# Elektronenstrukturrechnungen mit dem Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Sebastian Manten

aus Tönisvorst

Düsseldorf

2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent : Univ.-Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Korreferent : Priv.-Doz. Dr. Arne Lüchow

Tag der mündlichen Prüfung : 03.07.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis April 2002 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns insbesondere dafür danken, dass es für ihn selbstverständlich war, die Betreuung dieser Arbeit nach dem Tod von Prof. Dr. H. Kleindienst zu übernehmen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Lüchow danke ich für die Vergabe des Themas, seine stetige Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt für die angenehme Arbeitsatmosphäre in seinem Arbeitskreis.

Für das gute Arbeitsklima und ihre Hilfe möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des Instituts bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung während dieser Arbeit. Des Weiteren danke ich dem Rechenzentrum der Heinrich-Heine-Universität und dem John von Neumann Institute of Computing für die großzügig zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Sebastian Manten

Im Andenken an

**Prof. Dr. Heinz Kleindienst(†)**

# Inhaltsverzeichnis

**Abkürzungsverzeichnis** **1**

**Symbolverzeichnis** **3**

**1 Einleitung** **6**

**2 Ab-Initio-Verfahren** **10**
2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . . 10
2.2 Korrelationsverfahren . . . . . 12

**3 Grundlagen zu den Quanten-Monte-Carlo-Methoden** **16**
3.1 Einige Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie . . . . . 16
3.1.1 Wahrscheinlichkeitsverteilungen . . . . . 16
3.1.2 Wahrscheinlichkeitsdichten und Zufallsvariablen . . . . . 17
3.1.3 Erwartungswerte und Funktionen von Zufallsvariablen . . . . . 19
3.1.4 Gemeinsame Verteilungen mehrerer Zufallsvariablen . . . . . 21
3.1.5 Korrelierte Zufallsvariablen . . . . . 22
3.1.6 Wichtige Verteilungen . . . . . 22
3.1.7 Stichproben und Schätzfunktionen . . . . . 23
3.2 Erzeugung von Stichproben einer bestimmten Dichte . . . . . 26
3.2.1 Zufallszahlengeneratoren . . . . . 26
3.2.2 Transformation von Zufallszahlen . . . . . 27
3.2.3 Random-Walks . . . . . 28
3.2.4 Der Metropolis-Algorithmus . . . . . 31
3.2.5 Simulation von Integralgleichungen mittels gewichteter Random-Walks . 33

**4 Das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren** **36**
4.1 Monte-Carlo-Integration . . . . . 36
4.2 Das Variations-Monte-Carlo-Verfahren . . . . . 38
4.3 Berechnung von Rayleigh-Ritz-Quotienten über Random-Walks . . . . . 39
4.4 Der Algorithmus des VQMC-Verfahrens . . . . . 42
4.4.1 Correlated-Sampling mit VQMC . . . . . 43

**5 Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren** **46**

5.1 Die Schrödingergleichung in imaginärer Zeit . . . 46
5.2 Der Zeitentwicklungsoperator . . . 48
5.3 Die Schrödingergleichung als Integralgleichung . . . 49
5.4 Die Kurzzeitnäherungen . . . 50
5.5 Das einfache DQMC-Verfahren . . . 52
5.6 Die Importance-Sampling-Transformation . . . 53
5.7 Der Drift-Diffusions-Algorithmus . . . 56
5.8 Der Zeitschrittfehler und verbesserte Näherungspropagatoren . . . 58
5.9 Der DQMC-Algorithmus . . . 61
5.10 Die Fixed-Node-Näherung . . . 63

**6 Berechnung von Erwartungswerten elektronischer Systeme mit DQMC 66**
6.1 Sampling von $\Psi_0^2$ mittels Descended-Weighting . . . 67
6.2 Der Future-Walking-Algorithmus . . . 68
6.3 Ein Beispiel für Descended-Weighting . . . 70

**7 Die Parallelisierbarkeit des DQMC-Verfahrens 72**
7.1 Die Parallelisierbarkeit von Programmen . . . 73
7.2 Der parallele Algorithmus des DQMC-Verfahrens . . . 74
7.3 Geeignete Rechnersysteme . . . 77
7.4 Der parallele Speed-up des DQMC-Algorithmus . . . 79

**8 Trial- und Guidance-Funktionen 83**
8.1 DQMC mit Standardbasissätzen . . . 85
8.1.1 Berechnung von Atom-Orbitalen mittels kubischer Splines . . . 86
8.1.2 Korrektur der 1s- und 2s-Orbitale im Bereich des Elektron-Kern-Cusps . 88
8.1.3 Einfluss der Cusp-Korrektur auf den Zeitschrittfehler . . . 93
8.2 Der Knotenfehler . . . 96
8.3 Bond-Funktionen . . . 98
8.4 Jastrow-Faktoren . . . 100
8.4.1 Jastrow-Terme . . . 101
8.4.2 Jastrow-Terme im Vergleich . . . 107
8.4.3 Auswirkung des Jastrow-Faktors auf den Zeitschrittfehler . . . 109

**9 Das DQMC/HF-Verfahren 111**
9.1 Skalierung des Verfahrens mit der Elektronenzahl . . . 111
9.2 Zeitschrittfehler in der DQMC/HF-Methode . . . 115
9.3 Die Güte des DQMC/HF-Verfahrens . . . 119

**10 DQMC mit verbesserter Skalierung 124**
10.1 Lokalisierte Molekülorbitale und lokale quantenchemische Verfahren . . . 124
10.2 Algorithmen und Datenstrukturen im LDQMC-Verfahren . . . 127
10.3 Der LDQMC-Algorithmus . . . 128

10.3.1 Berechnung der potentiellen Energie . . . 130
10.3.2 Berechnung der Jastrow-Terme . . . 130
10.3.3 Berechnung der Atomorbitale . . . 133
10.3.4 Berechnung der Molekülorbitale . . . 135
10.3.5 Die Berechnung der Determinanten und ihrer Ableitungen . . . 137
10.3.6 Gesamtskalierung . . . 140

**11 Berechnung molekularer Multipolmomente mit DQMC 143**
11.1 Multipolmomente mit DQMC . . . 143
11.2 Statische Polarisierbarkeiten mit DQMC . . . 145
11.3 Verteilte Multipolmomente mit DQMC . . . 147
11.4 Multipolmomente mit DQMC: Ergebnisse . . . 148
11.4.1 Die Wahl der $\tau_d$- und $\Delta\tau$-Werte . . . 149
11.4.2 Die Basissatzabhängigkeit . . . 151
11.4.3 Die Güte der berechneten Multipolmomente . . . 152
11.5 Statische Dipolpolarisierbarkeiten mit DQMC: Ergebnisse . . . 154
11.6 Verteilte Multipolmomente mit DQMC: Ein einfaches Model . . . 158
11.7 Ein Algorithmus für punktweise gegebene topologische Gebiete . . . 162

**12 Zusammenfassung 166**

**Literaturverzeichnis 168**

# Abkürzungsverzeichnis

## allgemeine Abkürzungen:

| | |
|---|---|
| Abs. | Abschnitt |
| Abb. | Abbildung |
| Kap. | Kapitel |
| Lit. | Literatur |

## Einheiten und Konstanten:

| | |
|---|---|
| a.u. | atomare Einheit (atomic unit) |
| s | Sekunde |
| min | Minute |
| J | Joule (kg $m^2$ $s^{-2}$) |
| kJ $mol^{-1}$ | Kilo-Joule pro mol |
| H | Hartree |
| mH | milli-Hartree |

## Quantenchemische Abkürzungen:

| | |
|---|---|
| AO | Atom-Orbital |
| MO | Molekül-Orbital |
| BCCD | Coupled-Cluster-Doubles mit Brücknerorbitalen |
| CASSCF | Complete-Active-Space-SCF-Verfahren |
| CI | Configuration-Interaction |
| CC | Coupled-Cluster |
| CCD | Coupled-Cluster-Doubles |
| CCSD | Coupled-Cluster-Singles-Doubles |
| CCSD(T) | Coupled-Cluster-Singles-Doubles mit Triple-Excitations |
| DQMC | Diffusions-Quanten-Monte-Carlo |
| FN-DQMC | Fixed-Node-Diffusions-Quanten-Monte-Carlo |
| HF | Hartree-Fock |
| LDQMC | lokales Diffusions-Quanten-Monte-Carlo |
| MP | Møller-Plesset-Störungstheorie |
| MP2 | Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung |
| MRSD-CI | Multi-Reference-Singles-Doubles-Configuration-Interaction |
| MCSCF | Multi-Configuration-SCF-Verfahren |

| | |
|---|---|
| QMC | Quanten-Monte-Carlo |
| SCF | Self-Consistent-Field |
| SD-CI | Singles-Doubles-Configuration-Interaction |
| VQMC | Variations-Quanten-Monte-Carlo |

## Basissätze:

| | |
|---|---|
| aug-cc-pVDZ | einfach augmentierte Form des cc-pVDZ-Basisatzes |
| cc-pVDZ | korrelationkonsistenter Valence-Double-Zeta-Basissatz |
| cc-pVTZ | korrelationkonsistenter Valence-Triple-Zeta-Basissatz |
| cc-pVQZ | korrelationkonsistenter Valence-Quadruple-Zeta-Basissatz |
| cc-pCVQZ | korrelationkonsistenter Core-Valence-Quadruple-Zeta-Basissatz |

# Symbolverzeichnis

## Funktionen:

| | |
|---|---|
| $\Psi$ | allgemeine, zeitunabhängige Wellenfunktion |
| $\Psi_0$ | Grundzustandseigenfunktion des Hamilton-Operators |
| $\Psi_i$ | i-te Eigenfunktion des Hamilton-Operators |
| $\Psi_T$ | Trial-Funktion im VQMC-Verfahren |
| $\Psi_G$ | Guidance-Funktion im DQMC-Verfahren |
| $\Phi$ | zeitabhängige Wellenfunktion in imaginärer Zeit |
| $\mathfrak{F}(\mathbf{x}, \tau)$ | $\Phi(\mathbf{x}, \tau)\ \Psi_G(\mathbf{x})$ |
| $\psi$ | Molekülorbital |
| $o$ | Atomorbital bzw. allgemeine Basisfunktion |
| $p_T(\mathbf{x}\|\mathbf{y})$ | Übergangsdichte in den QMC-Verfahren |
| $G_w(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ | Übergangsgewichtsfunktion im DQMC-Verfahren |
| $w(\mathbf{x})$ | Gewichtsfunktion in DQMC-Verfahren |
| $E_L(\mathbf{x})$ | lokale Energie eines quantenmechanischen Systems |
| $\mathbf{F}_Q(\mathbf{x})$ | Quanten-Drift |
| $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \Delta\tau)$ | zeitabhängige Greensche Funktion |
| $S_N$ | allgemeiner statistische Schätzfunktion |
| $S_N^{(m)}$ | Energieschätzfunktion im Diffusions-Quanten-Monte-Carlo |
| $S_N^{(V)}$ | Energieschätzfunktion im Variations-Quanten-Monte-Carlo |
| $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ | Diracsche Delta-Funktion |
| $O()$ | Omega-Notation |

## Operatoren und Operationen:

| | |
|---|---|
| $\div$ | ganzzahlige Division mit Rest |
| mod | Modulo-Funktion, liefert den Rest der ganzzahligen Division |
| $\hat{A}$ | allgemeiner multiplikativer Operator |
| $\hat{H}$ | Hamilton-Operator |
| $\tilde{H}$ | transformierter Hamilton-Operator im DQMC mit Importance-Sampling |
| $\hat{H}_e$ | elektronischer Hamilton-Operator |
| $\hat{T}$ | Operator der kinetischen Energie |
| $\hat{V}$ | Operator der potentiellen Energie |
| $\hat{F}$ | Fock-Operator |
| $\hat{L}_{FP}$ | Fokker-Planck-Operator |

| | |
|---|---|
| $\nabla$ | Nabla-Operator |
| $\hat{\mu}_x$ | Operator der x-Komponente des Dipolmomentes |
| $\hat{\Theta}_{xy}$ | Operator der xy-Komponente des Quadrupolmomentes |
| $\hat{\mathbb{T}}$ | Cluster-Operator in den Coupled-Cluster-Verfahren |

## Skalare, Vektoren, Tensoren und Mengen:

| | |
|---|---|
| $V$ | potentielle Energie eines quantenmechanischen Systems |
| $E_T$ | Referenzenergie im DQMC-Verfahren |
| $W$ | Gewicht eines Random-Walker in DQMC-Verfahren |
| $W^{(sd)}$ | Gewicht eines Random-Walker im DQMC mit Descended-Weighting |
| $\tau$ | imaginäre Zeit |
| $\mathbf{x}$ | Vektor aus $\mathbb{R}^n$ |
| $x_i$ | i-te Komponente des Vektors $\mathbf{x}$ |
| $\mathbf{x}_i$ | Vektor mit dem Index i |
| $\langle \vert$ | Bra-Vektor |
| $\vert \rangle$ | Ket-Vektor |
| $q$ | Ladung eines Moleküls |
| $pq$ | Partialladung |
| $\mu_x$ | x-Komponente des Dipolmomentes |
| $\Theta_{xy}$ | xy-Komponente des Quadrupolmomentes |
| $\alpha_{xy}$ | xy-Komponente der Dipolpolarisierbarkeit |
| $\epsilon$ | elektrische Feldstärke |
| $\mathbb{A}^c$ | Komplement der Menge $\mathbb{A}$ |
| $\mathbb{N}$ | die Menge der natürlichen Zahlen |
| $\mathbb{R}$ | die Menge der reellen Zahlen |
| $\mathbb{R}^n$ | die Menge der reellwertigen Vektoren der Dimension $n$ |

## Stochastische Begriffe:

| | |
|---|---|
| $\Omega$ | Ereignisraum |
| $\omega$ | Elementarereignis aus $\Omega$ |
| $\mathfrak{A}$ | eine $\sigma$-Algebra auf $\Omega$ |
| $\mathfrak{B}$ | die Borelsche $\sigma$-Algebra auf $\mathbb{R}^n$ |
| $\mathbb{B}$ | eine Borelsche Menge aus $\mathfrak{B}$ |
| $X$ | eine Zufallsvariable mit dem Wertebereich $\mathbb{R}^n$ |
| $X^{(i)}$ | eine Zufallsvariable mit dem Index i |
| $\mathbf{x}^{(i)}$ | ein $X^{(i)}$ entsprechender Zufallsvektor |
| $P_X$ | Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zufallsvariablen $X$ |
| $p_X$ | Wahrscheinlichkeitsdichte der Zufallsvariablen $X$ |
| $p(\mathbf{x}\vert\mathbf{y})$ | bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte |
| $\langle X \rangle$ | Erwartungswert der Zufallsvariablen $X$ |
| $var(X)$ | Varianz der Zufallsvariablen $X$ |

| | |
|---|---|
| $\sigma_X$ | Standardabweichung der Zufallsvariablen $X$ |
| $cov(X^{(1)}, X^{(2)})$ | Kovarianz der Zufallsvariablen $X^{(1)}, X^{(2)}$ |
| $f(X)$ | Funktion der Zufallsvariablen $X$ |
| $\langle f(X) \rangle$ | Erwartungswert von $f(X)$ |
| $X_\xi$ | eine gleichverteilte Zufallsvariable |
| $\mathbf{x}_\xi$ | ein gleichverteilter Zufallsvektor |
| $x_\xi$ | eine gleichverteilte Zufallszahl |
| $P_\xi$ | Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zufallsvariablen $X_\xi$ |
| $p_\xi$ | Wahrscheinlichkeitsdichte der Zufallsvariablen $X_\xi$ |
| $X_\upsilon$ | eine gaußverteilte Zufallsvariable |
| $\mathbf{x}_\upsilon$ | ein gaußverteilter Zufallsvektor |
| $x_\upsilon$ | eine gaußverteilte Zufallszahl |
| $P_\upsilon$ | Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zufallsvariablen $X_\upsilon$ |
| $p_\upsilon$ | Wahrscheinlichkeitsdichte der Zufallsvariablen $X_\upsilon$ |
| $p_D$ | Grenzdichte eines Drift-Diffusions-Random-Walk im DQMC |
| $X_D$ | eine Zufallsvariable der Dichte $p_D$ |
| $\mathbf{x}_D$ | ein $X_D$ entsprechender Zufallsvektor |

# Kapitel 1

# Einleitung

Die in der Chemie auftretenden Elektronensysteme sind in der Regel hochdimensionale Viel-Körper-Systeme. Auch wenn mit Näherungen gearbeitet wird, ist eine direkte Lösung der entsprechenden Viel-Körper-Probleme mit den klassischen Methoden der Quantenchemie äußerst schwierig und aufwändig. Das übliche Vorgehen zur Behandlung von Quantenproblemen in der Chemie ist daher, die Viel-Körper-Probleme im Rahmen von Näherungen auf Ein-Körper-Probleme zu reduzieren. Der bekannteste diesbezügliche Ansatz ist das Hartree-Fock-Verfahren, in dem nicht explizit die Wechselwirkung aller Elektronen untereinander, sondern näherungsweise die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen mit dem gemittelten Feld der übrigen Elektronen betrachtet wird. Die im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung auftretenden Ein-Elektronen-Funktionen werden als Orbitale bezeichnet. Für viele Fragestellungen ist die Genauigkeit des Hartree-Fock-Verfahrens jedoch unzureichend. Daher sind aufbauend auf der Hartree-Fock-Näherung viele Verfahren entwickelt worden, um die so genannte Elektronenkorrelation, die Abweichungen der realen Elektronenwechselwirkung von der im gemittelten Feld der anderen Elektronen, teilweise zu erfassen (s. Kap. 2).

Im Gegensatz zu diesen Verfahren, in denen die Elektronenkorrelation ausgehend von der Ein-Körper-Näherung erst nachträglich erfasst wird, stehen die Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC). In diesen werden Viel-Körper-Probleme direkt durch eine 'Quantensimulation' gelöst. Eine zentrale Eigenschaft aller QMC-Verfahren ist der nur mäßig mit der Dimension des Problems ansteigende Rechenaufwand. Sie sind also prädestiniert für hochdimensionale quantenchemische Probleme. Bei den QMC-Methoden handelt es sich um statistische Verfahren; Energien oder andere Eigenschaften der betrachteten Systeme erhält man über Stichproben als statistische Mittelwerte. Alle mit QMC-Verfahren berechneten Werte enthalten daher einen statistischen Fehler. Dieser wird gewöhnlich in Form einer Standardabweichung angegeben. Auch die Standardabweichung ist im Prinzip unabhängig von der Dimension des Problems. Allerdings ist eine Verringerung der Standardabweichung und damit der Fehlerschranken sehr aufwändig, da diese sich nur wie $N^{-1/2}$ mit der Anzahl $N$ der Stichprobenelemente verringern.

Die in dieser Arbeit überwiegend eingesetzte QMC-Methode ist das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DQMC). Es basiert im Wesentlichen auf der mathematischen Äquivalenz der zeitabhängigen Schrödingergleichung in imaginärer Zeit $\tau = i\,t$

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{x},\tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2}\nabla^2 \Phi(\mathbf{x},\tau) - V(\mathbf{x})\ \Phi(\mathbf{x},\tau) \tag{1.1}$$

mit einer verallgemeinerten Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c(\mathbf{x},t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(\mathbf{x},t) - k(\mathbf{x})\ c(\mathbf{x},t)\ , \tag{1.2}$$

wobei $D$ die Diffusionskonstante und $k(\mathbf{x})$ ein zusätzlicher, positionsabhängiger Driftfaktor ist. Schon Fermi bemerkte diese Äquivalenz, ebenso wie Metropolis und Ulam [97], und schlug vor, die durch Gleichung 1.1 festgelegte Grundzustandswellenfunktion im Rahmen eines Random-Walk, in dem die Elektronen einer verallgemeinerten Diffusion unterliegen, zu ermitteln. Die Realisierung dieser Idee führt zu dem in Kapitel 5 beschriebenen DQMC-Verfahren. Prinzipiell erhält man damit exakte Grundzustandenergien und Grundzustandseigenwerte; man erfasst die Elektronenkorrelation also vollständig.

Es zeigt sich, dass man auch im DQMC-Verfahren auf geeignete Näherungswellenfunktionen für $\Phi(\mathbf{r},\tau)$ angewiesen ist. Dies hat zwei Gründe. Erstens lässt sich die Näherungswellenfunktion als so genannte Guidance-Funktion einsetzen, die über einen Drift-Term den zunächst ungerichteten Diffusions-Random-Walk gezielt in Regionen leitet, in denen die Wellenfunktion große Werte annimmt [50]. Dieses Verfahren wird als DQMC mit Importance-Sampling bezeichnet. Dadurch kann die Effizienz des DQMC-Verfahrens entscheidend erhöht werden. Der zweite Grund hängt mit den Knoten der elektronischen Wellenfunktionen zusammen. Da Elektronen Fermionen – Elementarteilchen mit halbzahligem Spin – sind, sind elektronische Wellenfunktionen entsprechend dem Pauli-Prinzip stets antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen. Daher besitzen auch elektronische Grundzustandswellenfunktionen Knoten. Ohne weitere Einschränkungen erhält man mit dem DQMC-Verfahren jedoch eine Stichprobe des physikalisch nichtexistenten, knotenfreien Bosonengrundzustandes. Die gängigste Lösung dieses Problems ist, näherungsweise die Knoten der Guidance-Funktion zu übernehmen und ein Überschreiten dieser Knoten in der Simulation des verallgemeinerten Diffusionsprozesses zu unterbinden. Dieser Ansatz ist als Fixed-Node-Näherung bekannt. Die entsprechende Methode wird daher als Fixed-Node-DQMC-Verfahren (FN-DQMC) bezeichnet und geht auf Anderson zurück [3]. Bedingt durch die Fixed-Node-Näherung erhält man nicht die exakten Grundzustandseigenwerte, die Abweichung der so berechneten Werte von den exakten bezeichnet man als Knotenfehler. Trotz dieser Näherung ist das FN-DQMC-Verfahren in Kombination mit guten Guidance-Funktionen eine hochwertige Methode, mit der große Anteile der Elektronenkorrelation erfasst werden; so liegt der erfasste Anteil der Korrelationsenergie bei absoluten Energien üblicherweise deutlich über 90%.

Die Güte der Guidance-Funktion ist also sowohl entscheidend für die Effizienz als auch die Qualität des FN-DQMC-Verfahrens. Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung geeigneter Guidance-Funktionen und der systematischen Untersuchung ihrer Qualität. Im Rahmen der Weiterentwicklung von Guidance-Funktionen sind mehrere Punkte

zu berücksichtigen. Das Hauptaugenmerk liegt beim FN-DQMC-Verfahren zunächst auf einer guten Näherung für die Knoten der exakten Wellenfunktion. Im Hinblick auf die Effizienz des Verfahrens ist aber auch eine geringe statistische Varianz innerhalb der mit DQMC berechneten Stichproben von Bedeutung. Je geringer diese Varianz ist, desto kleiner ist auch die Standardabweichung der statistischen Mittelwerte für die berechneten Energien und Observablen, und um so größer ist die Effizienz des Verfahrens (Kap. 8). Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch, wie effizient sich die Guidance-Funktionen berechnen lassen, da die Berechnung der Guidance-Funktion und ihrer Ableitungen der zeitbestimmende Schritt des DQMC-Verfahren ist. Um den Rechenaufwand für größere Systeme zu reduzieren, ist in dieser Arbeit ein DQMC-Verfahren mit verbesserter Skalierung entwickelt worden. (Kap.10). Zur Untersuchung der Güte der FN-DQMC-Verfahrens sind in dieser Arbeit eine Reihe von Benchmark-Rechnungen an verschiedenen kleinen Systemen erfolgt. Überwiegend sind dabei absolute Energien und Energiedifferenzen berechnet worden (Kap. 9), aber auch elektrische Multipolmomente (Kap. 11).

Die Einleitung soll mit einem kurzen Überblick über die bisherigen Einsatzgebiete von QMC-Methoden im Rahmen des Elektronenstrukturproblems beendet werden. Die Anwendungsbreite reicht mittlerweile von sehr kleinen Molekülen bis zu großen Molekülen und Festkörpern. Für kleine Systeme mit bis zu 10 Elektronen existieren mehrere Ansätze, mit denen man exakte Lösungen für Energien und andere Erwartungswerte des elektronischen Grundzustandes des jeweiligen Systems erhält. Dazu zählen die Released-Node-Methode [20, 21] und die Exact-Cancellation-Methode [7]. DQMC-Rechnungen an Molekülen mit einer größeren Elektronenzahl werden meistens in der Fixed-Node-Näherung durchgeführt. Insbesondere Mitas und Grossman haben das DQMC-Verfahren für Rechnugen an größeren Systemen, wie z.B. zur Ermittlung der Energien von Kohlenstoffcluster [54] und Siliziumcluster [53, 55], eingesetzt. Im Gegensatz zu ähnlichen Arbeiten von Shlyakhter et al. [130] und Sokolova et al. [132, 133] verwenden sie dabei auch für die Atome der ersten Vollperiode Pseudopotentiale anstelle der Core-Elektronen. Pseudopotentiale sind unabhängig voneinander von Hurley und Christiansen [68] und Hammond et al. [60] in die QMC-Verfahren eingeführt worden. Durch den Einsatz von Pseudopotentialen kann die Varianz in den mit DQMC berechneten statistischen Stichproben deutlich reduziert und damit eine höhere Effizienz erreicht werden. Neben der zusätzlichen Näherung als solche haben diese Ansätze den Nachteil, dass sie nur eine Berechnung von Energiedifferenzen ermöglichen. Andere Erwartungswerte können so nicht ermittelt werden. Zu den bereits mit QMC-Verfahren berechneten quantenmechanischen Erwartungswerten zählen verschiedene elektrische Multipolmomente elektronischer Systeme. Hier sind die Arbeiten von Wells [150] und von Schautz und Flad [125] zu nennen. Auch Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten sind bereits mit QMC-Verfahren ermittelt worden, allerdings nur für sehr kleine Systeme [36, 37, 67]. Es existieren mittlerweile auch eine Reihe von Arbeiten mit QMC-Rechnungen an Festkörpern. Auf diesem Gebiet sind vor allem Kohäsionsenergien berechnet worden. Dabei erhält man mit den QMC-Methoden aufgrund der deutlich besseren Erfassung der Elektronenkorrelation erheblich bessere Resultate als mit den üblicherweise eingesetzten Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Exemplarisch sollen hier die Arbeiten von Fahy et al. [41, 42], Li et al. [86] und Leung et al. [84] genannt werden, in denen Kohäsionsenergien

für das Silizium berechnet worden sind. Des Weiteren sind QMC-Rechnungen an Germanium [114] und am Diamant [73] durchgeführt worden.

Einen genaueren Überblick über die hier aufgeführten Anwendungsgebiete der QMC-Verfahren verschaffen das Buch 'Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry' [61] sowie die Artikel [4, 5, 6, 24, 46, 92].

# Kapitel 2

# Ab-Initio-Verfahren

In diesem Kapitel soll als grundlegende Ab-Initio-Methode das Hartree-Fock-Verfahren eingeführt werden. Der zweite Abschnitt bietet einen Überblick über auf Hartree-Fock aufbauende Verfahren. Auf einigen der Verfahren bauen die später vorgestellten Quanten-Monte-Carlo-Methoden auf, zu anderen stellen sie Alternativen dar. Sowohl das Hartree-Fock-Verfahren als auch die anderen Methoden werden hier nur sehr kurz und in grober Form angesprochen. Ausführlich dargestellt sind sie in den Lehrbüchern der Quantenchemie (z.B. Lit. [141, 85]).

## 2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Die Grundlage aller Ab-Initio-Verfahren bildet die zeitunabhängige Schrödingergleichung für elektronische Systeme

$$\hat{H}_e \Psi \;=\; E\,\Psi\;, \tag{2.1}$$

wobei $\hat{H}_e$ der elektronische Hamilton-Operator, $\Psi$ die 3n-dimensionale Wellenfunktion und $E$ der zugehörige Energieeigenwert eines Systems aus $n$ Teilchen, Elektronen und Atomkerne, sind. Aufgrund der gegenüber der Elektronenmasse um mehr als den Faktor 1000 größeren Masse der Atomkerne werden die Systeme in der Regel im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung behandelt, in der die Masse der Atomkerne näherungsweise als unendlich und ihre Position dementsprechend als fix betrachtet wird. In der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Wellenfunktion $\Psi$ also nur noch eine Funktion der Elektronenkoordinaten, und $\hat{H}_e$ ergibt sich in atomaren Einheiten zu

$$\hat{H}_e \;=\; -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 \;-\; \sum_{i,I}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_I|} \;+\; \sum_{i<j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}\;. \tag{2.2}$$

In der obigen Gleichung wird die übliche Schreibweise benutzt, die Indices $i$ und $j$ bezeichnen Elektronen, $I$ Atomkerne, $Z_I$ deren Kernladungen und $\mathbf{r}_i$ bzw. $\mathbf{r}_I$ die Ortsvektoren der

entsprechenden Teilchen. Das Hartree-Fock-Verfahren (HF) ist eine einfache Methode, welche die Schrödingergleichung 2.1 für den elektronischen Grundzustand eines Systems näherungsweise löst und dabei die korrekte Permutationssymmetrie der Wellenfunktion $\Psi$ berücksichtigt. Entsprechend dem Pauli-Prinzip muss diese als Mehrelektronenwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich des Vertauschens der Koordinaten zweier Elektronen sein, so dass

$$\Psi(\ldots, \mathfrak{x}_i, \ldots, \mathfrak{x}_j, \ldots) \;=\; - \;\Psi(\ldots, \mathfrak{x}_j, \ldots, \mathfrak{x}_i \ \ldots) \tag{2.3}$$

gilt. Die $\mathfrak{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ setzen sich dabei aus den Orts- $\mathbf{r}_i$ und Spinkoordinaten $\sigma_i$ der jeweiligen Elektronen zusammen. Die Antisymmetrie der Näherungswellenfunktion wird im HF-Verfahren dadurch erreicht, dass diese als Determinante einer Matrix aus Ein-Teilchen-Funktionen $\chi_j(\mathfrak{x}_i)$ angesetzt wird, welche man als Slater-Determinante

$$\Psi^{(D)} \;=\; \begin{vmatrix} \chi_1(\mathfrak{x}_1) & \chi_1(\mathfrak{x}_2) & \cdots & \chi_1(\mathfrak{x}_n) \\ \chi_2(\mathfrak{x}_1) & \chi_2(\mathfrak{x}_2) & \cdots & \chi_2(\mathfrak{x}_n) \\ \vdots & \vdots & & \\ \chi_n(\mathfrak{x}_1) & \chi_n(\mathfrak{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathfrak{x}_n) \end{vmatrix} \tag{2.4}$$

bezeichnet; n ist dabei die Zahl der Elektronen. Die Ein-Teilchen-Funktionen $\chi_j(\mathfrak{x}_i)$ nennt man Spinorbitale, sie lassen sich als Produkt aus einem Orts- und einem Spinteil in der Form $\chi_j(\mathfrak{x}_i) = \psi_j(\mathbf{r}_i)\theta_j(\sigma_i)$ schreiben. Nach den Grundlagen der Quantenmechanik existieren für Ein-Teilchen-Funktionen nur zwei mögliche Spinfunktionen $\theta$, die gewöhnlich mit $\alpha$ und $\beta$ bezeichnet werden. Des Weiteren können die Spinvariablen $\sigma$ nur zwei Werte, $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$, annehmen.

Wenngleich die exakte Grundzustandswellenfunktion sich nicht als einzelne Slater-Determinante formulieren lässt, kann diese doch als Näherungsfunktion in einem Variationsansatz verwendet werden. In diesem Variationsansatz wird der zur Slater-Determinante $\Psi^{(D)}$ gehörige Näherungsenergiewert für Grundzustandsenergie

$$E_D \;=\; \frac{\int \Psi^{(D)} \hat{H}_e \Psi^{(D)} d\mathfrak{x}}{\int \Psi^{(D)} \Psi^{(D)} d\mathfrak{x}} \;, \tag{2.5}$$

welcher sich durch Einsetzen in Gleichung 2.1 und anschließende Integration ergibt, bezüglich aller Orbitale minimiert. Im HF-Verfahren werden dabei orthogonale Orbitale verwendet. Dies führt zu einer starken Vereinfachung und lässt sich stets durch unitäre Transformationen erreichen, welche die Slater-Determinante unverändert lassen. Letztlich erhält man so die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_I|} \right) \psi_i(\mathbf{r}) \;+\; \sum_j \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \;\; \psi_i(\mathbf{r}) \\ &- \;\sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \, \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \;=\; e_i \, \psi_i(\mathbf{r}) \;, \end{aligned} \tag{2.6}$$

in denen keine Spinfunktionen $\theta$ mehr auftreten, weil die Spinfunktionen orthonormal sind. Das Kronecker-Delta $\delta_{\sigma_i\sigma_j}$ nimmt für $\sigma_i = \sigma_j$ den Wert 1 und sonst den Wert 0 an. Die $e_i$ werden als Orbitalenergien bezeichnet. Die HF-Gleichungen 2.6 sind nichtlinear und werden daher iterativ in einem Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF) gelöst. Ausgehend von einem Startsatz aus Orbitalen erhält man durch Einsetzen in die HF-Gleichungen einen neuen Satz von Orbitalen, die eine verbesserte Näherung für die $\psi_i$ darstellen. Dies wird fortgesetzt bis keine signifikante Änderung in den Orbitalen mehr auftritt. In der Praxis werden die Orbitale $\psi_i$ als Linearkombination aus den $K$ Basisfunktionen $o_k$ eines endlichen Basissatzes entwickelt

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{K} c_{ik} o_k. \tag{2.7}$$

Da die Basisfunktionen $o_k$ gewöhnlich an den Atomkernen des betrachteten Systems zentriert sind, werden sie auch als Atomorbitale (AO) und die $\psi_i$ als Molekülorbitale (MO) bezeichnet. Beide Begriffe stammen aus der LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals). Die Minimierung der Energie $E_D$ findet dann nur bezüglich der Koeffizienten $c_{ik}$ statt. Dieser Ansatz führt schließlich auf die so genannten Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen. Diese können iterativ in einem SCF-Verfahren gelöst werden, wobei jeder Iterationsschritt nun auf verallgemeinerte Matrixeigenwertprobleme zurückführbar ist. Das Verfahren ist in der Literatur detailliert beschrieben [141]. Der verwendete Basissatz muss dabei aus mindestens $n$-vielen Basisfunktionen bestehen, in der Regel ist die Zahl der verwendeten Basisfunktionen $m$ jedoch deutlich höher. Es ergibt sich dann ein Startsatz von $m$-vielen Spinorbitalen. Die $n$ Spinorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien, welche man aus dem SCF-Verfahren erhält, bilden dann die Spinorbitale der Slater-Determinanten $\Psi^D$, die die HF-Wellenfunktion $\Psi^D = \Psi^{HF}$ bildet. Die enthaltenen Spinorbitale werden besetzte Orbitale genannt, die übrigen bezeichnet man als virtuelle Orbitale.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass bei dem HF-Verfahren in dieser Form die Lösung der verallgemeinerten Matrixeigenwertprobleme der zeitbestimmende Schritt ist. Ohne Näherungen ist die Lösung eines Matrixeigenwertproblems ein $O(K^3)$-Schritt, wobei $K$ die Zahl der Basisfunktionen ist. Da bei einem $n$-Elektronensystem auch die Anzahl der HF-Gleichungen gleich $n$ ist, beträgt die Gesamtskalierung des HF-Verfahrens also $O(nK^3)$ bzw. $O(n^4)$, weil bei gleichem Basissatz $K$ proportional zu $n$ ist.

## 2.2 Korrelationsverfahren

Das HF-Verfahren berücksichtigt zwar die korrekte Permutationssymmetrie der Wellenfunktion, aber es beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch den Ansatz der Wellenfunktion nur näherungsweise. Wie auch aus den letzten beiden Summentermen in Gleichung 2.6 deutlich wird, wird für jedes einzelne Elektron nur die Wechselwirkung im mittleren Feld der anderen Elektronen erfasst. Die so genannte Elektronenkorrelation zwischen eng benachbarten Elektronen wird dabei vernachlässigt. Dadurch bedingt weisen alle mit HF berechneten Energien

auch für das Limit eines unendlich großen Basissatzes eine Abweichung vom exakten nichtrelativistischen Wert auf. Sie liegen in der Regel um ca. 0.5 % oberhalb der exakten Energie; die Differenz zwischen den beiden Werten wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Das Problem ist nun, dass der Anteil der Korrelationsenergie an Energiedifferenzen, wie z.B. Bindungsenergien, oft deutlich höher ist. Es existieren daher viele Ansätze zur näherungsweisen Erfassung der Korrelationsenergie, welche meistens auf dem HF-Verfahren aufbauen. Einen Überblick über die verschiedenen Korrelationsverfahren und ihre Skalierung mit der Systemgröße bietet u.a. der Übersichtsartikel [113].

Eine Gruppe der Korrelationsverfahren bilden die verschiedenen Ordnungen der Møller-Plesset-Störungstheorie, MP2, MP3, MP4 ..., welche aufbauend auf der HF-Wellenfunktion eine Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung der entsprechenden Ordnung durchführen. Mit Ordnung der Störungstheorie nimmt außerdem der Aufwand des Verfahrens stark zu. MP2 skaliert wie $O(vK^4)$, $K$ ist wieder die Zahl der Basisfunktionen insgesamt und $v$ die Anzahl der virtuellen Orbitale. Da beide Größen proportional zur Elektronenzahl $n$ sind, skaliert MP2 also wie $O(n^5)$. Mit jeder weiteren Störungsordnung nimmt der Aufwand um eine Potenz zu, MP3 skaliert also wie $O(n^6)$, MP4 wie $O(n^7)$, usw.. Die MP-Verfahren besitzen gegenüber anderen Methoden, wie z.B. den weiter unten beschriebenen Coupled-Cluster-Methoden, den Vorteil, dass sie kein Iterationsverfahren beinhalten. Des Weiteren ist MP2 aufgrund seiner für Korrelationsverfahren relativ günstigen Skalierung auch noch für größere Systeme ein praktikables Verfahren.

Die zweite große Gruppe von Korrelationsverfahren setzt, wiederum auf die Slater-Determinante einer HF-Rechnung aufbauend, die Näherungswellenfunktion direkt als eine Linearkombination von mehreren Slater-Determinanten an. Dazu gehören die verschiedenen Configuration-Interaction-Verfahren (CI). Ausgehend von einer HF-Wellenfunktion erhält man hier die anderen Determinanten durch den Austausch besetzter Orbitale $a, b, c, \ldots$ mit virtuellen Orbitalen $r, s, t, \ldots$.

$$\Psi^{(CI)} = c_0\Psi^{(HF)} + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs}\Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst}\Psi_{abc}^{rst} + \ldots \tag{2.8}$$

Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem Multikonfigurationsansatz. Die CI-Funktion $\Psi^{(CI)}$ wird dabei bezüglich der Koeffizienten $c$ auf eine minimale, zugehörige Energie optimiert. Betrachtet man das Basissatzlimit mit unendlich vielen Basisfuntionen, so sind auch die Summen in der CI-Entwicklung unendlich, und $\Psi^{(CI)}$ ist identisch mit der exakten Wellenfunktion. Für endliche Basissätze ist die CI-Entwicklung im Prinzip komplett durchführbar (Full-CI). Meistens ist dieses vollständige CI-Verfahren bezüglich des gegebenen Basissatzes jedoch viel zu aufwändig, denn es skaliert exponentiell mit der Zahl der Elektronen im System. In der Regel wird die CI-Entwicklung daher vorher abgebrochen. Berücksichtigt man z.B. nur Einzel- und Doppelanregungen, indem man die CI-Entwicklung nach der zweiten Summe in Gleichung 2.8 abbricht, spricht man von Singles-Doubles-CI (SD-CI). Dieses Verfahren skaliert dann wie $O(n^6)$ bezüglich der Elektronenzahl. Der wesentliche Nachteil solcher Ansätze besteht darin, dass im Gegensatz zur vollständigen CI-Entwicklung und zu den MP-Verfahren die

Größenkonsistenz nicht gegeben ist; die Energien sind nicht additiv für unendlich weit voneinander getrennte Teilsysteme. Eine Alternative zum Abbruch der CI-Entwicklung, welche diesen Nachteil nicht besitzt, besteht darin, nur Anregungen aus und in bestimmte Orbitale zuzulassen; man spricht hier von einer Einschränkung des aktiven Konfigurationsraumes. Innerhalb dieses eingeschränkten Konfigurationsraumes werden dann alle Anregungen berücksichtigt. Wie der aktive Konfigurationsraum sinnvollerweise zu wählen ist, hängt dabei stark von der jeweiligen Fragestellung ab. Dieser Ansatz wird meistens in eine SCF-Iteration eingebunden, die Methode wird dann als Complete-Active-Space-SCF-Verfahren (CASSCF) bezeichnet. Es stellt einen Spezialfall des allgemeinen Multi-Configuration-SCF-Verfahrens (MCSCF) dar. In diesem werden nicht nur die Koeffizienten $c_i$ eines Multideterminantenansatzes $\Psi^{(MC)} = \sum_k c_k \Psi_k$ bezüglich einer zu $\Psi^{(MC)}$ gehörenden, minimalen Energie optimiert, sondern in einem SCF-Verfahren parallel auch die MO's, aus denen sich die $\Psi_k$ zusammensetzen.

Als letzte Gruppe der auf HF aufbauenden Methoden sollen hier die Coupled-Cluster-Verfahren (CC) genannt werden. Diese erfüllen ebenfalls die Größenkonsistenz, und einige der qualitativ besseren Varianten liefern bisher mit die exaktesten Resultate aller Ab-Initio-Verfahren. Es folgt nun eine kurze Beschreibung des Coupled-Cluster-Ansatzes der Wellenfunktion. Die fundamentale Gleichung der Coupled-Cluster-Theorie ist

$$\Psi^{(CC)} = e^{\hat{\mathbb{T}}} \Psi^{(HF)}, \tag{2.9}$$

wobei $\Psi^{(HF)}$ eine Hartree-Fock-Determinante und $\Psi^{(CC)}$ die Coupled-Cluster-Wellenfunktion sind. $e^{\hat{\mathbb{T}}}$ ist ein Operator und wie folgt über seine Taylor-Entwicklung definiert:

$$e^{\hat{\mathbb{T}}} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\hat{\mathbb{T}}^k}{k!}. \tag{2.10}$$

Dabei ist $\hat{\mathbb{T}}$ der so genannte Cluster-Operator, der sich für ein $n$-Elektronensystem als Summe von $n$ Teiloperatoren schreiben lässt:

$$\hat{\mathbb{T}} = \sum_{h=1}^{n} \hat{\mathbb{T}}_h. \tag{2.11}$$

Die einzelnen $\hat{\mathbb{T}}_h$ heißen $h$-Teilchen-Anregungsoperatoren. Angewandt auf $\Psi^{(HF)}$ erzeugen sie die Summe über alle $h$-fach angeregten Konfigurationen von $\Psi^{(HF)}$. Für $\hat{\mathbb{T}}_2$ gilt beispielsweise

$$\hat{\mathbb{T}}_2 \Psi^{(HF)} = \sum c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}. \tag{2.12}$$

Wie die vollständige CI-Entwicklung ist dieses Verfahren für das Basissatzlimit exakt. In der

Praxis müssen allerdings Näherungen durchgeführt werden. Aus diesen resultieren die gängigen Coupled-Cluster-Methoden. Übliche Verfahren sind die CC-Doubles-Methode (CCD), welche nur Doppelanregungen berücksichtigt ($\hat{\mathbb{T}} \approx \hat{\mathbb{T}}_2$), und die CC-Singles-Doubles-Methode (CCSD), in die zusätzlich die Einfachanregungen eingehen ($\hat{\mathbb{T}} \approx \hat{\mathbb{T}}_1 + \hat{\mathbb{T}}_2$). Auch eine CC-Singles-Doubles-Triples-Methode (CCSDT) ist implementiert worden [104]. Diese ist jedoch extrem rechenintensiv. Daher sind mehrere Ansätze entwickelt worden, die Tripel-Anregungen in Form von Korrekturen einzuführen. Eine der bekanntesten wird als CCSD(T)-Verfahren bezeichnet und geht auf Raghavachari et al. [112] zurück. Aber auch ohne eine exakte Behandlung der Tripel-Anregungen sind die CC-Verfahren aufwändig. So skalieren CCSD und CCSD(T) wie $O(o^2v^4)$ bzw. $O(o^3v^4)$ bezüglich der Zahl der besetzten Orbitale $o$ und der virtuellen Orbitale $v$, also wie $O(n^6)$ bzw. $O(n^7)$ bezüglich der Zahl der Elektronen.

Abschließend lässt sich sagen, dass man unter Verwendung hochwertiger Basissätze insbesondere mit den CC-Verfahren CCSD und CCSD(T) und den höheren Ordnungen der MP-Störungstheorie, MP4 und MP5, in der Regel exzellente Resultate erhält. Nachteilig ist der enorme Aufwand dieser Methoden für größere Systeme aufgrund ihrer schlechten Skalierung mit der Elektronenzahl. Die Ursache dafür ist grundsätzlich bei allen hier genannten Verfahren gleich. Sie bauen alle auf Ein-Teilchen-Funktionen auf. Da Elektronenkorrelation jedoch ein Effekt kleiner Elektronenabstände ist, kann sie durch Ein-Teilchen-Funktionen nur schwer erfasst werden. Um genaue Werte zu erhalten, muss daher eine Störungstheorie hoher Ordnung oder ein Multikonfigurationsansatz bestehend aus vielen Determinanten gewählt werden. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass für einige der hier beschriebenen Verfahren Varianten mit deutlich besserer Skalierung entwickelt werden. Darauf wird in Kapitel 10 noch einmal eingegangen.

# Kapitel 3

# Grundlagen zu den Quanten-Monte-Carlo-Methoden

## 3.1 Einige Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie

Nachfolgend sollen einige wichtige Grundlagen und Begriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie behandelt werden, die zum Verständnis der verschiedenen Monte-Carlo-Methoden erforderlich sind. Die Wahrscheinlichkeitstheorie selbst kann hier nur kurz behandelt werden. Ein gute Einführung in dieses Thema bieten die Bücher von Krengel [80] und Nelson [103]. Alle Aussagen und Gleichungen in diesem Kapitel beziehen sich auf nichtdiskrete Wahrscheinlichkeitsräume.

### 3.1.1 Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Ziel der Wahrscheinlichkeitstheorie ist die Analyse von Gesetzmäßigkeiten bei Zufallsexperimenten. Dies sind Experimente, deren Ausgang sich nicht durch logische oder andere Gründe aus den Versuchsbedingungen ableiten lässt, sondern nur statistischen Gesetzmäßigkeiten folgt. Versuchsausgänge in einem Zufallsexperiment werden als Ereignisse, und grundlegende Ereignisse, welche nicht mehr in andere Ereignisse zerlegt werden können, werden als Elementarereignisse bezeichnet. Alle anderen Ereignisse setzen sich aus einer Kombination von Elementarereignissen zusammen und bilden in ihrer Gesamtheit den so genannten Ereignis- oder Stichprobenraum $\Omega$. Dabei sind die Elementarereignisse $\omega \in \Omega$ die Elemente und beliebige Ereignisse Teilmengen des Ereignisraumes. Alle möglichen Ereignisse bilden dann eine Teilmengenfamilie $\mathfrak{A}$ von $\Omega$. Es zeigt sich, dass nur Teilmengenfamilien, die $\Omega$ selbst enthalten und bezüglich Komplementbildung und Vereinigung von Teilmengen – auch unendlich vielen – abgeschlossen sind, eine sinnvolle Beschreibung von Zufallsexperimenten darstellen:

$$\Omega \in \mathfrak{A} \tag{3.1}$$

$$\mathbb{A} \in \mathfrak{A} \Rightarrow \mathbb{A}^c \in \mathfrak{A} \tag{3.2}$$

$$\mathbb{A}_1, \mathbb{A}_2, \mathbb{A}_3, ... \in \mathfrak{A} \Rightarrow \bigcup_{i=1}^{\infty} \mathbb{A}_i \in \mathfrak{A} \, . \tag{3.3}$$

Ein solches Paar $(\Omega, \mathfrak{A})$ wird als messbarer Raum und $\mathfrak{A}$ als $\sigma$-Algebra bezeichnet. Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P$, die auch als Wahrscheinlichkeitsmaß bezeichnet wird, ist dann eine auf $\mathfrak{A}$ definierte Funktion mit dem Wertebereich $[0, 1]$, die den folgenden Bedingungen genügt:

$$P(\mathbb{A}) \geq 0 \quad , \quad \forall\, \mathbb{A} \subset \Omega \tag{3.4}$$

$$P(\Omega) \;=\; 1. \tag{3.5}$$

Für disjunkte $\mathbb{A}_1, \mathbb{A}_2, \mathbb{A}_3, ... \in \mathfrak{A}$ gilt:

$$P\left(\bigcup_{i=1}^{\infty} \mathbb{A}_i\right) \;=\; \sum_{i=1}^{\infty} P(\mathbb{A}_i). \tag{3.6}$$

$(\Omega, \mathfrak{A}, P)$ heißt dann Wahrscheinlichkeitsraum. Jedem Ereignis aus $\mathfrak{A}$ wird durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P$ eine Wahrscheinlichkeit zwischen 0 und 1 zugeordnet. 0 bedeutet, dass das Ereignis nie, 1, dass das Ereignis immer auftritt. Die zuletzt geforderte Eigenschaft 3.6 wird $\sigma$-Additivität genannt. Aus ihr folgt direkt, dass sich auch für endlich viele disjunkte Teilmengen $\mathbb{A}_i$ aus $\mathfrak{A}$, d.h. Ereignisse, welche keine gemeinsamen Elementarereignisse beinhalten, die Gesamtwahrscheinlichkeit als Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten ergibt. Weiterhin ist zu beachten, dass, im Gegensatz zu diskreten Wahrscheinlichkeitsräumen, bei nichtdiskreten die Mengenfamilie $\mathfrak{A}$ in der Regel nicht die Potenzmenge $\mathfrak{P}(\Omega)$ von $\Omega$, also die Menge aller Teilmengen von $\Omega$ ist, sondern nur eine Teilmenge davon. Der Grund für diese Einschränkung des Definitionsbereichs von $P$ wird im nächsten Abschnitt erläutert.

### 3.1.2 Wahrscheinlichkeitsdichten und Zufallsvariablen

Es soll nun ein wichtiger Spezialfall eines messbaren Raumes betrachtet werden, nämlich der, in dem $\Omega = \mathbb{R}^n$ und $\mathfrak{A}$ die Mengenfamilie $\mathfrak{B}$ ist. $\mathfrak{B}$ bezeichnet die Menge aller Teilmengen von $\mathbb{R}^n$, die durch die Menge der links halboffenen Intervalle $]\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ erzeugt werden, d.h. sich als Vereinigung beliebig vieler links halboffener Intervalle

$$]\mathbf{a}, \mathbf{b}] \;=\; \{\mathbf{x} = (x_1, \ldots, x_n) \in \mathbb{R}^n : \quad a_i < x_i \leq b_i, \quad i = 1, \ldots, n\} \tag{3.7}$$

schreiben lassen. Auch im Weiteren sei $\mathbf{x}$ ein beliebiges Element des $\mathbb{R}^n$ und $x_i$ dessen i-te Komponente. $\mathfrak{B}$ wird als die Borelsche $\sigma$-Algebra, und ihre Mengen werden als Borelsche Mengen bezeichnet. Diese Borelschen Mengen bilden die Ereignisse des messbaren Raums $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{B})$, und eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P$ auf $\mathfrak{B}$ legt dann eine Wahrscheinlichkeit für $\mathbf{x} \in ]\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ fest, also dafür, dass ein $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ in einem Intervall $]\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ liegt. Solche Wahrscheinlichkeitsverteilungen können durch so genannte Wahrscheinlichkeitsdichten $p$, kurz Dichten, beschrieben werden. Eine Dichte $p$ ist eine auf $\mathbb{R}^n$ definierte nichtnegative Funktion mit

$$\int_{\mathbb{R}^n} p(\mathbf{x})\, d\mathbf{x} \;=\; 1. \tag{3.8}$$

Das Integral soll dabei wohldefiniert, also $p$ bis auf endlich viele Sprungstellen stetig sein. Die Wahrscheinlichkeit von Ereignissen, d.h. von Intervallen $]\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ in $\mathbb{R}^n$, ist gegeben durch

$$P(]\mathbf{a}, \mathbf{b}]) \;=\; \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} p(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}. \tag{3.9}$$

Die Interpretation einer Dichte $p$ als Wahrscheinlichkeitsverteilung hat zur Folge, dass jedem einzelnen Vektor $\mathbf{x}$ die Wahrscheinlichkeit $P(]\mathbf{x}, \mathbf{x}]) = 0$ zugeordnet wird. Nun lässt sich jedoch beweisen, dass im Rahmen der Maßtheorie keine $\sigma$-additiven, auf $\mathfrak{P}(\mathbb{R}^n)$ definierten Funktionen mit $P(\mathbb{R}^n) = 1$ existieren, die jedem Element aus $\mathbb{R}^n$ die Wahrscheinlichkeit 0 zuordnen. Die gängige Lösung ist, den Definitionsbereich von $P$ wie oben beschrieben auf $\mathfrak{B}$ einzuschränken. Diese Einschränkung ist nicht willkürlich, denn es lässt sich zeigen, dass so zu jeder Wahrscheinlichkeitsverteilung $P$ auf $\mathfrak{B}$ genau eine Dichte existiert. Da alle wichtigen Eigenschaften von $P$ sich direkt aus der zugehörigen Dichte $p$ gewinnen lassen, ist sie von zentraler Bedeutung bei der Beschreibung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen.

Mit den bisher eingeführten Begriffen lassen sich jedoch nur auf $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{B})$ definierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen durch Dichten beschreiben. Die Erweiterung auf andere Ereignisräume $\Omega$ führt auf den Begriff der vektorwertigen Zufallsvariablen.

Es sei $(\Omega, \mathfrak{A})$ ein messbarer Raum mit dem Ereignisraum $\Omega$ und $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{B})$ ein messbarer Raum mit dem Ereignisraum $\mathbb{R}^n$, so ist die Abbildung $X\colon\ \Omega \longrightarrow \mathbb{R}$ eine vektorwertige Zufallsvariable, wenn für alle $\mathbb{B} \in \mathfrak{B}$ gilt:

$$X^{-1}(\mathbb{B}) \;=\; \{\omega \in \Omega \;:\; X(\omega) \in \mathbb{B}\} \;\in\; \mathfrak{A}. \tag{3.10}$$

Durch diese Bedingung wird sichergestellt, dass durch die Zufallsvariable $X$ auch eine Abbildung der Ereignisse aus $\mathfrak{A}$ auf die Menge der Ereignisse aus $\mathfrak{B}$ festgelegt ist und durch $X$ nur Mengen (Ereignisse) aus $\mathfrak{A}$ auf Mengen (Ereignisse) aus $\mathfrak{B}$ abgebildet werden; für jedes Bild in $\mathfrak{B}$ existiert auch ein Urbild in $\mathfrak{A}$. Durch eine auf $\mathfrak{A}$ definierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{\mathfrak{A}}$ ist auch eine auf $\mathfrak{B}$ definierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_X$ gegeben:

$$P_X(\mathbb{B}) \;=\; P_{\mathfrak{A}}(X^{-1}(\mathbb{B})) \quad , \quad \forall\, \mathbb{B} \;\in\; \mathfrak{B}. \tag{3.11}$$

Über Zufallsvariablen werden so Wahrscheinlichkeitsverteilungen beliebiger Ereignisräume auf

äquivalente Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P_X$ auf $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{B})$ abgebildet. Weil alle Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P_X$, die auf $\mathfrak{B}$ definiert sind, einer Dichte entsprechen, werden über die Zufallsvariablen Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die auf anderen messbaren Räumen als $(\mathbb{R}^n, \mathfrak{B})$ definiert sind, auch Dichten zugeordnet. Unter diesen Voraussetzungen können die Eigenschaften der Dichte oder der Wahrscheinlichkeitsverteilung auch unabhängig vom eigentlichen Ereignisraum betrachtet werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von Zufallsvariablen $X$ mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung, kurz Verteilung $P_X$ oder auch von $P$-verteilten Zufallsvariablen. Die zugehörige Dichte wird mit $p_X$ bezeichnet. Verkürzt sagt man auch, $X$ habe die Dichte $p_X$. Wahrscheinlichkeitsverteilungen bzw. Dichten werden unabhängig von den eigentlichen Ereignissen als Funktionen von geeigneten vektorwertigen Zufallsvariablen, deren Existenz vorausgesetzt wird, betrachtet. Wird im Folgenden von Zufallsvariablen gesprochen, sind stets vektorwertige Zufallsvariablen gemeint. Eine einzelne Realisierung einer solchen Zufallsvariablen, welche der Verteilung bzw. der Dichte der Zufallsvariablen genügt, wird als Zufallsvektor bezeichnet.

### 3.1.3 Erwartungswerte und Funktionen von Zufallsvariablen

Die wichtigste Größe einer Verteilung $P_X$ bzw. einer Dichte $p_X$ ist deren Erwartungswert. Der Erwartungswert $\langle X \rangle$ ist der 'mittlere Wert' einer $P$-verteilten Zufallsvariablen $X$ und damit selbst ein Vektor des $\mathbb{R}^n$. Dessen Komponenten $\langle X \rangle_i$ , $i = 1, \ldots, n$ sind wie folgt definiert:

$$\langle X \rangle_i \; = \langle X_i \rangle \; = \int_{\mathbb{R}^n} x_i \; p_X(\mathbf{x}) \; d\mathbf{x}. \tag{3.12}$$

Mittels der Definition des Erwartungswertes lässt sich leicht zeigen, dass die Erwartungswertbildung linear ist; für die Erwartungswerte zweier Zufallsvariablen $X$ und $Y$ und eine reelle Zahl $c$ gilt also:

$$\langle X + Y \rangle \; = \langle X \rangle + \langle Y \rangle \tag{3.13}$$

$$\langle c\, X \rangle \; = c\, \langle X \rangle. \tag{3.14}$$

Über den Begriff des Erwartungswertes sind einige weitere, wichtige Größen einer $P$-verteilten Zufallsvariablen $X$ definiert. Dazu gehören Varianz und Standardabweichung. Die Varianz ist der Erwartungswert der mittleren quadratischen Abweichung der Zufallsvariablen $X$ von ihrem Erwartungswert $\langle X \rangle$. Interpretiert man den Erwartungswert als 'Schwerpunkt' einer Verteilung, so ist die Varianz also ein Maß für die Streuung der Zufallsvariablen um diesen 'Schwerpunkt'. Wie der Erwartungswert selbst sind sie bei vektorwertigen Zufallsvariablen über ihre einzelnen Komponenten definiert. Unter der Voraussetzung, dass

$$\langle X_i^2 \rangle \; = \int_{\mathbb{R}^n} x_i^2 \; p_X(\mathbf{x}) \; d\mathbf{x} \tag{3.15}$$

für alle $i = 1, \ldots, n$ existiert, d.h. das Integral absolut konvergiert, ist die Varianz $var(X)$ der $P$-verteilten Zufallsvariablen $X$ über ihre Komponenten $var(X)_i$ wie folgt definiert:

$$var(X)_i \ = var(X_i) \ = \ \langle (X_i - \langle X_i \rangle)^2 \rangle. \tag{3.16}$$

Eng mit der Varianz verknüpft ist die Standardabweichung $\sigma_X$. Ihre Komponenten $\sigma_{X_i}$ sind unter den gleichen Voraussetzungen definiert als

$$\sigma_{X_i} \ = \sqrt{var(X_i)} \ = \ \sqrt{\langle (X_i - \langle X_i \rangle)^2 \rangle}. \tag{3.17}$$

Zufallsvariablen $X$ können selbst wiederum Argumente auf $\mathbb{R}^n$ definierter Abbildungen $g$ sein, und man schreibt $Y = g(X)$. Ist $\mathbb{R}^n$ der Wertebereich von $g$ und die Funktion $g$ selbst positiv, stetig und eineindeutig, so ist $Y = g(X)$ selbst wiederum eine vektorwertige Zufallsvariable mit einer eigenen Dichte $p_Y$. Dieses Verfahren wird oft benutzt, um aus einer $P$-verteilten Zufallsvariablen eine Zufallsvariable mit anderer Verteilung zu erzeugen. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Transformation von Zufallsvariablen bzw. der zugehörigen Dichten. Dies soll kurz an einem einfachen Beispiel verdeutlicht werden. Sind $X$ und $Y$ zwei Zufallsvariablen mit den Dichten $p_X$ und $p_Y$ und es gilt $Y = X + \mathbf{a}$, dann gilt für die Dichten:

$$p_Y(\mathbf{x}) \ = p_X(\mathbf{x} - \mathbf{a}). \tag{3.18}$$

Auf diese Weise lässt sich einfach $p_Y$ aus $p_X$ gewinnen.

Auch Abbildungen mit dem Wertebereich $\mathbb{R}$ sind bedeutend, da viele Eigenschaften von Verteilungen skalare Größen sind. Für diese, aber auch für Funktionen von Zufallsvariablen mit dem Wertebereich $\mathbb{R}^n$ lassen sich analog zu den Zufallsvariablen selbst Erwartungwerte und Varianzen definieren. Hier wird dies nur für Funktionen $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ betrachtet. Für Funktionen mit dem Wertebereich $\mathbb{R}^n$ sind die Definitionen prinzipiell analog. $X$ sei wiederum eine $P$-verteilte Zufallsvariable, dann ist der Erwartungswert von $f$ bezüglich $X$ definiert als

$$\langle f(X) \rangle \ = \ \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \ p_X(\mathbf{x}) \ d\mathbf{x}. \tag{3.19}$$

Der Erwartungswert existiert nur unter der Voraussetzung, dass das Integral wohldefiniert ist. Ebenfalls völlig analog ist die Varianz unter der Voraussetzung, dass

$$\langle f(X)^2 \rangle \ = \ \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x})^2 \ p_X(\mathbf{x}) \ d\mathbf{x} \tag{3.20}$$

existiert, definiert als

$$var(f(X)) \ = \langle (f(X) - \langle f(X) \rangle)^2 \rangle. \tag{3.21}$$

Aufgrund der Linearität des Erwartungswertes ist auch die Erwartungswertbildung bezüglich Funktionen $f(X)$ linear; sind $X$ und $Y$ zwei Zufallsvariablen, $c$ eine reelle Zahl und $f$ und $g$ zwei auf $\mathbb{R}^n$ definierte Funktionen mit $\mathbb{R}$ als Wertebereich, gilt daher ebenfalls:

$$\langle f(X) + g(Y) \rangle \ = \langle f(X) \rangle + \langle g(Y) \rangle \tag{3.22}$$

$$\langle c\, f(X) \rangle \ = c\, \langle f(X) \rangle. \tag{3.23}$$

### 3.1.4 Gemeinsame Verteilungen mehrerer Zufallsvariablen

Sind $X^{(i)}, i = 1, \ldots, m$ Zufallsvariablen mit den Wertebereichen $\mathbb{R}^{n_i},\ i = 1, \ldots, m$, so kann man die $X^{(i)}$ zu einer Zufallsvariablen $X$ mit dem Wertebereich $\mathbb{R}^n$ mit $n = \sum_{i=1}^{m}\ n_i$ zusammenfassen, indem man $X(\omega) = (X^{(1)}(\omega_1), X^{(2)}(\omega_2), \ldots, X^{(m)}(\omega_m)$ setzt. Die $P_{X^{(i)}},\ i = 1, \ldots, m$ sind die zu den $X^{(i)},\ i = 1, \ldots, m$ gehörigen Verteilungen und $p_{X^{(i)}},\ i = 1, \ldots, m$ die entsprechenden Dichten. Die sich aus diesen für $X$ ergebende Verteilung $P_X$ bzw. Dichte $p_X$ wird als gemeinsame Verteilung bzw. Dichte der Zufallsvariablen $X^{(i)},\ i = 1, \ldots, m$ bezeichnet. Ergibt sich die Dichte $p_X$ für alle $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ wie folgt aus den Dichten $p_{X^{(i)}}$

$$p_X(\mathbf{x}) \ = p_X(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_m) \ = \ p_{X^{(1)}}(\mathbf{x}_1)\ p_{X^{(2)}}(\mathbf{x}_2)\ \ldots\ p_{X^{(m)}}(\mathbf{x}_m), \tag{3.24}$$

so werden die Zufallsvariablen $X^{(i)},\ i = 1, \ldots, m$ als unabhängig bezeichnet.

Aus dem einen Begriff der gemeinsamen Verteilung bzw. Dichte von Zufallsvariablen leiten sich einige weitere ab. Diese sollen hier nur für die gemeinsame Dichte von zwei Zufallsvariablen definiert werden. Eine Definition über die gemeinsamen Verteilungen oder für mehr als zwei Zufallsvariablen ist analog möglich. Zunächst soll der Begriff der Randverteilung eingeführt werden. Die Randdichte ist die Dichte einer einzelnen Zufallsvariablen $X^{(1)}$ in einer gemeinsamen Verteilung ohne Berücksichtigung der übrigen Zufallsvariablen, hier $X^{(2)}$:

$$p_{RX^{(1)}}(\mathbf{x}_1) \ = \int_{\mathbb{R}^{n_2}} p_X(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\ d\mathbf{x}_2. \tag{3.25}$$

Sind die Zufallsvariablen $X^{(1)}, X^{(2)}$ unabhängig, so gilt:

$$\begin{aligned} p_{RX^{(1)}}(\mathbf{x}_1) \ &= \int_{\mathbb{R}^{n_2}} p_{X^{(1)}}(\mathbf{x}_1) p_{X^{(2)}}(\mathbf{x}_2)\ d\mathbf{x}_2 \\ &= \ p_{X^{(1)}}(\mathbf{x}_1). \end{aligned} \tag{3.26}$$

Aus der Fragestellung, mit welcher Wahrscheinlichkeit $X^{(1)}$ einen bestimmten Wert annimmt, unter der Voraussetzung, dass $X_2 = \mathbf{y}$ gilt, ergibt sich der Begriff der bedingten Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\mathbf{x}_1|\mathbf{y})$. Sie ist definiert als

$$p(\mathbf{x}_1|\mathbf{y}) \;=\; \frac{p_X(\mathbf{x}_1,\mathbf{y})}{\int_{\mathbb{R}^{n_1}} p_X(\mathbf{x}_1,\mathbf{y})\; d\mathbf{x}_1} \;=\; \frac{p_X(\mathbf{x}_1,\mathbf{y})}{p_{RX^{(2)}}(\mathbf{y})}. \tag{3.27}$$

Die Definition als Quotient von Gesamtdichte und Randdichte $p_{RX^{(2)}}$ von $X^{(2)}$ garantiert, dass auch $p(\mathbf{x}_1|\mathbf{y})$ normiert ist. Oft werden bedingte Wahrscheinlichkeiten $p(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ auch herangezogen, um die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Systems vom 'Zustand' $\mathbf{x}$ in den 'Zustand' $\mathbf{y}$ zu beschreiben. Statt von bedingter Wahrscheinlichkeit wird in diesem Zusammenhang auch von Übergangswahrscheinlichkeit gesprochen.

### 3.1.5 Korrelierte Zufallsvariablen

Eine weitere wichtige Eigenschaft zweier oder mehrerer Zufallsvariablen, die Korrelation, ist über die so genannte Kovarianz $cov(X^{(1)}, X^{(2)})$ definiert:

$$cov(X^{(1)}, X^{(2)}) \;= \langle (X^{(1)} - \langle X^{(1)} \rangle)(X^{(2)} - \langle X^{(2)} \rangle) \rangle. \tag{3.28}$$

Zwei Zufallsvariablen $X^{(1)}, X^{(2)}$ mit $cov(X^{(1)}, X^{(2)}) = 0$ nennt man unkorreliert, andernfalls korreliert. Zum besseren Verständnis der Korrelation sollen zwei auf dem gleichen Raum $\Omega$ definierte, reellwertige Zufallsvariablen $X^{(1)}, X^{(2)}$ betrachtet werden. Eine positive Kovarianz $cov(X^{(1)}, X^{(2)})$ bedeutet eine Tendenz, dass, falls $X^{(1)}(\omega)$ einen größeren Wert als ihren Erwartungswert annimmt, dies auch für $X^{(2)}(\omega)$ gilt. Dann besitzen $(X^{(1)} - \langle X^{(1)} \rangle)$ und $(X^{(2)} - \langle X^{(2)} \rangle)$ nämlich häufig das gleiche Vorzeichen, und $cov(X^{(1)}, X^{(2)})$ ist positiv. Man sagt dann auch, $X^{(1)}$ und $X^{(2)}$ sind positiv korreliert. Eine negative Kovarianz deutet auf eine umgekehrte Tendenz hin. Der Begriff Korrelation ist mit dem der Unabhängigkeit von Zufallsvariablen verknüpft; unabhängige Zufallsvariablen sind stets auch unkorreliert, die Umkehrung gilt nicht. Des Weiteren ist die Varianz der Summe zweier korrelierter Zufallszahlen $X^{(1)}, X^{(2)}$ über deren Kovarianz verknüpft. Es gilt:

$$var(X^{(1)} + X^{(2)}) \;=\; var(X^{(1)}) + var(X^{(2)}) - 2\; cov(X^{(1)}, X^{(2)}). \tag{3.29}$$

### 3.1.6 Wichtige Verteilungen

Es sollen jetzt zwei Verteilungen vorgestellt werden, die für die Monte-Carlo-Methoden von besonderer Bedeutung sind. Die erste ist die Gleichverteilung $P_\xi$ auf einem Intervall $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ des

$\mathbb{R}^n$. Ihre Dichte $p_\xi$ nimmt innerhalb des Intervalls einen konstanten Wert an. Aufgrund der Normierung gilt:

$$p_\xi(x_1, \ldots, x_n) \;=\; \prod_{i=1}^{n} \frac{1}{b_i - a_i} \;, \quad \forall (x_1, \ldots, x_n) \;\in\; [\mathbf{a}, \mathbf{b}]. \tag{3.30}$$

Außerhalb des Intervalls beträgt die Dichte 0. Schränkt man den Definitionsbereich auf $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ ein, so beträgt der Erwartungswert der Verteilung $\langle X_\xi \rangle \;=\; ((b_1 - a_1)^{-1}, \ldots, (b_n - a_n)^{-1})$ und die Varianz ist der Nullvektor. Die Gleichverteilung ist deswegen so bedeutend, weil sie sich leicht in andere Verteilungen transformieren lässt. Wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, werden die anders verteilten Zufallsvariablen $X$ als Funktion einer gleichverteilten Zufallsvariablen $X_\xi$ geschrieben, $X \;=\; g(X_\xi)$. Die zweite wichtige Verteilung ist die n-dimensionale Gaußverteilung; da viele in der Natur auftretende Zufallsereignisse gaußverteilt sind, wird sie auch als n-dimensionale Normalverteilung bezeichnet. Für ihre Dichte $p_\upsilon$ gilt:

$$p_\upsilon(x_1, \ldots, x_n) \;=\; \prod_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\varsigma_i} \; \exp\left( \frac{(x_i - \mu_i)^2}{2\varsigma_i^2} \right) \;. \tag{3.31}$$

Erwartungswert und Varianz dieser Verteilung ergeben sich direkt aus den Parametern $\mu_i$ und $\varsigma_i$. Während die $\mu_i$ den Erwartungswert $\langle X_\upsilon \rangle$ festlegen, wird die Varianz $var(X_\upsilon)$ durch die $\varsigma_i$ bestimmt:

$$\langle X_\upsilon \rangle \;= (\mu_1, \ldots, \mu_n) \tag{3.32}$$

$$var(X_\upsilon) \;= (\varsigma_1^2, \ldots, \varsigma_n^2) \;. \tag{3.33}$$

### 3.1.7 Stichproben und Schätzfunktionen

Oft ist die Dichte einer Zufallsvariablen nicht in Form einer Funktion gegeben, oder das als Wahrscheinlichkeit intepretierte Integral in Gleichung 3.9 über die Dichte ist analytisch nicht lösbar. In beiden Fällen können Aussagen über die Verteilung bzw. Dichte der Zufallsvariablen oder eine ihrer Eigenschaften nur über Stichproben der Zufallsvariablen gewonnen werden. Als Stichprobe oder auch Sample vom Umfang $N$ bezeichnet man die $N$-fache Realisierung einer Zufallsvariablen. In der mathematischen Literatur wird jedoch meistens von einer Menge (Familie) von $N$ Zufallsvariablen mit der gleichen Dichte gesprochen. Dies sind nur zwei verschiedene Interpretationen der gleichen Sache. Der Einheitlichkeit wegen soll auch hier die zweite Formulierung benutzt werden. $X^{(1)}, \ldots, X^{(N)}$ seien also $N$ unabhängige Zufallsvariablen mit der gleichen Dichte und $\mathbf{x}^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}^{(N)}$ eine Realisierung durch entsprechende Zufallsvektoren.

Nun lassen sich über verschiedene Realisierungen der $N$ Zufallsvariablen beliebig viele Stichproben $\{\mathbf{x}^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}^{(N)}\}$ der Größe $N$ erzeugen und der Mittelwert

$$S_N = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{x}^{(i)} \tag{3.34}$$

einer solcher Stichprobe ist selbst wiederum eine Zufallsvariable und wird Stichprobenmittel genannt. Über das Stichprobenmittel $S_N$ lässt sich für die Stichprobe als Maß für die Streuung der Stichprobenwerte die Stichprobenvarianz $V_N$, die ebenfalls eine Zufallsvariable ist, definieren:

$$V_N = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{x}^{(i)} - S_N)^2. \tag{3.35}$$

Den Zusammenhang zwischen Stichprobenmittel $S_N$ und dem Erwartungswert $\langle X\rangle$ von $N$ unabhängigen Zufallsvariablen $X^{(1)}, \ldots, X^{(N)}$ liefert das starke Gesetz der großen Zahlen.

$X^{(1)}, X^{(2)}, ...$ sei eine Folge von unabhängigen Zufallsvariablen mit $var(X^{(i)}) < \infty$ für alle $i$, dann gilt:

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{x}^{(i)} - \langle X^{(i)}\rangle) = 0\,. \tag{3.36}$$

Besitzen die $X^{(i)}$ alle die gleiche Dichte $p_X$ und Verteilung $P_X$ und damit auch den gleichen Erwartungswert $\langle X\rangle$, folgt daraus direkt:

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{x}^{(i)}) = \langle X\rangle\,. \tag{3.37}$$

Mit zunehmender Größe der Stichprobe konvergiert das Stichprobenmittel also gegen den Erwartungswert. Voraussetzung dafür ist jedoch eine endliche Varianz der Zufallsvariablen. Aus der Definition des Erwartungswertes $\langle S_N\rangle$ des Stichprobenmittels

$$\langle S_N\rangle = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}X^{(i)}\right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle X^{(i)}\rangle = \langle X\rangle \tag{3.38}$$

ergibt sich direkt, dass $\langle S_N\rangle$ gleich dem Erwartungswert der Zufallsvariablen $X$ ist. Man bezeichnet $S_N$ deshalb als erwartungstreuen Schätzer; Schätzer, die nur für $N \to \infty$ gegen den Erwartungswert konvergieren, bezeichnet man dagegen als asymptotisch erwartungstreu. Für unabhängige Zufallsvariablen lässt sich zeigen, dass auch der Erwartungswert $\langle V_N\rangle$ der Stichprobenvarianz $V_N$ ein erwartungtreuer Schätzer für die Varianz $var(X)$ der Zufallsvariablen $X$

ist:

$$\langle V_N \rangle \ = var(X). \tag{3.39}$$

Unter der gleichen Voraussetzung lässt sich für die Varianz des Stichprobenmittels $var(S_N)$, auch Varianz des Mittelwertes genannt, zeigen:

$$var(S_N) \ = \frac{var(X)}{N}. \tag{3.40}$$

$var(S_N)$ ist ein Maß für die Streuung der Stichprobenmittelwerte von Stichproben der Größe $N$ aus unterschiedlichen Realisierungen der $N$ Zufallsvariablen mit gleicher Verteilung. Sie nimmt linear mit der Größe $N$ der Stichproben ab. Entsprechend ist die zugehörige Standardabweichung $\sigma_{S_N}$ der Stichprobenmittelwerte proportional zu $N^{-1/2}$:

$$\sigma_{S_N} \ = \sqrt{\frac{var(X)}{N}} \ = \ \frac{\sigma_X}{\sqrt{N}}. \tag{3.41}$$

Sollen über die Standardabweichung $\sigma_{S_N}$ nun statistische Fehlerschranken für den Stichprobenmittelwert $S_N$ ermittelt werden, muss jedoch die Verteilung bzw. Dichte von $S_N$ bekannt sein. Ansonsten ist eine quantitative Aussage in Form von Vertrauensbereichen unmöglich. Eine Antwort auf dieses Problem liefert der zentrale Grenzwertsatz. Dieser besagt, dass die Dichte $p_{S_N}$ des Stichprobenmittelwertes von $N$ gleichverteilten, unabhängigen Zufallsvariablen $X^{(i)}$ mit $\sigma^2 = var(X^{(i)}) < \infty$ gegen eine Gaußdichte mit $\langle S_N \rangle$ als Erwartungswert und $\sigma$ als Standardabweichung konvergiert. Für hinreichend große Stichproben kann also eine Gaußverteilung für $S_N$ angenommen werden. Damit ergeben sich für $S_N$ die folgenden Fehlerschranken und zugehörigen Vertrauensniveaus:

$$\begin{aligned} P(\{S_N \in [\mu - 1\sigma, \mu + 1\sigma]\}) \ &= 68.3\% \\ P(\{S_N \in [\mu - 2\sigma, \mu + 2\sigma]\}) \ &= 95.0\% \\ P(\{S_N \in [\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma]\}) \ &= 99.7\%. \end{aligned} \tag{3.42}$$

Über Stichproben von Zufallsvektoren lassen sich auch Stichproben $\{f(\mathbf{x}^{(1)}), \ldots, f(\mathbf{x}^{(N)})\}$ von Funktionen $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ von Zufallsvektoren erzeugen. Analog zu den Zufallsvektoren lassen sich dann für diese das Stichprobenmittel $S_f$ und die Stichprobenvarianz $V_f$ definieren:

$$S_f \ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(\mathbf{x}^{(i)}) \tag{3.43}$$

$$V_f \ = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (f(\mathbf{x}^{(i)}) - S_f)^2. \tag{3.44}$$

Ebenfalls analog gelten für die Eigenwerte $\langle S_f \rangle$, $\langle V_f \rangle$, die Stichprobenvarianz $var(S_f)$ und die entsprechende Standardabweichung $\sigma_{S_f}$ die gleichen Zusammenhänge und Gesetze wie für die Stichproben von Zufallsvariablen selbst. Auf eine ausführliche Darstellung wird hier deshalb verzichtet.

