

Theoretische Chemie 2010

Alexander Auer, Johannes Kästner, Irene Burghardt

Tensorzerlegungen haben ein enormes Potenzial für effizientere Näherungen in der Quantenchemie. Bei QM/MM-Ansätzen liegen heute die Herausforderungen darin, die vielen Freiheitsgrade realistisch zu behandeln. In der Quantendynamik werden angesichts der wachsenden Komplexität der untersuchten Systeme universell anwendbare Verfahren seltener.

Tensorzerlegungen

◆ Dass quantenchemische Verfahren seit ein paar Jahren routinemäßig auf immer größere Systeme anwendbar sind, ist neben robusten und leistungsfähigen Methoden auch einer Reihe zusätzlicher Näherungen zu verdanken. Diese beeinflussen das Ergebnis praktisch nicht, verringern den Rechenaufwand jedoch stark (Abbildung 1). Bereits seit den 1970er Jahren reduzieren Näherungen wie Dichtefitting (DF) oder die „Resolution of the Identity“ (RI) den Aufwand bei der Berechnung von Coulombintegralen in DFT-Methoden.^{1–6)} Auch die explizit korrelierten Verfahren wurden erst

praktikabel, als die im Formalismus auftretenden Mehrzentrenintegrale über RI-Näherungen in Form von niederdimensionalen Größen effizient berechnet werden konnten.^{7,8)} Einen anderen Ansatz, bei dem es um eine faktorisierte Darstellung mehrdimensionaler Größen geht, beschrieben anfangs der 1990er Jahre Häser und Almlöf zur Darstellung des Energienenners in der MP2-Methode: das Laplace-MP2.⁹⁾ Weiter seien auch Anwendungen der Cholesky-Zerlegung (Cholesky-Decomposition, CD) genannt, die sich als alternative Verfahren zu RI und DF etabliert haben.^{10–12)}

Viele neuere Publikationen belegen die Fortschritte dieser Techniken und stellen zahlreiche methodische

Entwicklungen,^{13–17)} neue Algorithmen^{18–21)} oder Anwendungen zur Berechnung molekularer Eigenschaften von großen Systemen^{22–25)} vor.

Grundsätzlich sind diese Näherungen dadurch motiviert, dass die zeitbestimmenden Schritte in Elektronenstrukturmethoden meist von Manipulationen hochdimensionaler Matrizen (Tensoren) herrühren. Mit Tensorzerlegungsmethoden lassen sich hochdimensionale Tensoren über Kombinationen aus niederdimensionalen Größen nähern (Abbildung 2). Die daraus resultierende Reduktion der Dimensionalität verringert nicht nur den Speicherbedarf drastisch, sondern auch den Rechenaufwand. In den einfachsten Fällen geschieht dies dadurch, dass Objekte nunmehr im Speicher gehalten werden können und der Festplattenzugriff entfällt oder sich die Neuberechnung vereinfacht. Oft ist aber auch eine reduziertes Skalierungsverhalten des Rechenaufwands mit System- und Basissatzgröße der Grund.

Für zweidimensionale Tensoren ist die Tensorzerlegung trivial. Hier entspricht die optimale Strategie der Singulärwertzerlegung. Dabei erhält man eine Matrix als Kombination der Eigenwerte und Eigenvektoren, so dass sich die Dimensionalität des Problems auf Vektoren reduziert. Für höherdimensionale Größen ist dieses Problem allerdings nicht wohldefiniert, so dass es keine eindeutige Stra-

Beispiel kanonisches Format: $\mathbf{A} = \sum_r \tilde{\mathbf{a}}_r \otimes \tilde{\mathbf{b}}_r^T$

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 6 & 4 & 2 \\ 11 & 4 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 6 & 4 & 2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 11 & 4 & 3 \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Beispiel Eigenwertzerlegung: $\mathbf{A} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_{\text{diag}} \cdot \mathbf{V}^T$

$$\begin{pmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 14 & 2 & 14 \\ 6 & 0 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 3 \\ 2 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \\ 3 & 3 & 0 \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Abb. 1. Beispiele für Tensorzerlegungstechniken in der Quantenchemie. Entscheidend ist, dass die Tensoren auf der rechten Seite jeweils eine geringere Dimensionalität als die ursprünglichen Objekte aufweisen.

tegie gibt, wie beispielsweise vierdimensionale Größen am besten über zwei- oder dreidimensionale Repräsentationen darzustellen sind.

