



Uniwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

praca magisterska

**Efektywny opis wybranych właściwości
dużych układów molekularnych w ramach
metodologii MP2**

Jakub Sumera

Promotor
dr Grzegorz Mazur

Praca wykonana w Zakładzie Metod Obliczeniowych Chemii Wydziału Chemii UJ

Kraków 2009

Efektywny opis wybranych właściwości dużych układów molekularnych w ramach metodologii MP2

Streszczenie

Metoda Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2) jest najprostszą metodą post Hartree-Fockowską. Uwzględnia ona korelację elektronową co sprawia, że jest chętnie stosowana w obliczeniach kwantowochemicznych. Niestety duża złożoność obliczeniowa kanonicznego sformułowania czyni ją praktycznie niestosowalną dla dużych układów molekularnych. W ramach niniejszej pracy zaimplementowano efektywny algorytm obliczający momenty dipolowe cząsteczek w ramach przybliżenia MP2. Zastosowano metodologię opartą o transformację Laplace'a w bazie orbitali atomowych. Umożliwiło to redukcję kosztu obliczeniowego do kwadratowej zależności od rozmiaru układu. Dzięki wyrażeniu energii MP2 jako funkcjonału macierzy gęstości oraz implementacji algorytmu CPHF dla macierzy gęstości uzyskano kwadratowe skalowanie metody w zależności od rozmiaru układu. Przeprowadzono weryfikację poprawności wyników oraz szybkości działania programu dla układów modelowych. Ponadto wykonano obliczenia dla wybranych układów mających praktyczne znaczenie.

Słowa kluczowe: Møller-Plesset, rachunek zaburzeń, MP2, LT-AO MP2, gradienty energii, moment dipolowy, D-CPHF, łańcuchy fosforowo-borowe, zasady nukleotydowe

Effective description of large molecular system's properties within the MP2 formalism

Abstract

The Møller-Plesset second order (MP2) perturbation theory is the simplest post-Hartree-Fock method. Good reproduction of the correlation effects makes it widely used in quantum-chemical calculations. However, high time and memory complexity of the standard formulation makes it virtually unusable for large molecular systems. In this work an effective algorithm for dipole moment calculations within the MP2 approximation was implemented. Laplace-transformed formalism operating in the atomic orbital basis set is used. Formulation of the MP2 energy as a functional of the density matrix and application of the density matrix-based CPHF equations in the atomic orbital basis yields quadratic scaling of the method with the size of the system. Calculations for selected model and real systems were performed to prove correctness of the implementation and efficiency of the approach.

Keywords: Møller-Plesset, perturbation theory, MP2, LT-AO MP2, energy gradients, dipole moment, D-CPHF, phosphorus-boron chains, nucleotide bases

*Panu Doktorowi Grzegorzowi Mazurowi
za naukę i nieocenioną pomoc w pisaniu tej pracy,
a także za olbrzymią życzliwość i cierpliwość
serdecznie dziękuję.*

*Dziękuję również
Panu Doktorowi Marcinowi Makowskiemu
za życzliwość oraz cenne rady.*

*Pragnę podziękować także
Panu Docentowi dr hab. Jackowi Korchowcowi
za użyczenie komputera do przeprowadzenia obliczeń.*

Spis treści

1	Wprowadzenie	5
1.1	Moment dipolowy	7
1.2	Metoda MP2	8
1.3	Metoda LT-AO MP2	10
1.3.1	Transformacja Laplace'a	10
1.3.2	Metoda MP2 w bazie orbitali atomowych	11
1.3.3	Wstępna selekcja	12
1.4	Energia MP2 jako funkcjonal gęstości	14
1.5	Gradyenty energii	15
1.5.1	Różniczkowanie energii	16
1.5.2	D-CPHF	17
1.5.3	Metoda wektora Z	18
1.5.4	Wstępna selekcja	20
2	Implementacja	21
2.1	Całkowanie numeryczne	21
2.1.1	Metoda najmniejszych kwadratów	22
2.1.2	Kwadratura Eulera-McLaurina	22
2.2	Struktury danych	24
2.3	Metoda sprzężonych gradientów	25
2.4	Algorytm	27
2.5	Algorytm wieloprzebiegowy	27
3	Wyniki	30
3.1	Obliczenia modelowe	30
3.1.1	Dokładność	31
3.1.2	Kontrola dokładności	32
3.1.3	Złożoność czasowa	36

3.1.4	Złożoność pamięciowa	37
3.2	Zastosowania	38
3.2.1	Zasady nukleotydowe	38
3.2.2	Łańcuchy fosforowo-borowe	38
3.3	Wnioski	39
4	Podsumowanie	40

Rozdział 1

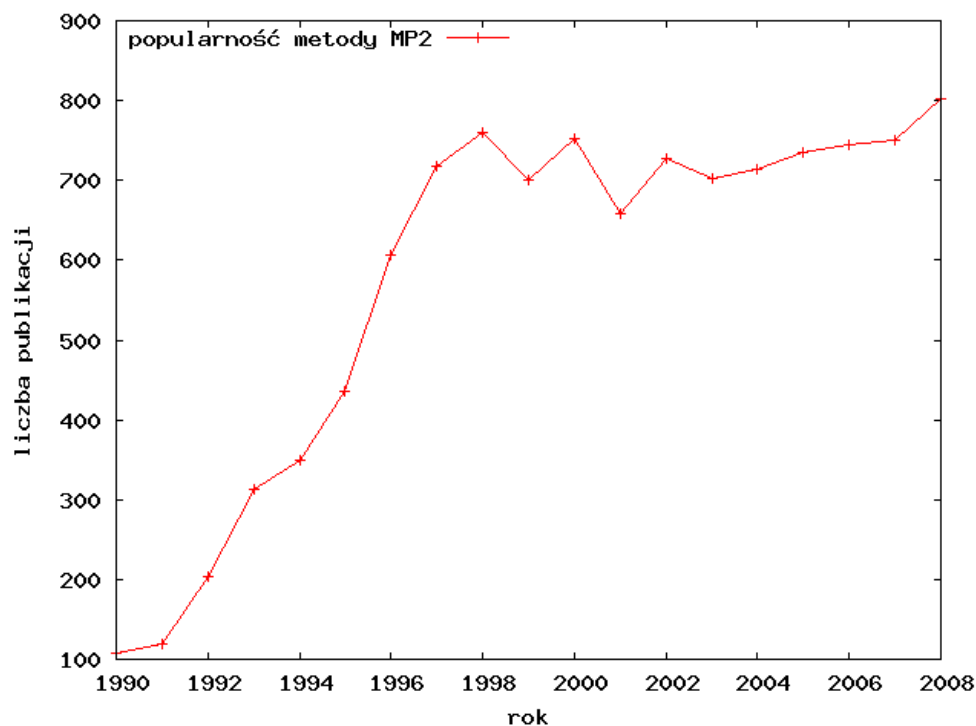
Wprowadzenie

Rozwój biochemii i inżynierii materiałowej stawia coraz większe wymagania metodom obliczeniowym. Nieustannie rośnie zapotrzebowanie na dokładne modele obliczeniowe umożliwiające teoretyczne przewidywanie właściwości coraz większych i bardziej złożonych układów molekularnych. Konieczne jest zatem opracowanie efektywnych algorytmów obliczeniowych, które w najbardziej optymalny sposób będą wykorzystywały moc obliczeniową współczesnych maszyn cyfrowych.

Ideałem byłaby możliwość prowadzenia obliczeń skalujących się liniowo z rozmiarem układu. Niestety, osiągnięcie tego celu nie jest łatwe. Nawet najprostsze modele, takie jak metoda Hartree-Focka (HF) [1], nie spełniają tego warunku bez nietrywialnych modyfikacji algorytmicznych [2, 3]. Co więcej, obliczenia HF nie uwzględniają efektów korelacyjnych i dyspersyjnych. Efekty te mają kluczowe znaczenie m.in. w opisie układów o znaczeniu biologicznym czy też cząsteczek mających potencjalne zastosowania w optoelektronice. Bardziej wyrafinowane metody obliczeniowe jak metoda oddziaływania konfiguracji (Configuration Interaction, CI) [1] czy też metoda sprzężonych klastrów (Coupled Clusters, CC) [1] dają bardzo dokładne wyniki, jednak wysoka złożoność obliczeniowa czyni je praktycznie nieprzydatnymi do prowadzenia obliczeń dla interesujących (dużych) układów molekularnych.

Inne podejście do problemu prezentuje teoria funkcyjności gęstości (Density Functional Theory, DFT) [4]. Koszt obliczeń wykonanych tą metodą (w ujęciu Kohna-Shama) jest porównywalny z obliczeniami Hartree-Focka. DFT uwzględnia korelację elektronową, jednak brak znajomości *explicité* postaci funkcyjności korelacyjno-wymiennego jest powodem wielu problemów m. in. z opisem efektów dyspersyjnych [4] czy stanów z przeniesieniem ładunku (Charge Transfer, CT) [5, 6].

Alternatywą dla przytoczonych wyżej modeli jest metoda rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2) [7]. Jest to najprostsza metoda post-HF reprodukcją



Rysunek 1.1: Liczba publikacji na temat metody MP2 w latach 1990–2008. Dane uzyskane za pomocą systemu Scopus. Słowo kluczowe: MP2. Wyszukiwanie wśród tytułów, abstraktów, słów kluczowych.

większość energii korelacji, poprawnie przy tym opisując efekty trudne do reprodukcji w standardowym DFT, jak np. oddziaływania dyspersyjne [8]. Czas obliczeń w kanonicznym sformułowaniu MP2 skaluje się z piątą potęgą rozmiaru układu, co uniemożliwia stosowanie tej metody do wielu układów o praktycznym znaczeniu. Nie zmienia to faktu, że jest ona chętnie stosowana w obliczeniach kwantowochemicznych. Świadczyć o tym może szybko rosnąca liczba publikacji w czasopiśmie naukowych do roku 1998 (rys. 1). W późniejszych latach ich liczba kształtuje się na stałym poziomie, gdyż, jak można przypuszczać, osiągnięta została graniczna wartość rozmiaru układu, dla której kanoniczne sformułowanie tej metody ma zastosowanie. Konieczne jest zatem opracowanie nowych, efektywniejszych algorytmów, umożliwiających prowadzenie obliczeń dla dużych układów molekularnych.

Należy podkreślić, że możliwość obliczenia energii cząsteczki jest dalece niewystarczająca do wielu zastosowań. Często okazuje się konieczne ustalenie wielu parametrów fizykochemicznych badanej molekuly. Kluczowe właściwości układów molekularnych zdeterminowane są przez kształt powierzchni energii potencjalnej (Potential Energy Surface, PES). I tak znalezienie optymalnej geometrii cząsteczki wymaga odszukania minimum lokalnego PES, czyli punktu, w którym następuje zerowanie gradientu. Obliczenie gradientów energii względem zewnętrznego zaburzenia jakim jest pole elektryczne pozwala na określenie

właściwości elektrostatycznych cząsteczek, takich jak np. moment dipolowy czy polaryzowalność. Temu zagadnieniu poświęcona jest niniejsza praca.

Motywowane jest to faktem, że właściwości elektrostatyczne układu stanowią ważny element badań reaktywności cząsteczek, zwłaszcza w przypadku związków o znaczeniu biologicznym. Ponadto znajomość momentów dipolowych, polaryzowalności czy hiperpolaryzowalności jest kluczowa w opisie układów mających zastosowanie w optoelektronice.

W niniejszym opracowaniu zawarty jest opis implementacji metody MP2 opartej na przełomowym przeformułowaniu formalizmu z wykorzystaniem transformacji Laplace'a (Laplace Transformed MP2 in the Atomic Orbital basis set, LT-AO MP2) [9]. Otrzymano dzięki temu algorytm obliczeniowy skalujący się kwadratowo lub lepiej z rozmiarem układu. Ponadto zastosowano wyrażenie energii MP2 jako funkcyjnału macierzy gęstości [10], dzięki czemu możliwe stało się efektywne wyznaczanie gradientów energii.

Motywacją do powstania tej pracy był brak publicznie dostępnej implementacji tych metod do zastosowań produkcyjnych.

1.1 Moment dipolowy

Elektryczny moment dipolowy zdefiniowany jest jako suma iloczynów ładunków elektrycznych oraz ich wektorów wodzących. W przypadku dyskretnego rozkładu ładunków wyrażenie na moment dipolowy względem początku układu współrzędnych przyjmuje postać

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \quad (1.1)$$

gdzie \mathbf{r}_i to wektor wodzący i -tego ładunku (q_i). Dla ciągłego rozkładu ładunków w zadanej objętości V wyrażenie przyjmuje postać

$$\boldsymbol{\mu} = \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3\mathbf{r} \quad (1.2)$$

gdzie $\rho(\mathbf{r})$ to gęstość ładunku w punkcie \mathbf{r} .

Wyznaczenie momentu dipolowego układu kwantowochemicznego z powyższej definicji wymaga znajomości gęstości rozkładu ładunku. Dla wielu metod, np. HF i DFT, jest to najprostsze i najefektywniejsze rozwiązanie. Jednakże nie dla wszystkich metod jest ono optymalne. Na przykład w przypadku metod perturbacyjnych wyznaczenie energii w n -tym rzędzie wymaga znajomości funkcji falowej jedynie w $n - 1$ rzędzie [11]. Oznacza to, że użycie powyższej definicji do wyznaczenia momentu dipolowego w n -tym rzędzie wymagałoby nakładu obliczeniowego takiego jak obliczenie energii w rzędzie $n + 1$. Żeby tego uniknąć stosowane jest alternatywne podejście.

Rozwijając energię układu w szereg Taylora względem zewnętrznego pola elektrycznego otrzymujemy

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \nabla E \mathbf{F} + \frac{1}{2} \mathbf{F}^T \mathbf{H} \mathbf{F} + \dots \quad (1.3)$$

gdzie ∇E to gradient, a \mathbf{H} hesjan energii względem zewnętrznego pola elektrycznego \mathbf{F} .

