

**Entwicklung rigoroser und effizienter  
Integralschranken und -strategien  
zur linear-skalierenden quantenchemischen  
Berechnung großer Moleküle**

**Development of rigorous and efficient  
integral bounds and strategies  
for the linear-scaling quantum chemical calculation  
of large molecules**

**D I S S E R T A T I O N**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

**2008**

vorgelegt von  
Daniel Lambrecht



Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2007

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. C. Ochsenfeld

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

3. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Lüchow



„Nachdem ich Feynmans Beschreibung einer Rose gelesen hatte – in der er erläuterte, dass er den Duft und die Schönheit der Blume zu würdigen wisse wie jeder andere, dass aber seine physikalischen Kenntnisse dieses Erlebnis außerordentlich intensivierten, weil er auch das Wunder und die Herrlichkeit der zugrunde liegenden molekularen, atomaren und subatomaren Prozesse einbeziehen könne –, war ich den Naturwissenschaften auf immer verfallen.“

– Brian Greene (Der Stoff, aus dem der Kosmos ist)



# Danksagung

Diese Gelegenheit möchte ich gerne dazu nutzen, allen zu danken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben.

Allen voran ist Herr Professor Christian Ochsenfeld zu nennen, der mir dieses spannende Thema gestellt und mich mit seiner Hilfs- und Diskussionsbereitschaft vorangebracht hat. Von ihm konnte ich viel über linear-skalierende und effiziente Methoden lernen. Herrn Professor Oberhammer danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Ochsenfeld gebührt Dank für die angenehme Atmosphäre und ihre stete Hilfsbereitschaft. Dieser gilt insbesondere meinen Kooperationspartnern Bernd Doser und Jan Zienau. Auch Dr. Jörg Kußmann war stets eine Quelle großen fachlichen Wissens. Besonders möchte ich „meinen“ drei (z.T. ehemaligen) Diplomanden Benedikt Schmitt, Matthias Beer und Daniel Weise danken, die ich im Rahmen ihrer Diplomarbeit mitbetreut und dabei selber viel gelernt habe. Sabine Schweizer, Chris Vanessa Sumowski und Mona Wambach haben dankenswerterweise die anstrengende Aufgabe des Korrekturlesens übernommen und auch sonst viel Unterstützung geleistet. Ebenfalls danke ich Lothar Braun, Marc Fuhrmans, Dr. Dietrich Hoffmann, Dr. Felix Koziol und Martin Löffler.

Dankbar bin ich ebenfalls den Dozentinnen und Dozenten, welche mich im Laufe des Studiums an der Universität Düsseldorf gelehrt und betreut, mir die Theoretische Chemie nähergebracht und mich für ihr Fach begeistert haben. Dies waren Herr Professor Georg Jansen, Herr Professor Arne Lüchow, Frau Professorin Christel Marian, Herr Dr. Reinhold Fink, sowie Herr Priv.-Doz. Timo Fleig. Herrn Professor Thom H. Dunning, Jr. danke ich für die Möglichkeit, das Vertiefungsstudium in Computational Chemistry in seiner Arbeitsgruppe an der University of North Carolina at Chapel Hill zu absolvieren.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Land Baden-Württemberg danke ich für ein Kekulé-Stipendium bzw. ein Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz.

Nicht zuletzt bin ich meiner Familie, meiner Freundin und meinen Freunden zu Dank verpflichtet, die mich beständig unterstützt und es mir nachgesehen haben, wenn ich wieder einmal den Abend vor dem Computer verbracht habe.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Quantenchemische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Die molekulare Schrödingergleichung . . . . .	5
2.2	Die Hartree-Fock-Näherung . . . . .	6
2.3	Elektronenkorrelation . . . . .	9
2.3.1	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	11
2.3.2	Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	12
2.3.3	Coupled-Cluster-Störungstheorie . . . . .	14
2.4	Einige Grundlagen effizienter linear-skalierender Methoden . . . . .	17
2.4.1	Definition des Skalenverhaltens . . . . .	18
2.4.2	Integral-direkte Verfahren . . . . .	19
2.4.3	Linear-skalierende Konstruktion der Fock-Matrix . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Multipol-basierte Integralschranken (MBIE)</b>	<b>33</b>
3.1	Exaktes asymptotisches Verhalten der Zweielektronenintegrale . . . . .	34
3.2	Notwendigkeit <i>rigoroser</i> Integralschranken . . . . .	38
3.2.1	Methodik zum Vergleich von Integralschranken . . . . .	38
3.2.2	Theoretischer Vergleich rigoroser und nicht-rigoroser Schranken . . . . .	40
3.2.3	Numerische Beispiele . . . . .	41
3.3	Multipolentwicklung der Zweielektronenintegrale . . . . .	45
3.4	Herleitung der multipol-basierten Integralschranken . . . . .	48
3.4.1	Sphärische Multipolentwicklung . . . . .	51
3.4.2	Kartesische Multipolentwicklung . . . . .	57
3.4.3	MBIE-Gleichungen . . . . .	57
3.4.4	Wohlsepariertheitskriterium . . . . .	59
3.5	Numerische Untersuchung der Integralschranken . . . . .	61
3.5.1	$1/R$ -Abhängigkeit . . . . .	61
3.5.2	Abhängigkeit von den Basisfunktionsexponenten . . . . .	62
3.5.3	Fehlerverteilung der Integralschranken . . . . .	63

<b>4</b>	<b>MBIE-Screening im Rahmen linear-skalierender SCF-Methoden</b>	<b>67</b>
4.1	Implementierung . . . . .	67
4.2	Repräsentative Testsysteme . . . . .	68
4.2.1	DNA-Fragmente . . . . .	71
4.2.2	Lineare Alkane . . . . .	76
4.2.3	Graphit-Schichten . . . . .	78
4.3	Fazit . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Strategien für effiziente Geometrieoptimierungen und Moleküldynamiksimulationen</b>	<b>81</b>
5.1	Ansätze der Moleküldynamiksimulation . . . . .	82
5.2	MBIE-MD: Dynamik-Simulationen mit MBIE . . . . .	84
5.3	Ableitungen bis zur quadratischen Ordnung . . . . .	86
5.4	Multipolkorrekturen . . . . .	88
5.4.1	Multipol-beschleunigtes SCF . . . . .	88
5.4.2	Multipol-Korrektur für Integraldifferenzen . . . . .	89
5.5	Anwendungen . . . . .	91
5.6	Fazit . . . . .	95
<b>6</b>	<b>MBIE-Screening im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie</b>	<b>97</b>
6.1	Grundlagen der atomorbital-basierten Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	98
6.2	Lokales Verhalten der dynamischen Korrelation . . . . .	100
6.3	MBIE-Schranken für AO-MP2 . . . . .	103
6.4	Anwendungen . . . . .	105
6.5	Optimierung der Integralschranken . . . . .	109
6.5.1	Verbesserung der MBIE-Schranken: MBIE <sub>opt</sub> . . . . .	109
6.5.2	Screening über Dreizentrenintegrale . . . . .	111
6.5.3	Weitere Verbesserung der MBIE-Schranken für Korrelationsmethoden: MBIE <sub>corr</sub> . . . . .	113
6.5.4	Benchmarks der optimierten Schranken . . . . .	113
6.6	Fazit . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Strategien für effiziente Integraltransformationen im Rahmen von Korrelationsmethoden</b>	<b>119</b>
7.1	Ansätze für effiziente Integraltransformationen . . . . .	119
7.2	Die Fourier-Transform-Coulomb-Methode . . . . .	121
7.3	Zusammenhang mit Lösungen der Poisson'schen Gleichung . . . . .	124
7.4	Erweiterung der FTC-Methode auf transformierte Integrale . . . . .	127
7.5	Vergleich mit anderen Zerlegungsmethoden . . . . .	131
7.6	Implementierung im Rahmen der AO-MP2-Methode . . . . .	134
7.7	Benchmarks . . . . .	136

7.8	Fazit . . . . .	143
<b>8</b>	<b>Effiziente und linear-skalierende Berechnung der dispersiven intermolekularen Wechselwirkungsenergie</b>	<b>145</b>
8.1	Ansätze zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien . . . . .	145
8.2	Grundlagen der symmetrieadaptierten Störungstheorie . . . . .	149
8.2.1	Die Polarisationsreihe . . . . .	150
8.2.2	Die Polarisationsreihe im Projektionsoperatorformalismus . . . . .	152
8.2.3	Symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	153
8.2.4	Intermolekulare Wechselwirkungen als Vielteilchenproblem . . . . .	155
8.2.5	Die $S^2$ -Näherung in zweiter Quantisierung . . . . .	161
8.3	Dichtematrixbasierte Reformulierung der intermolekularen Wechselwirkungs- energie . . . . .	164
8.3.1	Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien . . . . .	165
8.3.2	Intermolekulare Wechselwirkung auf korreliertem Niveau . . . . .	170
8.3.3	Effekte höherer Ordnung: Intramonomerenkorrelation und Response . . . . .	173
8.4	Linear-skalierende Implementierung der SAPT-Dispersionsenergie . . . . .	175
8.4.1	Benchmarks . . . . .	176
8.5	Fazit . . . . .	182
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>183</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>184</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>187</b>
	<b>Liste der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>194</b>
	<b>Literatur</b>	<b>197</b>
	<b>Liste der eigenen Publikationen</b>	<b>226</b>
	<b>Liste der akademischen Lehrer</b>	<b>227</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>229</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Eine der wichtigsten Herausforderungen für die Theoretische Chemie ist heute die Reduktion des Skalenverhaltens für den Rechenaufwand quantenchemischer Methoden. Denn auch wenn durch die quantenchemische Methodenhierarchie prinzipiell bekannt ist, wie in den meisten Fällen nahezu beliebig genaue Berechnungen an Molekülen durchgeführt werden können, steigt der Rechenaufwand der Methoden mit der Molekülgröße und der Genauigkeit stark an. Bereits für einfache Verfahren wie die konventionelle Hartree-Fock-Methode nimmt der Rechenaufwand asymptotisch mit der dritten Potenz der Molekülgröße  $M$  zu. Das bedeutet, dass ein 2-mal größeres Molekül die  $2^3 = 8$ -fache Rechenzeit benötigt. Für die genaueren Elektronenkorrelationsmethoden steigt der Aufwand konventionell sogar mindestens mit der fünften Potenz der Molekülgröße an, so dass für ein 2-mal größeres Molekül bereits mindestens die 32-fache Rechenzeit benötigt wird (siehe Abb. 1.1). Die Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden zur Untersuchung großer Moleküle hängt daher maßgeblich von der Reduktion des Skalenverhaltens  $\mathcal{O}(M^n)$  ab, und so steht auch die Entwicklung neuer linear-skalierender Verfahren ( $\mathcal{O}(M)$ ) im Mittelpunkt dieser Arbeit. Dabei ist es wichtig, dass die zum Einsatz kommenden Techniken rigoros sind, damit es zu keinem Verlust an Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse kommt.

Im Rahmen vieler Rechenmethoden ist die Berechnung und Verarbeitung von Zweielektronenintegralen ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Dies gilt beispielsweise für direkte Self-Consistent-Field-Methoden wie die Hartree-Fock- oder Dichtefunktionaltheorie, die auch heute zu den fundamentalen Methoden der Quantenchemie zählen. Auf der Hartree-Fock-Methode baut beispielsweise die Hierarchie der sogenannten Post-Hartree-Fock-Methoden zur Beschreibung der Elektronenkorrelation auf. Im Rahmen dieser Methoden wirkt sich das Auftreten der Zweielektronenintegrale noch verheerender aus: Beim einfachsten Vertreter der Korrelationsmethoden, der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), dominiert die Transformation der Zweielektronenintegrale von der Basis der Atomorbitale (AOs) in die Basis der Molekülorbitale (MOs) die Rechenzeit bereits für mittelgroße Systeme vollständig. Daher sind effiziente Strategien zur Berechnung und Verarbeitung (z.B. Transformation) der Zweielektronenintegrale von zentraler Bedeutung für niedrig-skalierende Reformulierungen.

