume immer geringer. Dadurch wird die von der Davidson-Extrapolation vorgenommene Energiekorrektur zunehmend größer und unzuverlässiger. Dieses Problem läßt sich durch die Verwendung natürlicher Orbitale zwar mindern aber nicht beheben. Das entscheidende Problem bei der Davidson-Extrapolation ist, daß sie aus dem Verhältnis der Gewichte des Referenzraumes und des MR-CI Raumes auf das Verhältnis der Gewichte des MR-CI Raumes und des Full-CI Raumes schließt. Eine „Sonde“ innerhalb des Full-CI Raumes fehlt völlig. Diese fehlende Sonde könnte durch eine zufällige Auswahl von Konfigurationen des Full-CI Raumes gelegt werden. Die so ausgewählten Konfigurationen ließen sich dann beispielsweise störungstheoretisch mit Multi-Referenz Møller-Plesset Verfahren behandeln. Ansätze zur vollständig statistischen Behandlung des CI Problems sind bereits gemacht worden [64, 65]. Die dort erzielten Ergebnisse ließen sich durch die nur teilweise statistische Behandlung des vollständigen Raumes sicherlich verbessern. Es ergäbe sich somit eine dreiteilige Hierarchie der Behandlung der Räume: 1. variationell, 2. störungstheoretisch und 3. statistisch.

**Festlegung des Zustandscharakters bei der Davidson-Iteration**

Bei der gleichzeitigen Berechnung von mehreren angeregten Zuständen tritt häufig das Problem auf, daß Wurzeln tauschen oder völlig aus der Rechnung herausfallen. Dieses Problem läßt sich derzeit durch die Berücksichtigung einer höheren Wurzelzahl unter Inkaufnahme einer längeren Rechenzeit umgehen. Sollen ganz spezielle, hoch angeregte Zustände berechnet oder natürliche Orbitale verwendet werden, ist dieses Vorgehen unpraktikabel. Eine Festlegung des Zustandscharakters könnte dieses Problem elegant lösen.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Stumpff: "Himmelsmechanik"  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Bd. I, 1959, Bd. II, 1965, Berlin
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund:  
"Modern Quantum Chemistry"  
Dover Edition, 1996
- [3] J. Olsen, J. Simons:  
"Passing the One-Billion Limit in Full Configuration-Interaction (FCI) Calculations"  
Chem. Phys. Lett., 1990, **169**, 6, p. 463
- [4] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff:  
"Individualized Configuration Selection in CI Calculations with Subsequent Energy Extrapolation"  
Theor. Chim. Acta, 1974, **35**, p. 33
- [5] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff:  
"Energy Extrapolation in CI Calculations"  
Theor. Chim. Acta, 1975, **39**, p. 217
- [6] S. R. Langhoff, E. R. Davidson:  
"Configuration Interaction Calculations on the Nitrogen Molecule"  
Int. J. Quant. Chem., 1974, **8**, p. 61
- [7] B. O. Roos:  
"A New Method for Large-Scale CI Calculations"  
Chem. Phys. Lett., (1972), **15**, p. 153
- [8] V. Pleß:  
"Ein direktes, individuell selektierendes Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsverfahren"  
Dissertation Universität Bonn, 1994
- [9] V. Pleß, H. U. Suter, B. Engels:  
"Ab initio study of the energy difference between the cyclic and linear forms of the C<sub>6</sub> molecule"  
J. Chem. Phys., 1994, **101**, p. 4042
- [10] M. Hanrath, B. Engels:  
"New algorithms for an individually selecting MR-CI program"  
Chem. Phys., 1997, **225**, p. 197
- [11] R. Pauncz:  
"Spin Eigenfunctions", "Construction and Use"  
Plenum Press, New York, 1979