Analiza energii niepolaryzowalnego dipola elektrycznego o zerowym wypadkowym ładunku pozwala wykazać, że ujemny gradient energii względem zewnętrznego pola elektrycznego jest równy momentowi dipolowemu

$$\boldsymbol{\mu} = -\nabla E. \quad (1.4)$$

Analogiczna analiza członu drugiego rzędu pozwala zidentyfikować polaryzowalność jako ujemny hesjan energii względem zewnętrznego pola elektrycznego

$$\boldsymbol{\alpha} = -\mathbf{H}. \quad (1.5)$$

Powyższa identyfikacja członów rozwinięcia energii pozwala na obliczenie parametrów elektrostatycznych układu bez znajomości rozkładu gęstości ładunku. To podejście będzie zwykle stosowane w metodach perturbacyjnych (np. MP2), ale też w innych formalizmach (np. TD-DFT).

1.2 Metoda MP2

Metoda MP2 jest najprostszą z rodziny metod rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta (MP). Mimo tego opisuje znaczną część energii korelacji kulombowskiej, przez co jest ona chętnie stosowana. Ważną cechą metod MP jest to, że są spójne rozmiarowo, w przeciwieństwie do np. metod mieszania konfiguracji [1].

Metody perturbacyjne typu MP wyższych rzędów nie są zbyt często wykorzystywane w realnych obliczeniach. Jest to często uzasadniane ich dużą złożonością obliczeniową. Podstawowym problemem jest jednak zła zbieżność szeregu MP, co powoduje że zysk dokładności obliczeń tymi metodami jest często wątpliwy [12].

Metoda MP2 wyznacza poprawkę zarówno do energii elektronowej jak i funkcji falowej z obliczeń HF. Dla układów zamkniętopowłokowych poprawka do energii wyrażona jest następująco [7]

$$E_2 = - \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{ab}^{\text{virt}} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (1.6)$$

gdzie

- i, j oznaczają zajęte, natomiast a, b wirtualne orbitale molekularne,

- $\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_a, \varepsilon_b$ to energie orbitalne,
- $(ia|jb)$ to całka dwuelektronowa dana wzorem

$$(ia|jb) = \int \phi_i^*(r_1)\phi_j(r_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_a^*(r_1)\phi_b(r_2)dr_1dr_2. \quad (1.7)$$

Metoda MP2 w kanonicznym sformułowaniu ma bardzo poważną wadę – można ją stosować jedynie do stosunkowo małych układów. Jest to spowodowane koniecznością wykonania transformacji całek dwuelektronowych z bazy orbitali atomowych (AO) do bazy orbitali molekularnych (MO)

$$(ia|jb) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma)C_{\mu i}C_{\nu a}C_{\lambda j}C_{\sigma b} \quad (1.8)$$

gdzie literami greckimi oznaczono orbitale atomowe, a \mathbf{C} to macierz współczynników orbitali molekularnych. Naiwna implementacja powyższej transformacji ma złożoność czasową $\mathcal{O}(N_{occ}^4N_{virt}^4)$ i złożoność pamięciową $\mathcal{O}(1)$.

Ograniczenie złożoności czasowej jest możliwe poprzez wykonanie transformacji cztero-etapowej

$$(i\nu|\lambda\sigma) = \sum_{\mu} C_{\mu i}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (1.9)$$

$$(ia|\lambda\sigma) = \sum_{\nu} C_{\nu a}(i\nu|\lambda\sigma) \quad (1.10)$$

$$(ia|j\sigma) = \sum_{\lambda} C_{\lambda j}(ia|\lambda\sigma) \quad (1.11)$$

$$(ia|jb) = \sum_{\sigma} C_{\sigma b}(ia|j\sigma). \quad (1.12)$$

Ta wersja transformacji ma złożoność czasową $\mathcal{O}(N_{occ}^2N_{virt}^2)$ i złożoność pamięciową $\mathcal{O}(N_{virt}N^3)$. Limitującym zasobem w obliczeniach MP2 zwykle jest pamięć operacyjna, dlatego w praktyce stosuje się transformację wieloprzebiegową, której złożoność czasowa wynosi $\mathcal{O}(N_{occ}^2N_{virt}^3)$ a złożoność pamięciowa $\mathcal{O}(N^3)$.

Przedstawiona powyżej złożoność obliczeniowa metody MP2 stoi w sprzeczności z faktem, że korelacja dynamiczna jest efektem bardzo krótkozasięgowym. Kluczowym aspektem w stworzeniu wydajniejszej wersji metody MP2 jest wykorzystanie tej lokalności. Możliwe jest to na dwa podstawowe sposoby.

W pierwszym podejściu układ traktujemy jako zbudowany z kilku podukładów. Dla każdego z nich przeprowadzamy dokładne obliczenia. Oddziaływania między podukładami są szacowane w sposób przybliżony. Kwestią problematyczną jest arbitralny podział na podukłady. Dodatkowo mała możliwość kontroli błędów motywuje do znalezienia alternatywnej metody.

Inne podejście do problemu polega na wykorzystaniu rzadkiej struktury macierzy gęstości. Do osiągnięcia tego celu konieczna jest istotna zmiana formalizmu. Dzięki temu zabiegowi nie stosuje się więcej fizycznych przybliżeń, co ma olbrzymi wpływ na dużą dokładność otrzymanych wyników. Nie bez znaczenia jest także możliwość dobrej kontroli błędów metody. Ponadto, w naturalny sposób pojawia się możliwość efektywnego obliczania gradientów energii.

W ramach tej pracy wykorzystany został drugi ze wspomnianych sposobów.

1.3 Metoda LT-AO MP2

1.3.1 Transformacja Laplace'a

W 1992 roku Almlöf i Häser [13] opracowali nowy formalizm pozwalający na zredukowanie kosztu obliczeniowego związanego z transformacją całek dwuelektronowych. Dzięki zastosowaniu transformacji Laplace'a można dokładnie odtworzyć energię MP2 przy użyciu bazy innej niż baza kanonicznych orbitali molekularnych.

Transformacja Laplace'a zdefiniowana jest następująco

$$\mathcal{L}[f](x) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-tx} dt \quad (1.13)$$

co w szczególności umożliwia zastąpienie dzielenia całkowaniem

$$\mathcal{L}[1](x) = \int_0^{\infty} e^{-tx} dt = \frac{1}{x}. \quad (1.14)$$

Traktując wyrażenie (1.6) jako transformatę Laplace'a możemy wyrazić ułamek za pomocą całki

$$E_2 = - \sum_{iajb} \int_0^{\infty} (ia|jb)[2(ia|jb) - (ib|ja)]e^{-(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} dt. \quad (1.15)$$

Oznaczając przez i' , j' zajęte oraz przez a' , b' wirtualne orbitale molekularne ważone energią orbitalną

$$i' = ie^{\varepsilon_i t/2}, \quad a' = ae^{-\varepsilon_a t/2} \quad (1.16)$$

otrzymamy wyrażenie na energię LT-MP2, które jest niezmiennicze względem transformacji unitarnych

$$E_2 = - \int_0^{\infty} \sum_{i'a'j'b'} (i'a'|j'b')[2(i'a'|j'b') - (i'b'|j'a')] dt = - \int_0^{\infty} e_2 dt \quad (1.17)$$

$$e_2 = \sum_{i'j'a'b'} (i'a'|j'b') [2(i'a'|j'b') - (i'b'|j'a')]. \quad (1.18)$$

1.3.2 Metoda MP2 w bazie orbitali atomowych

Dzięki zastosowaniu transformacji Laplace'a możemy wyrażenie (1.18) zapisać w dowolnej bazie. Häser [9] zaproponował do tego celu bazę orbitali atomowych (AO). W przeciwieństwie do bazy orbitali molekularnych (MO) jest dobrze zlokalizowana oraz umożliwia szybkie wyznaczenie wartości całek dwuelektronowych. Wyrażmy zatem orbitale molekularne i' , j' , a' i b' jako kombinacje liniowe w bazie orbitali atomowych (greckie litery oznaczają orbitale atomowe) w następujący sposób

$$|i'\rangle = \sum_{\mu} |\mu\rangle C_{\mu i} e^{\varepsilon_i t/2} \quad |a'\rangle = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle C_{\lambda a} e^{-\varepsilon_a t/2}. \quad (1.19)$$

Wstawiając powyższe wyrażenia do równania na energię (1.18) otrzymujemy

$$e_2 = \sum_{ijab} \sum_{\mu'\nu'\lambda'\sigma'} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu'\nu'|\lambda'\sigma') [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \times \\ \times C_{\mu'i} C_{\nu'j} C_{\lambda'a} C_{\sigma'b} C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\lambda a} C_{\sigma b} e^{\varepsilon_i t} e^{\varepsilon_j t} e^{-\varepsilon_a t} e^{-\varepsilon_b t}. \quad (1.20)$$

Wprowadzając macierze pseudogęstości

$$X_{\mu'\mu} = \sum_i^{occ} C_{\mu'i} C_{\mu i} e^{\varepsilon_i t} \quad (1.21)$$

i

$$Y_{\nu'\nu} = \sum_a^{virt} C_{\nu'a} C_{\nu a} e^{-\varepsilon_a t}, \quad (1.22)$$

definiujemy ważone energią orbitale

$$|\underline{\mu}\rangle = \sum_{\mu'} X_{\mu\mu'} |\mu'\rangle \quad |\underline{\nu}\rangle = \sum_{\nu'} Y_{\nu\nu'} |\nu'\rangle. \quad (1.23)$$

Dzięki temu zabiegowi wyrażenie na energię przyjmuje prostszą postać

$$e_2 = - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma}) [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)]. \quad (1.24)$$

Nadal w celu obliczenia energii konieczne jest wykonanie transformacji całek dwuelektronowych w bazie orbitali atomowych do bazy orbitali ważonych energią. Analogicznie jak w przypadku transformacji do bazy orbitali molekularnych, stosowana jest czteroetapowa transformacja

$$(\underline{\mu}\nu|\lambda\sigma) = \sum_{\mu'} X_{\mu\mu'} (\mu'\nu|\lambda\sigma) \quad (1.25)$$

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma) = \sum_{\nu'} Y_{\nu\nu'} (\underline{\mu}\nu'|\lambda\sigma) \quad (1.26)$$

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\sigma) = \sum_{\lambda'} X_{\lambda'\lambda} (\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda'\sigma) \quad (1.27)$$

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma}) = \sum_{\sigma'} Y_{\sigma'\sigma} (\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\sigma'). \quad (1.28)$$

Ta transformacja wydaje się być tak samo kosztowna obliczeniowo jak zamiana bazy w konwencjonalnym algorytmie MP2. Jednak, w przeciwieństwie do standardowego sformułowania metody, znaczący zysk czasowy oraz pamięciowy można osiągnąć wykorzystując rzadkość macierzy pseudogęstości dla dużych układów. Struktura macierzy \mathbf{X} i \mathbf{Y} jest analogiczna do struktury macierzy gęstości. Pozwala to, przy efektywnym wykorzystaniu wstępnej selekcji, na redukcję złożoności, zarówno czasowej jak i pamięciowej, do $\mathcal{O}(N^2)$.

1.3.3 Wstępna selekcja

Metoda wstępnej selekcji jest kluczowym aspektem implementacji rozważanego zagadnienia. Wykorzystując fakt, że korelacja elektronowa jest efektem krótkozasięgowym, możliwa jest redukcja kosztu obliczeniowego poprzez eliminację z obliczeń zaniechwalnie małych wartości całek dwuelektronowych. W zaproponowanym przez Häsera podejściu [9] do szacowania wartości całek stosowane są nierówności typu nierówności Schwarza. Przedstawione w dalszej części podejście dotyczy wstępnej selekcji całek koniecznych do obliczenia przyczynków do energii.

Wkład do poprawki do energii, jaki wnosi konkretna całka, szacowany jest z wykorzystaniem nierówności typu nierówności Schwarza

$$|(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)[2(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) - (\underline{\mu\bar{\sigma}}|\underline{\lambda\bar{\nu}})]| \leq |(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)|[2D_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma} + D_{\mu\sigma}D_{\lambda\nu}] \quad (1.29)$$

$$\leq A_{\mu\nu}A_{\lambda\sigma}[2D_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma} + D_{\mu\sigma}D_{\lambda\nu}] \quad (1.30)$$

$$|(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)[2(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) - (\underline{\mu\bar{\sigma}}|\underline{\lambda\bar{\nu}})]| \leq |(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)|[2C_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma} + C_{\mu\sigma}D_{\lambda\nu}] \quad (1.31)$$

$$\leq B_{\mu\nu}A_{\lambda\sigma}[2C_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma} + C_{\mu\sigma}D_{\lambda\nu}] \quad (1.32)$$

$$|(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)[2(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) - (\underline{\mu\bar{\sigma}}|\underline{\lambda\nu})]| \leq |(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)|[2A_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma} + C_{\mu\sigma}B_{\lambda\nu}] \quad (1.33)$$

$$\leq D_{\mu\nu}A_{\lambda\sigma}[2A_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma} + C_{\mu\sigma}B_{\lambda\nu}] \quad (1.34)$$

$$|(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)[2(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) - (\underline{\mu\bar{\sigma}}|\underline{\lambda\nu})]| \leq |(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)|[2A_{\mu\nu}C_{\lambda\sigma} + C_{\mu\sigma}A_{\lambda\nu}] \quad (1.35)$$

$$\leq D_{\mu\nu}B_{\lambda\sigma}[2A_{\mu\nu}C_{\lambda\sigma} + C_{\mu\sigma}A_{\lambda\nu}] \quad (1.36)$$

$$|(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})[2(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma) - (\underline{\mu\sigma}|\lambda\nu)]| \leq |(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})|[2A_{\mu\nu}A_{\lambda\sigma} + A_{\mu\sigma}A_{\lambda\nu}] \quad (1.37)$$

$$\leq D_{\mu\nu}D_{\lambda\sigma}[2A_{\mu\nu}A_{\lambda\sigma} + A_{\mu\sigma}A_{\lambda\nu}] \quad (1.38)$$

gdzie

$$A_{\mu\nu} = |(\underline{\mu\nu}|\underline{\mu\nu})|^{1/2} \quad (1.39)$$

$$B_{\mu\nu} = |(\underline{\mu\nu}|\underline{\underline{\mu\nu}})|^{1/2} \quad (1.40)$$

$$C_{\mu\nu} = |(\underline{\underline{\mu\nu}}|\underline{\underline{\mu\nu}})|^{1/2} \quad (1.41)$$

$$D_{\mu\nu} = |(\underline{\underline{\mu\nu}}|\underline{\underline{\underline{\mu\nu}}})|^{1/2}. \quad (1.42)$$