Der Fluch der Dimensionen

◆ Verfahren wie DF, RI und CD sind häufig auf bestimmte (zum Beispiel positiv semidefinite) Tensoren wie die Zweielektronenintegrale beschränkt. Das eigentliche Potenzial von Methoden zur Näherung hochdimensionaler Größen mit niederdimensionalen Darstellungen liegt jedoch bei der Anwendung auf die Wellenfunktionsparameter in Post-HF-Ansätzen. Configuration-Interaction(CI)-basierte Hierarchien liefern zwar sehr genaue, systematisch verbesserbare Ergebnisse, weisen aber ein sehr hohes Skalierungsverhalten des Rechenaufwandes mit System- und Basissatzgröße auf. Zum Beispiel skaliert der Rechenaufwand der CCSD(T)-Methode mit N^7 (N als Maß für die Systemgröße) – eine Verdoppelung der Systemgröße erfordert somit die 128-fache Rechenzeit.

So leiden nahezu alle klassischen Elektronenkorrelationsmethoden der Quantenchemie unter dem Fluch der Dimensionen. Dies äußert sich beispielsweise bei Coupled-Cluster-Verfahren in der Zahl der Wellenfunktionsparameter: Im CCSDT wird beispielsweise die Wellenfunktion unter anderem mit sechsdimensionalen Amplitudengrößen parametrisiert – der Aufwand zur Berechnung dieser enormen Zahl von Parametern ist meist noch ein oder zwei Potenzen höher als der Speicheraufwand.

Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems hat in den letzten Jahren stark an Popularität gewonnen: Lokale Näherungen verringern die Skalierung des Rechenaufwandes mit der Systemgröße bis zur linearen Skalierung. Bei lokalen Näherungen wird eine Basisatzdarstellung gewählt, in der möglichst viele Wellenfunktionsparameter nahe Null und damit vernachlässigbar sind. Ähnlich konzipiert sind auch Verfahren, die auf optimierten Orbitalsätzen wie Pair Natural Orbitals oder dem Optimized Virtual Orbital Space basieren.^{26,27)}

Allgemeine Tensorzerlegungsmethoden eröffnen hier neue Möglichkeiten und neben Techniken wie RI, DF oder CD gibt es zahlreiche weitere dieser Art: So berichteten Bartlett et al. über einen Ansatz zur Reduktion des Rechenaufwandes von CCSD(T) über eine der Singulärwertzerlegung verwandte Näherung der Dreifachanregungsamplituden.²⁸⁾ Vorteile dieser Ansätze sind zum Beispiel, dass Näherungen im Rahmen von Tensorzerlegungsmethoden meist über eine obere Fehlerschranke kontrollierbar und auf beliebige Tensoren anwendbar sind.

Besonders interessant ist, dass die angewandte Mathematik verallgemeinerte Ansätze zur Tensorzerlegung für Multiparameter-Probleme, insbesondere für Elektronenstrukturmethoden in den letzten Jahren verstärkt diskutiert.²⁹⁾ So existieren zahlreiche Untersuchungen zu Darstellungsformaten und Zerlegungsalgorithmen, die der Konstruktion neuer Näherungen für Korrelationsverfahren dienen können.^{30–33)}

Ein aktuelles Beispiel ist die erste Anwendung der Tensorzerlegung im kanonischen Format^{34,35)} auf Tensoren, wie sie im Rahmen von MP2- und Coupled-Cluster-Methoden auftreten. Dies belegt das große Potenzial des Ansatzes für Post-HF-Korrelationsmethoden, auch wenn effiziente Algorithmen für die rigorose Tensorzerlegung in Coupled-Cluster-Methoden erst noch entwickelt werden müssen. Neben der Aussicht, für Verfahren wie CCSD(T) eine robuste Näherung mit niedrigem Skalierungsverhalten zu konstruieren, könnte so ein Weg gefunden werden, die Schrödingergleichung im Rahmen eines tensorzerlegten Full-CI- oder Full-CC-Algorithmus mit ungleich weniger Parametern und einem Skalierungsverhalten in der Größenordnung von N^6 zu lösen.