## 3.2 Erzeugung von Stichproben einer bestimmten Dichte

Nun sollen einige Methoden zur Realisierung von Zufallsvariablen bestimmter Dichten vorgestellt werden, die im Rahmen der Quanten-Monte-Carlo-Methoden von Bedeutung sind. In den ersten beiden Teilabschnitten werden kurz Verfahren zur Erzeugung von gleichverteilten und gaußverteilten Zufallszahlen bzw. Zufallsvektoren beschrieben. Der Rest des Abschnitts behandelt die Erzeugung von Dichten mit Hilfe von Random-Walks. Dies sind spezielle stochastische Prozesse, auf denen alle wichtigen Quanten-Monte-Carlo-Methoden basieren. In Bezug auf die Theorie stochastischer Prozesse sei wiederum auf Literatur [103] verwiesen. Eine ausführliche Beschreibung der in den Monte-Carlo-Methoden eingesetzten Random-Walks ist in Literatur [61] zu finden.

### 3.2.1 Zufallszahlengeneratoren

Ausgangspunkt für die Realisierung von Zufallsvariablen mit komplexeren Dichten sind in der Regel Zufallsvariablen mit einfachen Dichten, die als Stichproben aus entsprechenden Zufallsvektoren gegeben sind. Diese Stichproben werden überlicherweise mit Hilfe spezieller Computerprogramme, so genannter Zufallszahlengeneratoren, erzeugt. Natürlich sind so erzeugte Zufallsvektoren nicht wirklich 'zufällig', man spricht daher auch von Pseudozufallsvektoren. Echte 'Zufälligkeit' ist auch nicht notwendig, wichtig ist nur, dass das Programm unabhängige 'Stichproben' der entsprechenden Verteilung erzeugt. Hier sollen Verfahren für die Erzeugung von Stichproben einer auf dem Intervall $[0, 1]$ gleichverteilten, reellwertigen Zufallsvariablen besprochen werden. Stichproben einer entsprechenden, mehrdimensionalen Zufallsvariablen können komponetenweise analog erzeugt werden. Eine ausführlichere Darstellung und technische Details von Zufallszahlengeneratoren findet sich in Numerical Recipes [109].

Die übliche Methode zur Erzeugung auf dem Intervall $[0, 1]$ gleichverteilter Zufallszahlen ist der lineare Kongruenzgenerator. Dieser erzeugt eine Folge natürlicher Zahlen aus einem Anfangswert $I_0$

$$I_k \ = (aI_{k-1} + b) \bmod c \ , \tag{3.45}$$

wobei $a, b$ und $c$ natürliche Zahlen und 'mod' die Modulofunktion sind; $c$ ist in der Regel die größte auf dem Rechnersystem darstellbare Integerzahl. Durch Division mit $c$ erhält man dann

aus den $I_k$ gleichverteilte Zufallszahlen

$$x_\xi \ = \frac{I_k}{c}. \tag{3.46}$$

Die so erzeugte Folge ist in jedem Fall zyklisch, wiederholt sich also nach endlich vielen Schritten. Die Zyklenlänge hängt stark von $a$ ab. Für die Güte des Generators ist eine große Zyklenlänge und damit die Wahl von $a$ ganz entscheidend. Gewöhnlich ist $a$ eine große Primzahl. Ein weiteres Problem besteht darin, unkorrelierte Zufallszahlen zu erhalten. Bei einfachen Generatoren dieses Typs sind die aufeinanden folgenden Zahlen korreliert, d.h. mit dem Generator erzeugte Zufallszahlen und ihre jeweiligen direkten Nachfolger realisieren nicht zwei unkorrelierte Zufallsvariablen. Generatoren höherer Qualität arbeiten daher mit Kombinationen von mehreren einfachen Generatoren und Zyklen mit vertauschter Reihenfolge der Elemente. In dieser Arbeit ist der mit 'ran2' bezeichnete lineare Kongruenzgenerator aus Numerical Recipes [109] verwendet worden. Dieser basiert auf einem von L' Ecuyer [38] vorgeschlagenen Generator, der aus einer Kombination von zwei einfachen Kongruenzgeneratoren besteht. Zusätzlich wird ein Vertauschungsschema nach Bays und Durham verwendet, wie es in Literatur [77] beschrieben ist.

### 3.2.2 Transformation von Zufallszahlen

Wie schon im Abschnitt 3.1.3 angedeutet, ist eine wichtige Methode zur Erzeugung von Zufallsvariablen mit einer bestimmten Verteilung die Transformation von Dichten. Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf reellwertige Zufallsvariablen. $X$ und $Y$ seien zwei reellwertige Zufallsvariablen und $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ eine stetige, eineindeutige Funktion mit $Y = f(X)$. Die Wahrscheinlichkeiten $P_X(\{X \leq x\})$ und $P_Y(\{Y \leq f(x)\})$ sind dann offensichtlich gleich groß:

$$P_X(\{X \leq x)\}) \ = \ \int_{-\infty}^{x} p_X(x)dx \ = \ \int_{-\infty}^{f(x)} p_Y(y)dy \ = \ P_Y(\{Y \leq f(x)\}). \tag{3.47}$$

Durch Substitution von $x$ mit $y$ erhält man mit der Umkehrfunktion $f^{-1}$ von $f$ und deren erster Ableitung $f^{-1\prime}$ für das linke Integral aus Gleichung 3.47:

$$\int_{-\infty}^{x} p_X(x)dx \ = \ \int_{-\infty}^{f(x)} p_X(f^{-1}(y)) \ \ f^{-1\prime}(y) \ dy \tag{3.48}$$

und durch Vergleich der beiden Gleichungen ergibt sich für die Dichte $p_Y$:

$$p_Y(y) \ = p_X(f^{-1}(y)) \ \ f^{-1\prime}(y). \tag{3.49}$$

Auf diese Weise lässt sich die Dichte $p_X$ in die Dichte $p_Y$ transformieren. Dieses Verfahren ist

auch auf mehrdimensionale Verteilungen erweiterbar; in diesem Fall wird die erste Ableitung durch die entsprechende Funktionaldeterminante der Koordinatentransformation ersetzt.

Als Anwendung dieser Methode soll hier das Box-Muller-Verfahren zur Erzeugung gaußverteilter Zufallszahlen vorgestellt werden. Ausgangspunkt für das Verfahren ist eine 2-dimensionale Gaußverteilung mit $\mu_1 = 0, \mu_2 = 0$ und $\varsigma_1 = 1, \varsigma_2 = 1$. Für deren Dichte gilt:

$$p_v(x_1, x_2) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \;\exp\left(\frac{x_1^2}{2}\right) \;\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \;\exp\left(\frac{x_2^2}{2}\right) \;=\; \frac{1}{2\pi} \;\exp\left(\frac{x_1^2 + x_2^2}{2}\right). \quad (3.50)$$

Nach einer Transformation in Polarkoordinaten $(r, \varphi)$ mit $x_1 = r\,cos(\varphi)$ und $x_2 = r\,sin(\varphi)$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Funktionaldeterminante $dx_1 dx_2 = r\,dr\,d\varphi$ diese Dichte zu

$$p_v(R, \varphi) \;= \frac{1}{2\pi} \;\; r \;\; \exp\left(\frac{r^2}{2}\right). \quad (3.51)$$

$\varphi$ ist gleichverteilt auf $[0, 2\pi]$ und kann als $\varphi = 2\pi x_{\xi 2}$ aus einer auf $[0, 1]$ gleichverteilten Zufallszahl $x_{\xi 2}$ durch Tranformation gewonnen werden. Die radiale Dichte $p_r(R) = r\; e^{-0.5\, r^2}$ lässt sich ebenfalls über eine gleichverteilte Zufallszahl $x_{\xi 1}$ erzeugen. Die entsprechende Abbildung $f$ kann aus der zu Gleichung 3.47 analogen Beziehung

$$P_\xi(X_{\xi 1} \leq x_{\xi 1}) \;=\; \int_0^{x_{\xi 1}} 1\; dx \;=\; \int_0^{f(x_{\xi 1})} y\, \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) dy \;=\; P_r(r \leq f(x_{\xi 1})) \quad (3.52)$$

hergeleitet werden. Nach Integration erhält man aus dieser Gleichung $r = \sqrt{-2\ln(1 - x_{\xi 1})}$. Da $x_{\xi 1}$ und $1 - x_{\xi 1}$ dieselbe Verteilung besitzen, gilt auch $r = \sqrt{-2\ln(x_{\xi 1})}$. Die Rücktransformation auf $x_1, x_2$ liefert dann schließlich

$$\begin{aligned} x_1 \;&= \sqrt{-2\ln(x_{\xi 1})}\cos 2\pi x_{\xi 2} \\ x_2 \;&= \sqrt{-2\ln(x_{\xi 1})}\sin 2\pi x_{\xi 2}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Aus zwei gleichverteilten Zufallsvariablen $X_{\xi 1}, X_{\xi 2}$ können so zwei gaußverteilte Zufallsvariablen mit dem Mittelwert 0 und der Varianz 1 erzeugt werden. Über eine anschließende lineare Transformation lassen sich daraus allgemeine gaußverteilte Zufallsvariablen gewinnen, und mehrdimensionale können komponentenweise analog erzeugt werden.

### 3.2.3 Random-Walks

Random-Walks sind als Mittel zur Erzeugung von Dichten für die später vorgestellten Quanten-Monte-Carlo-Methoden von zentraler Bedeutung. Anschaulich kann man sich einen Random-Walk als die zufälligen Bewegungen eines Punktes, Random-Walker genannt, im $\mathbb{R}^n$ vorstellen.

Von einem Startpunkt aus erfolgt ein Wechsel zu neuen Positionen im $\mathbb{R}^n$ mit einer Wahrscheinlichkeit, die sich eindeutig aus der unmittelbar vorhergehenden Position ergibt. Im mathematischen Sinne ist ein Random-Walk ein Spezialfall eines stochastischen Prozesses. Ein stochastischer Prozess ist eine Sequenz $Z^{(t)},\ t \in T$ von Zufallsvariablen mit einer gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsverteilung $P$. $T$ ist eine Indexmenge, die Parameterraum genannt wird. Gilt für alle $\mathbf{z}^{(0)}, \ldots, \mathbf{z}^{(m)}$ mit

$$P(Z^{(0)} = \mathbf{z}^{(0)}, \ldots, Z^{(m)} = \mathbf{z}^{(m)}) \ > \ 0 \tag{3.54}$$

die folgende Beziehung für die bedingten Wahrscheinlichkeiten

$$P(Z^{(i)} = \mathbf{z}^{(i)} | Z^{(0)} = \mathbf{z}^{(0)}, \ldots, Z^{(i-1)} = \mathbf{z}^{(i-1)}) = P(Z^{(i)} = \mathbf{z}^{(i)} | Z^{(i-1)} = \mathbf{z}^{(i-1)}), \tag{3.55}$$

so spricht man von einem Markowschen Prozess. Interpretiert man $\mathbf{z}^{(i-1)}$ als Zustand eines Systems zum Zeitpunkt $i-1$, so bedeutet die Markowsche Eigenschaft, dass die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit $i$ in einen bestimmten Zustand $\mathbf{z}^{(i)}$ zu gelangen, nur vom Zustand zum Zeitpunkt $i-1$, nicht aber von den vorhergehenden Zuständen abhängt. Sind nun $X^{(1)}, X^{(2)}, \ldots$ Zufallsvariablen mit den Verteilungen $P_{X^{(1)}}, P_{X^{(2)}}, \ldots$ und zugehörigen Dichten $p_{X^{(1)}}, p_{X^{(2)}}, \ldots$, so bildet die Folge der Summen $Z^{(0)}, Z^{(1)}, Z^{(2)}, \ldots$ von Zufallszahlen

$$Z^{(i)} \ = Z^{(0)} + X^{(1)} + X^{(2)} + \ldots + X^{(i)} \tag{3.56}$$

einen Markowschen Prozess; dieser wird als Random-Walk bezeichnet. Iterativ lässt sich auch schreiben:

$$Z^{(i)} \ = \ Z^{(i-1)} + X^{(i)}. \tag{3.57}$$

Zieht man erneut das Bild einer zeitlichen Abfolge heran, so entsprechen die $Z^{(i)}$ den Positionen des Random-Walkers im $\mathbb{R}^n$ zur Zeit $i$. Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_T(Z^{(i)} = \mathbf{z}^{(i)} | Z^{(i-1)} = \mathbf{z}^{(i-1)})$ ist dann Maß für die Wahrscheinlichkeit des Positionswechsels von $\mathbf{z}^{(i-1)}$ nach $\mathbf{z}^{(i)} = \mathbf{z}^{(i-1)} + \mathbf{x}^{(i)}$ zum Zeitpunkt $i$. Die Realisierung eines solchen Random-Walks erfolgt ersprechend Gleichung 3.56 durch Addition von Zufallsvektoren $\mathbf{x}^{(i)}$ der Dichten $p_{X^{(i)}}$.

Der Random-Walk lässt sich auch mit Hilfe der Dichten $p_{Z^{(i)}}$ der $Z^{(i)}$ formulieren. Mit der Übergangswahrscheinlichkeitsdichte $p_T$ ergibt sich aus Gleichung 3.57 für diese Dichten $p_{Z^{(i)}}$:

$$p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) \ = \ \int p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\ p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}'. \tag{3.58}$$

Sind die Zufallsvariablen $X^{(1)}, X^{(2)}, \ldots$ unabhängig, so gilt

$$P(Z^{(i)} = \mathbf{z}^{(i)} | Z^{(i-1)} = \mathbf{z}^{(i-1)}) \;=\; P_{X^{(i)}}(X^{(i)} = \mathbf{z}^{(i)} - \mathbf{z}^{(i-1)}) \tag{3.59}$$

und man spricht von einem Random-Walk mit unabhängigen Zuwächsen. Aus Gleichung 3.58 folgt in diesem Fall direkt

$$p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) \;=\; \int p_{X^{(i)}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\; p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}'. \tag{3.60}$$

Für manche Random-Walks konvergiert die so gegebene Folge $p_{Z^{(1)}}, p_{Z^{(2)}} \ldots$ von Dichten gegen eine so genannte Grenzdichte $p_Z$, man bezeichnet den Random-Walk dann als ergodisch. Realisiert man nun einen solchen Random-Walk durch Zufallszahlen bzw. Zufallsvektoren $\mathbf{x}^{(i)}$ der Zufallsvariablen $X^{(i)}$, so erhält man, nachdem der Random-Walk hinreichend konvergiert ist, mit jedem neuen Schritt $i$ eine Zufallszahl bzw. einen Zufallsvektor $\mathbf{z}^{(i)}$ mit $p_Z$ als Dichte. Auf diese Weise lässt sich also eine Stichprobe einer Zufallsvarablen $Z$ mit der Dichte $p_Z$, der Grenzdichte des Random-Walk, erzeugen. Erwartungwerte

$$\langle f(Z) \rangle \;=\; \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x})\; p_Z(\mathbf{x})\; d\mathbf{x} \tag{3.61}$$

von Funktionen $f(Z)$ dieser Zufallsvariablen $Z$ lassen sich dann ermitteln, indem man als Schätzwert für $\langle f(Z) \rangle$ den Mittelwert von $f$ bezüglich dieser Stichprobe berechnet:

$$S_N \;= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(\mathbf{z}^{(i)}). \tag{3.62}$$

Will man jedoch für solche Schätzwerte einen Vertrauensbereich angeben, muss beachtet werden, dass die so erzeugten Stichproben nicht die unabhängiger Zufallsvariablen sind. Selbst wenn die Zufallsvariablen $X^{(1)}, X^{(2)}, \ldots$ unabhängig sind, ist die Position $\mathbf{z}^{(i)}$ im Random-Walk stark von der vorhergehenden Position $\mathbf{z}^{(i-1)}$ abhängig. Unmittelbare und mittelbare Nachbarn in der Folge $Z^{(0)}, Z^{(1)}, \ldots$ von Zufallszahlen sind daher korreliert. Dieser Effekt heißt serielle Korrelation. Man löst dieses Problem, indem man die Stichprobe in Blöcke aufteilt und eine statistische Auswertung der Blockmittelwerte anstatt der Einzelwerte der Stichprobe durchführt. Werden die Blöcke hinreichend groß gewählt, sind die Blockmittelwerte unabhängig und nach dem zentralen Grenzwertsatz (Seite 25) gaußverteilt. Ob die Blocklänge hinreichend groß ist, muss empirisch überprüft werden. Ein solcher Test kann z.B. über die Untersuchung der Kovarianz benachbarter Blockmittelwerte und eine Überprüfung der Blockmittelwerte auf Gaußverteilung erfolgen. Eine Beschreibung derartiger Testverfahren ist in Literatur [80] und [109]

zu finden. Ab wann der Random-Walk hinreichend konvergiert ist, wird ebenfalls empirisch über eine Untersuchung der Blockmittelwerte ermittelt, denn eine analytische Bestimmung der Konvergenzgeschwindigkeit ist für die meisten Random-Walks nicht möglich.

### 3.2.4 Der Metropolis-Algorithmus

Im vorhergehenden Abschnitt ist dargestellt worden, wie mittels eines ergodischen Random-Walk Stichproben seiner Grenzdichte erzeugt werden können. In der bisher dargestellten Form ist dieses Verfahren jedoch nicht flexibel bezüglich der erzeugten Grenzdichte, da man keinen direkten Einfluss auf diese hat. Einen Ansatz zur Lösung dieses Problems bietet der Metropolis-Algorithmus [97]. Dieser stellt ein Verfahren zur Erzeugung von Stichproben beliebiger Dichten $p_g$ dar, die über eine integrierbare Funktion $g(\mathbf{x})$ mit dem Definitonsbereich $\mathbb{R}^n$ wie folgt gegeben sind:

$$p_g(\mathbf{x}) \;=\; \frac{g(\mathbf{x})}{\int g(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}}. \tag{3.63}$$

Entscheidend dabei ist, dass die Norm $\int g(\mathbf{x})\, dx$ von $g$ nicht bekannt sein muss. Der Algorithmus basiert auf einem Random-Walk mit praktisch beliebiger Übergangsdichte $p_T$, in den jedoch zusätzlich ein Akzeptanzschritt eingebaut ist. Im Random-Walk wird der Schritt von einer Position $\mathbf{x}'$ zu einer Position $\mathbf{x}$ also nur mit einer Wahrscheinlichkeit $A(\mathbf{x}, \mathbf{x}') < 1$ akzeptiert, d.h. tatsächlich durchgeführt. Mit der Wahrscheinlichkeit $1 - A(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ verbleibt der Random-Walker an der Position $\mathbf{x}'$. Dies muss zusätzlich in der Iterationsvorschrift des Random-Walk berücksichtigt werden. Die Dichte $p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x})$ an einer Stelle $\mathbf{x}$ nach dem $i$-ten Schritt des Random-Walk besteht also aus zwei Teilen. Der erste Teil $p_A$ repräsentiert die akzeptierten Schritte von einem beliebigen $\mathbf{x}'$ nach $\mathbf{x}$:

$$p_A(\mathbf{x}) \;=\; \int A(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\; p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}')d\mathbf{x}'. \tag{3.64}$$

Der zweite Teil $p_R$ repräsentiert die von $\mathbf{x}$ ausgehenden, durch die Akzeptanzbedingung abgelehnten Schritte mit einer beliebigen Zielposition $\mathbf{x}'$:

$$\begin{aligned} p_R(\mathbf{x}) \;&=\; \int (1 - A(\mathbf{x}', \mathbf{x}))\; p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x})d\mathbf{x}' \\ &= p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}) \int (1 - A(\mathbf{x}', \mathbf{x}))\; p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})d\mathbf{x}'. \end{aligned} \tag{3.65}$$

$p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x})$ ergibt sich als Summe von $p_A$ und $p_B$. Es ist leicht herzuleiten, dass die Normierung für die Dichten weiterhin gegeben ist. Soll nun $p_g$ die Grenzdichte des Random-Walk sein, so muss $p_{Z^{(i)}} = p_g$ für $p_{Z^{(i-1)}} = p_g$ gelten. Dies ist genau dann gegeben, wenn die Detailed-Balance-Bedingung für die Dichte $p_g$ erfüllt ist:

$$A(\mathbf{x},\mathbf{x}')\; p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_g(\mathbf{x}') \;=\; A(\mathbf{x}',\mathbf{x})\; p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; p_g(\mathbf{x}). \tag{3.66}$$

Aus den Gleichungen 3.64 und 3.65 ergibt sich mit dieser Bedingung und $p_{Z^{(i-1)}} = p_g$ nämlich

$$\begin{aligned} p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) \;&=\; \int A(\mathbf{x},\mathbf{x}')p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')p_g(\mathbf{x}')d\mathbf{x}' \;+\; p_g(\mathbf{x}) \int (1 - A(\mathbf{x}',\mathbf{x}))\; p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})d\mathbf{x}' \\ &= p_g(\mathbf{x}) \int p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})d\mathbf{x}' \;= p_g(\mathbf{x}). \end{aligned} \tag{3.67}$$

Die Detailed-Balance-Bedingung entspricht der Definition eines 'dynamisches Gleichgewichtes' zwischen den unendlich vielen Zuständen (Positionen) im $\mathbb{R}^n$. Ist die Grenzdichte des Random-Walk erreicht, so hat sich das 'Gleichgewicht' eingestellt, und ein Zustand (Position) im Random-Walk wird genauso häufig 'verlassen' wie 'betreten'. Im Metropolis-Algorithmus wird die Akzeptanzwahrscheinlichkeit nun so gewählt, dass die Detailed-Balance-Bedingung erfüllt ist. Es existieren mehrere Möglichkeiten dies zu realisieren; gewöhnlich wird

$$A(\mathbf{x},\mathbf{x}') \;=\; \min\left(1, \frac{p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; p_g(\mathbf{x})}{p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_g(\mathbf{x}')}\right) \;=\; \min\left(1, \frac{p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; g(\mathbf{x})}{p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; g(\mathbf{x}')}\right) \tag{3.68}$$

als Akzeptanzwahrscheinlichkeit benutzt. Mit dieser Wahl von $A(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ ist die Detailed-Balance-Bedingung für $p_g$ erfüllt, denn nach Einsetzen in Gleichung 3.66 lässt sich leicht zeigen, dass die folgende Gleichheit stets gegeben ist:

$$\min\left(1, \frac{p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_g(\mathbf{x}')}{p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; p_g(\mathbf{x})}\right)\; p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; p_g(\mathbf{x}) \;=\; \min\left(1, \frac{p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})\; p_g(\mathbf{x})}{p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_g(\mathbf{x}')}\right)\; p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_g(\mathbf{x}'). \tag{3.69}$$

Aus Gleichung 3.68 wird deutlich, dass zur Berechnung der Akzeptanzwahrscheinlichkeit $A(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ nur die Funktion $g$ selbst, nicht aber deren Norm erforderlich ist, weil diese sich durch die Quotientenbildung herauskürzt.
Der hier beschriebene Algorithmus wird als verallgemeinerter Metropolis-Algorithmus [71] bezeichnet und stellt eine Erweiterung des ursprünglichen Metropolis-Algorithmus dar. Letzterer arbeitet mit einer symmetrischen Übergangsdichte, d.h. es gilt $p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}') = p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})$. Diese Einschränkung hat jedoch Nachteile, wie die folgende Betrachtung zeigt. Wie im vorherigen Abschnitt angesprochen, ist eine der Schwierigkeiten bezüglich der mit Random-Walks erzeugten Stichproben die serielle Korrelation. Diese ist um so geringer, je größer die mittlere Schrittweite, der Durchschnitt von $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$, ist. Bei einem Random-Walk mit Akzeptanzschritt ist zudem eine hohe Akzeptanzrate wünschenswert, denn abgelehnte Schritte senken natürlich die mittlere Schrittweite. Optimal ist also eine Akzeptanzrate von $A(\mathbf{x},\mathbf{x}') = 1$. Dies ist der Fall, wenn

$$A(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 1 \Leftrightarrow p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x}) p_g(\mathbf{x}) = p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}') p_g(\mathbf{x}') \tag{3.70}$$
$$\Leftrightarrow \frac{p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})}{p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')} = \frac{p_g(\mathbf{x}')}{p_g(\mathbf{x})}$$

gilt. Für symmetrische Übergangswahrscheinlichkeiten ($p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}') = p_T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})$) ergibt sich daraus direkt, dass $p_g(\mathbf{x}) = p_g(\mathbf{x}')$ gelten sollte. Dies ist aber nur für $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \to 0$ der Fall. Damit geht auch die mittlere Schrittweite gegen 0 und die serielle Korrelation steigt enorm an. Lässt man jedoch unsymmetrische Übergangswahrscheinlichkeiten zu, kann man $p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}') = p_g(\mathbf{x})$ für alle $\mathbf{x}'$ setzen, und Gleichung 3.70 ist ebenfalls erfüllt. Dies entspricht dann einem Random-Walk mit unabhängigen Zuwächsen, der aus einer Sequenz gleichverteilter Zufallsvariablen mit der Dichte $p_g$ besteht. Natürlich ist dieser Grenzfall selbst uninteressant, denn ist $p_g$ und damit auch die Norm von $g$ bekannt, lassen sich Stichproben dieser Dichte auch auf einfacherem Wege erzeugen. Es lässt sich daraus jedoch ein Konstruktionsprinzip für $p_T$ ableiten, nämlich die Übergangsdichte unsymmetrisch mit Vorzugsrichtung auf die Maxima von $p_g$ zu wählen.

### 3.2.5 Simulation von Integralgleichungen mittels gewichteter Random-Walks

Bisher sind Random-Walks hier nur als Verfahren zur Erzeugung von Stichproben einer bestimmten Dichte betrachtet worden. Random-Walks lassen sich jedoch auch zur Lösung spezieller Integralgleichungen heranziehen. Ein Typ von Integralgleichungen, für die dies zutrifft, sind die homogenen Fredholmschen Integralgleichungen zweiter Art. Das sind Gleichungen des Typs

$$\varphi(\mathbf{x}) = \lambda \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} K(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{y}) \, d\mathbf{y} \; . \tag{3.71}$$

Fredholmsche Integralgleichungen zeichnen sich durch ein festes Integrationsintervall $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ aus, wobei auch $[-\infty, \infty]$ erlaubt ist. Zweiter Art bedeutet, dass die unbekannte Funktion $\varphi$ auch außerhalb des Integranden auftritt. Die Funktion $K(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ wird Kern der Integralgleichung genannt. Auf die Theorie dieser Integralgleichungen soll hier nicht eingegangen werden, da sie für das Verständnis nicht erforderlich ist. Es sei jedoch auf Literatur [58] verwiesen. Ein bedeutender Ansatz zur Lösung solcher Integralgleichungen ist das iterative Neumannsche Reihenverfahren. Ausgehend von einer Funktion $\varphi_1$ erhält man durch Iterationen der Form

$$\varphi_n(\mathbf{x}) = \lambda \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} K(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi_{n-1}(\mathbf{y}) \, d\mathbf{y} \tag{3.72}$$

mit $\varphi_n$ eine Lösung für die Integralgleichung, falls die Folge der $\varphi_i$ konvergiert. Ein Vergleich dieser Iterationsvorschrift mit der Random-Walk-Gleichung 3.58 zeigt, dass ein Random-Walk

auch als Neumannsche Reihe mit der Übergangsdichte $p_T$ als Kern $K$ aufgefasst werden kann. Ist der Random-Walk ergodisch, so ist die Grenzdichte des Random-Walk eine Lösung der Integralgleichung. Durch Random-Walks lassen sich, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, Stichproben aus Zufallsvektoren mit der Dichte $\varphi$ gewinnen, und man erhält so eine Lösung der Integralgleichung in stochastischer Form.

Eine wichtige Eigenschaft der bisher betrachteten Random-Walks ist, dass die Normierung der Dichte erhalten bleibt. Mit $\int p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') = 1$ folgt aus Gleichung 3.58 nämlich direkt

$$\begin{aligned} \int p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x})\, d\mathbf{x} \;&=\; \int\int p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}'\, d\mathbf{x} \\ &=\; \int\int p_G(\mathbf{x},\mathbf{x}') d\mathbf{x}'\, d\mathbf{x} = 1\ , \end{aligned} \tag{3.73}$$

wobei $p_G$ die gemeinsame Dichte von $Z^{(i)}$ und $Z^{(i-1)}$ ist. Solche Random-Walks realisieren aber nur einen sehr speziellen Fall einer Neumannschen Reihe. Man kann jedoch das Konzept des Random-Walk erweitern, indem man von Dichten $p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x})$ zu 'gewichteten Dichten' $\varrho_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) = w_{Z^{(i)}}(\mathbf{x})\, p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x})$ wechselt. Diese werden durch Stichproben der jeweiligen Dichte $p_{Z^{(i)}}$ realisiert, deren Elemente $z^{(i)}$ mit einem Gewicht $W = w_{Z^{(i)}}(z^{(i)})$ versehen sind. Die Iteration der Zufallsvektoren $\mathbf{z}^{(i)}$ im Random-Walk entsprechend Gleichung 3.57 bleibt dabei unverändert; hinzu kommt eine Iteration der Gewichte $W$ dieser Zufallsvektoren. Diese Iteration der Gewichte wird durch eine Funktion $G_w(\mathbf{z}^{(i)}, \mathbf{z}^{(i-1)})$ festgelegt, deren Argumente $\mathbf{z}^{(i-1)}$ und $\mathbf{z}^{(i)}$ Ausgangs- und Endpunkt des Random-Walk-Schritt sind:

$$W_i \;=\; G_w(\mathbf{z}^{(i)}, \mathbf{z}^{(i-1)})\; W_{i-1}\ . \tag{3.74}$$

Es sei noch einmal betont, dass diese Gleichung die Iteration der Gewichte $W_i$ und nicht die der Gewichtsfunktionen $w_{Z^{(i)}}$ beschreibt. Nach der Konvergenz eines solchen Random-Walk erhält man $\varrho_Z$ in Form einer gewichteten Stichprobe der Dichte $p_Z$ mit den Elementen $w_Z(\mathbf{z}) \cdot \mathbf{z}$. Dabei ist $p_Z$ die Grenzdichte des ungewichteten Random-Walks. Im Prinzip wird $\varrho_Z$ also als Abbildung $a : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$ der Zufallsvariablen $Z$ gewonnen. Die Abbildung $w_Z(\mathbf{x}) : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ ist dabei eine Skalarmultiplikation mit dem Gewichtsfaktor $w_Z(\mathbf{z})$, der selbst wiederum eine Funktion von $z$ ist. Genau wie die Grenzdichte $p_Z$ sich während des ungewichteten Random-Walk durch Iteration der Dichten mittels der Übergangsdichte $p_T$ ergibt, so ergeben sich nun parallel Grenzdichte $p_Z$ und Gewichtsfunktion $w_Z$ iterativ. Analog zu Gleichung 3.58 für die Dichten des ungewichteten Random-Walks gilt für den gewichteten Random-Walk:

$$\varrho_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) \;=\; \int p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; G_w(\mathbf{x},\mathbf{x}')\; \varrho_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \tag{3.75}$$

$$\Leftrightarrow\; w_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) p_{Z^{(i)}}(\mathbf{x}) \;=\; \int p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}')\; G_w(\mathbf{x},\mathbf{x}')\; w_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') p_{Z^{(i-1)}}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}'\ . \tag{3.76}$$

Auf diese Weise lassen sich erheblich mehr Integralgleichungen des Fredholmschen Typs durch

Random-Walks simulieren, denn die $\varrho_i$ und auch die Grenzverteilung $\varrho$ selbst müssen nun keine Dichte mehr sein. Lässt man nur positive Gewichte zu, so kann man $\varrho$ aber durch Normierung wieder in eine Dichte überführen. Für eine mit dem Random-Walk erzeugte Stichprobe geschieht dies einfach, indem man die Elemente der Stichprobe durch die Summe ihrer Gewichte dividiert.

Ein Problem gewichteter Random-Walks sind stark schwankende Gewichte, sie erhöhen nämlich die Stichprobenvarianz deutlich. Einen Lösungsansatz bilden Random-Walks mit Verzweigungen (Branching). Es soll jetzt ein ganzes Ensemble von Random-Walkern betrachtet werden, die parallel einen gewichteten Random-Walk mit gleicher Übergangsdichte $p_T(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ und gleicher Gewichtsiteration durchlaufen. Um extrem große und kleine Gewichte zu vermeiden, werden nun nach jedem Schritt im Random-Walk alle Random-Walker, deren Gewicht einen bestimmten Wert $W_{max} > 1$ überschreitet, durch $m = W_{max} \div 1$ identische Walker mit dem Gewicht $W_{max}/m$ an der gleichen Position $z$ ersetzt. $\div$ bezeichnet hier die Division mit Rest. Random-Walker, deren Gewicht einen Wert $W_{min} < 1$ unterschreitet, werden hingegen mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - W_{min}$ gelöscht. Betrachtet man beide Operationen im Hinblick auf eine gewichtete Stichprobe mit der Größe $N \to \infty$, so stellt man fest, dass für dieses Stichprobenlimit insgesamt keine Veränderung auftritt und die Operationen daher zulässig sind. Aufgrund der jetzt geringeren Streuung der Gewichte ist die Stichprobenvarianz auch kleiner. Durch das Branching wird sozusagen ein Teil der in den Gewichten enthaltenen Information in die Verteilung der Random-Walker übernommen. Bereiche der Funktion $\varrho$, die durch die Verteilung, welche durch die Grenzdichte $p_Z$ gegeben ist, unterrepräsentiert sind, werden im Random-Walk jetzt häufiger durchlaufen. Das Gegenteil gilt für überrepräsentierte Bereiche. Man kann einen gewichteten Random-Walk sogar vollständig durch einen Random-Walk ohne Gewichte ersetzen. Dazu muss lediglich der Branching-Schritt etwas anders ausgeführt werden. Statt den Walker mit einem Gewicht $W$ zu versehen, wird er mit der Wahrscheinlichkeit ($W \mod 1$) in $m = W \div 1 + 1$, bzw. mit der Wahrscheinlichkeit $1 - (W \mod 1)$ in $m = w \div 1$ Walker aufgespalten. Man bezeichnet dies auch als Random-Walk mit Einheitsgewichten und Branching. Auch hier tritt im Hinblick auf das Stichprobenlimit keine Veränderung zum Algorithmus mit Gewichten auf. Eine genaue Beschreibung dieser Algorithmen ist in Literatur [61] zu finden.

# Kapitel 4

# Das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Eine der Monte-Carlo-Methoden, die zur Lösung quantenchemischer Probleme eingesetzt wird, ist das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (VQMC). Mit VQMC wird die Anwendung des Variations-Monte-Carlo-Verfahrens (VMC) zur Berechnung von Rayleigh-Ritz-Quotienten und anderen quantenmechanischen Erwartungswerten bezeichnet. Dieses Verfahren ist erstmals von Conroy [29] zur Berechnung der Energien einiger kleiner Moleküle und von McMillian [98] zur Berechnung des Grundzustandes von flüssigem Helium verwendet worden. Dem VMC-Verfahren liegt die Monte-Carlo-Integration zu Grunde, welche im erstem Abschnitt dieses Kapitels kurz erläutert wird. Des Weiteren wird dort der für die Monte-Carlo-Methoden zentrale Begriff des Importance-Sampling eingeführt. Im Anschluss daran soll anhand des Rayleigh-Ritz-Quotienten gezeigt werden, wie sich quantenmechanische Erwartungswerte mittels VMC berechnen lassen.

## 4.1 Monte-Carlo-Integration

Eine der ältesten Anwendungen von Monte-Carlo-Methoden ist deren Einsatz zur Lösung von Integralen. Dieses Verfahren wird als Monte-Carlo-Integration bezeichnet. Gegeben sei ein Integral über eine Funktion $g: \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$

$$I = \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} g(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}, \tag{4.1}$$

für das keine analytische Lösung existiert. Zur Definition eines Intervalls $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ im $\mathbb{R}^n$ sei auf Gleichung 3.7 verwiesen. Besitzt $g$ keine Singularitäten, so ist es prinzipiell einfach, den Integralwert durch eine numerische Integration zu ermitteln. Praktisch alle numerischen Integrationsmethoden ermitteln den Integralwert als Summe von näherungsweise berechneten Teilintegralen über hinreichend kleine Teilintervalle von $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$. In der einfachsten Näherung wird für ein Teilintervall der Funktionswert am Intervalmittelpunkt als konstanter Wert für das gesamte Teilintervall angenommen. Zu dieser Methode existiert ein analoges statistisches Verfahren. Mit

der Dichte $p_\xi$ einer auf $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ gleichverteilten Zufallsvariablen aus Gleichung 3.30 lässt sich das Integral 4.1 nämlich auch schreiben als

$$\begin{aligned} I &= \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} \prod_{i=1}^{n} (b_i - a_i)\ g(\mathbf{x}) \qquad \prod_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{b_i - a_i}\right)\ d\mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} \qquad g_\xi(\mathbf{x}) \qquad\qquad\qquad p_\xi(\mathbf{x})\ d\mathbf{x}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Mit einer unabhängigen Stichprobe $\{\mathbf{x}_\xi^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}_\xi^{(N)}\}$ gleichverteilter Zufallsvektoren lässt sich nun entsprechend den Ausführungen aus Abschnitt 3.1.7 ein Schätzwert $S_I$ für den Integralwert $I$ angeben, für den über die Standardabweichung des Stichprobenmittels auch ein Vertrauensbereich gegeben ist:

$$S_I = \frac{\sum_j^N g_\xi(\mathbf{x}_\xi^{(j)})}{N} = \prod_{i=1}^{n}(b_i - a_i)\frac{\sum_j^N g(\mathbf{x}_\xi^{(j)})}{N}\ . \tag{4.3}$$

Dies ist die einfachste Variante der Monte-Carlo-Integration. Die Effizienz dieses Verfahrens ergibt sich direkt aus der Formel für die Standardabweichung des Stichprobenmittels $\sigma_{S_I} = \sqrt{var(g_\xi(X_\xi))/N}$. Da $\sigma_{S_I}$ direkt die Fehlerschranken für $S_I$ festlegt (s. Abs. 3.1.7), nehmen auch diese mit $1/\sqrt{N}$ bezüglich der Stichprobengröße $N$ ab. Mit numerischen Integrationsmethoden, wie Quadraturverfahren, ist hingegen eine quadratische Konvergenz ($N^{-2}$) zu erreichen. Es scheint also keinen Grund zu geben, die Monte-Carlo-Integration zu benutzen. Bisher ist jedoch die Dimension des Integrals nicht beachtet worden. Während Quadraturverfahren exponentiell mit der Dimension des zu berechnenden Integrals skalieren, geht die Integraldimension gar nicht in den Integralschätzer ein. Sind die Quadraturverfahren der Monte-Carlo-Integration also bei Berechnung von Einfachintegralen noch deutlich überlegen, so ist es bei Mehrfachintegralen ab einer bestimmten Dimension umgekehrt. Ab welcher Dimension dies der Fall ist, hängt sowohl von der geforderten Genaugigkeit (Größe der Fehlerschranken) als auch von der Varianz $var(g_\xi(X_\xi))$ der Funktion $g_\xi$ ab. Die sehr gute Skalierung mit der Dimension der Problemstellung ist allen Monte-Carlo-Methoden gemein und ihr Hauptvorteil gegenüber anderen Verfahren.

Der Einfluss der Varianz $var(g_\xi(X_\xi))$ auf die Effizienz der Monte-Carlo-Integration ist auch der Ansatzpunkt für eine Verbesserung des Verfahrens, das so genannte Importance-Sampling. Dieses ist im Prinzip ein Analogon zu den adaptiven Quadraturverfahren. Die obige Aufspaltung des Integranden $g$ in eine Funktion $g_\xi$ und eine Dichte $p_\xi$ ist nicht die einzig denkbare. Statt mit einer gleichverteilten Stichprobe und der zugehörigen Funktion $g_\xi$ kann man auch mit Stichproben anderer Dichten $p_X$ und anderen Funktionen $\bar{g}$ arbeiten, für die $g(\mathbf{x}) = \bar{g}(\mathbf{x})p_X(\mathbf{x})$ gilt. Im Fall der gleichverteilten Zufallsvariablen wird der Funktionsverlauf von $g$ vollständig durch die Funktion $g_\xi$ beschrieben, und zwischen $g$ und $g_\xi$ besteht ein linearer Zusammenhang. Ziel ist es nun, eine Dichte $p_X$ zu finden, die den Verlauf von $g$ schon weitgehend beschreibt, d.h. dort große Werte annimmt, wo auch der Betrag von $g$ groß ist. In je größerem Maße dies

gelingt, nähert sich die zugehörige Funktion $\bar{g}$ einer Konstanten und besitzt eine um so kleinere Varianz. Damit sinkt auch im gleichen Maße die Varianz des Schätzers $S_I$. Ist $g$ eine Funktion mit rein positivem Wertebereich und hat das Integral über $g$ einen endlichen Wert, so lässt sich der folgende Grenzfall des Importance-Sampling konstruieren:

$$I \;=\; \int g(\mathbf{x})\; d\mathbf{x} \;=\; \int\; \bar{g}(\mathbf{x})\; p_X(\mathbf{x})\, d\mathbf{x} \;=\; \int c\;\; p_X(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}\,, \tag{4.4}$$

wobei $c$ eine reellwertige Konstante ist. Hier wird die Funktion $g$ bis auf den konstanten Faktor $c$, den Wert des Integrals, komplett durch die Dichte $p_X$ beschrieben. Gelingt es nun eine Stichprobe aus Zufallsvektoren $\{\mathbf{x}^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}^{(N)}\}$ mit der Dichte $p_X$ zu erzeugen, so erhält man über diese eine Stichprobe $\bar{g}(\mathbf{x}^{(1)}), \ldots, \bar{g}(\mathbf{x}^{(N)})$ für $g$ mit dem Stichprobenmittel $c$ und der Varianz 0. Dieser Grenzfall ist nur selten zu erreichen, oft jedoch eine deutliche Verringerung der Varianz. Entsprechend der Standardabweichung des Stichprobenmittels $\sigma_{S_I} \;=\; \sqrt{var(\bar{g}(X))/N}$ nehmen dabei dann auch die Fehlerschranken mit der Wurzel der Varianz ab.

## 4.2 Das Variations-Monte-Carlo-Verfahren

Direkt auf der Monte-Carlo-Integration basiert das VMC-Verfahren, eine Methode zur statistischen Berechnung von Erwartungswerten, die in der Form

$$\langle g(X_f)\rangle \;=\; \int g(\mathbf{x})\; \frac{f(\mathbf{x})}{\int f(\mathbf{x})d\mathbf{x}}\; d\mathbf{x} \tag{4.5}$$

gegeben sind, wobei $X_f$ eine Zufallsvariable der Dichte $f(\mathbf{x})/\int f(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ ist. Die obige Gleichung unterscheidet sich von Gleichung 3.19, der Definition des Erwartungswertes einer Funktion $g(X)$ einer Zufallsvariablen $X$ mit der Dichte $p_X$, nur dadurch, dass die Dichte $p_X$ hier als Quotient einer Funktion $f : \mathbb{R}^n \to [0, \infty]$ und ihrer Norm gegeben ist. Im VMC-Verfahren wird nun zunächst mit Hilfe des in Abschnitt 3.2.4 dargestellten Metropolis-Algorithmus eine Stichprobe $\{\mathbf{x}_f^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}_f^{(N)}\}$ der Dichte $f(\mathbf{x})/\int f(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ erzeugt. Daran anschließend ist das VMC-Verfahren eine normale Monte-Carlo-Integration, und entsprechend Gleichung 3.43 wird

$$S_N \;= \frac{1}{N} \sum_i\; g(\mathbf{x}_f^{(i)}) \tag{4.6}$$

als Schätzer für $\langle g(X)\rangle$ benutzt. Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, ist für den Metropolis-Algorithmus nur die Kenntnis von $f(\mathbf{x})$, nicht aber die der Norm $\int f(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ erforderlich. Aufgrund dessen weist das Verfahren eine hohe Flexibilität bezüglich der Dichten $f(\mathbf{x})/\int f(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ und damit auch bezüglich der Möglichkeit einer anderen Aufteilung des Integranden in Funktion und Dichte auf. So kann oft eine Aufteilung

$$\int \bar{g}(\mathbf{x}) \, \frac{\bar{f}(\mathbf{x})}{\int \bar{f}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}} \, d\mathbf{x} \; = \; \int g(\mathbf{x}) \, \frac{f(\mathbf{x})}{\int f(\mathbf{x}) d\mathbf{x}} \, d\mathbf{x} \tag{4.7}$$

des Integranden gewählt werden, die ein effektives Importance-Sampling ermöglicht.

## 4.3 Berechnung von Rayleigh-Ritz-Quotienten über Random-Walks

Eine wichtige Gruppe quantenchemischer Methoden bilden die variationellen Verfahren. Die Grundlage der näherungsweisen Bestimmung von Grundzustandsenergien $E_0$ eines quantenmechanischen Systems mit der zugehörigen Eigenfunktion $\Psi_0$ bildet das Ritzsche Theorem. Dies besagt, dass der Rayleigh-Ritz-Quotient

$$E_R[\Psi] \; = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{x}) \hat{H} \Psi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}}{\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}} \tag{4.8}$$

für beliebige, reguläre Funktionen $\Psi$ der Koordinaten des Hamilton-Operators $\hat{H}$ des zu lösenden Problems eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie $E_0$ des Systems bildet. Es gilt also stets $E_R[\Psi] \geq E_0$. Solche Quotienten lassen sich auch mittels VQMC berechnen. Die in diesem Rahmen verwendeten Näherungsfunktionen für $\Psi_0$ werden Trial-Funktionen genannt und im Weiteren mit $\Psi_T$ bezeichnet. Für das VQMC-Verfahren wird der Rayleigh-Ritz-Quotient $E_R[\Psi_T]$ jedoch in einer anderen Form als in Gleichung 4.8 benötigt. Durch eine einfache Erweiterung im Zähler erhält man aus jener Gleichung

$$E_R[\Psi_T] \; = \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{x}) \Psi_T(\mathbf{x}) \frac{\hat{H}\Psi_T(\mathbf{x})}{\Psi_T(\mathbf{x})} \, d\mathbf{x}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{x}) \Psi_T(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}} \; . \tag{4.9}$$

Die hier im Zähler auftretende Funktion

$$E_L(\mathbf{x}) \; = \frac{\hat{H}\Psi_T(\mathbf{x})}{\Psi_T(\mathbf{x})} \tag{4.10}$$

wird als lokale Energie bezeichnet. Mit dieser Definition lässt sich Gleichung 4.9 für rein reelle Funktionen $\Psi_T$ auch wie folgt schreiben:

$$E_R[\Psi_T] \; = \int \; E_L(\mathbf{x}) \, \frac{(\Psi_T(\mathbf{x}))^2}{\int (\Psi_T(\mathbf{x}))^2 \, d\mathbf{x}} \, d\mathbf{x} \; . \tag{4.11}$$

In dieser Schreibweise ist sogleich ersichtlich, wie man $E_R[\Psi_T]$ auch mittels VMC berechnen kann. Beim zweiten Teil des Integranden

$$p_V(\mathbf{x}) \;= \frac{(\Psi_T(\mathbf{x}))^2\, d\mathbf{x}}{\int (\Psi_T(\mathbf{x}))^2\, d\mathbf{x}} \tag{4.12}$$

handelt es sich nämlich um eine Dichte, und $E_R[\Psi_T]$ ergibt sich als statistischer Erwartungswert $\langle E_L \rangle$ von $\langle E_L \rangle$ bezüglich dieser Dichte $p_V$:

$$E_R[\Psi_T] \;= \langle E_L \rangle \;=\; \int\; E_L(\mathbf{x})\; p_V(\mathbf{x})\; d\mathbf{x}\;. \tag{4.13}$$

Entsprechend Abschnitt 3.1.7 lässt sich damit $S_N^{(V)}$ als erwartungstreuer Schätzer für $E_R[\Psi_T]$ ableiten:

$$S_N^{(V)} \;= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} E_L(\mathbf{x}_V^{(i)}). \tag{4.14}$$

Eine entsprechende Stichprobe $\{\mathbf{x}_V^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}_V^{(N)}\}$ der Dichte $p_V$ mit der Größe $N$ wird durch einen Metropolis-Random-Walk erzeugt. Auf diese Weise lassen sich Rayleigh-Ritz-Quotienten für beliebige Trial-Funktionen $\Psi_T$ berechnen, welche die von den Postulaten der Quantenmechanik an eine Wellenfunktion geforderten Eigenschaften erfüllen. Es muss lediglich die lokale $E_L(\mathbf{x})$ berechnet werden, was sich auf die Bildung von ersten und zweiten Ableitungen von $\Psi_T(\mathbf{x})$ beschränkt. Ebenso wie im Metropolis-Algorithmus müssen keine Integrale berechnet werden. Das Verfahren ist bezüglich der Trial-Funktionen $\Psi_T$ also wesentlich flexibler als quantenchemische Verfahren, die auf analytisch berechenbare Integrale $\int \Psi_T(\mathbf{x}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}$ und $\int \Psi_T(\mathbf{x}) \Psi_T(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}$ angewiesen sind. Das hier beschriebene Verfahren lässt sich ebenfalls für die Berechnung von Erwartungswerten $\langle A \rangle$ anderer quantenmechanischer Operatoren $\hat{A}$ verwenden. Ausgehend von der allgemeinen Definition

$$\langle A \rangle \;= \frac{\int \Psi_T(\mathbf{x}) \hat{A} \Psi_T(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}}{\int \Psi_T(\mathbf{x}) \Psi_T(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}} \tag{4.15}$$

sind Formalismus und Algorithmus völlig analog zu den Betrachtungen für den Rayleigh-Ritz-Quotienten $E[\Psi_T]$. $\langle H \rangle$ wird lediglich durch $\langle A \rangle$ ersetzt. Das gleiche gilt für die Berechnung angeregter Zustände; in diesem Fall wird eine Trial-Funktion benutzt, die eine Näherung für die Eigenfunktion des angeregten Zustands ist. Speziell bei der Berechnung von Rayleigh-Ritz-Quotienten besitzt das VQMC-Verfahren noch einen weiteren Vorteil. Dieser ergibt sich aufgrund einer Eigenschaft der lokalen Energie. Ist $\Psi_i$ eine 'wahre' Eigenfunktion des Hamilton-Operators zu einem 'wahren' Energieeigenwert $E_i$, so ist gilt für alle $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$

$$E_L(\mathbf{x}) \;=\; \frac{\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x})}{\Psi_i(\mathbf{x})} \;=\; E_i \;. \tag{4.16}$$

Die lokale Energie ist in diesem Fall also eine konstante Funktion mit dem Wert $E_i$. Dies folgt direkt aus der Definition der Eigenfunktion. Eine Funktion $\Psi_i$ ist Eigenfunktion des Hamilton-Operators mit dem Eigenwert $E_i$, wenn für alle $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}) \;= E_i\Psi_i(\mathbf{x}) \tag{4.17}$$

gilt. Damit ergibt sich auch ein Kriterium für Trial-Funktionen. $\Psi_T$ ist eine gute Näherung für $\Psi_i$, wenn ihre lokale Energie $E_L(\mathbf{x}) = \hat{H}\Psi_T(\mathbf{x})/\Psi_T(\mathbf{x})$ nur geringe Fluktuationen aufweist. Je weiter sich die Trial-Funktion $\Psi_T$ also $\Psi_0$ annähert, desto stärker strebt die Varianz $var(E_L(X))$ ihrer lokalen Energie $E_L(X)$ gegen 0, und ihr Erwartungswert $\langle E_L(X)\rangle$ konvergiert gegen $E_0$. Man bezeichnet dieses Verhalten als Zero-Varianz-Property. Tatsächlich werden oft Parameter von Trial-Funktionen oder Teilen der Trial-Funktionen anhand der Varianz $var(E_L(X))$ optimiert [29]. Welche Art von Trial-Funktionen günstig sind und verwendet werden, hängt natürlich von dem betrachteten quantenmechanischen Problem ab. Bei der Anwendung von VQMC zur Untersuchung von Elektronenstrukturproblemen sind die verwendeten Trial-Funktionen identisch mit denen, die im Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren, welches im folgenden Kapitel beschrieben wird, eingesetzt werden. Diese selbst werden ausführlich in Kapitel 8 behandelt. Ähnliches gilt für die Wahl der Übergangsdichte $p_T$ des Random-Walk. Hier sei auf Abschnitt 5.7 verwiesen. Gleichwohl soll schon jetzt eine Beurteilung des VQMC-Verfahrens im Hinblick auf die Berechnung von Energieeigenwerten von Elektronensystemen erfolgen.

Durch die erhöhte Flexibilität der im VQMC-Verfahren einsetzbaren Funktionen lassen sich Trial-Wellenfunktionen verwenden, die direkt auf Mehr-Teilchen-Funktionen aufbauen. Die Korrelationsenergie (s. Abs. 2.2) der betrachteten Systeme ist mit Hilfe dieser Funktionen deutlich leichter zu erfassen. So sind z.B. in einer VQMC-Rechnung mit einer relativ einfachen Trial-Funktion, die aus einer Kombination einer HF-Funktion und einer relativ einfachen, aus Mehr-Teilchen-Funktionen aufgebauten Korrelationsfunktion besteht, 81.9% der Korrelationsenergie für das Wassermolekül im Grundzustand erfasst worden [91]. Es erweist sich mit den bisher entwickelten Klassen von Trial-Funktionen jedoch als sehr schwierig, den Anteil der erfassten Korrelationsenergie zu erhöhen [65]. Für Systeme, die komplexer sind als das Elektronengas oder einfache Atome, ist man bezüglich der absoluten Energien noch weit von chemischer Genauigkeit entfernt. Will man mit VQMC trotzdem adäquate Energiedifferenzen berechnen, ist man auf eine Fehlerkompensation angewiesen. Die Hauptschwierigkeit des VQMC-Verfahrens ist damit der der traditonellen Ab-Initio-Verfahren sehr ähnlich; es ist das Basissatzproblem. Hier erweist sich die erhöhte Flexiblität der VQMC-Trial-Funktionen als problematisch. Im Rahmen der Anpassung der gängigen Trial-Wellenfunktionen an das spezielle elektronische System müssen nämlich nichtlineare Parameter optimiert werden [29, 144]. Insbesondere bei

größeren elektronischen Systemen ist die Anzahl der Parameter groß. Die Optimierung der Parameter kann dabei nur anhand einer umfangreichen Stichprobe der Trial-Funktion erfolgen. Dies macht es sehr aufwändig, die Trial-Funktion auf minimale Energie bzw. minimale Varianz der lokalen Energie hin zu optimieren. Im Allgemeinen führt dies in Kombination mit der Zahl der Parameter dazu, dass es praktisch unmöglich ist, das absolute oder ein nur unwesentlich davon abweichendes lokales Minimum zu finden. Deswegen ist die Fehlerkompensation beim VQMC-Verfahren schlecht. Da das im nächsten Kapitel vorgestellte DQMC-Verfahren einen anderen Ansatz zur Lösung dieses Problems liefert, wird das VQMC-Verfahren zur Berechnung von Energieeigenwerten elektronischer Systeme kaum noch benutzt. Auch in dieser Arbeit wird es lediglich bei Untersuchungen methodentechnischer Natur verwendet.

## 4.4 Der Algorithmus des VQMC-Verfahrens

Wie bei allen durch Random-Walks erzeugten Stichproben besteht beim VQMC das in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Problem der seriellen Korrelation. Die Stichproben werden daher in hinreichend große Blöcke aufgeteilt und die unkorrelierten Blockmittelwerte statistisch ausgewertet. Den bisherigen Ausführungen entsprechend lässt sich jetzt ein Algorithmus für VQMC-Rechnung aufstellen. Der VQMC-Algorithmus besteht aus zwei Phasen. In der ersten wird eine beliebige Anfangsstichprobe erstellt, die dann die Startpositionen für ein Ensemble aus Random-Walkern bildet. Ausgehend von diesen Anfangspositionen erfolgt ein Random-Walk nach dem Metropolis-Algorithmus, bis das Ensemble equilibriert ist, d.h. der Random-Walk seine Grenzdichte erreicht hat. Anschließend wird der Random-Walk unverändert fortgesetzt, aber parallel werden die lokale Energie bzw. andere Observablen akkumuliert und statistisch ausgewertet. Im Einzelnen ergibt sich der Algorithmus wie folgt:

I) Equilibrierungsphase:

   1) Erzeuge eine beliebige Anfangsstichprobe, die die Startpositionen der Random-Walker bilden
   2) Führe für alle Random-Walker die folgenden Schritte durch:
      a) Führe einen Random-Walk-Schritt von $\mathbf{x}'$ nach $\mathbf{x}$ entsprechend der Übergangsdichte $p_T$ durch
      b) Akzeptiere bzw. verwerfe den Schritt entsprechend der Metropolis-Wahrscheinlichkeit
      c) Wiederhole a) und b) bis das Ensemble equilibriert ist.

II) Akkumulierungsphase:

   1) Lege die Blocklänge $BL$ fest
   2) Führe für alle Random-Walker $BL$-mal die folgenden Schritte durch:

a) Führe einen Random-Walk-Schritt von $\mathbf{x}'$ nach $\mathbf{x}$ entsprechend der Übergangsdichte $p_T$ durch

b) Akzeptiere bzw. verwerfe den Schritt entsprechend der Metropolis-Wahrscheinlichkeit

c) Berechne die Observable an der aktuellen Position und akkumuliere die Werte.

3) Berechne den Blockmittelwert für die Observable

4) Berechne Mittelwert und Standardabweichung der Blockmittelwerte

5) Wiederhole 2) - 4) bis die Standardabweichung der Blockmittelwerte hinreichend klein ist.

### 4.4.1 Correlated-Sampling mit VQMC

Es soll nun eine Methode zur Berechnung von Energieeigenwertdifferenzen beschrieben werden, die in dieser Arbeit zur Abschätzung von Fehlern eingesetzt wird, die sich aus verschiedenen Näherungen ergeben. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, stellt die Korrelation in Stichproben ein Problem in Monte-Carlo-Rechnungen dar. Bei der Berechnung von Integraldifferenzen kann man sie jedoch auch gezielt ausnutzen [140, 61]. Es soll nun

$$\Delta I \ = I_1 - I_2 = \int g_1(\mathbf{x}) p_1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \int g_2(\mathbf{y}) p_2(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \tag{4.18}$$

mit den Wahrscheinlichkeitsdichten $p_1$ und $p_2$ berechnet werden. Ausgehend von Stichproben $\{\mathbf{x}^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}^{(N)}\}$ und $\{\mathbf{y}^{(1)}, \ldots, \mathbf{y}^{(N)}\}$ dieser Dichten lassen sich die folgenden Schätzer

$$S_N^{(1)} \ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} g_1(\mathbf{x}^{(i)}), \quad var(S_N^{(1)}) = \langle (S_N^{(1)} - I_1)^2 \rangle \tag{4.19}$$

$$S_N^{(2)} \ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} g_2(\mathbf{y}^{(i)}), \quad var(S_N^{(2)}) = \langle (S_N^{(2)} - I_2)^2 \rangle \tag{4.20}$$

für $I_1$ und $I_2$ erstellen. $var(S_N^{(1)})$ und $var(S_N^{(2)})$ sind die Varianzen dieser Schätzer. Als Schätzer für $\Delta I$ erhält man damit

$$S_N^{\Delta} \ = S_N^{(1)} \ - \ S_N^{(2)} \ . \tag{4.21}$$

Nach Gleichung 3.29 folgt für dessen Varianz $var(S_N^{\Delta})$:

$$var(S_N^{\Delta}) \ = \ var(S_N^{(1)}) + var(S_N^{(2)}) - 2 \, cov(S_N^{(1)}, S_N^{(2)}) \ . \tag{4.22}$$

Sind die zugehörigen Zufallszahlen $X$ und $Y$ also positiv korreliert, gilt $cov(S_N^{(1)}, S_N^{(2)}) > 0$ und die Varianz $var(S_N^{\Delta})$ ist kleiner als für den Fall zweier unkorrelierter Zufallsvariablen $X$ und $Y$. Auf diese Weise ist die Integraldifferenz effizienter zu berechnen. Man bezeichnet dieses Verfahren als Correlated-Sampling. Der Grenzfall des Correlated-Sampling tritt bei zwei gleichverteilten Zufallsvariablen ein. Correlated-Sampling lässt sich auch im VQMC-Verfahren einsetzen. Dies soll hier am Beispiel der Berechnung einer Energiedifferenz $E_d = E_1 - E_2$ zwischen zwei Zuständen eines quantenmechanischen Systems gezeigt werden. Die Energien $E_1, E_2$ werden, wie zuvor in diesem Kapitel beschrieben, mit VQMC näherungsweise als Erwartungswerte $\langle E_L^{(1)} \rangle, \langle E_L^{(2)} \rangle$ der lokalen Energien $E_L^{(1)}, E_L^{(2)}$ berechnet. $\Psi_T^{(1)}$ und $\Psi_T^{(2)}$ seien die zugehörigen Trial-Funktionen

$$\begin{aligned} \langle E_L^{(1)} \rangle &= \int E_L^{(1)}(\mathbf{x}) \frac{(\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}))^2}{\int (\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}))^2 \, d\mathbf{x}} \qquad (4.23) \\ &= \int E_L^{(1)}(\mathbf{x}) p_1(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \\ \langle E_L^{(2)} \rangle &= \int E_L^{(2)}(\mathbf{x}) \frac{(\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}))^2}{\int (\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}))^2 \, d\mathbf{x}} \qquad (4.24) \\ &= \int E_L^{(2)}(\mathbf{x}) p_2(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \, . \end{aligned}$$

Über Stichproben $\{\mathbf{x}^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}^{(N)}\}$ und $\{\mathbf{y}^{(1)}, \ldots, \mathbf{y}^{(N)}\}$der Dichten $p_1$ und $p_2$ erhält man die entsprechenden Schätzer

$$\begin{aligned} S_N^{(1)} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} E_L^{(1)}(\mathbf{x}^{(i)}) \qquad (4.25) \\ S_N^{(2)} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} E_L^{(2)}(\mathbf{y}^{(i)}) \, . \qquad (4.26) \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Funktion $p_d(\mathbf{x}) = p_2(\mathbf{x})/p_1(\mathbf{x})$ lässt sich $\langle E_L^{(2)} \rangle$ auch als Erwartungswert der Funktion $E_L^{(2)}(\mathbf{x}) \; p_d(\mathbf{x})$ bezüglich der Dichte $p_1(\mathbf{x})$ schreiben:

$$\begin{aligned} \langle E_L^{(2)} \rangle &= \int E_L^{(2)}(\mathbf{x}) p_d(\mathbf{x}) \; p_1(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \qquad (4.27) \\ &= \int E_L^{(2)}(\mathbf{x}) \; \frac{\frac{(\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}))^2}{(\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}))^2}}{\frac{\int (\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}))^2 \, d\mathbf{x}}{\int (\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}))^2 \, d\mathbf{x}}} \, . \end{aligned}$$

Für diesen Ausdruck lässt sich der folgende Schätzer formlieren:

$$S_N^{(2a)} = \frac{\sum_{i=1}^{N} E_L^{(2)}(\mathbf{x}^{(i)}) \frac{(\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}^{(i)}))^2}{(\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}^{(i)}))^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{(\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}^{(i)}))^2}{(\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}^{(i)}))^2}} , \tag{4.28}$$

wobei $\{\mathbf{x}^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}^{(N)}\}$ wiederum eine Stichprobe der Dichte $p_1$ ist. Auf diese Weise lassen sich Schätzwerte sowohl für $\langle E_L^{(1)} \rangle$ als auch für $\langle E_L^{(2)} \rangle$ aus einer Stichprobe der Dichte $p_1$ gewinnen, und damit natürlich auch ein Schätzwert für $\langle E_L^{(1)} \rangle - \langle E_L^{(2)} \rangle$. Das Verhältnis der Normen von $(\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x}))^2$ und $(\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x}))^2$ lässt sich dabei ermitteln, ohne dass diese selbst bekannt sind. Dieses Verfahren ist gegenüber der Berechnung von Schätzwerten für $\langle E_L^{(1)} \rangle, \langle E_L^{(2)} \rangle$ über unabhängige Stichproben der Dichten $p_1, p_2$ unter bestimmten Voraussetzungen von Vorteil. Sind $\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x})$ und $\Psi_T^{(2)}(\mathbf{x})$ und damit auch die Dichten $p_1$ und $p_2$ nämlich weitgehend gleich, ist $\Psi_T^{(1)}(\mathbf{x})$ auch eine brauchbare Trial-Funktion für den zweiten Zustand. Die Varianz des Stichprobenmittelwertes steigt dann durch Ersetzen des Schätzers $S_N^{(2)}$ durch den alternativen Schätzer $S_N^{(2a)}$ nur in relativ geringem Umfang an. Da für die Schätzer $S_N^{(1)}$ und $S_N^{(2a)}$ jetzt aber identische und damit stark positiv korrelierte Stichproben verwendet werden, wird die erhöhte Varianz $var(S_N^{(2b)})$ durch die stark positive Kovarianz $cov(S_N^{(1)}, S_N^{(2a)})$ überkompensiert. Die Varianz für die Energiedifferenz nimmt dann entsprechend Gleichung 4.22 ab.

# Kapitel 5

# Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Die zur Zeit am häufigsten zur Lösung von Elektronenstrukturproblemen verwendete Monte-Carlo-Methode ist das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DQMC), welches auf die Arbeiten von Grimm und Storer [50] und Anderson [2, 3] zurückgeht. Auch in dieser Arbeit sind die meisten Rechnungen mit dem DQMC-Verfahren durchgeführt worden. Einen guten Überblick über diese Methode verschaffen das Buch von Hammond, Lester und Reynolds [61] sowie die Artikel [4, 24, 46, 56]. Das DQMC-Verfahren ist zunächst auf die Berechnung von Grundzustandseigenwerten beschränkt. Es gibt aber auch Ansätze für angeregte Zustände. Diese sind jedoch kein Thema dieser Arbeit. Es sei hier auf die entsprechende Literatur verwiesen [23, 28, 51, 117, 119]. Im Folgenden wird die DQMC-Methode zunächst allgemein als Verfahren zur Berechnung von Grundzustandsenergien eingeführt. Anschließend sind einige Besonderheiten dargestellt, die für die Anwendung der Methode auf Elektronenstrukturprobleme wichtig sind.

## 5.1 Die Schrödingergleichung in imaginärer Zeit

Den Ausgangpunkt für das DQMC-Verfahren bildet die zeitabhängige Schrödingergleichung in imaginärer Zeit. Diese ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung in atomaren Einheiten mit den Ortskoordinaten $r$ und der Zeit $t$

$$\frac{1}{i}\frac{\partial\Phi(\mathbf{x},t)}{\partial t} \;=\; -\,\hat{H}\Phi(\mathbf{x},t) \tag{5.1}$$

durch die Variablensubstitution $\tau = i\,t$

$$\frac{\partial\Phi(\mathbf{x},\tau)}{\partial\tau} \;=\; -\,\hat{H}\Phi(\mathbf{x},\tau)\;. \tag{5.2}$$

Wenn der Hamilton-Operator $\hat{H}$ zeitunabhängig ist, kann man bezüglich Gleichung 5.2 eine Separation von Raum- und Zeitkoordinaten durchführen. Das Vorgehen ist dabei analog zum Separationsansatz, der zur Lösung der Schrödingergleichung 5.1 in realer Zeit benutzt wird. Mit dem Ansatz $\Phi(\mathbf{x}, t) = \mathfrak{f}(t)\Psi(\mathbf{x})$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x})\ \frac{\partial \mathfrak{f}(\tau)}{\partial \tau} \ &= \mathfrak{f}(\tau)\ \hat{H}\Psi(\mathbf{x}) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\mathfrak{f}(\tau)}\ \frac{\partial \mathfrak{f}(\tau)}{\partial \tau} \ &= \frac{\hat{H}\Psi(\mathbf{x})}{\Psi(\mathbf{x})} \ = \ E \ = \ const\ . \end{aligned} \tag{5.3}$$

Durch Integration über $\tau$ erhält man $\mathfrak{f}(\tau) = e^{-E\tau}$, und die Separationskonstante $E$ und die Funktion $\Psi$ ergeben sich als Eigenwert $E_i$ und Eigenfunktion $\Psi_i$ der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}) = E_i\Psi_i(\mathbf{x})$. Lösungsfunktionen zu Gleichung 5.2 sind daher:

$$\Phi_i(\mathbf{x}, \tau) \ = e^{-E_i\tau}\Psi_i(\mathbf{x})\ . \tag{5.4}$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung 5.2 lässt sich dann als Linearkombination dieser Funktionen formulieren:

$$\Phi(\mathbf{x}, \tau) \ = \ \sum_i c_i\ e^{-E_i\tau}\ \Psi_i(\mathbf{x})\ . \tag{5.5}$$

Daraus ergibt sich der Spezialfall mit $\tau = 0$:

$$\Phi(\mathbf{x}, 0) \ = \ \sum_i c_i\ \Psi_i(\mathbf{x})\ . \tag{5.6}$$

Für die weiteren Betrachtungen ist es notwendig, statt des Hamiltionoperators $\hat{H}$ selbst den Operator $\hat{H} - E_T$ zu verwenden. $E_T$ ist dabei eine Referenzenergie, welche ein Näherungswert für die Grundzustandsenergie $E_0$ ist. Ausgehend von einem Anfangswert, der unter $E_0$ liegt, wird $E_T$ im DQMC-Verfahren anhand von Zwischenresultaten weiter angepasst (s. Abs. 5.5). Der Operator $\hat{H} - E_T$ besitzt die gleichen Eigenfunktionen $\Psi_i$ wie $\hat{H}$, jedoch zu den Eigenwerten $E_i - E_T$. Es handelt sich also nur um eine Verschiebung des Eigenwertspektrums, so dass nur noch positive Eigenwerte auftreten. Mit $\hat{H} - E_T$ ergibt sich für die zu 5.2 analoge, modifizierte Gleichung

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, \tau)}{\partial \tau} \ = -\ (\hat{H} - E_T)\Phi(\mathbf{x}, \tau) \tag{5.7}$$

daher die allgemeine Lösung

$$\Phi(\mathbf{x},\tau) \;=\; \sum_i c_i \; e^{-(E_i - E_T)\tau} \Psi_i(\mathbf{x}) \; . \tag{5.8}$$

Betrachtet man nun für $E_T = E_0$ das Verhalten von $\Phi(\mathbf{x},\tau)$ für $\tau \to \infty$

$$\begin{aligned} \lim_{\tau\to\infty} \Phi(\mathbf{x},\tau) \;&=\; \lim_{\tau\to\infty} \sum_i c_i \; e^{-(E_i - E_T)\tau} \; \Psi_i(\mathbf{x}) \\ &= \lim_{\tau\to\infty} \; c_0 \; e^{-(E_0 - E_T)\tau} \; \Psi_0(\mathbf{x}) \\ &= c_0 \; \Psi_0(\mathbf{x}) \; , \end{aligned} \tag{5.9}$$

so stellt man fest, dass die stationäre Lösung dieser modifizierten Schrödingergleichung in imaginärer Zeit die Grundzustandswellenfunktion von $\hat{H}$ ist. Dies bildet die Grundlage des DQMC-Verfahrens.

## 5.2 Der Zeitentwicklungsoperator

In diesem Abschnitt soll der zur Gleichung 5.7 gehörige Zeitentwicklungsoperator $e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}$ eingeführt werden. Dieser wird auch als Propagator bezeichnet und ist über die folgende Taylor-Entwicklung definiert:

$$e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} \;=\; \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \tau^n (\hat{H} - E_T)^n \; . \tag{5.10}$$

Die $\hat{H}^n$ sind dabei als n-faches Anwenden des Hamilton-Operators $\hat{H}$ auf eine Funktion verstehen. Wie man durch Einsetzen der Definition 5.10 des Propagators leicht überprüfen kann, lässt sich die Lösung 5.8 zu Gleichung 5.7 mit dem Propagator $e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}$ auch wie folgt schreiben:

$$\Phi(\mathbf{x},\tau) \;= e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} \; \sum_i c_i \; \Psi_i(\mathbf{x}) \;=\; e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} \; \Phi(\mathbf{x},0) \; . \tag{5.11}$$

In dieser alternativen Schreibweise für die Lösungen der Schrödingergleichung in imaginärer Zeit erhält man die zeitliche Entwicklung der Funktion $\Phi$ durch Anwenden des Zeitentwicklungsoperators auf die allgemeine Lösung 5.6 von Gleichung 5.2 für $\tau = 0$. Gleichung 5.11 lässt sich noch verallgemeinern. Aufgrund der Zeitunabhängigkeit der Hamilton-Operators $\hat{H}$ gilt für zwei Zeiten $\tau_1$ und $\tau_2 = \Delta\tau + \tau_1$ nämlich

$$e^{-\tau_2(\hat{H}-E_T)} \;= e^{-(\Delta\tau+\tau_1)(\hat{H}-E_T)} \;=\; e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} \; e^{-\tau_1(\hat{H}-E_T)} \; . \tag{5.12}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 5.11 direkt

$$\Phi(\mathbf{x}, \tau_2) \; = \Phi(\mathbf{x}, \Delta\tau + \tau_1) \; = \; e^{-\Delta\tau(\hat{H} - E_T)} \; \Phi(\mathbf{x}, \tau_1) \; . \tag{5.13}$$

Der Propagator ist also nur eine Funktion der Zeitdifferenz $\Delta\tau$ und nicht von der Wahl des Zeitnullpunktes abhängig. Analog zu Gleichung 5.14 soll nun die Grenzwertbetrachtung $\tau \to \infty$ durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau\to\infty} \Phi(\mathbf{x}, \tau) \; &= \; \lim_{\tau\to\infty} \; e^{-(\hat{H} - E_T)\tau} \; \Psi(\mathbf{x}, 0) \\ &= \; \lim_{\tau\to\infty} \; \sum_i c_i \; e^{-(\hat{H} - E_T)\tau} \; \Psi_i(\mathbf{x}) \\ &= c_0 \; \Psi_0(\mathbf{x}) \; . \end{aligned} \tag{5.14}$$

Wie aber schon Gleichung 5.6 zeigt, ist $\Psi(\mathbf{x}, 0)$ eine praktisch beliebige Funktion aus dem Definitionsbereich des Hamilitonoperators $\hat{H}$, denn die Lösungen eines Hamilton-Operators bilden ein vollständiges Orthogonalensystem seines Definitionsbereichs. Damit projiziert der Propagator $e^{-\tau(\hat{H} - E_T)}$ aus einer praktisch beliebigen Anfangsfunktion die Grundzustandsfunktion $\Psi_0$ von $\hat{H}$ heraus.