Eine zentrale Entwicklung dieser Arbeit stellt eine neuartige rigorose Schranke für Zwei-

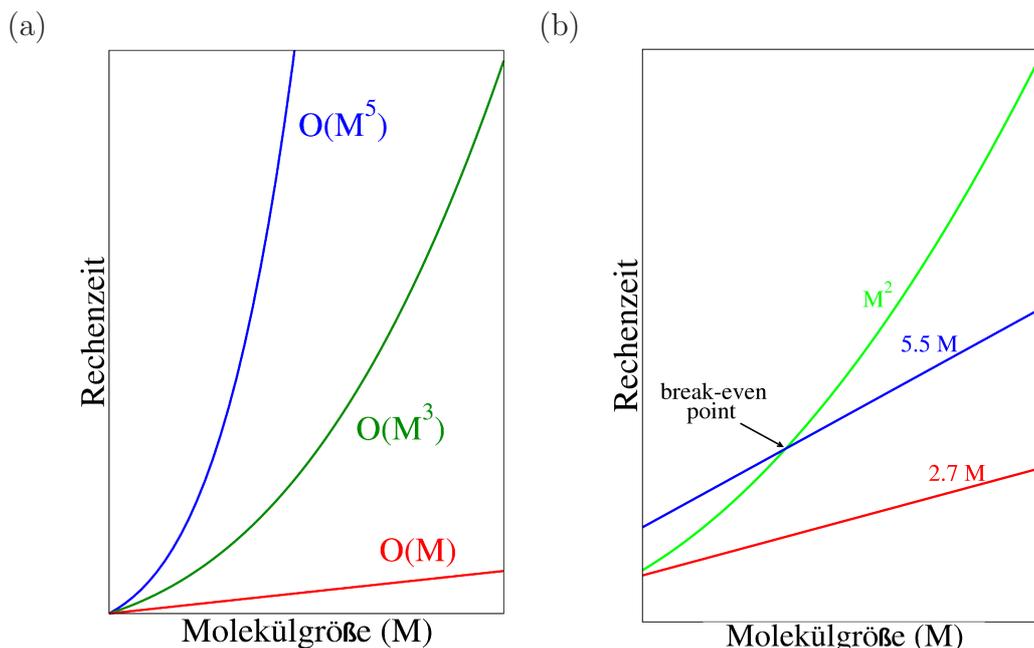


Abbildung 1.1: Illustration von Skalenverhalten und Vorfaktor. (a) Vergleich einiger Methoden mit unterschiedlichem Skalenverhalten, (b) Bedeutung des Vorfaktors.

elektronenintegrale dar, die sogenannten „Multipole Based Integral Estimates“ (MBIE) [1]. Mit Integralschranken kann abgeschätzt werden, welche Integrale numerisch signifikant sind, so dass auch nur die signifikanten Integrale berechnet und verarbeitet werden müssen. Diese Abschätzung ist natürlich um so besser, je genauer das exakte Verhalten der Zweielektronenintegrale berücksichtigt wird. Die MBIE-Schranken sind dabei die ersten rigorosen oberen Schranken, mit denen alle wichtigen Eigenschaften der Zweielektronenintegrale berücksichtigt werden. Insbesondere beschreiben sie erstmals rigoros das  $1/R$ -Verhalten der Integrale mit dem Abstand  $R$  zwischen den Ladungsverteilungen, was von den bisherigen rigorosen Integralschranken vollständig vernachlässigt wurde.

Diese Berücksichtigung der Abstandsabhängigkeit wird im Rahmen von Korrelationsmethoden sogar noch wichtiger, da hier ein Verhalten von  $1/R^4$  und höher auftritt. Durch die MBIE-Methode wird es zum ersten Male möglich, dieses Verhalten für Korrelationsmethoden rigoros zu berücksichtigen [2] und so linear-skalierende und dennoch numerisch genaue und zuverlässige Korrelationsmethoden zu formulieren.

Ein genaues und rigoroses Integralscreening ist praktisch ubiquitär in der Quantenchemie einsetzbar. In dieser Arbeit wird das MBIE-Screening verwendet, um Beiträge zur Lösung der folgenden Probleme zu leisten:

- Beschleunigung der Bildung der Integralmatrizen (insbesondere der Austauschmatrix) im Rahmen direkter SCF-Methoden wie Hartree-Fock- oder (Hybrid-) Dichtefunktionalmethoden. Als Fundament der quantenchemischen Methodenhierarchie

kommt diesem Punkt weiterhin eine große Bedeutung zu.

- Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Beschleunigung von Schritten auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche, wie sie im Rahmen von Geometrieoptimierungen und Moleküldynamik-Simulationen vorkommen. Dieses Verfahren soll einen neuen effizienten Zugang zur Struktur und Dynamik von Molekülen eröffnen.
- Beiträge zur Reformulierung der MP2-Theorie in der Basis von Atomorbitalen (AO-MP2) mit linear-skalierender Anzahl an Integralen.

Ein weiterer zentraler Punkt dieser Arbeit ist die Entwicklung einer effizienten Strategie zur Berechnung transformierter Integrale im Rahmen von Elektronenkorrelationsmethoden. Dazu soll eine Erweiterung der Fourier-Transform-Coulomb-Methode (FTC) [3] entwickelt werden, mit der die transformierten Coulomb-Integrale der AO-MP2-Methode linear-skalierend, effizient und mit hoher numerischer Genauigkeit berechnet werden können.

Ferner wird ein effizienter und linear-skalierender Ansatz zur Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien entwickelt. Diese spielen bei vielen chemischen und biochemischen Prozessen eine wichtige Rolle – hier seien exemplarisch nur die DNA-Basenpaarung oder Enzym-Substrat-Wechselwirkungen genannt.



# Kapitel 2

## Quantenchemische Grundlagen

Die Quantenchemie beschäftigt sich mit der Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Berechnung von Atom- und Moleküleigenschaften auf der Basis der Quantenmechanik. Ihre Grundlagen sind wohlbekannt und werden in der Lehrbuchliteratur [4–26] eingehend beschrieben. Daher werden diese im vorliegenden Kapitel lediglich in dem Umfang angesprochen, wie sie zur Einführung der Notation nötig und für die in dieser Arbeit verwendeten bzw. weiterentwickelten Methoden relevant sind.

### 2.1 Die molekulare Schrödingergleichung

Ein zentrales Problem der Quantenchemie ist die Lösung der stationären molekularen Schrödingergleichung (SG) [27], aus der man die Energie und Wellenfunktion und darüber sämtliche Observablen eines gebundenen molekularen Systems erhalten kann [17, 18]. Die SG ist jedoch bereits für Systeme mit mehr als drei Teilchen nur noch näherungsweise lösbar. Eine Vereinfachung kann mit der Born-Oppenheimer-Näherung [28–30] erzielt werden. Hierbei werden die Kern- und Elektronenfreiheitsgrade separiert, indem die Kerne als ortsfest angenommen werden (*clamped nuclei approach*). Die BO-Näherung liefert für eine Vielzahl von chemischen Fragestellungen gute Ergebnisse und führt zudem auf das wichtige Konzept der Potentialhyperflächen [31–33]. Sie stellt daher eine zentrale und häufig verwendete Näherung der Quantenchemie dar und wird in dieser Arbeit durchgehend vorausgesetzt.<sup>1</sup>

Innerhalb der nicht-relativistischen Theorie reduziert sich damit das Problem auf die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad (2.1)$$

durch die man die elektronische Energie  $E_n$  sowie die zugehörige elektronische Wellenfunktion  $\Psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \Psi_n \rangle$  erhält. Der elektronische Hamilton-Operator ist (in atomaren

---

<sup>1</sup>Eine Diskussion der Gültigkeit der BO-Näherung aus mathematischer Sicht und im Zusammenhang mit der diabatischen Approximation findet sich in Ref. [34] und Referenzen darin. Genauere Alternativen zum BO-Ansatz werden in den Referenzen [31, 32, 35] vorgestellt. Eine sehr detaillierte Diskussion nicht-adiabatischer Effekte für zweiatomige Moleküle ist in Ref. [36] zu finden.

Einheiten) gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \hat{H}_{\text{nuc}}. \quad (2.2)$$

Hierbei sind  $i$  und  $A$  Elektronen- bzw. Kernindices,  $N_{\text{el}}$  und  $N_{\text{nuc}}$  die Anzahl an Elektronen und Kernen, sowie  $Z_A$  die Ladungszahl des Kerns  $A$ . Der Nabla-Operator  $\nabla$  bezeichnet den Vektoroperator der Ableitung nach den Raumrichtungen, und  $r_{iA}$  sowie  $r_{ij}$  sind Elektron-Kern- bzw. Elektron-Elektron-Abstände.  $\hat{H}_{\text{nuc}}$  ist die Summe aller Kern-Kern-Abstoßungen  $\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ , die innerhalb der BO-Näherung parametrisch in (2.2) eingehen.

Die elektronische Schrödingergleichung (2.1) ist wegen der Elektron-Elektron-Kopplungsterme  $r_{ij}^{-1}$  nicht nach den einzelnen Elektronenkoordinaten separierbar [37] und stellt somit ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen dar. Daher ist die Entwicklung akkurater und effizienter Verfahren zur Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine zentrale Aufgabe der Elektronenstrukturtheorie.

## 2.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Eine Möglichkeit zur näherungsweise Separation der Elektronenkoordinaten wurde von Hartree und Fock (HF) entwickelt [38, 39]. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die  $N$ -Teilchen-Wellenfunktion durch eine einzelne Slater-Determinante bzw. ein antisymmetrisiertes Produkt von  $N$  Spinorbitalen  $\phi_i(\mathbf{x})$  annähern lässt:

$$\Psi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_1(\mathbf{x}_1) \phi_2(\mathbf{x}_2) \dots \phi_N(\mathbf{x}_N)| \equiv \hat{\mathcal{A}} \prod_i^N \phi_i(\mathbf{x}_i). \quad (2.3)$$

Hierbei ist die Koordinate  $\mathbf{x}$  die Gesamtheit der Raumkoordinate  $\mathbf{r}$  und der „Spinkoordinate“  $\omega$ :  $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ . Auf den durch Gl. (2.3) definierten Antisymmetrisierungsoperator  $\hat{\mathcal{A}}$  wird in einem späteren Kapitel noch einmal eingegangen.

Durch Einsetzen der Slater-Determinante in die elektronische Schrödingergleichung und Minimierung des Energieerwartungswertes bezüglich Orbitalrotationen unter der Randbedingung der Orthonormierung der  $\phi_i$  kann gemäß dem Variationsprinzip [40, 41] diejenige Wellenfunktion gefunden werden, welche unter den Eindeterminantenansätzen die SG (2.1) optimal löst. Dies führt zu den bekannten (kanonischen) Hartree-Fock-Gleichungen [19, 38, 39]

$$\hat{f}(j)\phi_i(\mathbf{x}_j) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}_j). \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $\hat{f}(i)$  der Fock-Operator für Elektron  $j$  und  $\varepsilon_i$  ist die kanonische Energie des Orbitals  $\phi_i$ . Die genaue Form des Fock-Operators wird später anhand seiner Matrixdarstellung angegeben.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Restricted-Hartree-Fock-Näherung (RHF) für geschlossenschalige Systeme eingesetzt. Bei dieser wird angenommen, dass jeweils zwei

Elektronen unterschiedlichen Spins dasselbe Raumorbital besetzen. Dann lassen sich die Spinorbitale in das Produkt eines reellwertigen Raumorbitals  $\varphi(\mathbf{r})$  und einer Spin-Eigenfunktion  $\alpha$  bzw.  $\beta$  zerlegen:

$$\begin{aligned}\phi_i(\mathbf{x}) &= \varphi_i(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\omega) \\ \phi_{N+i}(\mathbf{x}) &= \varphi_i(\mathbf{r}) \cdot \beta(\omega).\end{aligned}\quad (2.5)$$

Hierbei wurden die Spinorbitale so numeriert, dass die  $\phi_{i=1\dots N}$   $\alpha$ -Spin haben und die  $\phi_{i=N+1\dots 2N}$   $\beta$ -Spin. Unter Ausnutzung der Orthonormierung der Spinfunktionen („Spin-integration“) erhält man dann die RHF-Gleichungen. Diese sind aufgrund der effektiven Halbierung der Anzahl an Orbitalen effizienter zu implementieren als die Spinorbital-Formulierung. Zudem tritt das Problem der Spinkontamination [42] nicht auf.