Hinweise für die dramatische Überparametrisierung der klassischen Korrelationsmethoden finden sich nicht nur in der DFT und bei den lokalen Näherungen. Auch Verfahren wie der Density-Matrix-Residual-Newton-Group-Algorithmus stützen diese These, und in der Tat ist letzterer mit den Tensorzerlegungsmethoden verwandt.^{36,37)}

RI/DF und CD-Zerlegung für Zweielektronenintegrale:

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = \sum_{PQ} (\mu\nu|P)(P|Q)(Q|\sigma\rho) \quad (\mu\nu|\sigma\rho) = \sum_r L_{\mu\nu}^r L_{\sigma\rho}^r$$

Rennerzerlegung nach Almlöf und Häser:

$$\frac{1}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = \sum_n \omega_n \cdot \exp(-\alpha_n \epsilon_i) \cdot \exp(-\alpha_n \epsilon_j) \cdot \exp(-\alpha_n \epsilon_a) \cdot \exp(\alpha_n \epsilon_b)$$

Zerlegung der Mehrzentrenintegrale im r_{12} -Ansatz:

$$\langle pqr|r_{12}r_{23}^{-1}|stu\rangle = \sum_X \langle pq|r_{12}|sX\rangle \langle Xr|r_{12}^{-1}|tu\rangle$$

SVD der Dreifachanregungsamplituden nach Hino et al.:

$$t_{ijk}^{abc} = \sum_{XYZ} t_{XYZ} Q_X^{ai} Q_Y^{bj} Q_Z^{ck}$$

kanonisches Format für Integrale und Amplituden:

$$\langle \mu\nu|\sigma\rho \rangle = \sum_r \chi_r^{1(\mu)} \otimes \chi_r^{2(\nu)} \otimes \chi_r^{3(\sigma)} \otimes \chi_r^{4(\rho)}$$

$$t_{ij}^{ab} = \sum_r t_r^{1(a)} \otimes t_r^{2(b)} \otimes t_r^{3(i)} \otimes t_r^{4(j)}$$

Abb. 2. Zwei einfache Beispiele für Tensorzerlegungen im zweidimensionalen Fall, jeweils für eine 3x3-Matrix mit zwei von Null verschiedenen Eigenwerten und der daraus resultierenden Reduktion der Dimensionalität.

Literatur

- 1) S. F. Boys, I. Shavitt, Wisconsin Report, 1959, WIS-AF-13.
- 2) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys. 1973, 2, 4.
- 3) O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, Chem. Phys. Lett. 1993, 213, 514.
- 4) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. 1995, 240, 283.
- 5) H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 2003, 118, 8149.
- 6) R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, Mol. Phys. 2004, 21–22, 2311.
- 7) W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no, E. F. Valeev, Int. Rev. Phys. Chem. 2006, 25, 427.
- 8) H.-J. Werner, T. B. Adler, G. Knizia, F. R. Manby, in Recent Progress in Coupled Cluster Methods [Hrsg.: P. Čížek, J. Paldus, J. Pittner], Springer, New York, 2010.