## 5.3 Die Schrödingergleichung als Integralgleichung

Die Propagatorgleichung 5.11 ist eigentlich nur eine andere Schreibweise für die Schrödingergleichung 5.7 in imaginärer Zeit. Aufgrund der Definition des Propagators $e^{-\tau(\hat{H} - E_T)}$ über eine Taylor-Reihe existiert keine praktikable Möglichkeit, diese Differentialgleichung direkt zu lösen. Dies schließt die Monte-Carlo-Methoden mit ein; Differentialgleichungen lassen sich mit diesen nicht simulieren. Um Monte-Carlo-Methoden zur Lösung heranziehen zu können, muss die Propagatorgleichung in eine äquivalente Integralgleichung überführt werden. Dies geschieht durch die Transformation des Propagators $e^{-\tau(\hat{H} - E_T)}$ in einen entsprechenden Integraloperator $\int K(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \tau) \ldots d\mathbf{x}'$ mit

$$\Phi(\mathbf{x}, \tau) \; = \; \int K(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \tau) \; \Phi(\mathbf{x}', 0) \; d\mathbf{x}' \; . \tag{5.15}$$

Die exakte mathematische Herleitung der Transformation der Propagatorgleichung in eine Integralgleichung ist aufwändig. Sie ist hier nur skizzenhaft dargestellt. Die Definition und die Eigenschaften eines Orthonormalensystems mit der kontinuierlichen Basis der Ortseigenfunktion $\psi_x$ werden dabei als bekannt vorausgesetzt. Eine ausführliche Behandlung dieser Thematik liefern die meisten Lehrbücher der Quantenmechanik (z.B. Lit. [129]). Der Übersichtlichkeit

halber wird hier die Dirac-Notation mit den so genannten Bra- und Ket-Vektoren, $\langle|$ und $|\rangle$, verwendet, die ebenfalls in den Lehrbüchern der Quantenmechanik erläutert ist. Die Ortseigenfunktionen $\psi_x$, die in der Dirac-Notation mit $|\mathbf{x}\rangle$ bezeichnet werden, sind gegeben durch $\psi_x(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$. $\delta$ ist dabei die Diracsche Deltafunktion, die durch die folgende Gleichung mit der beliebigen Funktion $g: \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ definiert ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{x}')\delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x})d\mathbf{x}' \;=\; g(\mathbf{x}) \;. \tag{5.16}$$

Die Ortseigenfunktionen sind dementsprechend Punkte im Raum an der Stelle $\mathbf{x}$. Sie bilden ein vollständiges Orthonormalensystem für den entsprechenden Ortsraum. Die das System bildende Vektorbasis ist kontinuierlich; in der Vollständigkeitsrelation für das Orthonormalensystem der Ortseigenfunktionen $|\mathbf{x}\rangle$ tritt daher ein Integral an die Stelle der Summe:

$$\int |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}| \;\, d\mathbf{x} \;=\; \mathbf{1} \;. \tag{5.17}$$

Durch Einführung eines solchen vollständigen Satzes von Ortseigenfunktionen ergibt sich aus Gleichung 5.11:

$$\langle\mathbf{x}|\Phi(\tau)\rangle \;=\; \int \langle\mathbf{x}|e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle \; \langle\mathbf{x}'|\Phi(0)\rangle \; d\mathbf{x}' \;. \tag{5.18}$$

Aus der Definitionsgleichung 5.16 der Diracschen Deltafunktion folgt für eine Funktion $g: \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ direkt $\langle\mathbf{x}|g\rangle = g(\mathbf{x})$ und damit aus Gleichung 5.18

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{x},\tau) \;&=\; \int \langle\mathbf{x}|e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle \; \Phi(\mathbf{x}',0) \; d\mathbf{x}' \\ &=\; \int K(\mathbf{x},\mathbf{x}',\tau) \; \Phi(\mathbf{x}',0) \; d\mathbf{x}' \;. \end{aligned} \tag{5.19}$$

Damit erhält man eine zu der Propagatorgleichung 5.11 äquivalente Integralgleichung, deren Kern $K(\mathbf{x},\mathbf{x}',\tau) = \langle\mathbf{x}|e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle$ dem Propagator in der Ortsdarstellung entspricht. Aus der Theorie der Differentialgleichungen ist bekannt, dass dieser Kern eine Greensche Funktion ist. In der Literatur wird $K(\mathbf{x},\mathbf{x}',\tau)$ in der Regel mit $G(\mathbf{x},\mathbf{x}',\tau)$ bezeichnet. Diese Schreibweise wird hier übernommen.

## 5.4 Die Kurzzeitnäherungen

Im DQMC-Verfahren wird die Integralgleichung 5.19 durch eine Simulation gelöst. Die analytische Form der Greenschen Funktion $G(\mathbf{x},\mathbf{x}',\tau) = \langle\mathbf{x}|e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle$ ist jedoch nicht bekannt.

Man ist hier erstmals auf eine Näherung angewiesen. Dazu spaltet man den exakten Propagator $e^{-\tau(\hat{H}-E_T)}$ wie folgt in Anteile für die kinetische Energie und für die potentielle Energie mit dem entsprechenden Operatoren $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ und $\hat{V}$ auf:

$$e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} = e^{-\tau(\frac{1}{2}(\hat{V}-E_T)+\hat{T}+\frac{1}{2}(\hat{V}-E_T))} \approx e^{-\frac{1}{2}\tau(\hat{V}-E_T)}\, e^{-\tau\hat{T}}\, e^{-\frac{1}{2}\tau(\hat{V}-E_T)} . \tag{5.20}$$

Wie sich an der Taylorreihenentwicklung 5.10 des Propagators leicht zeigen lässt, ist der letzte Schritt in der obigen Formel eine Näherung, da der Kommutator $[\hat{T}, \hat{V} - E_T]$ der Operatoren $\hat{T}$ und $\hat{V} - E_T$ ungleich 0 ist. Sie ist nur für $\tau \to \infty$ exakt und wird daher als Kurzzeitnäherung bezeichnet. Die Kurzzeitnäherung hat zur Folge, dass ein durch Anwenden des Zeitentwicklungsoperators erzeugter Propagationsschritt über einen längeren Zeitraum $\tau$ nur hinreichend genau beschrieben werden kann, wenn er entsprechend Gleichung 5.12 in $n$-viele Schritte mit kurzer Zeit $\Delta\tau = \tau/n$ aufgeteilt wird:

$$e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} = e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} \dots e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} . \tag{5.21}$$

Anstelle der Propagatorgleichung 5.11 soll daher jetzt die Propagatorgleichung 5.13 für Zeitdifferenzen $\Delta\tau$ verwendet werden. Für die zu dieser Gleichung äquivalente Integralgleichung ergibt sich im Rahmen der Kurzzeitnäherung:

$$\Phi(\mathbf{x}, \tau + \Delta\tau) = \int \langle \mathbf{x}| e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} |\mathbf{x}'\rangle\, \Phi(\mathbf{x}', \tau)\, d\mathbf{x}' \tag{5.22}$$

$$\approx \int \langle \mathbf{x}| e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau(\hat{V}-E_T)} e^{-\Delta\tau(\hat{T})} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau(\hat{V}-E_T)} |\mathbf{x}'\rangle\, \Phi(\mathbf{x}', \tau)\, d\mathbf{x}' \tag{5.23}$$

$$= \int \langle \mathbf{x}| e^{-\Delta\tau\hat{T}} |\mathbf{x}'\rangle e^{-\Delta\tau(\frac{1}{2}(V(\mathbf{x})+V(\mathbf{x}'))-E_T)}\, \Phi(\mathbf{x}', 0)\, d\mathbf{x}' . \tag{5.24}$$

Gleichung 5.23 stellt dabei den Übergang zur Kurzzeitnäherung dar und in Gleichung 5.24 wird ausgenutzt, dass $\hat{V} - E_T$ ein multiplikativer Operator ist. Damit verbleibt nur noch die Greensche Funktion des Teilpropagators $e^{-\Delta\tau\hat{T}}$ für die kinetische Energie. Letzter ist identisch dem Propagator für ein System freier Teilchen. Es gilt $V = 0$, und die Schrödingergleichung in imaginärer Zeit entspricht einer reinen Diffusionsgleichung. Für diesen Fall ist die Greensche Funktion $G_D(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ der äquivalenten Integralgleichung jedoch bekannt (s. z.B. Lit. [61]); sie entspricht einer Gaußverteilung an der jeweiligen Stelle $\mathbf{x}'$:

$$G_D(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau) = \langle \mathbf{x}| e^{-\Delta\tau\hat{T}} |\mathbf{x}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{\frac{-(\mathbf{x}-\mathbf{x}')^2}{2\Delta\tau}} . \tag{5.25}$$

Setzt man diese Beziehung in Gleichung 5.24, so erhält man schließlich

$$\Phi(\mathbf{x}, \tau + \Delta\tau) = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{\frac{-(\mathbf{x}-\mathbf{x}')^2}{2\Delta\tau}} e^{-(\frac{1}{2}(V(\mathbf{x})+V(\mathbf{x}'))-E_T)\Delta\tau}\, \Phi(\mathbf{x}', \tau)\, d\mathbf{x}' . \tag{5.26}$$

Auf dieser Gleichung basiert das einfache DQMC-Verfahren nach Anderson [2].

## 5.5 Das einfache DQMC-Verfahren

Anderson verwendet in seiner Arbeit [2] zur Simulation der Integralgleichung 5.26 einen Random-Walk mit Einheitsgewichten und Branching (s. Abs. 3.2.5). Eine andere Möglichkeit, die Integralgleichung 5.26 zu simulieren, ist ein gewichteter Random-Walk [61]. Übergangsdichte $p_T$ und Übergangsgewichtsfunktion $G_w$ werden dabei wie folgt gewählt:

$$p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}') \;= \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{\frac{-(\mathbf{x}-\mathbf{x}')^2}{2\Delta\tau}} \tag{5.27}$$

$$G_w(\mathbf{x},\mathbf{x}') \;= e^{-(\frac{1}{2}(V(\mathbf{x})+V(\mathbf{x}'))-E_T)\Delta\tau} \; . \tag{5.28}$$

Der entsprechende Gaußsche Random-Walk wird dabei mit Hilfe von gaußverteilen Zufallsvektoren $\mathbf{x}_\upsilon$ mit dem Erwartungswert $\langle X_\upsilon \rangle = 0$ und der Varianz $var(X_\upsilon) = 1$ realisiert:

$$\mathbf{x} \;= \mathbf{x}' \;+\; \sqrt{2\Delta\tau}\mathbf{x}_\upsilon \; . \tag{5.29}$$

Die gaußverteilen Zufallsvektoren $\mathbf{x}_\upsilon$ lassen sich z.B. nach dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Box-Muller-Varfahren erzeugen. Parallel dazu läuft die Iteration der Gewichte ab:

$$W \;= W' \, e^{-(\frac{1}{2}(V(\mathbf{x})+V(\mathbf{x}'))-E_T)\Delta\tau} \; . \tag{5.30}$$

Nach dem Abklingen der höheren Eigenwerte erreicht der Random-Walk seine Grenzverteilung, und es gilt $\Phi(\mathbf{x},\tau) = \Psi_0(\mathbf{x})$. Damit folgt aus Propagatorgleichung 5.13

$$\Phi(\mathbf{x},\tau+\Delta\tau) \;= e^{-\Delta\tau(E_0-E_T)} \; \Phi(\mathbf{x},\tau) \; . \tag{5.31}$$

Integriert man über den Raum, so folgt mit $N(\tau) = \int \Phi(\mathbf{x},\tau) d\mathbf{x}$

$$E_0 \;= E_T \;+\; \frac{1}{\Delta\tau} \ln \frac{N(\tau)}{N(\tau+\Delta\tau)} \; . \tag{5.32}$$

Mit der Dichte $p_G(\mathbf{x},\tau)$ des Gaußschen Random-Walk zum Zeitpunkt $\tau$ und der zugehörigen Gewichtsfunktion $w(\mathbf{x},\tau)$ ergibt sich für $N(\tau)$

$$N(\tau) \;=\; \int \Phi(\mathbf{x},\tau) d\mathbf{x} \;=\; \int w(\mathbf{x},\tau) p_G(\mathbf{x},\tau) \; d\mathbf{x} \; . \tag{5.33}$$

Ausgehend von einer Stichprobe $\{\mathbf{x}_G^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}_G^{(N)}\}$ der Dichte $p_G(x, \tau)$ lässt sich nun für $N(\tau)$ der Schätzer

$$N(\tau) \ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} w(\mathbf{x}_G^{(i)}, \tau) \tag{5.34}$$

formulieren. Eingesetzt in Gleichung 5.32 erhält man so auch einen erwartungstreuen Schätzer für die Grundzustandsenergie $E_0$. Anhand von auf diese Weise erhaltenen Zwischenresultaten für $E_0$ kann auch die Referenzenergie $E_T$ weiter an $E_0$ angepasst werden. Obwohl der obige Algorithmus in einigen Gebieten erfolgreich angewendet wird, ist er in vielen Fällen nicht effizient. Die Gründe dafür sollen kurz erläutert werden. Der Gaußsche Random-Walk für sich genommen ist ungerichtet und besitzt keine Grenzdichte, denn er beschreibt ja eine reine Diffusion (freie Teilchen). Die komplette Information über die potentielle Energie ist in den Gewichten enthalten; daher fluktuieren diese in der Regel stark. Die Varianz des Schätzers 5.34 für $N(\tau)$ ist damit groß und so auch die des Schätzers für $E_0$. Dieser Effekt wird um so stärker, je länger der Random-Walk andauert und die Gaußsche Dichte damit weiter zerfließt. Deshalb ist das Verfahren nur mit einem zusätzlichen Branching-Schritt, wie er in Abschnitt 3.2.5 beschrieben ist, sinnvoll. Trotzdem bleibt diese Variante des DQMC-Verfahrens für Problemstellungen mit einer starken örtlichen Fluktuation der potentiellen Energie ungeeignet. Die Schwankung der Anzahl der Random-Walker, welche durch den Branching-Schritt bedingt ist, führt dann zu starken Effizienzverlusten. Dies ist einer der Gründe dafür, dass das Verfahren zur Lösung von Elektronenstrukturproblemen, bei denen die potentielle Energie sogar Singularitäten aufweist, modifiziert werden muss. Dies führt zu der so genannten Importance-Sampling-Transformation, welche im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

## 5.6 Die Importance-Sampling-Transformation

Die Importance-Sampling-Transformation [59, 50] entspricht dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Importance-Sampling bei der Monte-Carlo-Integration. Der grundlegende Gedanke ist, in die DQMC-Propagation eine Nährungsfunktion $\Psi_G$ für die Grundzustandseigenfunktion $\Psi_0$ des Hamilton-Operators einzufügen, welche den Random-Walk bevorzugt in Regionen mit hoher Dichte $\Psi_0^2$ leitet. Die Funktion $\Psi_G$ wird daher als Guidance-Funktion bezeichnet. Auf dieser Grundlage basiert eine Reihe von Ansätzen, exemplarisch seien die Arbeiten von Anderson [3] und Reynolds et al. [116] genannt. Statt einer Propagation der Wellenfunktion $\Psi_0(\mathbf{x}) = \lim_{\tau \to \infty} \Phi(\mathbf{x}, \tau)$ wird eine Propagation der Funktion

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x}, \tau) \ = \Phi(\mathbf{x}, \tau) \Psi_G(\mathbf{x}) \tag{5.35}$$

durchgeführt. Ausgehend von der Schrödingergleichung in imaginärer Zeit 5.2 erhält man mit

$\Phi(\mathbf{x},\tau) = \mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)/\Psi_G(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Psi_G(\mathbf{x})}\frac{\partial \mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)}{\partial \tau} &= -(\hat{H} - E_T)\frac{\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)}{\Psi_G(\mathbf{x})} \qquad (5.36)\\
\Leftrightarrow \frac{\partial \mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)}{\partial \tau} &= -\Psi_G(\mathbf{x})(\hat{H} - E_T)\frac{\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)}{\Psi_G(\mathbf{x})}\\
\Leftrightarrow \frac{\partial \mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)}{\partial \tau} &= -(\tilde{H} - E_T)\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)\ , \qquad (5.37)
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
\tilde{H} &= \Psi_G(\mathbf{x})\hat{H}\frac{1}{\Psi_G(\mathbf{x})}\\
&= -\Psi_G(\mathbf{x})\nabla^2\frac{1}{2\Psi_G(\mathbf{x})} + \hat{V}\ . \qquad (5.38)
\end{aligned}$$

Wie die folgende Gleichung zeigt, besitzt der Operator $\tilde{H}$ dieselben Eigenwerte $E_i$ wie $\hat{H}$ selbst, obwohl er nicht mehr hermitisch ist. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind die Funktionen $\Psi_G\Psi_i$.

$$\tilde{H}\Psi_G(\mathbf{x})\Psi_i = \Psi_G(\mathbf{x})\hat{H}\frac{1}{\Psi_G(\mathbf{x})}\Psi_G(\mathbf{x})\Psi_i = E_i\Psi_G(\mathbf{x})\Psi_i \qquad (5.39)$$

Aufgrund dessen lässt sich völlig analog zur Schrödingergleichung 5.2 in imaginärer Zeit eine entsprechende Propagatorgleichung

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau+\Delta\tau) = e^{-\Delta\tau(\tilde{H}-E_T)}\,\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau) \qquad (5.40)$$

$$\lim_{\tau\to\infty}\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau) = \lim_{\tau\to\infty}\Psi_G(\mathbf{x})\Phi(\mathbf{x},\tau) = \Psi_G(\mathbf{x})\Psi_0(\mathbf{x}) \qquad (5.41)$$

aufstellen, welche sich ebenfalls analog in eine Integralgleichung überführen lässt:

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau+\Delta\tau) = \int \langle\mathbf{x}|e^{-\Delta\tau(\tilde{H}-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle\ \mathfrak{F}(\mathbf{x}',\tau)\ d\mathbf{x}'\ . \qquad (5.42)$$

Der Propagator aus Gleichung 5.40 soll jetzt näher betrachtet werden. Ausgehend von Gleichung 5.38 ergibt sich für den Operator $\tilde{H}$ durch explizites Anwenden des Operators $\nabla^2 = \nabla\nabla$:

$$\begin{aligned}
\tilde{H}\mathfrak{F} &= -\Psi_G\nabla^2\left(\frac{\mathfrak{F}}{2\Psi_G}\right) + \hat{V}\,\mathfrak{F} \qquad (5.43)\\
&= -\frac{1}{2}\nabla^2\mathfrak{F} + \nabla\left(\frac{\nabla\Psi_G}{\Psi_G}\,\mathfrak{F}\right) - \frac{1}{2}\,\frac{\nabla^2\Psi_G}{\Psi_G} + \hat{V}\,\Psi_G\ . \qquad (5.44)
\end{aligned}$$

Mit Einführung des 'Quanten-Drifts' $\mathbf{F}_Q$,

$$\mathbf{F}_Q \;=\; \frac{\nabla\Psi_G}{\Psi_G} \tag{5.45}$$

und der lokalen Energie $E_L$ für die Funktion $\Psi_G$

$$E_L \;=\frac{\hat{H}\Psi_G}{\Psi_G} \;=\; -\frac{1}{2}\,\frac{\nabla^2\Psi_G}{\Psi_G} \;+\; V \tag{5.46}$$

folgt schließlich:

$$\tilde{H}\mathfrak{F} \;=\; -\frac{1}{2}\nabla^2\mathfrak{F} + \nabla\left(\mathbf{F}_Q\,\mathfrak{F}\right) + E_L\Psi_G\;. \tag{5.47}$$

$\mathbf{F}_Q$ wird in der englischsprachigen Literatur als 'Quantum Force' bezeichnet. Anschaulich kann man sich den Quotienten aus dem Gradienten von $\Psi_G$ und $\Psi_G$ selbst als Drift vorstellen, der in Bereiche mit großem $|\Psi_G|$ gerichtet ist. Ausgehend von Gleichung 5.47 lässt sich der Operator $\tilde{H}$ nun wie folgt schreiben:

$$\tilde{H} \;=\; -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nabla\cdot\mathbf{F}_Q + E_L \;=\; \hat{L}_{FP} + E_L\;. \tag{5.48}$$

Dabei ist $\hat{L}_{FP} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nabla\cdot\mathbf{F}_Q$ der Fokker-Planck-Operator. Durch Einsetzen von Gleichung 5.48 in die Integralgleichung 5.42 und Anwenden einer zu Gleichung 5.20 äquivalenten Kurzzeitnäherung ergibt sich damit:

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau+\Delta\tau) \;=\; \int\langle\mathbf{x}|e^{-\Delta\tau(\hat{L}_{FP}+E_L-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle\;\mathfrak{F}(\mathbf{x}',\tau)\;d\mathbf{x}' \tag{5.49}$$

$$\;=\; \int\langle\mathbf{x}|e^{-\Delta\tau(\hat{L}_{FP})}|\mathbf{x}'\rangle e^{-\Delta\tau(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x})+E_L(\mathbf{x}'))-E_T)}\;\mathfrak{F}(\mathbf{x}',\tau)\;d\mathbf{x}'\;. \tag{5.50}$$

Im Hinblick darauf, dass der Drift $\mathbf{F}_Q$ für kleine Zeitschritte und den damit verbundenen kleinen Positionsänderungen $\mathbf{x}'\to\mathbf{x}$ als konstant betrachtet werden kann, lässt sich für die Greensche Funktion $G_{FP}(\mathbf{x},\mathbf{x}',\Delta\tau)$ des reinen Fokker-Planck-Propagators die folgende Näherung formulieren:

$$G_{FP}(\mathbf{x},\mathbf{x}',\Delta\tau) \;=\; \langle\mathbf{x}|e^{-\Delta\tau\hat{L}_{FP}}|\mathbf{x}'\rangle \;\approx\; \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}}e^{-\frac{(\mathbf{x}-(\mathbf{x}'+\mathbf{F}_Q(\mathbf{x}')))^2}{2\Delta\tau}}\;. \tag{5.51}$$

Für $\Delta\tau \to 0$ ist auch diese Näherung exakt. Anschaulich entspricht $\langle \mathbf{x}|e^{-\Delta\tau(\hat{L}_{FP})}|\mathbf{x}'\rangle$ einer Gaußverteilung, deren Ursprung die Position $\mathbf{x}' + \mathbf{F}_Q(\mathbf{x}')$ nach der Driftbewegung ist. Darauf basiert auch der im nächsten Abschnitt beschriebene Drift-Diffusions-Algorithmus. Durch Einsetzen dieser Näherung 5.51 in Gleichung 5.50 erhält man schießlich die Integralgleichung für das DQMC mit Importance-Sampling:

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x}, \tau + \Delta\tau) \; = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{x}-(\mathbf{x}'+\mathbf{F}_Q(\mathbf{x}')))^2}{2\Delta\tau}} e^{-\Delta\tau(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x})+E_L(\mathbf{x}'))-E_T)} \; \mathfrak{F}(\mathbf{x}', \tau) \; d\mathbf{x}' \; . \quad (5.52)$$

## 5.7 Der Drift-Diffusions-Algorithmus

Analog zum einfachen DQMC-Verfahren wird auch beim DQMC-Verfahren mit Importance-Sampling die Integralgleichung 5.52 durch einen Random-Walk simuliert. Die hier beschriebene Variante ist von Reynolds et al. eingeführt worden [116]. Übergangsdichte $p_T$ und Übergangsgewichtsfunktion $G_w$ werden dabei wie folgt gewählt:

$$p_T(\mathbf{x}|\mathbf{x}') \; = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{x}-(\mathbf{x}'+\mathbf{F}_Q(\mathbf{x}')))^2}{2\Delta\tau}} \quad (5.53)$$

$$G_w(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \; = e^{-(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x})+E_L(\mathbf{x}'))-E_T)\Delta\tau} \; . \quad (5.54)$$

Anstelle des reinen Gaußschen Random-Walk wird zur Realisierung der Übergangsdichte $p_T$ jetzt ein Drift-Diffusion-Algorithmus verwendet. Der Wechsel von der Position $\mathbf{x}'$ zur Position $\mathbf{x}$ läuft dabei in zwei Schritten ab, einem Driftschritt

$$\mathbf{x}'' \; = \mathbf{x}' + \mathbf{F}_Q(\mathbf{x}') \quad (5.55)$$

und einem anschließenden, zum einfachen DQMC-Verfahren analogen Diffusionsschritt.

$$\mathbf{x} \; = \mathbf{x}'' \; + \; \sqrt{2\Delta\tau}\mathbf{x}_\upsilon \quad (5.56)$$

Die Iteration der Gewichte ist ebenfalls mit der des einfachen DQMC-Verfahrens vergleichbar:

$$W \; = W' \; e^{-(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x})+E_L(\mathbf{x}'))-E_T)\Delta\tau} \; . \quad (5.57)$$

Abbildung 5.1 zeigt den Drift-Diffusions-Algorithmus schematisch am Beispiel des Wasserstoffatoms.

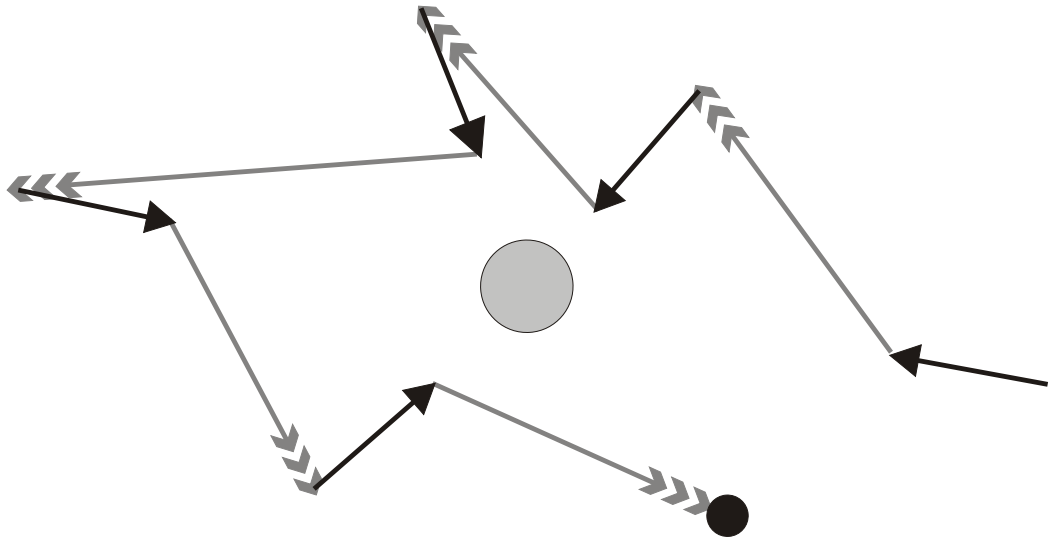

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Drift-Diffussion-Algorithmus am Beispiel des Wasserstoffatoms. Der Driftschritt (schwarze Pfeile) ist hier stets gleich lang und auf den Kern gerichtet. Der Diffusionsschritt (graue Pfeile) erfolgt von der nach dem jeweiligen Driftschritt erreichten Position aus.

Die Vorteile gegenüber dem einfachen DQMC-Verfahren sind offensichtlich. Ist die Guidance-Funktion $\Psi_G$ eine gute Näherung für $\Psi_0$, werden die Random-Walker durch den Driftschritt entsprechend der Übergangsdichte $p_T(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ (Gleichung 5.53) bevorzugt in Regionen mit großem $|\Psi_0|$ geleitet. Die Random-Walk-Dichte zerfließt nicht mehr, und wesentliche Informationen über die Gestalt von $\Psi_0$ sind schon in ihr enthalten. Dies macht die Übergangsdichte $p_T(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ auch für das VQMC-Verfahren interessant, und tatsächlich arbeiten effiziente VQMC-Algorithmen auch mit einer äquivalenten Übergangsdichte, wobei im Drift $\mathbf{F}_Q$ statt $\Psi_G$ die Trial-Funktion $\Psi_T$ auftritt. Mit steigender Qualität der Guidance-Funktion $\Psi_G$ nähert sich ihre lokale Energie $E_L$ in entsprechendem Maße einer Konstanten mit dem Wert $E_0$. Dies entspricht der Zero-Variance-Property beim VQMC-Verfahren. Damit gehen auch die Schwankungen in den Gewichten aus Gleichung 5.57 gegen null. Nach einer Equilibrierungsphase, in der die angeregten Zustände exponentiell abklingen, erreicht dieser Random-Walk entsprechend Gleichung 5.40 seine Grenzverteilung:

$$\lim_{\tau \to \infty} \mathfrak{F}(\mathbf{x}, \tau) \ = \Psi_G(\mathbf{x}) \Psi_0(\mathbf{x}) \ . \tag{5.58}$$

Die Grenzverteilung erhält man dabei in Form einer gewichteten Dichte $w(\mathbf{x}) p_D(\mathbf{x}) = \Psi_G(\mathbf{x})$ $\Psi_0(\mathbf{x})$, wobei $p_D$ die Grenzdichte des Drift-Diffusion-Random-Walk ist. Aufgrund der Hermitizität des Hamilton-Operators $\hat{H}$ ergibt sich für $\Psi_G$ und $\Psi_0$ die Beziehung

$$E_0 = \frac{\langle\Psi_G|\hat{H}|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_G|\Psi_0\rangle} = \frac{\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_G\rangle}{\langle\Psi_0|\Psi_G\rangle} = \frac{\int \frac{\hat{H}\Psi_G}{\Psi_G}\Psi_0\Psi_G}{\int \Psi_0\Psi_G} . \tag{5.59}$$

Ausgehend von einer Stichprobe $\{\mathbf{x}_D^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}_D^{(N)}\}$ der Grenzdichte $p_D(\mathbf{x})$ des Drift-Diffussions-Random-Walk und den zugehörigen Gewichten $W_1, \ldots, W_N$ lässt sich wegen $\Psi_G(\mathbf{x})\Psi_0(\mathbf{x}) = w(\mathbf{x})p_D(\mathbf{x})$ für den obigen Quotienten der folgende Schätzer $S_N^{(m)}$ aufstellen, der im Englischen als Mixed-Estimator bezeichnet wird:

$$S_N^{(m)} = \frac{\sum_i \frac{\hat{H}\Psi_G(\mathbf{x}_D^{(i)})}{\Psi_G(\mathbf{x}_D^{(i)}))} W_i}{\sum_i W_i} . \tag{5.60}$$

## 5.8 Der Zeitschrittfehler und verbesserte Näherungspropagatoren

Es sollen jetzt einige wichtige Aspekte besprochen werden, welche die in den hier vorgestellten DQMC-Verfahren benutzten Propagatoren betreffen. Ausgangspunkt der weiteren Überlegungen ist der Propagator des DQMC-Verfahrens mit Importance-Sampling in der Ortsdarstellung, also die Greensche Funktion $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau) = \langle\mathbf{x}|e^{-\Delta\tau(\tilde{H}-E_T)}|\mathbf{x}'\rangle . \tag{5.61}$$

Im Rahmen der oben beschriebenen Kurzzeitnäherungen ergibt sich für $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ entsprechend Gleichung 5.52 die folgende Näherung $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$:

$$G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{x}-(\mathbf{x}'+\mathbf{F}_Q(\mathbf{x}')))^2}{2\Delta\tau}} e^{-\Delta\tau(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x})+E_L(\mathbf{x}'))-E_T)} , \tag{5.62}$$

die für $\Delta\tau \to 0$ der exakten Greenschen Funktion $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ entspricht. Für alle anderen Werte von $\Delta\tau$ ist $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$, wie schon erläutert, nur eine Näherungsfunktion. Da die Greensche Funktionen hier nichts anderes als die Ortsdarstellungen der entsprechenden Propagatoren sind, sollen diese Näherungsfunktionen der Einfachheit halber als Näherungspropagatoren bezeichnet werden. Der Einsatz der Näherungspropagatoren in den DQMC-Rechnungen hat zur Folge, dass alle mit DQMC berechneten Energieeigenwerte prinzipiell mit einem Zeitschrittfehler behaftet sind. Den exakten Wert kann man also nur durch Interpolation für $\Delta\tau$ gegen 0 erhalten. Dazu stellt sich die Frage, ab welchen Zeitschrittlängen dieser Fehler relevant wird. Dies hängt natürlich in erster Linie von der Art der untersuchten Fragestellung und dem Hamilton-Operator

$\hat{H}$ des zu untersuchenden Systems ab. In dieser Arbeit wird das DQMC-Verfahren zur Berechnung von elektronischen Grundzustandsenergien verwendet. Die folgenden Betrachtungen sollen sich daher auf elektronische Systeme und elektronische Hamilton-Operatoren $\hat{H}_e$ (s. Gleichung 2.2) beschränken. Es zeigt sich, dass die mit DQMC berechneten elektronischen Energien schon bei relativ kleinen Zeitschritten große Zeitschrittfehler aufweisen. Verwendet man den Näherungspropagator $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$, unterschreitet der Zeitschrittfehler in der Regel erst bei einem Zeitschritt von $\Delta\tau < 0.001$ a.u. die Grenze von 1 mH. Mit wachsendem $\Delta\tau$ steigt er dann stark und erreicht für die meisten Systeme schon bei $\Delta\tau = 0.01$ a.u. Werte deutlich über 50 mH. Da der exakte analytische Zusammenhang zwischen der Abweichung des Energiewertes und der Zeitschrittlänge nicht bekannt ist, müssen, um sicher interpolieren zu können, auch Rechnungen mit sehr kleinen Zeitschrittlängen durchgeführt werden. Damit steigt die in Abschnitt 3.2.3 beschriebene serielle Korrelation im DQMC-Random-Walk drastisch, und die Effizienz des DQMC-Verfahrens sinkt deutlich, weil nun viel mehr Propagationsschritte nötig sind, um unkorrelierte Daten zu erhalten. Diese Tatsachen bilden den Hintergrund für die Einführung verbesserter Näherungspropagatoren, die zu kleineren Zeitschrittfehlern führen. Bevor auf einige solcher Ansätze eingegangen wird, soll kurz erläutert werden, wieso und in welchem Rahmen eine Modifikation des Näherungspropagators überhaupt zulässig ist. Die einzige Eigenschaft, die $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ gegenüber einer völlig beliebigen Näherung für die exakte Greensche Funktion auszeichnet, ist, dass für das Kurzzeitlimit $\Delta\tau \to 0$ die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\lim_{\Delta\tau \to 0} \frac{G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)}{G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)} = 1 \, . \tag{5.63}$$

Nun lassen sich aber viele andere Näherungspropagatoren konstruieren, die die obige Gleichung erfüllen. Da sich $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ durch nichts gegenüber diesen anderen Propagatoren auszeichnet, sind diese genauso zulässig. Ziel ist es jetzt, einen Näherungspropagator zu konstruieren, der für größere Zeitschritte $\Delta\tau$ eine bessere Näherung für die exakte Greensche Funktion $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ darstellt, um dadurch den Zeitschrittfehler zu reduzieren. Gelingt dies, so ist auch anhand von DQMC-Rechnungen mit größeren Zeitschritten noch eine sichere Extrapolation für $\Delta\tau \to 0$ möglich, wodurch das DQMC-Verfahren aufgrund der kleiner werdenden, seriellen Korrelation effizienter wird. Es existieren mehrere Ansätze, welche auf dieser Grundüberlegung basieren. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet durchgeführt worden sind, sollen nur die hier verwendeten Näherungspropagatoren beschrieben werden. Der hier überwiegend benutzte Näherungspropagator geht auf Reynolds et al. [116] zurück. Er baut direkt auf $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ auf. Die wesentliche Modifikation ist die Einführung eines Metropolis-Akzeptanzschrittes in den DQMC-Random-Walk. Den Hintergrund für diese Modifikation bildet eine bekannte Eigenschaft des exakten Propagators $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$; es zeigt sich, dass dieser eine zur Gleichung 3.66 ähnliche Detailed-Balance-Bedingung erfüllen muss:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)\Psi_G(\mathbf{x}') = G(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \Delta\tau)\Psi_G(\mathbf{x}) \, . \tag{5.64}$$

Der Näherungspropagator $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ erfüllt diese für alle von 0 verschiedenen $\Delta\tau$-Werte

zunächst nicht. Mit der zur Gleichung 3.68 analogen Einführung des Akzeptanzschritts mit der Akzeptanzrate

$$A(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau) \; = \; \min(1, Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)) \tag{5.65}$$

mit

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau) \; = \frac{G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)\Psi_G(\mathbf{x}')}{G(\mathbf{x}', \mathbf{x}, \Delta\tau)\Psi_G(\mathbf{x})} \tag{5.66}$$

lässt sich dies aber nachträglich erreichen. Mit dem Akzeptanzschritt verbunden ist die Einführung einer effektiven Zeitschrittlänge $\Delta\tau_{eff}$ anstelle von $\Delta\tau$ für die Propagation der Gewichte (Gleichung 5.57). Dies trägt der Tatsache Rechnung, dass die mittlere Schrittweite im Random-Walk durch den Akzeptanzschritt sinkt. Statt der durchschnittlichen, quadratischen Schrittweite $\langle r^2 \rangle$, $r = |\mathbf{x} - \mathbf{x}''|$, im Diffusionsschritt(Gl. 5.56), ergibt sich eine kleinere Schrittweite $\langle r_{eff}^2 \rangle$, welche nun nicht mehr zu $\Delta\tau$, sondern zu $\Delta\tau_{eff}$ proportional ist. Daraus ergibt sich für $\Delta\tau_{eff}$ nun

$$\Delta\tau_{eff} \; = \frac{\langle r_{eff}^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \Delta\tau \; . \tag{5.67}$$

Mit $\Delta\tau_{eff}$ geht die Gewichtspropagation über in

$$W \; = W' \; e^{-(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x}) + E_L(\mathbf{x}')) - E_T)\Delta\tau_{eff}} \; . \tag{5.68}$$

Da für $\Delta\tau \to 0$ die Schrittweite gegen 0 und damit, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, die Metropolis-Akzeptanzrate gegen 1 geht, bleibt das Kurzzeitlimit durch die beschriebene Modifikation unverändert. Der Zeitschrittfehler wird durch die Einführung des Akzeptanzschrittes deutlich reduziert. In der Regel findet jedoch eine Überkompensation statt, mit größer werdendem Zeitschritt weichen die berechneten Energien nun nicht mehr nach oben, sondern nach unten ab. Aufbauend auf der oben beschriebenen Verbesserung ist von Umrigar et al. [145] ein Ansatz zur zusätzlichen Verbesserung des Näherungspropagators eingeführt worden. Der Grundgedanke dieses Ansatzes ist, den Näherungspropagator lokal dort zu verbessern, wo $G_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$ bekanntermaßen besondere Schwächen aufweist. Sowohl der Ansatz als auch die Implementierung sind in Literatur [145] ausführlich beschrieben und diskutiert. Hier sollen nur die wesentlichen Punkte angesprochen werden. Eine der Näherungen im DQMC-Verfahren mit Importance-Sampling ist die für die Greensche Funktion des reinen Fokker-Planck-Propagators aus Gleichung 5.51. Unter anderem wird dabei der Drift $\mathbf{F}_Q = \nabla\Psi_G/\Psi_G$ über den Propagationsschritt als konstant betrachtet. Diese Näherung ist insbesondere in Kern- und Knotennähe schlecht. In der Nähe der Kerne ändert sich $\nabla\Psi_G$ stark, und an den Knoten besitzt $\nabla\Psi_G/\Psi_G$

eine Singularität. Der Ansatz von Umrigar et al. zielt darauf ab, den Drift an diesen Stellen geeignet zu modifiziern, ohne das Kurzzeitlimit zu verändern. Dazu werden die Drifts der einzelnen Elektronen $i$ betrachtet, welche hier mit $F_i$ bezeichnet werden. Der modifizierte Drift $\bar{F}_i$ für ein Elektron wird dann wie folgt angesetzt:

$$\bar{\mathbf{F}}_i \ = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2a(r)F_i^2 \ \Delta\tau}}{a(r)F_i^2 \ \Delta\tau} \ \mathbf{F}_i \ . \tag{5.69}$$

Diese Modifikation bewirkt eine Dämpfung des Drifts, wenn dieser große Werte annimmt. Dadurch wird der Drift in Knotennähe korrigiert, wo ansonsten der große Driftwert direkt am Knoten fälschlicherweise für den gesamten Propagationsschritt angenommen wird. Der Term $a(r)$ im modifizierten Drift soll sein Verhalten in Kernnähe verbessern und ist eine Funktion des Abstandes $r$ zwischen dem jeweiligen Elektron und dem ihm nächstgelegenen Kern:

$$a(r) \ = \frac{1}{2}(1 + \mathbf{F}_i^{(E)} \cdot \mathbf{z}_i) + \frac{Z^2 \ r^2}{10(4 + Z^2 \ r^2)} \ . \tag{5.70}$$

Dabei ist $\mathbf{F}_i^{(E)}$ der Einheitsvektor in Richtung des Drifts des $i$-ten Elektrons und $\mathbf{z}_i$ der Einheitsvektor in Richtung des nächstgelegenen Kerns. Der Term $a(r)$ bewirkt, dass der Drift immer stärker gedämpft wird, je weiter sich das Elektron $i$ einem Kern nähert. Durch den ersten Summanden in $a(r)$ ist die Dämpfung richtungsabhängig und um so stärker, je mehr der Drift auf den Kern hin gerichtet ist. Das Ziel dieser Modifikation ist, zu verhindern, dass ein Elektron während des Driftschrittes über einen Kern 'hinausschießt'. Dieses Verhalten ist unkorrekt und tritt nur aufgrund der Näherung auf, den Drift über den gesamten Propagationsschritt hin als konstant anzusehen. Durch diese Modifikation gelingt es, den Zeitschrittfehler noch einmal zu reduzieren. Umrigar et al. zeigen, dass dann für kleine Systeme unter Verwendung von STO-Basissätzen bis zu einer Zeitschrittlänge von $\Delta\tau = 0.01$ a.u. kein signifkanter Zeitschrittfehler mehr zu beobachten ist. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Größe des Zeitschrittfehlers beim DQMC-Verfahren nicht nur vom Propagator, sondern auch von der Guidance-Funktion $\Psi_G$ abhängt. Dieser Effekt wird in den Abschnitten 8.1.3 und 8.4.3 genauer behandelt.

## 5.9 Der DQMC-Algorithmus

Wie schon im VQMC-Verfahren werden die Stichproben aufgrund der seriellen Korrelation in den Random-Walks auch im DQMC-Verfahren in hinreichend große Blöcke aufgeteilt, und die unkorrelierten Blockmittelwerte statistisch ausgewertet. Ebenfalls analog zum VQMC-Algorithmus (Abs. 4.4) besteht der DQMC-Algorithmus aus einer Equilibrierungsphase, die andauert bis der DQMC-Random-Walk seine Grenzverteilung erreicht hat, und einer Akkumulierungsphase, in der die lokale Energie bzw. andere Observablen akkumuliert und statistisch ausgewertet werden. Im Einzelnen ergibt sich der Algorithmus wie folgt:

I) Equilibrierungsphase:

1) Erzeuge eine Anfangsstichprobe der Dichte $\Psi_G^2$ durch einen VQMC-Random-Walk
2) Lege die Blocklänge BL und die Referenzenergie $E_T$ fest
3) Führe für alle Random-Walker BL-mal die folgenden Schritte durch:
   a) Führe einen Random-Walk-Schritt von $\bar{z}$ nach $z$ entsprechend der Übergangsdichte $p_T$ des verwendeten Näherungspropagators für $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$
   b) Führe $G_w(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ entsprechend die Propagation des Gewichts des Random-Walkers durch
   c) Akzeptiere bzw. verwerfe den Schritt entsprechend der Metropolis-Wahrscheinlichkeit $\min(1, Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau))$
   d) Bestimme und summiere $\langle r_{eff}^2 \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ für den Random-Walk-Schritt zur späteren Berechnung von $\Delta\tau_{eff}$
   e) Berechne die Observable an der aktuellen Position und akkumuliere die Werte
   f) Branching 1: Teile den Walker falls sein Gewicht $W > m$ ist in $m$ Walker mit dem Gewicht $W/m$
   g) Branching 2: Lösche den Walker falls sein Gewicht $W < W_{min}$ ist mit der Wahrscheinlichkeit $1 - W$.
4) Berechne $\Delta\tau_{eff}$ aus den bisherigen Daten und ersetze den alten $\Delta\tau_{eff}$-Wert in der Gewichtspropagation durch den neuen Wert
5) Berechne den Blockmittelwert für die Energie und passe mit diesem $E_T$ weiter iterativ an
6) Wiederhole analog 3) - 5) bis das Ensemble equilibriert ist.

II) Akkumulierungsphase:

1) Beginne eine neue Statistik zur Berechnung der Energie
2) Führe für alle Random-Walker BL-mal die folgenden Schritte durch:
   a) Führe einen Random-Walk-Schritt von $\bar{z}$ nach $z$ entsprechend der Übergangsdichte $p_T$ des verwendeten Näherungspropagators für $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau)$
   b) Führe $G_w(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ entsprechend die Propagation des Gewichts des Random-Walkers durch
   c) Akzeptiere bzw. verwerfe den Schritt entsprechend der Metropolis-Wahrscheinlichkeit $\min(1, Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau))$
   d) Berechne die Observable an der aktuellen Position und akkumuliere die Werte
   e) Branching 1: Teile den Walker falls sein Gewicht $W > m$ ist in $m$ Walker mit dem Gewicht $W/m$
   f) Branching 2: Lösche den Walker falls sein Gewicht $W < W_{min}$ ist mit der Wahrscheinlichkeit $1 - W$.

3) Berechne den Blockmittelwert für die Energie und passe mit diesem $E_T$ weiter iterativ an

4) Berechne Mittelwert und Standardabweichung der Blockmittelwerte

5) Wiederhole 2) - 4) bis die Standardabweichung der Blockmittelwerte hinreichend klein ist.

## 5.10 Die Fixed-Node-Näherung

Nach den bisherigen Erläuterungen ist das DQMC-Verfahren im Kurzzeitlimit exakt. Die Guidance-Funktionen bestimmen nur die Effizienz des Verfahrens, nicht aber den Wert des Kurzzeitlimits. Im Hinblick auf Elektronenstrukturrechnungen ist jedoch bisher das Pauli-Prinzip nicht beachtet worden. Da Elektronen Fermionen sind, muss die Wellenfunktion eines Elektronensystems, wie schon in Abschnitt 2.1 erwähnt, antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen sein. Diese Forderung bezieht sich auf die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}, \sigma)$ mit Spinanteil. Für den reinen Ortsteil bedeutet dies gewöhnlich, dass er nicht vollsymmetrisch ist. Auch die Grundzustandswellenfunktion $\Psi_0(\mathbf{x})$ weist daher in der Regel Knoten auf. Nur für Einelektronensysteme und für Singulettzustände von Zweielektronensystemen ist $\Psi_0(\mathbf{x})$ knotenfrei. Die Eigenfunktion zum niedrigsten Eigenwert eines Hamilton-Operators ist jedoch stets vollsymmetrisch und entspricht damit, mit Ausnahme der genannten Fälle, nicht dem physikalischen Grundzustand des Elektronensystems. Ohne weitere Einschränkungen erhält man aus einer DQMC-Simulation des Systems nun den physikalisch nicht existenten, mathematischen Grundzustand, weil dieser den kleineren, zugehörigen Eigenwert aufweist. Will man Elektronensysteme mittels DQMC korrekt simulieren, muss man einen Weg finden, die korrekte Permutationssymmetrie der DQMC-Wellenfunktion zu erzwingen. Prinzipiell ist es nicht schwierig, mit DQMC ein System mit Knoten zu simulieren. Man muss in der DQMC-Simulation nur verhindern, dass die Random-Walker die Knotenhyperflächen überschreiten. Darauf basiert auch der erste Ansatz zur Lösung des Knotenproblems, der auf Anderson [3] zurückgeht und als Fixed-Node-Näherung bezeichnet wird. Beim DQMC-Verfahren mit Importance-Sampling benutzt man dabei eine Guidance-Funktion $\Psi_G$, die eine dem Pauli-Prinzip genügende Symmetrie aufweist, und verwendet näherungsweise deren Knoten anstelle der unbekannten Knoten der exakten Wellenfunktion. Knotenübertritte im Random-Walk werden verhindert, indem man alle Randow-Walk-Schritte, bei denen $\Psi_G$ das Vorzeichen wechselt, innerhalb eines Akzeptanzschritts zurückweist. Wichtig dabei ist, dass auch die Akzeptanzrate dieses Akzeptanzschrittes für das Kurzzeitlimit $\Delta\tau \to 0$ gegen 1 geht. Der Drift $\mathbf{F}_Q$ der Guidance-Funktion $\Psi_G$ weist nämlich in unmittelbarer Nähe ihrer Knoten immer von diesen weg. Eine saubere Zeitschrittextrapolation ist also weiterhin möglich. Man bezeichnet die hier beschriebene Methode als Fixed-Node-DQMC-Verfahren (FN-DQMC).

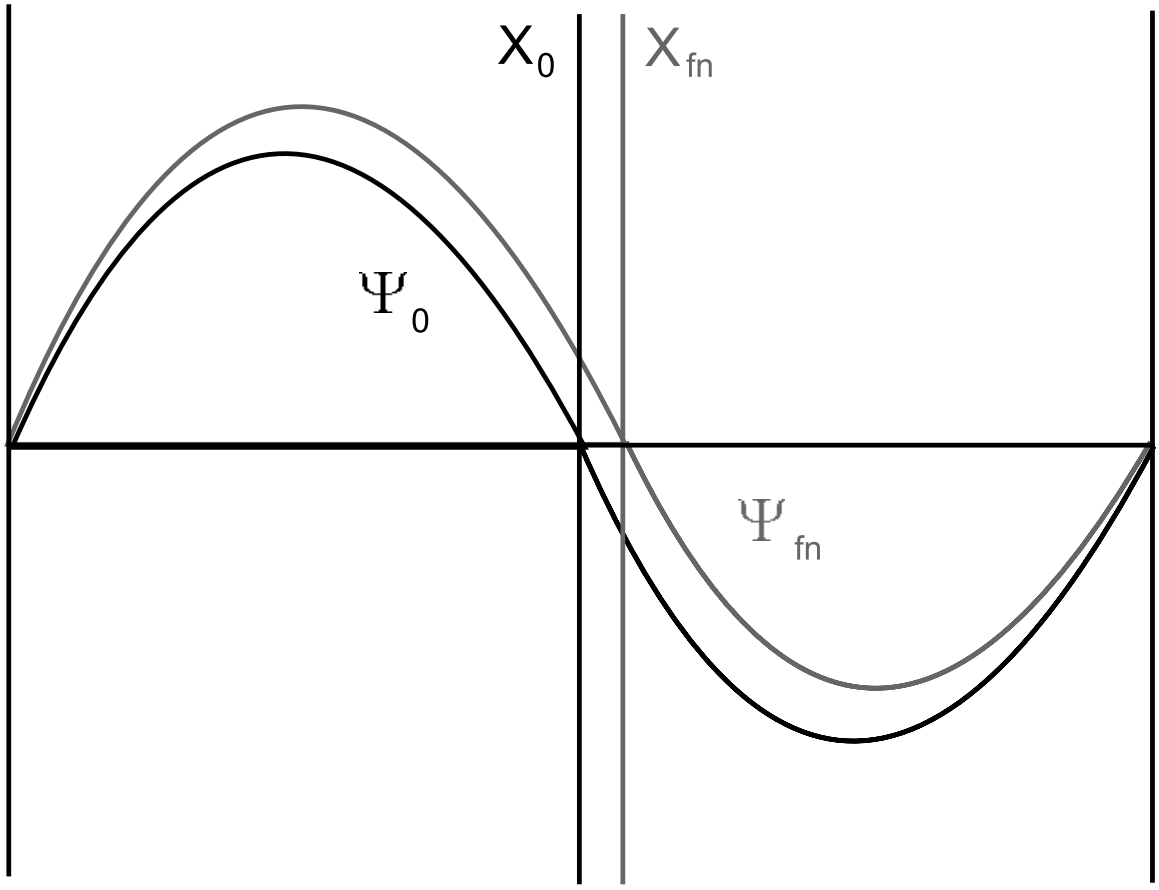


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Fixed-Node-Näherung für eine einfache, eindimensionale Wellenfunktion. Die Knotenposition $x_{fn}$von $\Psi_{fn}$ ist identisch mit derjenigen der Näherungsfunktion $\Psi_G$ und weicht von der exakten Knotenposition $x_0$ ab. Dies führt zum Abweichen der Funktion $\Psi_{fn}$ von der exakten Wellenfunktion $\Psi_0$, auch außerhalb des knotennahen Bereichs.

Da die exakte Grundzustandswellenfunktion den niedrigsten zugehörigen Energiewert aller dem Pauli-Prinzip genügenden Funktionen besitzt, ist das FN-DQMC-Verfahren varitionell. Die berechneten Fixed-Node-Energien bilden also obere Schranken für die exakten Grundzustandsenergien [21]. Der durch die Fixed-Node-Näherungen bedingte systematische Fehler in den mit FN-DQMC berechneten Energien wird als Knotenfehler bezeichnet. Seine Größe ist allein von den Knoten der Guidance-Funktion abhängig. Im FN-DQMC-Verfahren bestimmt diese also nicht nur dessen Effizienz, sondern auch die Güte der berechneten Werte. Auf geeignete Guidance-Funktionen und den Knotenfehler wird in den beiden folgenden Kapiteln noch genauer eingegangen. Hier sei nur gesagt, dass das FN-DQMC-Verfahren dem VQMC-Verfahren bezüglich der Genauigkeit der berechneten Energien deutlich überlegen ist. Schon mit einer einfachen Hartree-Fock-Determinanten als Guidance-Funktion werden mehr als 90 % der Korrelationsenergie erfasst. Als Beispiel soll das $N_2$-Molekül dienen. In einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten FN-DQMC-Rechnung (s. Abs. 8.2) ergaben sich über 92 % des Korrelationsanteils der Grundzustandsenergie.

Die Fixed-Node-Näherung stellt die gängigste Methode zur Lösung des Knotenproblems dar. Auch hier sind alle DQMC-Rechnungen im Rahmen dieser Näherung erfolgt. Es existieren jedoch auch Ansätze mit nichtfesten Knotenflächen, die unter den Begriffen Released-Node-

Methode [20, 21, 89] und Exact-Cancellation-Methode [7] bekannt sind. Diese Verfahren sind exakt, aber auch ungleich aufwändiger als FN-DQMC. Das übliche Vorgehen ist daher die Knotenflächen zu verbessern, indem anstelle der HF-Funktionen qualitativ höherwertige Multi-Konfigurations-Funktionen als Guidance-Funktionen einzusetzt werden [44, 43, 132].

# Kapitel 6

# Berechnung von Erwartungswerten elektronischer Systeme mit DQMC

Bisher ist beschrieben worden, wie sich das DQMC-Verfahren zur Berechnung von Energieerwartungswerten elektronischer Systeme einsetzen lässt. Es kann aber auch zur Berechnung anderer Observabler solcher Systeme eingesetzt werden. Hier werden nur Observablen betrachtet, deren zugehörige Operatoren $\hat{A}$ multiplikative Operatoren sind. Die Berechnung der Erwartungswerte solcher Observablen kann jedoch nicht völlig analog zur der von Energieerwartungswerten erfolgen. Wie im vorigen Kapitel gezeigt, werden die Energieeigenwerte im DQMC über eine statistische Berechnung des Erwartungswertes

$$E_0 = \frac{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{H} \Psi_G(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}}{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_G(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}} \tag{6.1}$$

ermittelt. Die Verwendung der Dichte $\Psi_0(\mathbf{x})\Psi_G(\mathbf{x})$ anstelle der Dichte $\Psi_0(\mathbf{x})^2$ ist dabei nur möglich, weil $\hat{H}$ ein hermitischer Operator und $\Psi_0(\mathbf{x})$ eine Eigenfunktion dieses Operators ist. Letzteres gilt für einen allgemeinen, multiplikativen Operator $\hat{A}$ nicht, woraus sich direkt

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{A} \Psi_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}}{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}} \neq \frac{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{A} \Psi_G(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}}{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_G(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}} \tag{6.2}$$

ergibt. Mit einem Mixed-Estimator

$$A_m = \frac{\sum_i A(\mathbf{x}_D^{(i)}) \, W_i}{\sum_i W_i} \tag{6.3}$$

analog zu dem aus Gleichung 5.60 erhält man daher ausgehend von einer Stichprobe $\{\mathbf{x}_D^{(1)}, \ldots, \mathbf{x}_D^{(N)}\}$ der Grenzdichte $p_D(\mathbf{x})$ des Drift-Diffussions-Random-Walk und den zugehörigen Gewichten $W_1, \ldots, W_N$ nicht den korrekten Erwartungswert im Rahmen der Fixed-Node-Näherung. Im dem Maße wie sich die Guidace-Funktion $\Psi_G$ von $\Psi_0$ unterscheidet, weicht auch der Erwartungswert von $\langle A \rangle$. Um den korrekten Erwartungswert zu erhalten, benötigt man eine DQMC-Methode, die ein Sample von $\Psi_0^2$ erzeugt.

## 6.1 Sampling von $\Psi_0^2$ mittels Descended-Weighting

Es existieren mehrere Ansätze, um mit QMC-Methoden ein Sampling von $\Psi_0^2$ zu erreichen [36, 37, 87, 118, 119, 120]. Einen Überblick über die wichtigsten diesbezüglichen Ansätze verschafft Literatur [61]. Einer davon ist das so genannte Descended-Weighting. Dieser Ansatz geht auf Liu et al. [87] zurück und ist von Reynolds et al. [118] implementiert und angewendet worden. Entsprechend der Tatsache, dass man den Erwartungswert aus Gleichung 6.2 auch in der Form

$$\langle A \rangle \;= \frac{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{A} \Psi_0(\mathbf{x}) \; d\mathbf{x}}{\Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_0(\mathbf{x}) \; d\mathbf{x}} \;=\; \frac{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{A} \Psi_G(\mathbf{x}) \frac{\Psi_0(\mathbf{x})}{\Psi_G(\mathbf{x})} \; d\mathbf{x}}{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_G(\mathbf{x}) \frac{\Psi_0(\mathbf{x})}{\Psi_G(\mathbf{x})} \; d\mathbf{x}} \tag{6.4}$$

schreiben kann, werden in den Mixed-Estimator Korrekturfaktoren der Form $K_d(\mathbf{x}) \;=\; \Psi_0(\mathbf{x}) / \Psi_G(\mathbf{x})$ eingefügt:

$$A_d \;= \frac{\sum_i A(\mathbf{x}_D^{(i)}) \; W_i \; K_d(\mathbf{x}_D^{(i)})}{\sum_i \; W_i \; K_d(\mathbf{x}_D^{(i)})} \; . \tag{6.5}$$

Der Schätzer $A_d$ ist im Gegensatz zu $A_m$ ein korrekter Schätzer für den Erwartungswert $\langle A \rangle$. Es muss nun noch ein Verfahren gefunden werden, mit dem sich der Korrekturfaktor $K_d(\mathbf{x})$ berechnen lässt. Dazu wird zunächst eine DQMC-Startverteilung

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x}, 0) \;= \Phi(\mathbf{x}, 0) \Psi_G(\mathbf{x}) \tag{6.6}$$

bestehend aus einem einzelnen Random-Walker betrachtet. Der Random-Walker befindet sich zu Beginn des Random-Walk an einer diskreten Position $\mathbf{x}'$. Entsprechend kann $\mathfrak{F}(\mathbf{x}', 0)$ durch die Deltafunktion $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ beschrieben werden. Entwickelt man $\Phi(\mathbf{x}, 0)$ nach dem vollständigen Satz der Eigenfunkionen $\Psi_j$ von $\hat{H}$, ergibt sich daraus in Kombination mit Gleichung 6.6:

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x}, 0) \;= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \;=\; \Psi_G(\mathbf{x}) \; \sum_j c_j(\mathbf{x}') \Psi_j(\mathbf{x}) \; . \tag{6.7}$$

Weil die Eigenfunktionen $\Psi_j$ ein Orthonormalensystem bilden, folgt daraus nach Multiplikation mit $\Psi_0$ auf beiden Seiten, Auflösen nach $c_0$ und einer anschließenden Integration über $\mathbf{x}$:

$$c_0(\mathbf{x}') \;=\; \int \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \; \frac{\Psi_0(\mathbf{x})}{\Psi_G(\mathbf{x})} \; d\mathbf{x} \;=\; \frac{\Psi_0(\mathbf{x}')}{\Psi_G(\mathbf{x}')} \; . \tag{6.8}$$

Die letzte Gleichheit ergibt sich direkt aus der Definition der Deltafunktion 5.16. Offensichtlich entspricht $c_0$ genau dem Korrekturfaktor $K_d$. Um $c_0$ zu bestimmen, führt man nun eine

Propagation durch. Nach dem Abfall der angeregten Zustände, also für hinreichend große $\tau$, gilt:

$$\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau) \approx c_0\, e^{-(E_0-E_T)\tau}\, \Psi_0(\mathbf{x})\Psi_G(\mathbf{x}) = \frac{\Psi_0(\mathbf{x}')}{\Psi_G(\mathbf{x}')}\, e^{-(E_0-E_T)\tau}\, \Psi_0(\mathbf{x})\Psi_G(\mathbf{x})\,. \tag{6.9}$$

Durch anschließende Integration über $\mathbf{x}$ folgt daraus:

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}(\tau) &= \int \mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)\, d\mathbf{x} \approx \frac{\Psi_0(\mathbf{x}')}{\Psi_G(\mathbf{x}')}\, e^{-(E_0-E_T)\tau} \int \Psi_0(\mathbf{x})\Psi_G(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &\sim \frac{\Psi_0(\mathbf{x}')}{\Psi_G(\mathbf{x}')} = K_d(\mathbf{x}')\,.\end{aligned} \tag{6.10}$$

$\mathfrak{P}(\tau)$ ist dabei das Gesamtgewicht der Verteilung $\mathfrak{F}(\mathbf{x},\tau)$ zum Zeitpunkt $\tau$, welche durch die Propagation aus $\mathfrak{F}(\mathbf{x}',0)$ hervorgegangen ist. Weil $\mathfrak{F}(\mathbf{x}',0)$ hier durch einen einzelnen Random-Walker gebildet wird, ist $\mathfrak{P}(\tau)$ also nichts anderes als die Gewichtssumme aller Random-Walker zum Zeitpunkt $\tau$, die während der Propagation durch Branching aus dem Start-Walker entstanden sind. Für große $\tau$-Werte sind die Gleichungen 6.9 und 6.10 hinreichend exakt, und $\mathfrak{P}(\tau)$ entspricht $K_d$ bis auf einen konstanten Faktor. Dementsprechend lässt sich $\mathfrak{P}(\tau)$ anstelle von $K_d$ im Schätzer 6.5 verwenden:

$$A_d = \frac{\sum_i A(\mathbf{x}_D^{(i)})\, W_i\, K_d(\mathbf{x}_D^{(i)})}{\sum_i W_i\, K_d(\mathbf{x}_D^{(i)})} = \frac{\sum_i A(\mathbf{x}_D^{(i)})\, W_i\, \mathfrak{P}_i(\tau)}{\sum_i W_i\, \mathfrak{P}_i(\tau)}\,. \tag{6.11}$$

Man kann die Faktoren $K_d(\mathbf{x}_D^{(i)})$ also in sehr guter Näherung bestimmen, indem, ausgehend von einem einzelnen Random-Walker mit der Startpositition $\mathbf{x}_D^{(i)}$ aus, eine hinreichend lange, zweite Propagation durchgeführt wird, und als Näherung für $K_d(\mathbf{x}_D^{(i)})$ die Gewichtssumme $\mathfrak{P}_i(\tau)$ der Random-Walker, welche aus dem Start-Walker durch Branching hervorgegangen sind, am Ende der zweiten Propagation bestimmt. In einem Algorithmus ohne Branching existiert auch am Propagationsende nur ein Random-Walker; hier tritt das Gewicht des Random-Walkers an die Stelle der Gewichtssumme. Aus der beschriebenen Bestimmung der zusätzlichen Gewichtsfaktoren $\mathfrak{P}_i(\tau)$ über die zweite Propagation leitet sich der Name des Verfahrens, Descended-Weighting, ab.

## 6.2 Der Future-Walking-Algorithmus

Implementiert man das im vorherigen Abschnitt beschriebene Descended-Weighting tatsächlich über eine zweite Propagation, führt dies zu einem hohen, zusätzlichen Aufwand. Das Descended-Weighting lässt sich aber auch parallel in einem normalen DQMC-Random-Walk durchführen, ohne wirklich mit einer zweiten Propagation zu arbeiten [118]. Anstelle einer solchen wird die ohnehin durchgeführte DQMC-Propagation verwendet. Wie sich dies realisieren lässt, soll der Einfachheit halber zunächst an einem DQMC-Random-Walk ohne Branching gezeigt werden.

Betrachtet man einen einzelnen Random-Walker während der Akkumulierungsphase, so nimmt dieser zu einem bestimmten Zeitpunkt $\tau_s$ eine Position $x_s$ ein und besitzt das Gewicht $W_s$. Nach einer zusätzlichen Propagationszeit $\tau_d$, also zum Zeitpunkt $\tau_{sd} = \tau_s + \tau_d$, erreicht er die Position $x_{sd}$ und hat das Gewicht $W^{(sd)} = W^{(s)} W^{(d)}$; dabei ist $W^{(d)}$ das Produkt aller Übergangsgewichte der zwischen $\tau_s$ und $\tau_{sd}$ durchgeführten Random-Walk-Schritte. Da die Wahl des Zeitnullpunktes bei einer Propagation beliebig ist, kann man die Position $x_s$ auch als Startpunkt einer neuen Propagation zum Zeitpunkt $\tau_s$ betrachten. Dazu hätte lediglich das Gewicht des Random-Walkers zum Zeitpunkt $\tau_s$ wieder auf 1 gesetzt werden müssen. In diesem Fall würde sich der Random-Walker zum Zeitpunkt $\tau_{sd}$ auch an der Stelle $x_{sd}$ befinden, sein Gewicht aber $W^{(d)}$ betragen. Ein solches Vorgehen ist völlig äquivalent zu einer zweiten Propagation; wählt man $\tau_d$ hinreichend groß, so gilt

$$K_d(x_s) \approx \mathfrak{P}(\tau_{sd}) = W^{(d)} , \tag{6.12}$$

woraus wiederum direkt

$$K_d(x_s)\, W^{(s)} \approx W^{(sd)} \tag{6.13}$$

folgt. Um das Produkt $K_d(x_s)\, W_s$ in guter Näherung zu ermitteln, ist also keine zweite Propagation erforderlich, man benötigt nur das Gewicht des Random-Walkes zu einem zukünftigen Zeitpunkt $\tau_{sd}$, der zu $\tau_s$ einen genügend großen Zeitabstand $\tau_d$ aufweist. Damit lässt sich der Schätzer $A_d$ auch wie folgt schreiben:

$$A_d = \frac{\sum_i A(\mathbf{x}_D^{(i)})\, W_i^{(sd)}}{\sum_i W_i^{(sd)}} . \tag{6.14}$$

Auf dieser Grundlage basiert der Future-Walking-Algorithmus. In diesem werden die $A(\mathbf{x}_D^{(j)})$-Werte der Random-Walker $j$ für die einzelnen Zeitpunkte $\tau_s$ gespeichert und nach entsprechend vielen Propagationsschritten zum jeweilgen Zeitpunkt $\tau_{sd}$ die zugehörigen Gewichte $W_j^{(sd)}$ ermittelt. Erst dann können die $W_j^{(sd)}$- und $A(\mathbf{x}_D^{(j)})W_j^{(sd)}$-Werte für den Schätzer akkumuliert werden. In dieser Arbeit wird zur Abspeicherung der $A(\mathbf{x}_D^{(j)})$-Werte für jeden Random-Walker $j$ ein Ringspeicher der Länge $L$ verwendet. $L$ ist dabei die Anzahl der Random-Walk-Schritte zwischen den Zeitenpunkten $\tau_s$ und $\tau_{sd}$. Im Ringspeicher werden die $A(\mathbf{x}_D^{(j)})$-Werte für jeden Schritt des jeweiligen Random-Walkers abgelegt und nach $L$ Schritten, wenn die zugehörigen $W_j^{(sd)}$ vorliegen, wieder ausgelesen. Anschließend wird der alte $A(\mathbf{x}_D^{(j)})$-Wert mit dem aktuellen überschrieben. Auf diese Weise entsteht bis auf die zusätzlichen Schreib- und Leseoperationen kein zusätzlicher Rechenaufwand gegenüber einem normalen Random-Walk ohne zusätzliches Descended-Weighting, und der Random-Walk selbst findet unverändert statt. Arbeitet man mit einem Branching-Schritt im Random-Walk, so können aus einem Random-Walker $j$ während der Propagation zwischen den Zeitpunkten $\tau_s$ und $\tau_{sd}$ mehrere Random-Walker entstanden sein. Den Random-Walker $j$ nennt man den Vater-Walker aller dieser Random-Walker. In diesem

Fall ist $W_j^{(sd)}$ die Gewichtssumme aller aus dem Vater-Walker $j$ hervorgegangenen Random-Walker zum Zeitpunkt $\tau_{sd}$. Um im Future-Walking-Algorithmus feststellen zu können, zu welchem Vater-Walker ein Random-Walker zum Zeitpunkt $\tau_{sd}$ gehört, müssen zusätzlich für jeden Random-Walker die Indices der Vater-Walker gespeichert werden. Dies geschieht ebenfalls in einem Ringspeicher, so dass auch für einen Random-Walk mit Branching nur ein sehr geringer Mehraufwand durch das Descended-Weighting auftritt.

## 6.3 Ein Beispiel für Descended-Weighting

Die Zeitdifferenz $\tau_d$, die im Future-Walking-Algorithmus gewählt werden muss, damit die angeregten Zustände hinreichend abklingen, ist natürlich von Fall zu Fall verschieden. Es ist daher jeweils empirisch zu untersuchen, für welches $\tau_d$ der Übergang der Verteilung $\Psi_0\Psi_G$ in die Verteilung $\Psi_0\Psi_0$ weitgehend abgeschlossen ist. Dazu werden parallel für mehrere $\tau_d$-Werte die Schätzwerte $A_d$ berechnet. Dies soll hier am Beispiel des Erwartungswertes $\langle r \rangle$ des Elektron-Kern-Abstandes im wasserstoffähnlichen System $C^{5+}$ demonstriert werden. Als Guidance-Funktion $\Psi_G$ wird ein ein normiertes 1s-STO mit dem exponentiellen Faktor 6.2 verwendet. Die exakte Grundzustandswellenfunktion ist ein 1s-STO mit dem exponentiellen Faktor 6.0. Mit einer DQMC-Rechnung ohne Descended-Weighting erhält man den Erwartungswert für die Dichte $\Psi_0\Psi_G$, der nicht mit dem Wert für die Dichte $\Psi_0\Psi_0$ übereinstimmt. Letzterer ist mittels DQMC mit Descended-Weighting berechnet worden. Abbildung 6.1 zeigt die Veränderung des berechneten Erwartungswertes mit steigendem $\tau_d$ im Descended-Weighting. Bei $\tau_d = 0.4$ a.u. sind die angeregten Zustände hinreichend abgefallen, und die Dichte $\Psi_0\Psi_G$ ist nahezu in die Dichte $\Psi_0\Psi_0$ übergegangen. Zum Vergleich ist auch der Erwartungswert für die Dichte $\Psi_G\Psi_G$ in einer VQMC-Rechnung mit $\Psi_G$ als Trial-Funktion berechnet worden. Die mit den verschiedenen QMC-Methoden berechneten Werte werden in Tabelle 6.1 untereinander und mit den jeweiligen, exakten Werten verglichen, die sich für das betrachtete Ein-Elektronen-System für alle drei Dichten analytisch berechnen lassen.

Tabelle 6.1: Erwartungswerte für den Elektron-Kern-Abstand im wasserstoffähnlichen System $C^{5+}$ für verschiedene Elektronendichten. $\Psi_G$ ist ein normiertes STO mit dem exponentiellen Faktor 6.2 und $\Psi_0$ die exakte Grundzustandswellenfunktion. Es sind die exakten und die mit QMC berechneten Werte angegeben.

| Dichte | exakter Wert | QMC |
|---|---|---|
| $\Psi_G\Psi_G$ | 0.24194 | 0.24196(2) |
| $\Psi_G\Psi_0$ | 0.24590 | 0.24596(4) |
| $\Psi_0\Psi_0$ | 0.25000 | 0.25001(4) |

Die mit den QMC-Methoden berechneten Werte stimmen in allen drei Fällen im Rahmen der statistischen Fehler überein. Erwartungsgemäß weicht der VQMC-Wert vom realen Wert

0.25 stärker ab als der der DQMC-Rechnung ohne Descended-Weighting. Die Erfahrung zeigt, dass dies nahezu ausnahmslos der Fall ist. In der Regel ist die Abweichung eines mit VQMC berechneten Erwartungswertes vom realen Wert etwa doppelt so groß wie des zugehörigen DQMC-Wertes ohne Descended-Weighting. Für eine entsprechende Näherung existiert auch eine theoretische Grundlage [117]. Der DQMC-Wert mit Descended-Weighting stimmt für $\tau_d = 0.4$ a.u. im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit dem exakten Wert überein.

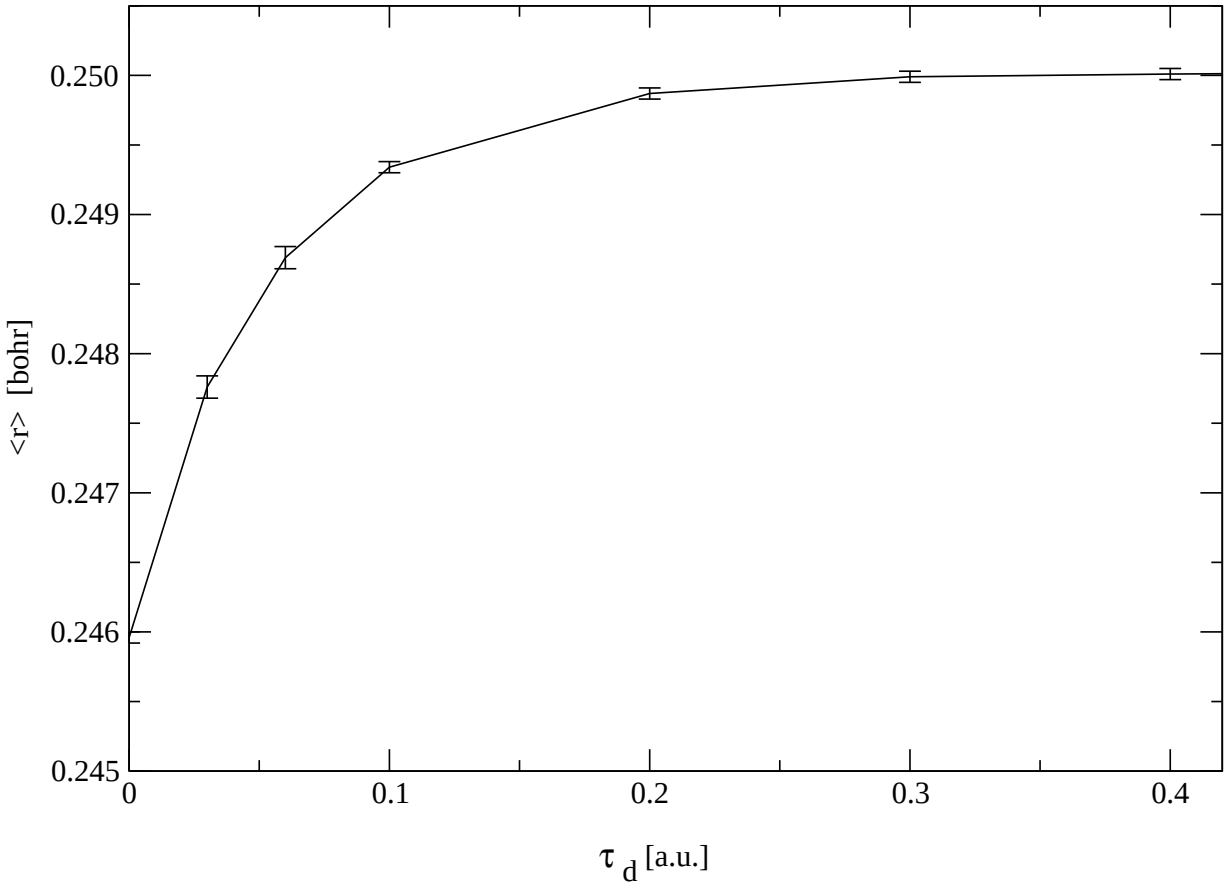


Abbildung 6.1: Änderung des mit DQMC mit Descended-Weighting berechneten Erwartungswertes $\langle r \rangle$ für den Elektron-Kern-Abstand im $C^{5+}$ mit steigendem $\tau_d$. DQMC-Rechnungen mit einem 1s-STO mit dem exponentiellen Faktor 6.2 als Guidance-Funktion $\Psi_G$.