Durch die Entwicklung der Molekülorbitale (MOs)  $\varphi_i(\mathbf{r})$  in Basisfunktionen  $\chi_\mu(\mathbf{r})$

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

kann man die HF-Gleichungen algebraisieren, was für die computergestützte Lösung vorteilhaft ist. Als Basisfunktionen (BF) werden heute in der Quantenchemie aus praktischen Gründen<sup>2</sup> überwiegend kontrahierte Gaußfunktionen verwendet [20, 43], was auch im Folgenden vorausgesetzt werden soll. Für die Basisfunktionen hat sich die (etwas ungenaue) Bezeichnung als „Atomorbitale“ (AOs) eingebürgert, da die BF meist so gewählt werden, dass sie die Lösungen atomarer HF-Rechnungen annähern. Details über die nicht-trivialen Probleme der Entwicklung von Basissätzen (z.B. Auswahl der korrelierenden Funktionen) sowie die Anforderungen an sie geben beispielsweise die Referenzen [20, 44–49].

Über die Entwicklung in Basisfunktionen gelangt man zu den Roothaan-Hall-Gleichungen [50, 51]

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.7)$$

mit der RHF-Energie

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}). \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $\mathbf{F} = (\langle \mu | \hat{f} | \nu \rangle)$  die Fock-Matrix

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + 2\mathbf{J} - \mathbf{K}, \quad (2.9)$$

$\mathbf{C} = (C_{\mu i})$  die Matrix der MO-Koeffizienten und  $\varepsilon$  die Matrix der kanonischen Orbitalenergien.  $\mathbf{h}$  bezeichnet die Matrix der Eielektronenintegrale,

$$h_{\mu\nu} = (\mu | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} | \nu). \quad (2.10)$$

---

<sup>2</sup>→ Gaussian Overlap Theorem [19]

Die Coulomb- und Austauschmatrizen  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{K}$  werden durch die Kontraktion der Zweielektronenintegrale mit der Dichtematrix  $\mathbf{P}$  gebildet:

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\ K_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\sigma\nu) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hierbei sind  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  Zweielektronenintegrale (Electron Repulsion Integrals, ERIs) in der Mulliken-Notation:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\chi_\lambda(\mathbf{r}_2)\chi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.12)$$

Die Dichtematrix kann (für reellwertige Basisfunktionen) gemäß

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i^{\text{occ}} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad (2.13)$$

aus der Koeffizientenmatrix berechnet werden.

Es ist instruktiv, die MO-Darstellung der Zweielektronenterme zu betrachten. Der Coulombterm kann als klassische Wechselwirkung zwischen den Ladungsdichten  $\rho_i(\mathbf{x}_1) = |\varphi_i(\mathbf{x}_1)|^2$  und  $\rho_j(\mathbf{x}_2) = |\varphi_j(\mathbf{x}_2)|^2$  interpretiert werden,

$$J_{ij} = (ii|jj) = \int \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\varphi_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.14)$$

während der Austauschterm einen reinen Quanteneffekt beschreibt.<sup>3</sup> Das Coulomb- und Austauschpotential, welchem ein einzelnes Elektron im Orbital  $\varphi_i$  ausgesetzt ist, erhält man demnach durch die räumliche Mittelung über die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen in den übrigen Orbitalen  $\varphi_j$ . Das HF-Potential ist somit ein gemittelttes Potential und die HF-Näherung ist eine Näherung des gemittelten Feldes (*mean-field approximation*); die instantane Interelektronenwechselwirkung  $r_{ij}^{-1}$  aber wird vernachlässigt.

Die Fock-Matrix (2.9) hängt über den Coulomb- und den Austauschterm von ihren Eigenfunktionen, den Molekülorbitalen, ab. Daher müssen die HF-Gleichungen ausgehend von einer geschätzten Start-Dichtematrix (*initial guess*) iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden [19]. Die HF-Methode gehört somit zu den Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF). Der Ablauf einer HF-Rechnung ist wie folgt: Bei fest gewählten Basisfunktionen werden die MO-Koeffizienten  $\mathbf{C}$  ausgehend vom *initial guess* so lange iterativ optimiert, bis Selbstkonsistenz und ein Energieminimum erreicht sind. Auf Probleme im Zusammenhang mit der Konvergenz des SCF-Zyklus [20, 53–56] sowie das Problem der Symmetriebrechung [57–64] soll hier nicht weiter eingegangen werden. Einige effiziente Ansätze zur

<sup>3</sup>Zur Bedeutung der Austauschsymmetrie für die Existenz gebundener fermionischer Zustandsfunktionen siehe die Pionierarbeiten von W. Pauli [52].

Durchführung von HF-Rechnungen an großen Molekülen werden in Abschnitt 2.4 angesprochen.

Trotz einiger Unzulänglichkeiten (siehe Diskussion im nächsten Abschnitt) liefert die HF-Methode meist qualitativ brauchbare Wellenfunktionen und Energien. Beispielsweise kann die Energie oft zu ca. 99% des exakten Wertes reproduziert werden [19]. Bezüglich der Berechnung molekularer Eigenschaften findet man für günstige Fälle in der Literatur [19, 20] Genauigkeitsangaben von 5–10% relativem Fehler im Vergleich zum exakten Wert, was für manche interessante Anwendungen bereits ausreicht (siehe beispielsweise Referenzen [65–71] für einige Anwendungen im Bereich der Berechnung kernmagnetischer Eigenschaften). So nimmt die HF-Methode unter praktischen und konzeptuellen Aspekten sowie als Ausgangspunkt genauerer Verfahren auch heute eine wichtige Rolle in der quantenchemischen Methodenhierarchie ein.

## 2.3 Elektronenkorrelation

Im Rahmen der HF-Methode wird die Wellenfunktion durch eine Slater-Determinante angenähert. Die exakte Wellenfunktion lässt sich jedoch im Allgemeinen nicht durch eine einzelne Determinante ausdrücken, so dass die HF-Energie auch im Grenzfalle einer vollständigen Basis (sog. HF-Limit) nicht der exakten nichtrelativistischen Energie entspricht.

Betrachtet man ein System zweier wechselwirkender Elektronen  $i$  und  $j$  unterschiedlichen Spins, so ist aufgrund der Coulomb-Abstoßung  $r_{ij}^{-1}$  zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit  $P$ , Elektron  $i$  an einem bestimmten Ort  $\mathbf{r}_i$  zu finden, vom Aufenthaltsort  $\mathbf{r}_j$  von Elektron  $j$  abhängt. Im Rahmen der HF-Näherung sind jedoch die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beiden Elektronen unkorreliert (d.h. voneinander unabhängig):

$$P_{\text{HF}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = P(\mathbf{r}_i) \cdot P(\mathbf{r}_j). \quad (2.15)$$

Dies lässt sich unmittelbar aus dem Coulomb-Teil der HF-Energie ersehen: Hierin ist die instantane Coulomb-Wechselwirkung durch ein gemittelttes Potential ersetzt, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons nicht mehr instantan mit der Position eines bestimmten anderen Elektrons verknüpft ist. In diesem Sinne wird die Elektronenkorrelation im Rahmen des HF-Ansatzes nicht erfasst.<sup>4</sup>

Nach Löwdin [57] wird die Differenz zwischen der exakten (nichtrelativistischen) Energie und der HF-Energie im Grenzfalle einer (im Sinne der Sobolev-Norm [20]) vollständigen Basis als Korrelationsenergie  $E_{\text{corr}}$  bezeichnet:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{vollständige Basis}). \quad (2.16)$$

---

<sup>4</sup>Bei genauerer Betrachtung wird nur die sogenannte Coulomb-Korrelation vernachlässigt. Ein Teil der Korrelation, die sogenannte Fermi-Korrelation zwischen Elektronen gleichen Spins, ist jedoch bereits im HF-Ansatz enthalten. Entsprechend wird das sogenannte Austausch-Korrelationsloch zu einem gewissen Maße beschrieben, während das Coulomb-Korrelationsloch vollständig fehlt [22]. Auch bestimmte Korrelationen zwischen der Raum- und Spinsymmetrie des Systems werden erfasst [57].

Hierbei hat es sich eingebürgert, ebenfalls die Differenz zwischen der HF-Energie und der innerhalb der jeweiligen Einteilchenbasis exakten Energie (also auch bei unvollständigen Basissätzen) als Korrelationsenergie zu bezeichnen. Auch im Folgenden wird der Begriff der Korrelationsenergie meist in diesem erweiterten Sinne verwendet.

Die fehlende Beschreibung der Elektronenkorrelation durch die HF-Wellenfunktion kann nachträglich durch die Verwendung von sogenannten Korrelationsmethoden ausgeglichen werden. Zum Verständnis der unterschiedlichen Ansätze zur Behandlung der Elektronenkorrelation ist es zweckmäßig, zwischen zwei Beiträgen zur Korrelationsenergie zu unterscheiden:

- Statische (oder langreichweitige) Korrelation
- Dynamische (oder kurzreichweitige) Korrelation.

Die statische Korrelation ist eng mit der Unzulänglichkeit einer einzelnen Slater-Determinante bzw. Configuration State Function (CSF) zur Beschreibung der exakten Wellenfunktion verknüpft. Betrachtet man beispielsweise die Dissoziation eines  $\text{H}_2$ -Moleküls in zwei unendlich entfernte H-Atome, so ist zu erwarten, dass die exakte Wellenfunktion nach Dissoziation dem antisymmetrisierten Produkt der atomaren Wellenfunktionen entspricht. Die Eindeterminantenwellenfunktion enthält jedoch ebenfalls Anteile, die einer Dissoziation in  $\text{H}^- \cdots \text{H}^+$  (und dem spiegelbildlichen Fall) entspricht: Obwohl im vorliegenden Fall keine Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Atomen auftritt (unendlicher Abstand), entspricht der HF-Eindeterminantenansatz hier nicht der exakten Wellenfunktion. Vielmehr muss für eine auch nur qualitativ korrekte Beschreibung ein Mehrdeterminantenansatz verwendet werden. Solche Fälle treten häufig im Zusammenhang mit Effekten der Nahe-Entartung (*near degeneracy*) auf, bei denen mehrere Elektronenkonfigurationen mit ähnlichen Energien signifikant zur exakten Wellenfunktion beitragen.

Der Begriff der dynamischen Elektronenkorrelation kann veranschaulicht werden, indem man das Verhalten der exakten Wellenfunktion für  $r_{ij} = 0$  betrachtet:

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \Psi|_{r_{ij}=0}. \quad (2.17)$$

Diese sogenannte Cusp-Bedingung (siehe beispielsweise Ref. [72]) zeigt, dass sich die Wellenfunktion in der Umgebung von  $r_{12} = 0$  linear zu  $r_{12}$  verhält und ein sogenanntes Coulomb-Loch am Koaleszenzpunkt aufweist. Wie vorangehend beschrieben wurde, enthält die HF-Wellenfunktion jedoch keine Abhängigkeit zwischen den Koordinaten einzelner Elektronen, so dass kein Coulomb-Korrelationsloch beschrieben wird. Für die nachfolgend beschriebene Entwicklung linear-skalierender Elektronenkorrelationsmethoden ist es wichtig zu bemerken, dass die dynamische Elektronenkorrelation ein lokaler Effekt ist [72] (vgl. Abschnitt 6.2).