Alexander Auer ist seit Oktober 2009 Gruppenleiter (W2) der „Atomistic Modelling Group“ in der Abt. für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik (Direktor: Martin Stratmann) am MPI für Eisenforschung in Düsseldorf. Auer studierte Chemie an der Univ. Köln, nach einem Auslandssemester bei Trygve U. Helgaker an der Univ. Oslo promovierte er im Jahr 2002 bei Jürgen Gauss an der Univ. Mainz zu Coupled-Cluster Berechnungen von NMR-Parametern. Von 2002 bis 2004 arbeitete er als Postdoc bei Marcel Nooijen in Princeton, USA und Waterloo, Kanada. Im April 2004 trat er eine Juniorprofessur in theoret. Chemie an der TU Chemnitz an, wo er seit März 2010 Honorarprofessor für computergestützte Quantenchemie ist. Seine Forschungsinteressen sind Anwendung und Entwicklung von Coupled Cluster Methoden und Algorithmen sowie die Anwendung von Standardverfahren zur Beantwortung von Fragestellungen in Materialwissenschaften und Elektrochemie. auer@mpie.de



- 9) M. Häser, J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 489.
- 10) N. F. S. Beebe, J. Lindenberg, *Int. J. Quantum Chem.* 1977, 12, 683.
- 11) H. Koch, A. Sánchez de Merás, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 508.
- 12) F. Weigend, M. Kattanneck, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 164106.
- 13) H. Eshuis, J. Yarkony, F. Furche, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 234114.
- 14) T. Shiozaki, S. Hirata, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 151101.
- 15) J. J. Fernandez, C. Kollmar, M. Filatov, *Phys. Rev. A* 2010, 82, 022508.
- 16) T. S. Chwee, E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 074104.
- 17) B. Doser, J. Zienau, L. Clin, D. S. Lambrecht, C. Ochsenfeld, *Z. Phys. Chem.* 2010, 224, 397.
- 18) J. Boström, M. G. Delcey, F. Aquilante, L. Serrano-Andrés, T. B. Pedersen, R. Lindh, *J. Chem. Theory Comput.* 2010, 6, 747.
- 19) A. M. Burow, M. Sierka, F. Mohamed, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 214101.
- 20) E. G. Hohenstein, C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 184111.
- 21) S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* 2010, 6, 2325.
- 22) Y. Okiyama, T. Nakano, K. Yamashita, Y. Mochizuki, N. Taguchi, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* 2010, 490, 84.
- 23) D. Ganyushin, N. Gilka, P. R. Taylor, C. M. Marian, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 144111.
- 24) R. Send, F. Furche, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 044107.
- 25) S. Loibl, F. R. Manby, M. Schütz, *Mol. Phys.* 2010, 108, 477.
- 26) F. Neese, A. Hansen, D. G. Liakos, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 064103.
- 27) P. Meo Nagy, M. Pitoňák, M. Urban, *Mol. Phys.* 2005, 103, 2141.
- 28) T. Kinoshita, O. Hino, R. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 7756.
- 29) T. G. Kolda, B. W. Bader, *SIAM Review*, Siam Publications, 2009, 51, 455.
- 30) S. R. Chinnamsetty, M. Espig, B. N. Khoromskij, W. Hackbusch, H. J. Flad, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 084110.
- 31) M. Espig, L. Grasedyck, W. Hackbusch, *Constr. Approx.* 2009, 30, 557.
- 32) W. Hackbusch, S. Kuhn, *J. Fourier Anal. Appl.* Birkhäuser Boston Inc, 2009, 15, 706.
- 33) W. Hackbusch, B. Khoromskij, *J. Complex.* 2007, 23, 697.
- 34) M. Espig, *Doktorarbeit*, 2008, Universität Leipzig.
- 35) U. Benedikt, A. A. Auer, M. Espig, W. Hackbusch, *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 054118.
- 36) S. Rommer, S. Östlund, *Phys. Rev. B* 1997, 55, 2164.
- 37) G. K.-L. Chan, J. J. Dorando, D. Ghosch, J. Hachmann, E. Neuscamman, H. Wang, T. Yanai, *Prog. Theor. Chem. Phys.* 2008, 18, 49.