# Kapitel 7

# Die Parallelisierbarkeit des DQMC-Verfahrens

Die Quanten-Monte-Carlo-Methoden besitzen eine Eigenschaft, die sie praktisch mit allen Monte-Carlo-Verfahren gemein haben und besonders für bestimmte Rechnerarchitekturen interessant machen. Gemeint ist die ausgezeichnete Parallelisierbarkeit der QMC-Algorithmen. Man bezeichnet einen Algorithmus als parallelisierbar, wenn er insgesamt oder teilweise die Möglichkeit der Parallelverarbeitung bietet. Letzteres ist die gleichzeitige Abarbeitung eines dem Algorithmus entsprechenden Programms auf mehreren Prozessoren. Die Prozessoren bilden dann in ihrer Summe das parallele System und werden in diesem Zusammenhang auch als Systemknoten bezeichnet. Im Idealfall lässt sich die Abarbeitung des Programms durch den Einsatz $p$-vieler Prozessoren auch um den Faktor $p$ beschleunigen. Dieser Idealfall tritt ein, wenn sich das Programm gleichmäßig so auf die Prozessoren aufteilen lässt, dass diese ihre einzelnen Teilaufgaben unabhängig voneinander bearbeiten können. Die optimale Beschleunigung kann aber auch erreicht werden, wenn die notwendige Kommunikation zwischen Teilprozessen nicht zu Wartezeiten auf einem oder mehreren der Prozessoren führt. Für die meisten Algorithmen bzw. Programme lässt sich der Idealfall aber schon theoretisch nicht erreichen. Eine Ursache dafür sind Programmteile, die sich prinzipiell nicht sinnvoll auf mehrere Prozessoren aufteilen lassen. Diese werden gewöhnlich als nichtparallelisierbare Programmteile bezeichnet. Letztlich führen sie immer zu einer ungleichmäßigen Verteilung der einzelnen Teilaufgaben auf die Prozessoren und damit zu Wartezeiten. Die Entwicklung von Algorithmen bzw. Programmen mit einem möglichst hohen parallelisierbaren Anteil ist daher das zentrale Ziel in der parallelen Programierung. Problematisch sind auch Programmteile, die Zwischenresultate liefern, welche wiederum von anderen Programmteilen benötigt werden, die auf anderen Prozessoren ablaufen. Auch hier treten Wartezeiten auf den anderen Prozessoren auf, wenn die Berechnung der Zwischenresultate nicht rechtzeitig abgeschlossen ist. Man bezeichnet dies als Synchronisationsproblem. Die Kommunikation zwischen den Systemknoten sollte daher auf ein Minimium beschränkt werden. Ausführlicher werden die verschiedenen Aspekte der parallelen Programmierung in Literatur [115] abgehandelt.

Selbst eine optimale Parallelisierung verringert selbstverständlich nicht den Gesamtrechenaufwand, denn die Teilaufgaben werden ja nur auf mehrere Prozessoren verteilt. Dennoch ist

eine gute Parallelisierbarkeit aufgrund der folgenden Überlegungen von entscheidendem Vorteil für einen Algorithmus. Welche numerischen Anwendungen sich in adäquater Zeit auf jeweils aktuellen Rechnersystemen durchführen lassen, ist überwiegend von der Leistungsfähigkeit der zugehörigen, aktuellen Prozessorgeneration abhängig. Es soll zunächst der Grenzfall eines überhaupt nicht parallelisierbaren Algorithmus betrachtet werden. Auf einem solchen Algorithmus aufbauende Computerprogramme können dann nur die Rechenleistung eines einzelnen Prozessors ausnutzen. Ist eine Rechnung mittels dieses Computerprogramms auf den dem jeweils neuesten Stand der Technik entsprechenden Einzelprozessorsystemen nicht in akzeptabler Zeit durchführbar, muss ganz darauf verzichtet werden. Ist das Programm hingegen parallelisierbar, muss dies nicht der Fall sein. Würde z.B. die Ausführung eines annähernd optimal parallelisierbaren Programms auf einem einzelnen Prozessor zwei Jahre dauern, so wäre die gleiche Rechnung auf einem parallelen System aus 50 gleichartigen Prozessoren in weniger als drei Wochen beendet. Dieses Beispiel stellt nach dem heutigen Stand der Technik keinen Extremfall dar, denn es existieren schon seit geraumer Zeit parallele Systeme mit über 500 Prozessoren. Der Vorteil paralleler Programme gegenüber nichtparallelisierbaren ist also offensichtlich. Die für parallele Anwendungen zur Verfügung stehenden Syteme besitzen das Vielfache der Leistungsfähigkeit eines auf der gleichen Prozessortechnik basierenden Einzelprozessorsystems, welches für nichtparallelisierbare Anwendungen das zur jeweiligen Zeit leistungsfähigste Computersystem darstellt.

## 7.1 Die Parallelisierbarkeit von Programmen

Bevor hier auf die Parallelisierbarkeit der QMC-Methoden speziell eingegangen wird, sind einige Begriffe zu erläutern, die bei der Betrachtung der Parallelisierbarkeit von Algorithmen von Bedeutung sind. Zunächst besteht jeder Algorithmus bzw. jedes Progamm aus parallelisierbaren und aus nichtparallelisierbaren Teilen. Ausschlaggebend dafür wie effizient sich ein Progamm parallelisieren lässt, ist, welchen relativen Anteil $T_P$ die parallelisierbaren Progammabschnitte an der Gesamtrechenzeit besitzen. $T_{NP}$ bezeichnet entsprechend den relativen Rechenzeitanteil der nichtparallelisierbaren Progammabschnitte. Von diesen Rechenzeitanteilen hängt der so genannte parallele Speed-up $S(p)$ ab, der eine Funktion der Prozessorzahl $p$ ist:

$$S(p) = \frac{T(1)}{T(p)} . \tag{7.1}$$

Er ist ein Maß dafür, wie stark sich die Ausführung des Programms durch den Einsatz von $p$ Prozessoren gegenüber einer Rechnung auf einem Prozessor beschleunigen lässt. Dabei ist $T(p)$ die Zeit, die zur Durchführung des Programms auf $p$ Prozessoren benötigt wird. Den Zusammenhang zwischen $T_P$,$T_N$ und dem parallelen Speed-up $S(p)$ liefert Amdahls Regel [1]

$$S(p) = \frac{T_P + T_{NP}}{\frac{T_P}{p} + T_{NP}} = \frac{1}{\frac{T_P}{p} + T_{NP}} , \tag{7.2}$$

welche einfach von einer idealen Reduktion der Rechenzeit für die parallelisierbaren Progammabschnitte mit der Prozessorzahl $p$ ausgeht. Da $T_P = 1 - T_{NP}$ gilt, lassen sich über diese Beziehung $T_{NP}$ und $T_P$ bei bekanntem Speed-up $S(p)$ leicht ermitteln:

$$T_{NP} = \frac{p - S(p)}{(p-1)\ S(p)} \tag{7.3}$$

$$T_P = 1 - T_{NP}\ . \tag{7.4}$$

Ein weiterer Begriff ist die parallele Effizienz $\mathfrak{E}$. Sie ist definiert als der Anteil von $S(p)$ am idealen Speed-up, welcher mit der Prozessorzahl $p$ identisch ist, und ist ein Maß für den Nutzungsgrad der Prozessoren während der parallelen Rechnung:

$$\mathfrak{E}(p) = \frac{S(p)}{p}\ . \tag{7.5}$$

Aus Amdahls Regel lassen sich direkt die wichtigsten Fakten ableiten, die die Parallelisierbarkeit von Programmen betreffen. Ist $T_{NP} \neq 0$, geht der Speed-up für $p \to \infty$ in die Konstante $1/T_{NP}$ über. Der maximal erreichbare Speed-up nimmt linear mit steigendem $T_{NP}$ ab. Die parallele Effizienz $\mathfrak{E}(p)$ geht dann entsprechend gegen 0. Des Weiteren ist der Anstieg von $S(p)$ nur solange näherungsweise linear wie $T(p)/p$ groß gegenüber $T_{NP}$ ist. Nur für den Idealfall $T_{NP} = 0$ existiert kein Grenzwert für den Speed-up, und $S(p)$ geht in eine Gerade über. $\mathfrak{E}$ ist dann eine Konstante mit dem Wert 1. Dieser Grenzfall tritt in der Praxis aber nicht auf. Damit existiert für jede Anwendung eine Prozessorzahl, die nicht überschritten werden sollte, weil die Verwendung zusätzlicher Prozessoren zu keiner weiteren signifikanten Beschleunigung führt und die Kapazität der Prozessoren nur noch zu einem Bruchteil genutzt wird. Als Anhaltspunkt soll dienen, dass bei einer Prozessorzahl von $p = (1 + T_{NP})/T_{NP}$ nur noch eine Effizienz von $\mathfrak{E}(p) = 0.5$ vorliegt. Nimmt man diesen Wert als Grenze, so bedeutet dies, dass $T_{NP}$ nicht mehr als 10 % von $T_G$ betragen darf, wenn ein Einsatz von mehr als 10 Systemknoten (Prozessoren) angestrebt wird. Zu den nichtparallelisierbaren Programmteilen zählt dabei auch die Kommunikation zwischen den Systemknoten. Insbesondere wenn ein intensiver Datenaustausch zwischen den Systemknoten erforderlich ist, kann die Kommunikation je nach Architektur des parallelen Systems einen bedeutenden Teil der Gesamtrechenzeit ausmachen.

## 7.2 Der parallele Algorithmus des DQMC-Verfahrens

Die besonders gute Parallelisierbarkeit der QMC-Methoden beruht im Wesentlichen darauf, dass der Random-Walk-Prozess eines einzelnen Random-Walkers des Ensembles weitgehend unabhängig von dem anderen abläuft. Im Algorithmus des VQMC-Verfahrens sind die Random-Walks der einzelnen Random-Walker sogar vollkommen unabhängig voneinander. Der Einfachheit halber soll deshalb zunächst die parallele Variante des VQMC-Algorithmus besprochen

werden. Die Modifikationen zum allgemeinen Algorithmus aus Abschnitt 4.4 sind minimal. Der dort beschriebene Algorithmus wird mit jeweils gleichvielen Random-Walkern auf den $p$-vielen Systemknoten des parallelen Systems gestartet. Anschließend laufen die Random-Walks der einzelnen Random Walker wie bisher unabhängig voneinander ab. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Ensemble jetzt auf mehrere Systemknoten verteilt ist. Nur an den Blockenden ist eine Kommunikation erforderlich, um die statistische Aufwertung durchzuführen. Da die Einzelwerte während des Random-Walks zunächst ohne weiteres für die Teilensembles auf den einzelnen Systemknoten getrennt akkumuliert werden können, ist der Anteil der statistischen Auswertung an der Gesamtrechenzeit sehr gering. Der parallele Algorithmus entspricht dabei dem klassischen Master-Slave-Konzept (s. z.B. Lit. [115]). Zur Auswertung senden alle Slave-Systemknoten an den Blockenden die notwendigen Daten an den beim Programmstart festgelegten Master-Knoten. Nach dem Eingang der Daten von allen Knoten findet auf diesem die statistische Auswertung statt. Auch die parallele DQMC-Variante basiert auf dem gleichen Prinzip. Entsprechend dem nichtparallelen DQMC-Algorithmus in Abschnitt 5.9 sind aber einige zusätzliche Dinge zu beachten. Die auf dem Master-Knoten an jedem Blockende iterativ berechnete Referenzenergie $E_T$ muss anschließend an alle anderen Knoten gesendet werden, gleiches gilt für die während der Equilibrierungsphase berechnete, effektive Zeitschrittlänge. Im Gegensatz zum VQMC-Verfahren ist also eine Kommunikation in beide Richtungen erforderlich. Dies hat unmittelbar zur Folge, dass die Slave-Knoten den Eingang dieser Daten vom Master-Knoten abwarten müssen. Im parallelen VQMC-Verfahren können die Slave-Knoten an den Blockenden die statistisch relevanten Daten in einen Puffer schreiben, welcher später vom Master-Knoten ausgelesen wird, und die Rechnung direkt fortsetzen.

Aufgrund der durch den Branching-Schritt schwankenden Zahl der Random-Walker kann der Rechenaufwand für einen Block auf den einzelnen Knoten im DQMC-Verfahren deutlich unterschiedlich sein. Dies führt unweigerlich zu erhöhten Wartezeiten an den Blockenden. In dem in dieser Arbeit implementierten, parallelen Algorithmus ist dieses Problem durch eine einfache Modifikation weitgehend beseitigt worden. Für die Korrektheit der DQMC-Statistik ist es nicht erforderlich, die Blocklänge konstant zu wählen, sie muss nur in allen Fällen hinreichend groß sein. Man kann mit einer flexiblen Blocklänge arbeiten. Es wird zwar weiterhin eine Blocklänge vorgegeben, die jetzt aber keine konstante Schrittzahl pro Block festlegt, sondern in Kombination mit der Anzahl der Random-Walker im Startensemble eine konstante Anzahl von Stichprobenpunkten pro Block. Ein Block besteht jetzt immer aus gleich vielen Stichprobenpunkten. Dass die Random-Walker auf den einzelnen Knoten nun leicht unterschiedliche Propagationszeiten aufweisen, ist nach der Equilibrierung des Samples letztlich unerheblich, weil der Random-Walk dann seine Grenzverteilung erreicht. Man muss nur darauf achten, dass die Equilibrierungsphase auf allen Knoten hinreichend lang ist. Des Weiteren muss überprüft werden, ob die Blocklänge stets hinreichend groß bleibt. Notfalls müssen zusätzliche Schritte in Kauf genommen werden. In der Praxis ist dies bei einer sinnvollen Wahl der Zeitschrittlänge allerdings noch nie nötig gewesen. Damit ergibt sich der parallele DQMC-Algorithmus wie folgt:

I) Ermittle die Datenanzahl (BDZ) pro Block aus der vorgegebenen Blocklänge (BL) und der Anzahl der Start-Random-Walker, und lege die Referenzenergie $E_T$ fest.

II) Führe auf jedem Systemknoten den folgenden Algorithmus aus:

A) Stelle die Nummer $K$ des Systemknotens fest. Ist $K = 0$, so ist der Systemknoten der Master-Knoten.

B) Equilibrierungsphase:

1) Erzeuge eine Anfangsstichprobe der Dichte $\Psi_G^2$ der Größe $N$ durch einen VQMC-Random-Walk.

2) Führe für alle Random-Walker die folgenden Schritte durch bis die vorgegebene Datenanzahl für einen Block erreicht ist:

a) Führe einen Random-Walk-Schritt von $\bar{z}$ nach $z$ entsprechend der Übergangsdichte $p_T$ des verwendeten Näherungspropagators für $G(x, x', \Delta\tau)$

b) Führe $G_w(x, x')$ entsprechend die Propagation des Gewichts des Random-Walkers durch

c) Akzeptiere bzw. verwerfe den Schritt entsprechend der Metropolis-Wahrscheinlichkeit $\min(1, Q(x, x', \Delta\tau))$

d) Bestimme und summiere $\langle r_{eff}^2 \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ für den Random-Walk-Schritt zur späteren Berechnung von $\Delta\tau_{eff}$

e) Berechne die Observable an der aktuellen Position und akkumuliere die Werte

f) Branching 1: Teile den Walker falls sein Gewicht $W > m$ ist in $m$ Walker mit dem Gewicht $W/m$

g) Branching 2: Lösche den Walker falls sein Gewicht $W < W_{min}$ ist mit der Wahrscheinlichkeit $1 - W$.

3) Wenn $K \neq 0$: Sende alle statistisch relevanten Daten zum Master-Knoten ($K = 0$).

4) Wenn $K = 0$:

a) Empfange und akkumuliere alle statistisch relevanten Daten der anderen Knoten

b) Berechne den Blockmittelwert für die Energie und passe mit diesem $E_T$ weiter iterativ an

c) Berechne iterativ $\Delta\tau_{eff}$

d) Sende $E_T$ und $\Delta\tau_{eff}$ an die anderen Knoten.

5) Wenn $K \neq 0$: Übernehme $E_T$ und $\Delta\tau_{eff}$ vom Master-Knoten ($K = 0$).

6) Wiederhole 2) - 5) bis das Ensemble equilibriert ist.

C) Akkumulierungsphase:

1) Beginne eine neue Statistik zur Berechnung der Energie.

2) Führe für alle Random-Walker die folgenden Schritte durch bis die vorgegebene Datenanzahl für einen Block erreicht ist:

a) Führe einen Random-Walk-Schritt von $\bar{z}$ nach $z$ entsprechend der Übergangsdichte $p_T$ des verwendeten Näherungspropagators für $G(x, x', \Delta\tau)$

b) Führe $G_w(x, x')$ entsprechend die Propagation des Gewichts des Random-Walkers durch

c) Akzeptiere bzw. verwerfe den Schritt entsprechend der Metropolis-Wahrscheinlichkeit $\min(1, Q(x, x', \Delta\tau))$

d) Berechne die Observable an der aktuellen Position und akkumuliere die Werte

e) Branching 1: Teile den Walker falls sein Gewicht $W > m$ ist in $m$ Walker mit dem Gewicht $W/m$

f) Branching 2: Lösche den Walker falls sein Gewicht $W < W_{min}$ ist mit der Wahrscheinlichkeit $1 - W$.

3) Wenn $K \neq 0$: Sende alle statistisch relevanten Daten zum Master-Knoten ($K = 0$).

4) Wenn $K = 0$:

a) Empfange und akkumuliere alle statistisch relevanten Daten der anderen Knoten

b) Berechne den Blockmittelwert für die Energie und passe mit diesem $E_T$ weiter iterativ an

c) Berechne Mittelwert und Standardabweichung der Blockmittelwerte

d) Sende $E_T$ an die anderen Knoten.

5) Wenn $K \neq 0$: Übernehme $E_T$ vom Master-Knoten ($K = 0$).

6) Wiederhole 2) - 5) bis die Standardabweichung der Blockmittelwerte hinreichend klein ist.

Für die Inter-Knoten-Kommunikation ist in dieser Arbeit das Message-Passing-Interface (MPI) verwendet worden. Diese Funktionsbibliothek ist von Anwendern erstellt und kein offizieller Standard. Sie steht aber für die Programmiersprachen FORTRAN77, FORTRAN90, FORTRAN95, C und C++ für nahezu alle Rechnertypen zur Verfügung und garantiert eine völlige Systemunabhängigkeit. Einen Überblick über MPI verschafft Literatur [52].

## 7.3 Geeignete Rechnersysteme

Um zu beantworten, welches die geeigneten Rechnersysteme für parallele DQMC-Programme sind, müssen vorab zwei grundlegende Konzepte für parallele Rechnersysteme kurz erörtert werden. Ausführlich werden die verschiedenen Typen paralleler Systeme in Literatur [146] beschrieben. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten paralleler Systeme, die Shared- und die Distributed-Memory-Systeme. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Systemtypen besteht in der Aufteilung des Hauptspeichers. Während in Shared-Memory-Systemen (SM-Systeme) alle Systemknoten auf einen großen gemeinsamen Hauptspeicher zugreifen, besitzt in den Distributed-Memory-Systemen (DM-Systeme) jeder Systemknoten einen eigenen, von dem der anderen getrennten, kleineren Hauptspeicher. Die Inter-Knoten-Kommunikation erfolgt bei DM-Systemen dementsprechend über eine externe Vernetzung, während sie bei SM-Systemen

über den gemeinsamen Hauptspeicher abläuft. Beide Systemtypen besitzen Vor- und Nachteile, die bei verschiedenen Anwendungen unterschiedlich ins Gewicht fallen. SM-Systeme haben den Vorteil, dass die Kommunikation zwischen den Knoten über den gemeinsamen Speicher gewöhnlich schneller ist als die über die externe Vernetzung bei DM-Systemen, denn die Daten im Hauptspeicher stehen direkt allen Systemknoten zur Verfügung. Deshalb kann ein mehrfaches Speichern gleicher Daten vermieden werden, wie es in den getrennten Speicherbereichen der DM-Systeme oft auftritt, um den Kommunikationsaufwand zwischen den Knoten zu minimieren. DM-Systeme sind dagegen sowohl seitens der Hardware als auch seitens der Betriebssystemsoftware wesentlich weniger komplex als SM-Systeme. Daher lassen sich DM-Systeme mit einer größeren Zahl von Systemknoten realisieren als dies bei SM-Systemen möglich ist. Außerdem sind sie bei gleicher Systemknotenzahl in der Regel deutlich billiger.

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene, parallele DQMC-Algorithmus zeichnet sich durch einen geringen Kommunikationsbedarf zwischen den Knoten aus. Des Weiteren ist der Speicherbedarf für das DQMC-Verfahren allgemein gering (s. Abs. 9.1). Deshalb sind für das DQMC-Verfahren insbesondere DM-Systeme geeignet. Problemlos lassen sich sogar einfache Cluster aus Standard-PCs verwenden, die mit Fast-Ethernet verbunden sind. Die meisten Rechnungen in dieser Arbeit sind auf einem selbst aufgebauten PC-Cluster bestehend aus 8 Standard-PC-Dualsystemen mit jeweils zwei Intel-Prozessoren des Typs PentiumIII (insgesamt 8 450-MHz- und 8 800-MHz-Prozessoren) durchgeführt worden. Da dieses System nur jeweils 8 Prozessoren gleichen Typs besitzt, ist es für Skalierungrechnungen bezüglich des parallelen Speed-up nicht besonders geeignet. Bei parallelen DQMC-Rechnungen auf 8 Prozessoren ist kaum eine Abweichung von der idealen Skalierung feststellbar. Die im nächsten Abschnitt dargestellten Skalierungsrechnungen sind daher auf zwei anderen DM-Systemen durchgeführt worden. Das erste ist ein Intel-PC-Cluster der HPC-Line-Serie der Firma Fujitsu-Siemens, welcher im Rechenzentrum der Heinrich-Heine-Universität vorhanden ist. Er besteht aus 8 Doppelprozessorknoten der Typs PentiumIII-500MHz mit Katmai-Kern, also insgesamt 16 Prozessoren. Der Hauptunterschied zum selbst aufgebauten Cluster ist die zusätzliche Scalable-Coherent-Interconnect-Vernetzung (SCI) der Knoten, über die die MPI-Kommunikation abläuft. SCI ist deutlich leistungsfähiger als Fast-Ethernet. So besitzt SCI eine maximale Point-to-Point-Datenübertragungsrate (PTP-Bandweite) von 4000 Mbit/s gegenüber 100 Mbit/s bei Fast Ethernet. Die minimale Verbindungsaufbauzeit (Latenz) beträgt 2.5 $\mu$s anstelle von 80 $\mu$s [154]. Da auch die Prozessorzahl dieses Systems nicht so groß ist, sind Skalierungrechnungen bezüglich des parallelen Speed-up auch auf einem Parallelrechner des Typs Cray T3E-1200 der Forschungszentrums Jülich durchgeführt worden. Dieses System besteht aus 512 DEC-Alpha-Prozessoren des Typs EV5-21164 mit einer Taktfrequenz von 600 MHz. Sie sind durch eine Interconnect-Vernetzung in Form eines dreidimensionalen Gitters verbunden, welche eine Peak-Gesamtbandweite von 166 GB/s besitzt [155]. Dieser Wert wird aber erfahrungsgemäß bei einer realen Übertragungsdauer bei weitem nicht erreicht. Auf diesem System sind Rechnungen auf bis zu 64 Prozessoren durchgeführt worden.

## 7.4 Der parallele Speed-up des DQMC-Algorithmus

Tabelle 7.1 zeigt die Resultate der Skalierungrechnungen bezüglich des parallelen Speed-up für 1 bis 64 Prozessoren für den Cray T3E-1200-Rechner bzw. für 1 bis 16 Prozessoren für den HPC-Line-Cluster. Die Werte für den Cray-T3E-1200-Rechner sind in Abbildung 7.1 auch grafisch dargestellt.

Tabelle 7.1: Paralleler Speed-up $S(p)$ des DQMC-Algorithmus für verschiedene Prozessorzahlen $p$ und Blocklängen (BL). Zugrunde liegen DQMC-HF/cc-pVTZ-Rechnungen an $C_2H_2$ auf bis zu 64 Prozessoren eines T3E-1200 Computers (oberer Teil der Tabelle) und auf bis zu 16 Prozessoren eines PC-Clusters mit SCI-Vernetzung (unterer Teil der Tabelle). Mit $64_A$ sind Werte für 64 Prozessoren angegeben, die anhand der $S(p)$-Werte für 16 Prozessoren über Amdahls Regel abgeschätzt worden sind. Für die Blocklänge 1000 ist auch die parallele Effizienz $\mathfrak{E}(p)$ angegeben.

| $p$ | Speed-up $S(p)$ | | | | Effizienz $\mathfrak{E}(p)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | BL=100 | BL=250 | BL=500 | BL=1000 | BL=1000 |
| 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.00 |
| 8 | 7.2 | 7.3 | 7.7 | 7.8 | 0.98 |
| 16 | 12.6 | 14.3 | 15.1 | 15.2 | 0.95 |
| 32 | 21.2 | 25.2 | 27.8 | 28.7 | 0.90 |
| 64 | 29.4 | 42.6 | 52.8 | 55.5 | 0.87 |
| $64_A$ | 30 | 43 | 51 | 52 | 0.81 |
| 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.00 |
| 8 | 7.6 | 7.8 | 7.8 | 7.8 | 0.98 |
| 16 | 15.1 | 15.4 | 15.6 | 15.5 | 0.97 |
| $64_A$ | 51 | 55 | 58 | 57 | 0.89 |

Die DQMC-Rechnungen sind mit vier verschiedenen Blocklängen von 100 bis 1000 durchgeführt worden um festzustellen, wann die nichtparallelen Programmteile relevant werden. Die Blocklängen sind hier nicht als feste Werte zu verstehen, sondern, wie in Abschnitt 7.2 erläutert, als Vorgabe für die Zahl der Stichprobenpunkte pro Block. Man stellt fest, dass der signifikante Einbruch des Speed-up erst bei den kleineren Blocklängen von 100 und 250 Schritten auftritt. Da in realen DQMC-Rechnungen jedoch Blocklängen von deutlich über 500 Schritten verwendet werden, ist dies unkritisch. Ausschlaggebend ist der Speed-up bei einer Blocklänge von 1000 Schritten. Auf dem Cray T3E-1200-Rechner erhält man Effizienzwerte von 0.95 für 16 Prozessoren und 0.87 für 64 Prozessoren. Das sind gute Werte. Der Vergleich zeigt außerdem, dass man auf den 16 Prozessoren des HPC-Line-Clusters einen höheren Effizienzwert von 0.97 statt 0.95 erhält. Ebenso ist der Einbruch des Speed-up bei kleineren Blocklängen auf dem HPC-Line-Clusters deutlich geringer als auf der Cray-T3E.

Da identische Rechnungen auf beiden Systemen durchgeführt worden sind, lassen diese Fak-

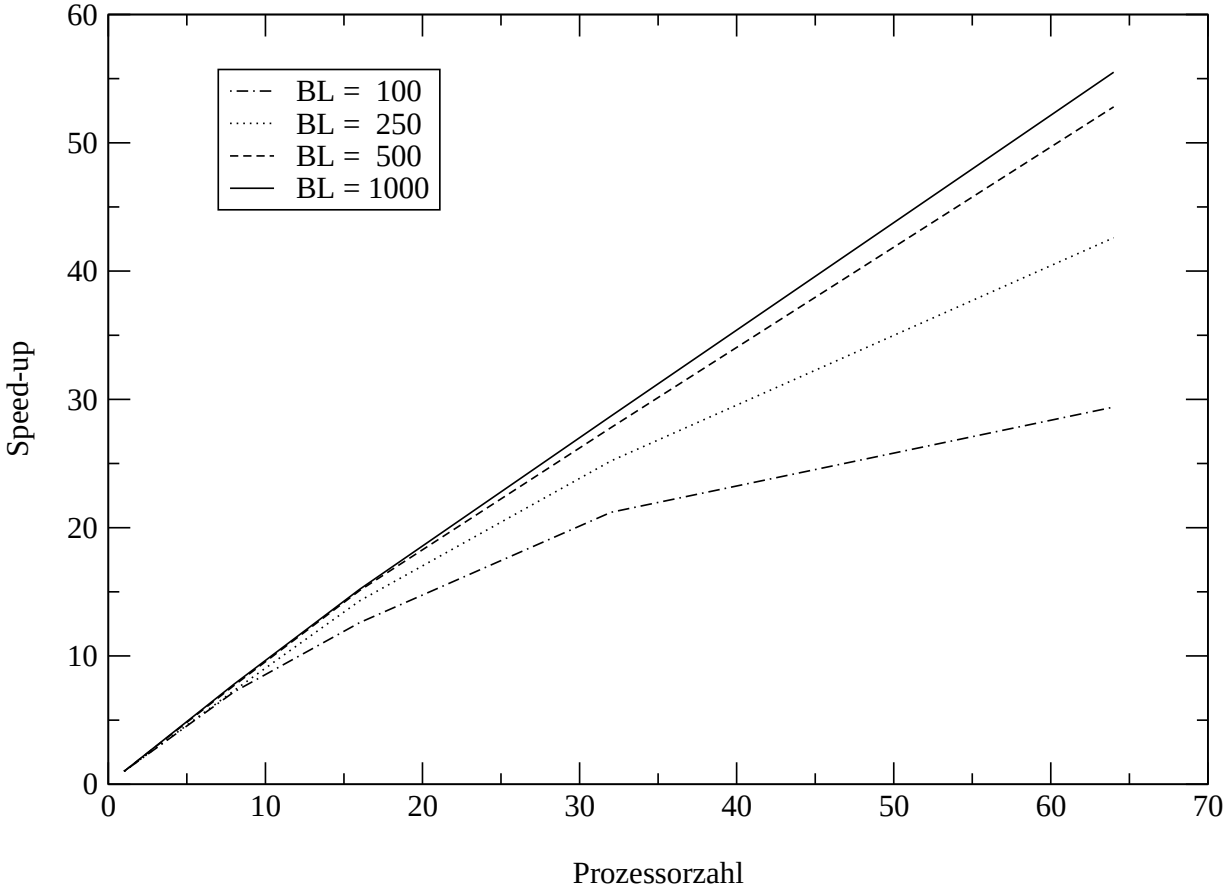


Abbildung 7.1: Paralleler Speed-up bei verschieden großen Blocklängen (BL). DQMC-HF/cc-pVTZ-Rechnungen an $C_2H_2$ auf bis zu 64 Prozessoren eines T3E-1200 Computers des Forschungszentrums Jülich.

ten nur den Schluss zu, dass ein großer Teil der Abweichung des parallelen Speed-up vom idealen Wert auf der Cray-T3E auf die Inter-Knoten-Kommunikation zurückzuführen ist. Diese ist auf dem HPC-Line-Cluster offenbar deutlich effizienter. Man muss in diesem Zusammenhang beachten, dass die Cray-T3E natürlich auf eine größere Gesamtprozessorzahl ausgelegt und außerdem das deutlich ältere System ist. Ein weiterer Grund für das schlechtere Skalierungsverhalten mit der Prozessorzahl ist möglicherweise auch die anders geartete Rechnerauslastung während der Testrechnungen. Auf beiden Systemen stand zwar die jeweilige Anzahl an Prozessoren exklusiv für die DQMC-Rechnungen zur Verfügung, auf der Cray-T3E ist die Interconnect-Vernetzung aber parallel auch von auf anderen Knoten ablaufenden Rechnungen verwendet worden. Dies hat natürlich Einfluss auf das parallele Skalierungsverhalten. Dagegen als Ursache spricht jedoch die Gleichmäßigkeit des Effekts. Auch wenn der Effizienzverlust der CrayT3E gegenüber dem HPC-Line-Cluster bei einer Blocklänge von 1000 Schritten viel geringer ist als bei kürzeren Blocklängen, lässt sich doch abschätzen, dass er für größere Prozessorzahlen als $p = 16$ noch bedeutend sein kann. Mittels Gleichung 7.3 sind dazu, ausgehend von den Speed-up-Werten $S(p)$ mit $p = 16$, für beide Computersysteme die Rechenzeitanteile der nichtparallelen Programmteile, zu denen letztlich auch die Inter-Knoten-Kommunikation zählt, bestimmt worden. Der obere Teil von Tabelle 7.2 zeigt diese Werte. Mit diesen lassen sich, wiederum über Amdahls Regel, auch Speed-up-Werte für $p = 64$ berechnen. Ein Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Speed-up-Werten für 64 Prozessoren zeigt eine passable Übereinstimmung. Anhand der

geschätzten Werte für 64 Prozessoren für den HPC-Line-Cluster wird deutlich, dass bei einem HPC-Line-Cluster mit mehr Prozessoren eine höhere Effizienz gegenüber der Cray-T3E zu erwarten ist. Es handelt sich aber wirklich nur um eine relativ grobe Abschätzung.

Tabelle 7.2: Anteile $T_{NP}$ des nichtparallelen Codes im DQMC-Programm an der Gesamtrechenzeit in Prozent für verschiedene Blocklängen (BL). Die Werte sind mittels Amdahls Regel aus den Speed-up-Werten für 16 Prozessoren aus Tabelle 7.1 sowohl für die CRAY-T3E als auch den Intel-Cluster berechnet worden. Im unteren Teil der Tabelle sind die Anteile $T_{NP}^{int}$ angegeben, die sich, ausgehend vom Wert für BL=100, für die größeren Blocklängen ergeben müssten.

| BL | 100 | 250 | 500 | 1000 |
|---|---|---|---|---|
| $T_{NP}$-CRAY | 1.80 | 0.79 | 0.40 | 0.35 |
| $T_{NP}$-Intel | 0.41 | 0.26 | 0.16 | 0.21 |
| $T_{NP}^{int}$-CRAY | 1.80 | 0.73 | 0.37 | 0.18 |
| $T_{NP}^{int}$-Intel | 0.41 | 0.16 | 0.08 | 0.04 |

Mit Hilfe der mittels Gleichung 7.3 abgeschätzten Werte für den Rechenzeitanteil $T_{NP}$ der nichtparallelen Programmteile lässt sich noch ein anderer Effekt wahrnehmen. Zunächst sind mit den $T_{NP}$-Werten natürlich auch die $T_P$-Werte bekannt. Ausgehend von den $T_{NP}$- und $T_P$-Werten, die sich aus den Speed-up-Werten der Rechnungen mit BL = 100 und $p = 16$ ergeben, lassen sich über die Blocklängenverhältnisse auch die $T_P$- und $T_{NP}$-Werte für die größeren Blocklängen bei gleicher Prozessorzahl berechnen. Im parallelen Programmteil des DQMC-Programms ändert sich mit der Blocklänge nur die Länge einer äußeren Programmschleife. Der nichtparallele Programmteil verändert sich dagegen nicht und der Kommunikationsaufwand aufgrund der gleichen Prozessorzahl ebensowenig. Die Abschätzung der Verhältnisse zwischen den $T_P$- und $T_{NP}$-Werten für verschiedene Blocklängen ist daher sehr exakt. Vergleicht man diese interpolierten $T_{NP}$-Werte mit denen, die direkt aus den Speed-up-Werten $S(p)$ für 16 Prozessoren berechnet worden sind, stellt man bei den Werten für den HPC-Line-Cluster eine Abweichung fest (s. Tab. 7.2). Die $T_{NP}$-Werte müssten dem Anstieg der Blocklänge entsprechend deutlich stärker abfallen. Die beiden $T_{NP}$-Werte für die Blocklänge 1000 weichen auch für den Cray-T3E-Rechner ab. Dieser Effekt ist reproduzierbar und hat eine einfache Ursache. Selbst wenn im parallelen Programmteil des DQMC-Programms für jeden Durchlauf der Schleife über die Blöcke exakt gleichviele Rechenoperationen durchgeführt werden, schwankt die Rechenzeit für die verschiedenen Schleifendurchläufe natürlich statistisch. Aufgrund dieser statistischen Schwankungen ergeben sich an den Blockenden vor der Kommunikation zwischen den Systemknoten Wartezeiten. Da letztlich immer der langsamste Schleifendurchlauf abgewartet werden muss, nehmen die Wartezeiten mit steigender Zahl an verwendeten Prozessoren zu. Aber auch eine Vergrößerung der Blocklänge führt zu stärkeren, absoluten Schwankungen in den für einen Schleifendurchlauf benötigten Rechenzeiten, und damit wiederum zu größeren Wartezeiten an den Blockenden. Der Effekt ist vom Rechner unabhängig und wird auf dem Cray-T3E-Rechner

nur durch die längeren Kommunikationszeiten überlagert. Auf dem HPC-Line-Cluster führt er dazu, dass die $T_{NP}$-Werte für Blocklängen größer 500 nicht mehr absinken, und verhindert dadurch noch bessere Speed-up-Werte. Es handelt sich hier um ein typisches Synchronisationsproblem. Wie der Vergleich der interpolierten $T_{NP}^{int}$-Wert mit den direkt berechneten Werten $T_{NP}$ zeigt, sind die durch die statistischen Schwankungen der Rechenzeiten bedingten Wartezeiten an den Blockenden letztlich größer als die Rechenzeit, die für die Kommunikation und den eigentlichen, nichtparallelen Programmteil benötigt wird.

# Kapitel 8

# Trial- und Guidance-Funktionen

In diesem Kapitel sollen geeignete Trial- und Guidance-Funktionen zur Behandlung von Elektronenstrukturproblemen mit dem VQMC- und dem DQMC-Verfahren vorgestellt werden. Das DQMC-Verfahren steht dabei im Vordergrund. Einen Überblick zu diesem Thema verschaffen Lit.[24, 61]. Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, ist eine der großen Stärken der Monte-Carlo-Verfahren die Flexibilität in der Wahl der Trial- bzw. Guidance-Funktionen. Aufgrund der statistischen Berechnung von Energien ist man nicht wie bei anderen Verfahren auf analytisch integrierbare Funktionen beschränkt und kann über den traditionellen Ansatz der Wellenfunktion als Summe von Orbitalprodukten, im Allgemeinen Linearkombinationen von Slater-Derminanten, hinausgehen (s. Kap. 2). Die Wahl der Trial- bzw. Guidance-Funktionen ist dabei entscheidend für die Güte sowohl des VQMC- als auch des DQMC-Verfahrens. Beim VQMC-Verfahren ist das offensichtlich. Der statistisch berechnete Ritz-Quotient der Trial-Funktion $\Psi_T$ ist nur dann eine gute Näherung für den zu einer elektronischen Wellenfunktion $\Psi$ gehörenden Energieeigenwert $E$, wenn $\Psi_T$ eine gute Näherung für $\Psi$ ist. In diesem Fall sind auch die Schwankungen der lokalen Energie von $\Psi_T$ hinreichend klein (s. Abs. 4.3). Beim FN-DQMC-Verfahren sind gute Guidance-Funktionen $\Psi_G$ aus zwei Gründen erforderlich. Erstens legt die Guidance-Funktion die Knoten fest. Daher ist der Knotenfehler nur für gute Guidance-Funktionen $\Psi_G$ hinreichend klein (s. Abs. 5.10). Der zweite Grund ist, dass die Varianz der lokalen Energie von $\Psi_G$ gering sein sollte, da sie auch die Varianz des Schätzers für den Energieeigenwert bestimmt (s. Abs. 5.7). Wie beim VQMC-Verfahren verringert sich die Varianz $var(E_L)$ der lokalen Energie $E_L$ in dem Maße wie sich $\Psi_G$ $\Psi$ annähert. Es lässt sich zeigen, dass die DQMC-Fehlerschranken proportional zur Wurzel der Varianz $var(E_L)$ der lokalen Energie von $\Psi_G$ sind [22]. Gleiches gilt auch für VQMC-Fehlerschranken in Bezug auf die Varianz der lokalen Energie von $\Psi_T$. So erweist sich, dass eine gute Guidance-Funktion $\Psi_G$ auch immer eine gute Trial-Funktion für eine VQMC-Rechnung darstellt. Im Folgenden soll deshalb immer der Begriff Trial-Funktion $\Psi_T$ verwendet werden, wenn Aussagen sich sowohl auf Trial- als auch Guidance-Funktionen beziehen. Der am meisten verwendete Ansatz für Trial-Funktionen wird als Slater-Jastrow-Produkt bezeichnet [144, 126]. Dieses Produkt besteht aus zwei Faktoren. Den ersten bildet eine Linearkombination von Slater-Determinanten $\Psi^{(D)}$, der zweite Faktor besitzt die exponentielle Form $e^U$ und wird Jastrow-Faktor [70] genannt:

$$\Psi_T \; = e^U \sum_m c_m \Psi_m^{(D)} \; . \tag{8.1}$$

Der Exponent $U$ des Jastrow-Faktors enthält Terme, die Funktionen der Elektron-Elektron-Abstände $r_{ij}$ und der Elektron-Atomkern-Abstände $r_{iI}$ sind, und wird stets vollsymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen gewählt. Erfüllt der Slater-Teil $\sum_m c_m \Psi_m^{(D)}$ von $\Psi_T$, der ab jetzt kurz mit $\Psi_S$ bezeichnet werden soll, also das Pauli-Prinzip, so gilt dies auch für $\Psi_T$ insgesamt.

Die Jastrow-Faktoren werden in Abschnitt 8.4 noch ausführlich behandelt. Es soll nun auf den Slater-Teil $\Psi_S$ der Trial-Funktion $\Psi_T$ eingegangen werden. Für QMC-Rechnungen benötigt man die einzelnen Slater-Determinaten in einer spinfreien Form. Es lässt sich zeigen, dass anstelle einer Slater-Determinaten

$$\Psi^{(D)} \; = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\theta_1(\sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2)\theta_1(\sigma_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_n)\theta_1(\sigma_n) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1)\theta_2(\sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2)\theta_2(\sigma_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_n)\theta_2(\sigma_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(\mathbf{r}_1)\theta_n(\sigma_1) & \psi_n(\mathbf{r}_2)\theta_n(\sigma_2) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_n)\theta_n(\sigma_n) \end{vmatrix} \tag{8.2}$$

ein Produkt aus Spinkomponenten, $\Psi^{(\uparrow)}\,\Psi^{(\downarrow)}$, verwendet werden kann [61]. Die Spinkomponenten $\Psi^{(\uparrow)}$ und $\Psi^{(\downarrow)}$ ergeben sich dabei wie folgt:

$$\Psi^{(\uparrow)} \; = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_{n_\uparrow}) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_{n_\uparrow}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{n_\uparrow}(\mathbf{r}_1) & \psi_{n_\uparrow}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{n_\uparrow}(\mathbf{r}_{n_\uparrow}) \end{vmatrix} \tag{8.3}$$

$$\Psi^{(\downarrow)} \; = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_{n_\uparrow+1}) & \psi_1(\mathbf{r}_{n_\uparrow+2}) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_n) \\ \psi_2(\mathbf{r}_{n_\uparrow+1}) & \psi_2(\mathbf{r}_{n_\uparrow+2}) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{n_\downarrow}(\mathbf{r}_{n_\uparrow+1}) & \psi_{n_\downarrow}(\mathbf{r}_{n_\uparrow+2}) & \cdots & \psi_{n_\downarrow}(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} , \tag{8.4}$$

wobei $n_\uparrow$ die Zahl der Elektronen mit $\uparrow$-Spin ($\sigma_i = \frac{1}{2}$) und $n_\downarrow$ die Zahl der Elektronen $\downarrow$-Spin ($\sigma_i = -\frac{1}{2}$) ist. Des Weiteren sind $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{n_\uparrow}$ die Ortskoordinaten der Elektronen mit $\uparrow$-Spin und $\mathbf{r}_{n_\uparrow+1}, \ldots, \mathbf{r}_n$ die Ortskoordinaten der Elektronen mit $\downarrow$-Spin. Das beschriebene Vorgehen ist zulässig, weil sowohl Erwartungswerte von spinfreien Operatoren als auch entsprechende lokale Größen, wie z.B. die lokale Energie $E_L$, durch die Faktorisierung der Slater-Determinaten in die Spinkomponenten nicht verändert werden.

$\Psi_S$ wird in der Regel aus einer vorhergehenden Ab-Initio-Rechnung übernommen. Es existieren aber auch Ansätze, ausgehend von Ab-Initio-Funktionen die im Slater-Teil verwendeten

Orbitale im Rahmen einer Varianzminimierung der Trail-Funktion zu optimieren [144, 44, 45]. In beiden Fällen werden die Orbitale in Basissätzen entwickelt, die für die Ab-Initio-Verfahren geeignet sind. Für atomare und molekulare Systeme sind diese Basissätze aus Slater-Typ-Orbitalen (STOs) oder Gauß-Typ-Orbitalen (GTOs) aufgebaut. Im einfachsten Fall ist der Slater-Teil eine Hartree-Fock-Funktion (HF-Funktion). Man bezeichnet diese Variante des FN-DQMC als DQMC/HF-Verfahren. Es werden aber auch Wellenfunktionen aus allen anderen Ab-Intio-Verfahren verwendet, in denen man die Näherung für die Wellenfunktion in Form einer Linearkombination von Slater-Determinanten erhält. Man benötigt aber in der Regel eine Linearkombination aus einer Vielzahl von Determinanten, um bessere Knotenflächen als die der HF-Funktionen zu erhalten. Neben HF-Funktionen sind bisher hauptsächlich MCSCF-Funktionen verwendet worden. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von Lüchow und Anderson [90], Flad et al. [43] und Filippi und Umrigar [44] genannt. Ein anderer Ansatz von Lüchow und Fink [93] basiert auf dem Pair-Natural-Orbital-CI-Verfahren. Da in dieser Arbeit jedoch nur HF-Funktionen in den Guidance-Funktionen verwendet worden sind, werden Multikonfigurationsansätze nicht weiter erörtert.

## 8.1 DQMC mit Standardbasissätzen

In früheren Veröffentlichungen von Lüchow und Anderson [89, 90] sind für DQMC-Rechnungen an Atomen und kleineren Molekülen mit Erfolg STO-Basissätze verwendet worden. Die Basisfunktionen (Atomorbitale) dieser Basissätze sind Produkte aus einer Kugelflächenfunktion und einer Radialfunktion. Letztere besitzen die Form $r_{iI}^n \; e^{\alpha r_{iI}}$, wobei $\alpha$ eine Konstante und $r_{iI}$ den Abstand zwischen einem Elektron $i$ und einem Kern $I$ bezeichnet. Insbesondere für größere Systeme ist es jedoch wünschenswert, den Slater-Teil $\Psi_S$ der Trial-Funktion direkt aus Standard-Ab-Initio-Rechnungen übernehmen zu können. In diesen werden aber aus rechentechnischen Gründen GTO-Basissätze verwendet, deren Funktionen die Form $x^a y^b z^c \; \rho(r_{iI})$ besitzen. Dabei ist $\rho(r_{iI})$ ein Radialteil der Form $\sum_{k=1}^{n} c_k e^{\alpha_k r_{iI}}$, und $x, y, z$ sind kartesische Koordinaten mit der Position des Kerns $I$ als Ursprung des Koordinatensystems. Entsprechend der Größe von $k$ im Radialteil spricht man dabei von einer Kontraktion primitiver GTOs $e^{\alpha_k r_{iI}}$ mit der Länge $k$. GTO-Basissätze sind in DQMC-Rechnungen indes problematisch, sofern nicht mit Pseudopotentialen für die Core-Elektronen gearbeitet wird. Die Ursache für diese Schwierigkeiten ist, dass die aus GTOs konstruierten Trial-Funktionen nicht der Elektron-Kern-Cusp-Bedingung genügen. Diese besagt, dass die exakte Wellenfunktion $\Psi$ bezüglich aller Elektron-Kern-Abstände $r_{iI}$ die folgende Bedingung erfüllt [72]:

$$\left.\frac{\partial \langle \Psi \rangle_{iI}}{\partial r_{iI}}\right|_{r_{iI}=0} \; = \; -Z_I \Psi|_{r_{iI}=0} \; . \tag{8.5}$$

Dabei ist $Z_I$ die Kernladung der Kerns $I$ und $\langle \Psi \rangle_{iI}$ bezeichnet das sphärische Mittel von $\Psi$ für das Elektron $i$, wobei die Position des Kerns $I$ der Ursprung des Polarkoordinatensystems ist. Eine Trial-Funktion erfüllt diese Bedingung nur, wenn sie am Kern eine Spitze (Cusp) der

Form $\exp(-Z_I\, r_{iI})$ aufweist. Die Kern-Cusp-Bedingung als Anforderung an die exakte Wellenfunktion ergibt sich direkt aus der Singularität der potentiellen Energie $V$ an den Atomkernen. Im Gegensatz zu STOs lassen sich durch endlichviele GTOs jedoch keine Trial-Funktionen konstruieren, die an den Kernen einen Cusp besitzen. Inbesondere für die Quanten-Monte-Carlo-Verfahren ist die Cusp-Bedingung aber von großer Bedeutung. Weist die Trial-Funktion nämlich am Kern keinen Cusp auf und ist stattdessen dort nicht nur stetig, sondern auch differenzierbar, so ist ihre lokale kinetische Energie an einem Kern nur endlich groß. Aufgrund der Singularität der potentiellen Energie an den Kernen weist daher auch die gesamte lokale Energie $E_L$ einer Trial-Funktion, welche auf GTOs basiert, an den Kernen eine Singularität auf. Die dadurch bedingte große Varianz der lokalen Energie macht die Monte-Carlo-Rechnung sehr ineffizient. Dies trifft verstärkt auf das DQMC-Verfahren zu, da eine große Varianz der lokalen Energie die Gewichte der Walker extrem stark fluktuieren lässt, bzw. im Algorithmus mit Branching die Walker-Zahl stark schwankt. Wie schon angedeutet, tritt dieses Problem bei der Verwendung von Pseudopotentialen für die Core-Elektronen nicht auf, weil das starke Abweichen der lokalen Energie $E_L$ vom exakten Wert in der Nähe der Kerne hauptsächlich auf die Core-Elektronen zurückzuführen ist. Pseudopotentiale sind unabhängig voneinander von Hurley und Christiansen [68] und Hammond et al. [60] in die QMC-Verfahren eingeführt worden. Auch Grossman und Mitas verwenden einen solchen Ansatz und haben damit eine Reihe von Rechnungen an großen Molekülen durchgeführt [54, 55, 56]. Will man jedoch zumindest für die Elemente bis Neon im Periodensystem auf eine derartige Näherung verzichten, können GTO-Basissätze nicht unmodifiziert verwendet werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die GTOs teilweise durch an sie angepasste STOs zu ersetzen. Dieses Verfahren ist in den Arbeiten von Shlyakhter et al. [130] und Sokolova et al. [132, 133] benutzt worden, welche Rechnungen an $C_8$, $C_{10}$ und $C_{20}$ enthalten. Der dort verwendete Basissatz ist eine modifizierte Form des 6-31G**-Standardbasissatzes, in dem ein angepasstes STO die kontrahierte 1s-Basisfunktion ersetzt. In den obigen Veröffentlichungen wird der modifizierte Basissatz daher mit S-31G** bezeichnet. In den vorausgegangenen Ab-Initio-Rechnungen wird das STO wiederum durch eine gefittete Kontraktion aus 10 primitiven GTOs ersetzt. Die Methode ist effizient, hat aber den Nachteil, dass die Modifikation die Basisfunktion wesentlich verändert. Im Folgenden soll eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte alternative Methode vorgestellt werden, in der die Radialfunktionen der GTOs nur im kernnahen Bereich modifiziert werden.

### 8.1.1 Berechnung von Atom-Orbitalen mittels kubischer Splines

Bevor die angesprochene Methode zur Modifikation der Basissätze erläutert werden kann, ist ein Einschub erforderlich. Um die modifizierten Funktionen später effizient berechnen zu können, werden sowohl die Radialteile $\rho(r)$ der GTOs selbst als auch die für die Berechnung der lokalen Energie erforderlichen ersten und zweiten Ableitungen von $\rho(r)$ nach $r$ durch kubische Splines ersetzt. Da die Radialteile $\rho(r)$ der GTOs nur Funktionen eines Parameters $r \in \mathbb{R}$ sind, ist dazu die Erstellung eines lediglich eindimensionalen Gitters von Interpolationsstützpunkten $\{(r_1, \rho(r_1)), \ldots, (r_n, \rho(r_n))\}$ erforderlich. Gleiches gilt für die ersten und zweiten Ableitungen der Radialteile nach $r$, $\rho'(r)$ und $\rho''(r)$. Hier speziell wird mit einem Gitter aus 4000 Stütz-

punkten für jede Funktion $\rho$ gearbeitet. Die $r_s$ sind dabei nicht äquidistant gewählt, sondern entsprechend der Formel

$$r_s \;=\; a\,\frac{\frac{s}{n}}{1-\frac{s}{n}} \quad , \quad s = 0, \ldots, n-1 \tag{8.6}$$

auf dem Intervall $[0, \infty[$ verteilt. Der hier benutzte Vorfaktor ist $a = 0.1$. Dadurch liegen viele der Stützpunkte in Nähe des Kerns, und mit steigendem Radius nimmt die Stichpunktdichte ab. Dies ist sinnvoll, da $\rho$, $\rho'$ und $\rho''$ quadratisch exponentiell abfallen. Zwischen zwei benachbarten Stützpunkten findet dann jeweils eine kubische Interpolation statt. Kubische Splines gehören zu den Standardinterpolationsverfahren und sind in [109] ausführlich beschrieben. Sie besitzen gegenüber einer linearen Interpolation den Vorteil, dass sie aufgrund der zwei zusätzlichen Polynomkoeffizienten nicht nur stetige, sondern auch differenzierbare Übergänge an den Stützpunkten ermöglichen. Nach einer einmaligen Berechnung und Abspeicherung der Koeffizienten der kubischen Interpolationspolynome ist es möglich, innerhalb der Berechnung der Trial-Funktion $\Psi_T(\mathbf{x})$ und ihrer lokalen Energie $E_L(\mathbf{x})$ an einer Stelle $\mathbf{x}$, die Radialteile $\rho$,$\rho'$ und $\rho''$ der GTOs näherungsweise über die kubischen Splines im entsprechenden Intervall $[r_i, r_{i+1}]$ zu ermitteln. Hervorzuheben ist, dass die analytischen ersten und zweiten Ableitungen durch kubische Splines ersetzt werden und nicht etwa Ableitungen von Interpolationsfunktionen berechnet werden. Letzteres würde nämlich zu nichtdifferenzierbaren ersten und nichtstetigen zweiten Ableitungen führen. In Bezug auf die in den QMC-Rechnungen angestrebten statistischen Fehlerschranken von etwa 0.3 mH ist das beschriebene Verfahren bei der angegebenen Wahl für Anzahl und Lage der Stützpunkte mehr als hinreichend genau. Tabelle 8.1 zeigt exemplarisch die durch den Einsatz der kubischen Splines bedingten Fehler in den Grundzustandsenergien von Kohlenstoff- und Sauerstoffatom. Hierbei handelt es sich um Rechnungen mit korrelierten Stichproben nach dem in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Verfahren. Auf anderem Wege lassen keine hinreichend kleine Fehlerschranken erhalten, um die Abweichung überhaupt feststellen zu können.

Tabelle 8.1: Beschleunigung der Berechnung von Atomorbitalen mit Hilfe kubischer Splines und die durch die Splines bedingten Fehler $\delta$E in den absoluten Energien in a.u.; zugrunde liegen VQMC-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz. Die Speed-up-Werte beziehen sich nur auf die für die Berechnung der Atomorbitale benötigte Rechenzeit.

| | Speed-up-Faktor | $\delta E$ |
|---|---|---|
| C-Atom | 2.2 | $2.1(1)\cdot10^{-8}$ |
| O-Atom | 2.2 | $7.2(4)\cdot10^{-8}$ |

Durch die Berechnung der Radialteile GTOs und ihrer Ableitungen über kubische Splines lassen sich nun auch analytisch aufwändige Modifikationen der Radialteile effizient durch eine Verschiebung von Stützpunkten realisieren. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Berechnung der Atomorbitale durch den Einsatz der kubischen Splines deutlich beschleunigt wird. Ursache dafür wiederum ist, dass durch die Splines die aufwändige Berechnung von Exponentialfunktionen

vermieden wird. Insbesondere werden die Berechnungen ganzer Kontraktionen aus primitiven GTOs durch die Berechnung eines einzigen kubischen Polynoms ersetzt. Der Beschleunigungsfaktor ist unabhängig von der Größe des berechneten elektronischen Systems und beträgt je nach Art des Basissatzes etwa zwischen 1.5 und 2.5.

### 8.1.2 Korrektur der 1s- und 2s-Orbitale im Bereich des Elektron-Kern-Cusps

Nachfolgend soll eine Methode beschrieben werden, die die Defizite auf GTOs basierender Trial-Funktionen behebt, ohne die Funktionen dabei so stark zu modifizieren, dass sich die zugehörigen Energiewerte im Rahmen chemischer Genauigkeit verändern. Damit ist es möglich, die Funktion direkt aus Ab-Initio-Rechnungen zu übernehmen. Bisher ist die Methode erfolgreich auf die Dunningschen Basissätze [33] cc-pVDZ bis cc-pVQZ und die entsprechenden, augmentierten Formen angewendet worden. Grundgedanke des Verfahrens ist, die 1s-Funktionen der Basissätze nur im kernnahen Bereich durch ein angepasstes STO zu ersetzen. Aufgrund der für die Radialteile der GTOs benutzten kubischen Splines ist eine solche Korrektur einfach zu realisiern. Bevor die technischen Details der Methode beschrieben werden, soll das Problem der vergrößerten Varianz einer Trial-Funktion, die auf GTOs aufgebaut ist, in einem Beispiel genauer betrachtet werden. Der obere Teil von Abbildung 8.1 zeigt die Korrektur der 1s-Funktion am Beispiel des Kohlenstoffatoms im cc-pVTZ-Basissatz. Entsprechend dieser Abbildung müsste eine Korrektur der Funktionen für Radien kleiner 0.005 bohr das Problem der divergierenden, lokalen Energien für Random-Walker mit Elektronen nahe am Kern beseitigen. Tatsächlich beobachtet man bei einer solchen Korrektur jedoch nur eine deutlich schwächere Verringerung der Varianz als in den DQMC-Rechnungen, welche mit den gemischten STO/GTO-Basissätzen durchgeführt worden sind. Der Grund dafür ist, dass es sich bei der 1s-Funktion des cc-pVTZ-Basissatzes wie bei allen GTO-Basissätzen um ein kontrahiertes GTO handelt, das sich aus mehreren primitiven GTOs zusammensetzt. Die 1s-Funktion weist daher an den Stellen Wendepunkte auf, wo sich auch die Wendepunkte der einzelnen primitiven GTOs befinden. Die resultierenden Fluktuationen in den 1s-Funktionen sind jedoch so gering, dass sie hier in der Abbildung der Funktion nicht zu erkennen sind. Zur Berechnung der lokalen Energie werden aber auch die ersten und zweiten Ableitungen der 1s-Funktionen nach $r$ benötigt. Die Fluktuationen in den 1s-Funktionen werden aber durch das Differenzieren erheblich verstärkt. Wie der untere Teil von Abbildung 8.1 zeigt, sind die Fluktuationen in der zweiten Ableitung dann enorm und signifikant bis zu einem Radius von etwa 0.1 bohr. Um die entsprechenden Schwankungen in der lokalen Energie zu beseitigen, muss der Korrekturbereich entsprechend ausgedehnt werden. Die Korrektur der 1s-Funktion im kernnahen Bereich erfüllt also zwei Aufgaben; sie erzeugt einen Cusp direkt am Kern und glättet die Funktion und damit auch ihre Ableitungen im kernnahen Bereich. Da die korrigierte Funktion nur im Bereich sehr kleiner Radien bis 0.005 bohr von der unkorrigierten Funktion signifikant abweicht und im weiteren Korrekturbereich nur eine Glättung der unkorrigierten Funktion darstellt, ist der Beitrag der Cusp-Korrektur aufgrund des $r^2$-Faktors im Volumenelement trotzdem sehr gering.

Die Konstruktion der Cusp-Korrekturfunktion wird nun im Einzelnen beschrieben. Zunächst

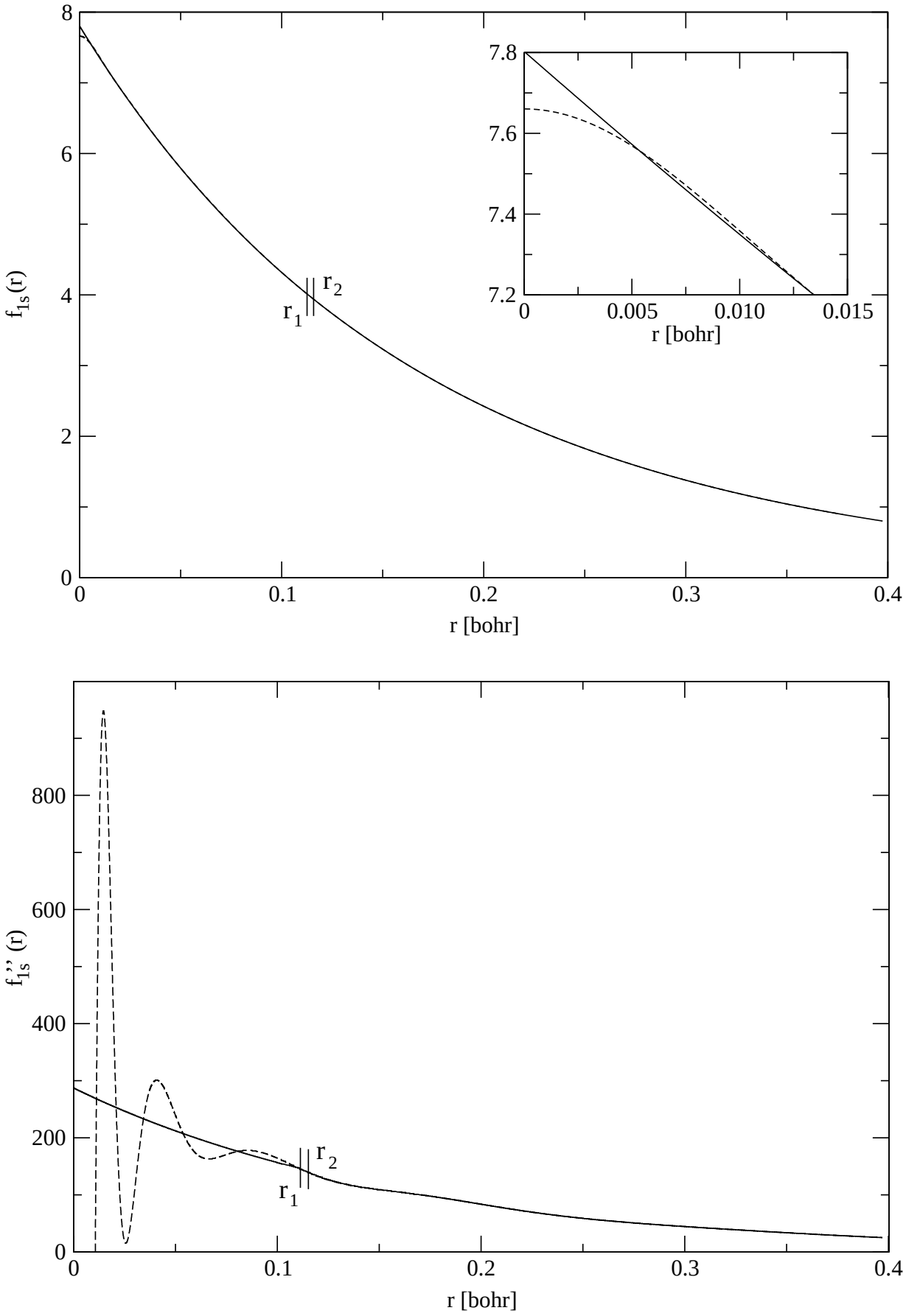


Abbildung 8.1: Cusp-Korrektur (normale Line) für die Kohlenstoff-1s-Funktion (oben) des cc-pVTZ-Basissatzes und ihre zweite Ableitung nach $r$ (unten) mit dem Korrekturradius $r_2 = 0.115$ bohr. Die Orginalfunktionen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. $[r_1, r_2]$ ist der Bereich des Übergangpolynoms.

wird eine Funktion $f_s(r) = a\,e^{-\alpha r} + c$ im Bereich $r < 0.2$ bohr an das kontrahierte GTO $f_g(r)$ angepasst, indem die Parameter $\alpha, a$ und $c$ im Rahmen einer Least-Squares-Minimierung optimiert werden. Der zusätzliche Parameter $c$ erlaubt dabei einen wesentlich verbesserten Fit von $f_s(r)$ an die kontrahierte Funktion $f_g(r)$. Nun ist noch der Korrekturradius $r_{korr}$ zu wählen. Wegen der starken Schwankungen in der zweiten Ableitung $f_g''(r)$ von $f_g(r)$ nach $r$ muss diese bei der Wahl von $r_{korr}$ besonders berücksichtigt werden. Um die Stetigkeit in der zweiten Ableitung zu erhalten, kann $r_{korr}$ nur so gewählt werden, dass $f_s''(r_{korr}) = f_g''(r_{korr})$ gilt. Andererseits müssen auch die Übergänge vom korrigierten in den nichtkorrigierten Bereich in der ersten Ableitung und der Funktion selbst stetig und differenzierbar sein. Es ist offensichtlich, dass diese Bedingungen für kein $r$ gleichzeitig erfüllt sind. Daher ist es notwendig, den Übergang zwischen korrigierter und nichtkorrigierter Funktion zu glätten. Indem man für ein schmales Intervall $[r_1, r_2]$ von 0.001 bohr mit $r_1 < r_{korr} < r_2$ ein Interpolationspolynom einführt, kann man einen stetigen und differenzierbaren Übergang an den Stellen $r_1$ und $r_2$ für die Funktion selbst als auch für ihre erste und zweite Ableitung erreichen. Dazu muss das Interpolationspolynom mindestens fünften Grades sein, weil insgesamt sechs Bedingungen zu erfüllen sind. Allerdings werden, ähnlich wie bei der kontrahierten 1s-Funktion selbst, auch die Schwankungen im Interpolationspolynom durch das Differenzieren verstärkt. Nun ist der Bereich des Interpolationspolynoms zwar nur klein, dafür sind aber die auftretenden Schwankungenen stärker als die durch die Kontraktion bedingten. Will man die Varianz der Trial-Funktion effektiv verringern, muss man deshalb anders verfahren. Statt von der Funktion selbst geht man dazu von ihrer zweiten Ableitung aus. Im ersten Schritt wird ein kubisches Polynom ermittelt, welches im Intervall $[r_1, r_2]$ einen auch an den Stellen $r_1$ und $r_2$ stetigen und differenzierbaren Übergang zwischen $f_s''(r)$ und $f_g''(r)$ bildet. Anschließend gewinnt man die erste Ableitung und die modifizierte 1s-Funktion selbst durch Integration über $r$. Die so erhaltene Funktion ist automatisch überall stetig und differenzierbar, und im Gegensatz zum Differenzieren wird das Interpolationspolynom durch die Integration sogar geglättet. Statt der ursprünglichen, aus der Least-Squares-Minimierung gewonnenen Slater-Funktion $f_s(r)$ erhält man auf diese Weise allerdings eine leicht modifizierte Funktion $\bar{f}_s(r)$ mit einem zusätzlichen, linearen Term:

$$\bar{f}_s(r) = \bar{a}\; e^{-\alpha r} + \bar{b}r + \bar{c}\;. \tag{8.7}$$

Ist das Intervall $[r_1, r_2]$ jedoch wie hier klein genug gewählt, gilt $\bar{b} \approx 0$ und $\bar{c} \approx c$. Auf diese Weise erhält man eine nur leicht modifizierte 1s-Funktion, deren erste und zweite Ableitung im Gegensatz zur Orginalfunktion keine signifikanten Fluktuationen mehr aufweisen. Für die zweite Ableitung ist der Effekt in Abbildung 8.1 dargestellt. Schließlich werden die modifizierte 1s-Funktion und ihre Ableitungen, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, durch kubische Splines ersetzt. Damit ist die modifizierte Funktion genau so effektiv berechenbar wie die unmodifizierte.

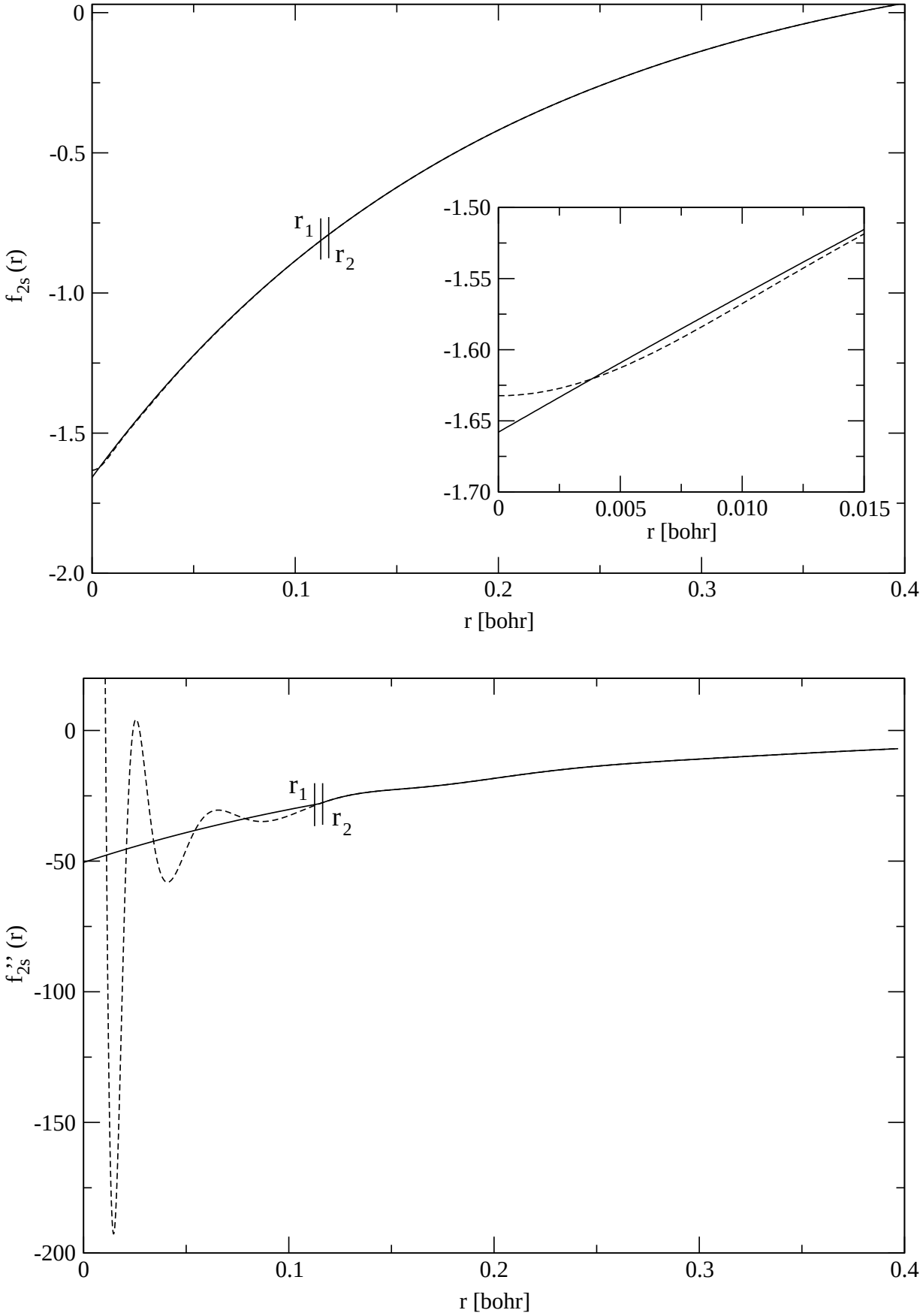


Abbildung 8.2: Cusp-Korrektur (normale Line) für die Kohlenstoff-2s-Funktion (oben) des cc-pVTZ-Basissatzes und ihre zweite Ableitung nach $r$ (unten) mit dem Korrekturradius $r_2 = 0.115$ bohr. Die Orginalfunktionen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. $[r_1, r_2]$ ist der Bereich des Übergangpolynoms.

Ebenso wie das Verhalten der 1s-Funktion im Bereich des Elektron-Kern-Cusps ist auch das der 2s-Funktionen von GTO-Basissätzen dort fehlerhaft. Bei den Dunningschen Basissätzen werden die 2s-Funktionen durch die gleiche Kontraktion wie die 1s-Funktionen beschrieben, lediglich die Vorfaktoren der einzelnen primitiven GTOs sind andere. Damit ergeben sich in abgeschwächter Form die gleichen Schwierigkeiten wie bei den 1s-Funktionen. Abbildung 8.2 zeigt dies wiederum am Beispiel der 2s-Funktion des Kohlenstoffatoms im cc-pVTZ-Basissatz. Im Prinzip kann das beschriebene Verfahren analog auch für die 2s-Funktion durchgeführt werden. Zu beachten ist lediglich, dass die 2s-Funktion in den Dunningschen Basissätzen für $r = 0$ einen negativen Wert besitzt. Daher muss mit einem negativen $\alpha$ in der Slater-Funktion $f_s(r)$ gearbeitet werden. Die Korrektur der 2s-Funktion ist von wesentlich geringerer Bedeutung als die der 1s-Funktion, führt aber dennoch zu einer weiteren Reduktion der Varianz der lokalen Energie der Trial-Funktion.

Abschließend soll die Verringerung der Varianz der lokalen Energie $var(E_L)$ von Trial-Funktionen durch Cusp-Korrekturen anhand von Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz an einigen Testsystemen demonstriert werden. Tabelle 8.2 zeigt die sich bei verschieden großen Cusp-Korrekturradien ergebenden Varianzen.

Tabelle 8.2: Varianzen bei einigen Atomen und Molekülen für verschiedene Cusp-Korrekturradien. VQMC-Rechnungen mit einer Jastrow-Funktion mit 9 Termen und dem cc-pVTZ-Basissatz mit Korrekturen der 1s- und 2s-Funktionen des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatoms. Beim Wasserstoffatom ist keine Korrektur erforderlich.

| $r_2$[bohr] | C | $r_2$[bohr] | N | $N_2$ | $r_2$[bohr] | OH | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.000 | 50(9) | 0.000 | 136(27) | 204(26) | 0 000 | 204(30) | 175(26) |
| 0.035 | 1.92 | 0.030 | 3.9 | 8.0 | 0.026 | 7.6 | 8.1 |
| 0.080 | 0.94 | 0.047 | 2.6 | 5.7 | 0.041 | 4.2 | 4.5 |
| 0.115 | 0.78 | 0.067 | 2.1 | 4.3 | 0.059 | 3.8 | 4.2 |
| | | 0 099 | 1.6 | 3.9 | 0.086 | 2.8 | 3.0 |
| | | | | | 0.121 | 2.6 | 2.9 |

Die Korrekturradien müssen je nach Atom unterschiedlich gewählt werden, da die starken Schwankungen in den zweiten Ableitungen der 1s-Funktion, wie oben beschrieben, nur bestimmte Korrekturradien zulassen. Da im cc-pVTZ-Basissatz für 1s- und 2s-Funktionen die gleiche Kontraktion benutzt wird, können bei beiden die gleichen Korrekturradien verwendet werden. Betrachtet man in der Tabelle den Rückgang der Varianz mit steigendem Korrekturradius beim Kohlenstoffatom in Kombination mit Abbildung 8.1 genauer, so stellt man fest, dass der Rückgang parallel zur Beseitigung der Fluktuation in den zweiten Ableitungen der 1s-Funktion erfolgt. Dies bestätigt, dass diese tatsächlich für die erhöhte Varianz der lokalen Energie verantwortlich sind. Insgesamt wird anhand der aufgeführten Daten deutlich, dass die Cusp-Korrektur bei der Verwendung von Standardbasissätzen in den QMC-Verfahren essenziell ist. Ohne eine solche Korrektur wären die Varianzen zu groß, um effektive Rechnungen

durchführen zu können. Zu den Werten ohne Cusp-Korrektur ($r_2 = 0$) ist noch eine Anmerkung erforderlich. Aufgrund der sehr starken Fluktuation der lokalen Energie schwanken auch die Werte der Varianz für verschiedene Stichproben stark, sogar wenn große Stichproben verwendet werden. Die Fehlerschranken der für $r_2 = 0$ angegebenen Werte sind daher sehr groß, sie lassen aber eine Abschätzung der Größenordnung der Varianzen für die nichtkorrigierte Funktion zu. Die Werte der Varianzen für die anderen Korrekturradien sind bezüglich der angegebenen Dezimalstellenzahl exakt.