Bei wellenfunktionsbasierten Korrelationsmethoden unterscheidet man zunächst zwischen Ansätzen, die auf einer Eindeterminanten- oder einer Mehrdeterminantenwellenfunktion als Referenz basieren (*single reference*, SR bzw. *multi reference*, MR). Weiter kann

nach dem Verfahren differenziert werden, wie aus der Referenzwellenfunktion korrelierte Wellenfunktionen erzeugt werden. Einige Beispiele sind die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP $n$  bzw. Many-Body Perturbation Theory, MBPT), Configuration Interaction (CI) oder Coupled Cluster (CC) [20]. Neben wellenfunktionsbasierten Ansätzen existieren dichtematrixbasierte Strategien, als deren prominentester Vertreter die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu nennen ist [73].

Im Rahmen dieser Arbeit kommen DFT- und störungstheoretische Verfahren zum Einsatz bzw. werden weiterentwickelt, so dass auf sie im Folgenden kurz eingegangen wird.

### 2.3.1 Dichtefunktionaltheorie

Von zentraler Bedeutung für die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [74] ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [75], welches (für Systeme im Grundzustand) einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  und dem Hamiltonoperator besagt. Mit anderen Worten impliziert die Kenntnis der Elektronendichte, dass daraus sämtliche Informationen gewonnen werden können, die auch aus der Wellenfunktion zugänglich sind [73,74].

Daher kann die Suche nach wellenfunktionsbasierten Lösungen der Schrödingergleichung prinzipiell umgangen werden und stattdessen direkt die Elektronendichte bestimmt werden:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \min. \quad (2.18)$$

Im Gegensatz zu wellenfunktionsbasierten Methoden muss hierbei lediglich über *eine* Elektronenkoordinate (anstelle von  $N_{\text{el}}$  Koordinaten) integriert werden, was den Einsatz effizienter numerischer Integrationsmethoden ermöglicht [76–82].

Zwar ist die Existenz des exakten Energiefunktional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  bewiesen [83], doch ist seine analytische Form bis heute nicht genau bekannt [73] und die Möglichkeit zur praxistauglichen Konstruktion des exakten Funktional wird aus fundamentalen Erwägungen heraus sogar bezweifelt [84]. Trotzdem haben sich die DFT-Verfahren heute durch die Verfügbarkeit immer besserer Näherungen an das exakte Energiefunktional und den in der Relation zu wellenfunktionsbasierten Methoden niedrigen Rechenaufwand zu einem in der praktischen Anwendung populären und wichtigen Zweig der Quantenchemie entwickelt.

Ein großer Durchbruch für die Anwendbarkeit der DFT-Methoden wurde durch die Rückbeziehung der Dichte auf die Orbitale erzielt, was im Gegensatz zur reinen dichtebasierten Formulierung eine exakte Berechnung der kinetischen Energie ermöglicht. Auf diesem Wege erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen (KS) [85]

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} + \sum_j \hat{J}_j + v_{\text{xc}} \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (2.19)$$

die formal den HF-Gleichungen entsprechen. Der Rechenaufwand für ein Ergebnis auf korreliertem Niveau im Rahmen der KS-DFT entspricht weitgehend dem der HF-Methode [86].

Der Austausch-Teil des Hartree-Fock-Potentials  $v_{\text{HF}}$  wird bei DFT-Methoden durch das Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta f_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

ersetzt. Hierbei ist  $f_{\text{xc}}$  das Austausch-Korrelations-Funktional, dessen Form von der jeweiligen Näherung an das unbekannte exakte Funktional abhängt. Die Austausch-Korrelations-Energie ist für Funktionale ohne Spinpolarisation und im Rahmen des meta-GGA [87] gegeben durch

$$E_{\text{xc}} = \int f_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

wobei  $\tau(\mathbf{r})$  die kinetische Energiedichte bezeichnet.

Auf die Fülle der unterschiedlichen Funktionale, angefangen bei lokalen über gradientenkorigierte Funktionale (Generalized Gradient Approach, GGA) bis hin zu meta-GGAs [87], kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur angeführt, dass die Genauigkeit moderner Funktionale in vielen Fällen diejenige einfacherer wellenfunktionsbasierter Korrelationsmethoden übertrifft [21, 88, 89]. Die Beschreibung bestimmter Eigenschaften wie Dispersions- und Charge-Transfer-Effekte mit DFT ist allerdings immer noch äußerst problematisch (siehe beispielsweise Ref. [90–93]). Ein weiteres wichtiges Problem ist die sogenannte „Selbstwechselwirkung“ (*self interaction*), die der Ursprung einiger Unzulänglichkeiten der DFT-Funktionale ist [94]. Zudem existiert im Rahmen der DFT keine systematisch verbesserbare Methodenhierarchie, so dass nicht systematisch zum exakten Ergebnis extrapoliert werden kann. In diesen Punkten sind wellenfunktionsbasierte Ansätze von Vorteil.

### 2.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP $n$ ) [95] oder auch Many-Body Perturbation Theory (MBPT) stellt eines der einfacheren wellenfunktionsbasierten Verfahren zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten dar. In der Møller-Plesset-Partitionierung der MBPT wird die Elektronenkorrelation als Störung der HF-Lösung behandelt [96, 97]. Der exakte nicht-relativistische elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wird dabei in den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  und den Störoperator  $\hat{V}$  (das sog. Fluktuationspotential) aufgeteilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}. \quad (2.22)$$

Hierbei fungiert  $\lambda$  als Störparameter, mit dem die Störung ein- und ausgeschaltet werden kann ( $\lambda = 1$  bzw.  $\lambda = 0$ ). Als ungestörter Operator wird die Summe der Fock-Operatoren  $\hat{H}_0 = \hat{F} \equiv \sum_i \hat{f}(i)$  verwendet, dessen ungestörte Lösung die HF-Orbitale sind.

Die Wellenfunktion sowie die Energie werden in Potenzen des Störparameters  $\lambda$  entwickelt und anschließend über den Formalismus der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (RSPT) [98] nach den einzelnen Störordnungen bestimmt. Dabei liefern die Störenergien nullter und erster Ordnung das HF-Ergebnis:  $E_{\text{HF}} = E^{(0)} + E^{(1)}$ . Korrekturen ergeben sich ab der zweiten und höheren Ordnungen, die man als MP2, MP3, ... und allgemein MP $n$  bezeichnet.

Auf die wohlbekannte [17, 19, 21, 95] Herleitung der MP-Theorie im Rahmen des RSPT-Formalismus wird hier nicht weiter eingegangen. Es sei lediglich der Ausdruck für die MP2-Energie für geschlossenschalige Systeme für eine RHF-Referenzwellenfunktion angeführt:

$$E_{MP2} = -\frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (2.23)$$

Hierbei stehen die Indices  $i, j$  für besetzte und  $a, b$  für virtuelle kanonische MOs. Die  $\varepsilon$  bezeichnen die kanonischen MO-Energien.

Die Berechnung der Summe (2.23) skaliert formal mit  $\mathcal{O}_f(N^4)$ . Allerdings ist für ihre Berechnung zunächst die Transformation der Zweielektronenintegrale aus der AO- in die MO-Basis nötig, die mit  $\mathcal{O}_f(N^5)$  skaliert. Obwohl die MP2-Methode damit die niedrigstskalierende konventionelle wellenfunktionsbasierte Korrelationsmethode ist, werden der Rechenaufwand und der Speicherbedarf für größere Moleküle prohibitiv hoch. Typischerweise können Systeme in der Größenordnung von ca. 50–100 Atomen behandelt werden [99]. In späteren Abschnitten dieser Arbeit werden daher Methoden zur Formulierung einer effizienten und linear-skalierenden MP2-Methode entwickelt (Kap. 6 und 7).

Ein Vorteil der MP-Theorie ist, dass die Gesamtenergie für die einzelnen Störordnungen größenkonsistent (*size consistent*) bzw. extensiv sind.<sup>5</sup> Darunter versteht man, dass die berechnete Energie von  $N$  nicht wechselwirkenden Systemen  $X$  unabhängig davon ist, ob diese Systeme gemeinsam oder einzeln berechnet werden:

$$E(N \cdot X) = N \cdot E(X). \quad (2.24)$$

Für die akkurate Beschreibung von Energiedifferenzen, wie beispielsweise von Reaktions- oder Wechselwirkungsenergien, ist die Größenkonsistenz der verwendeten Rechenmethode unerlässlich.

Neben den Vorteilen des relativ geringen Skalenaufwands und der Größenkonsistenz weist die MP-Theorie auch einige Nachteile auf: Die MP-Energien sind nicht variationell, stellen also keine oberen Schranken an die exakte Energie dar. Des Weiteren kann die Reihenentwicklung der Störenergie unter bestimmten Umständen langsam konvergieren, oszillatorisches Verhalten aufweisen oder gar divergieren [20, 100–102].

Prototypische Indikatoren für das Auftreten von Divergenzen sind beispielsweise stark mit der Referenz mischende niedrig-angeregte Zustände (Beispiel für einen *front-door intruder* [20, 100, 101]) oder stark koppelnde hoch-angeregte Zustände (sog. *back-door intruder* [20, 100, 101]).<sup>6</sup> Der erste Fall ist eng mit dem Problem der Nahe-Entartung oder auch der Symmetriebrechung verknüpft [57]. In solchen Fällen ist die HF-Single-Reference-Wellenfunktion nicht mehr als Ausgangspunkt einer Störentwicklung geeignet; eine Multi-Referenz-Beschreibung wäre dann angemessener. Der zweite Fall wird typischerweise mit der

<sup>5</sup>Diese beiden Begriffe werden im Folgenden als Synonyme behandelt. Für eine genauere Abgrenzung siehe Ref. [96].

<sup>6</sup>Dies sind nur zwei häufig anzutreffende Beispiele für sog. Intruder-Zustände. Allgemeinere Kriterien zur Konvergenz der Störentwicklung für lineare Operatoren wurden beispielsweise von Kato entwickelt [103].

Kopplung von diffusen, mehrfach angeregten Zuständen assoziiert. Auf Grund der möglichen Probleme mit der Konvergenz der Störreihe werden heute nur selten höhere Ordnungen als MP2 verwendet. Insbesondere für die praktische Anwendung an mittelgroßen Systemen wird mit Hinblick auf den Rechenaufwand meist die MP2-Methode eingesetzt.

Trotz der vorangehend beschriebenen Probleme liefert die MP2-Theorie häufig nützliche Korrekturen zum HF-Ergebnis [104]. Insbesondere in den Gebieten, in denen die DFT-Beschreibung problematisch ist (z.B. Charge-Transfer-Effekte und Dispersion) stellt sie einen wichtigen Baustein der quantenchemischen Methodenhierarchie dar. Zudem liefert sie als relativ einfaches Modell Beiträge zum fundamentalen Verständnis der Elektronenkorrelation, die sich oft auch auf anspruchsvollere Korrelationsmethoden übertragen lassen. Dazu seien beispielsweise die perturbativen Konfigurations-Selektionsverfahren im Rahmen von CI-Methoden [105] oder die Abschätzung von Coupled-Cluster-Amplituden genannt [106]. Auch für das Verständnis der Lokalisierung von Korrelationsbeiträgen liefert die MP2-Theorie wichtige Beiträge [2].

### 2.3.3 Coupled-Cluster-Störungstheorie

In diesem Abschnitt wird ein Überblick zur störungstheoretischen Behandlung der Elektronenkorrelation im Rahmen der Coupled-Cluster-Störungstheorie (CCPT) gegeben [20]. Der Vorteil der CCPT-Methoden gegenüber der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen herkömmlichen  $MP_n$ -Formulierung liegt darin, dass man Ausdrücke für die Energie erhält, die nicht nur für jede Störordnung, sondern auch *termweise größenkonsistent* sind. Diese Formulierung ist insbesondere für die in dieser Arbeit verwendete und weiterentwickelte symmetrieadaptierte intermolekulare Störungstheorie (SAPT) sehr vorteilhaft (Kap. 8.2).