Dowody nierówności (1.31–1.37) wynikają bezpośrednio z nierówności Schwarza dla oddziałujących dystrybucji ładunku

$$|(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})| \leq (\underline{\mu\nu}|\underline{\mu\nu})^{1/2}(\underline{\lambda\sigma}|\underline{\lambda\sigma})^{1/2}. \quad (1.43)$$

Wykorzystanie przedstawionego powyżej protokołu wstępnej selekcji wymaga uprzedniego obliczenia macierzy **A**, **B**, **C** i **D**. Koszt obliczania **A** jest kwadratowy, natomiast **B** i **C** sześcienny. Obliczenie wartości diagonalnych całek typu $(\underline{\underline{\mu\nu}}|\underline{\underline{\mu\nu}})$, koniecznych do utworzenia macierzy **D**, potencjalnie wymaga policzenia wszystkich całek dwuelektronowych (konieczne sumowanie po wszystkich indeksach całki). Uniknięcie tego kosztownego kroku sprowadza się do szacowania ich wartości z dwóch niezależnych wyrażeń

$$(\underline{\underline{\mu\nu}}|\underline{\underline{\mu\nu}}) = \sum_{\lambda\sigma} (\underline{\underline{\mu\lambda}}|\underline{\underline{\mu\sigma}}) Y_{\lambda\nu} Y_{\sigma\nu} \leq \left(\sum_{\sigma} B_{\mu\sigma} |Y_{\sigma\nu}| \right)^2 = x_{\mu\nu}^2 \quad (1.44)$$

$$(\underline{\underline{\mu\nu}}|\underline{\underline{\mu\nu}}) = \sum_{\lambda\sigma} (\underline{\underline{\lambda\nu}}|\underline{\underline{\sigma\nu}}) X_{\lambda\mu} X_{\sigma\mu} \leq \left(\sum_{\sigma} C_{\nu\sigma} |X_{\sigma\mu}| \right)^2 = y_{\mu\nu}^2. \quad (1.45)$$

Element macierzy **D** jest zatem mniejszą z oszacowanych wartości¹

$$D_{\mu\nu} = \min(x_{\mu\nu}, y_{\mu\nu}) = \min \left(\sum_{\sigma} B_{\mu\sigma} |Y_{\sigma\nu}|, \sum_{\sigma} C_{\nu\sigma} |X_{\sigma\mu}| \right). \quad (1.46)$$

Podejście to pozwala na zredukowanie kosztu obliczeniowego do $\mathcal{O}(N^3)$ poprzez wykonywanie jedynie mnożenia macierzowego.

Zastosowanie metody wstępnej selekcji na etapie konstrukcji macierzy **B**, **C** i **D** umożliwia dalszą redukcję złożoności obliczeniowej z sześcienną do kwadratowej. W rezultacie pozwala to uzyskać algorytm obliczania energii skalujący się kwadratowo z rozmiarem układu.

¹Otrzymane wyrażenie jest zgodne z równaniem 33 [9], natomiast w analogicznym równaniu 3.9 [14] jest błąd drukarski.

1.4 Energia MP2 jako funkcjonal gęstości

Stosując podejście zaproponowane przez Surjána [10] można w prosty, aczkolwiek technicznie żmudny sposób dowieść, że energia MP2 jest funkcjonalem macierzy gęstości.

Korzystając z definicji macierzy \mathbf{X} (równanie (1.21)) i rozwijając funkcję wykładniczą w szereg otrzymujemy

$$\mathbf{X}(t) = \sum_i^{\text{occ}} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T e^{\varepsilon_i t} = \sum_i^{\text{occ}} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon_i t)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i^{\text{occ}} \frac{(\varepsilon_i t)^n}{n!} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T. \quad (1.47)$$

Przekształcając równania Hartree-Focka-Roothana

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (1.48)$$

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{C}_i \quad (1.49)$$

gdzie \mathbf{F} to macierz Focka, a \mathbf{S} jest macierzą całek nakładania, a następnie mnożąc obie strony równania (1.48) przez \mathbf{C}_i^T i wykonując sumowanie po orbitalach zajętych otrzymujemy

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F} \sum_i^{\text{occ}} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T. \quad (1.50)$$

Wprowadzając macierz gęstości

$$\mathbf{P} = \sum_i^{\text{occ}} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T \quad (1.51)$$

możemy przedstawić równanie (1.50) w postaci

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{P} = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T. \quad (1.52)$$

Mnożąc lewą stronę powyższego równania przez $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}$ otrzymamy

$$(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F})^2\mathbf{P} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F} \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i^2 \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T. \quad (1.53)$$

Korzystając z relacji (1.53) można łatwo pokazać, że

$$(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F})^n\mathbf{P} = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i^n \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T \quad (1.54)$$

co pozwala przedstawić wyrażenie na macierz \mathbf{X} następująco

$$\mathbf{X}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i^{\text{occ}} \frac{(\varepsilon_i t)^n}{n!} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F})^n}{n!} \mathbf{P}. \quad (1.55)$$

Zwijając szereg w macierzową funkcję wykładniczą otrzymujemy

$$\mathbf{X}(t) = e^{t\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}}\mathbf{P}. \quad (1.56)$$

Ważna z punktu widzenia szybkości obliczeń jest też możliwość eliminacji z wyrażenia (1.56) kosztownego etapu odwracania macierzy \mathbf{S} . Rozwijając macierzową funkcję wykładniczą w równaniu (1.56) w szereg

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(t)\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} = e^{t\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}}\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F})^n \mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} \quad (1.57)$$

a następnie wykorzystując n -krotnie zależność

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} = \mathbf{P}\mathbf{F} \quad (1.58)$$

otrzymujemy ostateczne wyrażenie na macierz pseudogęstości \mathbf{X}

$$\mathbf{X}(t) = e^{t\mathbf{P}\mathbf{F}}\mathbf{P}. \quad (1.59)$$

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla macierzy \mathbf{Y} otrzymując ostatecznie

$$\mathbf{Y}(t) = e^{-t\mathbf{Q}\mathbf{F}}\mathbf{Q} \quad (1.60)$$

gdzie

$$\mathbf{Q} = \sum_i^{\text{virt}} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T \quad (1.61)$$

to macierz gęstości dziur.

W przypadku rzadkich macierzy \mathbf{F} , \mathbf{P} i \mathbf{Q} koszt obliczeniowy związany z rozwijaniem funkcji wykładniczej w szereg Taylora może być zredukowany do liniowej zależności od rozmiaru układu.

Istotnym wnioskiem płynącym z zaprezentowanego formalizmu jest jawna postać funkcjonału gęstości dla energii MP2. Funkcjonał ten jednak nie jest uniwersalny, gdyż zależy od układu poprzez operator Focka. Istotną konsekwencją, jeśli chodzi o implementację, jest rezygnacja z kosztownego obliczania gęstej macierzy współczynników orbitali molekularnych. Potrzebna jest jedynie macierz gęstości, którą, w przeciwieństwie do macierzy współczynników MO, możemy otrzymać z liniowo skalujących się obliczeń HF.

Kluczowe znaczenie w kontekście niniejszej pracy ma fakt, że zaprezentowany formalizm umożliwia, w przeciwieństwie do wersji przedstawionej przez Häsera [9], efektywne obliczenie gradientów energii względem zewnętrznego pola elektrycznego.

1.5 Gradienty energii

Od czasu nowatorskich prac Pulay'a z 1969 roku [15] traktujących o gradientach energii w metodzie Hartree-Focka, nowoczesna chemia kwantowa chętnie korzysta z analitycznych

pochodnych energii. Dzięki nim można opisać wiele właściwości układów molekularnych obliczając pochodne względem zaburzenia konkretnego typu. W tej pracy skupię się jedynie na pochodnych energii względem pola elektrycznego, dzięki którym można opisać moment dipolowy cząsteczek (pierwsza pochodna), ich polaryzowalność (druga pochodna) czy hiperpolaryzowalność (trzecia pochodna). Dzięki formalizmowi przedstawionemu w poprzednich paragrafach niniejszej pracy możliwe stało się sformułowanie wyrażeń na pochodne energii.

1.5.1 Różniczkowanie energii

Zapiszmy wyrażenie na energię MP2 w następującej postaci

$$E_2 = - \int_0^\infty e_2(t) dt \approx - \sum_\alpha^\tau w_\alpha e_2(t_\alpha) \quad (1.62)$$

przy czym

$$e_2 = - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma}) [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)]. \quad (1.63)$$

W wyrażeniu (1.62) zastąpiliśmy całkowanie sumowaniem, gdzie t_α to punkt kwadratury, τ to liczba punktów kwadratury, a w_α to waga punktu kwadratury o numerze α . Tak zdefiniowaną energię łatwo zróżniczkować (ξ oznacza pochodną względem zaburzenia)

$$E_2^{(\xi)} = \sum_\alpha^\tau w_\alpha e_2^{(\xi)}(\alpha). \quad (1.64)$$

Wyrażenie na $e_2^{(\xi)}$ wygląda następująco

$$e_2^{(\xi)}(\alpha) = 2 \left[\mathbf{I}(\alpha) + \sum_{\mu'\mu}^N \bar{R}_{\mu'\mu}(\alpha) X_{\mu'\mu}^{(\xi)}(\alpha) + \sum_{\nu'\nu}^N \underline{R}_{\nu'\nu}(\alpha) Y_{\nu'\nu}^{(\xi)}(\alpha) \right] \quad (1.65)$$

gdzie (dla uproszczenia zapisu zależność od α zostanie pominięta w kolejnych równaniach)

$$\bar{R}_{\lambda'\lambda} = \sum_{\mu\nu\sigma}^N (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda'\sigma}) [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] \quad (1.66)$$

$$\underline{R}_{\sigma'\sigma} = \sum_{\mu\nu\lambda}^N (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma'}) [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)], \quad (1.67)$$

a

$$\mathbf{I} = (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma}) [2(\mu\nu | \lambda\sigma)^{(\xi)} - (\mu\sigma | \lambda\nu)^{(\xi)}]. \quad (1.68)$$

Macierz \mathbf{I} odpowiada części nieseparowalnej w konwencjonalnym sformułowaniu gradientów MP2. W przypadku zaburzenia zewnętrznym polem elektrycznym znika ona tożsamościowo. (W kolejnych wzorach pominięte zostały człony zerujące się tożsamościowo.)

W oryginalnym podejściu LT-AO MP2 najbardziej problematyczne jest obliczenie pochodnych macierzy pseudogęstości względem zaburzenia, gdyż wymaga to znajomości pochodnych gęstych macierzy współczynników MO. Korzystając z wyrażenia (1.56) problem ten znika, gdyż konieczne jest jedynie obliczenie pochodnej funkcji wykładniczej oraz zaburzonej macierzy gęstości z obliczeń Hartree-Focka

$$\mathbf{X}^{(\xi)} = (e^{t\mathbf{P}\mathbf{F}})^{(\xi)} \mathbf{P} + e^{t\mathbf{P}\mathbf{F}} \mathbf{P}^{(\xi)} \quad (1.69)$$

$$\mathbf{Y}^{(\xi)} = (e^{-t\mathbf{Q}\mathbf{F}})^{(\xi)} \mathbf{Q} + e^{-t\mathbf{Q}\mathbf{F}} \mathbf{Q}^{(\xi)}. \quad (1.70)$$

Podstawiając powyższe pochodne do równania (1.65) otrzymamy

$$e_2^{(\xi)} = 2\text{Tr} \left[\overline{\mathbf{R}} (e^{t\mathbf{P}\mathbf{F}})^{(\xi)} \mathbf{P} + \overline{\mathbf{R}} e^{t\mathbf{P}\mathbf{F}} \mathbf{P}^{(\xi)} \right] + 2\text{Tr} \left[\underline{\mathbf{R}} (e^{-t\mathbf{Q}\mathbf{F}})^{(\xi)} \mathbf{Q} + \underline{\mathbf{R}} e^{-t\mathbf{Q}\mathbf{F}} \mathbf{Q}^{(\xi)} \right]. \quad (1.71)$$

Kolejnym problemem jaki napotykamy jest obliczenie macierzowej funkcji wykładniczej oraz jej pochodnej. Funkcja ta zdefiniowana jest przez szereg

$$(e^{\mathbf{A}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{A}^n). \quad (1.72)$$

Różniczkując macierzową funkcję wykładniczą dochodzimy do zależności

$$(e^{\mathbf{A}})^{(\xi)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{A}^n)^{(\xi)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k=0}^{n-1} \mathbf{A}^k \mathbf{A}^{(\xi)} \mathbf{A}^{n-k-1}. \quad (1.73)$$

Takie sformułowanie gradientów energii względem zewnętrznego pola elektrycznego wymaga obliczenia pochodnych macierzy gęstości. Uzyskujemy je poprzez rozwiązanie równań D-CPHF.

1.5.2 D-CPHF

W niniejszym rozdziale opisana jest metoda sprzężonych zaburzonych równań SCF opartych na macierzy gęstości (D-CPHF – Density matrix-based Coupled Perturbed Hartree-Fock), która umożliwia osiągnięcie liniowego skalowania obliczeń pochodnych macierzy gęstości, potrzebnych do wyznaczenia elektrostatycznych właściwości układów.