Die hier beschriebene Cusp-Korrektur verändert natürlich trotz sorgfältiger Optimierung der Slater-Funktion $f_s(r)$ die Trial-Funktion bzw. Guidance-Funktion in geringem Maße. Um abzuschätzen, wie stark sich dies auf die mit Monte-Carlo berechneten Energiewerte auswirkt, sind DQMC-Rechnungen mit verschieden großen Korrekturradien $r_2$ und Zeitschritten $\Delta\tau$ durchgeführt worden. Abbildung 8.3 zeigt die Resultate solcher Rechnungen exemplarisch für die Grundzustandsenergie des Kohlenstoffatoms. Entscheidend für den Vergleich der Werte mit unterschiedlichen Korrekturradien ist dabei nur das Kurzzeitlimit $\Delta\tau \to 0$, da DQMC-Werte, wie in Abschnitt 5.8 beschrieben, stets mit einem Zeitschrittfehler behaftet sind. Aus der Abbildung geht hervor, dass im Kurzzeitlimit die berechneten Energiewerte für alle Koorekturradien im Rahmen der statistischen Fehlerschranken übereinstimmen. Extrapoliert auf $\Delta\tau = 0$ ist keine signifikante, durch die Cusp-Korrektur bedingte Abweichung der Energiewerte festzustellen. Offenbar hat die Cusp-Korrektur jedoch einen starken Effekt auf den Zeitschrittfehler; dieser wird im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert. Die Werte für die gänzlich unkorrigierte Funktion ($r_2 = 0$) sind in der Abbildung nicht aufgeführt, weil die Zeitschrittfehler in diesem Fall so groß sind, dass sie eine sichere Extrapolation des Energiewertes für $\Delta\tau = 0$ verhindern. Entsprechende VQMC-Rechnungen mit den identischen Trial-Funktionen zeigen aber ebenfalls keine Abweichung außerhalb des statistischen Rahmens. So ist die Energiedifferenz $\Delta$E zwischen den Energien der unkorrigierten und korrigierten HF/cc-pVTZ-Trial-Funktion für das Kohlenstoffatom mit einem Korrekturradius $r_2 = 0.115$ bohr zu $\delta$E= 0.1(3) mH berechnet worden. Dabei ist anzumerken, dass das VQMC-Verfahren grundsätzlich empfindlicher auf eine Modifikation der Trial-Wellenfunktion reagiert als das FN-DQMC-Verfahren, denn für das letztere sind nur die Knoten der Trial-Funktion (Guidance-Funktion) von Belang. Über VQMC-Rechnungen lässt sich also indirekt auch der Fehler des FN-DQMC-Verfahrens abschätzen. Abschließend kann man sagen, dass im Rahmen der bisherigen Rechnungen, mit Fehlerschranken von $0.3 - 0.4$ mH, keine durch die Cusp-Korrektur bedingten, statistisch signifikanten Abweichungen in den berechneten, absoluten Energien beobachtet worden sind.

### 8.1.3 Einfluss der Cusp-Korrektur auf den Zeitschrittfehler

In Abschnitt 5.8 ist bereits erläutert worden, dass alle aus DQMC-Rechnungen resultierenden Energiewerte einen Zeitschrittfehler enthalten, der mit der im entsprechenden Random-Walk benutzten Zeitschrittlänge ansteigt. Die Größe des Zeitschrittfehlers hängt außerdem vom verwendeten Näherungspropagator ab, und auch die benutzte Guidance-Funktion hat Einfluss darauf. Wie schon im vorherigen Abschnitt angedeutet zeigt sich nun, dass die besprochene Cusp-Korrektur nicht nur die Varianz der lokalen Energie der Trial- bzw. Guidance-Funktion

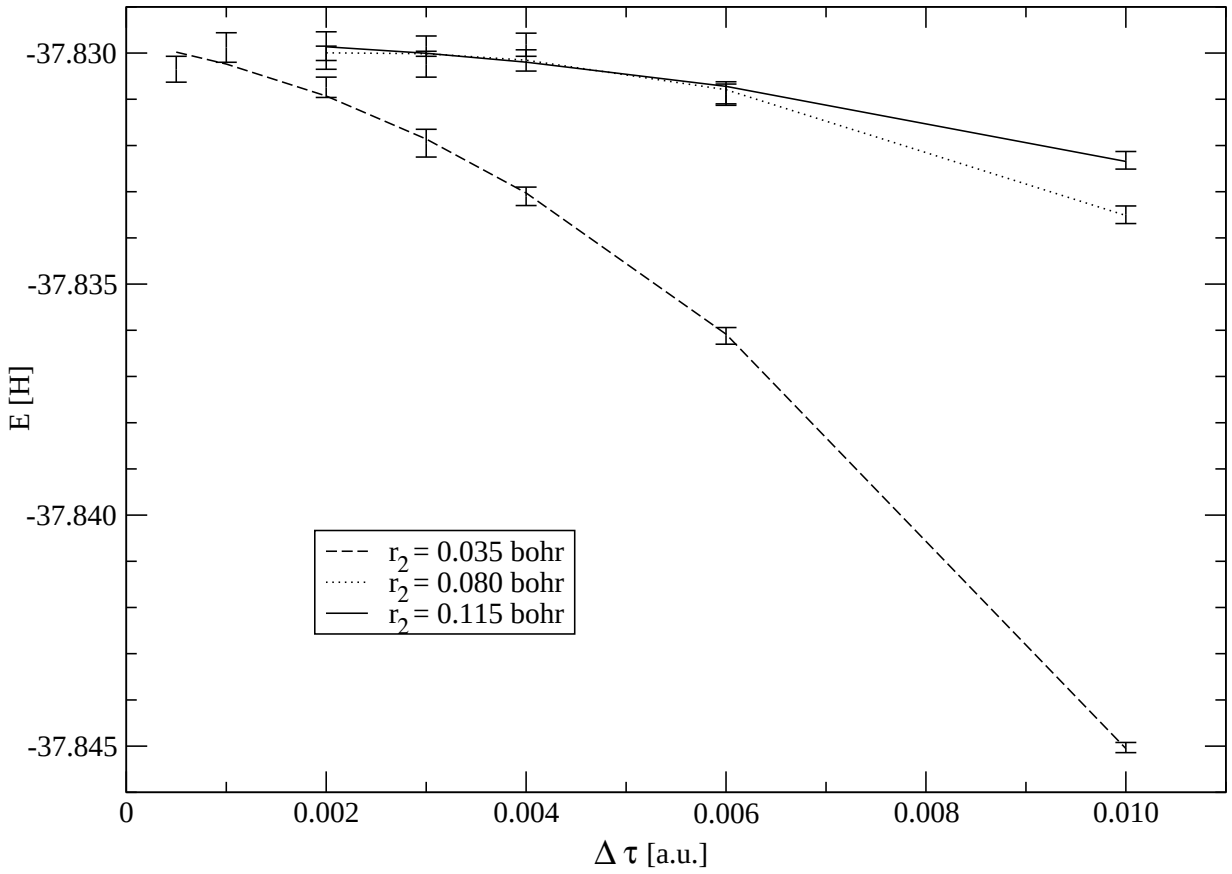


Abbildung 8.3: Zeitschrittfehler für das Kohlenstoffatom bei verschiedenen Cusp-Korrekturradien $r_2$, zugrunde liegen DQMC-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz.

verringert, sondern in DQMC-Rechnungen auch das Anwachsen des Zeitschrittfehlers mit steigender Zeitschrittlänge deutlich reduziert. Diese Verringerung ist um so stärker, je weiter der Korrekturradius in der Cusp-Korrektur gewählt wird. Wiederum sei exemplarisch auf die in Abbildung 8.3 dargestellten Grundzustandsenergiewerte für das Kohlenstoffatom aus DQMC-Rechnungen mit verschiedenen Korrekturradien und Zeitschritten verwiesen. Allgemein resultiert der Zeitschrittfehler aus den verschiedenen, in den Abschnitten 5.4 und 5.6 beschriebenen Kurzzeitnäherungen für die im DQMC-Verfahren benutzten Propagatoren. Es gibt zwei Näherungen, auf die die Güte der im DQMC als Guidance-Funktion benutzten Trial-Funktion einen Einfluss hat. Die erste ist die in Gleichung 5.50 verwendete Kurzzeitnäherung

$$e^{-\Delta\tau(\hat{L}_{FP}+E_L-E_T)} \approx e^{-\Delta\tau\hat{L}_{FP}}\, e^{-\Delta\tau(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x})+E_L(\mathbf{x}'))-E_T)} . \tag{8.8}$$

Die Güte dieser Näherung nimmt nicht nur mit wachsendem Zeitschritt $\Delta\tau$ ab, sondern ist auch von allen anderen in den Exponenten auftretenden Termen abhängig. Hier soll der Term $E_L - E_T$ genauer betrachtet werden. Für die exakte Wellenfunktion verschwindet dieser Term, da die lokale Energie $E_L$ der exakten Wellenfunktion eine Konstante und stets gleich der Referenzenergie $E_T$ ist (s. Abs. 4.3). Das heißt aber nichts anderes, als dass diese Kurznäherung für die exakte Wellenfunktion, unabhängig von der Zeitschrittlänge, gar keine Näherung ist. Andererseits wird

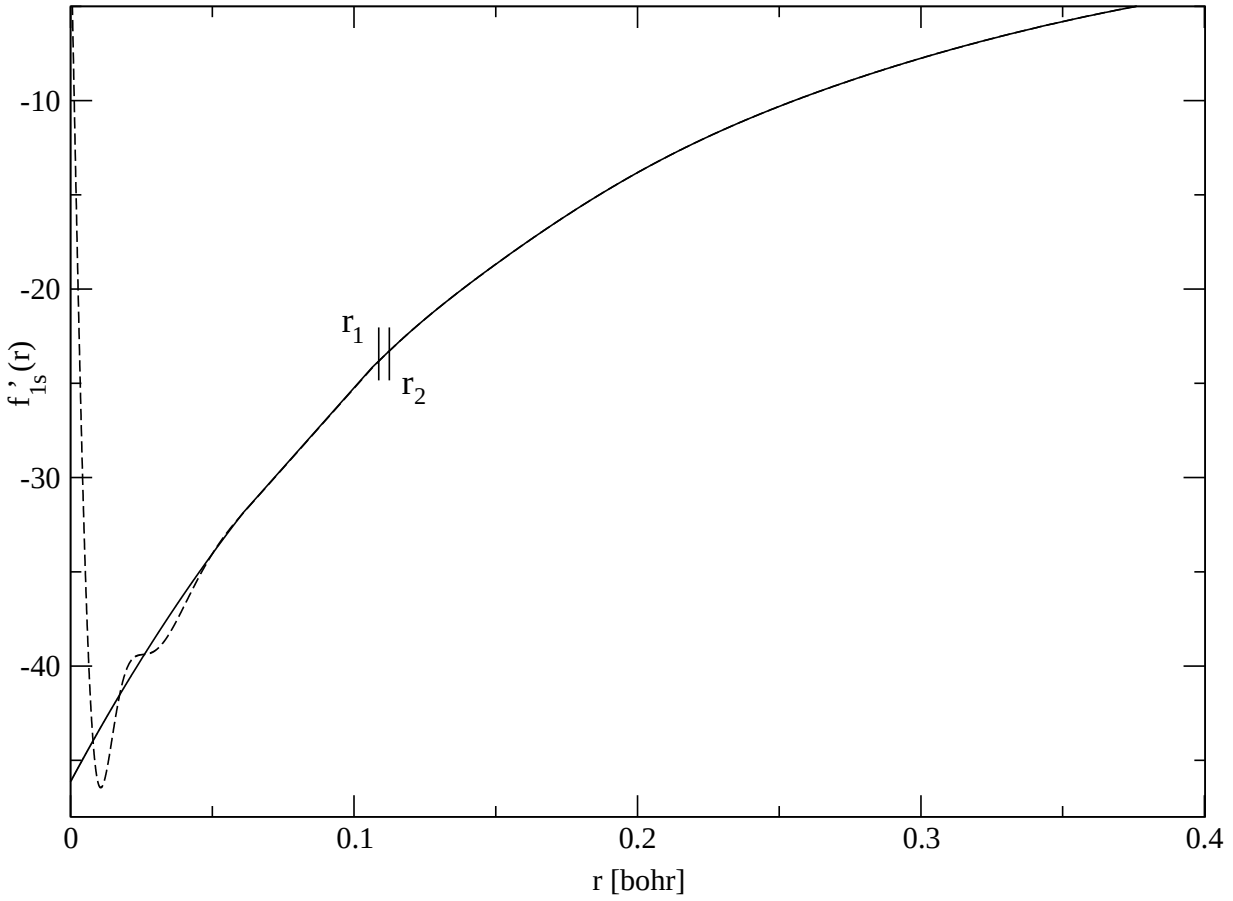


Abbildung 8.4: Cusp-Korrektur (normale Line) für die erste Ableitung der Kohlenstoff-1s-Funktion des cc-pVTZ-Basissatzes nach $r$. Der Korrekturradius $r_2$ beträgt = 0.115 bohr. Die Originalfunktion ist durch eine unterbrochene Linie dargestellt; $[r_1, r_2]$ ist der Bereich des Übergangpolynoms.

die Näherung aber immer schlechter, je stärker die lokale Energie $E_L$ der Guidance-Funktion schwankt, d.h. je geringer die Qualität der Guidance-Funktion ist. Die starken Fluktuationen in den lokalen Energien der auf GTO-Basissätzen aufbauenden Guidance-Funktionen ohne Cusp-Korrektur führen damit direkt zu einem erhöhten Zeitschrittfehler. Der hier geschilderte Zusammenhang zwischen der Güte der Guidance-Funktion und der Größe des Zeitschrittfehlers ist von allgemeiner Bedeutung bei der Konstruktion geeigneter Guidance-Funktionen. Wie in Abschnitt 5.8 erläutert, bedingt ein kleiner Zeitschrittfehler nämlich auch eine erhöhte Effizienz des DQMC-Verfahrens.

Die zweite Näherung im DQMC-Verfahren mit Importance-Sampling, welche von der Beschaffenheit der Guidance-Funktion abhängt, ist die Näherung für den Fokker-Planck-Propagator.

$$G_{FP}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \Delta\tau) \;=\; \langle \mathbf{x} | e^{-\Delta\tau \hat{L}_{FP}} | \mathbf{x}' \rangle \;\approx\; \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{x}-(\mathbf{x}'+\mathbf{F}_Q(\mathbf{x}')))^2}{2\Delta\tau}} \;. \tag{8.9}$$

Diese ist nur für einen konstanten Drift $\mathbf{F}_Q$ exakt. Weist der Drift einer Guidance-Funktion im Durchschnitt stärkere Schwankungen auf als der einer anderen, so ist die Näherung des konstanten Drifts für diese Funktion bei gleichem Zeitschritt schlechter als für die andere Funktion.

Benutzt man nun eine Guidance-Funktion, die auf einem GTO-Basissatz aufbaut, so gehen über den Gradienten $\nabla\Psi_G$ von $\Psi_G$ auch die ersten Ableitungen der Basisfunktionen in den Drift ein. Bei den kontrahierten 1s-Basisfunktionen treten aber deutliche Fluktuationen in den ersten Ableitungen der Radialteile auf. Abbildung 8.4 zeigt dies wiederum an der 1s-Funktion für das Kohlenstoffatom im cc-pVTZ-Basissatz. Hier sind die Fluktuationen zwar nicht so stark wie bei der zugehörigen zweiten Ableitung in Abbildung 8.1, trotzdem sind sie signifikant. Wie Abbildung 8.4 zeigt, wird auch dieses Verhalten durch die Modifikation der 1s-Funktion im kernnahen Bereich korrigiert. Der Drift der unmodifizierten Guidance-Funktion schwankt deshalb im kernnahen Bereich stärker als der der Funktion mit Cusp-Korrektur. Der damit durch die Näherung 8.9 gegebene Effekt auf den Zeitschrittfehler dürfte jedoch geringer sein als der zuerst beschriebene. Im Unterschied zur lokalen Energie gehen die im kernnahen Bereich wesentlich stärker fluktuierenden zweiten Ableitungen der Basisfunktionen in den Drift nämlich nicht ein. Die Korrektur des fehlerhaften Drifts in der unmittelbaren Nähe des Kerns stellt aber in jedem Fall einen positiven Nebeneffekt der beschriebenen Modifikation der Trial-Funktion dar.

## 8.2 Der Knotenfehler

Der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Zeitschrittfehler bestimmt nur die Effizienz des FN-DQMC-Verfahrens, sofern er nicht so groß ist, dass eine sichere Extrapolation für $\tau \rightarrow 0$ verhindert wird. Wie schon in Abschnitt 5.10 geschildert, bestimmt die Guidance-Funktion aufgrund der Fixed-Node-Näherung auch die Genauigkeit der mit FN-DQMC berechneten Energiewerte. Das primäre Interesse an guten Guidance-Funktionen beruht daher nicht auf dem Effizienzgewinn durch die Verringerung der Varianz der lokalen Energie und der Reduktion des Zeitschrittfehlers, sondern darauf, eine gute Näherung für die Knoten der exakten Wellenfunktion zu erhalten. Der übliche Ansatz der Guidance-Funktion als Slater-Jastrow-Produkt hat sich dabei als gut erwiesen. Dies hat hauptsächlich zwei Ursachen. Zunächst lassen sich schon mit einer HF-Wellenfunktion als Slater-Teil der Guidance-Funktion sehr hohe Anteile der Korrelationsenergie erfassen. Beispielsweise erhält man unter Verwendung einer Slater-Determinanten aus einer vorhergehenden HF/cc-pVTZ-Rechnung für das Wasser- und das Stickstoffmolekül 94% bzw. 92% der Gesamtkorrelationsenergie. Es zeigt sich des Weiteren, dass eine Fehlerkompensation bezüglich der Berechnung von Energiedifferenzen auftritt. Der Knotenfehler in den Energiedifferenzen ist deutlich geringer als die Knotenfehler in den absoluten Energien. Tabelle 8.3 zeigt dies am Beispiel zweier Dissoziationsreaktionen. Die bessere Fehlerkompensation ist der Hauptvorteil des FN-DQMC-Verfahrens gegenüber dem VQMC-Verfahren. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Bedeutung des Jastrow-Teils der Guidance- bzw. Trial-Funktion in den beiden Verfahren. Im VQMC-Verfahren liefert der Jastrow-Teil einen wesentlichen Beitrag zu den berechneten Energien. Verwendet man eine HF-Wellenfunktion als Slater-Teil der Trial-Funktion, ist dies besonders eklatant, denn bei einem solchen Ansatz werden Teile der Korrelationsenergie allein durch den Jastrow-Teil erfasst. Der Einsatz einer Jastrow-Funktion ist aber nur dann sinnvoll, wenn die Terme der Jastrow-Funktion $U$ Parameter enthalten, die für das jeweils betrachtete System auf eine geringe Varianz $var(E_L)$ der lokalen Enegie der

Trail-Funktion hin optimiert werden [29]. Dies führt zu den in Abschnitt 4.3 angesprochenen Schwierigkeiten, stets Jastrow-Faktoren von vergleichbarer Qualität zu erhalten, was letztlich eine effektive Fehlerkompensation verhindert. Im FN-DQMC-Verfahren hat der Jastrow-Faktor im Kurzzeitlimit hingegen überhaupt keinen Einfluss auf die berechneten Energien. Dies ergibt sich direkt aus dem Ansatz des Jastrow-Faktors als Exponentialfunktion $e^U$. Der Jastrow-Faktor kann nur positive Funktionswerte annehmen. Damit verändert er auch nicht die Lage der Knoten des Slater-Teils der Funktion und hat keinen Einfluss auf die Fixed-Node-Energie. Im FN-DQMC-Verfahren werden Jastrow-Faktoren nur zur Steigerung der Effizienz der Methode eingesetzt. Darauf wird in Abschnitt 8.4 genauer eingegangen. Beschränkt man sich wie hier auf HF-Determinanten im Slater-Teil, beeinflusst nur noch die Wahl des Basissatzes den Knotenfehler. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Dunningschen Basissätze cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ und deren einfach augmentierte Formen verwendet worden. Die entsprechenden Hartree-Fock-Determinanten können aufgrund der Cusp-Korrektur dabei direkt aus Rechnungen mit Standard-Ab-Initio-Programmen wie GAUSSIAN [48] oder GAMESS [127] übernommen werden. Um den Effekt der Größe des Basissatzes auf den Knotenfehler im DQMC/HF-Verfahren genauer zu untersuchen, sind mit den genannten Basissätzen an einigen kleinen Systemen FN-DQMC-Rechnungen durchgeführt worden. Tabelle 8.3 zeigt einige der Resultate.

Tabelle 8.3: Mit DQMC/HF berechnete Grundzustands- bzw. Reaktionsenergien $E_{DQMC}$ und deren Knotenfehler für vier kleine Moleküle und zwei Reaktionen dieser Moleküle. Alle Energiewerte sind in a.u. angegeben, die Reaktionsenergien zusätzlich in kJ mol$^{-1}$ im letzten Tabellenabschnitt. Die Werte für das Wasserstoffatom sind nicht aufgeführt, für dieses erhält man mit DQMC den exakten Wert von 0.5 a.u., unabhängig vom Basissatz.
$E_{DQMC}$: DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVXZ-Basissatz (X = D,T,Q) + Jastrow-Faktor
$E_{nr}$ : exakter, nichtrelativistischer Wert
$\delta E$ : Knotenfehler, Differenz $E_{DQMC} - E_{nr}$

| | cc-pVDZ | | cc-pVTZ | | cc-pVQZ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{DQMC}$ | $\delta E$ | $E_{DQMC}$ | $\delta E$ | $E_{DQMC}$ | $\delta E$ | $E_{nr}$ |
| OH | -75.7130(2) | 0.0230 | -75.7193(4) | 0.0167 | -75.7186(2) | 0.0174 | -75.736[a] |
| $H_2O$ | -76.4096(3) | 0.0284 | -76.4188(2) | 0.0192 | -76.4162(3) | 0.0218 | -76.438[b] |
| N | -54.5739(2) | 0.0154 | -54.5750(2) | 0.0143 | -54.5754(2) | 0.0139 | -54.5893[c] |
| $N_2$ | -109.4945(3) | 0.0479 | -109.4991(3) | 0.0433 | -109.4991(5) | 0.0433 | -109.5424[d] |
| $H_2O \rightarrow OH+H$ | 0.1976(4) | -0.0031 | 0.2005(4) | -0.0002 | 0.1987(4) | -0.0020 | 0.2007 |
| $N_2 \rightarrow N+N$ | 0.3468(4) | -0.0170 | 0.3492(4) | -0.0146 | 0.3482(6) | -0.0156 | 0.3638 |
| $H_2O \rightarrow OH+H$ | 519(1) | -8 | 527(1) | -1 | 522(1) | -5 | 527.3[e] |
| $N_2 \rightarrow N+N$ | 911(1) | -45 | 917(1) | -39 | 915(2) | -41 | 956.3[f] |

[a] aus dem Wert für O [25, 31] und der korrigierten, experimentellen Atomisierungsenergie von OH [66] berechnet
[b] aus dem Wert für O [25, 31] und der korrigierten, experimentellen Atomisierungsenergie von $H_2O$ [39] berechnet
[c] extrapolierter, nichtrelativistischen Wert, Lit. [25, 31]
[d] aus dem Wert für N und der korrigierten, experimentellen Atomisierungsenergie von $N_2$ [66] berechnet
[e] aus korrigierten, experimentellen Atomisierungsenergien von OH [66] und $H_2O$ [39] berechnet
[f] um die Nullpunktsenergie korrigierter, experimenteller Wert

Die Ergebnisse der Rechnungen decken sich dabei mit den Erfahrungen bei STO-Basissätzen. Beim Wechsel vom Double-Zeta- auf den Tripel-Zeta-Basissatz ist noch eine Verringerung sowohl der absoluten als auch der Knotenfehler in den Energiedifferenzen festzustellen. Der Effekt ist bei den Energiedifferenzen deutlich kleiner. Beim Übergang vom Tripel-Zeta- auf den Quadrupel-Zeta-Basissatz ist keine signifikante Veränderung mehr feststellbar. Eine geringe Verschlechterung der Energiewerte wie hier beim Wassermolekül ist möglich, aber die Ausnahme. Aufgrund dieser Resultate ist die überwiegende Zahl der Rechnungen in dieser Arbeit mit dem cc-pVTZ-Basissatz erfolgt.

## 8.3 Bond-Funktionen

Es soll nun kurz ein alternativer Ansatz zur Konstruktion von Basissätzen behandelt werden, nämlich die Einführung von zusätzlichen Bond-Funktionen in die Basissätze. In den normalen Standardbasissätzen sind sämtliche Basisfunktionen an den Kernen zentriert. Im Gegensatz dazu stehen die so genannten Bond-Funktionen [142]. Dies sind Basisfunktionen, die an den Bindungsmitten der Moleküle zentriert sind. Die Bond-Funktionen lassen sich ohne weitere Modifikationen auch im FN-DQMC-Verfahren einsetzen. Bisherige Untersuchungen zeigen, dass sich die Qualität der mit verschiedenen Ab-Initio-Verfahren berechneten Werte für Bindungsenergien deutlich verbessern lässt, indem man in die verwendeten Basissätze zusätzlich Bond-Funktionen einfügt. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von Tao und Pan [142, 143] und die von Bauschlicher und Partridge [11] genannt. In beiden Arbeiten sind Rechnungen mit Bond-Funktionen an mehreren zweiatomigen Molekülen durchgeführt worden. Tao verwendet dabei die MP4-Methode, Bauschlicher und Partridge das CCSD(T)-Verfahren. In prinzipieller Übereinstimmung mit Tao beobachten Bauschlicher und Partridge eine deutliche Verbesserung der berechneten Bindungsenergiewerte für den aug-cc-pVDZ- und den aug-cc-pVTZ-Basissatz, die bei der Verwendung größerer Basissätze jedoch kleiner wird und beim aug-cc-pV5Z-Basissatz kaum noch vorhanden ist. Ein Nachteil des Einsatzes von Bond-Funktionen ist, dass der Basissatzsuperpositionsfehler (BSS-Fehler) erheblich größer ist als bei normalen Basissätzen und eine anschließende Korrektur der berechneten Werte unumgänglich macht. Als BSS-Fehler bezeichnet man den Effekt, dass ein gebundenes System durch einen endlichen Basissatz stets besser beschrieben wird als die getrennten Subsysteme durch den gleichen Basissatz. Im gebundenen Zustand leisten nämlich zur Beschreibung der einzelnen Subsysteme auch die Basisfunktionen der anderen Subsysteme einen Beitrag. Da die in der Regel als Basisfunktionen benutzten GTOs quadratisch exponentiell abfallen, ist der Effekt stark entfernungsabhängig. Aufgrund des geringeren Abstandes der Bond-Funktionen zu beiden durch die jeweilige Bindung gekoppelten Subsystemen ist der Effekt beim Einsatz von Bond-Funktionen deutlich stärker. Für das Basissatzlimit verschwindet der BSS-Fehler sowohl mit als auch ohne Bond-Funktionen. Insbesondere beim Double-Zeta- und Tripel-Zeta-Basissatz ist er aber noch stark. Der Fehler tritt in abgeschwächtem Maße auch bei Basissätzen ohne Bond-Funktionen auf. Als Beispiel seien hier die BSS-Fehler in den mit CCSD(T) berechneten Dissoziationsenergien für das Stickstoffmolekül genannt. Die Werte sind in Tabelle 8.5 aufgeführt. Für den aug-cc-pVDZ-Basissatz ermitteln Bauschlicher und Partridge hier einen BSS-Fehler von 16.5 kJ $mol^{-1}$, für den aug-

cc-pVTZ-Basissatz beträgt der Fehler 7.8 kJ $mol^{-1}$. Ohne Korrektur des BSS-Fehlers erhält man hier sowohl mit als auch ohne Bond-Funktionen höhere Dissoziationsenergien, da, wie oben erläutert, das Stickstoffmolekül als Gesamtsystem besser beschrieben wird als die einzelnen Stickstoffatome. Daher bewirkt der BSS-Fehler hier eine Fehlerkompensation. Dieser Effekt ist bei der Berechnung von Dissoziationsenergien mit Ab-Initio-Verfahren die Regel, und auch Bauschlicher und Partridge [11] beobachten ihn bei allen ihren Testsystemen.

Tabelle 8.4: Absolute Energien in Hartree für das Stickstoffmolekül und das Stickstoffatom. DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVDZ- und dem cc-pVTZ-Basissatz jeweils mit und ohne zusätzliche Bond-Funktionen BF. $E_{nr}$ bezeichnet den exakten, nichtrelativistischen Wert.

| | N | $N_2$ |
|---|---|---|
| cc-pVDZ | -54.5739(2) | -109.4945(3) |
| cc-pVDZ + BF | -54.5729(3) | -109.4975(3) |
| cc-pVTZ | -54.5750(2) | -109.4991(3) |
| cc-pVTZ + BF | -54.5757(3) | -109.4996(3) |
| $E_{nr}$ | -54.5893[a] | -109.5424[a] |

[a] siehe Tabelle 8.3

Im Hinblick auf die Verbesserung der mit Ab-Initio-Verfahren berechneten Bindungsenergien durch Bond-Funktionen ist hier untersucht worden, ob sich der Knotenfehler bei FN-DQMC-Rechnungen durch den Einsatz von Bond-Funktionen reduzieren lässt. Tabelle 8.4 zeigt exemplarisch die Resultate von entsprechenden FN-DQMC-Rechnungen für das Stickstoffmolekül. Dabei sind der cc-pVDZ- und der cc-pVTZ-Basissatz jeweils mit und ohne zusätzliche Bond-Funktionen (BF) verwendet worden. Die zusätzlichen Bond-Funktion entsprechen denen aus der Arbeit von Bauschlicher und Partridge. Es handelt sich dabei um drei sp-Funktionen mit den Exponenten 1.8, 0.6 und 0.2, zwei d-Funktionen mit den Exponenten 1.2 und 0.4, und eine f-Funktion mit dem Exponenten 0.8. Zur Abschätzung des BSS-Fehlers bei den Dissoziationsenergien für das Stickstoffmolekül ist auch das Stickstoffatom ohne und mit den zusätzlichen Bond-Funktionen berechnet worden. Für den cc-pVTZ-Basissatz sind die Werte im Rahmen der statistischen Genauigkeit identisch, wobei die Standardabweichung 0.2 bzw. 0.3 mH beträgt. Beim cc-pVDZ-Basissatz befindet sich die Abweichung genau an der Grenze der statistischen Relevanz. Wenn überhaupt, ist aber eine geringe Verschlechterung der absoluten Energie durch die zusätzlichen Bond-Funktion festzustellen. Dies ist grundsätzlich möglich, weil eine niedrigere HF-Energie des Slater-Teils der Guidance-Funktion nicht zwangsläufig einer besseren Beschreibung der Knotenflächen durch diese Funktion entspricht. Zur Berechnung der in Tabelle 8.5 aufgeführten Dissoziationsenergien sind daher stets die Werte aus Rechnungen ohne Bond-Funktionen verwendet worden. Des Weiteren zeigen die Rechnungen, dass sich durch den Einsatz der Bond-Funktionen der Wert der absoluten Energie des Stickstoffmoleküls für den cc-pVDZ-Basissatz signifikant verbessern lässt. Beim cc-pVTZ-Basissatz ist hingegen keine Verbesserung mehr feststellbar. Damit bleibt der Effekt, wie Tabelle 8.5 anhand der aus den

absoluten Energien berechneten elektronischen Anteile der Dissoziationsenergien zeigt, deutlich hinter dem zurück, der bei den CCSD(T)-Rechnungen festzustellen ist. Auch hier zeigt sich die schon in früheren Rechnungen beobachtete, stärkere Unabhängigkeit des FN-DQMC-Verfahrens bezüglich der Basissatzwahl gegenüber anderen Verfahren. Aufgrund des relativ geringen Effekts der Bond-Funktionen auf den Knotenfehler ist dieser Ansatz nicht weiter verfolgt worden.

Tabelle 8.5: Dissoziationsenergien $D_e$ in kJ mol$^{-1}$ für das Stickstoffmolekül. DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVDZ- und dem cc-pVTZ-Basissatz jeweils mit und ohne zusätzliche Bond-Funktionen (BF) im Vergleich mit CCSD(T)-Rechnungen mit den aug-cc-pVDZ- und dem aug-cc-pVTZ-Basissatz ebenfalls mit und ohne Bond-Funktionen. Die CCSD(T)-Werte sind sowohl ohne als auch mit BSS-Fehlerkorrektur (- BSSE) angegeben. Zusätzlich ist auch der BSS-Fehler selbst aufgeführt.

| | FN-DQMC | | CCSD(T)[a] | - BSSF[a] | BSSE |
|---|---|---|---|---|---|
| cc-pVDZ | 911(1) | aug-cc-pVDZ | 839.1 | 822.7 | 16.5 |
| cc-pVDZ + BF | 919(1) | aug-cc-pVDZ + BF | 1006.0 | 906.3 | 99.7 |
| cc-pVTZ | 917(1) | aug-cc-pVTZ | 912.8 | 905.0 | 7.8 |
| cc-pVTZ + BF | 918(1) | aug-cc-pVTZ + BF | 951.9 | 926.9 | 25.0 |
| Exp.[b] | 956.3 | | | | |

[a] Lit. [11]
[b] siehe Tabelle 8.3

## 8.4 Jastrow-Faktoren

Wie in Abschnitt 8.2 erläutert, hat der Jastrow-Faktor im VQMC-Verfahren den Zweck, einen möglichst großen Teil der Korrelationsenergie zu erfassen. Da jedoch das FN-DQMC-Verfahren Thema dieser Arbeit ist, spielt dieser Punkt in den im folgenden beschriebenen Untersuchungen keine Rolle. Im FN-DQMC-Verfahren bewirkt er im Gegensatz zum VQMC keine Veränderung des Kurzzeitlimits für die Energien. Aufgrund seiner exponentiellen Form hat er keinen Einfluss auf die Knoten der Guidance-Funktion $\Psi_G$, und nur von diesen ist der FN-DQMC-Wert abhängig. Er ist aber maßgebend für die Effizienz des Verfahrens. Im FN-DQMC-Verfahren ist das primäre Zweck des Jastrow-Faktors, die Varianz der lokalen Energie der Guidance-Funktion zu reduzieren und damit die Effizienz des Verfahrens zu steigern. Wie schon in Abschnitt 4.3 beschrieben, ist die lokale Energie für eine exakte Wellenfunktion $\Psi$ eine Konstante mit Wert $E$, dem zu $\Psi$ gehörenden Energieeigenwert. Für die anstelle dieser verwendete Guidance-Funktion $\Psi_G$ schwankt die lokale Energie $E_L$ jedoch, und zwar insbesondere in den Bereichen, in denen sie deutlich von der exakten Wellenfunktion $\Psi$ abweicht. Einer dieser Bereiche ist für Slater-Teile von $\Psi_G$, welche auf GTOs aufbauen, schon ausführlich behandelt worden, nämlich der unmittelbare Kernbereich. Das Defizit des auf GTOs aufbauenden Slater-Teils bezüglich des Elektron-Kern-Cusps, welches zu einer erhöhten Varianz führt, wird durch die besprochene Cusp-Korrektur indes weitgehend beseitigt. Ein anderes Defizit der Slater-Teile ist sehr ähnlich

gelagert, betrifft jedoch alle auf Ein-Teilchen-Funktionen aufgebauten Näherungswellenfunktionen. Die Betrachtung soll wiederum von der potentiellen Energie ausgehen. Die Atomkerne sind nicht die einzigen Stellen, an denen die potentielle Energie eines Elektronensystems Singularitäten aufweist. Auch für gegen 0 strebende Elektron-Elektron-Abstände $r_{ij}$ geht die potentiellen Energie gegen unendlich. Analog zum Elektron-Kern-Cusp existiert hier eine Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung [72]:

$$\left.\frac{\partial\langle\Psi\rangle_{ij}}{\partial r_{ij}}\right|_{r_{ij}=0} = \left.\frac{1}{2}\Psi\right|_{r_{ij}=0} . \tag{8.10}$$

$\langle\Psi\rangle_{ij}$ bezeichnet das sphärische Mittel von $\Psi$ für das Elektron $i$, wobei die Position des Elektrons $j$ der Ursprung des Polarkoordinatensystems ist. Entsprechend der Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung besitzt die exakte Wellenfunktion an diesen Stellen einen Cusp der Form $\exp(\frac{1}{2}\, r_{ij})$. Im Gegensatz zum Elektron-Kern-Cusp weist er in die negative Richtung. Da Ein-Teilchen-Funktionen die Elektron-Elektron-Abstände nicht explizit enthalten, ist es sehr aufwändig, mit allein auf solchen aufbauenden Funktionen dieses Verhalten in guter Näherung zu beschreiben. Ein echter Cusp lässt sich mit Ein-Teilchen-Funktionen überhaupt nicht erzeugen. Dies ist auch ein Hauptproblem aller Standard-Ab-Initio-Methoden (s. Abs. 2.2). Die Hauptaufgabe des Jastrow-Teils, dessen Terme explizit die Elektron-Elektron-Abstände enthalten, ist es, dieses Defizit des Slater-Teils der Guidance-Funktion zu beseitigen. Auch innerhalb der Ab-Initio-Methoden existieren Verfahren, in denen dieses Problem durch den Einsatz von Elektron-Elektron-Termen gelöst wird. Diese Verfahren sind unter dem Begriff R12-Methoden bekannt [82, 74, 105]. Unter Verwendung hochwertiger Basissätze erhält man mit diesen Methoden extrem genaue Resultate [75, 102]. Allerdings ist der Rechenaufwand der R12-Methoden höher als der Aufwand der jeweiligen Standard-Ab-Initio-Verfahren (z.B. CCSD(T)), auf denen die R12-Methoden aufbauen.

### 8.4.1 Jastrow-Terme

Da die Terme des Exponenten $U$ des Jastrow-Faktors explizit die Elektron-Elektron-Abstände enthalten, besteht die Möglichkeit, den Jastrow-Faktor so zu konstruieren, dass er die Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung erfüllt. Bevor im Anschluss einige Ansätze für Jastrow-Terme vorgestellt werden, von denen einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden ist, sollen noch einige grundsätzliche Anforderungen an die Jastrow-Terme kurz erläutert werden. Der erste Punkt betrifft die nähere Umgebung des unmittelbaren Elektron-Elektron-Kern-Cusps. Auch hier treten noch starke Korrelationseffekte auf. Eine genau funktionale Form ist jedoch nicht bekannt und sicherlich auch vom betrachteten System abhängig. Der Ansatz muss daher flexibel genug sein, um auch in diesem Bereich eine Verbesserung der Guidance-Funktion $\Psi$ erreichen zu können. Der zweite Punkt betrifft die Reichweite der Terme. Korrelationseffekte besitzen nur eine kurze Reichweite. Die Jastrow-Terme sollten daher Bereiche der Guidance-Funktion mit ausschließlich relativ großen Elektron-Elektron-Abständen $r_{ij}$ unverändert lassen, da diese Bereiche schon durch den Slater-Teil sehr gut beschrieben werden. Dazu müssen die Jastrow-Terme für große $r_{ij}$

in eine Konstante übergehen. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Jastrow-Faktoren beschrieben und im Anschluss daran im Hinblick auf ihre Effizienz verglichen. Zuvor sollen jedoch einige allgemeine Anmerkungen zur Effizienz von Jastrow-Faktoren im FN-DQMC erfolgen.

**Der Rechenaufwand beim Einsatz von Mehr-Teilchen-Termen**

Wie erläutert, ist der Einsatz von Jastrow-Faktoren im FN-DQMC-Verfahren eine reine Effizienzfrage und dient nur zur Reduktion der Varianz der lokalen Energie. In diesem Zusammenhang muss aber auch die zur Berechnung der Jastrow-Terme zusätzlich benötigte Rechenzeit beachtet werden. Ob diese relevant ist oder nicht, hängt hauptsächlich davon ab, welche Typen von Termen im Exponenten $U$ des Jastrow-Faktors auftreten. Enthält die Jastrow-Funktion $U$ nur Elektron-Elektron-Terme $u_{ee}$ und Elektron-Kern-Terme $u_{eI}$, so gilt:

$$U \;=\; \sum_{i<j} u_{ee}(r_{ij}) \;+\; \sum_{i,I} u_{eI}(r_{iI}) \;. \tag{8.11}$$

Sowohl die $u_{ee}$ als auch die $u_{eI}$ sind Zwei-Teilchen-Terme, deren Anzahl bei Molekülen quadratisch mit der Systemgröße ansteigt. Ebenso verhält sich dann der Rechenaufwand. In diesem Fall ist der Jastrow-Faktor nicht die rechenzeitbestimmende Größe im DQMC-Algorithmus. Dies ändert sich, wenn der Jastrow-Faktor auch Drei-Teilchen-Terme, wie z.B. Elektron-Elektron-Kern-Terme $u_{eek}$, enthält, deren Anzahl in dritter Potenz mit der Systemgröße ansteigt.

$$\begin{aligned} U \;=\; & \sum_{i<j} u_{ee}(r_{ij}) \;+\; \sum_{i,I} u_{eI}(r_{iI}) \\ & +\; \sum_{i<j<k} u_{eee}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \;+\; \sum_{i<j,I} u_{eek}(r_{ij}, r_{iI}, r_{jI}) \;+\; \sum_{i,I<J} u_{ekk}(r_{iI}, r_{iJ}, r_{IJ}) \end{aligned} \tag{8.12}$$

Schon beim Einsatz relativ weniger verschiedener Drei-Teilchen-Terme wird die Berechnung des Jastrow-Faktors zum zeitbestimmenden Schritt des DQMC-Verfahrens. Des Weiteren ist der Effekt der Drei-Teilchen-Terme auf die Varianz der lokalen Energie der Guidance-Funktion nicht sonderlich groß (s. Tab. 8.6). Bei den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen blieb die Varianzverringerung durch zusätzliche Drei-Teilchen-Terme stets deutlich hinter einer Halbierung zurück. Aus diesem Grund macht es keinen Sinn, im DQMC-Verfahren mit Jastrow-Faktoren zu arbeiten, die eine große Zahl von verschiedenen Drei-Teilchen-Termen oder sogar Terme höherer Ordunug beinhalten. Der Effizienzgewinn durch die Reduktion der Varianz wird durch den erhöhten Zeitbedarf zur Berechnung der Terme überkompensiert. Es ist dann effizienter, einen einfacheren Jastrow-Teil zu wählen und die Stichprobengröße zu erhöhen. Auch wenn die spezielle Wahl der einzelnen Mehr-Teilchen-Terme die Skalierung nicht beeinflusst, sollten aus dem obigen Grund auch keine allzu komplexen Jastrow-Terme verwendet werden.

**Jastrow-Terme nach Schmidt und Moskowitz**

Der erste Ansatz, der hier beschrieben werden soll, basiert auf einem Vorschlag von Boys und Handy [14, 15] und ist erstmals von Schmidt und Moskowitz [126] für Monte-Carlo-Rechnungen verwendet worden. Die Jastrow-Funktion $U$ wird dabei wie folgt angesetzt:

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i<j} u_{ee}(r_{ij}) + \sum_{i,I} u_{ek}(r_{iI}) + \sum_{i<j,I} u_{eek}(r_{ij}, r_{iI}, r_{jI}) \\ &= \sum_{i<j} \left( \sum_{k} c_k \, \bar{r}_{ij}^{k} \right) + \sum_{i,I} \left( \sum_{l} c_l \, \bar{r}_{iI}^{l} \right) + \sum_{i<j,I} \left( \sum_{p,m,n} c_{pmn} \, \bar{r}_{ij}^{p} \, (\bar{r}_{iI}^{m} \bar{r}_{jI}^{n} + \bar{r}_{jI}^{m} \bar{r}_{iI}^{n}) \right) . \end{aligned} \tag{8.13}$$

Die $\bar{r}_{iI}$ bzw. $\bar{r}_{ij}$ sind dabei modifizierte Abstände der Form

$$\begin{aligned} \bar{r}_{iI} &= \frac{a_I \, r_{iI}}{1 + a_I \, r_{iI}} \\ \bar{r}_{ij} &= \frac{b \, r_{ij}}{1 + b \, r_{ij}} . \end{aligned} \tag{8.14}$$

Die modifizierten Abstände zeigen einen nahezu linearen Anstieg für kleine $r_{iI}$ und $r_{ij}$, für größere Abstände gehen $\bar{r}_{ij}$ und $\bar{r}_{iI}$ gleichmäßig in eine Konstante über. Sie zeigen damit das für Jastrow-Terme gewünschte Verhalten. Es fällt auf, dass im Gegensatz zum allgemeinen Ansatz auf Elektron-Elektron-Elektron-Terme $u_{eee}$ und Elektron-Kern-Kern-Terme $u_{ekk}$ verzichtet wird und nur Elektron-Elektron-Kern-Terme $u_{eek}$ auftreten. Letztere dienen einer Verbesserung der Guidance-Funktion im Core-Bereich. Die Elektron-Elektron-Elektron-Terme $u_{eee}$ sind gegenüber diesen von geringerer Bedeutung, ebenso wie Terme höherer Ordnung [65]. Der Einsatz von Elektron-Kern-Kern-Termen $u_{ekk}$ ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ohnehin wenig zweckmäßig. Schmidt und Moskowitz verwenden in ihrem Ansatz nur einen linaren Term. Dieser ist ein Elektron-Elektron-Term, bei dem die Parameter $c$ und $b$ so gewählt werden, dass die Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung erfüllt ist. Alle anderen Terme sind höherer Potenz und liefern keinen Beitrag zum Elektron-Elektron-Cusp. Dies wird sofort klar, wenn man den Jastrow-Faktor $e^U$ als Produkt von Exponetialfunktionen mit den einzelnen Jastrow-Termen als Exponenten schreibt. Für einen einzelnen linearen Term ergibt sich dann der Ausdruck:

$$\exp\left( c \, \frac{b \, r_{ij}}{1 + b \, r_{ij}} \right) . \tag{8.15}$$

Werden die Parmeter $b$ und $c$ so gewählt, dass $c\,b = 0.5$ gilt, so erfüllt dieser Ausdruck die Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung, denn für kleine $r_{ij}$ geht er in

$$\exp\left( c \, b \, r_{ij} \right) \tag{8.16}$$

über. Alle Terme mit höheren Potenzen $k$ führen hingegen zu Ausdrücken, die sich für kleine $r_{ij}$ wie $\exp(b\, r_{ij}^k)$ verhalten, und haben keinen Effekt auf den unmittelbaren Elektron-Elektron-Cusp. Sie dienen der Verbesserung der Guidance-Funktion in der Umgebung des unmittelbaren Cusp-Bereichs.
Der Einsatz der Elektron-Elektron-Terme führt logischerweise zu einer erhöhten Abstoßung der Elektronen untereinander, auch bei größeren Abständen. Dies führt zu einer Abnahme der Elektronendichte insgesamt [21]. Will man die Qualität der Guidance-Funktion verbessern, muss diese Störung der durch den Slater-Teil gegebenen, guten Näherung für die exakte Dichte unbedingt kompensiert werden. Dazu dienen die Elektron-Kern-Terme. Erst durch eine Kombination beider Termarten ist einer Verbesserung der Guidance-Funktion möglich. Aufgrund der Parameter $c_k$, $c_l$, $c_{pnm}$, $a_I$ und $b$ ist der Ansatz hinreichend flexibel. Die Parameter werden für jedes System gesondert optimiert. Das Verfahren entspricht dem von Schmidt und Moskowitz [126] benutzten. Es wird die Varianz der lokalen Energie $E_L$ von $\Psi_G$ bezüglich einer Referenzenergie $E_T$ minimiert, welche eine Näherung für die exakte Energie ist. Dies geschieht anhand einer hinreichend großen Stichprobe ($2000 < N < 5000$) der Dichte $\Psi_G^2$:

$$var(E_L) \; = \frac{\sum_i \left( \frac{\hat{H}\Psi_G(x_i)}{\Psi_G(x_i)} \; - \; E_T \right)^2}{N} \; . \tag{8.17}$$

Da die Parameter die Guidance-Funktion $\Psi_G$ und damit auch die Dichte $\Psi_G^2$ verändern, muss die Optimierung iterativ erfolgen. Dabei haben sich drei Iterationsschritte als ausreichend erwiesen. In Literatur [126] vergleichen Schmidt und Moskowitz einige Jastrow-Faktoren bestehend aus unterschiedlich vielen Termen des beschriebenen Typs in ihrer Effizienz, allerdings bezüglich der mit VQMC-Rechnungen erfassten Anteile der Korrelationsenergie. Die zwei einfacheren dieser Jastrow-Faktoren haben sich auch für DQMC-Rechnungen als effizient erwiesen und sind bereits in früheren Arbeiten von Anderson und Lüchow [89, 90] verwendet worden. Der erste besteht aus vier Elektron-Elektron-Termen $u_{ee}$ mit den Potenzen $k = 1$ bis 4 und drei Elektron-Kern-Termen $u_{ek}$ mit den Potenzen $k = 2$ bis 4. Dieser Jastrow-Faktor wird hier entsprechend der Gesamtzahl der Termtypen mit $\mathrm{SM}_7$ bezeichnet. Es wird kein linearer Elektron-Kern-Term verwendet, da dieser Einfluss auf den Elektron-Kern-Cusp hätte. Der zweite Jastrow-Faktor baut direkt auf dem ersten auf und enthält zusätzlich zwei Elektron-Elektron-Kern-Terme $u_{eek}$ mit den Potenzen $p$ =0, $m$ =2, $n$ =2 bzw. $p$ =2, $m$ =2, $n$ =0. Dieser wird hier mit $\mathrm{SM}_9$ abgekürzt.

### Jastrow-Terme nach Mitas

Mitas benutzt in seinem Ansatz [100] für die Jastrow-Terme die gleichen modifizierten Abstände wie Schmidt und Moskowitz 8.15, setzt jedoch nur quadratische Terme ein. Anstelle der Potenzentwickung verwendet er eine Reihenentwicklung in den Parametern $a_I$ und $b$:

$$U = \sum_{i<j} \frac{c_0}{\alpha}\, e^{-\alpha r_{ij}} + \sum_{i<j} \left( \sum_k c_k\, \bar{r}_{ij}^{(k)} \right) + \sum_{i,I} \left( \sum_l c_l\, \bar{r}_{iI}^{(l)} \right) + \sum_{i<j,I} \left( \sum_{p,m,n} c_{pmn}\, \bar{r}_{ij}^{(p)}\, (\bar{r}_{iI}^{(m)} \bar{r}_{jI}^{(n)} + \bar{r}_{jI}^{(m)} \bar{r}_{iI}^{(n)}) \right) . \tag{8.18}$$

Dabei sind $\bar{r}_{iI}^{(l)}$ bzw. $\bar{r}_{ij}^{(k)}$ nun Terme des Typs

$$\bar{r}_{iI}^{(l)} = \left( \frac{a_I^{(l)}\, r_{iI}}{1 + a_I^{(l)}\, r_{iI}} \right)^2 , \quad a_I^{(l)} = \frac{a_I^{(0)}}{2^{l-1}} \tag{8.19}$$

$$\bar{r}_{ij}^{(k)} = \left( \frac{b^{(l)}\, r_{ij}}{1 + b^{(l)}\, r_{ij}} \right)^2 , \quad b^{(k)} = \frac{b^{(0)}}{2^{k-1}} .$$

Alle diese quadratischen Terme leisten keinen Beitrag zum Elektron-Elektron-Cusp, sondern dienen der Verbesserung der Guidance-Funktion in der Umgebung des unmittelbaren Cusp-Bereichs. Zusätzlich führt Mitas einen exponentiellen Elektron-Elektron-Term ein, dessen Parameter $c_0$ und $\alpha$ so gewählt werden, dass er die Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung erfüllt.

In dieser Arbeit sind ähnlich wie bei den Termen nach Schmidt und Moskowitz auch bei diesem Ansatz ein Jastrow-Faktor nur aus $u_{ee}$-Termen und $u_{eI}$-Termen und ein darauf aufbauender mit zusätzlichen $u_{eek}$-Termen eingesetzt. Die $u_{eek}$-Terme sind dabei von der gleichen Struktur wie diejenigen, die im $SM_9$-Jastrow-Faktor verwendet werden. Bei den $u_{ee}$-Termen und $u_{eI}$-Termen läuft die Reihenentwicklung bis zum dritten Glied, bei den $u_{eek}$-Termen wird sie nach dem zweiten Glied abgebrochen. Der Jastrow-Faktor ohne $u_{eek}$-Terme wird hier mit $MI_7$, der mit $u_{eek}$-Termen mit $MI_{11}$ bezeichnet. Die Optimierung der Parameter dieser Jastrow-Faktoren erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie die der Parameter im Ansatz von Schmidt und Moskowitz. Die $c_k$, $c_l$, $c_{pmn}$, $a_I^{(0)}$ und $b^{(0)}$ sowie $\alpha$ sind dabei die zu optimierenden Parameter.

### Exponentielle Jastrow-Terme mit unterschiedlicher Reichweite

Ein für diese Arbeit entwickelter, alternativer Ansatz des Jastrow-Faktors baut auf dem von Schmidt und Moskowitz auf. Die Struktur der Potenzentwicklung wird dabei unverändert übernommen. Es werden jedoch andere modifizierte Abstände verwendet, und zwar zwei verschiedene Typen mit unterschiedlicher Reichweite. Die Terme des ersten Typs haben die Form

$$\bar{r}_{iI}^{(1)} = 1 - e^{-\alpha_I r_{iI}} \tag{8.20}$$

$$\bar{r}_{ij}^{(1)} = 1 - e^{-\beta r_{ij}} \tag{8.21}$$

und besitzen aufgrund ihres exponentiellen Charakters eine wesentlich kürzere Reichweite als die modifizierten Abstände in den zuvor beschriebenen Ansätzen. Exponentielle Terme dieses

Typs sind in anderer Form bereits verwendet worden. Huang, Umrigar und Nightingale [65] benutzen sie anstelle der unmodifizierten Abstände $r_{iI}$ bzw. $r_{ij}$ in Gleichung 8.15 im Rahmen eines sehr komplexen Ansatzes eines Jastrow-Faktors für das VQMC-Verfahren. Die Terme des zweiten Typs haben die Form

$$\bar{r}_{iI}^{(2)} = e^{-\gamma_I / r_{iI}} \tag{8.22}$$

$$\bar{r}_{ij}^{(2)} = e^{-\varepsilon / r_{ij}} \; . \tag{8.23}$$

Sie zeichnen sich durch eine höhere Reichweite aus, aber auch dadurch, dass sie für kleine Abstände keinen nennenswerten Betrag liefern. Kurz- und langreichweitiger Termtyp sind mit für sie typischen Parametern in Abbildung 8.5 dargestellt. Auf diesen exponentiellen Termen aufbauende Jastrow-Faktoren werden im Weiteren mit EJ abgekürzt.

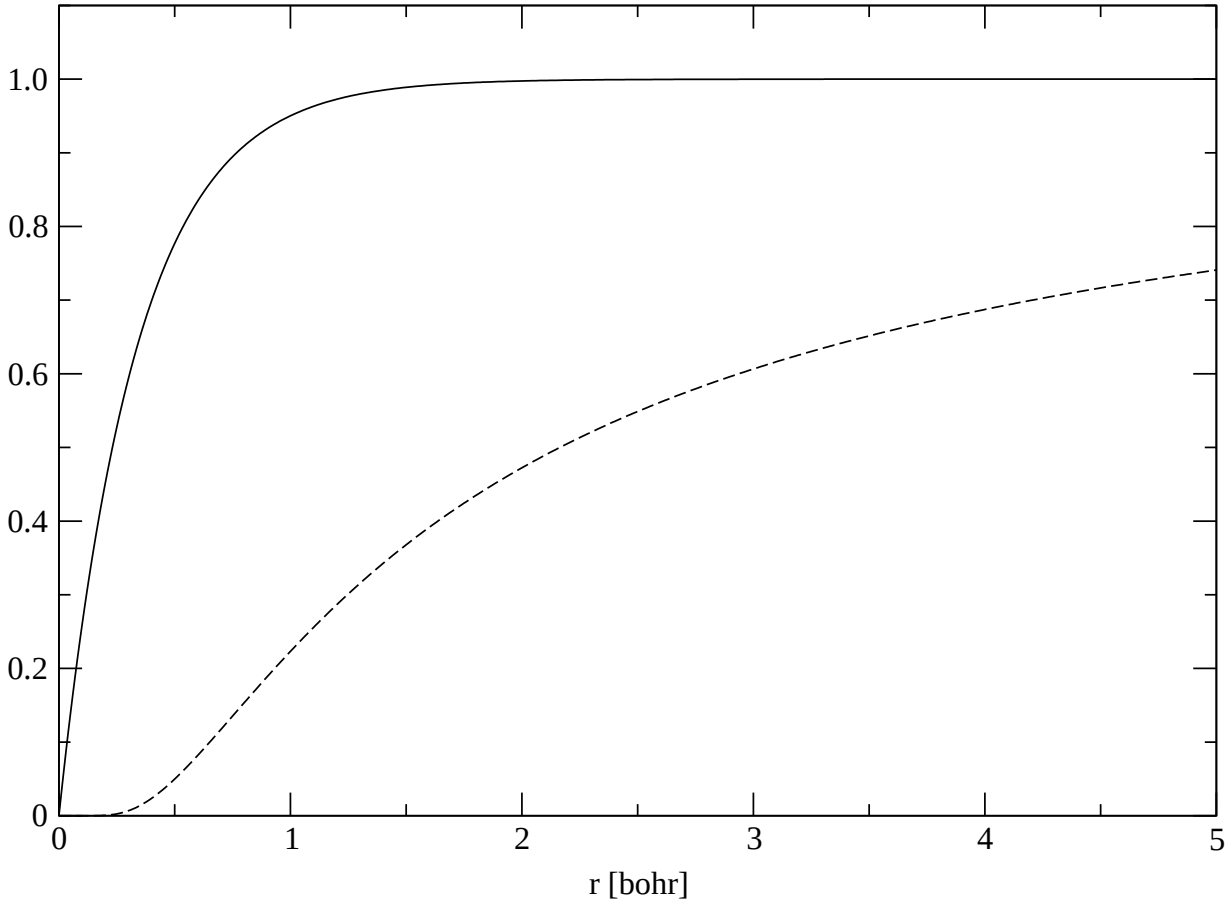


Abbildung 8.5: Kurzreichweitiger Jastrow-Term $1 - e^{-\alpha r}$ mit $\alpha = 3.0$ (normale Line) und langreichweitiger Jastrow-Term $e^{-\gamma / r}$ mit $\gamma = 1.5$ (unterbrochene Line).

Der beschriebene Ansatz ist aus zwei Gründen gewählt worden. Erstens sollte untersucht werden, wie groß der Effizienzverlust gegenüber den Jastrow-Faktoren von Schmidt und Moskowitz und denen von Mitas ist, wenn nur die kurzreichweitigen Terme verwendet werden. Ist der Effizienzverlust nur gering, würden sich die kurzreichweitigen Terme für Rechnungen an größeren Systemen anbieten. Aufgrund ihres exponentiellen Verhaltens gehen die kurzreichweitigen Jastrow-Terme sehr schnell in eine Konstante über. Bei größeren Systemen wären dann

Cut-offs möglich, die den Aufwand für die Berechnung des Jastrow-Faktors deutlich reduzieren würden. Zweitens sollte festgestellt werden, ob sich die Qualität des Jastrow-Faktors durch einen flexibeleren Ansatz mit zwei Termtypen, die sich bezüglich ihrer Reichweite und ihres Wirkungsbereiches unterscheiden, erhöhen lässt.

### 8.4.2 Jastrow-Terme im Vergleich

Bei der Erprobung des im vorherigen Abschnitt beschriebenen neuen Ansatzes für den Jastrow-Faktor sind im ersten Schritt nur kurzreichweitige Terme verwendet worden. Der einfachste eingesetzte Jastrow-Faktor besteht dabei wiederum nur aus $u_{ee}$- und $u_{eI}$-Termen. Im Einzelnen setzt er sich aus $u_{ee}$-Termen mit den Potenzen $k = 1$ und 2 und $u_{eI}$-Termen mit Potenzen von $l = 2$ bis 4 zusammen und wird hier mit $EJ_5$ abgekürzt. Ein auf diesem aufbauender Jastrow-Faktor enthält analog zu dem $SM_9$-Jastrow-Faktor zusätzlich $u_{eek}$-Terme mit den Potenzen $p$ =0, $m$ =2, $n$ =2 und $p$ =2, $m$ =2, $n$ =0. Die neuen Jastrow-Faktoren $EJ_5$ und $EJ_7$ sollen nun bezüglich ihrer Effizienz mit denen aus den anderen beschriebenen Ansätzen verglichen werden. Es ist bereits erläutert worden, dass die Jastrow-Faktoren im FN-DQMC-Verfahren keinen Einfluss auf die berechneten Werte haben. Die folgenden Effizienzbetrachtungen können sich daher auf die Untersuchung der Varianzen der lokalen Energien der Guidance-Funktionen beschränken, welche sich mit den einzelnen Jastrow-Faktoren ergeben. Dazu sind FN-DQMC-Rechnungen an verschiedenen Testsystemen durchgeführt worden. Der Slater-Teil der benutzten Guidance-Funktionen ist stets die HF-Determinante aus einer HF/cc-pVTZ-Rechnung. Tabelle 8.6 enthält die sich für die verschiedenen Jastrow-Faktoren ergebenden Varianzen der lokalen Energien. Zunächst sollen die Resultate für die Jastrow-Faktoren nach Schmidt und Moskowitz

Tabelle 8.6: Varianzen von Trial-Funktionen mit verschiedenen Jastrow-Termtypen jeweils ohne (Spalten 2-5) und mit (Spalten 6-9) Elektron-Elektron-Kern-Termen $u_{eek}$. DQMC/HF-Rechnungen an einigen kleinen Molekülen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und dem jeweiligen Jastrow-Faktor: $SM_x$: Schmidt und Moskowitz, $MI_x$: Mitas, $EJ_x$: kurzreichweitige exponentielle Jastrow-Terme, $EJ_{x+L}$: kurz- und langreichweitige exponentielle Terme. Der tiefgestellte Index bezeichnet die Anzahl der Terme im Jastrow-Faktor.

| | $SM_7$ | $MI_7$ | $EJ_5$ | $EJ_5^L$ | $SM_9$ | $MI_{11}$ | $EJ_7$ | $EJ_7^L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 1.63 | 2.00 | 1.50 | 1.35 | 1.32 | 1.25 | 1.50 | 1.09 |
| $H_2O$ | 3.29 | 3.71 | 3.42 | 3.33 | 2.75 | 2.83 | 3.03 | 2.76 |
| $N_2$ | 3.68 | 3.70 | 4.83 | 3.58 | 3.56 | 3.57 | 3.11 | 3.12 |
| CO | 4.25 | 4.44 | 4.36 | 4.19 | 4.14 | 4.16 | 3.72 | 3.51 |
| $F_2$ | 9.41 | 9.86 | 12.16 | 9.27 | 9.32 | 9.47 | 8.18 | 8.20 |

mit denen der Jastrow-Faktoren nach Mitas verglichen werden. Dies ist in sofern von Interesse, weil Mitas und Mitarbeiter in ihren Rechnungen Pseudopotentiale für die Core-Elektronen verwenden. Für Rechnungen mit allen Elektronen existieren noch keine Erfahrungswerte mit

diesem Ansatz. Es zeigt sich, dass beide Ansätze gleichwertig sind. Bei den Jastrow-Faktoren mit $u_{eek}$-Terme sind praktisch keine Unterschiede festzustellen. Bei den Jastrow-Faktoren ohne $u_{eek}$-Termen erhält man mit dem Mitas-Ansatz in geringem Maße höhere Varianzen. Insgesamt betrachtet, erweist sich die Reihenentwicklung der Jastrow-Terme gegenüber der Potenzentwicklung weder als nach- noch als vorteilhaft. Ein anderes Bild liefert der Vergleich mit den neuen Jastrow-Faktoren aus exponentiellen, kurzreichweitigen Termen. Während dieser Ansatz bei den Jastrow-Faktoren mit $u_{eek}$-Termen teilweise sogar leicht bessere Resultate als die beiden anderen liefert, erhält man bei den Jastrow-Faktoren ohne $u_{eek}$-Terme in einigen Fällen schlechtere. Der größte relative Anstieg der Varianz ist für das Stickstoffmolekül festzustellen. Die Varianz der lokalen Energie der Guidance-Funktion mit dem $EJ_5$-Jastrow-Faktor ist um den Faktor 1.31 größer als der entsprechende Wert für den $SM_7$-Jastrow-Faktor. Da zwischen der Effizienz des DQMC-Verfahrens und der Varianz der lokalen Energie ein linearer Zusammenhang besteht (s. Abs. 9.1), ist der dadurch bedingte Effizienzverlust nicht sonderlich groß.

Um die Effizienz des neuen Ansatzes abschließend beurteilen zu können, müssen noch die sich für die unterschiedlichen Ansätze ergebenden Rechenzeiten in den FN-DQMC-Rechnungen verglichen werden. Da im neuen Ansatz keine höheren Mehr-Teilchen-Terme auftreten, geht es dabei nur um die Ermittlung eines konstanten Faktors. Dazu sind mit den Jastrow-Faktoren $SM_9$ und $EJ_7$ für verschieden große Kohlenwaserstoffe jeweils gleich große Stichproben der Guidance-Funktionen und ihrer lokalen Energie berechnet worden. Tabelle 8.7 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen.

Tabelle 8.7: Vergleich der Varianzen und Rechenzeiten der Guidance-Funktionen mit Jastrow-Funktionen nach Schmidt und Moskowitz ($SM_9$) und Jastrow-Funktionen aus kurzreichweitigen, exponentiellen Termen ($EJ_7$) jeweils mit Elektron-Elektron-Kern-Termen. Rechnungen an ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Größe mit dem cc-pVTZ-Basissatz, die Rechenzeiten *RZ* beziehen sich auf eine konstante Stichprobengröße. Zusätzlich ist das Verhältnis der Rechenzeiten angegeben.

| | Varianz | | RZ[min] | | $RZ_{EJ_7}/RZ_{SM_9}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $SM_9$ | $EJ_7$ | $SM_9$ | $EJ_7$ | |
| $C_2H_2$ | 2.4 | 2.4 | 6.9 | 8.2 | 1.2 |
| $C_4H_4$ | 7.8 | 5.4 | 41.7 | 47.5 | 1.1 |
| $C_6H_6$ | 10.0 | 7.4 | 127.5 | 145.2 | 1.1 |
| $C_8H_8$ | 10.4 | 10.0 | 256.7 | 343.2 | 1.3 |

Im Schnitt lässt sich ein geringer Anstieg der Gesamtrechenzeiten um den Faktor 1.2 festellen, wenn anstelle des Jastrow-Faktors nach Schmidt und Moskowitz ein Jastrow-Faktor aus den kurzreichweitigen, exponentiellen Termen gewählt wird. Ursache dafür ist, dass die Berechnung von exponentiellen Funktionen allgemein erheblich zeitintensiver ist als die Durchführung von Standardfließkommaoperationen. Erst durch eine effiziente Vorabberechnung und Zwischenspeicherung der exponentiellen Funktionen lässt sich der Effekt auf das beschriebene Maß reduzieren. Insgesamt ist festzustellen, dass sich unter geringen Effizienzverlusten Jastrow-Faktoren

aus rein kurzreichweitigen, exponentiellen Termen verwenden lassen. Im Hinblick auf die angesprochenen Cut-offs bei Rechnungen an größeren Molekülen ist dies als positiv zu beurteilen. Wie in Abschnitt 10.3.2 noch ausführlich beschrieben werden wird, sind auf der Basis dieser Terme tatsächlich sehr effiziente Cut-offs möglich. Man erreicht dabei eine linare Skalierung des Jastrow-Faktors mit der Systemgröße.

Anschließend ist untersucht worden, ob sich in Kombination mit zusätzlichen langreichweitigen Termen des Typs $e^{-\gamma/r}$ geringere Varianzen in den lokalen Energien erreichen lassen. Dabei zeigt sich schnell, dass nur die Verwendung von langreichweitigen Elektron-Kern-Termen einen sichtbaren Effekt auf die Varianzen hat. Dementsprechend sind, basierend auf den Jastrow-Faktoren $\mathrm{EJ}_5$ und $\mathrm{EJ}_7$, zwei Jastrow-Faktoren $\mathrm{EJ}_{5+L}$ und $\mathrm{EJ}_{7+L}$ konstruiert worden, die zusätzlich langreichweitige Elektron-Kern-Terme zweiter und dritter Potenz enthalten. Wie Tabelle 8.6 zeigt, erhält man mit diesen jeweils die besten Resultate aller Jastrow-Faktoren, ohne bzw. mit Elektron-Elektron-Kern-Termen. Die Verringerung der Varianz ist aber geringfügig und führt zu keinem signifikanten Effizienzgewinn. Für Rechnungen an kleineren Systemen, bei denen die zuvor angesprochenen Cut-offs keine Bedeutung haben, wird daher weiterhin der Ansatz von Schmidt und Moskowitz verwendet.

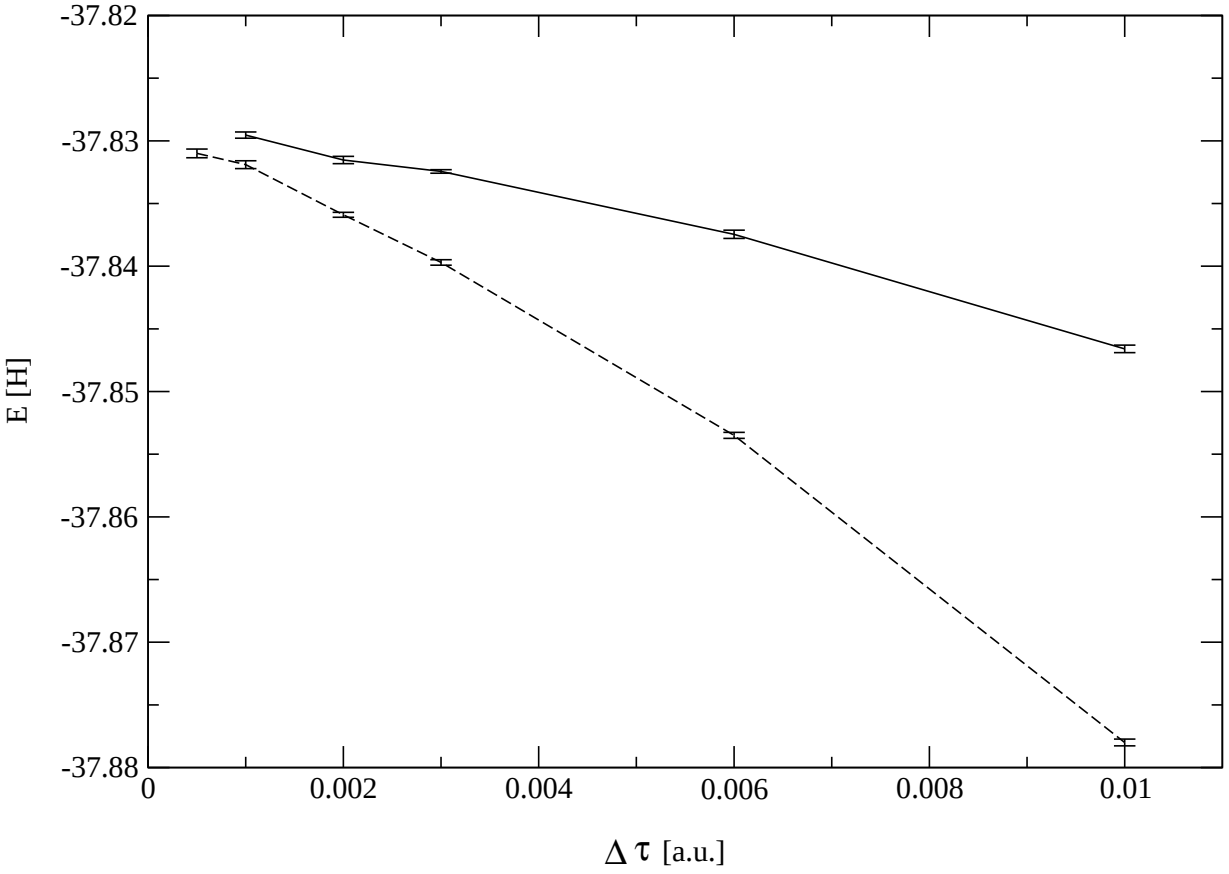


Abbildung 8.6: Zeitschrittfehler beim Kohlenstoffatom ohne (unterbrochene Line) und mit dem-Jastrow-Faktor (normale Line) nach Schmidt und Moskowitz. DQMC-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem Cusp-Korrekturradius von 0.035 bohr.

### 8.4.3 Auswirkung des Jastrow-Faktors auf den Zeitschrittfehler

Zum Abschluß des Kapitels sollen die Auswirkungen von Jastrow-Faktoren auf den Zeitschrittfehler betrachtet werden. Da der Jastrow-Faktor die Varianz der lokalen Energie verringert, tritt hier der gleiche Effekt auf, der in Abschnitt 8.1.3 bereits für Verringerung der Varianz durch die Elektron-Kern-Cusp-Korrektur bei GTO-Basissätzen erörtert worden ist. Durch die Verringerung der Varianz der lokalen Energie gewinnt die Kurzzeitnäherung 8.8 an Qualität, und der Zeitschrittfehler sinkt. Abbildung 8.6 zeigt diesen Effekt am Beispiel des Kohlenstoffatoms. Da der Effekt allein durch die Varianzreduktion bedingt ist, tritt er für alle besprochenen Jastrow-Faktoren in nahezu identischer Stärke auf, weil diese sich im Hinblick auf die erreichten Varianzwerte nicht wesentlich unterscheiden. Auch dieser zweite Effekt der Jastrow-Faktoren ist für die Effizienz der DQMC-Verfahrens von Bedeutung, erleichert er doch die Zeitschrittextrapolation erheblich.

# Kapitel 9

# Das DQMC/HF-Verfahren

Die in dieser Arbeit verwendete Variante des FN-DQMC-Verfahrens soll nun zusammengefasst werden. Mit der im vorherigen Kapitel beschriebenen Cusp-Korrektur ist es jetzt möglich, den Slater-Teil der Guidance-Funktion direkt aus einer Ab-Initio-Rechnung zu übernehmen. Bei allen in diesem Kapitel aufgeführten Resultaten bauen die FN-DQMC-Rechnungen auf HF-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz auf. Die Methode wird mit DQMC/HF/cc-pVTZ bezeichnet. Die Molekülgeometrien werden ebenfalls aus vorhergehenden Ab-Initio-Rechnungen übernommen, da derzeit Geometrieoptimierungen mit DQMC nicht konkurrenzfähig zu Standardmethoden sind. Hier werden die Geometrieoptimierungen auf dem MP2/cc-pVTZ-Level durchgeführt. Der Jastrow-Teil der Guidance-Funktion wird zunächst im Rahmen einer VQMC-Rechnung, in der die Guidance-Funktion, bestehend aus dem Ab-Inito-Slater-Teil und dem zunächst unoptimierten Jastrow-Teil, bezüglich einer geringen Varianz der zugehörigen lokalen Energie optimiert. Die Einzelheiten sind bereits in Abschnitt 8.4.1 beschrieben worden. Mit der optimierten Guidance-Funktion wird dann anschließend die FN-DQMC-Rechnung durchgeführt. Für die Qualität der mit dem FN-DQMC-Verfahren berechneten Energiewerte ist dabei, wie im vorherigen Kapitel erläutert, allein die Güte der Knoten des Slater-Teils ausschlaggebend. Im Hinblick auf die Effizienz des Verfahrens stellt sich jedoch noch die Frage nach dem zu verwendenden Näherungspropagator. Darauf wird im zweiten Abschnitts dieses Kapitels eingegangen. Zuvor soll die Skalierung des DQMC/HF-Verfahrens mit der Elektronenzahl betrachtet werden.