Im Rahmen der SAPT-Methode ergeben sich wesentlich kompliziertere Terme als bei der MP-Theorie vergleichbarer Ordnung im Fluktuationpotential. Eine explizite Überprüfung der Größenkonsistenz ist daher für höhere Ordnungen impraktikabel, so dass der CCPT-Ansatz vorzuziehen ist. Die termweise Extensivität hat zudem auch praktische Vorteile: In dieser Arbeit werden linear-skalierende Verfahren zur Bildung einzelner SAPT-Terme entwickelt. Dabei kommen numerische Verfahren zum Einsatz, die je nach Term zu unterschiedlichen numerischen Fehlern führen können. In einem nicht termweise größenkonsistenten Formalismus wird die Größenkonsistenz der einzelnen Störordnungen durch die Kompensation einzelner nicht-extensiver Terme erzielt. Numerische Fehler in den einzelnen Termen kann zum Verlust dieser Kompensation führen; dieses Problem kann bei termweise extensiven Verfahren nicht auftreten.

Der Einfachheit halber gehen wir zunächst von einer HF-Referenzwellenfunktion  $|\text{HF}\rangle$  in der Spinorbitalbasis aus. Die innerhalb der vorgegebenen Einteilchenbasis exakte Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$  kann aus der Referenzwellenfunktion durch eine exponentielle Parametrisierung erzeugt werden [107–111]:

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\text{HF}\rangle. \quad (2.25)$$

Der Anregungs- bzw. Clusteroperator  $\hat{T}$  ist hierbei gegeben durch

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n, \quad (2.26)$$

wobei die Indices den jeweiligen Angradsgrad bezeichnen. In zweiter Quantisierung [20] lassen sich die Anregungsoperatoren formulieren als

$$\hat{T}_n = \frac{1}{n!} \sum_{ijk\dots abc\dots} t_{ijk\dots abc\dots}^{\dots} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger \dots \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i. \quad (2.27)$$

Die Amplituden  $t_{ijk\dots abc\dots}^{\dots}$  werden mit Hilfe eines später näher beschriebenen Projektionsverfahrens bestimmt.

Es kann gezeigt werden, dass die zur Wellenfunktion (2.25) gehörende Energie gegeben ist durch [20]

$$E = \langle \text{HF} | \hat{H}^T | \text{HF} \rangle, \quad (2.28)$$

wobei  $\hat{H}^T = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$  der Ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator ist. Die Verwendung der Ähnlichkeitstransformierten Schrödingergleichung führt zu den sogenannten verknüpften (*linked*) Coupled-Cluster-Gleichungen, deren diagrammatische Darstellung nur verknüpfte Diagramme (*linked diagrams* [112]) beinhaltet. Aus dem *Linked Diagram Theorem* der MBPT [113, 114] folgt dann, dass die aus Gl. (2.28) berechnete Energie termweise größenkonsistent ist.

Da eine Entwicklung der Wellenfunktion und der Energie in Ordnungen des Fluktuationspotentials  $\hat{V}$  angestrebt wird, ist es vorteilhaft, mit den kanonischen Coupled-Cluster-Gleichungen zu arbeiten:

$$E = E_{\text{HF}} + \langle \text{HF} | \hat{V}^T | \text{HF} \rangle + \hat{H}_{\text{nuc}} \quad (2.29)$$

Hier bezeichnet  $\hat{V}^T = e^{-\hat{T}} \hat{V} e^{\hat{T}}$  das Ähnlichkeitstransformierte Fluktuationspotential. Zur Abkürzung der Notation wird der Kollektivindex  $\mu$  zur Bezeichnung einer bestimmten Anregung eingeführt:

$$\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu} \quad (2.30)$$

$\hat{\tau}_{\mu}$  wird hierbei als Abkürzung für den Anregungsoperator verwendet, der den angeregten Zustand  $|\mu\rangle$  aus der Referenz erzeugt.

Die Amplituden  $t_{\mu}$  erhält man durch Projektion von  $\hat{V}^T | \text{HF} \rangle$  auf die einzelnen Anregungsmannigfaltigkeiten  $\langle \mu | = \langle S |, \langle D |, \langle T |, \dots$  (Einfach-, Zweifach-, Dreifach- und höhere Anregungen),

$$\varepsilon_{\mu} t_{\mu} = - \langle \mu | \hat{V}^T | \text{HF} \rangle. \quad (2.31)$$

Dies sind die *linked* Coupled-Cluster-Amplitudengleichungen.

Der Clusteroperator und die Amplituden werden in Ordnungen des Störoperators entwickelt:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}^{(0)} + \lambda \hat{T}^{(1)} + \lambda^2 \hat{T}^{(2)} + \dots \\ t_{\mu} &= t_{\mu}^{(0)} + \lambda t_{\mu}^{(1)} + \lambda^2 t_{\mu}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

Durch Einsetzen dieser Entwicklung in die Amplitudengleichungen und Baker-Campbell-Hausdorff-Entwicklung (BCH) des Ähnlichkeitstransformierten Fluktuationspotentials erhält man für die einzelnen Ordnungen in  $\lambda$  die Amplitudengleichungen

$$\begin{aligned}\varepsilon_\mu t_\mu^{(1)} &= -\langle \mu | \hat{V} | \text{HF} \rangle \\ \varepsilon_\mu t_\mu^{(2)} &= -\langle \mu | [\hat{V}, \hat{T}^{(1)}] | \text{HF} \rangle \\ &\vdots\end{aligned}\tag{2.33}$$

Daraus ergibt sich für die Wellenfunktion und die Energie ebenfalls eine Entwicklung in Potenzen des Fluktuationspotentials,

$$|\Psi^{(n)}\rangle = \left[ e^{\hat{T}} \right]^{(n)} | \text{HF} \rangle\tag{2.34}$$

sowie

$$E_{\text{corr}}^{(n)} = \langle \text{HF} | [\hat{V}^T]^{(n)} | \text{HF} \rangle.\tag{2.35}$$

Hierbei deutet  $[\ ]^{(n)}$  den Term  $n$ -ter Ordnung im Fluktuationspotential an. Nach Einsetzen der BCH-Entwicklung und expliziter Berücksichtigung der Anregungsränge der beteiligten Operatoren erhält man

$$E_{\text{corr}}^{(n)} = \langle \text{HF} | \hat{V}^{(n)} | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | [\hat{V}, \hat{T}_2]^{(n)} | \text{HF} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{HF} | [[\hat{V}, \hat{T}_1] \hat{T}_1]^{(n)} | \text{HF} \rangle\tag{2.36}$$

für die Korrelationsenergie  $n$ -ter Ordnung. Zum Vergleich sei der allgemeine Ausdruck für die Korrelationsenergie angeführt, der aus dem *Linked Cluster Theorem* für die sog. Projektorformulierung der MBPT resultiert.

$$E_{\text{corr}} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \text{HF} | \hat{H} \left[ (E_0 - \hat{H}_0)^{-1} \hat{H} \right]^k | \text{HF} \rangle_{\text{linked}}.\tag{2.37}$$

Auf Grund des Brillouin-Theorems tragen die Einfachanregungen erst für  $n > 2$  zur Energie bei, so dass sich die Energie bis zur 2. Ordnung ergibt zu

$$\begin{aligned}E_{\text{corr}}^{(1)} &= \langle \text{HF} | \hat{V} | \text{HF} \rangle \\ E_{\text{corr}}^{(2)} &= \langle \text{HF} | [\hat{V}, \hat{T}_2^1] | \text{HF} \rangle.\end{aligned}\tag{2.38}$$

Die termweise Größenkonsistenz der Energieausdrücke für beliebige Ordnungen kann aus der Form von Gl. (2.36) abgeleitet werden: Die Referenzwellenfunktion sei das antisymmetrisierte Produkt der Wellenfunktionen zweier Moleküle  $A$  und  $B$ ,  $|\text{HF}\rangle = |\Psi_A \Psi_B\rangle$ . Der Störoperator und der Cluster-Operator lassen sich additiv zerlegen,  $\hat{V} = \hat{V}_A + \hat{V}_B$  sowie  $\hat{T} = \hat{T}_A + \hat{T}_B$ . Dann lassen sich ebenfalls alle Energietermine aus Gl. (2.36) in Ausdrücke aufspalten, die sich nur auf Molekül  $A$  bzw.  $B$  beziehen. Die Zerlegung des ersten Terms ist trivial,

$$\langle \Psi_A \Psi_B | \hat{V} | \Psi_A \Psi_B \rangle = \langle \Psi_A | \hat{V}_A | \Psi_A \rangle + \langle \Psi_B | \hat{V}_B | \Psi_B \rangle.\tag{2.39}$$

Für die beiden übrigen Terme in (2.36) wird ausgenutzt, dass sich die Kommutatoren zwischen  $\hat{V}$  und  $\hat{T}$  ebenfalls zerlegen lassen,

$$[\hat{V}, \hat{T}^{(n)}] = [\hat{V}_A + \hat{V}_B, \hat{T}_A^{(n)} + \hat{T}_B^{(n)}] = [\hat{V}_A, \hat{T}_A^{(n)}] + [\hat{V}_B, \hat{T}_B^{(n)}]. \quad (2.40)$$

Damit zerfällt jeder einzelne Term der Korrelationsenergie für nicht-wechselwirkende Systeme gemäß

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A \Psi_B | [\hat{V}, \hat{T}_2]^{(n)} | \Psi_A \Psi_B \rangle &= \langle \Psi_A | [\hat{V}_A, \hat{T}_{2,A}^{(n)}] | \Psi_A \rangle \\ &+ \langle \Psi_B | [\hat{V}_B, \hat{T}_{2,B}^{(n)}] | \Psi_B \rangle \end{aligned} \quad (2.41)$$

und

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A \Psi_B | [[\hat{V}, \hat{T}_1], \hat{T}_1]^{(n)} | \Psi_A \Psi_B \rangle &= \langle \Psi_A | [[\hat{V}_A, \hat{T}_{1,A}], \hat{T}_{1,A}]^{(n)} | \Psi_A \rangle \\ &+ \langle \Psi_B | [[\hat{V}_B, \hat{T}_{1,B}], \hat{T}_{1,B}]^{(n)} | \Psi_B \rangle \end{aligned} \quad (2.42)$$

in jeweils nur von Molekül  $A$  bzw.  $B$  abhängige Terme. Damit ist die CCPT-Energie termweise größenkonsistent,

$$E_{\text{corr}}(A + B) = E_{\text{corr}}(A) + E_{\text{corr}}(B). \quad (2.43)$$

Auf ähnliche Weise kann man ebenfalls zeigen [20, 96], dass die CCPT-Wellenfunktion korrekt separiert:

$$|\Psi_{AB}\rangle = |\Psi_A\rangle \otimes |\Psi_B\rangle. \quad (2.44)$$

## 2.4 Einige Grundlagen effizienter linear-skalierender Methoden

Im vorliegenden Abschnitt werden einige Prinzipien zur Reduktion des Skalenverhaltens und der effizienten Implementierung vorgestellt, die für die folgenden Kapitel von grundlegender Bedeutung sind. Mit Blick auf den Umfang dieser Arbeit muss dabei auf die Wiedergabe der zahlreichen erfolgreichen Methoden und Ansätze verzichtet werden, die im Laufe vieler Jahrzehnte entwickelt wurden (siehe beispielsweise Ref. [115] für einen Überblick). Vielmehr werden die Grundlagen der wichtigen Klasse der integral-direkten Methoden behandelt und am Beispiel der linear-skalierenden SCF-Methoden Techniken aufgezeigt, wie man durch die Ausnutzung der natürlichen Lokalisierung der Elektronenverteilungen und geschickte Reformulierungen der konventionellen Methoden zu einem linearen Skalenverhalten ohne Verlust an Genauigkeit gelangt. Als weiterführende Lektüre sei auf einen in Kürze erscheinenden Übersichtsartikel von Ochsenfeld, Kussmann und Lambrecht [116] sowie Referenzen [72, 115, 117–119] (und die darin enthaltenen Referenzen) verwiesen.