QM/MM: Quantenmechanik und empirische Kraftfelder

◆ Chemische Reaktionen sind oft auf einige wenige Atome und Bindungen beschränkt. In der kondensierten Phase beeinflusst die Umgebung aber die Reaktion, indem sie an spezifischen Positionen sterisch mehr oder weniger Raum zur Verfügung stellt oder die Reaktanden elektrostatisch polarisiert. Um diese Situation optimal zu nutzen, verwendet man Quantenmechanik, um den chemisch aktiven Teil, und empirische Kraftfelder, um die Umgebung zu beschreiben (Abbildung 1). Dieser QM/MM-Ansatz wurde bereits 1975 vorgeschlagen,¹⁾ aber erst ab Mitte der 1990er Jahre breit angewandt. Besonders vielversprechend ist die Methode in Systemen, für die genaue Kraftfelder verfügbar sind. Das sind vor allem Enzyme, deren 20 Aminosäuren in den letzten Jahrzehnten immer besser parametrisiert wurden. Aber auch für manche katalytisch aktive, anorganische Oberflächen gibt es verlässliche Kraftfelder.²⁾ Je nach geforderter Genauigkeit und verfügbarer Rechenkapazität eignen sich alle in der Quantenchemie verwendeten Methoden. Mehrere Übersichtsartikel fassten die Fortschritte des QM/MM-Verfahrens in den letzten Jahren zusammen.^{3–7)}

Energieausdruck

◆ Die Kopplung der beiden Methoden, Quantenmechanik und Kraftfelder, und damit der verwendete Energieausdruck, sind mittlerweile ausgereift. In elektrostatischer Einbindung werden die Ladungen der Umgebungsatome in den Hamiltonoperator des quantenmechanischen Teils integriert; sie polarisieren somit die Elektronendichte. Dispersionswechselwirkungen zwischen den beiden Teilen werden üblicherweise konsistent mit der Umgebung auf Kraftfeldniveau beschrieben. Sind kovalente Bindungen zwischen

dem QM-Teil und dem MM-Teil zu trennen, dann werden sie auf der QM-Seite typischerweise mit zusätzlichen Wasserstoffatomen abgesättigt. Kovalente Bindungen zwischen den beiden Teilen und ihre Behandlung sind wohl die größte Näherung im QM/MM-Energieausdruck. Traditionell wird zwischen einem additiven und einem subtraktiven Kopplungsmodell unterschieden (letzteres ist auch unter dem Namen Oniom bekannt). Werden beide Methoden jedoch korrekt und mit elektrostatischer Einbindung verwendet, unterscheiden sich die Energieausdrücke (abgesehen von der Implementierung) nur in unwesentlichen Details der Wechselwirkung der Link-Atome untereinander.

Neue Entwicklungen

◆ Selbst mit QM/MM lassen sich nicht beliebig viele Atome im Modell berücksichtigen. Es kommt deshalb zu Randeffekten. Bei Enzymen in Lösung gilt die Verwendung periodischer Randbedingungen als die realistischste Methode. Die Elektrostatik des Gesamtsystems einschließlich der QM-Elektronendichte wird hier mit Gitter-Ewald-Summen beschrieben.⁸⁾ Alternativ können am äußeren Rand des Modells einige Atomlagen festgehalten werden; die inneren Atome sind bei der Strukturoptimierung oder Molekulardynamik beweglich. Da in solchen Ansätzen oft ein Großteil der Atome fixiert ist, diese aber wegen ihres elektrostatischen und sterischen Einflusses nicht einfach vernachlässigbar sind, wurde die Generalized-Solvent-Boundary-Potential (GSBP)-Methode entwickelt.^{9,10)} Den elektrostatischen Einfluss der festgehaltenen Atome beschreibt das Poisson-Boltzmann-Verfahren, das die Zahl der Punktladungen im MM-Teil und damit im QM/MM-Hamiltonoperator deutlich reduziert.

Um QM/MM-Simulationen zu beschleunigen, wird ausgenutzt, dass einige wenige Freiheitsgrade des Systems die meiste Rechenzeit benötigen. In mikroiterativer Struktur-