## 9.1 Skalierung des Verfahrens mit der Elektronenzahl

Bereits in Abschnitt 4.1 ist berichtet worden, dass in die Schätzer der Monte-Carlo-Verfahren die Dimension des betrachteten Problems grundsätzlich nicht eingeht. Das bedingt die Effiziens der Monte-Carlo-Verfahren bei hochdimensionalen Problemstellungen. Trotzdem ist der Aufwand von DQMC/HF-Rechnungen natürlich nicht unabhängig von der Systemgröße, d.h. von der Anzahl der Elekronen und Kerne. Eine Ursache dafür ist der unterschiedliche Aufwand für die Berechnung eines Stichprobenelements, also der einmaligen Berechnung der lokalen Energie $E_L(\mathbf{x})$ an einer Stelle $\mathbf{x}$, für verschiedene Systemgrößen. Werden im Jastrow-Faktor nur wenige verschiedene Drei-Teilchen-Terme und keine höheren Terme verwendet, ist dabei die Berechnung

der Molekülorbitale der zeitbestimmende Schritt. Dieser skaliert wie $O(n\ o\ K)$, wobei $n$ die Zahl der Elektronen, $o$ die Zahl der besetzten Molekülorbitale und $K$ die Zahl Basisfunktionen ist. Da sowohl $o$ und $K$ proportional zu $n$ sind, lässt sich für die Skalierung alternativ auch $O(n^3)$ angeben. Eine genaue Betrachtung der Skalierung der einzelnen DQMC-Programmteile wird noch in Abschnitt 10.3 durchgeführt.

Für die Gesamtskalierung des DQMC/HF-Verfahrens sind indes noch andere Faktoren von Bedeutung. Um dies näher zu erläutern, soll auf die statistischen Fehlerschranken $\sigma_N$ in den DQMC-Verfahren eingegangen werden. Diese ergeben sich, analog zu Gleichung 3.41, für eine Stichprobe der lokalen Energie $E_L$ der Größe $N$ wie folgt:

$$\sigma_{S_N} = \sqrt{\frac{var(E_L)}{N}} \,. \tag{9.1}$$

Dies gilt jedoch nur für Stichproben aus statistisch unabhängigen Daten. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, weisen die mittels Random-Walks erzeugten Stichproben eine serielle Korrelation auf. Ein Maß für die Stärke der Korrelation ist die Schrittanzahl $T_{kor}$, die im Durchschnitt nötig ist, um ausgehend von einer bestimmten Stelle im Random-Walk wieder statistisch unabhängige Daten zuerhalten. Sie ist vom Zeitschritt $\Delta\tau$ abhängig und wird auch als Korrelationszeit bezeichnet [145]. Mit $T_{kor}$ ergibt sich die Anzahl $N_{uk}$ der unkorrelierten Daten in einer Stichprobe, die für die statistische Auswertung zu Verfügung stehen, zu

$$N_{uk} = \frac{N}{T_{kor}} \,, \tag{9.2}$$

und Gleichung 9.1 geht über in

$$\sigma_{S_N} = \sqrt{\frac{var(E_L)}{N_{uk}}} = \sqrt{\frac{var(E_L)\ T_{kor}}{N}} \,. \tag{9.3}$$

Bezogen auf eine feste Stichprobengröße nimmt entsprechend der Standardabweichung $\sigma_{S_N}$ auch die Fehlerschranke mit der Wurzel von $var(E_L)$ und $T_{kor}$ zu. Für die DQMC-Rechnungen ist jedoch der Aufwand entscheidend, der nötig ist, um eine Fehlerschranke $\sigma_N$ bestimmter Größe zu erhalten. Dieser steigt linear mit $var(E_L)$ und $T_{kor}$ an, denn eine größere Varianz $var(E_L)$ oder Schrittanzahl $T_{kor}$ lässt sich nur durch eine dementsprechende Vergrößerung von $N$ kompensieren. Es zeigt sich, dass $var(E_L)$ mit wachsender Systemgröße ansteigt und auch die Stärke der seriellen Korrelation nicht unabhängig von der Systemgröße ist. Ein Teilaspekt ist die Abhängigkeit der Varianz $var(E_L)$ und der seriellen Korrelation von den auftretenden Kernladungszahlen $Z$. Bezüglich dieses Effektes existieren zwei auf verschiedenen theoretischen Überlegungen beruhende Abschätzungen von Ceperley et al. [22, 61] und Kraus et al. [79]. Nach der Abschätzung von Ceperley et al. steigt bei Atomen die Stichprobenengröße, die notwendig ist, um eine konstant große Fehlerschranke zu erreichen, wie $O(Z^{3.5})$ mit der Kernladungszahl

$Z$ an. Kraus et al. hingegen schätzen den Anstieg mit $O(Z^{2.5})$ ab. Berücksichtigt man die Skalierung wie $O(n^3)$ für die Berechnung eines einzelnen Stichprobenelements, erhält man damit für Atome eine Gesamtskalierung des DQMC-Verfahrens wie $O(Z^{6.5})$ bzw. $O(Z^{5.5})$ bezüglich der Kernladung $Z$.

Tabelle 9.1: Anstieg der Varianzen der lokalen Energie mit der Kernladungszahl $Z$ für einige Elemente der ersten Vollperiode des Periodensystems. Zusätzlich ist als Maß für die Stärke der seriellen Korrelation die Korrelationszeit $T_{kor}$ angegeben (siehe Text). DQMC/HF- Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor. Als Zeitschritt ist $\Delta\tau = 0.005$ a.u. gewählt worden.

| | $Z$ | $T_{kor}$ | Varianz |
|---|---|---|---|
| C-Atom | 6 | 22 | 0.77 |
| N-Atom | 7 | 22 | 1.42 |
| O-Atom | 8 | 21 | 2.27 |
| F-Atom | 9 | 12 | 3.74 |

Auch in der Praxis ist ein starker Anstieg der Varianz mit der Kernladungszahl festzustellen. Wie Tabelle 9.1 zeigt, ist der Effekt schon bei den Elementen der ersten Vollperiode des Periodensystems deutlich erkennbar. Die Korrelationszeiten $T_{kor}$ für diese Atome unterscheiden sich dagegen mit Ausnahme der für das Fluoratom kaum. Aufgrund des starken Anstiegs der Varianz mit der Kernladungszahl sind derzeit keine effizienten DQMC-Rechnungen an Elementen möglich, die im Periodensystem hinter dem Neon stehen, ohne Core-Elektronen durch Pseudopotentiale zu ersetzen. Durch den Einsatz von Pseudopotentialen verbessert sich das Skalierungsverhalten des DQMC-Verfahrens mit der Kernladungszahl deutlich. Nach Abschätzungen von Ceperley et al. [22, 61] skaliert der Rechenaufwand für Atome unter Verwendung von Pseudopotentialen wie $O(Z_{eff}^{3.5})$ bezüglich der effektiven Kernladung $Z_{eff}$.

Von viel größerer Bedeutung als die Skalierung mit der Kernladungszahl ist im Hinblick auf Rechnungen an großen Elektronensystemen die Skalierung des DQMC-Verfahrens bezüglich der Elektronenzahl gleicher maximaler Kernladungszahl. Entscheidend ist auch hier wieder das Verhalten der Varianz der lokalen Energie und der Korrelationszeit $T_{Kor}$ mit steigender Systemgröße. Gewöhnlich steigt sie linear mit der Systemgröße an [153]. Auch beim Testsatz aus ungesättigten, zyklischen Kohlenwasserstoffen ist hier ein linearer Anstieg der Varianz mit der Systemgröße zu beobachten. Tabelle 9.2 zeigt die entsprechenden Werte. Zur Abschätzung der Skalierung sind auch die Quotienten aus den Varianzen und Elekronenzahlen angegeben. Diese Varianzen pro Elektron sind für alle Systeme etwa gleich; dies entspricht einem linearen Zusammenhang zwischen Varianz und Elekronenzahl.

Wie ebenfalls aus Tabelle 9.2 hervorgeht, ist auch für die Korrelationszeit $T_{kor}$ ein Anstieg mit der Systemgröße feststellbar. Dieser fällt jedoch erheblich schwächer aus als der der Varianz; wie die $T_{kor}/n^{1/3}$-Werte in Tabelle 9.2 zeigen, lässt er sich zu $O(n^{1/3})$ abschätzen. Ausschlaggebend ist also der lineare Anstieg der Varianz mit der Systemgröße. Entsprechend

Tabelle 9.2: Anstieg der Varianzen der lokalen Energie und der Korrelationszeit $T_{kor}$ mit der Systemgröße. DQMC/HF- Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $EJ_7$-Jastrow-Faktor. Als Zeitschrittlänge ist $\Delta\tau = 0.004$ a.u. gewählt worden.

| | $n$ | Varianz | Varianz/$n$ | $T_{kor}$ | $T_{kor}/n^{1/3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | 14 | 2.36 | 0.17 | 46(3) | 18.2 |
| $C_4H_4$ | 28 | 5.53 | 0.20 | 58(2) | 19.1 |
| $C_6H_6$ | 42 | 7.47 | 0.18 | 65(3) | 18.7 |
| $C_8H_8$ | 56 | 10.07 | 0.18 | 74(3) | 19.3 |

Gleichung 9.1 muss die Stichprobengröße $N$ ebenfalls linear vergrößert werden, um konstant große Fehlerschranken zu erhalten. Entsprechend der Skalierung wie $O(n^3)$ für eine konstante Stichprobengröße ist damit für konstante Fehlerschranken eine Skalierung wie $O(n^4)$ für das DQMC/HF-Verfahren zu erwarten. Zur Überprüfung sind Skalierungrechnungen auf einem PC-Cluster aus Rechnern mit 500MHz-Intel-PentiumIII-Prozessoren mit Katmai-Kern durchgeführt worden. In Tabelle 9.3 sind die Ergebnisse der Skalierungsrechnungen an verschieden

Tabelle 9.3: Skalierung des DQMC/HF-Verfahrens mit der Elektronenzahl $n$ bei konstanter Fehlerschranke. Rechnungen an ungesättigten, zyklischen Kohlenwasserstoffen unterschiedllicher Größe mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $EJ_7$-Jastrow-Faktor. Als Zeitschrittlänge ist $\Delta\tau = 0.004$ a.u. gewählt worden. Es werden relative Rechenzeiten $RZ$ angegeben, welche sich auf die für $C_2H_2$ benötigte Zeit beziehen. Weiterhin sind zur Abschätzung der Skalierung die Quotienten aus der Rechenzeit RZ und mehrerer Potenzen der Elektronenzahl $n$ angegeben.

| | $n$ | $RZ$ | $RZ/n^3$ | $RZ/n^4$ | $RZ/n^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | 14 | 1.0 | $3.6{\cdot}10^{-4}$ | $2.6{\cdot}10^{-5}$ | $18.6{\cdot}10^{-7}$ |
| $C_4H_4$ | 28 | 14.6 | $6.6{\cdot}10^{-4}$ | $2.4{\cdot}10^{-5}$ | $8.5{\cdot}10^{-7}$ |
| $C_6H_6$ | 42 | 67.0 | $9.0{\cdot}10^{-4}$ | $2.2{\cdot}10^{-5}$ | $5.1{\cdot}10^{-7}$ |
| $C_8H_8$ | 56 | 260.3 | $14.8{\cdot}10^{-4}$ | $2.6{\cdot}10^{-5}$ | $4.7{\cdot}10^{-7}$ |

großen Kohlenwasserstoffen eingetragen. Zusätzlich sind die Quotienten aus der Rechenzeit und mehrerer Potenzen der Elektronenzahl $n$ aufgeführt. Skaliert die Rechenzeit stärker mit der Elektronenzahl als mit der jeweiligen Potenz, bilden die Quotienten eine steigende Folge. Gilt das Gegenteil, ist die Folge monoton fallend. Die Quotienen aus den Rechenzeiten und der Potenz $n^4$ sind in etwa konstant bezüglich der Systemgröße. Es ist also tatsächlich eine Skalierung wie $O(n^4)$ festzustellen.

Die Skalierung des DQMC/HF-Verfahrens ist damit besser als die aller in Abschitt 2.2 genannten Ab-Initio-Verfahren. Von diesen weist die MP2-Methode mit $O(n^5)$ das beste Skalierungsverhalten auf. Andere Verfahren skalieren sogar wie $O(n^6)$ bzw. $O(n^7)$ mit der Elektronen-

zahl $n$. Ein weiterer Aspekt ist die erheblich bessere Skalierung des DQMC-Verfahrens mit der Zahl der Basisfunktionen im Vergleich zu den Standard-Ab-Initio-Verfahren. Bezüglich einer konstanten Systemgröße skalieren alle diese Verfahren mindestens wie $O(K^3)$ bezüglich der Anzahl der Basisfunktionen $K$ des verwendeten Basissatzes. Für die Coupled-Cluster-Methoden CCSD und CCSD(T) ergibt sich bespielsweise eine Skalierung wie $O(K^4)$, weil sie wie $O(o^2v^4)$ bzw. $O(o^3v^4)$ bezüglich der Zahl der besetzten Orbitale $o$ und der virtuellen Orbitale $v$ skalieren, und $v$ proportional zu $K$ ist. Weil in das DQMC/HF-Verfahren aber nur die besetzten Orbitale eingehen, wächst der Rechenaufwand für eine konstante Systemgröße hier nur linear mit Zahl der Basisfunktionen $K$ an. Anzumerken ist aber auch, dass das DQMC-HF/Verfahren für Systeme mit weniger als 150 Elektronen rechenintensiver als die Standardverfahren ist. Im Vergleich zu den Standardverfahren sind die Vorfaktoren der zeitbestimmenden Programmteile im DQMC-HF/Verfahren nämlich wesentlich größer. Die Zahl von 150 Elektronen versteht sich natürlich nur als grober Anhaltspunkt für den Turn-Over-Punkt, also die Elektronenzahl, ab der das DQMC/HF-Verfahren aufgrund der besseren Skalierung weniger aufwändig als die Standard-Ab-Initio-Verfahren wird. Der Turn-Over-Punkt ist bei jedem Standard-Ab-Initio-Verfahren ein anderer, und er hängt auch von der geforderten statistischen Genauigkeit für die DQMC-Energiewerte ab.

Zum Abschluss soll der Speicherbedarf des DQMC/HF-Verfahrens mit dem der anderen Verfahren verglichen werden. Der Speicherbedarf des DQMC-HF/Verfahrens skaliert nur wie $O(n^2)$ mit der Elektronenzahl $n$ und ist schon für kleine Systeme deutlich geringer als der der auf HF aufbauenden Korrelationsverfahren, deren Speicherbedarf mindestens wie $O(n^4)$ ansteigt. Oft ist der Speicherbedarf bei Standard-Ab-Initio-Verfahren sogar der limitierende Faktor. Es muss dann mit so genannten direkten Methoden gearbeitet werden, in denen der Speicherbedarf dadurch reduziert wird, dass bestimmte Werte nicht abgespeichert, sondern bei Bedarf neu berechnet werden. Dagegen ist der Speicherbedarf des DQMC/HF-Verfahrens so gering, dass es grundsätzlich möglich ist, auch Rechnungen an großen Systemen auf Standard-PCs durchzuführen. Hier sind allein die Rechenzeiten der limitierende Faktor.

## 9.2 Zeitschrittfehler in der DQMC/HF-Methode

Aufgrund des Zeitschrittfehlers im DQMC-Verfahren muss, wie schon im letzten Kapitel erörtert, zur Bestimmung der exakten, absoluten FN-DQMC-Energien eine Zeitschrittextrapolation $\Delta\tau \rightarrow 0$ erfolgen. Dieses Verfahren ist aufwändig, da für eine Extrapolation immer mehrere DQMC-Rechnungen durchgeführt werden müssen. Weil der Zeitschrittfehler jedoch stets das gleiche Vorzeichen aufweist, stellt sich bei der Berechnung von Energiedifferenzen die Frage nach der Fehlerkompensation. Ist diese bis zu einer bestimmten Größe der Zeitschritts hinreichend gut, könnte bei der Berechnung von Energiedifferenzen auf die aufwändige Zeitschrittextrapolation verzichtet werden. Anhand einiger kleiner Moleküle und einiger ihrer Reaktionen ist diese Fehlerkompensation sowohl für den Näherungspropagator nach Reynolds et al. [116] als auch für von Umrigar et al. [145] eingeführten, verbesserten Näherungspropagator untersucht worden. Beide Ansätze sind bereits in Abschnitt 5.8 beschrieben worden. Da der Umrigar-Propagator

im Rahmen von DQMC-Rechnungen, in denen die Core-Elektronen nicht durch Pseudopotentiale ersetzt sind, noch nicht in Kombination mit Guidance-Funktionen aus Standard-GTO-Basissätzen verwendet worden ist, werden hier zunächst die absoluten Zeitschrittfehler betrachtet. Dies ist notwendig, weil die Guidance-Funktion den Drift-Term $\bar{F}_Q$ des Propagators 5.69 festlegt. Anstelle einer aufwändigen Zeitschrittextrapolation zur Bestimmung der Zeitschrittfehler für verschiedene Zeitschrittenlängen $\Delta\tau$ werden die Differenzen zwischen den Werten, die sich mit Zeitschritten von $\Delta\tau = 0.005$ a.u. und $\Delta\tau = 0.010$ a.u. ergeben, und den Werten, welche man mit einem Zeitschritt von $\Delta\tau = 0.002$ a.u. erhält, betrachtet. Dies ist aus zwei Gründen sinnvoll. Erstens weicht der Wert für $\Delta\tau = 0.002$ für den überwiegenden Teil aller Systeme nur im Rahmen der angestreben Fehlerschranken vom extrapolierten Wert ab. Rechnungen mit noch kleineren Zeitschritten sind außerdem aufgrund der hohen seriellen Korrelation im Random-Walk extrem aufwändig. Zweitens ist hier ohnehin nur das Ansteigen des Zeitschrittfehlers mit der Zeitschrittlänge von Interesse. Tabelle 9.4 zeigt diese Zeitschrittfehlerdifferenzen für einige kleine Moleküle. Es wird deutlich, dass sich der absolute Zeitschrittfehler auch bei der Verwendung von Guidance-Funktionen, die auf GTO-Basissätzen aufbauen, durch den Einsatz des Umrigar-Propagators deutlich reduzieren lässt.

Tabelle 9.4: Zusätzliche Zeitschrittfehler in kJ mol$^{-1}$ in den absoluten Energien aus DQMC-Rechnungen mit Zeitschritten von $\Delta\tau = 0.005$ a.u. und $\Delta\tau = 0.010$ *a.u.* in Relation zu gleichen Rechnungen mit dem Zeitschritt $\Delta\tau = 0.002$ a.u. für verschiedene Propagatoren: Rey: Propagator nach Reynolds, Umr: Propagator nach Umrigar, Umr$_{eZ}$: Propagator nach Umrigar mit modifiziertem effektivem Zeitschritt. Der absolute durchschnittliche Fehler aller Werte ist mit a.d.F. bezeichnet, der absolute durchschnittliche Fehler der ersten sechs Werte der jeweiligen Spalte mit a.d.F.$^*$. DQMC-HF-Rechnungen an einigen kleinen Molekülen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und dem SM$_9$-Jastrow-Faktor.

| | $\tau = 0.005$ *a.u.* | | | $\tau = 0.010$ *a.u.* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Rey | Umr | Umr$_{eZ}$ | Rey | Umr | Umr$_{eZ}$ |
| $CH_2^a$ | -1(2) | 0(2) | -1(2) | -4(2) | -1(2) | -2(2) |
| $CH_4$ | 5(2) | 4(2) | 3(2) | -5(2) | 6(3) | 7(2) |
| N | -4(2) | -2(2) | -1(2) | -19(2) | -5(2) | -4(2) |
| $N_2$ | -14(2) | 0(2) | -7(2) | -41(2) | -13(2) | -10(2) |
| $H_2O$ | -7(2) | -4(2) | -1(2) | -40(2) | -14(2) | -6(2) |
| $H_2CO$ | -6(2) | 3(2) | 2(2) | -41(2) | -6(2) | -3(2) |
| a.d.F.$^*$ | 6(2) | 2(2) | 2(2) | 25(2) | 8(2) | 5(2) |
| CO | -6(2) | | -2(2) | -35(2) | | -4(2) |
| $CO_2$ | -18(2) | | 4(2) | -53(3) | | 0(2) |
| a.d.F. | 8(2) | | 3(2) | 30(2) | | 4(2) |

[a] Singulett-Methylen, $^1A_1$

Es treten allerdings auch Schwierigkeiten auf. Der DQMC-Algorithmus erweist sich unter Verwendung des Umrigar-Propagators insbesondere bei größeren Zeitschritten als sehr empfindlich gegenüber persistenten Random-Walkern. Persistenz ist ein Effekt, welcher erst durch die Einführung des Metropolis-Akzeptanzschritts in den DQMC-Random-Walk möglich ist. Wie in Abschnitt 5.8 erläutert, reduziert der Akzeptanzschritt zwar den Zeitschrittfehler stark, es treten aber Probleme auf, wenn einzelne Random-Walker aufgrund des Akzeptanzschritts über mehrere Schritte hinweg nicht bewegt werden. Ein Effekt dieser persistenten Random-Walker ist eine erhöhte serielle Korrelation; weitaus fataler ist jedoch eine so genannte Persistenzkatastrophe. Sie tritt auf, wenn ein Random-Walker an einer Stelle $\mathbf{x}$ persistent wird, an der die Guidance-Funktion $\Psi_G(\mathbf{x})$ eine sehr niedrige, lokale Energie $E_L(\mathbf{x})$ gegenüber dem Durchschnitt aufweist. Solche Fälle treten in der Nähe der Knoten auf, da $|\Psi_G(\mathbf{x})|$ hier sehr klein wird, und der Betrag von $E_L(\mathbf{x}) = \hat{H}\Psi_G(\mathbf{x})/\Psi_G(\mathbf{x})$ dementsprechend sehr groß sein kann. Das zweite problematische Gebiet ist die unmittelbare Umgebung der Kerne; hier ist $|\Psi_G(\mathbf{x})|$ zwar nicht klein, aber $|\hat{H}\Psi_G(\mathbf{x})|$ nimmt große Werte an. Aufgrund des stark negativen Wertes von $E_L(\mathbf{x}) - E_T$ steigt das Gewicht des Random-Walkers entsprechend der Gewichtsiteration nach Gleichung 5.68 mit jedem nicht akzeptierten Schritt stark an. In einem Algorithmus mit Branching ergeben sich dadurch an dieser Stelle sehr schnell viele persistente Random-Walker. Aber auch ohne Branching dominiert der persistente Random-Walker aufgrund seines schnell steigenden Gewichts schließlich das gesamte Random-Walker-Ensemble. In beiden Fällen tritt eine systematische Abweichung in den berechneten Energiewerten auf. Trotzdem ist dies ist kein Fehler in dem Sinne, dass der DQMC-Algorithmus prinzipiell unkorrekt ist. Für das Stichprobenlimit einer unendlich großen Stichprobe verschwindet der Effekt nämlich automatisch.

Die einfachste Variante, dieses Problem im DQMC-Algorithmus mit Branching zu beseitigen, ist, persistente Random-Walker nach einer bestimmten Zahl von abgelehnten Schritten einfach zu löschen. Da die Akzeptanzrate für $\Delta\tau \to 0$ gegen 1 geht, hat dies keinen Effekt auf das Kurzzeitlimit. Umrigar et al. [145] haben das Persistenzproblem ebenfalls beobachtet, beseitigen es aber, indem sie die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für persistente Walker mit steigender Zahl der abgelehnten Schritte künstlich erhöhen. Im Gegensatz zum Propagator nach Reynolds et al. [116] erweisen sich beide Varianten zur Beseitigung des Persistenzproblems bei den hier mit dem Umrigar-Propagator durchgeführten Rechnungen als uneffektiv. Der Algorithmus bleibt in dieser Form unstabil. Für die Systeme CO und $CO_2$ war der Effekt so stark, dass sich keine hinreichend genauen Werte berechnen ließen. Wegen dieser Schwierigkeiten, und weil die Wahl des Näherungspropagators nur den Zeitschrittfehler, nicht jedoch den Knotenfehler beeinflusst, ist die im nächsten Abschnitt beschriebene, systematische Untersuchung der Knotenfehler beim DQMC/HF-Verfahren noch mit dem Propagator nach Reynolds et al. durchgeführt worden. Wegen der feststellbaren Verringerung des Zeitschrittfehlers durch den Umrigar-Propagator ist aber parallel nach Lösungen für das Persistenz-Problem gesucht worden.

Letztlich erweist sich eine Modifikation als erfolgreich, die von Umrigar et al. [145] ebenfalls getestet, schließlich aber wieder verworfen worden ist. Sie betrifft die effektive Zeitschrittlänge für die Propagation der Gewichte. Ähnlich wie Reynolds et al. (s. Gl. 5.67) verwenden auch Umrigar et al. eine solche effektive Zeitschrittlänge, um der durch den Akzeptanzschritt verminderten, effektiven Schrittweite Rechnung zu tragen. Bei den hier durchgeführten Rechnungen

hat es sich als vorteilhaft erwiesen, anstelle einer Korrektur, welche den Effekt des Akzeptanzschritts im Durchschnitt berücksichtigt, mit unterschiedlichen $\Delta\tau_{eff}$-Werten in der Propagation der Gewichte zu arbeiten, je nachdem, ob der Schritt akzeptiert oder verworfen wird. Wird der Schritt akzeptiert, gilt $\Delta\tau_{eff} = \Delta\tau$, wird er jedoch verworfen, wird $\Delta\tau_{eff} = 0$ gewählt. Im so modifizierten Algorithums kann überhaupt keine Persistenz-Katastrophe mehr auftreten, weil sich das Gewicht der Random-Walker während Gewichtspropagation 5.68 bei abgelehnten Schritten nicht mehr ändert, da wegen $\mathbf{x} = \mathbf{x}'$ dann $\exp(\ -(0.5(E_L(\mathbf{x}) + E_L(\mathbf{x}')) - E_T)\ \Delta\tau_{eff}) = 1$ gilt. Ein weiterer positiver Effekt der modifizierten effektiven Zeitschrittlänge ist, dass sie in Kombination mit dem Umrigar-Propagator den Zeitschrittfehler noch einmal reduziert. Tabelle 9.4 zeigt dies wiederum für die gleichen Testsysteme. Bemerkt sei noch, dass Umrigar et al. genau den gegenteiligen Effekt beobachtet haben, nämlich eine Erhöhung der Zeitschrittfehler auf etwa den doppelten Wert. Sie haben in ihren Untersuchungen aber auf STO-Basissätzen aufbauende Slater-Teile in den Guidance-Funktionen verwendet.

Im Anschluss an den Vergleich der absoluten Zeitschrittfehler für verschiedene Zeitschritte sind anhand einiger Reaktionen der kleinen Moleküle aus Tabelle 9.4 analog die Zeitschrittfehler in Reaktionsenthalpien für beide Propagatoren untersucht worden. Die Resultate sind in Tabelle 9.5 aufgeführt. Für den kleinsten Zeitschritt ($\Delta\tau = 0.002$ a.u.) entsprechen die berechneten Werte für die Reaktionsenthalpien nahezu dem Kurzzeitlimit und stimmen daher für beide Propagatoren im Rahmen der Fehlerschranken überein. Weiterhin zeigt sich, dass trotz deutlich größerer Zeitschrittfehler in den absoluten Energien auch für den Reynolds-Propagator bei einem Zeitschritt von $\Delta\tau = 0.005$ keine statistisch signifikanten Zeitschrittfehler in den Reaktionsenthalpien festzustellen sind.

Tabelle 9.5: Elektronischer Beitrag zu den Reaktionsenthalpien $\Delta H_e$ in kJ mol$^{-1}$ aus DQMC/HF/cc-pVTZ-Rechnungen mit einem Zeitschritt von $\tau = 0.002$ *a.u.* und die Abweichungen $\delta\Delta H_e$ gleicher Rechnungen mit Zeitschritten von $\Delta\tau = 0.005$ *a.u.* und $\Delta\tau = 0.010$ a.u. von diesen Werten für verschiedene Propagatoren: Rey: Propagator nach Reynolds, Umr$_{eZ}$: Propagator nach Umrigar mit modifiziertem effektivem Zeitschritt. Zusätzlich ist der absolute durchschnittliche Fehler (a.d.F.) angegeben.

| | $\Delta H_e$ | | $\delta\,\Delta H_e$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\tau = 0.002$ a.u. | | $\tau = 0.005$ a.u. | | $\tau = 0.010$ a.u. | |
| | Rey | Umr$_{eZ}$ | Rey | Umr$_{eZ}$ | Rey | Umr$_{eZ}$ |
| $CO + H_2 \longrightarrow H_2CO$ | -31(2) | -32(2) | -1(3) | 4(3) | -7(3) | 2(3) |
| $H_2CO + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$ | -266(2) | -262(2) | 3(3) | 0(3) | -6(3) | 4(3) |
| $CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$ | -279(3) | -273(3) | 5(3) | -4(3) | -38(4) | -6(3) |
| $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$ | -297(2) | -293(2) | 1(3) | 3(3) | -13(3) | 4(3) |
| $2CH_2{}^a \longrightarrow C_2H_4$ | -559(2) | -556(2) | 5(3) | 3(3) | -2(3) | 8(3) |
| $2N \longrightarrow N_2$ | -917(2) | -913(2) | 7(3) | 5(3) | 4(3) | 2(3) |
| a.d.F. | | | 4(3) | 3(3) | 12(3) | 4(3) |

[a] Singulett-Methylen, $^1A_1$

Es tritt eine Fehlerkompensation auf, wodurch der durchschnittliche Zeitschrittfehler in den Reaktionsenthalpien deutlich geringer als der durchschnittliche Zeitschrittfehler in den absoluten Energien ist. Für Umrigar-Propagator dagegen sind bei dieser Zeitschrittlänge die beiden durchschnittlichen Zeitschrittfehler gleich groß, so dass er hier keinen Vorteil gegenüber dem Reynolds-Propagator aufweist. Erst bei einer größeren Länge des Zeitschritts ist auch eine Verringerung der Zeitschrittfehler der Energiedifferenzen durch den Einsatz des Umrigar-Propagators zu beobachten. Allgemein bleibt die Reduktion des Zeitschrittfehlers bei den Energiedifferenzen deutlich hinter der für die absoluten Energien zurück.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass auch unter Verwendung des Reynolds-Propagators bei der Berechnung von Energiedifferenzen auf eine Zeitschrittextrapolation verzichtet werden kann, wenn hinreichend kleine Zeitschritte $\Delta\tau \leq 0.005$ a.u. benutzt werden. In Kombination mit dem Umrigar-Propagator ist die Verwendung größerer Zeitschrittlängen bis zu $\Delta\tau \leq 0.010$ a.u. möglich, ohne dass größere Zeitschrittfehler in den Energiedifferenzen auftreten.

## 9.3 Die Güte des DQMC/HF-Verfahrens

Ausschlaggebend für die Güte des DQMC/HF-Verfahrens ist letztlich die Größe des Knotenfehlers bei relativen Energien. Da diesbezüglich bisher kaum systematische Untersuchungen vorliegen, ist sie in dieser Arbeit anhand eines Testsatzes aus 20 kleinen Molekülen und 17 Reaktionen dieser Moleküle untersucht worden. Die aufgeführten Resultate sind teilweise bereits veröffentlicht [95]. Der Testsatz ist von Klopper, Bak, Jorgensen, Olsen und Helgaker [75] übernommen worden. Diese verwenden ihn zur systematischen Untersuchung ihrer extrem genauen CCSD(T)-R12-Methode. Hier werden die Resultate des FN-DQMC-Verfahrens mit denen verglichen, die Klopper et al. mit dem normalen CCSD(T)-Verfahren für den cc-pVDZ- und den cc-pVTZ-Basissatz erhalten haben. Die für die FN-DQMC-Rechnungen verwendeten Geometrien sind auf dem MP2/cc-pVTZ-Level optimiert worden. Klopper et al. haben für ihre Untersuchung der CCSD(T)-R12-Methode eine höhere Genauigkeit in den Geometrien benötigt und mittels CCSD(T)/cc-pCVQZ optimierte Geometrien verwendet. Alle FN-DQMC-Rechnungen sind mit dem Reynolds-Propagator und einer Zeitschrittlänge von $\tau = 0.005$ a.u. durchgeführt worden. Die in Tabelle 9.6 aufgeführten absoluten FN-DQMC-Energien enthalten daher noch einen Zeitschrittfehler, welcher je nach System 1-8 mH beträgt. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, kompensieren sich die Zeitschrittfehler bei den Reaktionsenthalpien weitgehend. Die in Tabelle 9.6 aufgeführten, von Klopper et al. übernommenen absoluten CCSD(T)-Energien beinhalten nur den Valenzanteil der Korrelationsenergie, während bei FN-DQMC-Verfahren die Core-Korrelationsanteile automatisch mit erfasst werden. Daher liegen die mit DQMC/HF/cc-pVTZ berechneten absoluten Energiewerte niedriger.

Mit diesen Daten können für beide Verfahren die elektronischen Anteile an den Reaktionsenthalpien für die 17 Reaktionen des Testsatzes berechnet werden. In Tabelle 9.7 werden die Ergebnisse mit nichtrelativistischen Referenzdaten verglichen, welche aus experimentellen Daten gewonnen und nachträglich entsprechend der jeweiligen Schwingungsbeiträge und relativistischen Anteile korrigiert worden sind [26, 10, 75]. Für beide Verfahren sind ebenfalls

Tabelle 9.6: Totale Energien in mH DQMC/HF/cc-pVTZ-Rechnungen im Vergleich mit CCSD(T)-Rechnungen mit den Basissätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ

| | DQMC/cc-pVTZ | CCSD(T)/cc-pVDZ[a] | CCSD(T)/cc-pVTZ[a] |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | -1.1739(1) | -1.1634 | -1.1723 |
| $CH_2$[b] | -39.1165(3) | -39.0220 | -39.0614 |
| $CH_4$ | -40.5005(3) | -40.3868 | -40.4381 |
| $NH_3$ | -56.5485(4) | -56.4020 | -56.4732 |
| $H_2O$ | -76.4207(2) | -76.2410 | -76.3322 |
| $C_2H_2$ | -77.3110(4) | -77.1092 | -77.1876 |
| $C_2H_4$ | -78.5644(3) | -78.3544 | -78.4388 |
| HNC | -93.3737(3) | -93.1632 | -93.2513 |
| HCN | -93.3987(4) | -93.1884 | -93.2751 |
| HF | -100.4466(3) | -100.2275 | -100.3379 |
| $N_2$ | -109.5046(3) | -109.2753 | -109.3739 |
| $N_2H_2$ | -110.6054(5) | -110.3670 | -110.4780 |
| CO | -113.2877(4) | -113.0544 | -113.1555 |
| $H_2CO$ | -114.4739(4) | -114.2183 | -114.3338 |
| HNO | -130.4371(4) | -130.1710 | -130.2984 |
| $H_2O_2$ | -151.5213(3) | -151.1937 | -151.3586 |
| HOF | -175.5120(4) | -175.1519 | -175.3343 |
| $CO_2$ | -188.5429(4) | -188.1475 | -188.3271 |
| $F_2$ | -199.4841(4) | -199.0975 | -199.2961 |
| $O_3$ | -225.3410(4) | -224.9091 | -225.1326 |

[a] Lit. [75]
[b] Singulett-Methylen, $^1A_1$

die einzelnen und mittleren Abweichungen von den korrigierten, experimentellen Daten aufgeführt. Der Vergleich zeigt, dass die mit DQMC/HF/cc-pVTZ berechneten Energien zwar weniger stark von den experimentellen Daten abweichen als die CCSD(T)/cc-pVDZ-Energien, aber stärker als die mit CCSD(T)/cc-pVDZ-Energien. In etwa der Hälfte der Fälle erreicht man mit DQMC/HF/cc-pVTZ jedoch auch die Qualität der CCSD(T)/cc-pVTZ-Werte. Gibt man alle Reaktionen, wie in Tabelle 9.7 geschehen, exotherm an, fällt außerdem auf, dass die Fehler beim FN-DQMC- und beim CCSD(T)-Verfahren bis auf zwei Ausnahmen ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen. Während CCSD(T)/cc-pVTZ die Energiefreisetzung während der Reaktionen stets unterschätzt, wird diese von DQMC/HF-Verfahren gleichermaßen überschätzt. Der Effekt ist zu eindeutig, als dass es sich um einen Zufall handeln könnte. Eine Ursache anzugeben wäre jedoch spekulativ. Sowohl das FN-DQMC- als auch das CCSD(T)-Verfahren weichen am stärksten beim Wert für die Verbrennung des Ozons ab. Insbesondere für DQMC/HF-cc-pVTZ ist die Abweichung extrem.

Tabelle 9.7: Der elektronische Beitrag zu den Reaktionsenthalpien $\Delta H_e$ in kJ mol$^{-1}$ aus Experimenten, DQMC/HF/cc-pVTZ-Rechnungen und CCSD(T)-Rechnungen mit den Basissätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ. Zusätzlich sind für die DQMC- und CCSD(T)-Werte die Abweichungen $\delta\Delta H_e$ zu den experimentellen Daten angegeben. Bei der Berechnung der absoluten durchschnittlichen Fehler (a.d.F.) ist die letzte Reaktion $O_3 + 3H_2 \longrightarrow 3H_2O$ nicht berücksichtigt worden (siehe Text).

| | Exp | DQMC | | cc-pVDZ[a] | | cc-pVTZ[a] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta H_e$ | $\Delta H_e$ | $\delta\Delta H_e$ | $\Delta H_e$ | $\delta\Delta H_e$ | $\Delta H_e$ | $\delta\Delta H_e$ |
| $CO + H_2 \longrightarrow H_2CO$ | -21(1) | -32(2) | -11 | -1 | 20 | -16 | 5 |
| $HNC \longrightarrow HCN$ | -64[c] | -66(2) | -2 | -66 | -2 | -63 | 1 |
| $H2O + F_2 \longrightarrow HOF + HF$ | -129(4) | -141(2) | -12 | -107 | 22 | -115 | 14 |
| $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ | -164(1) | -186(2) | -22 | -101 | 63 | -146 | 18 |
| $N_2H_2 \longrightarrow N_2 + H_2$ | -174[c] | -192(2) | -18 | -188 | -14 | -179 | -5 |
| $C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_4$ | -203(2) | -209(2) | -6 | -215 | -12 | -207 | -4 |
| $CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$ | -244(1) | -272(2) | -28 | -178 | 66 | -226 | 18 |
| $H_2CO + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$ | -251(1) | -262(2) | -11 | -217 | 34 | -241 | 10 |
| $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$ | -272(1) | -294(2) | -22 | -218 | 54 | -257 | 15 |
| $HCN + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + NH_3$ | -320(3) | -338(2) | -18 | -289 | 31 | -313 | 7 |
| $H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$ | -365(2) | -384(2) | -19 | -328 | 37 | -351 | 14 |
| $HNO + 2H_2 \longrightarrow H_2O + NH_3$ | -444(1) | -485(2) | -41 | -381 | 63 | -427 | 17 |
| $C_2H_2 + 3H_2 \longrightarrow 2CH_4$ | -446(2) | -442(2) | 4 | -457 | -11 | -451 | -5 |
| $CH_2$[b] $+ H_2 \longrightarrow CH_4$ | -544(2) | -552(2) | -8 | -529 | 15 | -537 | 7 |
| $F_2 + H_2 \longrightarrow 2HF$ | -563(1) | -618(2) | -55 | -510 | 53 | -545 | 18 |
| $2CH_2$[b] $\longrightarrow C_2H_4$ | -844(3) | -871(2) | -27 | -815 | 29 | -830 | 14 |
| $O_3 + 3H_2 \longrightarrow 3H_2O$ | -933(2) | -1050(2) | -117 | -850 | 83 | -912 | 21 |
| a.d.F. | | | 19 | | 33 | | 11 |

[a] Lit. [75]
[b] Singulett-Methylen, $^1A_1$
[c] CCSD(T)-R12-Werte anstelle experimenteller Daten [75]

Dieser Fehler überrascht jedoch nicht, denn Ozon ist das einzige System mit einem hohen nichtdynamischen Anteil in der Korrelationsenergie, also mit einem starken Multi-Konfigurations-Charaker. Die Knoten einer HF-Funktion, welche nur eine Konfiguration beschreibt, sind daher nur eine schlechte Näherung für die Knoten der exakten Wellenfunktion. Da auch das CCSD(T)-Verfahren letztlich auf einer HF-Funktion aufbaut, treten hier ähnliche Schwierigkeiten auf. Der Effekt ist aber deutlich geringer. Im Fall des FN-DQMC-Verfahrens ist die Lösung einfach. Um auch das Ozonmolekül sinnvoll beschreiben zu können, muss der HF-Slater-Teil der Guidance-Funktion in diesem Fall durch eine MCSCF-Funktion ersetzt werden. Die nichtdynamische Korrelation wird dann weitgehend durch die MCSCF-Funktion beschrieben und der dynamische Anteil der Korrelationsenergie wird weiterhin automatisch in der DQMC-Rechnung erfasst [44, 43, 132].

Für die meisten Moleküle des Testsatzes sind auch die Bildungsenthalpien mit DQMC/HF/cc-pVTZ berechnet und anschließend mit CCSD(T)-Werten und korrigierten experimentellen Werten verglichen worden. Die beiden letztgenannten sind wiederum einer Veröffentlichung von Bak, Jorgensen, Olsen, Helgaker und Klopper entnommen [10]. Tabelle 9.8 zeigt die mit CCSD(T)/cc-pCVQZ und DQMC/HF/cc-pVTZ berechneten Werte und deren Abweichungen zu den experimentellen Daten. Die Abweichungen des DQMC/HF-cc-pVTZ-Verfahrens weisen hier im Schnitt die gleiche Größe auf wie bei den Reaktionsenthalpien. Anders verhält sich das CCSD(T)-Verfahren. Trotz des deutlich besseren Basissatzes ist die durchschnittliche Abweichung leicht größer als die der mit CCSD(T)/cc-pVTZ berechneten Reaktionsenthalpien aus Tabelle 9.7. Im Vergleich schneidet das FN-DQMC-Verfahren hier also besser ab als bei den Reaktionsenthalpien.

Tabelle 9.8: Elektronischer Beitrag zu den Bildungsenthalpien $\Delta H_{Be}$ in kJ mol$^{-1}$ aus Experimenten, DQMC/HF/cc-pVTZ-Rechnungen und CCSD(T)/cc-pCVQZ-Rechnungen; ebenfalls angegeben sind die Abweichungen zu den experimentellen Werten $\delta\Delta H_{Be}$ und der absolute durchschnittliche Fehler (a.d.F.) für beide Methoden.

| | Exp[a] | DQMC/HF/cc-pVTZ | | CCSD(T)/cc-pCVQZ[a] | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta H_{Be}$ | $\Delta H_{Be}$ | $\delta\Delta H_{Be}$ | $\Delta H_{Be}$ | $\delta\Delta H_{Be}$ |
| $F_2$ | -163.3 | -102(1) | 61 | -153.4 | 9.9 |
| $H_2$ | -458.0 | -458.2(3) | -0.2 | -456.6 | 1.4 |
| HF | -593.3 | -589(1) | 4 | -586.2 | 7.1 |
| $CH_2$[b] | -757.1 | -754(1) | 4 | -751.4 | 5.7 |
| HNO | -861.5 | -811(1) | 51 | -842.7 | 18.8 |
| $N_2$ | -956.3 | -924(1) | 32 | -936.4 | 19.9 |
| $H_2O$ | -975.3 | -969(1) | 6 | -963.5 | 11.8 |
| CO | -1086.7 | -1064(1) | 23 | -1075.5 | 11.2 |
| $H_2O_2$ | -1126.9 | -1095(1) | 31 | -1108.0 | 18.9 |
| $NH_3$ | -1247.9 | -1243(1) | 5 | -1232.8 | 15.1 |
| HCN | -1312.8 | -1293(1) | 19 | -1294.2 | 18.6 |
| $H_2CO$ | -1566.6 | -1555(1) | 12 | -1552.4 | 14.2 |
| $CO_2$ | -1632.5 | -1597(1) | 36 | -1612.3 | 20.2 |
| $C_2H_2$ | -1697.8 | -1710(1) | -12 | -1681.0 | 16.8 |
| $CH_4$ | -1759.3 | -1778(1) | -18 | -1749.9 | 9.4 |
| $C_2H_4$ | -2359.8 | -2378(1) | -18 | -2343.6 | 16.2 |
| a.d.F. | | | 20 | | 13.4 |

[a] Lit. [10]
[b] Singulett-Methylen, $^1A_1$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das DQMC/HF/cc-pVTZ-Verfahren für die Reaktionsenergie bis auf einige Ausnahmen gleich gute oder nur leicht schechtere Resultate liefert als

das CCSD(T)/cc-pVTZ-Verfahren. Die mit DQMC/HF/cc-pVTZ berechneten Bildungsenthalphien sind bis auf ein paar Ausnahmen von gleicher Qualität wie die mit CCSD(T)/cc-pCVQZ erhaltenen Werte. In einigen Fällen sind sie sogar besser. Im Hinblick auf die in Abschnitt 9.1 angesprochene, deutlich bessere Skalierung des DQMC-Verfahrens mit der Elektronenzahl im Vergleich zu anderen Korrelationsverfahren sind die Ergebnisse positiv zu bewerten.

# Kapitel 10

# DQMC mit verbesserter Skalierung

In den letzten Jahren sind für viele der in Kapitel 2 angesprochenen quantenchemischen Verfahren so genannte lokale Varianten entwickelt worden, die eine deutlich verbesserte Skalierung bezüglich der Systemgröße aufweisen als die jeweiligen Standardverfahren. In vielen dieser Varianten werden lokalisierte Molekülorbitale verwendet. Auf diese und die besagten lokalen Verfahren wird im folgenden Abschnitt eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit ist nun eine lokale Variante (LDQMC/HF) des DQMC/HF-Verfahrens entwickelt worden, in der ebenfalls mit lokalisierten Molekülorbitalen gearbeitet wird. Die aufgeführten Resultate sind bereits teilweise veröffentlicht [94]. Mittlerweile existiert auch ein weiterer lokaler QMC-Ansatz von Williamson, Hood und Grossman [153].

## 10.1 Lokalisierte Molekülorbitale und lokale quantenchemische Verfahren

Die schlechte Skalierung der in Kapitel 2 genannten, quantenchemischen Verfahren mit der Elektronenzahl führt dazu, dass entsprechende Rechnungen mit steigender Systemgröße schnell extrem aufwändig umd schließlich unmöglich werden. Insbesondere der Aufwand zur Erfassung der Korrelationsenergie steigt extrem an. Dies ist hauptsächlich auf den mit der Systemgröße schnell anwachsenden Konfigurationsraum zurückzuführen. In den klassischen Korrelationsmethoden werden alle Konfigurationen berücksichtigt, die sich durch eine bestimmte Zahl von Substitutionen von besetzten Molekülorbitalen durch virtuelle Orbitale erzeugen lassen. Dabei werden kanonische Molekülorbitale, wie man sie aus HF-Rechnungen erhält, verwendet. Wie auch aus Abbildung 10.1 deutlich wird, sind diese nicht lokalisiert, sondern besitzen über das ganze System hinweg signifikante Beiträge. Dies führt automatisch dazu, dass auch nahezu alle Konfigurationen signifikante Beiträge zur Gesamtfunktion liefern.

Die kanonischen Orbitale sind jedoch nicht die einzig mögliche Wahl. Auf Determinanten aufbauende Näherungswellenfunktionen sind invariant bezüglich unitärer Transformationen, die entweder nur besetzte oder nur virtuelle Orbitale betreffen. Jeder durch solche Transformationen erzeugte Satz von Molekülorbitalen ist daher gleichwertig zu den kanonischen Orbitalen, allerdings existieren für die transformierten Orbitale keine wohldefinierten Orbitalenergien mehr.

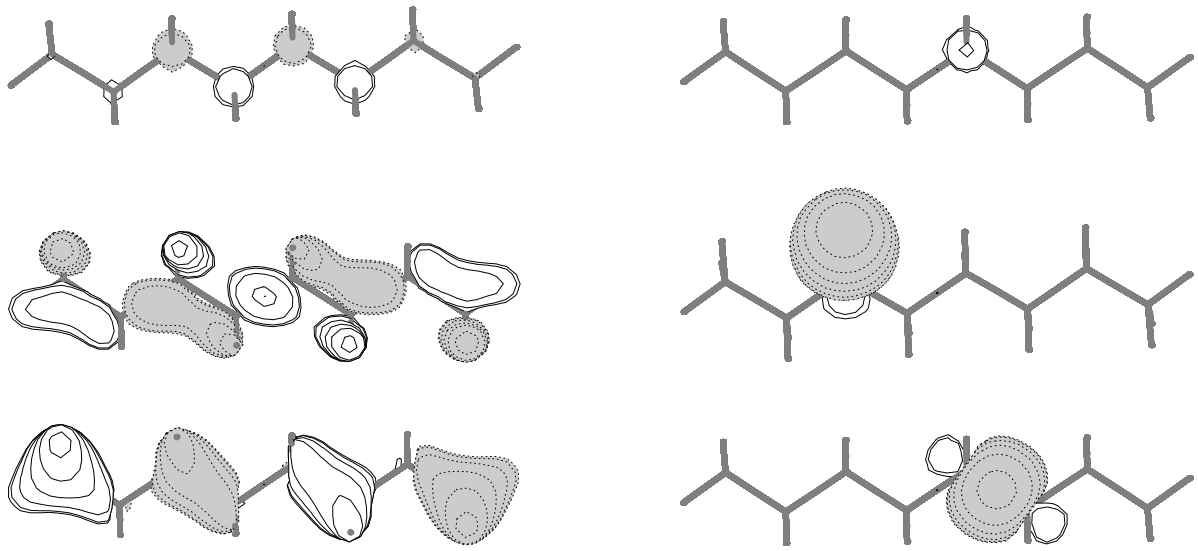

Abbildung 10.1: Konturplots verschiedener kanonischer (links) und nach der Boys-Methode lokalisierter Molekülorbitale (rechts). Die Orbitale sind einer HF/cc-pVDZ-Rechnung an $C_8H_{18}$ entnommen. Die lokalisierten Molekülorbitale besitzen deutlichen Core-, C-H-Bindungs- und C-C-Bindungscharakter. Die Konturen entsprechen einem relativen Wert von 0.05.

Die Invarianz der Näherungswellenfunktionen gegenüber den angesprochenen Transformationen bildet die Grundlage einer Reihe von Lokalisierungsmethoden. Diese überführen auf diese Weise die kanonischen Orbitale in lokalisierte Orbitale, die nur innerhalb einer begrenzten Region des betrachteten Systems signifikante Beiträge liefern. Den Unterschied zu den kanonischen Orbitalen verdeutlicht Abbildung 10.1. Es existieren mehrere Lokalisierungsverfahren, welche sich jeweils durch die Wahl des Lokalisierungskriteriums unterscheiden. Zur den gängigsten Verfahren gehören die Lokalisierung nach Boys [13], die Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung [35] und die Lokalisierung nach Pipek und Mezey [107]. Die Boys-Methode basiert auf der Maximierung der Abstände zwischen den Orbitalschwerpunkten. Von allen drei Verfahren ist der Aufwand für die Lokalisierung hier am geringsten; die Boys-Methode skaliert wie $O(K^3)$ mit der Anzahl der Orbitale $K$. Das Kriterium in der Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung ist dagegen eine maximale Coulomb-Abstoßungsenergie der Orbitale untereinander. Der wesentliche Nachteil des Verfahrens ist die schlechte Skalierung wie $O(K^5)$ mit der Orbitalanzahl. Die Pipek-Mezey-Lokalisierung skaliert ebenso wie die Boys-Lokalierung wie $O(K^3)$. Das Lokalisierungskriterium in der Pipek-Mezey-Lokalisierung ist eine minimale Anzahl der zu den jeweiligen MOs beitragenden Atomorbitale. Bezüglich des erreichten Grades der Lokalisierung sind alle drei Verfahren nahezu gleichwertig, und für viele Moleküle im Grundzustand erhält man Orbitale mit eindeutigem Core-, Zweizentrenbindungs- oder Lone-Pair-Charakter. Abbildung 10.1 zeigt dies für nach der Boys-Methode lokalisierten Orbitale des $C_8H_{18}$-Moleküls. Aufgrund ihrer schlechteren Skalierung wird die Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung selten verwendet. Einen Vergleich der verschiedenen Lokalisierungsmethoden in Bezug auf lokale Korrelationsmethoden findet man in der Literatur [12].

Die Verwendung von lokalisierten Molekülorbitalen hat zur Folge, dass Konfigurationen, in denen die Zentren der substituierten, besetzten Orbitale und die der substituierenden, virtuellen Orbitale weit auseinander liegen, aufgrund der sehr kleinen Überlappung der Orbitale keinen

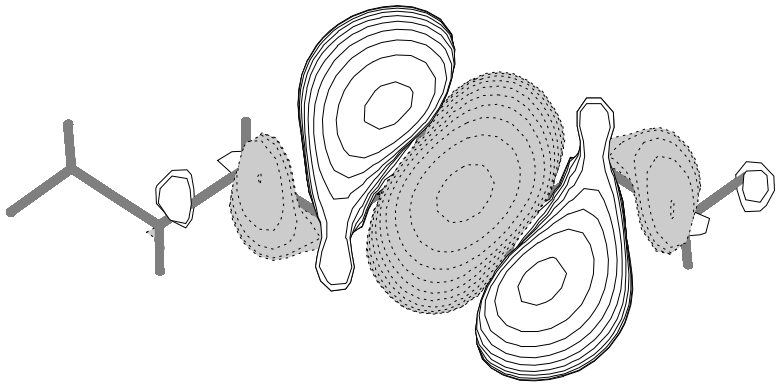

Abbildung 10.2: Lokalisierungsschwänze am Beispiel eines lokalisierten Molekülorbitals mit C-C-Bindungscharakter. Das Orbital ist einer HF/cc-pVDZ-Rechnung an $C_8H_{18}$ entnommen. Die Konturen entsprechen einem relativen Wert von 0.005.

signifikanten Beitrag zur Gesamtenergie liefern. Sind die betreffenden Orbitale dagegen direkt benachbart, ist der Beitrag entsprechend größer. Die spezielle Wahl der Lokalisierungsmethode ist bezüglich dieses Effekts von untergeordneter Bedeutung. Durch Vernachlässigen der Beiträge von Konfigurationen, in denen die betreffenden Orbitale weit auseinander liegen, kann nun der Konfigurationsraum entscheidend eingeschränkt werden, ohne dass dabei große Fehler auftreten. Dies ist die Grundlage des Konzeptes der lokalen Korrelation, das zuerst von Pulay eingeführt worden ist [110]. Mittlerweile existieren auf dieser Grundlage lokale Ansätze für eine Vielzahl von verschiedenen Korrelationsverfahren, auf die hier nicht im Einzelnen eingegangen werden kann [62, 111, 122, 123, 128].

Das hier vorgestellte LDQMC/HF-Verfahren baut ebenfalls auf lokalisierten Molekülorbitalen auf. Dabei wird ausgenutzt, dass bei letzteren nur Atomorbitale in der unmittelbaren Umgebung des Zentrums des Molekülorbitals signifikante Beiträge zu diesem liefern. Alle Beiträge der anderen Atomorbitale können vernachlässigt werden, ohne dass dabei größere Fehler entstehen. Für die Skalierung des LDQMC-Verfahren selbst ist die Wahl des Lokalisierungsverfahrens letztlich nicht entscheidend. Hier ist die Methode nach Boys verwendet worden. Es sei aber angemerkt, dass alle drei angesprochene Lokalisierungsverfahren in Bezug auf das DQMC-Verfahren keineswegs ideal sind. In allen dreien ist die Lokalisierung dahingehend eingeschränkt, dass die Orthogonalität der Molekülorbitale erhalten bleibt. Für die auf diesen Orbitalen aufbauenden Ab-Initio-Verfahren ist das von entscheidender Bedeutung. Diese Einschränkung führt bei lokalisierten Orbitalen zu den so genannten Lokalisierungsschwänzen; die Orbitalwerte nehmen mit wachsendem Abstand zu ihrem Zentrum nicht gleichmäßig ab, sondern die Beiträge der einzelnen Atomorbitale alternieren unter mehrfachem Wechsel des Vorzeichens etwa in Form einer gedämpften Schwingung. Weil es sich um relativ kleine Beträge handelt, ist dieser Effekt mit dem in Abbildung 10.1 für die Darstellung der Molekülorbitale gewählten Konturwert nicht zu erkennen. Um den Effekt zu verdeutlichen, ist ein lokalisiertes Molekülorbital mit C-C-Bindungscharakter noch einmal mit einem kleineren Konturwert in Abbildung 10.2 dargestellt. Die Beschränkung auf orthogonale Orbitale vermindert also den Grad der Lokalisierung. Da die Orthogonalität der Orbitale für das DQMC-Verfahren ohne Bedeutung ist, wäre hier eine Lokalisierungsmethode von Vorteil, welche auf diese Einschränkung verzichtet.

## 10.2 Algorithmen und Datenstrukturen im LDQMC-Verfahren

In einem DQMC-Random-Walk wird die Bewegung der Elektronen des untersuchten Elektronensystems in der imaginären Zeit simuliert. Für jeden einzelnen Random-Walker zu einem bestimmten Zeitpunkt $\tau$ nehmen die Elektronen und Kerne des Systems eine diskrete Position im Raum ein. Da sowohl Atomorbitale als auch lokalisierte Molekülorbitale nur bis zu einem bestimmten Abstand von ihrem Zentrum aus signifikante Funktionswerte besitzen, ist für jede diskrete Position der Elektronen und Kerne prinzipiell leicht festzustellen, ob ein Orbital in Kombination mit einem bestimmten Elektron einen Beitrag zur Guidance-Funktion oder deren lokalen Energie an dieser Stelle liefert oder nicht. Dazu muss nur festgestellt werden, ob ein bestimmter Abstand zwischen dem Zentrum des Orbitals und dem Elektron überschritten wird. Ähnliches gilt für die in Abschnitt 8.4.1 eingeführten, kurzreichweitigen exponentiellen Jastrow-Terme, die mit größer werdenden Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Kern-Abständen näherungsweise in eine Konstante übergehen. Diese können bei hinreichend großen Abständen als konstant betrachtet werden. Daher liegt der Gedanke nahe, bei der Berechnung der Guidance-Funktion und ihrer lokalen Energie Cuts-offs einzuführen.

Bei Rechnungen an größeren Molekülen ließe sich auf diese Weise die Zahl der zu berechnenden Einzelterme deutlich reduzieren. Bevor im nächsten Abschnitt darauf detailliert eingegangen wird, sollen einige grundsätzliche Überlegungen bezüglich einer effizienten Realisierung von solchen Cut-offs erfolgen. Das Ziel der Cut-offs bei größeren Molekülen ist, entsprechend der geringeren Zahl der zu berechnenden Terme auch die Rechenzeiten zu reduzieren. Der maximal mögliche Effizienzgewinn wird nur dadurch bestimmt, wieviele Terme vernachlässigt werden können, ohne dabei das Ergebnis zu stark zu verfälschen. Welcher Effizienzgewinn aber schließlich erreicht wird, hängt entscheidend von der Implementierung der Cut-offs im Programm ab. So führt z.B. die triviale Variante, unmittelbar vor der Berechnung der einzelnen Terme festzustellen, ob diese überhaupt erforderlich ist, nur zu einer mäßigen Verringerung der Rechenzeit und verändert das Skalierungsverhalten des Programms mit der Systemgröße nicht. Um tatsächlich den maximal möglichen Effizienzgewinn zu erhalten, muss schon vorab bekannt sein, welche Terme nicht zu vernachlässigen sind und daher berechnet werden müssen.

Das prinzipielle Vorgehen ist dabei immer gleich. Zunächst werden die Indices aller nicht zu vernachlässigenden Terme ermittelt und in einer Liste festgehalten. Anschließend wird die Liste abgearbeitet und alle entsprechenden Terme berechnet. Im zweiten Schritt wird so die maximale Effizienz erreicht, da hier die vernachlässigbaren Terme und deren Indices nicht mehr auftreten. Nun ist nach dem Rechenaufwand zu fragen, der für die Erstellung der einzelnen Listen benötigt wird. Dabei sind zunächst zwei Arten von Listen zu unterscheiden, die statischen und die dynamischen Listen. Statische Listen werden nur einmal zu Beginn der DQMC-Simulation erstellt, die dynamischen Listen müssen nach jedem Random-Walk-Schritt neu erstellt werden. Die Erstellung der statischen Listen ist deswegen im Hinblick auf die notwendige Rechenzeit unkritisch. Bei der Erstellung der dynamischen Listen muss hingegen verstärkt auf eine effiziente Implementierung geachtet werden. Grundsätzlich sollten möglichst viele Informationen und

Teilinformationen in statischen Listen abgespeichert und dynamische Listen nur dort verwendet werden, wo es sich nicht vermeiden lässt. Oft erweist es sich hier als vorteilhaft, mit einer Listenhierarchie zu arbeiten, d.h. mit Listen, deren Elemente selbst wiederum Listen sind. Dabei können dann auch statische und dynamische Listen kombiniert werden. Die dynamischen Listen im LDQMC-Verfahren enthalten Daten, die von den jeweiligen Positionen der Elektronen im Random-Walker abhängen. Das sind z.B. die Indices von Atomkernen oder anderen Elektronen, die sich innerhalb eines bestimmten Abstandes zum jeweiligen Elektron befinden. Ähnliche Indexlisten existieren auch für dem Elektron benachbarte Orbitale.

Vom Algorithmus her ist das Problem zur Erstellung all dieser Listen identisch. Für jedes Elektron muss eine Liste von Teilchen oder Orbitalen erstellt werden, die sich in einem bestimmten Abstand zum Elektron befinden. Die triviale Möglichkeit besteht darin, alle Abstände zu berechnen und ihre Größe anschließend zu überprüfen. Da sowohl die Anzahl der AOs und MOs als auch die der Atomkerne linear mit der Elektronenzahl ansteigt, skaliert dieses Verfahren wie $O(n^2)$. Es besteht aber auch eine andere Möglichkeit, die für größere Systeme viel effektiver ist. Grundlage für diesen Algorithmus ist eine Gebietsaufteilung in Form eines einfachen, dreidimensionalen kubischen Rasters. Als Länge einer Kubuskante wird dabei der maximale Abstand zwischen zwei Elektronen oder einem Elektron und einem Orbital gewählt, bei dem noch signifikante Beiträge einzelner Jastrow-Terme oder Orbitale auftreten können. Für jeden Atomkern und jedes Zentrum eines Orbitals wird am Anfang der LDQMC-Rechnung einmalig festgestellt und gespeichert, in welchem kubischen Gebiet sie sich befinden. Des Weiteren werden für jedes Gebiet seine unmittelbaren Nachbargebiete festgehalten. Nach jedem Schritt des Random-Walker werden auch alle Elektronen auf die Gebiete aufgeteilt. Dies ist bei einem gleichmäßigen, dreidimensionalen kubischen Gitter für jedes Elektron in konstanter Zeit möglich. Den Gebietsindex bezüglich einer Raumkoordinate erhält man durch Division der entsprechenden Raumkoordinate des Elektrons durch die Gitterkonstante. Die Aufteilung aller Elektronen auf die Gebiete ist damit ein $O(n)$-Schritt. Die für ein einzelnes Elektron relevanten anderen Elektronen, Kerne und Orbitale befinden sich alle im Gebiet des Elektrons oder in den unmittelbar benachbarten Gebieten. Da Teilchen- und Orbitalanzahl pro Gebiet nicht mit der Systemgröße ansteigen, muss pro Elektron jetzt nur noch eine konstante Zahl von Teilchen- und Orbitalabständen untersucht werden. Die Aufstellung der Listen nach diesem Algorithmus skaliert also nur wie $O(n)$. Da auch mit Cut-offs die Zahl der zu berechnenden Terme wie $O(n)$ ansteigt und diese erheblich aufwändiger ist als das Erstellen der Indexlisten, erreicht man so nahezu die maximale Beschleunigung, die auf der Basis der jeweiligen Cut-offs theoretisch möglich ist.

## 10.3 Der LDQMC-Algorithmus

Wie schon im Abschnitt 9.1 erläutert, sind für die Skalierung des DQMC-Verfahrens mit der Systemgröße die Anzahl der notwendigen Berechnungen der lokalen Energie $E_L$ als auch der Aufwand pro Berechnung der lokalen Energie an einer einzelnen Stelle ausschlaggebend. Der Anstieg des Aufwandes für die Berechnung eines einzelnen Wertes von $E_L(x)$ an einer Stelle $x$ mit der

Systemgröße ist dabei der gravierendere Effekt. Dieser Aufwand soll im LDQMC-Verfahren reduziert werden. Da die Modifikation nur die Berechnung einzelner $E_L(x)$-Werte betrifft, werden im Weiteren alle Vergleiche bezüglich einer konstanten Stichprobe durchgeführt. Während der Aufwand für den eigentlichen Random-Walk-Algorithmus linear mit der Systemgröße anwächst, skalieren alle wesentlichen Teile der Berechnung der lokalen Energie wie $O(n^2)$ oder $O(n^3)$ mit der Elektronenzahl. Zunächst sollen die einzelen Schritte und ihre Skalierung mit der Zahl der Elektronen $n$ und der Zahl der Basisfunktionen $K$ im Standard-DQMC-Algorithmus aufgeführt werden:

1. Berechnung der potentiellen Energie $V$, skaliert wie $O(n^2)$
2. Berechnung der Atomorbitale $\o_k(i)$ und ihrer Ableitungen für alle Elektronen, skaliert wie $O(Kn) \equiv O(n^2)$
3. Berechnung der Molekülorbitale $\psi_m(i) = \sum_{m=1}^{K} C_m o_k(m)$ und ihrer Ableitungen für alle Elektronen, skaliert wie $O(Kn^2) \equiv O(n^3)$
4. Berechnung der Slater-Determinanten $\Psi^{(D)} = Det(\psi_1, \ldots, \psi_n)$ und der inversen Matrix $(\psi_1, \ldots, \psi_n)^{-1}$ mittels einer LU-Zerlegung, und anschließende Berechnung von $\nabla Det(\psi_1, \ldots, \psi_n)$ und $\nabla^2 Det(\psi_1, \ldots, \psi_n)$ über $n$ Updates der Determinanten (Skalarproduktbildung mit den Zeilen der inversen Matrix) (s. Lit. [109]), skaliert insgesamt wie $O(n^3)$
5. Berechnung des Jastrow-Faktors und seiner Ableitungen, skaliert wie $O(n^2)$ für Zwei-Teilchen-Terme und wie $O(n^3)$ bei zusätzlichen Elektron-Elektron-Kern-Termen.

Verwendet man lokalisierte Molekülorbitale und die kurzreichweitigen, exponentiellen Jastrow-Terme aus Abschnitt 8.4.1, kann das Skalierungsverhalten aller dieser Programmteile deutlich verbessert werden. Im Folgenden werden die Veränderungen im Algorithmus und die sich daraus ergebende, verbesserte Skalierung für die einzelnen Programmteile ausführlich beschrieben. Die verbesserte Skalierung wird dabei anhand einer Gruppe aus linearen, gesättigen Kohlenwasserstoffen demonstriert, die aus den in Tabelle 10.1 dargestellten Systemen besteht. Zugrunde liegen dabei DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $EJ_5$-Jastrow-Faktor aus kurzreichweitigen, exponentiellen Termen. Alle Rechenzeitangaben beziehen sich auf Rechnungen mit einer konstanten Stichprobengröße von $N = 5000$ auf einem 1GHz-Athlon-Thunderbird-Rechner mit einem 200MHz-Front-Side-Bus. Alle Rechnungen zur Abschätzung von durch Cut-offs bedingten Fehlern sind mit dem VQMC-Verfahren durchgeführt worden, denn mit diesem ist ein wesentlich effektiveres Correlated-Sampling (s. Abs.4.4.1) möglich, welches hier unumgänglich ist, um hinreichend kleine Fehlerschranken zu erreichen. Wie schon in Abschnitt 8.1.2 angesprochen, reagiert das VQMC-Verfahren grundsätzlich empfindlicher auf eine Modifikation der Trial-Wellenfunktion als das FN-DQMC-Verfahren. Daher lassen sich über die VQMC-Rechnungen auch die Fehler für das FN-DQMC-Verfahren abschätzen.

Tabelle 10.1: Die für die Skalierungsrechungen verwendeten linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffmoleküle und deren Elektronenzahl $n$.

| Molekül | n |
|---|---|
| $C_2H_6$ | 18 |
| $C_5H_{12}$ | 42 |
| $C_8H_{18}$ | 66 |
| $C_{10}H_{22}$ | 82 |
| $C_{15}H_{32}$ | 122 |
| $C_{20}H_{42}$ | 162 |
| $C_{25}H_{52}$ | 202 |

### 10.3.1 Berechnung der potentiellen Energie

Wie aus Abbildung 10.8 deutlich wird, ist der Rechenzeitanteil für die Berechnung der potentiellen Energie gering. Daher ist dieser Programmteil bisher nicht modifiziert worden und skaliert weiterhin wie $O(n^2)$. Weil das Coulomb-Potential von Punktladungen nur wie $\frac{1}{R}$ mit dem Abstand zur Punktladung abnimmt, sind hier zudem keine einfachen Cut-offs möglich. Es exisitieren aber neue Algorithmen, mittels derer sich die Berechnung von Coulomb-Potentialen ausgedehnter Systeme deutlich beschleunigen lässt. Mit der Fast-Multipole-Methode ist sogar eine lineare Skalierung erreichbar [49]. Diese Methode wird in verschiedenen Ansätzen zur Berechnung der potentiellen Energie innerhalb von anderen lokalen, quantenchemischen Verfahren eingesetzt [139, 151, 152], und sie lässt sich prinzipiell auch hier im DQMC-Verfahren verwenden.

### 10.3.2 Berechnung der Jastrow-Terme

Die kurzreichweitigen, exponentiellen Jastrow-Terme vom Typ $1 - e^{-\alpha r}$ sind bereits in den Abschnitten 8.4.1 und 8.4.2 besprochen worden. Aufgrund ihres exponentiellen Charakters können sie und ihre Ableitungen schon bei relativ kleinen Abständen $r$ als konstant betrachtet werden. Ausschlaggebend für die Größe eines entsprechenden Cut-off-Radius ist dabei der Parameter $\alpha$. Je größer dieser ist, um so kleiner kann ein Cut-off-Radius gewählt werden. Hier ist anzumerken, dass die Güte des Jastrow-Faktors, also die mit ihm erreichten Varianzen der lokalen Energie der Trial- bzw. Guidance-Funktion, nur in geringem Maße von der Wahl von $\alpha$ abhängen. Tabelle 10.2 zeigt dies am Beispiel des $C_5H_{12}$-Moleküls. Letztlich ist hier ein $\alpha$-Wert von 3.0 gewählt worden, da für diesen kein wesentlicher Effizienzverlust im Vergleich zum optimalen Wert auftritt und schon mit dieser Wahl von $\alpha$ effiziente Cut-offs möglich sind. Der Cut-off selbst lässt sich auf verschiedene Arten realisieren. Ein Möglichkeit ist, die Jastrow-Terme ab einem bestimmten Radius $r$ als konstant und ihre Ableitungen als 0 anzusehen und nicht mehr zu berechnen. Das durch diesen einfachen Cut-off bedingte Abweichen der Terme für Radien größer dem Cut-off-Radius führt zu einem Fehler, der um so größer ist, je kleiner der Cut-off-Radius

Tabelle 10.2: Abhängigkeit der Varianz der lokalen Energie der Trial-Funktion vom exponentiellen Parameter in den Jastrow-Termen. VQMC/HF-Rechnungen an $C_5H_{12}$ mit dem cc-pVDZ-Basissatz und einem $EJ_5$-Jastrow-Faktor aus 5 exponentiellen Termen.

| exp. Parameter | Varianz |
|---|---|
| 1.5 | 7.06 |
| 2.0 | 6.84 |
| 2.5 | 6.92 |
| 3.0 | 7.19 |
| 3.5 | 7.58 |
| 4.0 | 7.95 |
| 4.5 | 8.35 |
| 5.0 | 8.85 |

gewählt wird. Des Weiteren weisen die Jastrow-Terme mit Cut-off und ihre Ableitungen an der Stelle des Cut-off-Radius eine Unstetigkeit auf; dies führt zusätzlich zu einem numerischen Fehler. Auch dieser wird mit kleiner werdendem Cut-off-Radius größer. Tabelle 10.3 demonstriert den sich aus diesen beiden Effekten ergebenden Fehler in den berechneten Energien am Beispiel des $C_{10}H_{22}$ für einen $\alpha$-Wert von 3.0 und verschieden große Cut-off-Radien. Alternativ zum einfachen Cut-off lassen sich, wie schon in der Kern-Cusp-Korrektur für GTO-Basisfunktionen (s. Abs. 8.1.2), zusätzlich Übergangspolynome im Bereich des Cut-offs einfügen, welche stetige und differenzierbare Übergänge für die Terme und ihre ersten und zweiten Ableitungen sicherstellen. Das Vorgehen ist identisch mit dem bei der Kern-Cusp-Korrektur; allerdings werden die Jastrow-Terme nicht durch kubische Splines ersetzt, sondern die modifizierten Terme explizit berechnet.

Tabelle 10.3: Energiedifferenzen $\delta E$ in mH zwischen den Werten aus Rechnungen mit und ohne Jastrow-Cut-off für verschiedene Cut-off-Radien und zwei Cut-off-Formen. Für den Cut-off mit Übergangspolynom sind auch die sich jeweils ergebenden Varianzen der lokalen Energie angegeben. VQMC/HF-Rechnungen an $C_{10}H_{22}$ mit dem cc-pVDZ-Basissatz und einem $EJ_5$-Jastrow-Faktor aus 5 exponentiellen Termen mit einem exponentiellen Parameter von 3.0. Die verschiedenen Cut-off-Formen sind im Text beschrieben.

| Cut-off-Radius [bohr] | normaler Cut-off | Cut-off mit Übergangspolynom | |
|---|---|---|---|
| | $\delta E$ [mH] | $\delta E$ [mH] | Varianz |
| 2.5 | -36.1(8) | -145 (1) | 18.0 |
| 3.0 | -6.1(8) | -6.3(6) | 17.1 |
| 3.5 | -1.17(6) | -0.78(8) | 16.9 |
| 4.0 | 0.23(2) | -0.40(2) | 17.0 |
| 4.5 | 0.05(1) | -0.06(1) | 17.0 |
| $\infty$ | 0.00 | 0.00 | 16.8 |

Die Rechenzeiten für die modifizierten Terme sind dadurch nur unwesentlich höher. Durch diese Änderung tritt kein numerischer Fehler am Cut-off-Radius mehr auf. Die so modifizierten Terme führen aber ebenfalls zu Abweichungen in den VQMC-Energien. Diese sind von der gleichen Größenordnung wie die Fehler durch den einfachen Cut-off (s. Tab. 10.3). Bezüglich DQMC-Rechnungen besitzt der Cut-off mit Übergangspolynom aber einen Vorteil. Da der Jastrow-Faktor zwar modifiziert, dann aber exakt berechnet wird, kann sich das Kurzzeitlimit der DQMC-Energie durch die Modifikation nicht verändern, weil der Jastrow-Faktor keinen Effekt auf die Knoten der Trial- bzw. Guidance-Funktion hat. Wird der Cut-off-Radius groß genug gewählt, besitzen modifizierter und unmodifizierter Jastrow-Faktor auch die gleiche Effizienz, wie ein Vergleich der Varianzen der lokalen Energie für verschiedene Cut-off-Radien zeigt (s. Tab. 10.3). Damit ist der Effekt der Modifikation auf den Zeitschrittfehler gering. Der für die modifizierten Jastrow-Terme mit Übergangspolynom exakte Cut-off hat dementsprechend keinen Einfluss auf die mit DQMC berechneten Energiewerte. In Kombination mit dem $\alpha$-Wert von 3.0 ist hier letztlich ein Cut-off mit Übergangspolynom mit dem Cut-off-Radius $r_{cut}$ von 3.5 bohr verwendet worden.