### 2.4.1 Definition des Skalenverhaltens

Im Vorangegangenen wurde bereits auf das Skalenverhalten einzelner Methoden Bezug genommen und mehrfach darauf hingewiesen, dass die Reduktion des Skalenverhaltens in ihrer Bedeutung für die Anwendbarkeit auf große Moleküle nicht überschätzt werden kann. Hier soll nun zunächst eine genaue Definition des Begriffes gegeben werden, wobei im Folgenden drei Arten unterschieden werden sollen.

Unter dem asymptotischen Skalenverhalten  $\mathcal{O}()$  einer Methode versteht man den Anstieg der Rechenzeit  $t$  mit einer Potenz  $n$  der Molekülgröße  $M$  im Grenzfalle großer Moleküle:

$$\text{Skalenverhalten von } \mathcal{O}(M^n) \quad \Leftrightarrow \quad t \propto a \cdot M^n \text{ für } M \rightarrow \infty$$

Neben dem eigentlichen Skalenverhalten ist auch der Vorfaktor  $a$  wichtig, wie in Abb. 1.1(b) der Einleitung bereits dargestellt wurde. Von ihm hängt maßgeblich ab, bei welcher Molekülgröße eine niedrig-skalierende Methode schneller als eine höher-skalierende Methode wird (*break-even* oder *crossover point*). Der praktische Nutzen einer linear-skalierenden Methode wird daher auch durch den Vorfaktor bestimmt; erst wenn ein Verfahren bei der mit heutiger Computertechnologie berechenbaren Molekülgröße einen deutlichen Geschwindigkeitsvorteil gegenüber konventionellen Methoden bietet, ist es praxistauglich. Wenn im Folgenden von effizienten Verfahren gesprochen wird, ist damit ein kleiner Vorfaktor gemeint.

Als weiteres Kriterium für die Effizienz eines Algorithmus wird das formale Skalenverhalten  $\mathcal{O}_f()$  verwendet:

$$\text{Formales Skalenverhalten von } \mathcal{O}_f(M^n) \quad \Leftrightarrow \quad t \propto a \cdot M^n \text{ für alle } M$$

Hier ist die formale Abhängigkeit der Rechenzeit von der Molekülgröße gemeint, die für alle Molekülgrößen gültig ist.

Ein drittes in dieser Arbeit verwendetes Maß für die Effizienz einer Methode ist das effektive Skalenverhalten  $M$ . Hiermit ist der Rechenzeitanstieg gemeint, der bei einer Berechnung mit einer konkreten Menge von Molekülen „gemessen“ wird:

$$\text{Effektives Skalenverhalten von } M^n \quad \Leftrightarrow \quad t \propto a \cdot M^n \text{ für eine spezifische Berechnung}$$

Das effektive Skalenverhalten ist daher ein Maß dafür, welches Skalenverhalten eine bestimmte Methode bei einer konkreten Berechnung (definiert über Molekül, Basis, Methode, Computersystem, etc.) aufweist. Es lässt sich als einziges der genannten Kriterien in der Praxis direkt messen und liefert meist eine Superposition der Skalenverhalten verschiedener Schritte. So gibt das effektive Skalenverhalten beispielsweise darüber Aufschluss, welcher Schritt bei einer bestimmten Anwendung rechenzeitbestimmend ist und wann das (theoretische) asymptotische Skalenverhalten einsetzt.

Zuletzt sei noch angemerkt, dass keineswegs ein eindeutiges Maß für die Molekülgröße  $M$  existiert. Man kann darunter beispielsweise die Anzahl an Atomen, Elektronen oder Basisfunktionen verstehen. Für die Messung der Algorithmenkomplexität wird am besten diejenige Größe verwendet, die unmittelbar in den auftretenden Algorithmus eingeht.

## 2.4.2 Integral-direkte Verfahren

Die klassische Herangehensweise zur Berechnung und Verwendung der Zweielektronenintegrale war bis in die 1980er Jahre wie folgt:

1. Berechnung aller Zweielektronenintegrale ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ )
2. Speicherung der Integrale im Hauptspeicher (*in core*) oder auf der Festplatte
3. Weiterverarbeitung der Integrale (Kontraktion, Transformation etc.)

Da die Anzahl an ERIs formal mit der vierten Potenz der Anzahl an Basisfunktionen ansteigt,  $\mathcal{O}_f(N^4)$ , stellt dieser sogenannte „nicht-direkte“ Ansatz hohe Anforderungen an den verfügbaren Speicherplatz. Auch wird der Zeitaufwand für die Speicherung sowie das Lesen der Integrale (*input/output*, I/O) mit steigender Anzahl an Basisfunktionen schnell impraktikabel.

Almlöf *et al.* [120] stellten in ihrer richtungsweisenden Publikation fest, dass es vorteilhaft ist, die Integrale nicht abzuspeichern, sondern immer dann wiederzuberechnen, wenn sie benötigt werden. Dieser sogenannte „direkte“ Ansatz umgeht nicht nur das Problem des immensen Speicherbedarfs vollständig, sondern es stellte sich heraus, dass er den bisherigen Methoden hinsichtlich der Rechenzeit sogar überlegen ist [121, 122].

Der Erfolg des direkten Ansatzes gegenüber nicht-direkten Methoden liegt in den folgenden Vorteilen begründet: (1.) Durch die Umgehung der Abspeicherung von Integralen wird das Problem des enormen Speicherplatzbedarfs vollständig behoben. (2.) Dies hat aber noch weitere positive Auswirkungen. Bei heutigen Computern sind die Zugriffszeiten und Übertragungsgeschwindigkeiten von Datenträgern deutlich langsamer als die Rechenarithmetik der Prozessoren. Zusammen mit den über Jahrzehnte hinweg aufwändig optimierten Verfahren zur effizienten Integralberechnung ist daher die Wiederberechnung von Integralen häufig deutlich schneller als deren Abspeicherung und das anschließende Wiedereinlesen. (3.) Ferner ist es während der direkten Bildung der Integrale möglich, die natürliche Lokalisierung der Einteilchendichtematrix auszunutzen, was bei nicht-direkten Verfahren unmöglich ist (siehe Diskussion im folgenden Abschnitt). Durch diese drei Effekte können der Speicher- und Rechenaufwand nicht nur so drastisch reduziert werden, dass direkte Methoden für große Moleküle wesentlich effizienter als nicht-direkte Verfahren sind, sondern letztlich werden Berechnungen an großen Molekülen erst durch die direkten Methoden möglich.

### Faktoren für die Effizienz integral-direkter Methoden

Wie aus der vorangegangenen Vorstellung integral-direkter Algorithmen deutlich wurde, hängt deren Effizienz maßgeblich von drei Faktoren ab: (1.) Der Anzahl an zu berechnenden Integralen, (2.) der Geschwindigkeit der Integralberechnung und (3.) der Weiterverarbeitung dieser Integrale (z.B. Kontraktion zu den Coulomb- und Austauschmatrizen).

Aus dem Punkt (1.) folgt unmittelbar, dass die Anzahl an zu berechnenden Integralen und die Zahl ihrer Wiederberechnungen möglichst minimiert werden muss. Ein wichtiger Faktor für die Effizienz direkter Methoden ist daher das sogenannte Integralscreening.

Darunter versteht man, dass vor der eigentlichen Berechnung der Integrale ihre Größe abgeschätzt wird und anschließend nur diejenigen Integrale berechnet werden, die auch wirklich größer als ein bestimmter numerischer Schwellenwert (*Threshold*)  $10^{-\vartheta}$  sind. Nicht-signifikante Beiträge werden verworfen, d.h. gar nicht erst berechnet. Im folgenden Abschnitt wird ein Verfahren zum Integralscreening vorgestellt und gezeigt, wie durch Screening drastische Effizienzsteigerungen und Reduktionen des Skalenverhaltens erzielt werden können. Am Beispiel direkter SCF-Methoden wird daraufhin erklärt, warum das Screening im Rahmen direkter Methoden eine wesentlich größere Auswirkung auf die Effizienz als für nicht-direkte Verfahren hat.

Zur Reduktion der Integralzahl gehört ferner unter anderem auch, dass die Permutationssymmetrie (für reelle Basisfunktionen)

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = (\lambda\sigma|\mu\nu) = (\lambda\sigma|\nu\mu) = (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\nu\mu) \quad (2.45)$$

bei der Integralbildung ausgenutzt wird. Hierdurch reduziert sich der Rechenaufwand um einen Faktor von ca. 8. Die Ausnutzung weiterer Symmetrien spielt in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, da die hier interessierenden sehr großen Moleküle meist unsymmetrisch sind.

Die Entwicklung effizienter Strategien für die Integralberechnung (Punkt (2.)) nahm über viele Jahrzehnte eine zentrale Stellung ein. Heute sind eine Vielzahl zumeist rekursiver Algorithmen verfügbar, mit denen sich die Zweielektronenintegrale sehr effizient berechnen lassen (siehe beispielsweise Referenzen [20, 123–136] und die darin enthaltenen Referenzen). Aus Platzgründen kann auf diese Algorithmen hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur angemerkt, dass die Anzahl an Rechenoperationen (*flop counts*) zur Bildung eines bestimmten Integrals je nach den Drehimpulsen der beteiligten Basisfunktionen und ihrer Kontraktionsgrade zwischen den Algorithmen stark variiert. In heutigen schnellen Integralcodes werden daher mehrere verschiedene Integralrekursionen nebeneinander verwendet. Die Konsequenzen, die sich aus der Kombination verschiedener Algorithmen ergeben, werden kurz im Abschnitt über direkte SCF-Methoden erläutert.

Die genaue Form der Weiterverarbeitung der Integrale (Punkt (3.)) hängt stark von der jeweiligen Anwendung ab. Beispielsweise werden sie im Rahmen von SCF-Berechnungen mit der Dichtematrix zu den Elementen der Coulomb- und Austauschmatrizen kontrahiert. Bei Korrelationsmethoden folgt konventionell die Transformation von der AO- in die MO-Basis oder ähnliche Transformationen. Die effiziente Durchführung der Integraltransformation war und ist ein weites und aktives Forschungsgebiet, so dass hierauf nur exemplarisch eingegangen werden kann. Zur Konkretisierung werden die vorangehend beschriebenen Konzepte im Folgenden am Beispiel direkter SCF-Methoden diskutiert.

## Integralscreening

Von den formal  $\mathcal{O}_f(N^4)$  Zweielektronenintegralen skaliert die Anzahl an numerisch signifikanten Integralen im Grenzfall großer Moleküle wie  $\mathcal{O}(N^2)$  [137]. Dies kann einfach verdeutlicht werden, indem man das Gauß'sche Produkttheorem (hier für zwei *s*-Funktionen

$\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$ ) betrachtet:

$$e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu)^2} \cdot e^{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\nu)^2} = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{R}_\mu-\mathbf{R}_\nu)^2} \cdot e^{-\zeta(\mathbf{r}-\mathbf{P})^2}. \quad (2.46)$$

Das Produkt *zweier*  $s$ -Gauß-Funktionen ergibt demnach wieder *eine* Gaußfunktion mit dem neuen Exponenten  $\zeta = \alpha + \beta$  und dem Zentrum

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha\mathbf{R}_\mu + \beta\mathbf{R}_\nu}{\zeta}. \quad (2.47)$$

Der Funktionswert ist dabei um den sogenannten Gauß-Faktor

$$g(\alpha, \beta, \mathbf{R}_\mu, \mathbf{R}_\nu) = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{R}_\mu-\mathbf{R}_\nu)^2} \quad (2.48)$$

erniedrigt (für höhere Drehimpulse ergeben sich analoge Exponentialterme). Daher nimmt der Funktionswert der Integranden  $\chi_\mu\chi_\nu$  bzw.  $\chi_\lambda\chi_\sigma$  und insgesamt auch das Zweielektronenintegral exponentiell mit dem Quadrat der Abstände  $R_{\mu\nu}$  bzw.  $R_{\lambda\sigma}$  ab,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \sim e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{R}_\mu-\mathbf{R}_\nu)^2} \cdot e^{-\frac{\gamma\delta}{\gamma+\delta}(\mathbf{R}_\lambda-\mathbf{R}_\sigma)^2} \sim S_{\mu\nu}S_{\lambda\sigma}, \quad (2.49)$$

wobei  $S$  das jeweilige Überlappintegral bezeichnet.