- [12] W. Duch, J. Karwowski:  
“Symmetric Group Approach to Configuration Interaction Methods“  
North-Holland - Amsterdam, 1985
- [13] R. J. Buenker:  
Proceedings of the Workshop on Quantum Chemistry and Molecular Physics,  
P. Burton ed. (Wollongong 1980)
- [14] R. J. Buenker:  
Current Aspects of Quantum Chemistry: Studies in Physical and Theoretical  
Chemistry, Vol 21, R. Carbo ed., Elsevier, Amsterdam 1981
- [15] R. J. Buenker, R. A. Phillips:  
J. Mol. Struct., 1985, **123**, p. 291
- [16] P.E.M. Siegbahn:  
“Direct Configuration Interaction with a Reference State Composed of Many  
Reference Configurations“  
Int. J. Quantum Chem., 1980, **18**, p. 1229
- [17] P.E.M. Siegbahn:  
“Generalizations of the direct CI method based on the graphical unitary group  
approach. II. Single and double replacements from any set of reference confi-  
gurations“  
J. Chem. Phys. **72** (1980) 1647;
- [18] GNU C++ Library  
<ftp://ftp.uni-koeln.de/pub/GNU/libg++-2.8.1.1a.tar.gz>
- [19] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki:  
“Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy  
calculations“  
Chem. Phys. Lett., (1993), **208**, p. 359
- [20] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen:  
“Integral approximations for LCAO-SCF calculations“  
Chem. Phys. Lett., (1993), **213**, p. 514
- [21] GNU C/C++ Compiler  
<ftp://ftp.uni-koeln.de/pub/GNU/gcc-2.8.1.tar.gz>
- [22] E. R. Davidson:  
“The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Correspon-  
ding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices“  
Theor. Chem. Acc., 1997, **97**, p. 331–240
- [23] B. Liu:  
“The Simultaneous Expansion for the Iterative Solution of Several of the Lo-  
west Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric  
Matrices“  
IBM Research Laboratory, San Jose (CA), p. 49–53
- [24] E. K. U. Gross, E. Runge:  
“Vielteilchentheorie“  
Teubner Studienbücher, Physik, 1986
- [25] K. Andersson, P.-Å. Malmquist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinsky:  
“Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function“  
J. Phys. Chem., 1990, **94**, p. 5483–5488

- [26] K. Andersson, P.-Å. Malmquist, B. O. Roos:  
“Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function“  
J. Chem. Phys., 1992, **96**, 2, p. 1218
- [27] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen:  
“The Fifth Sostrup Summer School“, “Quantum Chemistry and Molecular Properties“  
June 21–July 3 1998
- [28] K. Wolinsky, H. L. Sellers, P. Pulay:  
“Consistent generalization of the Møller-Plesset partitioning to open-shell and multiconfigurational SCF reference states in many-body perturbation theory“  
Chem. Phys. Lett., 1987, **140**, 3, p. 225
- [29] K. Wolinsky, P. Pulay:  
“Generalized Møller-Plesset perturbation theory: Second order results for two-configuration, open-shell excited singlet, and doublet wave functions“  
J. Chem. Phys., 1989, **90**, 7, p. 3647
- [30] R. B. Murphy, R. P. Messmer:  
“Generalized Møller-Plesset perturbation theory applied to general MCSCF reference wave functions“  
Chem. Phys. Lett., 1991, **183**, 5, p. 443
- [31] R. Jelsch:  
Vorlesung “Numerische Mathematik“  
Sommersemester 1990, RWTH Aachen
- [32] “Guide to Available Mathematical Software“  
National Institute of Standards and Technology  
<http://gams.nist.gov/>
- [33] R. Pozo, K. Remington, A. Lumsdaime, J. Dongarra:  
“IML++ (Iterative Methods Library)“  
<http://math.nist.gov/iml++/>
- [34] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery:  
“Numerical Recipes in FORTRAN“  
Cambridge University Press, 1992, p. 77
- [35] W. Kutzelnigg:  
“Einführung in die Theoretische Chemie“, Band 1  
Verlag Chemie, 1975
- [36] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M.P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, and P.-O. Widmark:  
MOLCAS Version 4  
Lund University, Sweden (1997)
- [37] Reinhart Ahlrichs, Michael Bär, Hans-Peter Baron, Rüdiger Bauernschmitt, Stephan Böcker, Michael Ehrig, Karin Eichkorn, Simon Elliott, Frank Haase, Marco Häser, Hans Horn, Christian Huber, Uwe Huniar, Marco Kattannek, Christoph Kölmel, Markus Kollwitz, Christian Ochsenfeld, Holger Öhm, Ansgar Schäfer, Uwe Schneider, Oliver Treutler, Malte von Arnim, Florian Weigend, Patrick Weis, Horst Weiss:  
TURBOMOLE  
Quantum Chemistry Group, University of Karlsruhe, Germany, since 1988