Obliczenie energii według wzoru (1.71) wymaga znajomości pochodnej macierzy gęstości. Macierz tę możemy wyznaczyć rozwiązując równania D-CPHF. Równanie, które należy rozwiązać wygląda następująco

$$\underbrace{\left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}^2} \right)}_{\mathbf{A}} \mathbf{P}^{(\xi)} = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right)}_{\mathbf{B}^{(\xi)}}. \quad (1.74)$$

W podejściu Ochsenfelda i Head-Gordona [16] lagranżjan \mathcal{L} zdefiniowany jest następująco

$$\mathcal{L} = \text{Tr} \left(\tilde{\mathbf{P}}\mathbf{h} + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{P}}\mathbf{G}(\tilde{\mathbf{P}}) \right). \quad (1.75)$$

Macierz $\tilde{\mathbf{P}}$ to tzw. oczyszczona macierz gęstości uzyskana z transformacji oczyszczającej McWeeny'ego [17]

$$\tilde{\mathbf{P}} = 3\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P} - 2\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P}. \quad (1.76)$$

Jawna postać równania D-CPHF przyjmuje więc następującą postać

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}^2} \right) \mathbf{P}^{(\xi)} &= 3\mathbf{F}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{S} + 3\mathbf{S}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{P} - 2\mathbf{F}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{S} - 2\mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{S} + \\ &\quad - 2\mathbf{S}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} - 2\mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{S} - 2\mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P}^{(\xi)}\mathbf{F} + \\ &\quad + \mathbf{G}(\mathbf{P}^{(\xi)})\mathbf{P}\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{G}(\mathbf{P}^{(\xi)}) + \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{G}(\mathbf{P}^{(\xi)})\mathbf{P}\mathbf{S} \end{aligned} \quad (1.77)$$

$$- \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right) = -\mathbf{h}^{(\xi)}\mathbf{P}\mathbf{S} - \mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{h}^{(\xi)} - \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{h}^{(\xi)}\mathbf{P}\mathbf{S}. \quad (1.78)$$

1.5.3 Metoda wektora \mathbf{Z}

Obliczenie pochodnej energii z równania (1.71) wymaga rozwiązania równań D-CPHF dla każdego zaburzenia oddzielnie. Wiąże się to z dodatkowym kosztem obliczeniowym porównywalnym z kosztem obliczeń SCF. Metoda wektora \mathbf{Z} [18] pozwala na uniknięcie tego problemu poprzez rozwiązanie tylko jednego równania D-CPHF.

Korzystając z oznaczeń zawartych w równaniu (1.74) równania D-CPHF sprowadzają się do problemu

$$\mathbf{A}\mathbf{P}^{(\xi)} = \mathbf{B}^{(\xi)} \quad (1.79)$$

przy czym \mathbf{A} jest symetrycznym, dodatnio określonym hesjanem, a $\mathbf{B}^{(\xi)}$ to prawa strona równania D-CPHF.

Jeżeli nie jest potrzebna znajomość pochodnej macierzy gęstości $\mathbf{P}^{(\xi)}$, a jedynie jej iloczynu $\mathcal{P}\mathbf{P}^{(\xi)}$ z pewną (dowolną) macierzą \mathcal{P} , równania te mogą zostać przekształcone do efektywniejszej postaci.

Wykorzystując nieosobliwość macierzy \mathbf{A}^{-1} mnożymy równanie (1.74) lewostronnie przez $\mathcal{P}\mathbf{A}^{-1}$ otrzymujemy

$$\mathcal{P}\mathbf{P}^{(\xi)} = \mathcal{P}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}^{(\xi)}. \quad (1.80)$$

Lewa strona powyższego równania to szukane przez nas rozwiązanie. W celu obliczenia prawej strony wprowadzamy nowy wektor zdefiniowany przez

$$\mathbf{Z}^T = \mathcal{P}\mathbf{A}^{-1}, \quad (1.81)$$

co po prostych przekształceniach prowadzi do układu równań liniowych

$$\mathbf{AZ} = \mathcal{P}. \quad (1.82)$$

Rozwiązawszy ten układ ze względu na \mathbf{Z} możemy obliczyć

$$\mathcal{P}\mathbf{P}^{(\xi)} = \mathbf{Z}\mathbf{B}^{(\xi)}. \quad (1.83)$$

Podstawową zaletą przedstawionej metody jest fakt, że eliminuje ona konieczność rozwiązywania n układów równań CPHF (gdzie n jest liczbą zaburzeń) zastępując je zaledwie jednym równaniem na wektor \mathbf{Z} i n iloczynami macierzowymi. W rezultacie umożliwia to znaczące skrócenie czasu obliczeń.

Zastosowanie metody wektora \mathbf{Z} do obliczenia gradientów energii wymaga przekształcenia wzoru (1.71). Wykorzystując właściwość śladu

$$\text{Tr}(\mathbf{AB}) = \text{Tr}(\mathbf{BA}) \quad (1.84)$$

oraz wyrażenie na pochodną macierzowej funkcji wykładniczej otrzymujemy ostateczne wyrażenie na $e_2^{(\xi)}$ [19]

$$e_2^{(\xi)}(\alpha) = 2\text{Tr}[\mathcal{F}(\alpha)\mathbf{h}^{(\xi)}] + 2\text{Tr}[\mathcal{P}(\alpha)\mathbf{P}^{(\xi)}] \quad (1.85)$$

gdzie

$$\mathcal{P}(\alpha) = \bar{\mathbf{Y}}_1 - \underline{\mathbf{Y}}_1 + \mathbf{G}(\bar{\mathbf{Y}}_2 + \underline{\mathbf{Y}}_2) + \bar{\mathbf{R}}e^{t\alpha\mathbf{PF}} - \underline{\mathbf{R}}e^{-t\alpha\mathbf{QF}} \quad (1.86)$$

$$\mathcal{F}(\alpha) = \bar{\mathbf{Y}}_2 + \underline{\mathbf{Y}}_2 \quad (1.87)$$

$$\bar{\mathbf{Y}}_1 = \sum_n \frac{t^n}{n!} \sum_{k=0}^{n-1} \mathbf{F}(\mathbf{PF})^{n-k-1} \mathbf{P}\bar{\mathbf{R}}(\mathbf{PF})^k \quad (1.88)$$

$$\bar{\mathbf{Y}}_2 = \sum_n \frac{t^n}{n!} \sum_{k=0}^{n-1} (\mathbf{PF})^{n-k-1} \mathbf{P}\bar{\mathbf{R}}(\mathbf{PF})^k \mathbf{P} \quad (1.89)$$

$$\underline{\mathbf{Y}}_1 = \sum_n \frac{-t^n}{n!} \sum_{k=0}^{n-1} \mathbf{F}(\mathbf{QF})^{n-k-1} \mathbf{Q}\underline{\mathbf{R}}(\mathbf{QF})^k \quad (1.90)$$

$$\underline{\mathbf{Y}}_2 = \sum_n \frac{-t^n}{n!} \sum_{k=0}^{n-1} (\mathbf{QF})^{n-k-1} \mathbf{Q}\underline{\mathbf{R}}(\mathbf{QF})^k \mathbf{Q}. \quad (1.91)$$

Człon $\text{Tr}[\mathcal{P}(\alpha)\mathbf{P}^{(\xi)}]$ z równania (1.85) może zatem zostać zastąpiony członem $\text{Tr}[\mathbf{Z}^T\mathbf{B}^{(\xi)}]$ (równanie (1.83)) dzięki czemu jedynie wektor \mathbf{Z} musi zostać określony poprzez rozwiązanie równania D-CPHF (1.82).

1.5.4 Wstępna selekcja

Obliczenia gradientów energii względem zewnętrznego pola elektrycznego mają złożoność rzędu N^4 . Jest to spowodowane koniecznością wykonania transformacji całek dwuelektrownych (równania (1.66) i (1.67)), analogicznych do tych, jakie są przeprowadzane dla obliczeń energii (równania (1.25) – (1.28)). Redukcja kosztu obliczeniowego w przypadku wyznaczania momentu dipolowego wymaga zatem podobnego wykorzystania mechanizmu wstępnej selekcji całek.

Pomimo że w preselekcji całek potrzebnych do obliczenia momentu dipolowego konieczne wydaje się uwzględnienie pochodnej macierzy pseudogęstości zamiast macierzy pseudogęstości, przyjęto, że zanik pochodnej z odległością jest dobrze szacowany z góry przez zanik elementów macierzy pseudogęstości. Jakkolwiek właściwość taka nie jest ściśle wykazana, analogiczna właściwość macierzy gęstości [16] sugeruje, że jest to uzasadnione podejście. Poprawność przyjętych założeń potwierdzają przeprowadzone testy obliczeniowe (patrz rozdział 3.1.1).

Mimo analogicznego do energii mechanizmu zaniku z odległością, macierz pseudogęstości nie może być bezpośrednio stosowana do szacowania pochodnej na małych odległościach. Jest to spowodowane faktem, że elementy macierzy pseudogęstości, zerowane tożsamościowo przez symetrię, mogą mieć niezerowe pochodne. Aby uniknąć tego problemu, do wstępnej selekcji stosowane są zamiast elementów macierzy **B**, **C** i **D** elementy maksymalne dla par powłok. To podejście może nieznacznie wydłużyć czas obliczeń, ale nie powinno zmienić skalowania.

Rozdział 2

Implementacja

Przedstawiony formalizm LT-AO MP2 wraz z obliczaniem pochodnych energii względem zewnętrznego pola elektrycznego zaimplementowano w ramach projektu niedoida [20]. Projekt ten, stworzony i rozwijany w Zakładzie Metod Obliczeniowych Chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, jest pakietem bibliotek do obliczeń kwantowochemicznych.

2.1 Całkowanie numeryczne

Zastosowana w metodzie LT-AO MP2 transformacja Laplace’a (równ. (1.15)) wymusza wykonanie całkowania numerycznego. Wiąże się to z koniecznością wybrania odpowiedniej kwadratury. Oznaczając wyrażenie podcałkowe w równaniu (1.15) jako e_2 i zastępując całkowanie sumowaniem możemy zapisać

$$E_2 = - \int_0^\infty e_2(t) dt \approx - \sum_{\alpha}^{\tau} w_{\alpha} e_2(t_{\alpha}). \quad (2.1)$$

Z racji popelnianego przybliżenia należy optymalnie dobrać parametry kwadratury, czyli zestaw punktów oraz wag (w_{α}, t_{α}) . Kryterium wyboru jest minimalna wartość błędu oszacowania, wyrażonego jako kwadrat różnicy znanej wartości całki wyznaczonej analitycznie oraz jej przybliżenia

$$\delta = \left[\int_0^\infty e_2(t) dt - \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_{\alpha} e_2(t_{\alpha}) \right]^2. \quad (2.2)$$

Całkowanie numeryczne wymaga wielokrotnego przeprowadzenia obliczeń zależnych od t . Koniecznym jest zatem znalezienie zestawu par (w_{α}, t_{α}) dającego jak najmniejszą wartość błędu oszacowania dla możliwie niewielkiej liczby punktów kwadratury. Jest to bardzo ważne zagadnienie z punktu widzenia szybkości i dokładności wyników obliczeń. Wyznaczanie macierzy pseudogęstości, transformacje całek dwuelektronowych, wyznaczanie cząstko-

wych poprawek do energii, wyznaczanie macierzy $\bar{\mathbf{R}}$ oraz \mathbf{R} - wszystkie te skomplikowane operacje wykonywane są dla każdego punktu kwadratury. Mała ilość punktów kwadratury pozwala zredukować czas obliczeń. Optymalnie dobrane zestawy par, minimalizując błąd kwadratury, umożliwiają uzyskanie odpowiedniej dokładności obliczeń.

2.1.1 Metoda najmniejszych kwadratów

Jednym ze sposobów minimalizacji błędu kwadratury jest zastosowanie metody najmniejszych kwadratów. Podejście to przedstawili Häser i Almlöf [13]. Optymalną kwadraturę otrzymujemy w wyniku minimalizacji błędu kwadratowego

$$\sum_n f_n \left[\frac{1}{x_n} - \sum_\alpha w_\alpha \exp(-x_n t_\alpha) \right]^2 \quad (2.3)$$

gdzie f_n jest dyskretną funkcją rozkładu gęstości współczynnika x_n względem wartości w_α i t_α . Niestety tak sformułowane wyrażenie wymaga obliczenia czterokrotnej sumy po orbitalach molekularnych. Uniknięcie tego kosztownego kroku poprzez przejście z dyskretnego rozkładu gęstości (f_n) na rozkład ciągły $f(x)$ zaproponowali Häser i Almlöf. Zmiana rozkładu gęstości wiąże się także z koniecznością zamiany sumowania całkowaniem

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} f(x) \left[\frac{1}{x} - \sum_\alpha w_\alpha \exp(-x t_\alpha) \right]^2 dx. \quad (2.4)$$

Przedział całkowania w powyższym wyrażeniu dany jest przez najniższą (x_{min}) oraz najwyższą (x_{max}) wartość różnicy energii orbitalnych.

Optymalną kwadraturę otrzymamy znajdując ekstremum funkcji błędu dla zadanego zestawu par (w_α, t_α) (w tym celu w implementacji wykorzystana została metoda simpleksów). Metoda ta pozwala na uzyskanie dokładności rzędu μ -hartree już dla 5 - 8 punktów kwadratury - w praktyce często potrzebna jest jeszcze większa. Ze względu na zastosowane przybliżenie funkcji $f(x)$ funkcją stałą równą jedności, osiągnięcie wyższego poziomu dokładności wymaga użycia większej liczby punktów kwadratury. Niestety dla większej liczby punktów algorytm staje się niestabilny numerycznie dlatego koniecznym było zastosowanie innego podejścia.

2.1.2 Kwadratura Eulera-McLaurina

Alternatywną metodę całkowania numerycznego przedstawili Ayala i Scuseria [14]. Stosując transformację układu współrzędnych

$$E_2 = \int_0^\infty e_2(t) dt = \int_0^1 e_2(t) \frac{dt}{dr} dr = \int_0^1 f_2(r) dr \quad (2.5)$$

Tablica 2.1: Wartości parametrów kwadratury.

parametr	wartość
a_3	2.64
a_4	-6.09
a_5	6.07
a_6	-2.7

gdzie

$$t = \frac{\sum_{k=n+2}^K a_k r^k}{(1-r)^m} \quad (2.6)$$

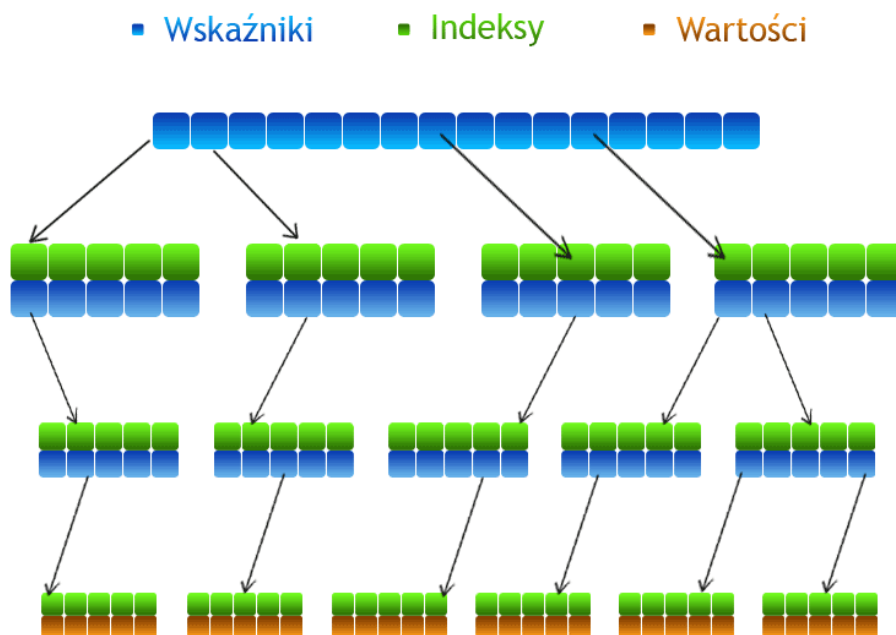
i wykorzystując kwadraturę Eulera-McLaurina wyrażenie na poprawkę do energii przyjmuje następującą postać

$$E_2 = \int_0^1 f_2(r) dr \approx \sum_{\alpha}^{\tau} f_2(r_{\alpha}) w_{\alpha} \approx \frac{1}{\tau+1} \left[\sum_{\alpha}^{\tau} f_2\left(\frac{k}{\tau+1}\right) + \frac{1}{2}(f_2(0) + f_2(1)) \right]. \quad (2.7)$$

Funkcja $f_2(r)$ w nowym układzie współrzędnych jest wolno zmienna w porównaniu z funkcją wykładniczą. Dodatkowo $e_2(t)$ i pochodne wyższych rzędów zerują się gdy $r \rightarrow 1$ (czyli $t \rightarrow \infty$).