In Abb. 2.1 ist die Auswirkung dieser exponentiellen Kopplung am Beispiel von  $s$ -Funktionen mit Einheitsexponenten ( $\alpha = \beta = 1$ ) illustriert. Die obere Abbildung zeigt den Wert des Überlappintegrals für eine Basisfunktion  $\chi_\mu$  an einem fest gewähltem Ort mit einer Funktion  $\chi_\nu$  mit variablem Abstand. Darunter werden durch offene Kreise die Zentren von Basisfunktionen (numeriert mit 1-15) angedeutet. Mit der Basisfunktion  $\mu = 8$  überlappen nur die Funktionen  $\nu = 4-12$  so stark, dass das Überlappintegral größer als  $10^{-7}$  ist. Daraus kann geschlossen werden, dass nur die Basisfunktionspaare  $\mu = 8, \nu = 4-12$  Integrale ergeben, deren Wert in einer Größenordnung von mehr als  $10^{-7}$  liegen.

In der Verallgemeinerung bedeutet dies: Wegen des starken exponentiellen Abklingens der Überlappfunktionen gibt es zu jeder beliebigen Basisfunktion  $\mu$  stets nur eine konstante Anzahl  $k_{\mu\nu}$  an  $\nu$ , die damit signifikant überlappen. Daher ist die Anzahl an sogenannten „signifikanten Basisfunktionspaaren“ von der Ordnung  $\mathcal{O}(k_{\mu\nu}N) = \mathcal{O}(N)$ . Es kann daher insgesamt nur  $\mathcal{O}(N^2)$  numerisch signifikante Zweielektronenintegrale geben:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \underbrace{\chi_\mu(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)}_{\mathcal{O}(N)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\chi_\lambda(\mathbf{r}_2)\chi_\sigma(\mathbf{r}_2)}_{\mathcal{O}(N)} \rightarrow \mathcal{O}(N^2). \quad (2.50)$$

Bei der Durchführung integral-direkter Berechnungen stellt sich nun das Problem, wie die vorangehend beschriebene exponentielle Kopplung der Basisfunktionsindices in der Praxis ausgenutzt werden kann, um die Berechnung numerisch nicht-signifikanter Integrale zu vermeiden. Da die Abschätzung des Integralwertes mit Hilfe der Überlappintegrale nur näherungsweise gilt, kann deren Verwendung zu unsystematischen Fehlern führen [138,139]. Vielmehr werden rigorose (d.h. in jedem Fall exakt gültige) Integralschranken benötigt.

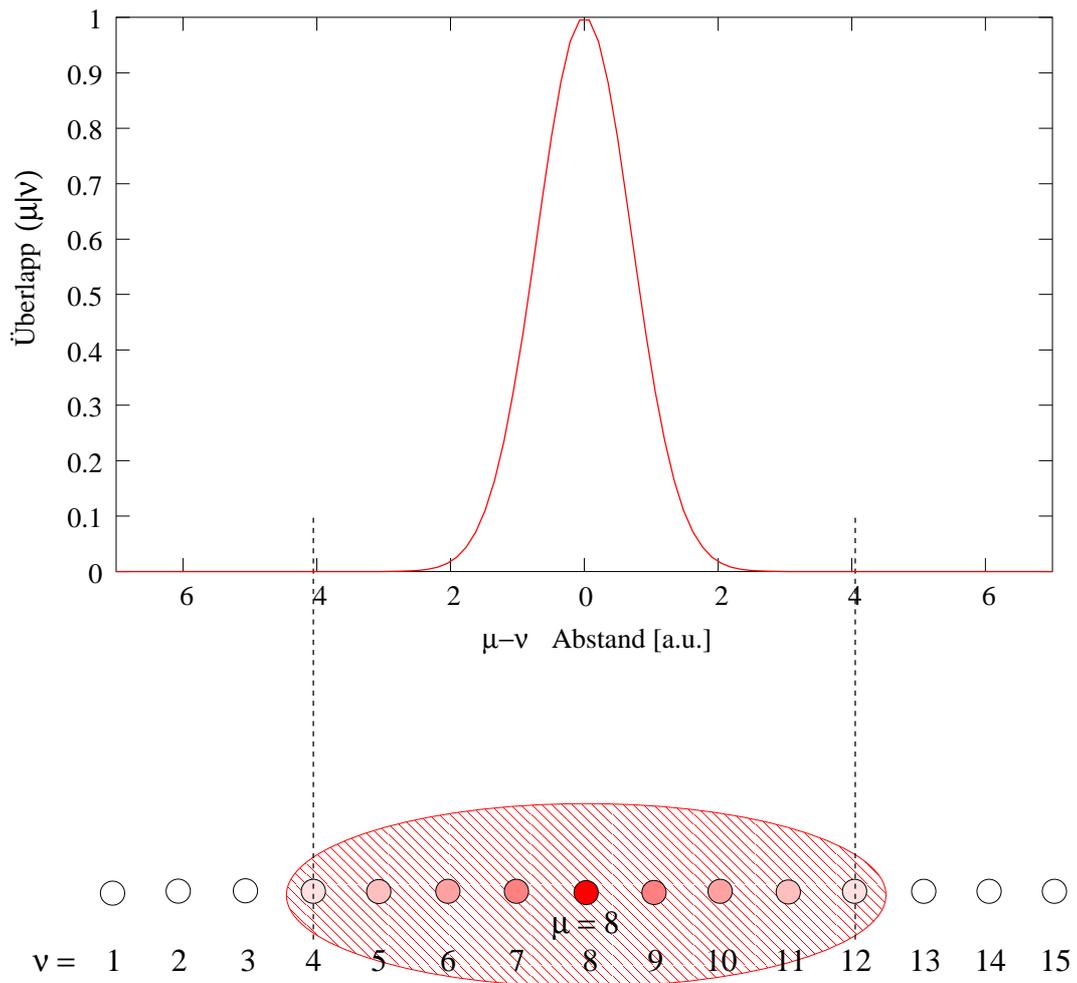


Abbildung 2.1: Illustration der exponentiellen Kopplung der Basisfunktionen.

Obwohl das asymptotische  $\mathcal{O}(N^2)$  Skalenverhalten der Zweielektronenintegrale spätestens seit den Arbeiten von Dyczmons aus dem Jahr 1973 [137] bekannt war,<sup>7</sup> wurden erst 1989 von Häser und Ahlrichs [138] rigorose, effiziente und heute allgemein akzeptierte Integralschranken vorgeschlagen:

$$|(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq (\mu\nu|\mu\nu)^{\frac{1}{2}} \cdot (\lambda\sigma|\lambda\sigma)^{\frac{1}{2}} \equiv Q_{\mu\nu} \cdot Q_{\lambda\sigma} \quad (2.51)$$

Diese Schranken entsprechen einem Spezialfall der Schwarz'schen Ungleichung für semi-definite Operatoren, wie sie bereits von John von Neumann formuliert wurde [37]. Der Beweis für die Semidefinitheit des Coulomb-Operators wurde von Roothaan erbracht [50], und Häser und Ahlrichs folgerten daraus die Anwendbarkeit der Schwarz'schen Ungleichung [138]. Auf Grund dieses Bezugs zur Schwarz'schen Ungleichung wird die Schranke im Folgenden als Schwarz-Schranke bzw. nach der von Häser eingeführten Abkürzung [142] kurz als „QQ“ bezeichnet.

Die Integrale  $Q_{\mu\nu}$  bzw.  $Q_{\lambda\sigma}$  sind einfach und effizient zu berechnen, da ihre Anzahl lediglich wie  $\mathcal{O}(N)$  skaliert (und zudem die Integralrekursionen wegen der Gleichheit der Bra- und Ket-Funktionen besonders einfach sind). Durch diese Schranken lassen sich Zweielektronenintegrale, die kleiner als ein bestimmter Threshold sind, vernachlässigen, so dass sich der Aufwand für die Berechnung der Zweielektronenmatrix auf  $\mathcal{O}(N^2)$  reduziert. Diese Möglichkeit zur wohlkontrollierten Präselektion signifikanter Beiträge war ein Durchbruch für integral-direkte Methoden und erweiterte ihre Anwendbarkeit drastisch.

---

<sup>7</sup>Genauer gesagt wurde das Skalenverhalten des Rechenaufwands von Dyczmons für ein Modellsystem auf  $\mathcal{O}(N^2 \log^2 N)$  abgeschätzt [137]. Von Ahlrichs wurde diese Abschätzung später auf  $\mathcal{O}(N^2 \log N)$  verbessert [140]. Erst in späteren Publikationen findet sich das heute allgemein akzeptierte asymptotische Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(N^2)$  [120, 141].

## Direkte SCF-Methoden

Ein relativ einfacher Algorithmus zur integral-direkten Bildung der Coulomb- und Austauschmatrizen im Rahmen einer SCF-Rechnung, der die Permutationssymmetrie ausnutzt, lautet wie folgt:

```

DO M = 1, NShell
  DO N = 1, M
    DO L = 1, M
      DO S = 1, N or L (for L == M)
        Calculate integrals in shell block (MN|LS)
        Compute block of Coulomb matrix:
          J(M,N) += 4*(MN|LS)*P(L,S)
          J(L,S) += 4*(MN|LS)*P(M,N)
        Compute block of exchange matrix:
          K(N,L) -= (MN|LS)*P(M,S)
          K(N,S) -= (MN|LS)*P(M,L)
          K(M,L) -= (MN|LS)*P(N,S)
          K(M,S) -= (MN|LS)*P(N,L)
      END DO
    END DO
  END DO
END DO

```

Hierbei werden alle Basisfunktionen eines Atoms, die den gleichen Drehimpuls sowie gleiche Exponenten und Kontraktionskoeffizienten haben, zu einer sogenannten Schale (*shell*) zusammengefasst. Beispielsweise bilden bei einem Kohlenstoffatom in einer Single-Zeta-Basis die drei  $p$ -Funktionen ( $p_x, p_y, p_z$ ) eine P-Schale und in einer Double-Zeta-Basis ergeben sich zwei P-Schalen. Ausnahmen bilden hier nur die Basen mit gemeinsamen Exponenten für Funktionen unterschiedlicher Drehimpulse (*shared exponents*). Beispielsweise werden bei der 6-31G-Basis von Pople und Mitarbeitern [143, 144] jeweils eine  $s$ - und drei  $p$ -Funktionen zur sogenannten Shared-SP-Schale zusammengefasst.

Die Organisation der Basisfunktionen zu Schalen hat zweierlei Gründe: Für alle Basisfunktionen  $\mu$  einer Schale  $M$  (kurz  $\mu \in M$ ) sind bestimmte Größen, die z.B. für die Berechnung von Integralen benötigt werden, gleich. Die Abspeicherung über Schalen führt daher zu einer starken Reduktion des Speicheraufwandes und vermeidet zum anderen unnötige Mehrfachberechnung dieser Größen.

Durch die „dreieckige“ Schleife (*triangular loop*) über die Schalenindices wird jedes nach der Permutationssymmetrie ausgezeichnete Integral nur einmal berechnet und durch Kontraktion mit verschiedenen Permutationen der Dichtematrix alle möglichen Coulomb- und Austauschmatrizelemente gebildet.