Die noch zu berechenden Jastrow-Terme können wiederum über eine Suche mittels eines kubischen Rasters in $O(n)$-Zeit ermittelt werden. Für größere Systeme ist die Zahl der relevanten Zwei-Teilchen-Terme pro Elektron durch den Cut-off konstant, so dass sich für den hier verwendeten $EJ_5$-Jastrow-Faktor eine lineare Skalierung ergibt (s. Abb. 10.3).

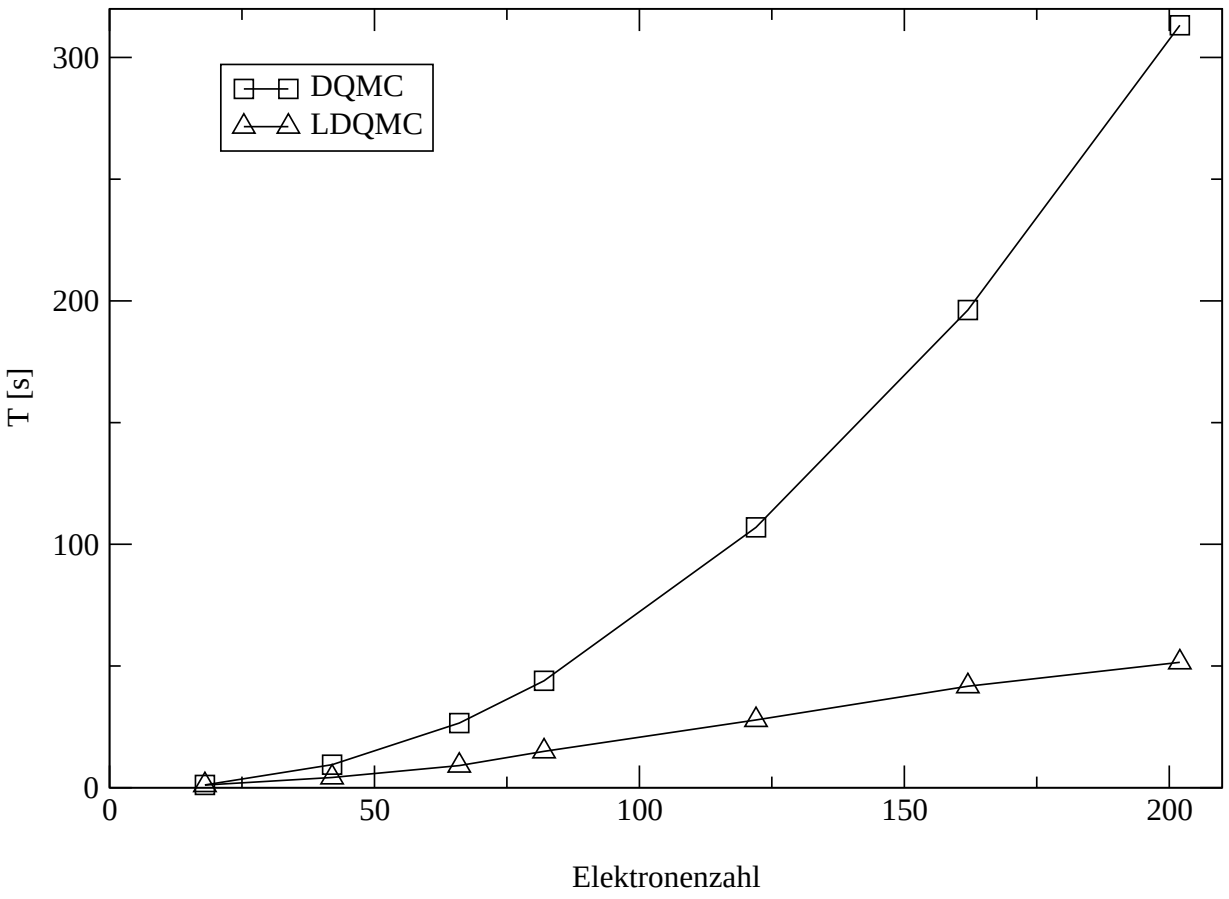


Abbildung 10.3: Speed-up für den Jastrow-Faktor. Im Standard-DQMC-Algorithmus skaliert der Jastrow-Teil aus Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Termen quadratisch, im LDQMC-Algorithmus linear mit der Elektronenzahl.

Auch wenn zusätzlich Elektron-Elektron-Kern-Terme im Jastrow-Faktor verwendet werden, ist eine lineare Skalierung erreichbar. Allerdings ist die Zahl relevanter Drei-Teilchen-Terme pro Elektron für größere Systeme auch unter der Verwendung von Cut-offs nicht konstant. Man muss hier Terme unterscheiden, in denen ein, zwei oder alle drei Abstände den Cut-off-Radius $r_{cut}$ unterschreiten. Die Anzahl der Drei-Teilchen-Terme pro Elektron, in denen alle drei Abstände $r_{cut}$ unterschreiten, ist wiederum konstant für große Systeme. Die Anzahl der Drei-Teilchen-Terme mit zwei Abständen kleiner $r_{cut}$ nimmt dagegen linear und die der Drei-Teilchen-Terme mit einem Abstand kleiner $r_{cut}$ quadratisch mit der Systemgröße zu. Die Werte dieser Terme sind jedoch unabhängig von den Abständen, die $r_{cut}$ überschreiten. Viele dieser Terme besitzen also identische Werte, und die Anzahl von Termen mit unterschiedlichen Werten ist für jedes Elektron wieder konstant. Daraus ergibt sich insgesamt die angesprochene lineare Skalierung. Aus denselben Gründen lässt sich im Übrigen auch für Vier-Teilchen-Terme und Terme noch höherer Ordnung durch Cut-offs eine lineare Skalierung erreichen.

### 10.3.3 Berechnung der Atomorbitale

Auf GTO's aufbauende Atomorbitale sind von Natur aus lokalisiert, und ihre Beträge gehen mit wachsendem Abstand zu ihrem Zentrum expontiell quadratisch gegen null. Für die QMC-Verfahren bedeutet das, dass der Wert des AOs für Elektronen, deren Abstand zum Zentrum des AOs einen geeigneten Cut-off-Radius überschreitet, vernachlässigt werden kann, ohne dass signifikante Fehler auftreten. Dabei ist es sinnvoll, für verschiedene AOs auch unterschiedliche Cut-off-Radien zu verwenden. Es sind dazu verschiedene Kriterien für die Wahl der Cut-off-Radien denkbar. Eine Möglichkeit ist festzustellen, ab welchem Abstand der Betrag des Atomorbitals $o$ in Richtung seiner Hauptausdehnung einen bestimmten Wert $B_{min}$ unterschreitet, und diesen Abstand als Cut-off-Radius zu verwenden. Im Hinblick auf eine möglichst unveränderte, lokale kinetische Energie $\nabla^2\Psi_G/\Psi_G$ ist es jedoch günstiger, $\nabla^2 o$ anstelle des Atomorbitals $o$ selbst zu betrachten, weil in der Regel $\nabla^2 o \gg o$ gilt. Hier wird daher das zweite Kriterium verwendet. Eine Untersuchung der durch den Cut-off bedingten Fehler in den berechneten Energien zeigt (s. Tab. 10.4), dass $B_{min} = 10^{-6}$ eine geeignete Wahl für die Bestimmung der Cut-off-Radien ist.

Tabelle 10.4: Energiedifferenzen $\delta E$ in mH zwischen den Werten aus Rechnungen mit und ohne AO-Cut-off bei verschiedenen absoluten Cut-off-Werten für die Wellenfunktion. Zusätzlich ist der Anteil $nz$ der von 0 verschiedenen AOs angegeben. VQMC/HF-Rechnungen an $C_{10}H_{22}$ und $C_{15}H_{32}$ mit dem cc-pVDZ-Basissatz und einem $EJ_5$-Jastrow-Faktor aus 5 exponentiellen Termen.

| Cut-off-Wert | $C_{10}H_{22}$ | | $C_{15}H_{32}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $nz$ | $\delta E[mH]$ | $nz$ | $\delta E[mH]$ |
| $10^{-5}$ | 0.49 | -0.5(2) | 0.35 | 0.4(3) |
| $10^{-6}$ | 0.56 | $-0.1(2)\cdot10^{-3}$ | 0.40 | $0.0(3)\cdot10^{-3}$ |

Die auf diese Weise bestimmten Cut-off-Radien unterscheiden sich für die einzelnen Atomorbitale stark und reichen von etwa $5 - 11$ bohr. Die Berechnung der Cut-off-Radien für die AOs muss nur einmal durchgeführt werden und ist daher zeitlich gesehen unkritisch. Durch den AO-Cut-off ist die Zahl der für jedes Elektron zu berechnenden Atomorbitale für große Systeme konstant, und auch die Ermittlung aller für ein Elektron signifikanten AOs ist wieder in konstanter Zeit möglich. Da in Standardbasissätzen alle AOs an den Atomkernen zentriert sind und die Zahl der AOs ungleich höher ist als die der Kerne, ist es sinnvoll, zunächst nach dem Elektron benachbarten Kernen zu suchen. Es wird dazu mit einer Kombination aus einer dynamische Liste, die Indices der benachbarten Kerne enthält, und statischen Listen, die für jeden Atomkern die Indices der an ihm zentrierten Atomorbitale enthalten, gearbeitet. Diese Methode schränkt den Suchaufwand erheblich ein, da die statischen Listen nur einmal erstellt werden müssen. Mit Hilfe dieser beiden Listentypen wird schließlich für jedes Elektron eine Liste der zu berechnenden Atomorbitale erstellt, die auch noch bei der Berechnung der Moleküleorbitale verwendet wird. Entsprechend der konstanten Zahl relevanter AOs für jedes Elektron skaliert die Berechnung der Atomorbitale und auch die ihrer Ableitungen im neuen Algorithmus insgesamt wie $O(n)$ (s. Abb. 10.4).

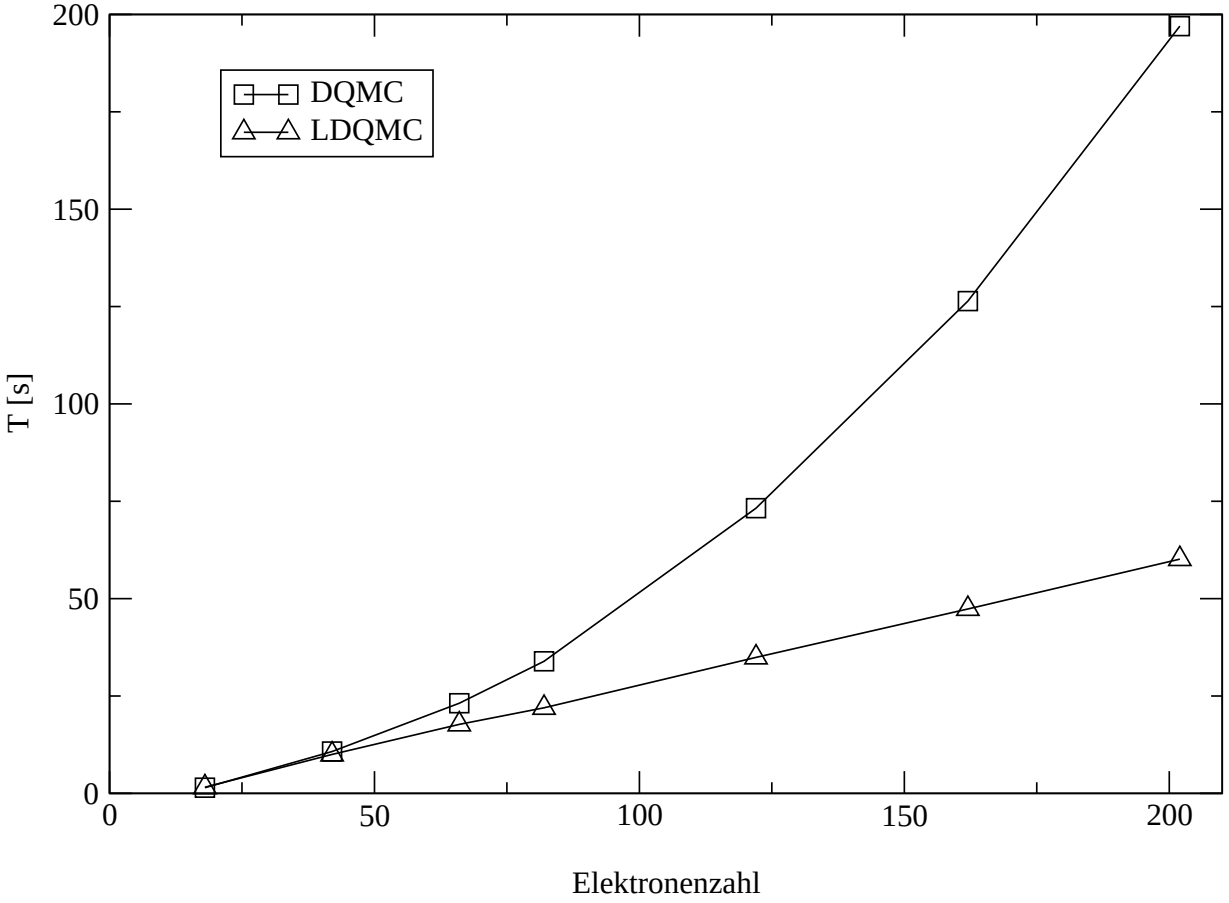


Abbildung 10.4: Speed-up bei der Berechnung der Atomorbitale. Im Standard-DQMC-Algorithmus skaliert dieser Programmteil quadratisch, im LDQMC-Algorithmus linear mit der Elektronenzahl.

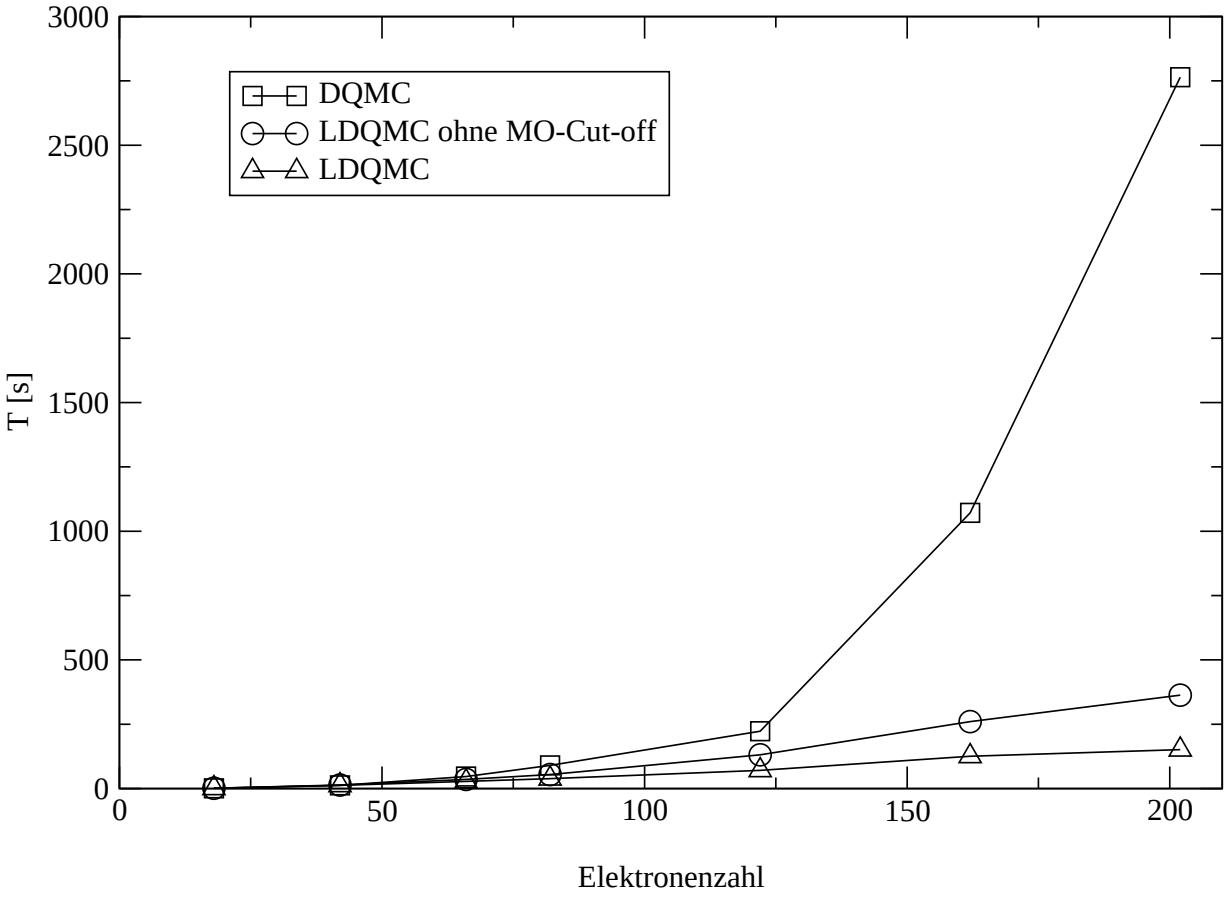


Abbildung 10.5: Speed-up bei der Berechnung der Moleküleorbitale. Im Standard-DQMC-Algorithmus skaliert dieser Programmteil kubisch, im LDQMC-Algorithmus linear mit der Elektronenzahl. Beschränkt man sich auf einen AO-Cut-off und verzichtet auf den MO-Cut-off, wird eine quadratische Skalierung erreicht.

### 10.3.4 Berechnung der Molekülorbitale

Aufgrund der AO-Cut-offs verbessert sich automatisch auch die Skalierung für die Berechnung der Molekülorbitale. Da die Zahl der für ein Elektron relevanten Atomorbitale jetzt unabhängig von der Systemgröße ist, steigt der Aufwand, der zum Berechnen eines einzelnen Molekülorbitals für ein Elektron nötig ist, ebenfalls nicht mehr mit der Systemgröße an. Dadurch reduziert sich die Skalierung für den MO-Teil des Programms von $O(n^3)$ auf $O(n^2)$ (s. Abb.10.5). Durch Verwenden von lokalisierten Molekülorbitalen und das Einführen eines MO-Cut-offs kann diese Skalierung noch weiter verbessert werden. Die hier zur Lokalisierung der Molekülorbitale verwendete Boys-Methode ist bereits in Standard-Ab-Initio-Programmen wie GAUSSIAN [48] oder GAMESS [127] implementiert und entsprechend einfach durchzuführen. Der MO-Cut-off erweist sich jedoch als problematisch. Die Ursache der Schwierigkeiten liegt in den Lokalisierungsschwänzen, die durch die Erhaltung der Orthogonalität zwischen den Orbitalen während der Lokalisierung entstehen; die Werte der Molekülorbitale fallen mit wachsendem Abstand zum Zentrum des MOs nicht gleichmäßig ab. Die Wahl des Abbruchkriteriums, das festlegt, welche Atomorbitale bei der Berechnung des lokalisierten Molekülorbitals grundsätzlich, d.h. unabhängig von den Elektronenpositionen, vernachlässigt werden können, ist deshalb schwierig. Hier ist schließlich ein topologischer Cut-off gewählt worden. Zunächst werden die zentralen

Atome des lokalisierten Molekülorbitals anhand der MO-Koeffizienten bestimmt. Dazu werden für alle Atomkerne die Summen der Beträge der MO-Koeffizienten von den Atomorbitalen, welche an dem jeweiligen Kern zentriert sind, berechnet. Für lokalisierte Molekülorbitale mit Core- oder Lone-Pair-Charakter findet man so einen Kern, dessen Atomorbitale die Hauptbeiträge zum Molekülorbital liefern. Hat das Molekülorbital Bindungscharakter, findet man zwei Kerne. Nur die Beiträge der an diesen Kernen zentrierten Atomorbitale zu berücksichtigen, führt natürlich zu extremen Fehlern. Um nur kleine zu erhalten, müssen auch die Atomorbitale direkter und indirekter Nachbaratome berücksichtigt werden. Der Eindeutigkeit wegen soll hier von Nachbaratomen unterschliedlicher Ordnung gesprochen werden. Nachbaratome erster Ordnung sind die unmittelbaren Nachbaratome der zentralen Atome des Molekülorbitals, deren direkte Nachbarn bilden die Nachbaratome zweiter Ordnung, usw.. Der topologische Cut-off wird nun durch die maximale Ordnung der Atome festgelegt, deren Atomorbitale bei der Berechnung der Molekülorbitale noch berücksichtigt werden. Bei Kohlenwasserstoffmolekülen, an denen die Testrechnungen durchgeführt worden sind, wurden die $CH_2$- und $CH_3$-Gruppen der Einfachheit halber als Einheit betrachtet. Tabelle 10.5 enthält die Abweichungen in den für die

Tabelle 10.5: Energiedifferenzen $E_d$ in mH zwischen den Werten aus Rechnungen mit und ohne MO-Cut-off für verschiedene, topologische MO-Cut-offs. Zugrunde liegen VQMC/HF-Rechnungen an verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit dem cc-pVDZ-Basissatz und einem $EJ_5$-Jastrow-Faktor aus 5 exponentiellen Termen. Die Cut-offs unterscheiden sich in der Anzahl der benachbarten $CH_2$-Gruppen, deren MO-Koeffizenten bei der Berechnung des jeweiligen lokalen MOs nicht vernachlässigt werden. Diese ist unterschiedlich, jenachdem ob es sich um ein lokalisiertes MO mit Core-Charkter (Core), C-H-Bindung-Charakter (C-H) oder C-C-Bindung-Charakter (C-C) handelt (s. Abb. 10.1).

| Anzahl $CH_2$ | | | $C_5H_{12}$ | $C_8H_{22}$ | $C_{10}H_{22}$ | $C_{15}H_{32}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Core | C-H | C-C | | | | |
| 1 | 2 | 1 | 4.8(4) | 11.2(9) | 20 (1) | |
| 1 | 2 | 2 | 0.9(1) | 2.1(4) | 3.3(4) | |
| 2 | 2 | 2 | 0.7(2) | 2.1(4) | 3.7(5) | |
| 2 | 3 | 2 | -0.7(2) | 1.5(3) | 1.6(2) | |
| 2 | 3 | 3 | | 0.3(1) | 0.5(2) | 0.4(4) |
| 3 | 4 | 4 | | | 0.0(1) | 0.3(2) |

Kohlenwasserstoffmoleküle berechneten, absoluten Energien, welche sich durch topologischen MO-Cut-off unter Berücksichtigung verschieden vieler Nachbaratome ergeben. Es zeigt sich, dass für Molekülorbitale mit Core-Charakter mindestens die Atomorbitale der Nachbaratome bis einschließlich zweiter Ordnung und bei den anderen Molekülorbitalen auch noch die der Nachbaratome dritter Ordnung berücksichtigt werden müssen, um Abweichungen unterhalb von 1 mH zu erhalten. Für die Skalierungsrechnung ist daher ein topologischer Cut-off dieser Form gewählt worden. Wenn zusätzlich die Atomorbitale der Nachbaratome der nächsten Ordnung berücksichtigt werden, wird die durch den Cut-off bedingte Abweichung zwar kleiner,

aber verbleibt in derselben Größenordnung. Dies ist eindeutig auf die Lokalisierungsschwänze zurückzuführen, die durch die Beibehaltung der Orthogonalität der Molekülorbitale während der Lokalisierung entstehen. Die Beschränkung auf orthogonale Orbitale vermindert also den Grad der Lokalisierung. Wie bereits angesprochen ist die Orthogonalität der Orbitale für das DQMC-Verfahren ohne Bedeutung; zu den geplanten Weiterentwicklungen zählt daher, ein Lokalisierungsverfahren zu verwenden, welches auf diese Einschränkung verzichtet.

Der topologische MO-Cut-off lässt sich einfach dadurch realisieren, dass für jedes Molekülorbital die MO-Koeffizienten der Atomorbitale, welche nicht berücksichtigt werden sollen, zu Beginn der Rechnung auf 0 gesetzt werden. Durch die Kombination von AO- und MO-Cut-off besitzen jetzt auch die Molekülorbitale eine begrenzte Reichweite und die Anzahl der für ein Elektron relevanten MOs ist konstant. Daher wird für den gesamten MO-Teil einschließlich der Ableitungen jetzt eine lineare Skalierung ($O(n)$) erreicht (s. Abb. 10.5). Zum Programmstart wird für jedes Atomorbital eine Liste erstellt, die die Indices aller Molekülorbitale enthält, zu denen das Atomorbital einen Beitrag liefert. Wegen des MO-Cut-offs ist die Länge dieser Listen für große Moleküle unabhängig von der Systemgröße. Diese statischen Listen werden mit den dynamischen Listen, welche die Indices aller für ein bestimmtes Elektron relevanten Atomorbitale enthalten, kombiniert. Auch die Länge der dynamischen Listen ist aufgrund des AO-Cut-offs unabhängig von der Systemgröße. Der Rechenaufwand im MO-Teil ist für ein einzelnes Elektron daher konstant bezüglich $K$ und $n$, was ingesamt zu der angesprochenen, linearen Skalierung führt.

### 10.3.5 Die Berechnung der Determinanten und ihrer Ableitungen

Aufgrund des AO- und des MO-Cut-offs liefert ein Elektron, unabhängig von der Systemgröße, nur noch zu einer konstanten Anzahl von Molekülorbitalen Beiträge. Für große Systeme sind daher sowohl die Matrix der Molekülorbitale

$$(\Psi^{(m)}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_n) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & \vdots & & \\ \psi_n(\mathbf{x}_1) & \psi_n(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_n(\mathbf{x}_n) \end{pmatrix} \tag{10.1}$$

als auch die Matrizen

$$(\nabla_{\mathfrak{a}}\Psi^{(m)}) = \begin{pmatrix} \nabla_{\mathfrak{a}_1}\psi_1(\mathbf{x}_1) & \nabla_{\mathfrak{a}_2}\psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \nabla_{\mathfrak{a}_n}\psi_1(\mathbf{x}_n) \\ \nabla_{\mathfrak{a}_1}\psi_2(\mathbf{x}_1) & \nabla_{\mathfrak{a}_2}\psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \nabla_{\mathfrak{a}_n}\psi_2(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & \vdots & & \\ \nabla_{\mathfrak{a}_1}\psi_n(\mathbf{x}_1) & \nabla_{\mathfrak{a}_2}\psi_n(\mathbf{x}_2) & \cdots & \nabla_{\mathfrak{a}_n}\psi_n(\mathbf{x}_n) \end{pmatrix} \tag{10.2}$$

mit $\mathfrak{a}_i = x_i, y_i, z_i$, und die Matrix

$$(\nabla^2\Psi^{(m)}) = \begin{pmatrix} \nabla_1^2\psi_1(\mathbf{x}_1) & \nabla_2^2\psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \nabla_n^2\psi_1(\mathbf{x}_n) \\ \nabla_1^2\psi_2(\mathbf{x}_1) & \nabla_2^2\psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \nabla_n^2\psi_2(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & \vdots & & \\ \nabla_1^2\psi_n(\mathbf{x}_1) & \nabla_2^2\psi_n(\mathbf{x}_2) & \cdots & \nabla_n^2\psi_n(\mathbf{x}_n) \end{pmatrix} \tag{10.3}$$

mit

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \tag{10.4}$$

nur noch schwach besetzt. Während die Gesamtzahl der Matrixelemente $n^2$ beträgt, nimmt die Zahl der von 0 verschiedenen Matrixelemente nur wie $O(n)$ zu. Dies kann sowohl bei der Berechnung der inversen Matrix $(\Psi^{(m)})^{-1}$ und Determinanten von $\Psi^{(m)}$ als auch bei der Berechnung von $\nabla Det(\Psi^{(m)})$ und $\nabla^2 Det(\Psi^{(m)})$ ausgenutzt werden. Dazu wird die Standard-LU-Zerlegung durch einen entsprechenden Sparse-Matrix-Algorithmus [32] für schwach besetzte Matrizen ersetzt. Hier wird Unsymmetric-Pattern-Multifrontal-Package (UMFPACK) Version 2.2 verwendet. Dieses ist von Davis und Duff entwickelt worden [30]. Unter Verwendung von Sparse-Matrix-Algorithmen skaliert die Berechnung der Slater-Determinanten im günstigsten Fall wie $O(n)$, weil im LDQMC-Verfahren, wie oben erläutert, die Zahl der von 0 verschiedenen Elemente der Matrix $\Psi^{(m)}$ nur linear ansteigt. Für die Berechnung der inversen Matrix lässt sich dagegen nur eine Skalierung wie $O(n^2)$ anstelle von $O(n^3)$ erreichen. Der Grund dafür ist, dass die inverse Matrix einer schwach besetzten Matrix in der Regel selbst nicht schwach besetzt ist. Prinzipell könnte auch auf die Berechnung der inversen Matrix verzichtet und $\nabla Det(\Psi^{(m)})$ und $\nabla^2 Det(\Psi^{(m)})$ direkt berechnet werden. Für ein System mit $n$ Elektronen sind dann jedoch $4n$ Determinanten zu berechnen. Im Standard-DQMC-Algorithmus ist jede Determinantenberechnung ein $O(n^3)$-Schritt, und insgesamt würde sich hier eine Skalierung wie $O(n^4)$ für den Determinantenteil des DQMC-Programms ergeben. Durch die Berechnung von $\nabla Det(\Psi^{(m)})$ und $\nabla^2 Det(\Psi^{(m)})$ über die inverse Matrix $(\Psi^{(m)})^{-1}$ wird im Standard-DQMC-Algorithmus also die Skalierung verbessert. Aber auch mit den Sparse-Matrix-Algorithmen im LDQMC-Algorithmus skaliert die Berechnung einer Determinante bestenfalls wie $O(n)$, was ingesamt für die Berechnung der $4n$ Determinanten eine Skalierung wie $O(n^2)$ bedeutet. Im Gegensatz zum Standard-DQMC-Algorithmus skaliert die direkte Berechnung von $\nabla Det(\Psi^{(m)})$ und $\nabla^2 Det(\Psi^{(m)})$ also nicht schlechter als die über die inverse Matrix, aber auch nicht besser.

Um Sparse-Matrix-Algorithmen verwenden zu können, müssen nicht nur die Werte der von 0 verschiedenen Matrixelemente bekannt sein, sondern natürlich auch auch deren Position in der Matrix. Dazu werden die von 0 verschiedenen Matrixelemente für jedes einzelne Elektron bestimmt. Sie ergeben sich aus den lokalisierten Molekülorbitalen, in deren Reichweite sich das Elektron befindet. Die Reichweite eines lokalisierten Molekülorbitals, also der Bereich, in den es Beiträge liefert, ist automatisch durch den AO- und den MO-Cut-off festgelegt. Sie muss für

jedes Molekülorbital beim Start des Programms einmal berechnet werden. Anschließend wird für jedes Gebiet des allgemeinen, dreidimensionalen Suchrasters aus Abschnitt 10.2 ermittelt, welche Molekülorbitale sich in Reichweite befinden und deren Indicies in einer Liste gespeichert. Ab einer bestimmten Systemgröße ist die Listenlänge wieder konstant. Da sich für jedes Elektron in $O(1)$-Zeit das Gebiet, in dem es sich befindet, feststellen lässt, sind auch die für das Elektron relevanten Molekülorbitale in $O(1)$-Zeit ermittelbar. Damit sind für dieses Elektron auch die Nicht-Null-Elemente in den Matrizen $(\Psi^{(m)})$, $(\nabla_{\mathfrak{a}}\Psi^{(m)})$ und $(\nabla^2\Psi^{(m)})$ bekannt. Die Ermittlung der Nicht-Null-Elemente für alle $n$ Elektronen skaliert demnach wie $O(n)$. Die Listen mit den Positionen der Nicht-Null-Elemente sind auch bei der Berechnung von $\nabla Det(\Psi^{(m)})$ und $\nabla^2 Det(\Psi^{(m)})$ über die $n$ Updates der Slater-Determinanten von Vorteil. Für jedes Update muss das Skalarprodukt aus einer Zeile der inversen Matrix und eine Spalte von $(\nabla_{\mathfrak{a}}\Psi^{(m)})$ bzw. $(\nabla^2\Psi^{(m)})$ gebildet werden. Normalerweise ist dies ein $O(n^2)$-Schritt. Da nun aber eine Spalte von $(\nabla_{\mathfrak{a}}\Psi^{(m)})$ bzw. $(\nabla^2\Psi^{(m)})$ nur eine von $n$ unabhängige, konstante Zahl von Nicht-Null-Elementen enthält, skaliert die Berechnung eines Skalarproduktes jetzt wie $O(1)$. Ingesamt wird für die $n$ Updates der Slater-Determinanten eine Skalierung wie $O(n)$ anstelle von $O(n^2)$ erreicht. Letztlich ist im Determinantenteil des Programms die Berechnung der inversen Matrix $(\Psi^{(m)})^{-1}$ der zeitbestimmende Schritt. Daher ergibt sich für diesen Programmteil eine Skalierung wie $O(n^2)$ (s. Abb. 10.6). Sparse-Matrix-Algorithmen sind den Standardverfahren nur bei hinreichend großen und schwach besetzten Matrizen überlegen. Für kleinere Matrixdimensionen benötigen sie dagegen mehr Rechenzeit als die Standardverfahren.

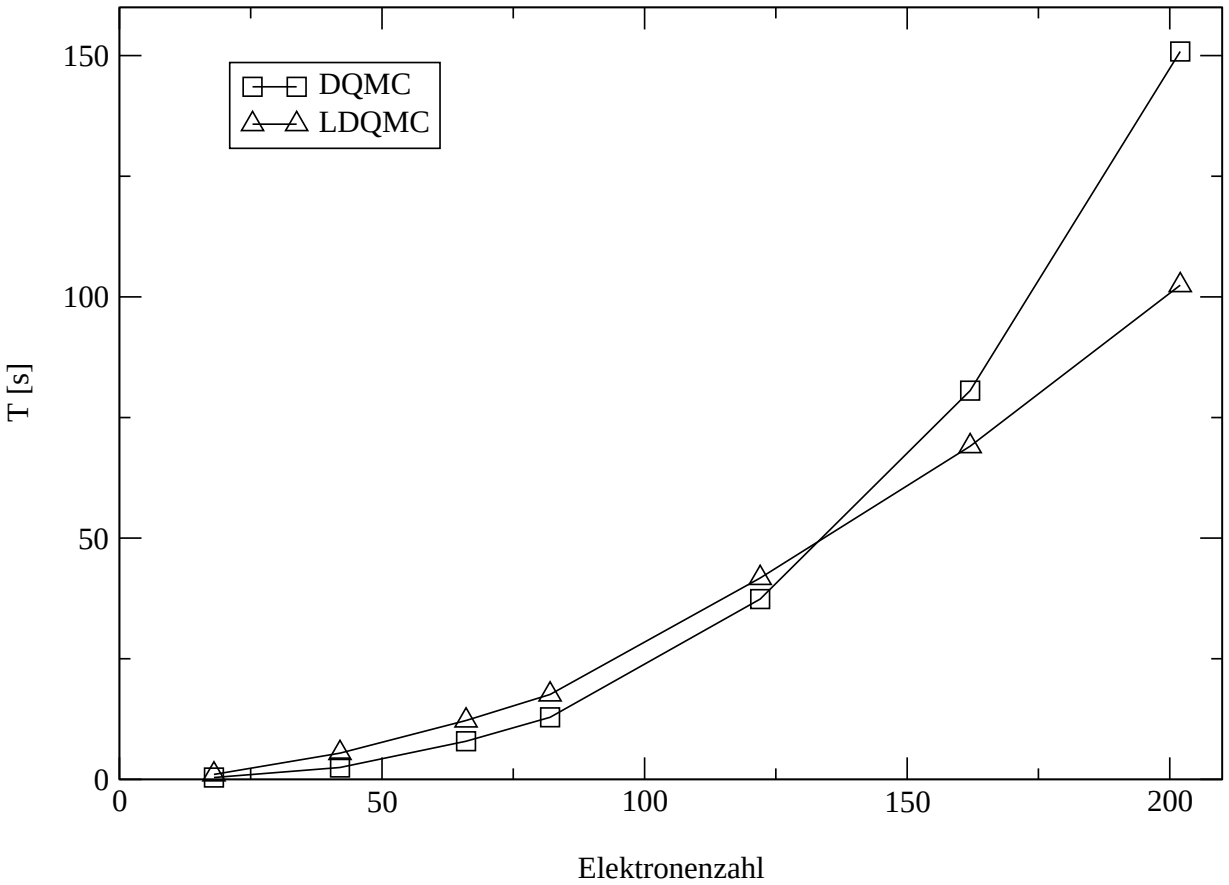


Abbildung 10.6: Speed-up im Determinantenteil. Im Standard-DQMC-Algorithmus skaliert dieser Programmteil kubisch, im LDQMC-Algorithmus quadratisch mit der Elektronenzahl.

Da auch bei $C_{25}H_{52}$, dem größten hier betrachteten System, noch im Schnitt 50 % der Matrixelemente von 0 verschieden sind, fällt die Beschleunigung noch gering aus. Wie Abbildung 10.6 zeigt, befindet man sich erst kurz hinter dem Turn-Over-Punkt, ab dem der Sparse-Matrix-Algorithmus effizienter als das Standardverfahren wird. Für noch größere als die hier betrachteten Systeme sind die Sparse-Matrix-Algorithmen aber von entscheidender Bedeutung, da sich für solche Systeme die verbesserte Skalierung wie $O(n^2)$ wesentlich stärker bemerkbar macht.

### 10.3.6 Gesamtskalierung

Bis auf die Berechnung der potentiellen Energie und den Determinantenteil skalieren alle Teile des verwendeten LDQMC-Programms linear mit der Systemgröße. Der Determinantenteil skaliert nun wie $O(n^2)$ anstatt wie $O(n^3)$. Die Berechnung der potentiellen Energie skaliert unverändert zum Standard-DQMC-Verfahren wie $O(n^2)$. Wie oben erläutert, ist es aber auch für die letztgenannte möglich, eine lineare Skalierung zu erreichen. Durch die verbesserte Skalierung aller anderen Programmteile ist für große Systeme eine enorme Beschleunigung für das LDQMC-Verfahren gegenüber dem Standard-DQMC-Verfahren festzustellen (s. Abb. 10.7). Die

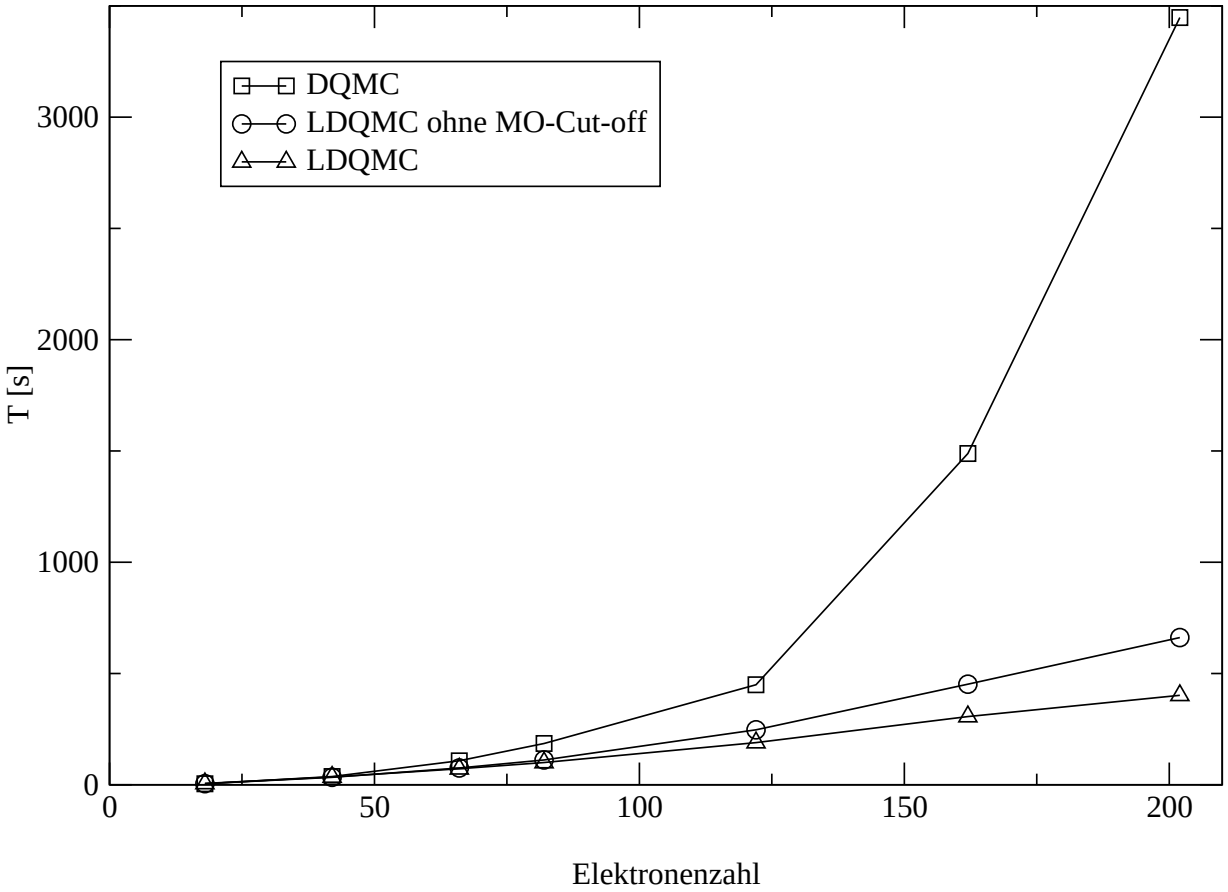


Abbildung 10.7: Vergleich der Gesamtskalierung des DQMC-Algorithmus mit der des LDQMC-Algorithmus mit und ohne MO-Cut-off.

Beschleunigung ergibt sich dabei unmittelbar; für kleinere Systeme ist keine Erhöhung der Rechenzeiten festzustellen. Der Over-Head der Sparse-Matrix-Algorithmen für kleinere Systeme (s. Abb. 10.6) ist so gering, dass er insgesamt nicht ins Gewicht fällt.

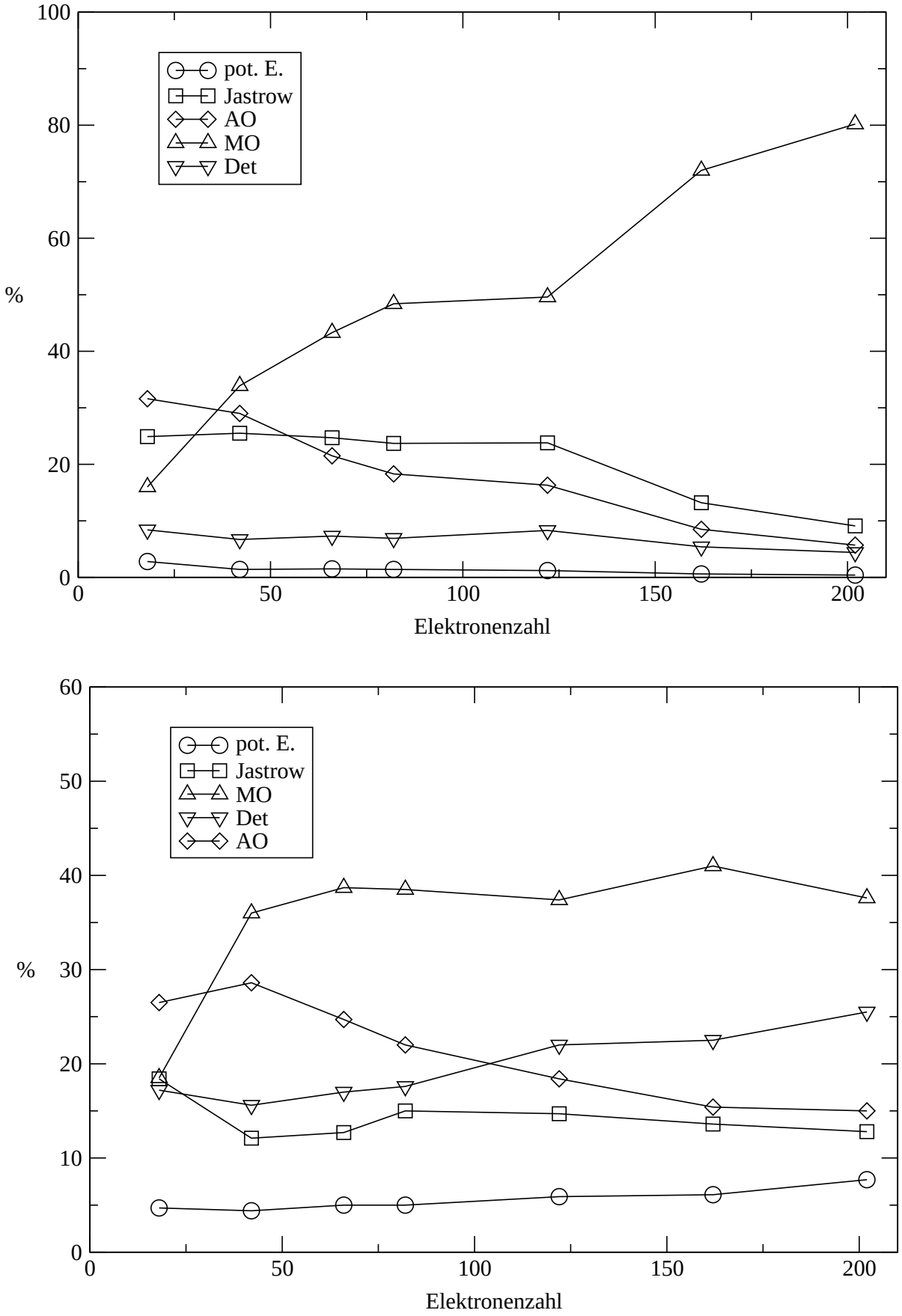


Abbildung 10.8: Anteile der einzelnen Programmteile an der Gesamtrechenzeit in Prozent für unterschiedlich große Systeme beim DQMC-Algorithmus (oben) und beim LDQMC-Algorithmus (unten).

Ein Vergleich der Abbildungen 10.5 und 10.7 macht deutlich, dass die Beschleunigung im Wesentlichen auf die verbesserte Skalierung des MO-Teils des Programms zurückzuführen ist. Wie auch die Darstellung der Rechenzeitanteile der einzelnen Programmteile in Abbildung 10.8 zeigt, wird im Standard-DQMC-Verfahren die Berechnung der Molekülorbitale mit zunehmender Systemgröße in immer stärker werdendem Maße zum zeitlich bestimmenden Programmteil. Im LDQMC-Verfahren ist die Berechnung der Molekülorbitale für die betrachteten Systemgrößen zwar auch noch der zeitaufwändigste Schritt, aber ihr Rechenzeitanteil ist nicht mehr dominierend. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Berechnung der Slater-Determinanten und ihrer Ableitungen für noch größere Systeme der zeitbestimmende Schritt sein wird. Aufgrund der schlechteren Skalierung wie $O(n^2)$ steigt ihr Rechenzeitanteil gegenüber denen der linear skalierenden Programmteile an. Das ebenfalls feststellbare Ansteigen der Rechenzeitanteile der auch wie $O(n^2)$ skalierenden Berechnung der potentiellen Energie ist demgegenüber unbedeutend.

# Kapitel 11

# Berechnung molekularer Multipolmomente mit DQMC

Die Grundlage für jedwede Betrachtung von intermolekularen Wechselwirkungen bilden die von den einzelnen Molekülen erzeugten elektrischen Felder. Eine gängige Methode diese elektrischen Felder zu beschreiben, ist eine Multipolentwicklung [88, 16, 17, 18, 135]. Für eine Multipolentwicklung müssen die einzelnen Multipolmomente der Moleküle ermittelt werden. Entsprechende Berechnungen können mit praktisch allen Ab-Initio-Verfahren erfolgen. Es existieren aber auch einige Arbeiten, in denen Multipolmomente mit verschiedenen QMC-Methoden ermittelt worden sind [36, 37, 67, 124, 125, 149, 150]. Die Untersuchungen haben sich dabei meistens auf ein einziges Molekül beschränkt, und es sind auch verschiedene Ansätze verwendet worden. In dieser Arbeit sind mittels des in Kapitel 6 beschriebenen DQMC-Verfahrens mit Descended-Weighting für vier kleinere Moleküle verschiedene Multipolmomente berechnet worden, um die Genauigkeit dieser Methode zu untersuchen. Ausgehend davon ist ein Ansatz zur Berechnung von verteilten Multipolmomenten entwickelt worden, der sich auf verteilte Multipolentwicklung mit praktisch beliebiger Gebietsaufteilung übertragen lässt.

## 11.1 Multipolmomente mit DQMC

Eine Möglichkeit die einzelnen Multipolmomente $M$ rechnerisch zu ermitteln, besteht darin sie als quantenmechanische Erwartungswerte (s. Kap. 6) der entsprechenden Multipolmomentoperatoren zu berechnen. Es existieren zwei verschiedene mathematische Darstellungsformen für diese Multipolmomentoperatoren $\hat{M}$; sie lassen sich als kartesische sowie als sphärische Tensoren formulieren [135]. Hier wird die kartesische Darstellung verwendet. Das einfachste Multipolmoment eines Moleküls ist seine Gesamtladung $q$. Dies ist eine skalare Größe mit dem zugehörigen Operator

$$\hat{q} \;=\; \sum_{a} \; q_a \;, \tag{11.1}$$

wobei der Index $a$ die Teilchen im Molekül, also Elektronen und Kerne, bezeichnet und $q_a$ die

zugehörige Teilchenladung. Das nächste Multipolmoment eines Moleküls ist sein Dipolmoment $\mu$. Dies ist ein Vektor mit den Komponenten $\mu_{\mathfrak{a}}$, mit $\mathfrak{a} = x, y, z$ ; die entsprechenden Operatoren $\hat{\mu}_{\mathfrak{a}}$ besitzen die Form

$$\hat{\mu}_{\mathfrak{a}} \; = \sum_a \; q_a \; r_a^{(\mathfrak{a})} \; . \tag{11.2}$$

Dabei ist $r_a^{(\mathfrak{a})}$ die $\mathfrak{a}$-Komponente des Ortsvektors $\mathbf{r}_a$ des Teilchens $a$. Im Gegensatz zur Gesamtladung $a$ ist das Dipolmoment $\mu$ nur für ungeladene Moleküle ($q = 0$) von der Wahl des Ursprungs des kartesischen Koordinatensystems unabhängig. Für geladene Moleküle muss daher stets das Koordinatensystem angegeben werden, in dem die Komponenten $\mu_{\mathfrak{a}}$ des Dipolmomentes berechnet worden sind. Die Multipolmomente der nächst höheren Ordnung nennt man Quadrupolmomente. Das Quadrupolmoment $\Theta$ eines Moleküls ist ein 3x3-Tensor. Für eine entsprechende Tensormatrix existieren unendlich viele äquivalente Darstellungen, die sich durch unitäre Transformationen ineinander überführen lassen. Gewöhnlich wird eine so genannte spurfreie Darstellung gewählt, d.h. dass die Spur der Tensormatrix 1 beträgt. Die zu den Spurelementen $\Theta_{\mathfrak{aa}}$ ($\mathfrak{a} = x, y, z$) gehörenden Operatoren ergeben sich dann wie folgt:

$$\hat{\Theta}_{\mathfrak{aa}} \; = \sum_a \; q_a \; \left( \frac{3}{2} (r_a^{(\mathfrak{a})})^2 - \frac{1}{2} (r_a)^2 \right) \; . \tag{11.3}$$

Die Operatoren der Nichtdiagonalelemente besitzen dagegen die Form

$$\hat{\Theta}_{\mathfrak{ab}} \; = \sum_a \; q_a \; \frac{3}{2} r_b^{(\mathfrak{a})} \; r_a^{(\mathfrak{b})} \; , \tag{11.4}$$

wobei $\mathfrak{b} = x, y, z$ und $\mathfrak{b} \neq \mathfrak{a}$ gilt. Multipolmonente noch höherer Ordungung, wie Octopol- und Hexadecapolmomente, werden hier nicht behandelt; es sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [135]. Da alle Multipolmomentoperatoren $\hat{M}$ multiplikative Operatoren sind, können die entprechenden quantenmechanischen Erwartungswerte

$$M \; = \frac{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{M} \Psi_0(\mathbf{x}) \; d\mathbf{x}}{\int \Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_0(\mathbf{x}) \; d\mathbf{x}} \tag{11.5}$$

mit dem in Kapitel 6 beschriebenen DQMC-Verfahren mit Descended-Weighting berechnet werden. Analog zu Gleichung 6.14 ergibt sich als Schätzer für M:

$$M \; \approx \frac{\sum_i M(\mathbf{x}_D^{(i)}) \; W_i^{(sd)}}{\sum_i \; W_i^{(sd)}} \; . \tag{11.6}$$

Die Schätzer für die verschiedenen Multipolmomentoperatoren, hier sind es $q$, $\mu_{\mathfrak{a}}$ mit $\mathfrak{a} = x, y, z$ und $\Theta_{\mathfrak{ab}}$ mit $\mathfrak{a} = x, y, z$ und $\mathfrak{b} = x, y, z$ können dabei alle parallel innerhalb eines einzigen DQMC-Random-Walk berechnet werden.

## 11.2 Statische Polarisierbarkeiten mit DQMC

Für die Betrachtung von intermolekularen Wechselwirkungen ist auch von großem Interesse, welchen Einfluss externe elektrische Felder auf die einzelnen Multipolmomente besitzen. Man unterscheidet dabei Effekte erster und höherer Ordnung. Effekte erster Ordnung werden durch die Polarisierbarkeiten beschrieben. Durch diese wird der unmittelbare Einfluss des externen elektrischen Feldes auf die Multipolmomente erfasst. Effekte höherer Ordnung sind solche, die auf die Modifikation des externen elektrischen Feldes durch das elektrische Feld des Moleküls zurückzuführen sind. Zur Beschreibung dieser Effekte dienen die Hyperpolarisierbarkeiten. Je nachdem, ob es sich um ein statisches oder ein fluktuierendes elektrisches Feld handelt, spricht man von statischen bzw. dynamischen Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten. Diese Thematik wird ausführlich in Literatur [17, 47, 135] behandelt.

Hier wird nur auf den Effekt erster Ordnung eines statischen elektrischen Feldes auf die Dipolmomente eingegangen. Diesen beschreibt die statische Dipolpolarisierbarkeit $\alpha$. Sie ist ein Tensor, dessen Komponenten $\alpha_{\mathfrak{ab}}$ sich in der folgenden Form schreiben lassen [47, 135]:

$$\alpha_{\mathfrak{ab}} \;=\; \left.\frac{\partial \mu_{\mathfrak{a}}(\epsilon_{\mathfrak{b}})}{\partial \epsilon_{\mathfrak{b}}}\right|_{\epsilon_{\mathfrak{b}}=0} \;; \tag{11.7}$$

$\epsilon_{\mathfrak{b}}$ bezeichnet die $\mathfrak{b}$-Komponente eines externen, homogenen elektrischen Feldes mit der Feldstärke $\epsilon$. Die Komponenten $\alpha_{\mathfrak{ab}}$ lassen sich als Grenzwert eines Differenzenquotienten ermitteln:

$$\alpha_{\mathfrak{ab}} \;=\; \lim_{\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}}\to 0} \frac{\mu_{\mathfrak{a}}(\frac{1}{2}\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}}) \;-\; \mu_{\mathfrak{a}}(-\frac{1}{2}\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})}{\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}}} \;. \tag{11.8}$$

Anstelle der Grenzwertbetrachtung wird in der Praxis der Differenzenquotient für eine hinreichend kleine Feldstärke berechnet. In diesem Fall unterscheiden sich $\mu_{\mathfrak{a}}(\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ und $\mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ nur geringfügig. Will man den Differenzenquotienten mit DQMC berechnen, benötigt man deshalb sehr kleine Fehlerschranken. Es zeigt sich aber, dass sich hinreichend kleine Fehlerschranken durch eine unabhängige Berechnung von $\mu_{\mathfrak{a}}(\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ und $\mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ mit DQMC nur mit unverhältnismäßig hohem Rechenzeitaufwand erreichen lassen. Bezogen auf gleich große, relative Fehlerschranken ist der Aufwand zur Berechnung von $\alpha_{\mathfrak{ab}}$ etwa um den Faktor 1000 größer als zur der Berechnung von $\mu_{\mathfrak{a}}$. Um $\alpha_{\mathfrak{ab}}$ mit einem adäquaten Aufwand zu ermitteln, muss mit Correlated-Sampling, also gekoppelten Stichproben zur Berechnung von $\mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ und $\mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$, gearbeitet werden. Hier ist eine einfache Variante implementiert und getestet worden. In dieser hat das externe elektrische Feld keinen Effekt auf die Guidance-Funktion $\Psi_G$. Zur Berechnung von $\mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ und $\mu_{\mathfrak{a}}(\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ wird also dieselbe Guidance-Funktion wie für $\mu_{\mathfrak{a}}(0)$ verwendet. Dadurch kann in allen Fällen mit der gleichen Dichtepropagation gearbeitet werden; sowohl der Driftschritt (Gl. 5.55) als auch der Diffusionsschritt (Gl. 5.56) sind identisch. Weil ein externes elektrisches Feld nur den Potentialteil des Hamilton-Operators verändert:

$$\hat{H}(\epsilon) \; = \hat{T} \; + \; \hat{V}(\epsilon) = -\frac{1}{2}\nabla^2 \; + \; \hat{V}(\epsilon) \; , \tag{11.9}$$

gilt das gleiche auch für die lokale kinetische Energie $\frac{\hat{T}\Psi_G(\mathbf{x})}{\Psi_G(\mathbf{x})}$. Von der Feldstärke $\epsilon$ abhängig ist nur die lokale potentielle Energie $V(\mathbf{x}, \epsilon)$ und damit auch die lokale Gesamtenergie

$$E_L(\mathbf{x}, \epsilon) \; = \frac{\hat{H}(\epsilon)\Psi_G(\mathbf{x})}{\Psi_G(\mathbf{x})} \; = \; \frac{\hat{T}\Psi_G(\mathbf{x})}{\Psi_G(\mathbf{x})} + V(\mathbf{x}, \epsilon) \; . \tag{11.10}$$

Für ein homogenes elektrisches Feld mit dem Feldstärkevektor $\epsilon$ gilt

$$V(\mathbf{x}, \epsilon) \; = V(\mathbf{x}, 0) \; - \; \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \epsilon + \; \sum_i Z_I \, \mathbf{r}_I \cdot \epsilon \; , \tag{11.11}$$

wobei $\mathbf{r}_i$ den Ortsvektor des $i$-ten Elektrons, $\mathbf{r}_I$ den Ortsvektor und $Z_I$ die Kernladung des $I$-ten Kerns bezeichnen. Entsprechend Gleichung 5.57 folgt nun für die Propagation der Gewichte:

$$W(\epsilon) \; = W'(\epsilon) \; e^{-(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{x},\epsilon)+E_L(\mathbf{x}',\epsilon))-E_T(\epsilon))\Delta\tau} \; . \tag{11.12}$$

Dadurch, dass sich die Berechnung von $\mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ und $\mu_{\mathfrak{a}}(\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ nur in der Gewichtspropagation, nicht aber in der Propagation für die Dichten unterscheiden, erhält man stark positiv korrelierte Werte und damit für die Differenz $\mu_{\mathfrak{a}}(\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}}) - \mu_{\mathfrak{a}}(-\Delta\epsilon_{\mathfrak{b}})$ deutlich kleinere Fehlerschranken als bei unkorrelierten Daten. Bezogen auf gleich große, relative Fehlerschranken ist der Aufwand zur Berechnung von $\alpha_{\mathfrak{ab}}$ nun nur noch etwa um den Faktor 10 größer als zur der Berechnung von $\mu_{\mathfrak{a}}$. Das Verfahren ist bis auf die Fixed-Node-Näherung, also die durch die Guidance-Funktion vorgegebenen Knoten, exakt.

Auch Dipolpolarisierbarkeiten sind schon zuvor mit DQMC-Methoden von East et al. [36, 37] und von Huiszoon und Briels [67] berechnet worden. Beide Verfahren arbeiten ebenfalls mit feldunabhängigen Trial-Funktionen. East et al. berechnen die Dipolpolarisierbarkeiten direkt als Erwartungswerte auf der Basis des Hellmann-Feynman-Theorems, wobei neben der Fixed-Node-Näherung noch eine Reihe zusätzlicher Näherungen eingeführt werden müssen. Huiszoon und Briels nutzen aus, dass sich Dipolmomente auch als erste Ableitung der absoluten Energie $E$ des Systems nach der Feldstärke $\epsilon$ an der Stelle 0 ermitteln lassen [47, 135]:

$$\hat{\mu}_{\mathfrak{a}} \; = \; \left.\frac{\partial E(\epsilon_{\mathfrak{a}})}{\partial \epsilon_{\mathfrak{a}}}\right|_{\epsilon_{\mathfrak{a}}=0} \; . \tag{11.13}$$

Mit $\Delta E_\epsilon = E(\epsilon) - E(0)$ lassen sich die Polarisierbarkeiten daher auch wie folgt berechnen:

$$\alpha_{\mathfrak{a}\mathfrak{a}} \;=\; \left.\frac{\partial^2 E(\epsilon_{\mathfrak{a}})}{\partial \epsilon_{\mathfrak{a}}^2}\right|_{\epsilon_{\mathfrak{a}}=0} \;\approx\; \frac{-2\Delta E}{\epsilon_{\mathfrak{a}}^2}\;. \tag{11.14}$$

Zur Berechnung der kleinen Energiedifferenzen $\Delta E_\epsilon$ benutzen Huiszoon und Briels eine spezielle Form des Correlated-Sampling, welches als Differential-DQMC-Methode bezeichnet wird.

## 11.3 Verteilte Multipolmomente mit DQMC

Eine konventionelle Multipolentwicklung an einem Punkt ist nicht geeignet, das elektrische Feld in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls zu beschreiben. Verwendet man GTO-Basissätze, so ist eine adäquate Beschreibung des elektrischen Feldes des Moleküls nur für Abstände gegeben, die größer sind als der maximale Abstand eines GTO-Zentrums vom Zentrum der Multipolentwicklung [137, 148]. Die Beschreibung der elektrischen Felder großer Moleküle kann verbessert werden, indem statt einer Multipolentwicklung an einem einzigen Punkt des Moleküls, i.a. dem Schwerpunkt, Multipolentwicklungen an mehreren Punkten innerhalb des Moleküls durchgeführt werden. Man spricht dann von einer verteilten Multipolentwicklung und von verteilten Multipolmomenten.

Es existieren mehrere Methoden, das von einem Molekül erzeugte elektrische Feld durch eine verteilte Multipolentwicklung zu beschreiben. Sie lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Die Methoden der ersten Gruppe sind nur anwendbar, wenn im zur Berechnung der Multipolmomente eingesetzten quantenchemischen Verfahren GTO-Basissätze verwendet werden. GTOs haben die Eigenschaft, dass jedes Produkt zweier an den Punkten $\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_2$ zentrierten GTOs selbst wiederum ein GTO ist, welches an einem Punkt auf der Geraden zwischen $\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_2$ zentriert ist. Dieses GTO lässt sich dann durch eine endliche Multipolentwicklung beschreiben. Die so erzeugten Overlap-Multipolmomente (OMM) werden letztlich zum nächsten Zentrum der verteilten Multipolentwicklung, in der Regel die Positon eines Atomkerns oder einer Bindungsmitte, verschoben und anschließend für jedes Zentrum zusammengefasst. Die bekannteste dieser Methoden geht auf Stone zurück [136, 137] und wird als Distributed-Multipole-Analysis (DMA) bezeichnet. Es existieren aber auch weitere Ansätze dieser Art [131, 148]. Im Rahmen von Ab-Initio-Verfahren ist der Hauptvorteil dieser Methoden der relativ geringe zusätzliche Rechenaufwand. Nachteilig ist die starke Basissatzabhängigkeit der Verfahren, des Weiteren ist es problematisch, auf dieser Basis verteilte Polarisierbarkeiten zu berechnen [138].

Die Grundlage für die zweite Gruppe verteilter Multipolentwicklungen ist eine topologische Gebietsaufteilung des Moleküls. Die Ladungsverteilung für jedes einzelne Gebiet wird dann jeweils durch eine separate Multipolentwicklung beschrieben [69, 78]. Die Gebietsaufteilung selbst baut auf der Theorie der 'Atome in Molekülen' auf [8, 9, 108]. Die verteilten Multipolmomente $M_G$ für ein Gebiet $G$ erhält man, prinzipiell unabhängig von der speziellen Gebietsaufteilung, durch eine topologische Partionierung des Erwartungswertintegrals aus Gleichung 11.5. Um $M_G$ zu berechnen, wird jetzt nicht mehr über den vollständigen Raum, sondern nur noch über das Gebiet $G$ integriert:

$$M_G = \frac{\int_G \Psi_0(\mathbf{x}) \hat{M} \Psi_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}}{\int_G \Psi_0(\mathbf{x}) \Psi_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}} \, . \tag{11.15}$$

Im DQMC-Verfahren mit Descended-Weighting realisieren die Random-Walker in ihrer Gesamtheit eine Stichprobe von $\Psi_0(x)^2$. Da alle Elektronen und Kerne in einem Random-Walker zu einem beliebigen Zeitpunkt $\tau$ diskrete Positionen besitzen, ist eine topologische Partionierung einfach durchzuführen. Zur Berechnung eines verteilten Multipolmomentes $M_G$ werden nur die Teilchen berücksichtigt, die sich im jeweiligen Gebiet $G$ befinden. Für Partialladungen

$$q^{(G)} = \frac{\int_G \Psi_0(x) \, \sum_a q_a \, \Psi_0(x) \, dx}{\int_G \Psi_0(x) \Psi_0(x) \, dx} \tag{11.16}$$

ergibt sich damit der Schätzer

$$q^{(G)} \approx \frac{\sum_i \left( W_i^{(sd)} \sum_{a_i \in G} \left( q_{a_i} \right) \right)}{\sum_i \, W_i^{(sd)}} \tag{11.17}$$

und entsprechend für die Komponenten von verteilten Dipolmomenten

$$\mu_{\mathfrak{a}}^{(G)} = \frac{\int_G \Psi_0(x) \, \sum_a q_a \, r_a^{(\mathfrak{a})} \Psi_0(x) \, dx}{\int_G \Psi_0(x) \Psi_0(x) \, dx} \tag{11.18}$$

der Schätzer

$$\mu_{\mathfrak{a}}^{(G)} \approx \frac{\sum_i \left( W_i^{(sd)} \, \sum_{a_i \in G} \left( q_{a_i} \, r_{a_i}^{(\mathfrak{a})} \right) \right)}{\sum_i \, W_i^{(sd)}} \, . \tag{11.19}$$

Die Schätzer für verteilte Quadrupolmomente ergeben sich völlig analog, deshalb wird darauf verzichtet, sie explizit anzugeben. Mit diesem Ansatz lassen sich verteilte Multipolmomente für beliebige topologische Partionierungen des dreidimenisonalen Raums berechnen. Die einzige Voraussetzung ist dabei, dass sich für ein einzelnes Teilchen feststellen lässt, in welchem Gebiet es sich befindet. Die verteilten Multipolmomente können wiederum alle parallel in einem einzigen DQMC-Random-Walk mit Descended-Weighting berechnet werden. Des Weiteren ist es möglich, analog zu den Ausführungen in Abschnitt 11.2 verteilte statische Polarisierbarkeiten zu berechnen.

## 11.4 Multipolmomente mit DQMC: Ergebnisse

Da mit dem in Kapitel 6 beschriebenen DQMC-Verfahren mit Descended-Weighting in dieser Form noch keine Berechnungen von Multipolmomenten durchgeführt worden sind, sind Testrechnungen an vier kleinen Molekülen erfolgt. Im Einzelnen handelt es sich um die Systeme $NH_3$,

$H_2O$, HF und CO. Überwiegend sind für die Rechnungen mit MP2/cc-pVTZ optimierte Geometrien verwendet worden. Die entsprechenden Koordinaten sind in Tabelle 11.1 aufgeführt. Falls nichts anderes vermerkt ist, beziehen sich die hier angegebenen Daten auf diese Geometrien. Die Untersuchungen beschränken sich wiederum auf das DQMC/HF-Verfahren.

Tabelle 11.1: Mit MP2/cc-pVTZ optimierte Geometrien in bohr im Schwerpunktkoordinatensystem

| | | X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | N | 0.00000 | 0.00000 | -0.14099 |
| | H | 0.00000 | 1.76288 | 0.59736 |
| | H | -1.52670 | -0.88144 | 0.59736 |
| | H | 1.52670 | -0.88144 | 0.59736 |
| $H_2O$ | O | 0.00000 | 0.00000 | -0.12413 |
| | H | 0.00000 | -1.43153 | 0.98525 |
| | H | 0.00000 | 1.43153 | 0.98525 |
| CO | C | 0.00000 | 0.00000 | 1.22731 |
| | O | 0.00000 | 0.00000 | -0.92337 |
| HF | F | 0.00000 | 0.00000 | -0.09554 |
| | H | 0.00000 | 0.00000 | 1.63904 |

### 11.4.1 Die Wahl der $\tau_d$- und $\Delta\tau$-Werte

Will man das DQMC-Verfahren mit Descended-Weighting zur Berechnung von Multipolmomenten einsetzen, so muss zunächst ermittelt werden, wie die Propagationszeit $\tau_d$ für das Descended-Weighting zu wählen ist, um einen hinreichenden Abfall der angeregten Zustände zu erhalten. Dazu sind die Veränderungen der Erwartungswerte von Multipolmomenten mit steigendener Propagationszeit $\tau_d$ untersucht worden. Um den Rechenaufwand zu minimieren, sind jeweils DQMC/HF-Rechnungen einer langen Propagationszeit durchgeführt und die Werte für kleinere Propagationszeiten parallel als Zwischenresultate berechnet worden. Dieses Vorgehen hat zur Folge, dass die Werte für verschiedene Propagationszeiten seriell korreliert sind. Dies ist hier aber nicht problematisch; die serielle Korrelation ist sogar von Vorteil, weil die Werte untereinander kaum statistische Schwankungen aufweisen, und so auch noch kleine Veränderungen der Werte mit wachsendem $\tau_d$ genau erfasst werden. Die Abbildungen 11.1 und 11.2 zeigen die Resultate entsprechender Rechnungen für die Dipolmomentkomponente $\mu_z$ bzw. die Quadrupolmomentkomponente $\Theta_{yy}$ des Wassermoleküls. Bis zu einer Propagationszeit von $\tau_d$ = 4.0 a.u. ist hier noch eine starke Veränderung der Werte feststellbar.

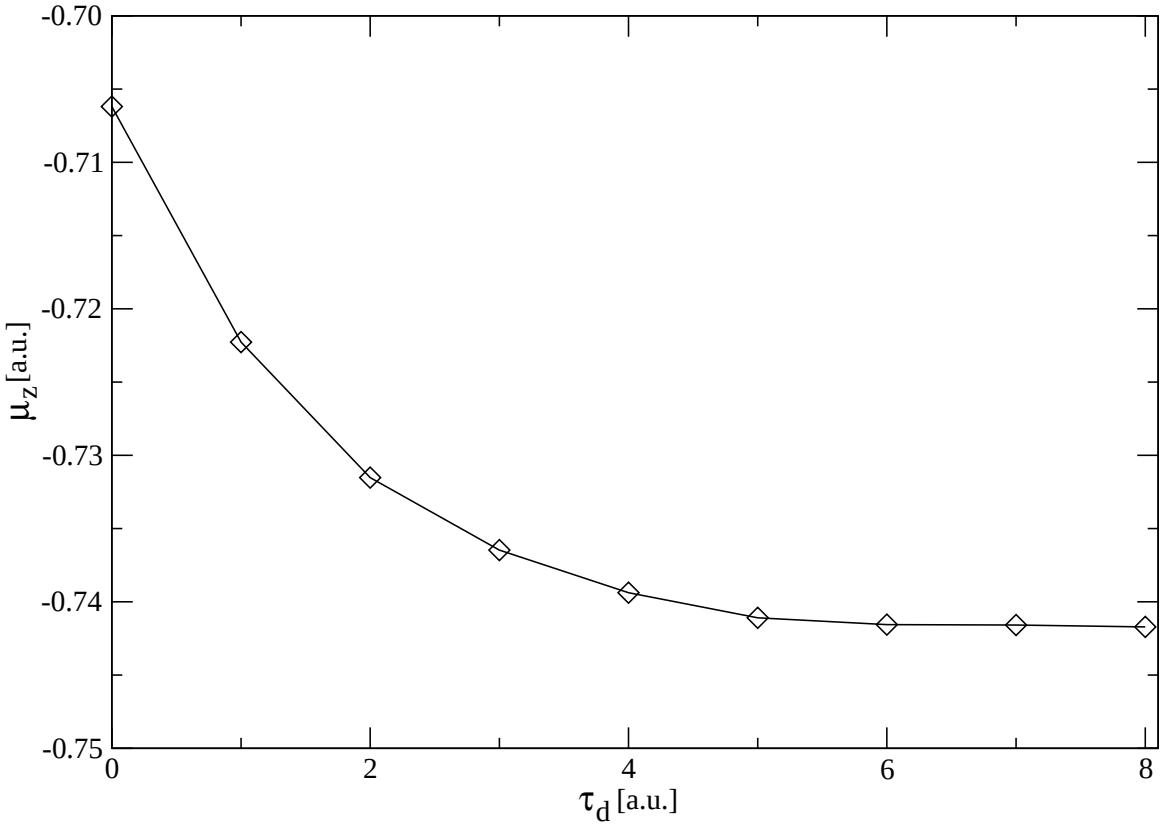


Abbildung 11.1: Änderung des Wertes für die Dipolmomentkomponente $\mu_z$ des Wassermoleküls mit steigendem $\tau_d$. DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor.

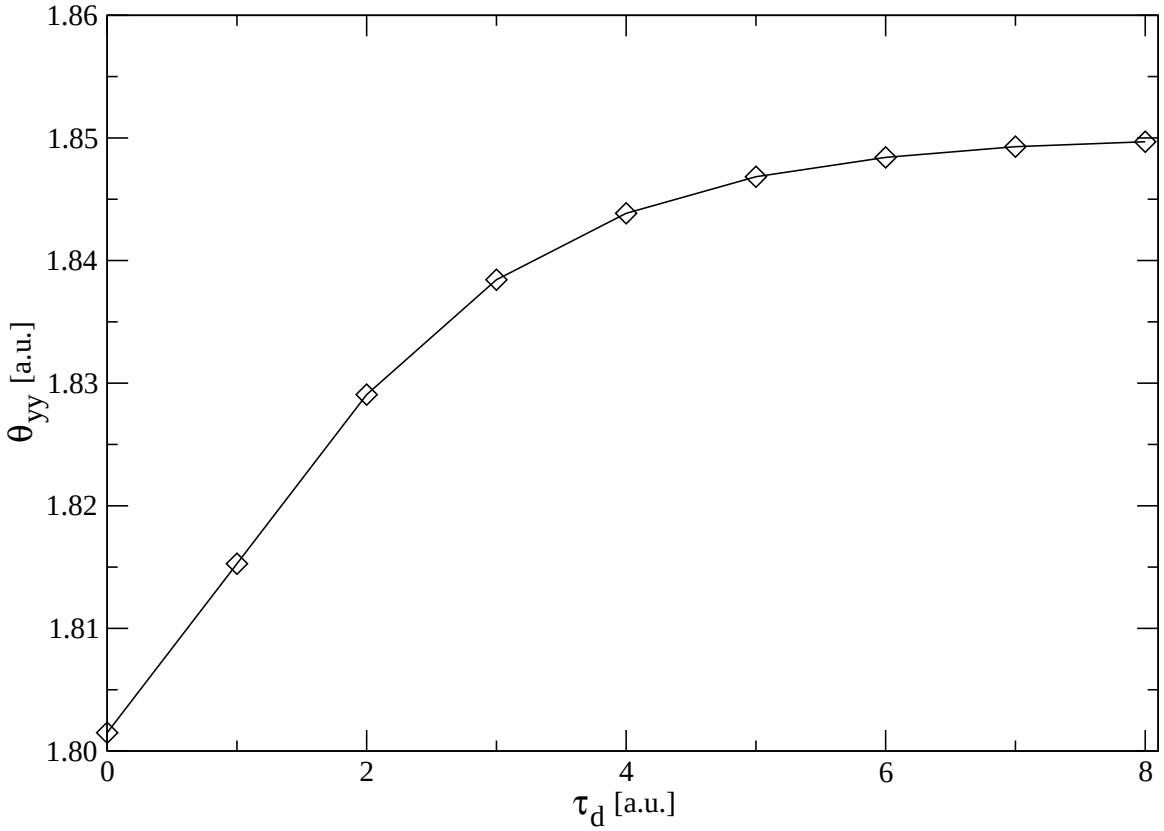


Abbildung 11.2: Änderung des Wertes für das Quadrupolmomentkomponente $\Theta_{yy}$ des Wassermoleküls mit steigendem $\tau_d$. DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor.