Podstawowym problemem w implementacji kwadratury Eulera-McLaurina jest dobór wartości współczynników a_k i m oraz górnej granicy sumy – K . Dla zapewnienia stabilności numerycznej algorytmu w okolicy punktu $r = 0$, należy dobrać wartość parametru m jako możliwie najmniejszą. Ustalono $m = 2$. W celu optymalnego doboru pozostałych parametrów transformacji wykonano szereg testów dla różnych wartości powyższych współczynników porównując każdorazowo wartość całki wyznaczonej numerycznie dla funkcji $g(t) = e^{-st}$ z wartością całki obliczonej analitycznie. Pozwoliło to na znalezienie optymalnego zestawu parametrów, dla którego błąd względny całkowania funkcji $g(t)$ był najmniejszy. Ponadto zdecydowano się ograniczyć sumę z równania (2.6) do czterech wyrazów, od $k = 3$ do $k = 6$.

Tak dobrany zestaw parametrów (tab. 2.1) został zaimplementowany w algorytmie. Jak pokazały dalsze obliczenia, zestaw ten okazał się bardzo dobrze przenośny na inne układy chemiczne. Parametry te są zatem odpowiednie dla przeprowadzania całkowania numerycznego metodą Eulera-McLaurina dla wyrażeń na poprawkę do energii (równ. (2.1)). Całkowanie momentu dipolowego prowadzono używając kwadratury zoptymalizowanej dla obliczeń poprawki do energii. Przeprowadzone testy numeryczne wykazały adekwatność takiego podejścia.



Rysunek 2.1: Schemat budowy struktury danych przechowującej całki dwuelektronowe.

2.2 Struktury danych

Potencjalnie dobre skalowanie metody LT-AO MP2 wynika z rzadkości tensora całek dwuelektronowych, zarówno w bazie orbitali atomowych oraz przetransformowanego przez macierze pseudogęstości. Dlatego szczególnie istotnym punktem implementacji było zaprojektowanie struktur danych które w efektywny sposób przechowywałyby w pamięci całki dwuelektronowe. Analizowana struktura przede wszystkim musi umożliwiać przechowywanie jedynie niezaniechanialnych całek, mając przy tym możliwie mały narzut na przechowywanie indeksów całek. Zarazem możliwy musi być szybki dostęp do całki o danym indeksie. Dodatkowym czynnikiem znacząco wpływającym na efektywność obliczeń jest taka organizacja wartości niezaniechanialnych całek dwuelektronowych, żeby kolejne przebiegi czteroetapowej transformacji (1.25)–(1.28) mogły być wykonywane na ciągłych obszarach pamięci.

Schemat stworzonej struktury przedstawiono na rysunku 2.1. Jest to drzewo o wysokości równej 4. Każdy poziom odpowiada jednemu indeksowi całki dwuelektronowej ($\mu\nu|\kappa\lambda$). Korzeniem drzewa jest tablica wskaźników do miejsc w pamięci gdzie przechowywana jest tablica par indeks-wskaźnik drugiego poziomu. Każdy wskaźnik odpowiada innej wartości pierwszego indeksu całki (μ). Na drugim poziomie znajduje się tablica par. Pierwszy element pary przechowuje wartość drugiego indeksu całki (ν), a drugi, powiązany z nim

element pary przechowuje wskaźnik do odpowiedniego węzła na poziomie trzecim. Poziom trzeci ma identyczną strukturę jak poziom drugi, czyli pierwszy element pary przechowuje wartość trzeciego indeksu całki (κ), a odpowiadający mu drugi element pary zawiera wskaźnik na węzeł poziomu czwartego. Czwarty poziom, zbudowany jest z par tablic. Pierwsza przechowuje wartości czwartego indeksu całki (λ), druga zaś wartości odpowiednich całek.

Chcąc zatem znaleźć wartość całki (12|34) znajdujemy na pierwszym poziomie wskaźnik odpowiadający indeksowi 1. Wskaźnik pokazuje na tablicę par, w której zawarte są wartości drugiego indeksu całek, które nie zostały odrzucone podczas preselekcji. Znajdujemy interesującą nas wartość 2, której odpowiada kolejny wskaźnik na następny poziom, gdzie analogicznie wyszukujemy 3. Przeszukując pary tablic czwartego poziomu dla ustalonych indeksów 123 znajdujemy indeks 4 i odpowiadającą mu wartość całki. Nieznalezienie szukanego indeksu na dowolnym poziomie oznacza, że dana całka została wyeliminowana na etapie wstępnej selekcji.

Wykorzystanie przedstawionych struktur danych pozwala na szybkie wyszukiwanie konkretnej całki, jak również dodawanie nowych wartości, lecz przede wszystkim umożliwia efektywne przeprowadzenie czteroetapowej transformacji.

2.3 Metoda sprzężonych gradientów

Równania D-CPHF stanowią układ n^2 równań liniowych, gdzie n jest liczbą orbitali atomowych. Ze względu na rozmiar układu praktycznie niemożliwe jest rozwiązywanie go metodami bezpośrednimi, takimi jak eliminacja Gaussa. Oznacza to konieczność wykorzystania metody iteracyjnej.

Macierz współczynników równań D-CPHF jest hesjanem lagranżjanu rozpatrywanego układu, a zatem jest symetryczna i dodatnio określona. Najbardziej efektywnym podejściem iteracyjnym dla układu równań spełniającego te warunki jest metoda sprzężonych gradientów (Conjugated Gradients, CG) [21].

Mając dany symetryczny, dodatnio określony układ równań liniowych typu

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{B} \quad (2.8)$$

definiujemy wektor błędu \mathbf{e}_k jako różnicę między dokładnym rozwiązaniem i jego oszacowaniem

$$\mathbf{e}_k = \mathbf{x}_k - \hat{\mathbf{x}} \quad (2.9)$$

oraz wektor \mathbf{r}_k jako

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{b} - \mathbf{Ax}_k = -\mathbf{Ae}_k. \quad (2.10)$$

Metoda sprzężonych gradientów konstruuje wektor k -tej iteracji jako element podprzestrzeni Kryłowa

$$\mathbf{x}_k \in \mathcal{K}_k(\mathbf{A}, \mathbf{r}_0) = \text{span}\{\mathbf{r}_0, \mathbf{A}\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{A}^{k-1}\mathbf{r}_0\} \quad (2.11)$$

w taki sposób, że A-norma wektora błędu

$$\|\mathbf{e}_k\|_A = (\mathbf{e}_k^T \mathbf{A} \mathbf{e}_k)^{1/2} \quad (2.12)$$

jest minimalizowana. W związku z tym, że macierz \mathbf{A} jest dodatnio określona powyższa procedura minimalizacji prowadzi do rozwiązania układu równań liniowych.

Najważniejszą zaletą metody sprzężonych gradientów jest jej prostota i niski koszt obliczeniowy. Wszystko to dzięki rekurencji Lanczosa, która eliminuje potrzebę przechowywania w pamięci podprzestrzeni Kryłowa zbudowanej w poprzednich iteracjach. Metoda Lanczosa generuje ciąg ortonormalnych wektorów rozpinających podprzestrzeń Kryłowa poprzez rekurencję

$$\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{r}_0}{\|\mathbf{r}_0\|} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{v}_{k+1} = \frac{\mathbf{w}_k}{\beta_{k+1}} \quad (2.14)$$

gdzie

$$\mathbf{w}_k = \mathbf{A}\mathbf{v}_k - \alpha_k \mathbf{v}_k - \beta_k \mathbf{v}_{k-1} \quad (2.15)$$

$$\alpha_k = (\mathbf{A}\mathbf{v}_k - \beta_k \mathbf{v}_{k-1})^T \mathbf{v}_k \quad (2.16)$$

$$\beta_1 = 0 \quad (2.17)$$

$$\beta_{k+1} = \|\mathbf{w}_k\|. \quad (2.18)$$

Pozwala to na pominięcie części bazy po każdej iteracji, co powoduje, że metoda sprzężonych gradientów ma niski koszt pamięciowy.

Jeszcze ważniejszym aspektem jest zbieżność metody CG. Można pokazać, że maksymalna liczba iteracji konieczna do minimalizacji wektora błędu o współczynnik ε wynosi

$$k_{max}(\varepsilon) \leq \frac{1}{2} \kappa^{1/2} \log\left(\frac{2}{\varepsilon}\right) \quad (2.19)$$

gdzie współczynnik uwarunkowania κ zadany jest przez największą (λ_{max}) i najmniejszą (λ_{min}) wartość własną macierzy współczynników

$$\kappa = \frac{\lambda_{max}}{\lambda_{min}}. \quad (2.20)$$

2.4 Algorytm

Zaimplementowana metoda LT-AO MP2 działa według następującego algorytmu:

- Wyznaczenie optymalnego zestawu punktów oraz wag (t_α, w_α) kwadratury Eulera-McLaurina w zależności od liczby punktów zadeklarowanych przez użytkownika. Wszystkie kolejne etapy są powtarzane od początku dla każdego punktu kwadratury.
 1. Przygotowanie danych do obliczeń. Utworzenie macierzy \mathbf{X} i \mathbf{Y} oraz wyznaczenie macierzy \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} i \mathbf{D} używanych w preselekcji całek.
 2. Obliczenie całek dwuelektronowych w bazie orbitali atomowych poprzedzone mechanizmem wstępnej selekcji. Wartość całek jest szacowana i jedynie całki o wartości większej niż zdefiniowana przez użytkownika są obliczane.
 3. Transformacja całek dwuelektronowych. Na każdym etapie transformacji tworzona jest drzewiasta struktura danych (opisana w poprzednim paragrafie) do której zapisywany jest wynik transformacji.
 4. Obliczenie poprawki do energii od każdej całki, a następnie sumowanie tych wkładów dające cząstkową poprawkę do energii dla jednego punktu kwadratury.
 5. wyznaczenie macierzy $\bar{\mathbf{R}}$ i $\underline{\mathbf{R}}$.
 6. obliczenie przyczynków do \mathcal{P} i \mathcal{F} .
- Rozwiązanie równania $\mathbf{AZ} = \mathcal{P}$.
- Wyznaczenie składowych momentu dipolowego (z równania (1.85)).

2.5 Algorytm wieloprzebiegowy

Zapotrzebowanie na pamięć w przypadku obliczeń dla dużych układów jest aspektem wymagającym uwzględnienia podczas tworzenia wydajnego oprogramowania. Takie obliczenia, szczególnie w dużych bazach, nie mogłyby zostać przeprowadzone na typowych komputerach ze względu na ilość pamięci operacyjnej jaką dysponują. Znaczna ilość danych musiałaby zatem być zapisywana na dużo wolniejszej pamięci dyskowej co znacznie wydłużyłoby czas obliczeń.

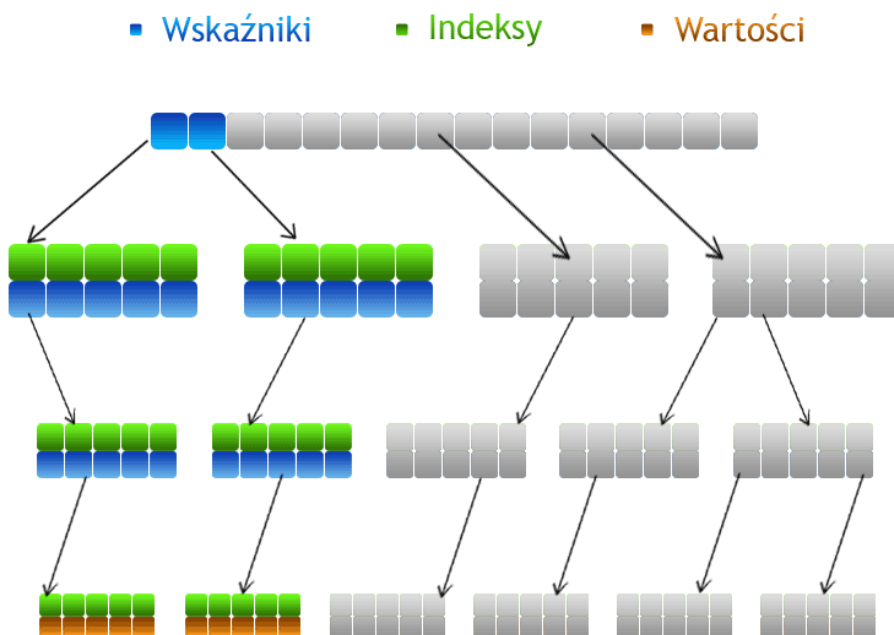
Zaimplementowana metoda LT-AO MP2 została także przystosowana do obliczeń na komputerach z ograniczoną ilością pamięci. Zastosowano w tym celu algorytm wieloprzebiegowy. Umożliwia on efektywne wykorzystanie zasobów pamięciowych. Skomplikowane

operacje wymagające dużej ilości pamięci, takie jak transformacje całek dwuelektronowych, są dzielone na mniejsze porcje (przebiegi), a następnie dla każdego przebiegu wykonywane są konieczne obliczenia. Taki podział możliwy jest ze względu na addytywność wyznaczanych wartości.