- [38] M. A. Ellis, B. Stroustrup:  
“The Annotated C++ Reference Manual“  
Addison Wesley, 1994
- [39] B. Stroustrup:  
“The C++ Programming Language“  
Addison Wesley, 1994
- [40] Standard C++ Library  
<ftp://ftp.uni-koeln.de/pub/GNU/libstdc++-2.8.1.1.tar.gz>
- [41] R. Klotz, S. D. Peyerimhoff:  
“Theoretical study of the intensity of the spin- or dipole forbidden transitions between the  $c^1\Sigma_u^-$ ,  $A'^3\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  and  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$  states in  $O_2$ “  
Mol. Phys., 1986, **57**, p. 573
- [42] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff:  
“Excited-State Potentials“  
*Ab Initio* Methods in Quantum Chemistry – I, Ed.: K. P. Lawley, John Wiley & Sons Ltd., 1987
- [43] Ulrich Hechtfisher:  
Private Mitteilung
- [44] J. P. Maier:  
Private Mitteilung
- [45] W. Shockley:  
Phys. Rev., 1939, **56**, p. 317
- [46] V. Parasuk und J. Almlöf:  
“The electronic and molecular structure of  $C_6$ : Complete active space self-consistent-field and multireference configuration interaction“  
J. Chem. Phys., 1989, **91**, p. 1137
- [47] J. Hutter und H. P. Lüthi:  
“The molecular Structure of  $C_6$ : A theoretical investigation“  
J. Chem. Phys., 1994, **101**, p. 2213
- [48] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, J. Noga:  
“Non-Iterative Fifth-Order Triple And Quadruple Excitation Energy Corrections in Correlated Methods“  
Chem. Phys. Lett., 1990, **165**, p. 513
- [49] “Handbook of Gaussian Basis Sets“  
R. Poirier, R. Kari, I. G. Csizmadia, Elsevier, 1985  
Table 6.59.4, p. 226
- [50] J. Almlöf, P. R. Taylor:  
“General contraction of gaussian basis sets.  
I. Atomic natural orbitals for first- and second row atoms.“  
J. Chem. Phys., 1986, **86**, p. 1986
- [51] T.H. Dunning, Jr.:  
“Gaussian basis sets for use in correlated calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen“  
J. Chem. Phys., 1989, **90**, p. 1007

- [52] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, P. J. Bruna:  
I. G. Csizmadia, R. Daudel: Computational Theoretical Organic Chemistry,  
1981, 55
- [53] B. Engels, M. Hanrath:  
“A Theoretical Comparison of Two Competing Diradical Cyclizations in  
Enyne-Allenenes: The Myers-Saito and the Novel C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup> Cyclisation“  
J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 25, p. 6356
- [54] M. Schmittel, J.-P. Steffen, M. Á. Wencesla Ángel, B. Engels, C. Lennartz, M.  
Hanrath:  
“Zwei neue thermische Diradikal-Cyclisierungen von Eninketeniminen: Theo-  
rie, Experiment und Synthesepotential“  
Angew. Chem., 1998, **110**, 11, p. 1633
- [55] B. Engels, C. Lennartz, M. Hanrath, M. Schmittel, M. Strittmatter:  
“Regioselektivität der Diradikal-Cyclisierung von Eninallenenen: Einfluß der Sub-  
stitutionen auf den Wechsel von der Myers-Saito- zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung“  
Angew. Chem., 1998, **110**, 13/14, p. 2067
- [56] M. Schmittel, J.-P. Steffen, B. Engels, C. Lennartz, M. Hanrath:  
“Zwei neue thermische Diradikal-Cyclisierungen in Theorie und Experiment:  
neue Syntheserouten zu 6*H*-Indolo[2,3-*b*]chinolinen und 2-Aminochinolinen aus  
Enincarbodiimininen“  
Angew. Chem., 1998, **110**, 17, p. 2531
- [57] C. Lennartz, B. Engels:  
“The optical behaviour of hydrogenated Siliconclusters “  
eingereicht zur Veröffentlichung
- [58] M. Perić, B. Engels, M. Hanrath:  
“*Ab initio* study of the electronic spectrum of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>“  
Theor. Chim. Acta, 1992, **85**, p. 271
- [59] M. Perić, M. Hanrath:  
zu veröffentlichen
- [60] A. Zdetsis, B. Engels, M. Hanrath, S. D. Peyerimhoff:  
“The Structure of C<sub>6</sub>Si“  
Chem. Phys. Lett., 1999, **302**, p. 288–294
- [61] N. Stein, B. A. Heß:  
to be published
- [62] M. Hanrath, F. Grein, S. D. Peyerimhoff:  
zu veröffentlichen
- [63] F. Weigend, M. Häser:  
“RI-MP2: first derivatives and global consistency“  
Theor. Chem. Acc., 1997, **97**, p. 331–240
- [64] D. Maynau:  
“A statistical treatment of large configuration interaction eigenvectors“  
Theor. Chim. Acta, 1992, **85**, p. 271
- [65] J. C. Greer:  
“Monte Carlo Configuration Interaction“  
J. Comp. Phys., 1998, **146**, p. 181–202