Bei 7.0-8.0 a.u. sind die angeregten Zustände hinreichend abgeklungen. Dementsprechend sind alle folgenden Rechnungen mit einem $\tau_d$-Wert von 8.0 a.u. durchgeführt worden. Als nächstes ist der Effekt untersucht worden, den die gewählte Zeitschrittlänge $\Delta\tau$ auf die berechneten Werte hat. Aufgrund der verschiedenen Kurzzeitnäherungenen im DQMC-Verfahren weisen auch die mit dieser Methode ermittelten Multipolmomente prinzipiell einen Zeitschrittfehler auf. Dieser erweist sich aber für die überlicherweise verwendeten Zeitschrittlängen von 0.002 - 0.008 a.u. als so gering, dass er im Rahmen der angestrebten statistischen Genauigkeiten nicht feststellbar ist. Tabelle 11.2 zeigt dies wiederum am Beispiel des Dipol- und Quadrupolmomentes des Wassermoleküls. Im Gegensatz zu den absoluten Energien kann bei den Multipolmomenten also auf eine Zeitschrittextrapolation für $\Delta\tau \to 0$ verzichtet werden. In den späteren Rechnungen ist eine Zeitschrittlänge von 0.008 a.u. benutzt worden.

Es bleibt festzuhalten, dass sich bei der angegeben Wahl von $\tau_d$ und $\Delta\tau$ sowohl der Fehler, der durch die endlich lange Propagationszeit im Descended-Weighting entsteht, als auch der Zeitschrittfehler innerhalb der angestrebten statistischen Fehlerschranken bewegen.

Tabelle 11.2: Zeitschrittabhängigkeit der mittels DQMC berechneten Multipolmomente. Rechnungen mit veschieden großen Zeitschrittlängen $\Delta\tau$ am Wassermolekül mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| $\Delta\tau$ | 0.002 | 0.004 | 0.008 |
|---|---|---|---|
| $\mu_z$ | 0.743(3) | 0.745(2) | 0.742(2) |
| $\Theta_{xx}$ | -1.745(7) | -1.737(4) | -1.735(3) |
| $\Theta_{yy}$ | 1.859(4) | 1.852(3) | 1.857(5) |
| $\Theta_{zz}$ | -0.114(6) | -0.115(4) | -0.121(3) |

### 11.4.2 Die Basissatzabhängigkeit

Ebenso wie bei absoluten und relativen Energien bestimmt innerhalb der Fixed-Node-Näherung alleine die Qualität der Knoten der Guidance-Funktion die Güte der mit FN-DQMC berechneten Multipolmomente. Im Rahmen des DQMC/HF-Verfahrens hat nur die Wahl des Basissatzes Einfluss auf die Knoten der Guidance-Funktion und damit auf die Güte der Resultate. Um den Basissatzeffekt abzuschätzen, sind für die genannten vier kleinen Moleküle die Dipol- und Qudrupolmomente Rechnungen mit verschiedenen Dunningschen Basissätzen erfolgt. Im Einzelnen handelt es sich um die Basissätze cc-pVDZ, cc-pVTZ und cc-pVQZ und die augmentierten Basissätze aug-cc-pVDZ und aug-cc-pVTZ. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11.3 zusammengefasst. Deutliche Abweichungen treten hier vor allem für den cc-pVDZ-Basissatz auf. Ansonsten sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Basissätzen relativ gering. Bei Quadrupolmomentwerten einiger Systeme ist allerdings ein klarer Trend festzustellen. In der Regel erhält man mit den kleineren Basissätzen auch kleinere Beträge für die Quadrupolmomentkomponenten. Auffallend ist auch, dass die Augmentierung des cc-pVDZ-Basissatzes im Schnitt zu einer stärkeren Annährung an die Werte der größeren Basissätze führt als der Über-

gang zum cc-pVTZ-Basissatz. Dieser Effekt lässt sich auch bei Ab-Initio-Verfahren beobachten. Durch die zusätzlichen diffusen Funktionen des aug-cc-pVDZ-Basissatzes wird der Randbereich der Moleküle besser beschrieben. Dieser ist für die Dipol- und Quadrupolmomente von größerer Bedeutung als für die absoluten Energien. Entsprechend der Definition der Dipol- und Quadrupolmomente nimmt der Beitrag von einzelnen Teilchen mit wachsendem Abstand zum Ursprung der Multipolentwicklung, der hier mit dem Schwerpunkt des jeweiligen Moleküls identisch ist, linear bzw. quadratisch zu. Der Effekt der diffusen Funktionen ist also nicht völlig überraschend. Er war aber keineswegs mit Sicherheit absehbar, da für das DQMC/HF-Verfahren im Gegensatz zu Ab-Initio-Verfahren nur die Knotenflächen der Guidance-Funktion die Güte der Resultate bestimmen.

Tabelle 11.3: Basisabhängigkeit der mittels DQMC berechneten Multipolmomente. Rechnungen an einigen kleinen Molekülen mit dem jeweils angegeben Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor. Es wurden die in Tabelle 11.1 aufgeführten, mit MP2/cc-pVTZ optimierten Geometrien in Schwerpunktkoordinaten verwendet. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| | | cc-pVDZ | cc-pVTZ | cc-pVQZ | aug-cc-pVDZ | aug-cc-pVTZ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | $\mu_z$ | 0.616(3) | 0.619(3) | 0.623(3) | 0.627(2) | 0.619(2) |
| | $\Theta_{xx}$ | 0.970(6) | 1.013(7) | 1.049(3) | 1.059(5) | 1.071(4) |
| | $\Theta_{zz}$ | -1.948(9) | -2.033(8) | -2.078(6) | -2.119(8) | -2.125(5) |
| $H_2O$ | $\mu_z$ | 0.746(3) | 0.742(2) | 0.742(3) | 0.750(2) | 0.747(3) |
| | $\Theta_{xx}$ | -1.660(6) | -1.735(3) | -1.752(5) | -1.786(7) | -1.779(5) |
| | $\Theta_{yy}$ | 1.781(4) | 1.857(5) | 1.870(4) | 1.906(6) | 1.891(3) |
| | $\Theta_{zz}$ | -0.121(7) | -0.121(3) | -0.118(5) | -0.119(6) | -0.112(3) |
| HF | $\mu_z$ | -0.713(2) | -0.718(3) | -0.723(2) | -0.721(2) | -0.721(2) |
| | $\Theta_{xx}$ | -0.820(5) | -0.828(4) | -0.837(3) | -0.853(4) | -0.845(4) |
| | $\Theta_{zz}$ | 1.628(6) | 1.659(4) | 1.681(3) | 1.698(4) | 1.687(4) |
| CO | $\mu_z$ | 0.017(4) | 0.015(4) | -0.003(3) | 0.008(4) | -0.003(5) |
| | $\Theta_{xx}$ | 0.703(5) | 0.714(6) | 0.69(1) | 0.712(6) | 0.671(8) |
| | $\Theta_{zz}$ | -1.42(1) | -1.42(1) | -1.40(1) | -1.41(1) | -1.36(1) |

### 11.4.3 Die Güte der berechneten Multipolmomente

Die mit DQMC/HF berechneten Multipolmomente sollen jetzt mit den Resultaten aus Ab-Initio-Verfahren und experimentellen Daten verglichen werden. Um einen korrekten Vergleich zu erhalten, sind DQMC/HF/aug-cc-pVDZ-Rechnungen mit experimentellen Geometrien an den oben genannten vier Molekülen durchgeführt worden. Die Ab-Initio-Resultate und experimentellen Daten sind aus Arbeiten von Feller et al. [40] und Heßelmann und Jansen [64]

Tabelle 11.4: Experimentelle Geometrien in bohr im Schwerpunktkoordinatensystem[a]

| | | X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | N | 0.0000 | 0.0000 | -0.1278 |
| | H | 0.0000 | 1.7716 | 0.5922 |
| | H | -1.5343 | -0.8858 | 0.5922 |
| | H | 1.5343 | -0.8858 | 0.5922 |
| $H_2O$ | O | 0.0000 | 0.0000 | -0.1239 |
| | H | 0.0000 | -1.4304 | 0.9833 |
| | H | 0.0000 | 1.4304 | 0.9833 |
| CO | C | 0.0000 | 0.0000 | -0.0873 |
| | O | 0.0000 | 0.0000 | 1.6455 |
| HF | F | 0.0000 | 0.0000 | 1.2181 |
| | H | 0.0000 | 0.0000 | -0.9139 |

[a] entnommen Lit. [40]

entnommen. Gleiches gilt für die in Tabelle 11.4 aufgeführten experimentellen Geometrien, die in den beiden angegebenen Arbeiten im Rahmen der angegeben Genauigkeit übereinstimmen. Feller et al. haben zur Berechnung der Multipolmomente das Singles-Doubles-CI-Verfahren (SD-CI) und das darauf aufbauende Multi-Reference-SD-CI-Verfahren (MRSD-CI) benutzt. In der Arbeit von Heßelmann und Jansen sind das HF-Verfahren und die Brueckner-Coupled-Cluster-Doubles-Methode (BCCD) [27, 63] eingesetzt worden. Sowohl MRSD-CI als auch BCCD sind hochwertige Korrelationsverfahren. In Tabelle 11.5 sind die mit DQMC/HF/aug-cc-pVDZ und den verschiedenen Ab-Initio-Verfahren berechneten Multipolmomente und die experimentellen Daten für die fünf Moleküle zusammengestellt. Ein Vergleich zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der DQMC/HF- und der BCCD-Werte. Die Abweichungen zu den SD-CI- und MRSD-CI-Ergebnissen ist nur unwesentlich größer. Auch für das Kohlenmonoxidmolekül, ein System mit starken Korrelationseffekten, erhält man mit DQMC/HF gute Werte. Dieses System ist schon für viele Benchmark-Rechnungen verwendet worden, weil das HF-Verfahren aufgrund der nicht erfassten Elektronenkorrelation für das Dipolmoment ein falsches Vorzeichen liefert und man erst mit Korrelationsverfahren ein Dipolmoment mit korrektem Vorzeichen erhält. Ein Vergleich mit den angegebenen experimentellen Daten ist für alle Verfahren nur eingeschränkt möglich, da es sich überwiegend um unkorrigierte Werte mit Schwingungsbeiträgen handelt. Auch hier ist aber eine weitgehende Übereinstimmung festzustellen. Insgesamt ist festzuhalten, dass man mit dem DQMC/HF-Verfahren Ergebnisse gleicher Qualität wie mit MRSD-CI und BCCD erhält.

Tabelle 11.5: Vergleich der mit DQMC/HF/aug-cc-pVDZ berechneten Multipolmomente mit den Resultaten aus verschiedenen Ab-Initio-Verfahren und experimentellen Daten. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| | | DQMC[a] | HF[b] | BCCD[c] | SD-CI[d] | MRSD-CI[e] | Exp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | $\mu_z$ | 0.610(2) | 0.636 | 0.606 | 0.6118 | 0.6130 | 0.5789[g] |
| | $\Theta_{zz}$ | -2.132(5) | -2.143 | -2.174 | -2.1946 | -2.1828 | -2.4(3)[h] |
| $H_2O$ | $\mu_z$ | 0.746(2) | 0.779 | 0.737 | 0.7344 | 0.7316 | 0.730[i] |
| | $\Theta_{yy}$ | 1.900(5) | 1.899 | 1.909 | 1.9008 | 1.8986 | 1.96(2)[j] |
| HF | $\mu_z$ | 0.715(2) | 0.756 | 0.715 | 0.7211 | 0.7192 | 0.7068[k] |
| | $\Theta_{zz}$ | 1.706(7) | 1.735 | 1.716 | 1.7008 | 1.6972 | 1.7[f] |
| CO | $\mu_z$ | -0.035(2) | 0.105 | -0.020 | -0.0205 | -0.0400 | -0.0481[l] |
| | $\Theta_{zz}$ | -1.43(1) | -1.530 | -1.452 | -1.5160 | -1.5219 | -1.44[m] |

[a] DQMC/HF/aug-cc-pVDZ-Rechnungen mit den experimentellen Geometrien aus Tabelle 11.4

[b] HF/aug-cc-pVQZ-Rechnungen mit experimentellen Geometrien, Lit. [64]

[c] BCCD/aug-cc-pVQZ-Rechnungen mit experimentellen Geometrien, Lit. [64]

[d] SD-CI-Rechnungen mit experimentellen Geometrien, Lit. [40]

[e] MRSD-CI-Rechnungen mit experimentellen Geometrien, Lit. [40]

[f] experimentellen Daten gewonnener Wert ohne Schwingungsbeiträge, Lit. [83]

[g] Lit. [96] [h] Lit. [81] [i] Lit. [34] [j] Lit. [147] [k] Lit. [101] [l] Lit. [121] [m] Lit. [134]

## 11.5 Statische Dipolpolarisierbarkeiten mit DQMC: Ergebnisse

Auch für die Dipolpolarisierbarkeiten ist zunächst ermittelt worden, wie die Propagationszeit $\tau_d$ für das Descended-Weighting zu wählen ist. Abbildung 11.3 zeigt wiederum am Beispiel des Wassermoleküls, dass auch hier eine Propagationszeit von $\tau_d = 8.0$ a.u. genügt, um einen hinreichenden Abfall der angeregten Zustände zu erhalten. Wie Abbildung 11.3 zeigt, liefert der Mixed-Estimator ($\tau_d = 0$) für die Dipolpolarisierbarkeiten stark abweichende Werte. Die Ursache dafür ist, dass eine feldunabhängige Guidance-Funktion $\Psi_G$ gewählt worden ist. Wie die folgende Abschätzung für ein schwaches, externes elektrisches Feld $\epsilon$, welches näherungsweise als lineare Störung betrachtet wird, zeigt, wird in der Mixed-Estimator-Verteilung

$$\Psi_G\Psi_0(\epsilon) \approx \Psi_0(0)\Psi_0(\epsilon) \approx \Psi_0^{(0)}(\Psi_0^{(0)} + \epsilon\Psi_0^{(1)}) = \Psi_0^{(0)}\Psi_0^{(0)} + \epsilon\Psi_0^{(1)}\Psi_0^{(0)} \quad (11.20)$$

im Gegensatz zur Verteilung

$$\Psi_0(\epsilon)\Psi_0(\epsilon) \approx (\Psi_0^{(0)} + \epsilon\Psi_0^{(1)})(\Psi_0^{(0)} + \epsilon\Psi_0^{(1)}) \approx \Psi_0^{(0)}\Psi_0^{(0)} + 2\epsilon\Psi_0^{(1)}\Psi_0^{(0)} \tag{11.21}$$

nur etwa die Hälfte des Effektes des elektrischen Feldes auf die Wellenfunktion erfasst. Bei Berechnung der Dipolpolarisierbarkeiten als numerische Ableitungen an der Stelle 0 (s. Gl. 11.8) darf für $\Delta\epsilon$ im Differenzenquotienten nur ein kleiner Wert gewählt werden, um eine gute Näherung für die Ableitung zu erhalten. Um festzustellen wie groß $\Delta\epsilon$ gewählt werden kann, sind Rechnungen mit unterschiedlich großem $\Delta\epsilon$ durchgeführt worden; Tabelle 11.6 zeigt die Resultate für das Wassermolekül. Erst bei $\Delta\epsilon$-Werten oberhalb von 0.01 a.u. ist eine signifikante Abweichung festzustellen. Für die weiteren Rechnungen ist hier ein $\Delta\epsilon$-Wert von 0.001 a.u. verwendet worden.

Tabelle 11.6: Dipolpolarisierbarkeiten $\alpha$ als numerische Ableitungen der Dipolmomente nach der Feldstärke $\epsilon$ mit verschieden großen Feldstärkedifferenzen $\Delta\epsilon$ in den numerischen Ableitungen. Rechnungen am Wassermolekül mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| $\Delta\epsilon$ | 0.0002 | 0.0010 | 0.0100 | 0.1000 |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha_{xx}$ | 7.03(6) | 6.96(6) | 7.0(1) | 6.2(1) |
| $\alpha_{yy}$ | 8.72(10) | 8.70(9) | 8.6(1) | 7.6(1) |
| $\alpha_{zz}$ | 7.79(8) | 7.78(8) | 7.7(1) | 7.0(1) |

Im Anschluss sind zur Bestimmung der Größe des Zeitschrittfehlers wiederum Rechnungen mit verschiedenen Zeitschrittlängen erfolgt. Wie schon für die Multipolmomente ist auch für die Dipolpolarisierbarkeiten für Zeitschrittlängen kleiner 0.008 a.u. im Rahmen der angestrebten, statistischen Genauigkeiten kein Zeitschrittfehler festzustellen (s. Tab. 11.7). Letztlich ist wiederum eine Zeitschrittlänge von 0.008 a.u. benutzt worden, so dass die Dipolpolarisierbarkeiten parallel zu den Multipolmomenten in einer DQMC-Rechnung bestimmt werden konnten.

Tabelle 11.7: Zeitschrittabhängigkeit der mittels DQMC berechneten Dipolpolarisierbarkeiten. Rechnungen mit veschieden großen Zeitschrittenlängen $\Delta\tau$ am Wassermolekül mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| $\Delta\tau$ | 0.002 | 0.004 | 0.008 |
|---|---|---|---|
| $\alpha_{xx}$ | 7.1(1) | 7.3(1) | 7.0(1) |
| $\alpha_{yy}$ | 8.8(2) | 8.8(1) | 8.7(1) |
| $\alpha_{zz}$ | 8.2(2) | 8.1(1) | 7.9(1) |

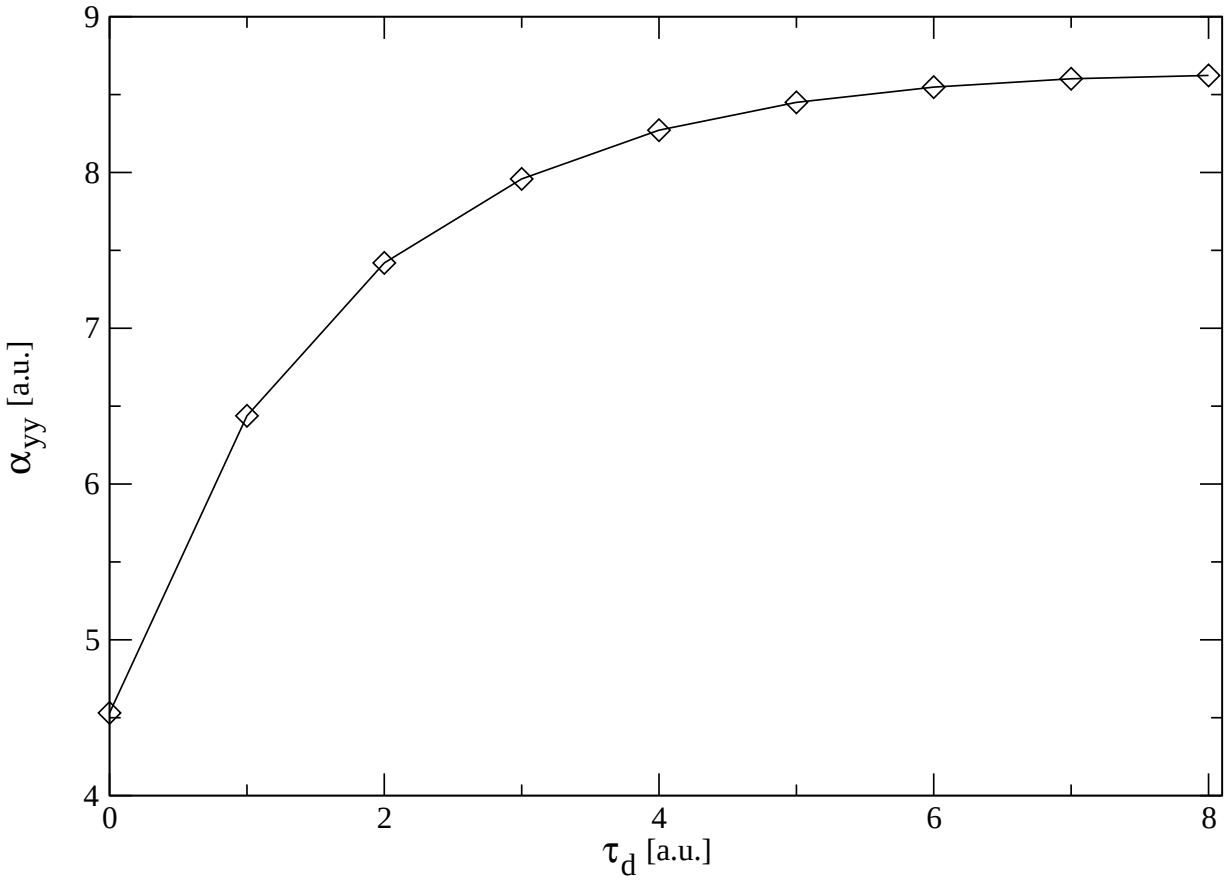


Abbildung 11.3: Änderung des Wertes der statischen Dipolpolarisierbarkeit $\alpha_{yy}$ von Wasser mit steigendem $\tau_d$. DQMC/HF-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz und einem $SM_9$-Jastrow-Faktor.

Das hier verwendete Verfahren zur Berechnung von der Dipolpolarisierbarkeiten ist, wie in Abschnitt 11.2 erläutert, bis auf die Fixed-Node-Näherung exakt. Gleiches gilt für die von Huiszoon und Briel verwendete Differential-DQMC-Methode. Für Systeme, deren Ortsanteil der exakten Wellenfunktion keine Knoten enthält, liefern daher beide Verfahren im Rahmen der statistischen Fehler das exakte Ergebniss. Tabelle 11.8 demonstriert dies am Beispiel des Wasserstoffmoleküls. Als Vergleichswerte sind Resultate aus den extrem genauen Rechnungen von Kolos und Wolniewicz [76] angegeben. Die Ergebnisse von Rechnungen an anderen Systemen enthalten aber einen Knotenfehler.

Tabelle 11.8: Dipolpolarisierbarkeiten in atomaren Einheiten für das Wasserstoff-Molekül.

| | $\alpha_{xx}$ | $\alpha_{zz}$ |
|---|---|---|
| Variation-Perturbation-Methode[a] | 4.57769 | 6.38049 |
| diff. DQMC[b] | 4.60(3) | 6.38(5) |
| DQMC[c] | 4.57(5) | 6.33(7) |

[a] Variation-Perturbation-Methode von Kolos und Wolniewicz, H-H-Abstand 1.4055 bohr, Lit. [76]
[b] differentielles DQMC, H-H-Abstand 1.4 bohr, Lit. [67]
[c] DQMC/HF mit einem STO-Basissatz aus Lit.[19], H-H-Abstand 1.4055 bohr, diese Arbeit

Zur Abschätzung der Genauigkeit des hier verwendeten Verfahrens zur Berechnung von Dipolpolarisierbarkeiten sind wiederum Testrechnungen an den Sytemen $NH_3$, $H_2O$, HF und CO durchgeführt worden. Tabelle 11.9 zeigt die Resultate im Vergleich mit Werten aus HF- und BCCD-Rechnungen. Man erkennt sofort, dass die mit DQMC/HF berechneten Dipolpolarisierbarkeiten deutlich zu klein sind. In der Regel sind sie sogar schlechter als die HF-Werte. Da alle anderen Ursachen wie Zeitschrittfehler und Fehler in den numerischen Ableitungen auszuschließen sind (s.o.), muss dieser Effekt durch die Fixed-Node-Näherung verursacht werden. Es existiert auch eine Erklärung dafür, dass der Knotenfehler für die Dipolpolarisierbarkeiten größer ist als für die Multipolmomente. Da im hier verwendeten Verfahren die Guidance-Funktion unabhängig von der Stärke des externen elektrischen Feldes ist, gilt dies auch für die Knotenflächen des jeweiligen Systems. Es wird praktisch die Polarisierbarkeit eines Systems mit fixierten Knotenflächen berechnet. Dies ist natürlich eine künstliche, zusätzliche Einschränkung. In der Realität verschieben sich die Knotenflächen durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes. Das reale System ist dadurch leichter zu polarisieren als das System mit fixierten Knotenflächen. Qualitativ war daher schon vorher absehbar, dass man mit feldunabhängigen Guidance-Funktionen und Knotenflächen zu kleine Dipolpolarisierbarkeiten erhält. Unerwartet war dagegen die Stärke des Effektes.

Tabelle 11.9: Vergleich der mit DQMC berechneten Dipolpolarisierbarkeiten mit den aus verschiedenen Ab-Initio-Verfahren und experimentellen Daten. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| | | DQMC[a] | HF[b] | BCCD[c] | Exp.[d] |
|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | $\alpha_{xx}$ | 12.1(1) | 12.77 | 13.29 | 14.0 |
| | $\alpha_{zz}$ | 12.3(1) | 13.24 | 14.70 | 15.6 |
| $H_2O$ | $\alpha_{xx}$ | 8.0(1) | 7.85 | 8.86 | 9.55(9) |
| | $\alpha_{yy}$ | 8.8(2) | 9.19 | 9.69 | 10.31(9) |
| | $\alpha_{zz}$ | 8.4(1) | 8.49 | 9.22 | 9.91(2) |
| HF | $\alpha_{xx}$ | 4.5(1) | 4.43 | 4.93 | 5.03 |
| | $\alpha_{zz}$ | 5.4(1) | 5.74 | 6.18 | 6.51 |
| CO | $\alpha_{xx}$ | 8.6(1) | 11.27 | 11.69 | 12.1 |
| | $\alpha_{zz}$ | 11.8(2) | 14.48 | 15.40 | 15.7 |

[a] DQMC/HF/aug-cc-pVDZ-Rechnungen mit den experimentellen Geometrien aus Tabelle 11.4, diese Arbeit
[b] HF/aug-cc-pVQZ-Rechnungen mit experimentellen Geometrien, Lit. [64]
[c] BCCD/aug-cc-pVQZ-Rechnungen mit experimentellen Geometrien, Lit. [64]
[d] aus experimentellen Gesamtpolarisierbarkeiten und Polarisationsanisotropien berechnete Werte [57]

Da auch Huiszoon und Briels [67] einen äquivalenten Ansatz verwenden, dürften auch dort ähnliche Schwierigkeiten existieren. In der entsprechenden Arbeit werden jedoch nur Ergebisse

von Rechnungen an den Systemen Heliumatom und Wasserstoffmolekül, jeweils im Grundzustand, präsentiert. Beide Systeme enthalten keine Knoten und dementsprechend tritt auch kein Knotenfehler auf. Die obigen Resultate zeigen, dass es unumgänglich ist mit Knotenflächen zu arbeiten, die nicht unabhängig vom externen elektrischen Feld sind, um mit FN-DQMC Polarisierbarkeiten in akzeptabler Genauigkeit berechnen zu können. Es ist daher geplant, die Knotenflächen für das System im externen elektrischen Feld aus entsprechenden Ab-Initio-Rechnungen, vorzugsweise HF-Rechnungen, zu übernehmen. Da sich die Knotenflächen bei kleinen Feldstärken nur leicht unterscheiden, dürfte auch dann noch ein effektives Correlated-Sampling möglich sein, allerdings auf Kosten eines höheren Rechenaufwandes. Die entsprechende Methode baut auf dem in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Correlated-Sampling für das VQMC-Verfahren auf.

## 11.6 Verteilte Multipolmomente mit DQMC: Ein einfaches Model

Entsprechend der in Abschnitt 11.3 beschriebenen Methode lassen sich verteilte Multipolmomente für prinzipiell beliebige, topologische Gebietsaufteilungen berechnen. Die einzige Voraussetzung ist, dass sich aus der aktuellen Position der Elektronen und Kerne ermitteln lässt, in welchem topologischen Gebiet sich das jeweilige Teilchen befindet. Ein diesbezüglicher, effektiver Algorithmus für topologische Gebiete, die durch punktweise gegebene Gebietsgrenzflächen festgelegt sind, wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Hier wird das Verfahren nur für eine einfache topologische Gebietsaufteilung präsentiert. Wie schon erläutert, lassen sich auf der gleichen Basis auch verteilte Dipolpolarisierbarkeiten berechnen. Hier ist darauf verzichtet worden. Aufgrund des in Abschnitt 11.5 beschriebenen, größeren Knotenfehlers bei der Verwendung feldunabhängiger Guidance-Funktionen ist dies aber erst in Kombination mit feldabhängigen Guidance-Funktionen sinnvoll.

Als Zentren der verteilten Multipolentwicklung werden hier die Positionen der Atomkerne des Systems gewählt. Die Grundlage für die angesprochene Gebietsaufteilung bilden elliptische Grenzflächen, die durch Gleichungen des folgenden Typs für jede der drei Raumrichtungen $\mathfrak{a} = x, y, z$ festgelegt sind:

$$\frac{r_a^{(\mathfrak{a})}}{\mathfrak{g}_a} = \frac{r_b^{(\mathfrak{a})}}{\mathfrak{g}_b} \,. \tag{11.22}$$

Dabei sind $r_a^{(\mathfrak{a})}$ bzw. $r_a^{(\mathfrak{a})}$ die $\mathfrak{a}$-Komponente des Abstandes zu den 'Brennpunkten' $\mathbf{a}$ bzw. $\mathbf{b}$; $\mathfrak{g}_a$ und $\mathfrak{g}_b$ sind konstante Gewichtungsfaktoren. Die Punkte $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ müssen nicht mit der Position von Atomkernen übereinstimmen, die Gebietsaufteilung ist aber stets so gewählt, dass sich jeweils genau ein Atomkern in einem Gebiet befindet. Für die Elektronen des jeweiligen Systems lassen sich über ihre aktuellen Positionen leicht die Gebiete festellen, in denen sie sich befinden. Dazu muss lediglich der 'Brennpunkt' $\mathbf{a}$ mit dem kleinsten gewichteten Abstand $r_a/\mathfrak{g}_a$ bestimmt werden.

Zur Demonstration des Verfahrens sollen das Hydrogencyanid- und das Benzol-Molekül dienen. Die Koordinaten der Atomkerne, die gleichzeitig die Zentren der verteilten Multipolentwicklung sind, sind in Tabelle 11.10 angegeben; Tabelle 11.11 zeigt die Koordinaten der 'Brennpunkte' der Gebiete und die zugehörigen Gewichtungsfaktoren. Die Gebietsgrenzen sind auch grafisch in den Abbildungen 11.4 und 11.5 dargestellt. Mit den angegebenen Geometrien und Gebietsaufteilungen sind für beide Moleküle DQMC/HF/aug-cc-pVDZ-Rechnungen durchgeführt worden, in denen sowohl die Gesamtdipol- und Gesamtquadrupolmomente, als auch die verteilten Dipol- und Quadrupolmomente und Partialladungen berechnet worden sind. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 11.12 aufgeführt.

Tabelle 11.10: Verwendete Geometrien in bohr im Schwerpunktkoordinatensystem für das Hydrogencyanid- und das Benzol-Molekül. Für das Benzol-Molekül sind nur die Koordinaten einer CH-Gruppe angegeben, die Koordinaten der übrigen CH-Gruppen ergeben sich aus der Symmetrie.

| | | X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|
| HCN | H | 0.00000 | 0.00000 | -3.06814 |
| | C | 0.00000 | 0.00000 | -1.05464 |
| | N | 0.00000 | 0.00000 | 1.12459 |
| $C_6H_6$ | H | 0.00000 | 4.67972 | 0.00000 |
| | C | 0.00000 | 2.62729 | 0.00000 |

Tabelle 11.11: Die $\mathfrak{g}$-Parameter und die Kartesischen Koordinaten der Brennpunkte der elliptischen Grenzflächen in bohr für das Hydrogencyanid-Molekül und der CH-Gruppe des Benzol-Moleküls, deren Koordinaten in Tabelle 11.10 aufgeführt sind. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

| | | X | Y | Z | $\mathfrak{g}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCN | H | 0.00000 | 0.00000 | -2.79320 | 0.91014 |
| | C | 0.00000 | 0.00000 | -1.70334 | 1.00000 |
| | N | 0.00000 | 0.00000 | 1.62846 | 1.11237 |
| $C_6H_6$ | H | 0.00000 | 4.67972 | 0.00000 | 1.00000 |
| | C | 0.00000 | 2.62729 | 0.00000 | 1.30492 |

Aus der Ein-Zentren-Multipolentwicklung kann man für das Hydrogencyanid-Molekül keine Information über die Polaritäten der einzelnen Bindungen entnehmen. In der verteilten Multipolentwicklung werden diese im Wesentlichen durch die Paritialladungen, die z-Komponente $\mu_z$ des Dipolmomentes am Kohlenstoffatom und die zz-Komponente des Quadrupolmomentes am Kohlenstoffatom beschrieben. Aufgrund der hohen Symmetrie besitzt das Benzol-Molekül kein Gesamtdipolmoment. Aus der Ein-Zentren-Multipolentwicklung können daher wiederum keine Aussagen über Bindungspolaritäten getroffen werden. Zudem ist es allgemein problematisch, das elektrische Feld eines Moleküls von der Größe des Benzols durch eine Multipolentwicklung an einem einzelnen Entwicklungszentrum zu beschreiben. Aus den Partialladungen und Dipolmomenten der verteilten Multipolentwicklung können wiederum Informationen über Bindungspolaritäten gewonnen werden, und man erhält eine erheblich detailliertere Beschreibung des elektrischen Feldes des Benzol-Moleküls.

Tabelle 11.12: Verteilte Multipolmomente und Partialladungen $pq$ im Rahmen einer einfachen Gebietsaufteilung (s. Tab. 11.11 und Abb. 11.4, 11.5) für das Hydrogencyanid- und das Benzol-Molekül. Zusätzlich sind die Gesamtmultipolmomente (gesamt) angegeben. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben und beziehen sich auf die Geometrien aus Tabelle 11.10. DQMC/HF-Rechnungen mit dem aug-cc-pVDZ-Basissatz.

| | $pq$ | $\mu_z$ | $\Theta_{xx}$ | $\Theta_{yy}$ | $\Theta_{zz}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCN | | | | | |
| gesamt | 0.0000 | 1.236(2) | -0.91(1) | -0.91(1) | 1.82(2) |
| H-Atom | 0.0188(7) | 0.004(1) | -0.140(1) | -0.140(1) | 0.280(1) |
| C-Atom | 0.6772(6) | -0.389(1) | -0.820(4) | -0.820(4) | 1.638(3) |
| N-Atom | -0.6961(8) | 0.074(1) | -0.430(3) | -0.430(3) | 0.864(5) |
| $C_6H_6$ | | | | | |
| gesamt | 0.0000 | 0.0(2) | 4.0(1) | 4.0(1) | -7.98(8) |
| H-Atom | 0.010(1) | -0.068(1) | -0.072(3) | 0.171(3) | -0.099(2) |
| C-Atom | -0.010(6) | -0.053(3) | 0.892(7) | 0.723(5) | -1.62(1) |

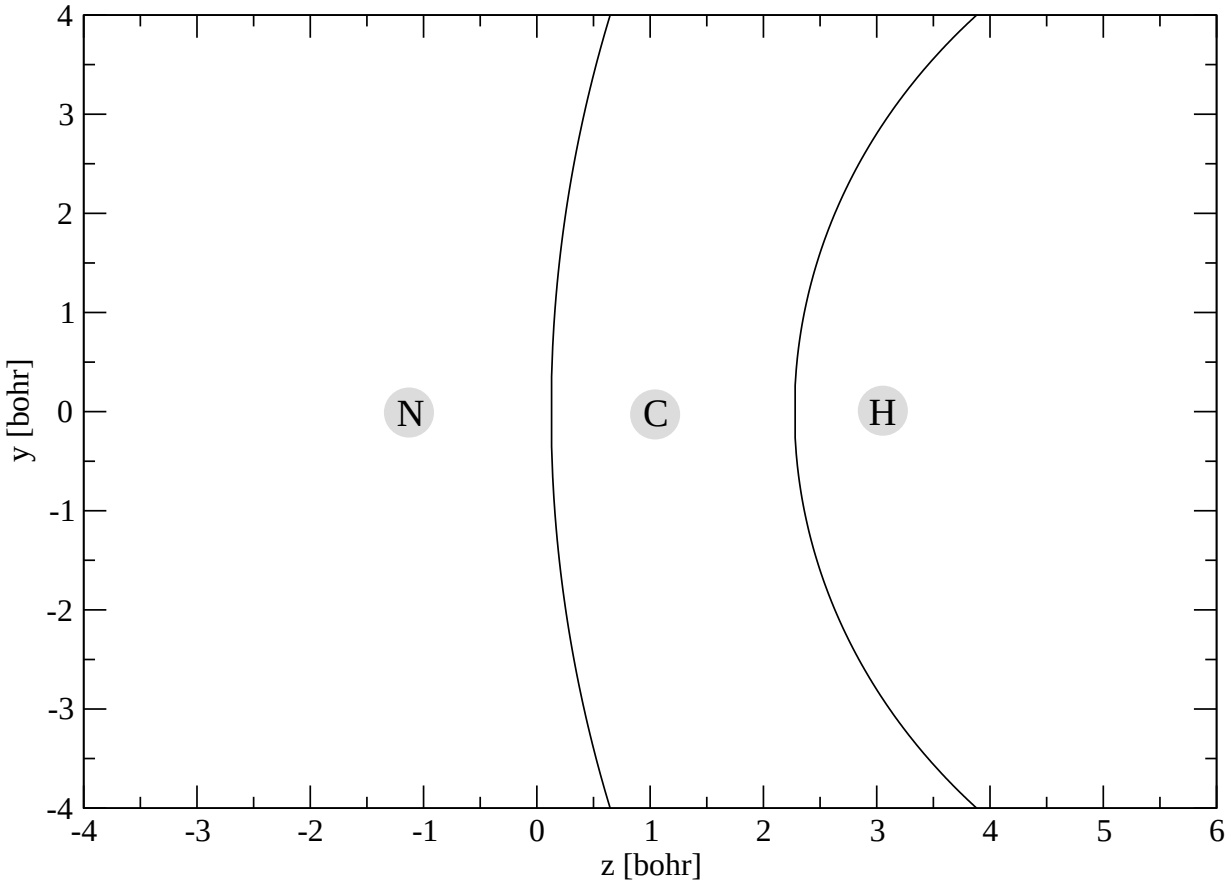


Abbildung 11.4: Gebietsaufteilung beim Hydrogencyanid-Molekül.

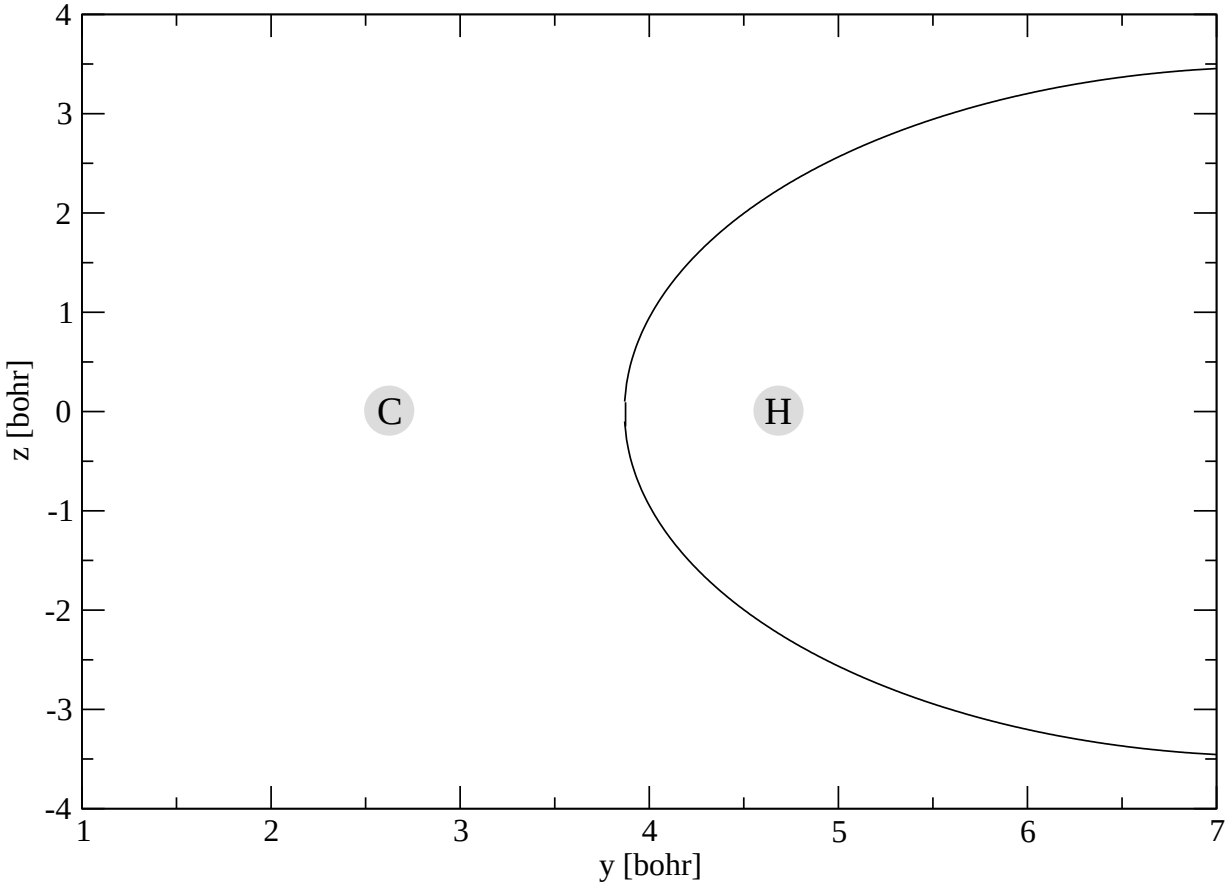


Abbildung 11.5: Gebietsaufteilung innerhalb einer C-H-Gruppe des Benzolmoleküls.

## 11.7 Ein Algorithmus für punktweise gegebene topologische Gebiete

Zum Abschluss soll hier ein Algorithmus vergestellt werden, mit dem es möglich ist, für beliebige, punktweise gegebene, topologische Gebietesaufteilungen mit DQMC verteilte Multipolmomente zu berechnen. Die einzigen Voraussetzungen an die Gebietsaufteilung sind stetige und differenzierbare Grenzflächen und eine endliche Anzahl von Gebieten in einem endlich großen Raum. Die Kenntnis einiger elementarer Algorithmen und Datenstrukturen aus der Informatik wird hier vorrausgesetzt. Diese sind in den Lehrbüchern der Informatik (z.B. Lit. [106]) nachzulesen.

Der einzige Schritt des oben beschriebenen Verfahrens, in den die vorgegebene Gebietsaufteilung eingeht, ist die Ermittlung der Gebiete, in denen sich die einzelnen Elektronen eines Random-Walkers jeweils befinden. Rein algorithmisch betrachtet lässt sich dieses Problem auf die Suche des Gebietes, in dem sich ein beliebiger Punkt im dreidimensionalen Raum befindet, reduzieren. Da diese Gebietssuche für ein Elektron innerhalb des oben beschriebenen DQMC-Verfahrens ständig auftritt, muss eine Datenstruktur zur Abspeicherung der Gebiete verwendet werden, mit der sich diese Gebietssuche sehr schnell und mit möglichst geringem Aufwand durchführen lässt. Die Gebietssuche für die Kerne ist dagegen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung zeitlich nicht relevant, da sie nur einmal erfolgen muss. Eine geeignete Datenstrukur ist bereits im Rahmen des Algorithmus des LDQMC-Verfahrens besprochen worden. In dem Teil des dreidimensionalen Raumes, in dem sich das betrachtete Molekül befindet, wird ein gleichmässiges kubisches Gitter aufgespannt. Beim Start des Programms wird für jede Gitterzelle einmal der Index des Gebietes, in dem sie sich befindet, ermittelt und gespeichert. Später kann man für jedes Elektron die Indices der Gitterzelle, in der es sich aufhält, wieder durch Division der Raumkoordinaten des Elektrons durch die Gitterkonstante erhalten. Über die Gitterzelle ist dann auch das derzeitige Gebiet des Elektrons bekannt. Für ein einzelnes Elektron ist die Gebietssuche so wiederum in $O(1)$-Zeit möglich. Um die Gebietsaufteilung hinreichend exakt abzuspeichern zu können, ist aber ein sehr feines Gitterraster erforderlich, was zu einem enormen Speicherbedarf führt. Dieses Problem tritt für das Suchgitter im LDQMC-Algorithmus nicht auf, weil dort mit sehr viel größern Gitterzellen gearbeitet wird. Mit geschachtelten Gitterrastern lässt sich der Speicherbedarf erheblich reduzieren. Besitzt eine Gitterzelle noch wesentliche Anteile von mehreren Gebieten, so wird innerhalb der Gitterzelle ein feineres Gitterraster angelegt. Bei der Suche des Gebietes eines Elektrons wird dann zunächst dessen Gitterzelle im groben Raster bestimmt und im Anschluss die Gitterzelle im feinen Raster. Es ist natürlich auch möglich, mehr als zwei Gitterraster zu schachteln.

Weniger aufwändig ist jedoch ein anderes Vorgehen. Betrachtet man alle Gitterzellen eines einfachen Rasters mit dem gleichen $z$-Index, so gehören benachbarte Zellen in dieser Kette in der Regel zum gleichen Gebiet. Es ist also viel effektiver nur die $z$-Werte festzuhalten, an denen sich tatsächlich eine Gebietsgrenze befindet. Anstelle eines eindimensionalen Gitters für den $z$-Index wird für jedes Indexpaar $x, y$ eine Menge von Intervallen $[z_i, z_{i+1}[$ mit den zuhörigen Gebieten gespeichert. Ist dieses zweidimensionale Feld von Intervallmengen einmal erstellt, wird das ak-

tuelle Gebiet eines Elektrons in zwei Schritten ermittelt. Das Indexpaar $x, y$ wird unverändert durch Division der $x$- bzw. $y$-Koordinate des Elektrons durch die Gitterkonstante bestimmt. Im zweiten Schritt wird das Intervall $[z_k, z_{k+1}[$ ermittelt, in dem sich die $z$-Koordinate des Elektrons befindet. Damit ist dann auch das zugehörige Gebiet bekannt. Wie hoch der Aufwand der Suche nach dem entsprechenden Intervall ist, hängt von der gewählten Datenstruktur für die Intervallmenge ab. Wählt man eine nach den unteren Intervallgrenzen sortierte Liste, so ist in Kombination mit einer Suche nach dem Halbierungsverfahren eine Skalierung wie $O(\log \mathfrak{i})$ bezüglich der Anzahl $\mathfrak{i}$ der Intervalle erreichbar. Gleiches gilt, wenn als Datenstruktur ein AVL-Binär-Baum gewählt wird. Verwendet man eine Hash-Tabelle der Größe $L \approx \mathfrak{i}$ und $h(k) = k \div L$ als Hash-Funktion, ist eine Skalierung wie $O(1)$ möglich. Für ein System mit $n$ Elektronen ergibt sich bezüglich der Gebietssuche also insgesamt eine Skalierung wie $O(n \log \mathfrak{i})$ bzw. $O(n)$. Mit der besprochenen Datenstruktur eines zweidimensionalen Feldes aus Intervallmengen ist eine Gebietssuche auf sehr effiziente Weise möglich. Es ist jetzt noch zu klären, wie sich eine solche Datenstruktur erzeugen lässt. Die Intervallmengen für jedes Feldelement $(x_i, y_j)$ zu ermitteln, ist keine Schwierigkeit. Dazu muss nur festgestellt werden, wann die durch $x = x_i$ und $y = y_j$ festgelegte Gerade eine der punktweise gegebenen Gebietsgrenzflächen durchstößt. Indem man zwischen jeweils drei benachbarten Punkten der Gebietsgrenzflächen Interpolationsebenen legt, lässt sich dieses Problem auf die Bestimmung des Schnittpunktes einer Geraden mit einer Ebene zurückführen. Mit den Schnittpunkten sind dann auch die Intervalle $[z_k, z_{k+1}[$ für das Feldelement $(x_i, y_j)$ bekannt. Das Verfahren wird für alle Feldelemente durchgeführt. Die Schwierigkeit besteht jetzt darin, für die einzelnen Intervalle die Indices der Gebiete zu ermitteln, zu denen sie gehören. Dazu muss festgestellt werden, welche Intervalle ein zusammenhängendes Gebiet ergeben.

Dies geschieht mit Hilfe eines Scan-Line-Algorithmus [106] zunächst ebenenweise, also für alle Feldelemente mit gleichem y-Wert. Der Algorithmus soll hier exemplarisch an dem in Abbildung 11.6 dargestellten, konkaven Gebiet erläutert werden. Es handelt sich dabei um eine schematische Darstellung. Zu Beginn des Scans, also an Position $a$ (Feldelement $(x_a, y_j)$), existiert nur ein Intervall. Diesem wird der Gebietsindex 1 zugeordnet. Der Scan wird vorgesetzt; an der Position $b$ ist ebenfalls nur ein Intervall vorhanden, welches ebenfalls zum Gebiet 1 gehört. Tritt wie an Positionen $c$ und $d$ ein zusätzliches Intervall auf, erhalten diese einen neuen Gebietsindex 2 bzw. 3. Durch die neuen Intervalle wird jeweils ein altes in zwei Intervalle gespalten, denen jeweils der Gebietsindex des alten Intervalls zugeordnet wird. An der Position $e$ verschwindet ein Intervall mit dem Gebietsindex 1. Dadurch vereinigen sich zwei Intervalle mit unterschiedlichen Gebietsindices 2 und 3; diese bezeichnen offenbar dasselbe Gebiet. Diese Gleichheit wird festgehalten. Welches Gebiet sich geschlossen hat und welche Intervalle verschiedener Scan-Line-Positionen jeweils zu einem Gebiet gehören, kann durch eine Extrapolation der Intervallgrenzen aus den vorhergehenden Scan-Line-Positionen festgestellt werden. Abbildung 11.7 zeigt dies schematisch an einem sich schließenden Gebiet.

Der weitere Scan der Ebene, die durch $y = y_j$ festgelegt ist, erfolgt nach dem gleichen Muster. Zum Abschluss werden alle Indices, für die festgestellt worden ist, dass sie dasselbe Gebiet bezeichnen, durch den jeweils kleinsten dieser Indices ersetzt. Im Beispiel aus Abbildung 11.6 wird also der Index 3 nachträglich in 2 und der Index 4 nachträglich in 1 abgeändert.

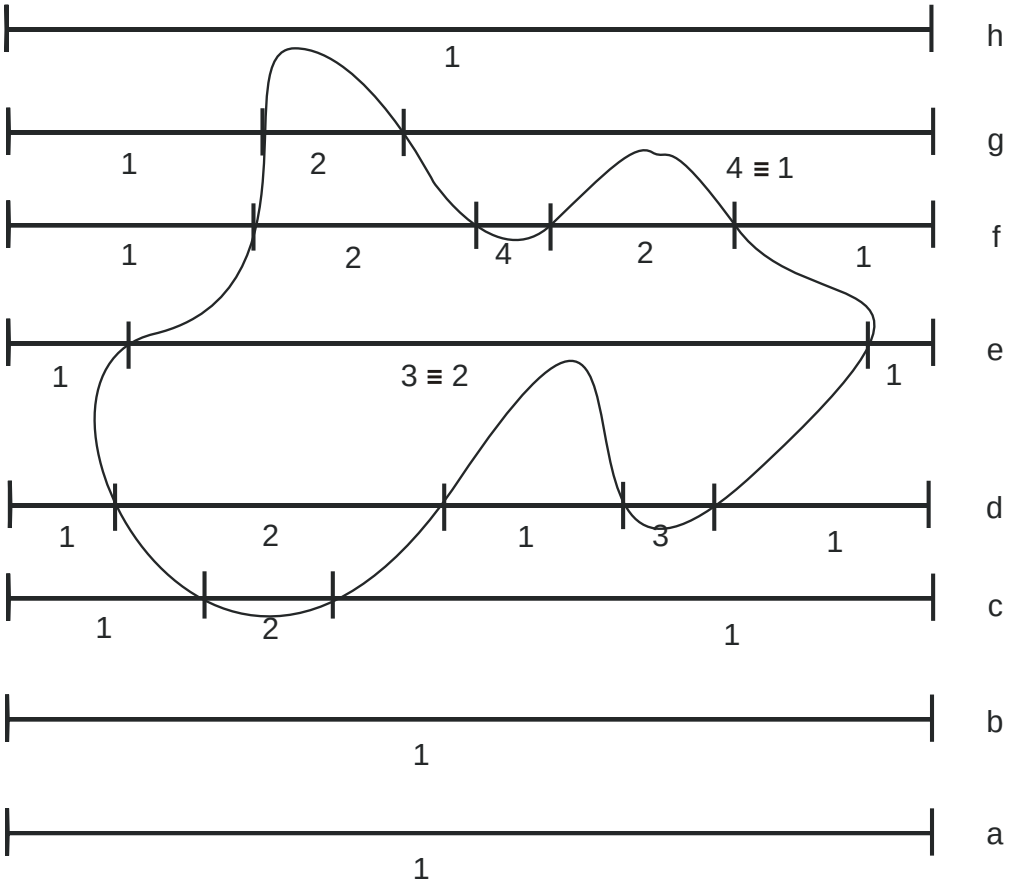


Abbildung 11.6: Schematische Darstellung des Scans eines 2-dimensionalen, konkaven Gebietes mit den Scan-Line-Positionen $a$ bis $g$ und den Gebietsindices 1 bis 4. Einzelheiten sind im Text beschrieben.

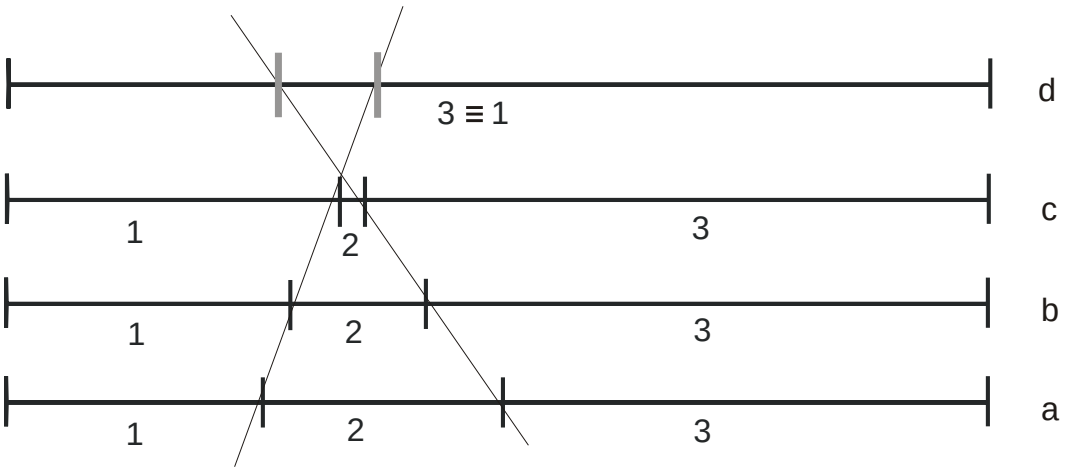


Abbildung 11.7: Darstellung der Extrapolation von Intervallgrenzen beim Scan eines 2-dimensionalen Gebietes. Extrapolierte Intervallgrenzen sind grau dargestellt. $a$ bis $d$ bezeichnen Scan-Line-Positionen, 1 bis 3 sind Gebietsindices. Einzelheiten sind im Text beschrieben.

Auf gleiche Weise werden alle anderen $x$-$z$-Ebenen gescannt. Durch diese Scans stellt man fest, welche Intervalle in einer Ebene jeweils zum selben Gebiet gehören. Unbekannt ist jetzt noch, welche der zweidimensionalen Gebiete in den verschiedenen $x - z$-Ebenen zusammen ein dreidimensionales Gebiet bilden. Um dies festzustellen, werden analog Scans in den $y$-$z$-Ebenen durchgeführt. Auch dabei werden wieder alle Indices festgehalten, die dasselbe Gebiet bezeichnen, und anschließend umbenannt. Da durch die Scans in den $x$-$z$-Ebenen bereits alle Mehrfachindizierungen innerhalb einer $x$-$z$-Ebene beseitigt worden sind, können durch die zusätzlichen Scans in den $y$-$z$-Ebenen alle Mehrfachindizierungen von Gebieten beseitigt werden. Dazu müssen allerdings die Mehrfachindizierungen aus allen $y$-$z$-Ebenen gespeichert und die Umbennung nach Abschluss aller Scans erfolgen, da eine Mehrfachindizierung aus einer $y$-$z$-Ebene auch Einfluss auf andere Ebenen hat. Anschließend ist die Indizierung der Gebiete eindeutig und für jedes Intervall sein zugehöriges Gebiet bekannt.

# Kapitel 12

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist erstmals eine Methode entwickelt worden, die es ermöglicht, Wellenfunktionen, die auf GTO-Basissätzen aufbauen, aus Standard-Ab-Initio-Verfahren direkt in DQMC-Guidance-Funktionen übernehmen zu können. Schwierigkeiten bereiten hier vor allem die kontrahierten 1s-Funktionen der GTO-Basissätze, die nur eine schlechte Beschreibung des Elektronen-Kern-Cusps und seiner unmittelbaren Umgebung ermöglichen. Dies bedingt nicht nur eine stark erhöhte Varianz der lokalen Energie, sondern auch eine erhebliche Vergrößerung des Zeitschrittfehlers in den mit DQMC berechneten Energiewerten. Durch die in Abschnitt 8.1 beschriebene Cusp-Korrektur ist es gelungen, dieses Problem zu beseitigen, ohne die Ab-Initio-Wellenfunktionen wesentlich zu verändern. Die direkte Übernahme von Teilen der DQMC-Guidance-Funktionen aus einfachen Ab-Initio-Verfahren wie Hartree-Fock ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg, das DQMC-Verfahren als Standard-Verfahren zu etablieren. In der einfachsten Variante, der DQMC/HF-Methode, bauen die Guidance-Funktionen nun direkt auf Wellenfunktionen aus HF-Rechnungen mit Standard-Basissätzen auf.

Im Weiteren ist die Güte der DQMC/HF-Methode durch Benchmark-Rechnungen an einem Testsatz aus kleinen Molekülen und einigen Reaktionen dieser Moleküle untersucht worden. Der Vergleich von DQMC/HF/cc-pVTZ-Reaktionsenergien mit CCSD(T)/cc-pVTZ-Werten und experimentellen Daten zeigt, dass mit DQMC/HF/cc-pVTZ in vielen Fällen die Qualität der CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnungen erreicht wird. Große Abweichungen treten nur bei Systemen mit einem hohen Anteil nichtdynamischer Elektronenkorrelation auf. Hier existieren aber Möglichkeiten zur Verbesserung, indem Guidance-Funktionen verwendet werden, die auf MCSCF-Funktionen anstelle von HF-Funktionen aufbauen. Hervorzuheben ist auch die bessere Skalierung der DQMC/HF-Methode wie $n^{3-4}$ mit der Elektronenzahl $n$, die auch hier anhand von Skalierungsrechnungen an Kohlenwasserstoffen nochmals bestätigt worden ist, gegenüber den hochwertigen Standard-Korrelations-Verfahren, welche in der Regel wie $n^6$ oder $n^7$ skalieren.

Es ist gezeigt worden, dass sich auf der Basis exponentieller Jastrow-Korrelations-Terme mit kurzer effektiver Reichweite Jastrow-Faktoren für Guidance-Funktionen konstruieren lassen, die die gleiche Güte besitzen wie die bisher verwendeten längerreichweitigen Jastrow-Korrelations-Terme. Aufgrund ihrer geringeren effektiven Reichweite ermöglichen sie Cut-offs, welche die Berechnung der Jastrow-Faktoren für größere Systeme deutlich beschleunigen. Diese Jastrow-Korrelations-Terme bilden in Kombination mit lokalisierten Molekülorbitalen die

Basis für Guidance-Funktionen, auf denen eine lokale DQMC-Variante mit verbesserter Skalierung aufbaut, die hier mit LDQMC bezeichnet wird. In dieser wird die Lokalität der Jastrow-Korrelations-Terme, Atomorbitale und lokalisierter Molekülorbitale mittels verschiedener Cutoffs ausgenutzt, um den Rechenaufwand für große Systeme zu reduzieren. Insgesamt verbessert sich die Skalierung des DQMC/HF-Verfahrens bei konstanter Stichprobengröße von $n^3$ auf $n^2$ bezüglich der Elektronenzahl $n$. Für die zuvor zeitbestimmende Berechnung der Molekülorbitale und des Jastrow-Faktors wird sogar eine lineare Skalierung erreicht. Die LDQMC/HF-Methode ist anhand von gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffen präsentiert worden. Die Beschleunigung im Vergleich zum Standard-Verfahren ergibt sich unmittelbar auch schon für kleinere Systeme wie $C_5H_{12}$. Für $C_{15}H_{32}$ wird eine Halbierung der Rechenzeit erreicht, und für $C_{25}H_{52}$ reduziert diese sich bereits auf ein Achtel.

Des Weiteren sind mit Hilfe einer effizienten Implementierung eines FN-DQMC-Verfahres mit Descended-Weighting, in dem im Rahmen der Fixed-Node-Näherung eine Stichprobe der exakten Elektronendichte $\Psi_0^2$ erzeugt wird, elektrische Multipolmomente von Molekülen berechnet worden. Benchmark-Rechnungen an kleineren Molekülen zeigen auch hier, dass die mit DQMC/HF berechneten Werte die gleiche Genauigkeit besitzen wie die aus hochwertigen Korrelations-Verfahren. Im Speziellen ist ein Vergleich mit MRSD-CI- und BCCD-Daten erfolgt. Aufbauend auf dem Verfahren zur Multipolberechnung ist erstmals ein Ansatz entwickelt worden, der es ermöglicht, mit FN-DQMC für praktisch beliebige topologische Gebietsaufteilungen verteilte Multipolmomente zu berechnen. Durch verteilte Multipolmomente ist vor allem für größere Moleküle eine deutlich exaktere Beschreibung ihres elektrischen Feldes möglich. Die Methode ist anhand einer einfachen Gebietsaufteilung an den Systemen Cyanwasserstoff und Benzol demonstriert worden.

# Literaturverzeichnis


[1] G. M. Amdahl, in: *AFIPS Conference Proceedings*, (Bd. 30, Atlantic City, N.J., Apr. 18-20), AFIPS Press, Reston, Va., 1967.

[2] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **63**, 1499 (1975).

[3] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **65**, 4121 (1976).

[4] J. B. Anderson, in: *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Hrsg. S. R. Langhoff, Kluwer, Dordrecht (1995).

[5] J. B. Anderson, *Int. Rev. Phys. Chem.* **14**, 85 (1995).

[6] J. B. Anderson, *Rev. Comput. Chem.* **13**, 133 (1999).

[7] D. M. Arnow, M. H. Kalos, M. A. Lee und K. E. Schmidt *J. Chem. Phys.* **77**, 5562 (1982)

[8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford (1990).

[9] R. F. W. Bader *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).

[10] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **112**, 9229 (2000).

[11] C. W. Bauschlicher Jr. und H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **109**, 4707 (1998).

[12] J. W. Boughton und P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **14**, 736 (1993).

[13] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 296 (1960).

[14] S. F. Boys und N. C. Handy, *Proc. R. Soc. London A* **310**, 43 (1969).

[15] S. F. Boys und N. C. Handy, *Proc. R. Soc. London A* **310**, 63 (1969).

[16] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).

[17] A. D. Buckingham, in: *Intermolecular interaction - from diatomics to biopolymers*, Hrsg. B. Pullman, Wiley, New York (1978).

[18] A. D. Buckingham, P. W. Fowler und J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).

[19] P. E. Cade und W. M. Huo, *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 415 (1973).

[20] D. M. Ceperley und B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

[21] D. M. Ceperley und B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* **81**, 5833 (1984).

[22] D. M. Ceperley, *J. Stat. Phys.* **43**, 815 (1986).

[23] D. M. Ceperley und B. Bernu, *J. Chem. Phys.* **89**, 6316 (1988).

[24] D. M. Ceperley und L. Mitas, *Adv. Chem. Phys.* **93**, 1 (1996).

[25] S. J. Chakravorty, S. R. Gwaltney, E. R. Davidson, F. A. Parpia und C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **47**, 3649 (1993).

[26] J. M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4.Aufl. (American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1998).

[27] R. A. Chiles und C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **74**, 4544 (1981).

[28] D. F. Coker und R. O. Watts, *Mol. Phys.* **58**, 1113 (1986).

[29] H. Conroy, *J. Chem. Phys.* **41**, 1331 (1964).

[30] T. A. Davis und I. S. Duff, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* **18**, 140 (1997).

[31] E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. Meiser Umar und C. Froese Fischer, *Phys. Rev. A* **44**, 7071 (1991).

[32] I. S. Duff, A. M. Erisman, und J. K. Reid, *Direct Methods for Sparse Matrices*, Clarendon Press, Oxford, 1986.

[33] J. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).

[34] T. R. Dyke und J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **59**, 3125 (1973).

[35] C. Edmiston und K. Ruedenberg *J. Chem. Phys.* **43**, 97 (1965).

[36] A. L. L. East, S. M. Rothstein und J. Vrbik, *J. Chem. Phys.* **89**, 4880 (1988).

[37] A. L. L. East, S. M. Rothstein und J. Vrbik, *J. Chem. Phys.* **92**, 2120 (1990).

[38] P. L'Ecuyer, *Comm. ACM* **31**, 742 (1988).

[39] D. Eisenberg und W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon, Oxford (1969).

[40] D. Feller, C. M. Boyle und E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **86**, 3424 (1987).

[41] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1631 (1988).

[42] S. Fahy, X. W. Wang und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **42**, 3503 (1990).

[43] H.-J. Flad, M. Caffarel, und A. Savin, in: *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*, Hrsg. W. A. Lester Jr., World Scientific, Singapore (1997).

[44] C. Filippi und C. J. Umrigar, *J. Chem. Phys.* **105**, 213 (1996).

[45] C. Filippi und S. Fahy, *J. Chem. Phys.* **112**, 3523 (2000).

[46] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, und G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001).

[47] J. Gauss, in : *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, 2. Auflage, Hrsg. J. Grotendorst, John von Neumann Institute for Computing, Jülich (2000)

[48] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, und J. A. Pople, *Gaussian 98, revision a.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

[49] L. Greengard, *Science* **265**, 909 (1994).

[50] R. C. Grimm und R. G. Storer, *J. Comp. Phys.* **7**, 134 (1971).

[51] R. M. Grimes, B. L. Hammond, P. J. Reynolds, W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.* **85**, 4749 (1986).

[52] W. Gropp, E. Lusk und A. Skjellum, *Using MPI*, The MIT Press, Cambridge (Massachusetts) (2000).

[53] J. C. Grossman und L. Mitas, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1323 (1995).

[54] J. C. Grossman, L. Mitas und K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3870 (1995).

[55] J. C. Grossman und L. Mitas, *Phys. Rev. B* **52**, 16735 (1995).

[56] J. C. Grossman und L. Mitas, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4353 (1997).

[57] J. Guan, P. Duffy, J. T. Carter, D. P. Chong *J. Chem. Phys.* **98**, 4753 (1993).

[58] W. Hackbusch, *Integralgleichungen* (Teubner, Stuttgart, 1997).

[59] J. M. Hammersley und D. C. Handscomb, *Monte Carlo Methods*, Chapman und Hall, London (1964).

[60] B. L. Hammond, P. J. Reynolds und W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys* **87**, 1130 (1987).

[61] B. L. Hammond, J. W. A. Lester Jr., und P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods Ab Initio Quantum Chemistry* World Scientific, Singapore (1994).

[62] C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996).

[63] N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gorden, K. Raghavachari und G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 185 (1989).

[64] A. Heßelmann und G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 248 (1999).

[65] C. Huang, C. J. Umrigar und M. P. Nightingale *J. Chem. Phys.* **107**, 3007 (1997).

[66] K. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure 4., Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton (1979).

[67] C. Huiszoon und W. J. Briels, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 49 (1993).

[68] M. M. Hurley und P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **86**, 1069 (1987).

[69] G. Jansen, C. Hättig, B. A. Hess und J. G. Ángyán, *Mol. Phys.* **88**, 69 (1996).

[70] R. Jastrow. *Phys. Rev.* , **98** 1479 (1955).

[71] M. H. Kalos und P. A. Whitlock, in: *Monte Carlo Methods*, Wiley, New York (1986).

[72] T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.* **10** 151 (1957).

[73] P. R. C. Kent, M. D. Towler, R. J. Needs und G. Rajagopal, *Phys. Rev. B* **62**, 15394 (2000).

[74] W. Klopper und W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 17 (1987).

[75] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, und T. Helgaker, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, R103 (1999).

[76] W. Kolos und L. Wolniewicz *J. Phys. Chem.* **46**, 1426 (1967).

[77] D. E. Knuth, *The Art of Computer Programming*, Bd. 2, 2. Aufl., Addison Wesley, Harlow (England) (1981).

[78] D. S. Kosov und P. L. A. Popelier, *J. Chem. Phys.* **113**, 3969 (2000).

[79] M. Kraus, W. J. Stevens, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).

[80] U. Krengel, *Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik*, Viehweg, Braunschweig (1991).

[81] S. G. Kukolich und K. H. Casleton, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 408 (1981).

[82] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68**, 445 (1985).

[83] F. H. de Leeuw und A. Dymanus, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 427 (1973).

[84] W. K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh und S. Ihara, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2351 (1999).

[85] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991).

[86] X. P. Li, D. M. Ceperley und R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **44**, 10929 (1991)

[87] K. S. Liu, M. H. Kalos und G. V. Chester, *Phys. Rev. A* **10**, 303 (1974)

[88] F. London, *Z. phys. Chem. B* **11**, 222 (1930)

[89] A. Lüchow und J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **105**, 4636 (1996).

[90] A. Lüchow und J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **105**, 7573 (1996).

[91] A. Lüchow, J. B. Anderson und David Feller *J. Chem. Phys.* **106**, 7706 (1997).

[92] A. Lüchow und J. B. Anderson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 501 (2000).

[93] A. Lüchow und R. F. Fink, *J. Chem. Phys.* **113**, 8457 (2000).

[94] A. Lüchow und S. Manten, in: *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*, Bd. 2, Hrsg. W. A. Lester Jr., World Scientific, Singapore (2002).

[95] S. Manten und A. Lüchow, *J. Chem. Phys.* **115**, 5362 (2001).

[96] M. D. Marschall und J. S. Muenter, *J. Mol. Spectrosc.* **85**, 322 (1981).

[97] N. Metropolis und S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* **44**, 335 (1949).

[98] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **138**, 442 (1965).

[99] L. Mitas, E. L.Shirley und D. M. Ceperley, *J. Chem. Phys.* **95**, 3467 (1991).

[100] L. Mitas, in: D. P. Lundau, K. K. Mon und H. B. Schuttler (Hrsg.), *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics V*, Springer-Verlag, New York, Berlin (1993).

[101] J. S. Muenter und W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **52**, 6033 (1970).

[102] H. Müller und W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **92**, 535 (1997).

[103] R. Nelson, *Probability, Stochastic Processes, and Queueing Theory*, Springer-Verlag, New York, Berlin (1995).

[104] J. Noga und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).

[105] J. Noga, W. Klopper und W. Kutzelnigg, in: *Recent Advances in Coupled-Cluster-Methods*, Hrsg. R. J. Bartlett, World Scientific, Singapore (1997).

[106] T. Ottmann und P. Widmayer, *Algorithmen und Datenstrukturen*, 3. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, Berlin (1993).

[107] J. Pipek und P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **90**, 4916 (1989).

[108] P. L. A. Popelier, *Atoms in Molecules: An introduction*, Pearson Education, Harlow (1999).

[109] W. H. Press, et. al. *Numerical Recipes in Fortran*, 2. Aufl., Cambridge University Press (1992).

[110] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983).

[111] P. Pulay und S. Saebø, *Theoret. Chim. Acta* **69**, 357 (1986).

[112] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gorden, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).

[113] K. Raghavachari, und J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100**, 12960 (1996).

[114] G. Rajagopal, R. J. Needs, A. James, S. D. Kenny und W. M. C. Foulkes, *Phys. Rev. B* **51**, 10591 (1995).

[115] T. Rauber und G. Rünger, *Parallele und verteilte Programmierung* , Springer-Verlag, New York, Berlin (2000).

[116] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. Alder, und W. A. Lester, *J. Chem. Phys.* **77**, 5593 (1982).

[117] P. J. Reynolds, M. Dupuis und W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.* **82**, 1983 (1985).

[118] P. J. Reynolds, R. N. Barnett, B. L. Hammond und W. A. Lester Jr., *J. Stat. Phys.* **43**, 1017 (1986).

[119] P. J. Reynolds, R. N. Barnett, B. L. Hammond, R. M. Grimes und W. A. Lester Jr., *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 589 (1986).

[120] P. J. Reynolds, *J. Chem. Phys.* **92**, 2118 (1990).

[121] B. Rosenblum, A. H. Nethercot Jr. und C. H. Townes, *Phys. Rev.* **109**, 400 (1958).

[122] S. Saebø und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).

[123] S. Saebø und P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213 (1993).

[124] F. Schautz, H.-J. Flad und M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 231 (1998).

[125] F. Schautz und H.-J. Flad, *J. Chem. Phys.* **110**, 11700 (1999).

[126] K. E. Schmidt und J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* **93**, 4172 (1990).

[127] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus und J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

[128] M. Schütz, G. Hetzer, und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).

[129] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 5. Aufl., Springer-Verlag, New York, Berlin (1998).

[130] Y. Shlyakhter, S. Sokolova, A. Lüchow und J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **110**, 10725 (1999).

[131] W. Sokalski und R. Poirier *Chem. Phys. Lett.* **98**, 86 (1983).

[132] S. Sokolova und A. Lüchow, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 421 (2000).

[133] S. Sokolova, A. Lüchow, und J. B. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 229 (2000).

[134] D. E. Stogryn und A. P. Stogryn, *Mol. Phys.* **11**, 371 (1966).

[135] A. J. Stone, *The Theory Of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1996).

[136] A. J. Stone, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 233 (1981).

[137] A. J. Stone und M. Alderton, *Mol. Phys.* **56**, 1047 (1985).

[138] A. J. Stone, *Mol. Phys.* **56**, 1065 (1985).

[139] M. C. Strain, G. E. Scuseria und M. J. Frisch, *Science* **271**, 51 (1996).

[140] Z. Sun, W. A. Lester Jr., und B. L. Hammond *J. Chem. Phys.* **97**, 7585 (1982).

[141] A. Szabo und N. S Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publ., Mineola (New York) (1996).

[142] F. Tao, *J. Chem. Phys.* **97**, 4989 (1992).

[143] F. Tao, *J. Chem. Phys.* **100**, 3645 (1994).

[144] C. J. Umrigar, K. G Wilson und J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1719 (1988).

[145] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale und K. J. Runge, *J. Chem. Phys.* **99**, 2865 (1993).

[146] T. Ungerer, *Parallelrechner und parallele Programmierung*, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, Berlin (1997)

[147] J. Verhoeven und A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **52**, 3222 (1973).

[148] F. Vigné-Maeder und P. Claverie, *J. Chem. Phys.* **88**, 4934 (1988).

[149] J. Vrbik, D. A. Legare und S. M. Rothstein *J. Chem. Phys.* **92**, 1221 (1990).

[150] B. H. Wells, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 89 (1985).

[151] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 8 (1994).

[152] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 268 (1996).

[153] A. J. Williamson, R. Q. Hood und J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 6406 (2001).

[154] Herstellerangaben der Firma Fujitsu-Siemens

[155] Herstellerangaben der Firma Cray