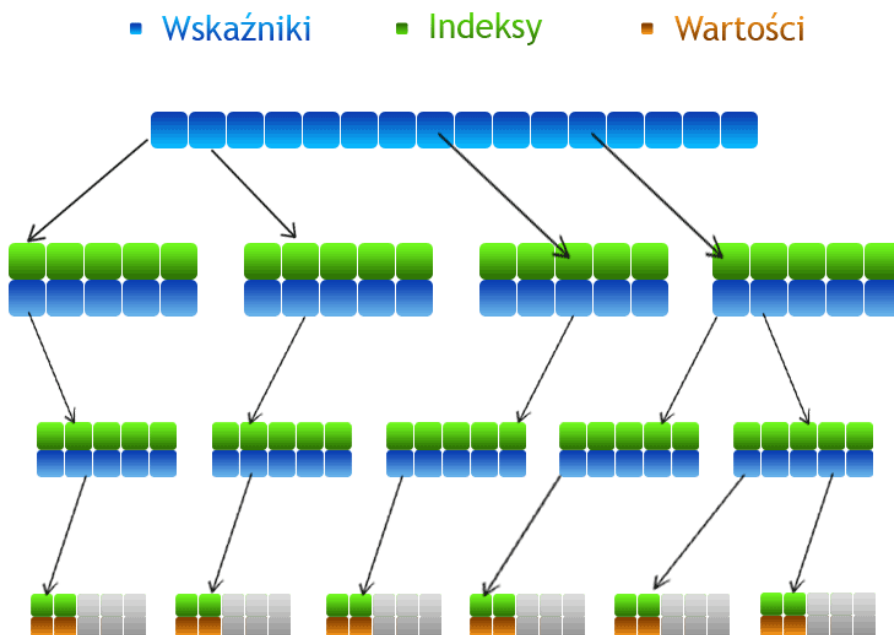
Algorytm wieloprzebiegowy w przypadku metody LT-AO MP2 wygląda następująco:

- Wyznaczenie optymalnego zestawu punktów oraz wag (t_α, w_α) kwadratury Eulera-McLaurina w zależności od liczby punktów zadeklarowanych przez użytkownika. Wszystkie kolejne etapy są powtarzane od początku dla każdego punktu kwadratury.
 - Wyznaczenie optymalnej liczby przebiegów
 - Dla każdego przebiegu (podzbioru μ) wykonywane są:
 1. Przygotowanie danych do obliczeń. Utworzenie macierzy \mathbf{X} i \mathbf{Y} oraz wyznaczenie macierzy \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} i \mathbf{D} używanych w preselekcji całek.
 2. Obliczenie całek dwuelektronowych w bazie orbitali atomowych poprzedzone mechanizmem wstępnej selekcji. Wartość całek jest szacowana i jedynie całki o wartości większej niż zdefiniowana przez użytkownika są obliczane.
 3. Transformacja całek dwuelektronowych. Na każdym etapie transformacji tworzona jest drzewiasta struktura danych (opisana w poprzednim paragrafie) do której zapisywany jest wynik transformacji.
 4. Obliczenie poprawki do energii od każdej całki, a następnie sumowanie tych wkładów dające cząstkową poprawkę do energii dla jednego punktu kwadratury.
 5. wyznaczenie macierzy $\bar{\mathbf{R}}$ i \mathbf{R} .
 6. obliczenie przyczynków do \mathcal{P} i \mathcal{F} .
- Rozwiązanie równania $\mathbf{AZ} = \mathcal{P}$.
- Wyznaczenie składowych momentu dipolowego (z równania (1.85)).

Struktury przechowujące całki dwuelektronowe, zaprezentowane w poprzednim paragrafie, nie wymagają dalszych modyfikacji w kontekście implementacji algorytmu wieloprzebiegowego. Całki dwuelektronowe są teraz obliczane i transformowane porcjami, dlatego konieczne jest “przycięcie” drzewa tak aby w pamięci znajdowały się tylko całki liczone w danym przebiegu. Rysunki 2.2 i 2.3 przedstawiają drzewa na dwóch spośród czterech etapów transformacji całek. Kolorem szarym zaznaczono węzły, które nie zostały utworzone w danym przebiegu.



Rysunek 2.2: Pierwszy etap transformacji całek w algorytmie wieloprzebiegowym.



Rysunek 2.3: Jeden z etapów transformacji całek w algorytmie wieloprzebiegowym.

Rozdział 3

Wyniki

Jednym z głównych celów niniejszej pracy było wykorzystanie stworzonego programu do obliczeń realnych układów, sprawdzając uprzednio poprawność jego działania. Szczegółowe testy wykonano przede wszystkim dla liniowych łańcuchów wody, będących muszką owocówką badań dobrze skalujących się metod obliczeniowych chemii kwantowej.

Po weryfikacji poprawności wyników otrzymanych zaimplementowanym algorytmem przeprowadzono obliczenia dla realistycznych układów takich jak cząsteczki zasad nukleotydowych oraz liniowe łańcuchy fosforowo-borowe.

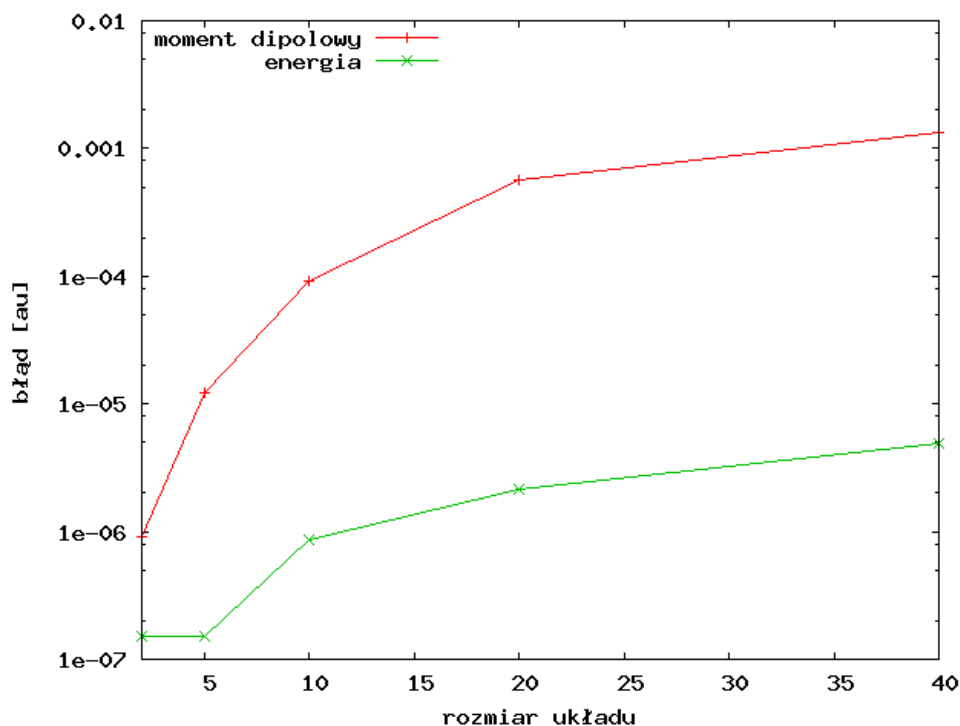
Błąd bezwzględny momentów dipolowych wyznaczono z następującej zależności

$$\delta = |\boldsymbol{\mu}_{can} - \boldsymbol{\mu}_{LT}| \quad (3.1)$$

gdzie $\boldsymbol{\mu}_{can}$ jest to wektor składowych momentu dipolowego z obliczeń konwencjonalnym algorytmem MP2, a $\boldsymbol{\mu}_{LT}$ to wektor odpowiednich składowych momentu dipolowego obliczonych z metody LT-AO MP2. Wyniki referencyjne uzyskano z obliczeń kanonicznym algorytmem MP2 programem GAMESS [22].

3.1 Obliczenia modelowe

Układami testowymi, służącymi do kontroli poziomu dokładności obliczeń energii oraz momentów dipolowych, złożoności czasowej i pamięciowej zastosowanego algorytmu, były liniowe łańcuchy zbudowane z cząsteczek wody oddalonych od siebie o 2.5 Å. Długa oś łańcucha jest zorientowana zgodnie z kierunkiem osi x . Obliczenia przeprowadzono w bazach STO-3G, 3-21G oraz 6-31G**.



Rysunek 3.1: Błąd bezwzględny metody dla liniowego łańcucha wody w bazie STO-3G.

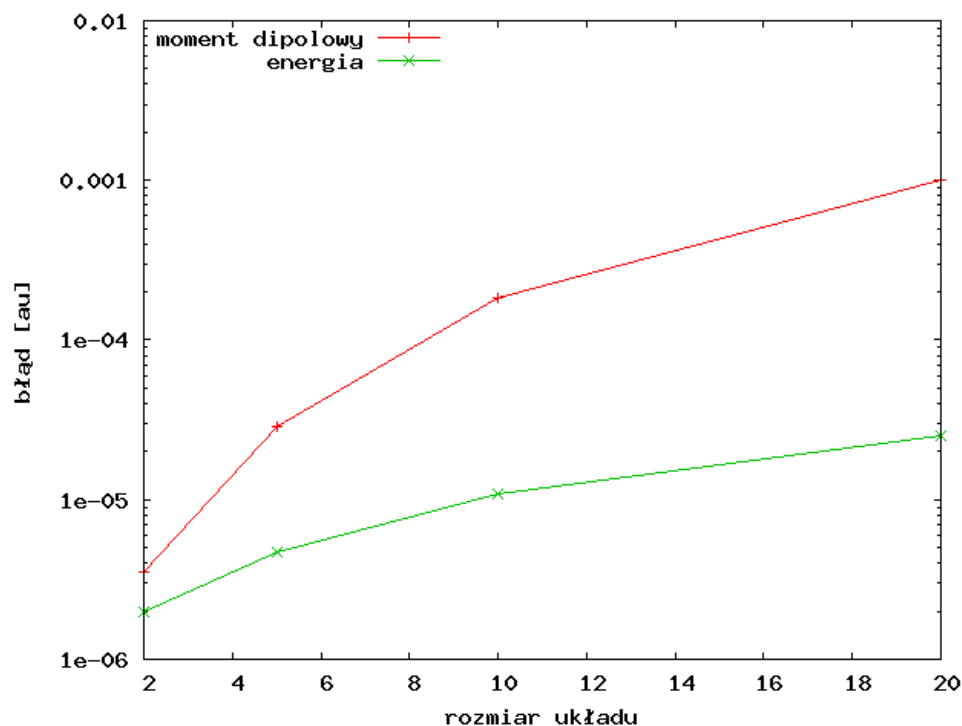
3.1.1 Dokładność

Na wykresie 3.1 przedstawiona została zależność błędu bezwzględnego metody od rozmiaru układu. Testowe obliczenia przeprowadzono dla liniowych łańcuchów wody. Rozmiar układu w tym przypadku to ilość cząsteczek wody tworząca łańcuch. Obliczenia były prowadzone w bazie STO-3G dla 10 punktów kwadratury oraz współczynnika obciążenia o wartości 10^{-8} . W celach porównawczych została także przedstawiona krzywa opisująca zależność błędu bezwzględnego poprawki do energii MP2 od rozmiaru układu.

Przebieg krzywej błędu momentu dipolowego pokrywa się z trendem krzywej energii. Błąd bezwzględny, stosunkowo niewielki dla małych układów, sukcesywnie rośnie dla układów dużych. Wartości błędów składowych momentu dipolowego są stale o 2 rzędy wielkości większe niż błędy poprawki do energii, czego należało się spodziewać. Widać jednak stabilizację na poziomie 10^{-3} dla dużych układów. Górną granicę błędów metody wyznacza składowa x momentu dipolowego.

Obliczenia dla tych samych układów wykonano w bazie 3-21G dla 10 punktów kwadratury i współczynnika obciążenia 10^{-8} . Zależność błędów metody od rozmiaru układu przedstawiono na rysunku 3.2.

Analizując dane na wykresie 3.2 dochodzimy do podobnych wniosków jak w przypadku obliczeń w bazie STO-3G. Górną granicę błędów ustala składowa x . W przypadku bazy 3-21G



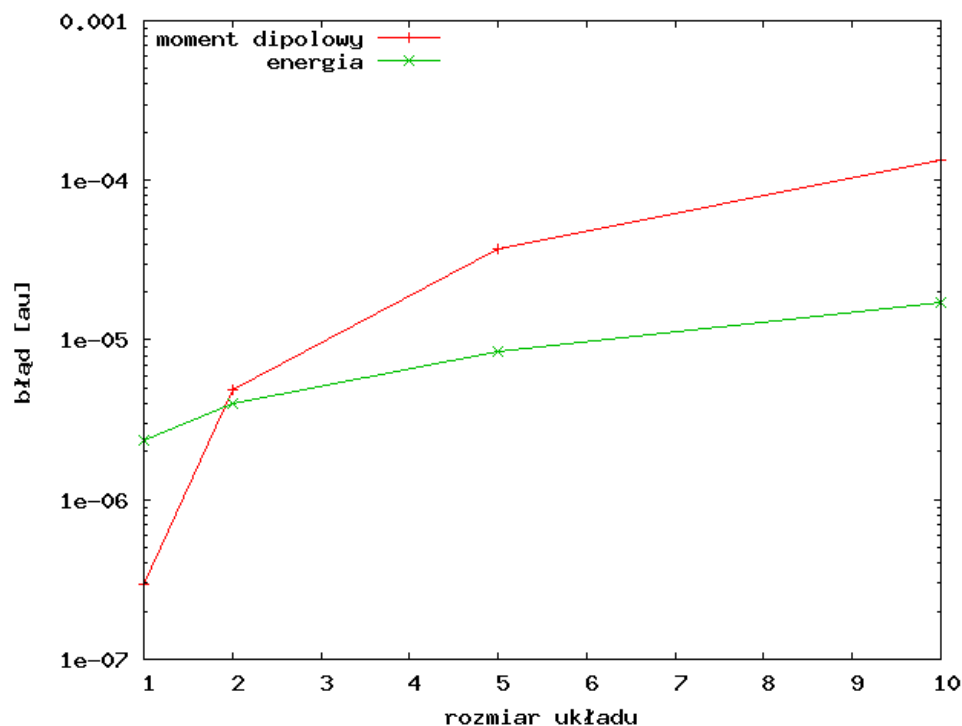
Rysunek 3.2: Błąd bezwzględny metody dla liniowego łańcucha wody w bazie 3-21G.

obliczenia wykonano dla łańcuchów zawierających maksymalnie 20 cząsteczek wody. Użycie większej bazy niż minimalna w połączeniu ze słabym skalowaniem czasowym i (przede wszystkim) pamięciowym konwencjonalnego algorytmu MP2 sprawia, że nie ma możliwości prowadzenia obliczeń dla większych układów, o czym była już mowa w poprzednich paragrafach.