# Danksagung

Ich danke Herrn Priv. Doz. Dr. B. Engels für die sehr gute und intensive Betreuung. Ihm habe ich das interessante Thema und wichtige Anregungen zu verdanken.

Frau Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff danke ich für ihren Vertrauensvorschuß, als sie mich am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie einstellte. Ich danke ihr ferner für das rege Interesse, das sie an dem Programm und den damit durchgeführten Anwendungsrechnungen zeigte.

Herrn Dr. H. U. Suter danke ich für die Einführung in die Materie und die Einarbeitung in die existierenden Programme.

Herrn Dr. V. Pleß danke ich für seine wertvollen Vorarbeiten im Rahmen des DMRD-CIs. Seine gekapselte Implementation des SGA vereinfachte die Entwicklung des neuen Programms.

Ich danke ferner den Benutzern des Programmpakets für ihre Bereitschaft, sich auf die Unwägbarkeiten eines neuen, noch wenig erprobten Programmes einzulassen. Hierbei ist insbesondere Herr C. Lennartz zu nennen, der mir als „Beta-Tester“ wertvolle Informationen über Fehler und Schwachstellen innerhalb des Programmes geliefert hat. Er brachte darüber hinaus zahlreiche Anregungen zur Verbesserung der Benutzerfreundlichkeit ein und unterstützte mich bei Rechnungen mit diversen Programmpaketen.

Ich danke den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Theoretische Chemie für ihre Kollegialität und das gute Arbeitsklima.

Beim Graduiertenkolleg bedanke ich mich für meine finanzielle Unterstützung und den interdisziplinären Informationsaustausch.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Michael Hanrath  
Geburtsdatum: 30.01.1969  
Geburtsort: Bensberg

## Schulbildung:

1975–1979: katholische Grundschule Bensberg  
1979–1988: Albertus-Magnus-Gymnasium Bensberg

## Studium:

1988-1993: Studium der Elektrotechnik an der RWTH Aachen, Fachrichtung Nachrichtentechnik  
Jan. – Juli 1993 Diplomarbeit „Implementierung und Untersuchung eines bitgenauen Modells für einen digitalen MSK Transceiver Chip“ am Lehrstuhl für Integrierte Systeme der Signalverarbeitung der RWTH Aachen, geleitet von Prof. Dr. H. Meyr  
1993–1995: Wirtschaftswissenschaftliches Zusatzstudium an der RWTH Aachen  
Juni – Sep. 1995: Diplomarbeit „Das CAPM im zeitkontinuierlichen Fall“ am Lehrstuhl für Betriebswirtschaft, insbes. betriebliche Finanzwirtschaft der RWTH Aachen, geleitet von Prof. Dr. T. Hartmann-Wendels  
seit Okt. 1995: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

## Stipendium:

Nov. 1995 – Apr. 1999: Graduiertenkolleg „Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“