Wyniki otrzymane dla bazy 6-31G** (rys. 3.3) nie różnią się jakościowo od wyników uzyskanych dla bazy 3-21G. Podobnie jak w przypadku mniejszych baz, składowa x wyznacza górną granicę błędu metody. W tak rozbudowanej bazie funkcyjnej standardowy algorytm MP2 osiągnął kres możliwości obliczeniowych już dla układu 10 cząsteczek wody w łańcuchu. Taki układ dla algorytmu LT-AO MP2 nie stanowi problemu.

3.1.2 Kontrola dokładności

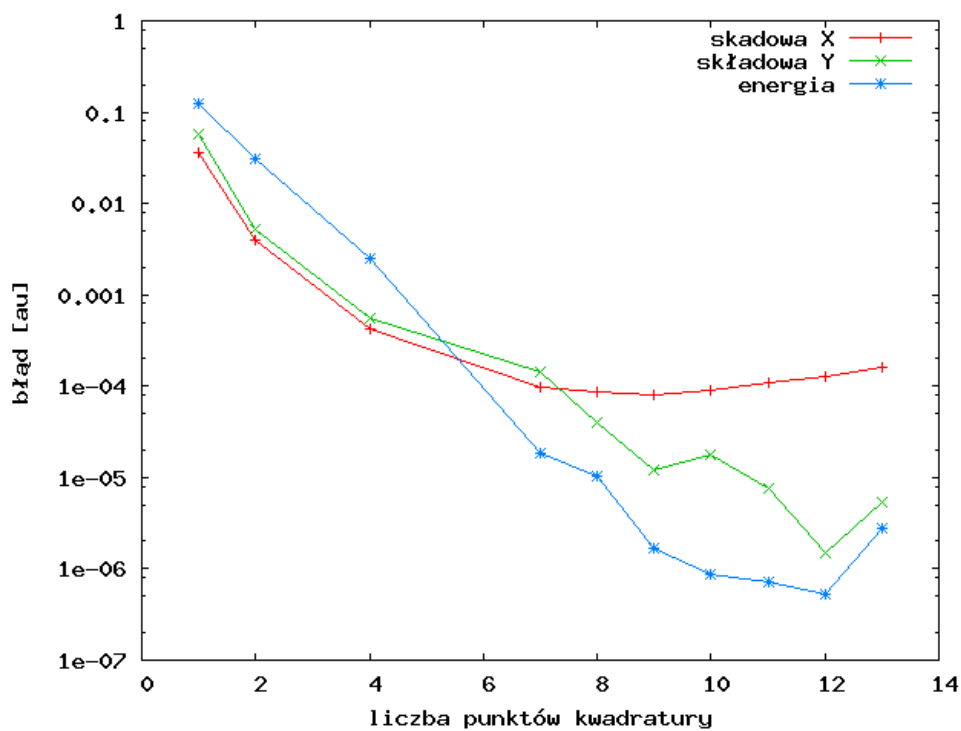
W zaimplementowanym algorytmie użytkownik ma wpływ na dokładność uzyskiwanych wyników, a co za tym idzie także na czas obliczeń, poprzez odpowiednią manipulację takimi parametrami jak liczba punktów kwadratury (τ) oraz współczynnik obciążenia (ε). W celu ukazania wpływu wymienionych czynników na wyniki obliczeń przeprowadzono obliczenia momentu dipolowego dla liniowego łańcucha zbudowanego z dziesięciu cząsteczek wody. Użyte bazy to STO-3G oraz 6-31G**.



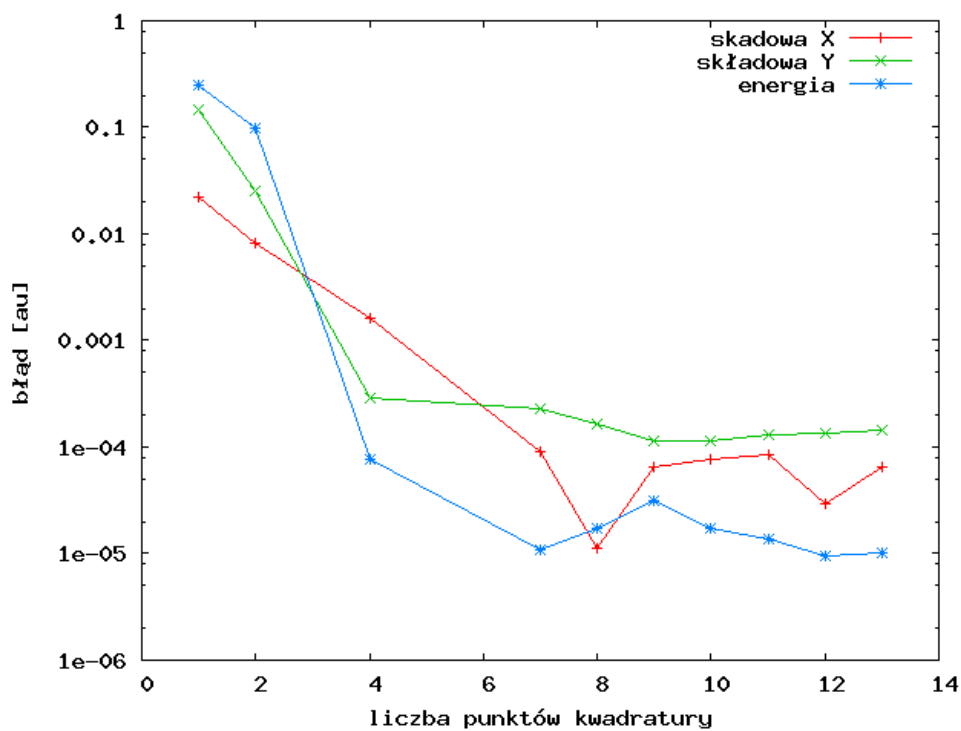
Rysunek 3.3: Błąd bezwzględny metody dla liniowego łańcucha wody w bazie 6-31G**.

Rysunki 3.4 oraz 3.5 pokazują jak zmienia się błąd bezwzględny metody w zależności od liczby punktów kwadratury. Wartość współczynnika obciążenia (ε) w obu przypadkach wynosiła 10^{-8} . Większa ilość punktów kwadratury to większa dokładność całkowania numerycznego, co bezpośrednio przekłada się na zmniejszenie błędu bezwzględnego metody. Optymalna liczba punktów kwadratury dla obliczeń w bazie STO-3G to 9-10. Z wykresu dla bazy 6-31G** wynika taka sama zależność. Większa liczba punktów kwadratury wydaje się nie mieć większego wpływu na otrzymane wyniki, za to znacznie wydłuża czas obliczeń.

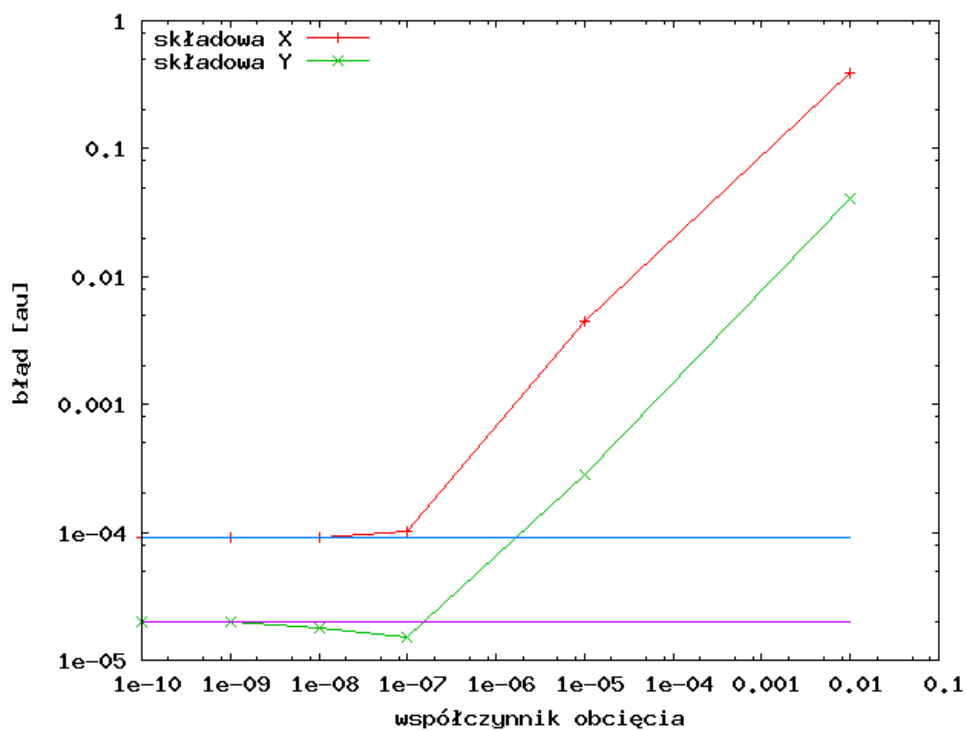
Drugim parametrem pozwalającym na kontrolę otrzymywanych wyników jest współczynnik obciążenia. Jest on wykorzystywany we wstępnej selekcji całek dwuelektronowych. Parametr obciążenia ustawiony na 0 powoduje wyłączenie wstępnej selekcji – liczone są wtedy wszystkie całki dwuelektronowe. Każda inna wartość tego współczynnika powoduje eliminację całek o wartości mniejszej niż zadana. Rysunki 3.6 oraz 3.7 przedstawiają zależności błędu bezwzględnego metody jako funkcji parametru obciążenia. Optymalną wartością tego parametru jest $\varepsilon = 10^{-8}$. Wyniki uzyskane z tak ustalonym parametrem obciążenia charakteryzują się dobrą dokładnością przy niewygórowanych wymaganiach pamięciowych i stosunkowo krótkim czasie obliczeń.



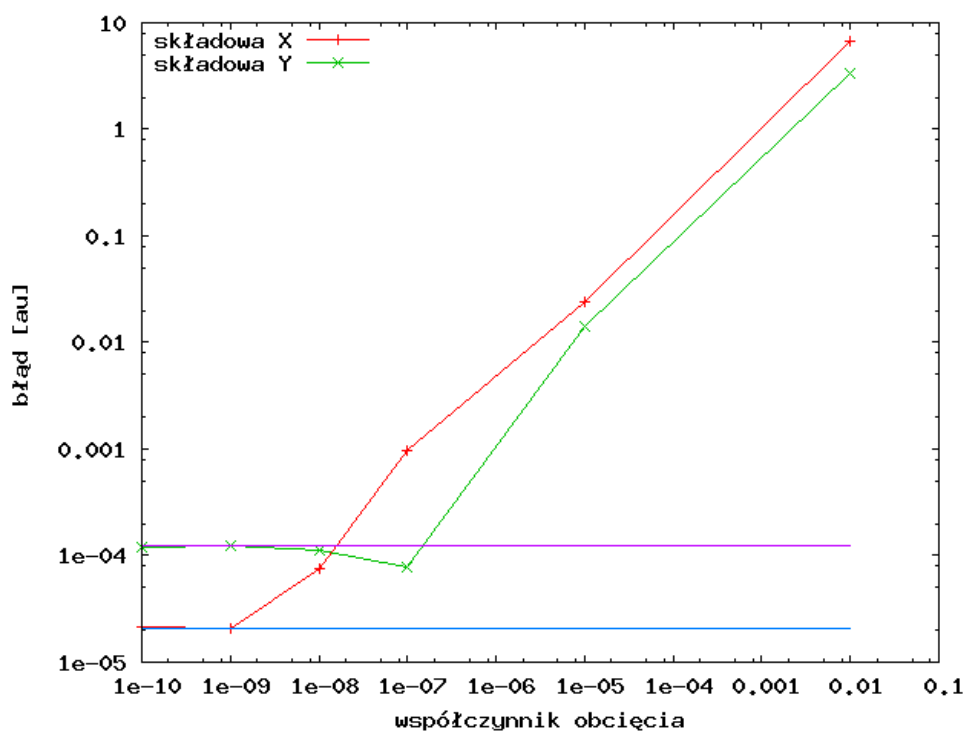
Rysunek 3.4: Zależność błędu metody od liczby punktów kwadratury. Baza STO-3G.



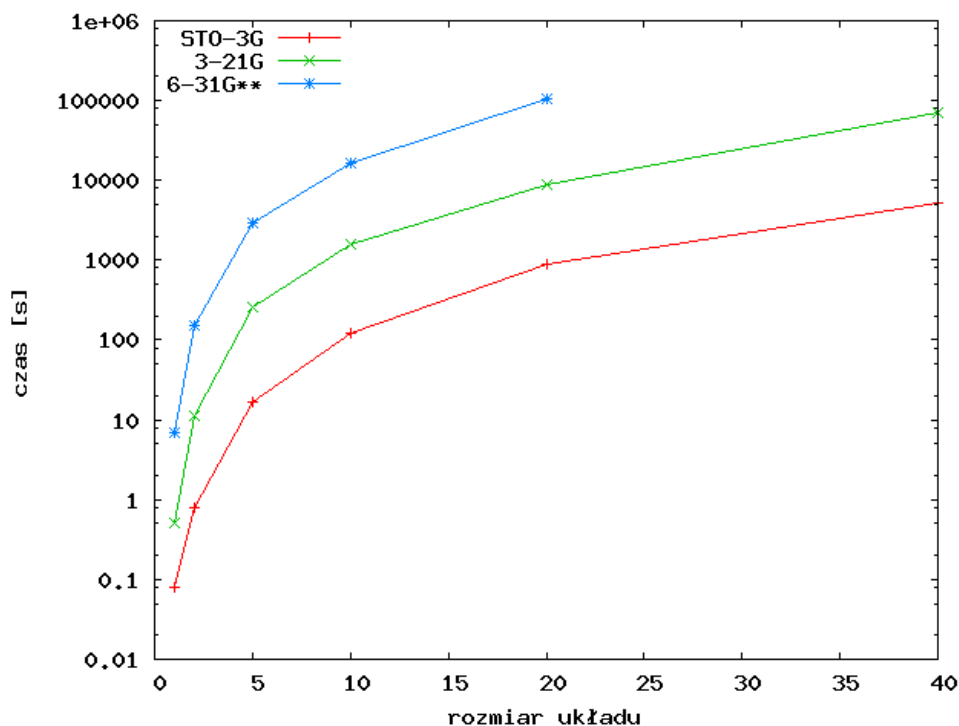
Rysunek 3.5: Zależność błędu metody od liczby punktów kwadratury. Baza 6-31G**.



Rysunek 3.6: Zależność błędu metody od wartości współczynnika obciążenia. Baza STO-3G.



Rysunek 3.7: Zależność błędu metody od wartości współczynnika obciążenia. Baza 6-31G**.



Rysunek 3.8: Czas obliczeń dla liniowego łańcucha wody.

3.1.3 Złożoność czasowa

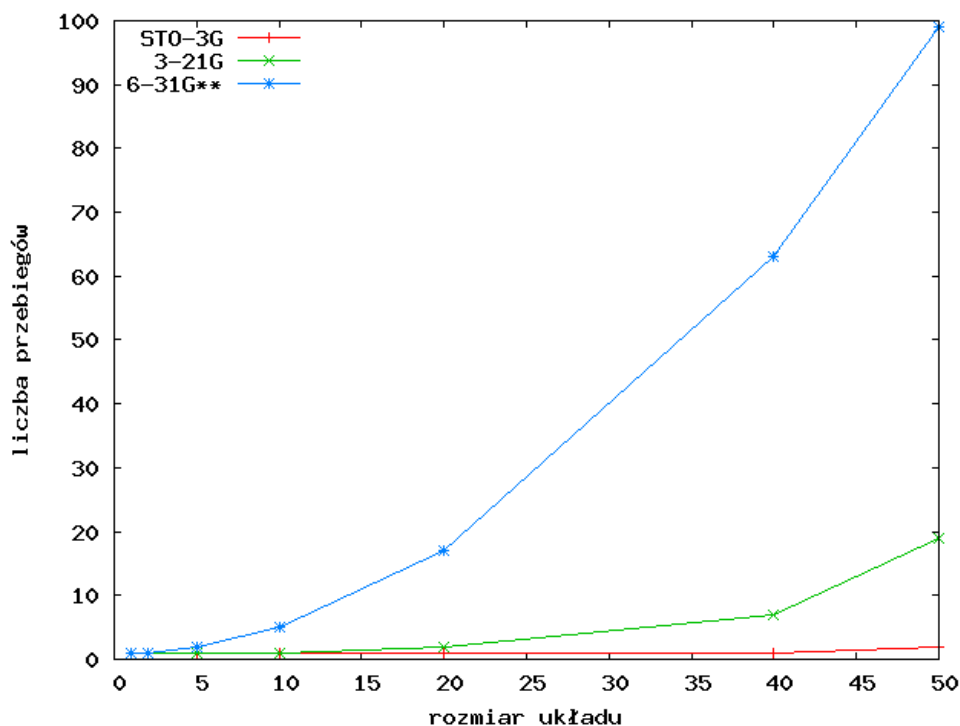
W celu potwierdzenia efektywności działania metody LT-AO MP2 sprawdzono jej skalowanie czasowe w zależności od rozmiaru układu. Obliczenia na potrzeby dopasowania współczynnika skalowania przeprowadzono dla 1, 2, 5, 10 i 20 cząsteczek wody w łańcuchu. Najdłuższy łańcuch wybrano tak, żeby możliwe było przeprowadzenie obliczeń w kanonicznym sformułowaniu dla większości baz.

Z tabeli 3.1 wynika jednoznacznie, że skalowanie czasowe zaimplementowanego algorytmu jest dużo lepsze niż uzyskane w kanonicznym podejściu. Współczynnik skalujący

Tablica 3.1: Skalowanie czasowe obliczeń dla liniowego łańcucha wody.

baza	skalowanie	
	LT-AO MP2	kanoniczne MP2
STO-3G	2.82	4.73
3-21G	2.49	4.80
6-31G**	2.65	— ^a

^aObliczenia nie zostały ukończone ze względu na zbyt duże zapotrzebowanie programu na pamięć operacyjną.



Rysunek 3.9: Zapotrzebowanie na pamięć operacyjną przez obliczenia dla liniowych łańcuchów wody.

wynosi ok. 2.6 dla baz 3-21G i 6-31G**, natomiast dla bazy STO-3G jest nieznacznie wyższy. To odstępstwo może wynikać z szeregu czynników, takich jak zaburzenie czasu wykonywania programu przez inne procesy na tym samym węźle czy też zbyt mała próba wykorzystana przy dopasowywaniu trendu. Nie zmienia to faktu, że uzyskane skalowanie czasowe jest lepsze niż sześciennne dla wszystkich przebadanych baz.

W związku z przekroczeniem dostępnej pamięci nie udało się uzyskać programem GAMESS wyników dla układów większych niż 10 cząsteczek wody w bazie 6-31G**, co uniemożliwiło wiarygodne oszacowanie skalowania.

3.1.4 Złożoność pamięciowa

Algorytm metody LT-AO MP2 został także przeanalizowany pod kątem złożoności pamięciowej. Testy wykonane na układach modelowych (liniowe łańcuchy wody) potwierdzają zysk w zapotrzebowaniu programu na pamięć operacyjną w porównaniu z konwencjonalnym algorytmem MP2. Skalowanie pamięciowe zaimplementowanego algorytmu kształtuje się na poziomie poniżej N^2 . Jest to wyraźnie lepsza wartość niż w tradycyjnej metodzie MP2, co pozwala na prowadzenie obliczeń dla jeszcze większych układów molekularnych, będących poza zasięgiem dotychczasowych metod obliczeniowych.

Tablica 3.2: Błąd bezwzględny obliczeń momentów dipolowych dla zasad nukleotydowych w bazie 6-31G**.

zasada	błąd (10^{-4} j.a.)		
	x	y	z
adenina (A)	1.5270	0.2264	0.5301
tymina (T)	3.3392	2.8354	0.8973
cytozyna (C)	4.0338	0.0283	1.5932
guanina (G)	4.6796	4.7557	4.0755
A – T	2.0691	1.8561	4.0323
C – G	5.6865	0.3975	0.7293

3.2 Zastosowania

Poprawność działania zaimplementowanych algorytmów została potwierdzona testami dla grupy układów modelowych. Pozwoliło to na przeprowadzenie wstępnych obliczeń dla układów o znaczeniu biologicznym (zasady nukleotydowe) oraz materiałów stosowanych w optoelektronice (łańcuchy fosforowo-borowe).

3.2.1 Zasady nukleotydowe

W tabeli 3.2 zebrane zostały wyniki obliczeń dla zasad nukleotydowych. Wykorzystano standardowe parametry programu ustalone podczas testów czyli dziesięciopunktową kwadraturę i współczynnik obciążenia $\varepsilon = 10^{-8}$. Obliczenia prowadzono w bazie 6-31G**. Wyniki referencyjne uzyskano programem GAMESS. Programu tego użyto także do wstępnej optymalizacji geometrii.

Obliczenia zaimplementowaną metodą są w dobrym stopniu zgodne z wynikami referencyjnymi. Maksymalny błąd metody dla badanych układów jest rzędu 10^{-4} . Jest to wynik jaki przewidywano już w rozważaniach teoretycznych. Ponadto w porównaniu z konwencjonalnym algorytmem MP2 zaobserwowano znacząco mniejsze zapotrzebowanie na pamięć operacyjną. Skróceniu uległ także czas potrzebny na przeprowadzenie obliczeń.

3.2.2 Łańcuchy fosforowo-borowe

Poważnym wyzwaniem dla metod obliczeniowych chemii kwantowej są układy typu *push-pull*. Ich znaczenie w optoelektronice stwarza zapotrzebowanie na wiarygodny opis właściwości elektrostatycznych. MP2 jest w tym przypadku metodą z wyboru, ponieważ na

Tablica 3.3: Błąd obliczeń momentów dipolowych dla łańcuchów fosforowo-borowych w bazie 6-31G**.

układ	błąd (j.a.)
HPBH	0.00079959
H(PB) ₂ H	0.00252779
H(PB) ₃ H	0.00489990
H(PB) ₄ H	0.00773101
H(PB) ₅ H	0.01087905
H(PB) ₆ H	0.01435738
H(PB) ₇ H	0.01816905

wynikach (standardowego) DFT dla tych układów nie można polegać.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia dla liniowych łańcuchów fosforowo-borowych, będących charakterystycznymi przedstawicielami układów tego typu. Wyniki przedstawione są w tabeli 3.3. Dokładność uzyskanych wyników potwierdza stosowalność metody dla układów typu *push-pull*.

3.3 Wnioski

Testy przeprowadzone dla układów modelowych potwierdziły teoretycznie przewidywaną złożoność czasową i pamięciową metody. Zarówno uzyskane skalowanie jak i dokładność wyników dowodzą, że obliczenia momentów dipolowych w formalizmie LT-AO MP2 mogą z powodzeniem być stosowane dla dużych układów molekularnych.

Obliczenia przeprowadzone dla zasad nukleotydowych ilustrują potencjalne zastosowania badanej metodologii do opisu układów o znaczeniu biologicznym. Wyniki uzyskane dla liniowych łańcuchów fosforowo-borowych, będących typowymi przedstawicielami układów typu *push-pull*, dowodzą stosowalności metody do obliczeń właściwości elektrostatycznych na potrzeby optoelektroniki.

Rozdział 4

Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy wykonano implementację obliczeń momentów dipolowych w ramach formalizmu LT-AO MP2. Oparty o transformację Laplace'a schemat obliczeniowy pozwolił na pominięcie kosztownego etapu jakim jest zamiana bazy w kanonicznym sformułowaniu metody MP2. Zastosowany mechanizm wstępnej selekcji wykorzystujący nierówności typu nierówności Schwarza pozwala znacznie zredukować złożoność względem kanonicznego sformułowania metody. Zaimplementowano szereg efektywnych i stabilnych numerycznie algorytmów obliczeniowych, koniecznych do poprawnego działania programu. Zaprojektowano struktury danych gwarantujące efektywne użycie pamięci operacyjnej. W celu potwierdzenia poprawności oprogramowania przeprowadzono szereg testów i obliczeń, zarówno dla układów modelowych (liniowe łańcuchy wody) jak i dla realnych układów (cząsteczki zasad nukleotydowych, łańcuchy fosforowo-borowe).

Wykonane obliczenia potwierdziły dobrą wydajność badanej metody. Możliwość kontroli czynników wpływających na dokładność, a zarazem czas obliczeń, pozwoliła na optymalny dobór parametrów domyślnych programu. Wyniki obliczeń przeprowadzone dla realnych układów charakteryzują się dobrą dokładnością przy zdecydowanie lepszym skalowaniu zarówno czasowym jak i pamięciowym w porównaniu z konwencjonalną wersją metody.

W przyszłości planowana jest implementacja obliczeń kolejnych pochodnych energii względem pola elektrycznego.

Bibliografia

- [1] Helgaker, T.; Jorgensen, P. and Olsen, J., *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2000.
- [2] Li, X.; Millam, J. M.; Scuseria, G. E. and Frisch, M. J., *J Chem Phys*, 2003, **119**, 7651.
- [3] Challacombe, M., *J Chem Phys*, 1999, **110**, 2332.
- [4] Koch, W. and Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2001.
- [5] Mazur, G. and Włodarczyk, R., *J Comp Chem*, 2009, **30**, 811–817.
- [6] Dreuw, A.; Weisman, J. L. and Head-Gordon, M., *J Chem Phys*, 2003, **119**, 2943–2946.
- [7] Møller, C. and Plesset, M. S., *Phys Rev*, 1934, **46**, 618–622.
- [8] Tkatchenko, A.; DiStasio Jr., R.; Head-Gordon, M. and Scheffler, M., Dispersion-corrected Møller-Plesset second-order perturbation theory (w druku), 2009.
- [9] Häser, M., *Theo Chim Acta*, 1993, **87**, 147–173.
- [10] Surján, P. R., *Chem Phys Lett*, 2005, **406**, 318–320.
- [11] Nalewajski, R. F., *Podstawy i metody chemii kwantowej*, PWN, 2001.
- [12] Stillinger, F. H., *J Chem Phys*, 2000, **112**, 9711 – 9715.
- [13] Häser, M. and Almlöf, J. E., *J Chem Phys*, 1992, **96**, 489.
- [14] Ayala, P. Y. and Scuseria, G. E., *J Chem Phys*, 1999, **110**, 3660–3671.
- [15] Pulay, P., *Mol Phys*, 1969, **17**, 197.
- [16] Ochsenfeld, C. and Head-Gordon, M., *Chem Phys Lett*, 1997, **270**, 399–405.

- [17] McWeeny, R., *Rev Mod Phys*, 1960, **32**, 335–369.
- [18] Handy, N. C. and Schaefer III, F., *J Chem Phys*, 1984, **81**, 5031.
- [19] Schweizer, S.; Doser, B. and Ochsenfeld, C., *J Chem Phys*, 2008, **128**, 154101.
- [20] Mazur, G.; Makowski, M.; Piskorz, W.; Sterzel, M.; Radoń, M.; Kulig, W.; Ćwiklik, L. and Jagoda-Ćwiklik, B., Projekt niedoida, 2002.
- [21] Barrett, R.; Berry, M.; Chan, T. F.; Demmel, J.; Donato, J.; Dongarra, J.; Eijkhout, V.; Pozo, R.; Romine, C. and der Vorst, H. V., *Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods, 2nd Edition*, SIAM, 1994.
- [22] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M. and Montgomery, J. A., *J Comp Chem*, 1993, **14**, 1347–1363.