In der tatsächlichen Implementierung ist die Integralbildung allerdings etwas komplizierter strukturiert. Wie vorangehend beschrieben wurde, eignen sich die unterschiedlichen Integralrekursionen unterschiedlich gut für Integrale verschiedenen Drehimpulses und Kontraktionsgrades. Daher werden Schalen-Quadrupel ( $MN|LS$ ) des gleichen Drehimpulstyps und Kontraktionsgrades der Basisfunktionen zu einer sogenannten Klasse von Integralen zusammengefasst und alle Integrale einer Klasse mit demselben dafür am besten geeigneten

Algorithmus berechnet. Beispielsweise werden alle  $(ff|ff)$ -Integrale mit einem bestimmten maximalen Kontraktionsgrad für jedes Schalenpaar zu einer Klasse zusammengefasst, alle  $(ss|ss)$ -Integrale mit einem bestimmten maximalem Kontraktionsgrad zu einer anderen Klasse, und die beiden Klassen mit dem jeweils am besten geeigneten Algorithmus berechnet. Die oben angegebene Schleifenstruktur wird in der tatsächlichen Implementierung daher dahingehend modifiziert, dass die Schleifen über die verschiedenen Integralklassen laufen und verschiedene Algorithmen zur Erzeugung des jeweiligen Integralblocks eingesetzt werden.

Mit dem obigen naiven Integralalgorithmus ist der Rechenaufwand zur Bildung der Integrale von der Ordnung  $\mathcal{O}(N^4)$ , da noch kein Integralscreening zum Einsatz kommt, also sämtliche Integrale berechnet werden. Mit dem oben beschriebenen Schwarz-Screening kann die Anzahl an zu berechnenden Integralen auf  $\mathcal{O}(N^2)$  reduziert werden (hier der Einfachheit halber nur für die Coulomb-Integrale gezeigt):

$$\text{Berechne } (MN|LS) \text{ genau dann, wenn } P_{LS}^{max} \cdot Q_{MN}Q_{LS} \geq 10^{-\vartheta}. \quad (2.52)$$

Hierbei sind  $Q_{MN}$  und  $Q_{LS}$  die Maxima der Schwarz-Integrale für den jeweiligen Schalenblock,

$$Q_{MN} = \max_{\mu\nu \in MN} Q_{\mu\nu}, \quad (2.53)$$

und  $P_{MN}^{max}$  bezeichnet das Maximum aller Permutationen der Dichtematrix für den momentanen Schalenblock,

$$P_{LS}^{max} = \max_{\lambda\sigma \in LS} \{4|P_{\lambda\sigma}|, 4|P_{\sigma\lambda}|\}. \quad (2.54)$$

Hier zeigt sich ein weiterer gravierender Vorteil der direkten Methoden: Im Gegensatz zu nicht-direkten Verfahren kann während des Screenings die Dichtematrix verwendet werden, um den Beitrag eines Integrals zur Coulomb- bzw. Austauschmatrix abzuschätzen. Dies führt zu einer drastischen Reduktion der zu berechnenden Anzahl, da beispielsweise auch betragsmäßig große Integrale durch die Kopplung mit kleinen Dichtematrixelementen nur wenig zur Gesamtenergie beitragen.

Das soeben formulierte Screening würde allerdings immer noch formal  $\mathcal{O}_f(N\text{Shell}^4)$  Schleifendurchläufe erfordern, was für große Systeme zu einem  $\mathcal{O}(N^4)$ -Verhalten (allerdings mit reduziertem Vorfaktor) führen würde. Dieser Aufwand lässt sich weiter reduzieren, indem allein über die  $\mathcal{O}(N\text{Sig}^2)$  signifikanten Schalenpaare gelaufen wird. So ergibt sich insgesamt ein Algorithmus mit einem Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(N^2)$ , hier der Einfachheit halber nur für den Coulombteil der Fockmatrix formuliert:

```

DO MN = 1, NSig
  DO LS = 1, MN
    IF  $P_{LS}^{max} \cdot Q_{MN}Q_{LS} \geq 10^{-\vartheta}$ :
      Calculate integrals in shell block (MN|LS)
      Compute block of Coulomb matrix:
        J(M,N) += 4*(MN|LS)*P(L,S)
        J(L,S) += 4*(MN|LS)*P(M,N)
    END IF
  END DO
END DO

```

Für die Berechnung der Austauschmatrix lässt sich ein analoger Algorithmus formulieren, bei dem sich sogar eine noch stärkere Kopplung über die Dichtematrix ausnutzen lässt. Dieser Aspekt wird im Abschnitt über die linear-skalierende Bildung der Fock-Matrix näher erläutert (Abschnitt 2.4.3).

Eine weitere Verbesserung des Integralscreenings kann erzielt werden, indem sogenannte „Differenzdichten“ verwendet werden. Die Fockmatrizen der Iterationen  $n$  und  $n - 1$  lassen sich schreiben als

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{(n)} &= \mathbf{h} + \mathbf{P}^{(n)} \cdot \mathbf{II} \\ \text{und } \mathbf{F}^{(n-1)} &= \mathbf{h} + \mathbf{P}^{(n-1)} \cdot \mathbf{II}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Hierbei bezeichnet  $\mathbf{II}$  die (Super-)Matrix der antisymmetrisierten Zweielektronenintegrale. Anstatt die Fock-Matrix für jede Iteration neu zu konstruieren, kann ein rekursives Schema verwendet werden,

$$\mathbf{F}^{(n)} = \mathbf{F}^{(n-1)} + \Delta\mathbf{P}^{(n)} \cdot \mathbf{II}, \quad (2.56)$$

und in jeder Iteration nur die jeweilige Änderung  $\Delta\mathbf{F}$  der Fock-Matrix bzw.  $\Delta\mathbf{P}$  der Dichtematrix bestimmt werden. Die Differenzdichte ist dabei definiert als

$$\Delta\mathbf{P}^{(n)} = \mathbf{P}^{(n)} - \mathbf{P}^{(n-1)}. \quad (2.57)$$

In diesem sogenannten inkrementellen Verfahren ist der Beitrag eines einzelnen Zweielektronenintegrals zur Coulomb-Matrix  $\Delta P_{\lambda\sigma} \cdot (\mu\nu|\lambda\sigma)$  (Austauschmatrix analog). Daher können die Integrale hier über die Kontraktion mit der Differenzdichte gescreent werden:

$$\text{Berechne } (MN|LS) \text{ genau dann, wenn } \Delta P_{LS}^{max} \cdot Q_{MN} Q_{LS} \geq 10^{-\vartheta}. \quad (2.58)$$

Je weiter sich der SCF-Zyklus der Konvergenz nähert, desto kleiner wird die Änderung  $\Delta\mathbf{P}^{(n)}$  der Dichtematrix. Deswegen werden vom Screening mit Differenzdichtematrizen mehr Integrale aussortiert als beim nicht-inkrementellen Algorithmus. Eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens, das auf der Minimierung der Norm der Differenzdichten beruht, wurde von Häser und Ahlrichs vorgestellt [138].

### 2.4.3 Linear-skalierende Konstruktion der Fock-Matrix

Die vorangehend beschriebene konventionelle Konstruktion der Fock-Matrix skaliert mit  $\mathcal{O}(N^2)$ . Da der Vorfaktor dieses Schrittes sehr groß ist, dominiert er die Rechenzeit für einen weiten Bereich der Molekülgröße. Nachfolgend werden zwei Methoden vorgestellt, mit denen sich der Rechenaufwand auf  $\mathcal{O}(N)$  reduzieren lässt: Die LINK-Methode für die Berechnung der Austauschmatrix und die CFMM-Methode für die Coulomb-Matrix, auf die beide später noch zurückgegriffen wird. Gleichzeitig ergibt sich hier die Möglichkeit, einige allgemeingültige Grundlagen linear-skalierender Methoden zu erläutern.

### Lokalisation der Dichtematrix

Die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist, wie es von Kohn ausgedrückt wurde [145], „kurzsichtig“ (*nearsightedness principle*). Damit ist gemeint, dass die Dichte nur von denjenigen Änderungen des externen Potentials abhängig ist, die in der unmittelbaren Umgebung von  $\mathbf{r}$  bzw.  $\mathbf{r}'$  stattfinden. Daraus folgt, dass zur Berechnung der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  an einem Punkt  $\mathbf{r}$  nur Informationen über benachbarte Gebiete benötigt werden [145, 146]. Hieraus folgerte Kohn die Möglichkeit zur linear-skalierenden Konstruktion der Elektronendichte im Rahmen der Dichtefunktionalmethoden [147].

Umgekehrt wurde von Ahlrichs *et al.* gezeigt [148, 149], dass die Elektronendichte eines Atoms mit dem Ionisationspotential IP für  $r \rightarrow \infty$  asymptotisch exponentiell mit dem Abstand vom Zentrum abnimmt,

$$\rho(\mathbf{r}) \lesssim e^{-2\sqrt{2\text{IP}} \cdot r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (2.59)$$

Hieraus lässt sich (in Umkehrung des Kohn'schen Resultats) schließen, dass die Elektronendichte fern vom Zentrum nur wenig zu den Eigenschaften eines Systems beiträgt.

Wie diverse theoretische und numerische Studien belegen, ist auch für mehratomige und infinite Systeme mit ausreichend großer Bandlücke (Isolatoren) bzw. HOMO-LUMO-Gap (Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten virtuellen Orbital) ein exponentielles Abklingverhalten der Außerdiagonalelemente der Dichte zu finden (siehe beispielsweise Referenz [115, 150] und die Referenzen darin). Die genaue Form dieses Verhaltens hängt vom betrachteten System ab.

Cloizeaux bewies 1964 die allgemeine exponentielle Form des Abklingverhaltens [151, 152] für einen Isolator mit finiter Bandlücke  $\epsilon_{gap}$  bei  $T = 0$ ,

$$|\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')| \leq C e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.60)$$

wobei die Konstanten  $C$  und  $\gamma$  von den weiteren Eigenschaften des Systems abhängen. Für einen Modellkristall konnte Kohn ebenfalls dieses exponentielle Abklingverhalten zeigen [153] und postulierte später, dass  $\gamma$  proportional zur Wurzel der Bandlücke sei [154],

$$\gamma \sim \sqrt{\epsilon_{gap}}. \quad (2.61)$$

Obwohl dieses Postulat weitgehend akzeptiert ist, werden für manche Systeme andere Abhängigkeiten für  $\gamma$  gefunden. Im sogenannten *weak-binding limit* (hier werden Bindungen als Störungen des freien Elektronengases angesehen [115]) erhält man beispielsweise [155]

$$\gamma \sim \epsilon_{gap}. \quad (2.62)$$

Das exponentielle Abklingverhalten wurde für Isolatoren ebenfalls in einigen numerischen Studien demonstriert, beispielsweise von Maslen *et al.* [156] im Rahmen von SCF-Rechnungen an Alkanmolekülen mit Gauß-Basissätzen oder von Ochsenfeld und Head-Gordon [150]. Weitere Studien belegen dieses Verhalten auch für Rechnungen in der Basis von Wannier-Funktionen an Silizium-Kristallen [157], kristallinen und flüssigen Kohlenstoff-Systemen [158], sowie Fullerenen [159].

Aus dem Abklingverhalten der Dichte folgt für Systeme mit signifikantem HOMO-LUMO-Gap, dass auch die Elemente der Dichtematrix  $\mathbf{P} \equiv (P_{\mu\nu})$  asymptotisch exponentiell mit dem Abstand zwischen den Zentren der Basisfunktionen abnehmen:

$$|\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')| = \left| \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}') \right| \leq C e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Rightarrow P_{\mu\nu} \sim e^{-\gamma|\mathbf{R}_{\mu}-\mathbf{R}_{\nu}|} \quad (2.63)$$

Die Dichtematrix ist daher für Isolatoren dünn besetzt (*sparse*), und die Anzahl an numerisch signifikanten Elementen  $P_{\mu\nu}$  skaliert asymptotisch linear mit der Systemgröße.

### Linear-skalierende Konstruktion der Austauschmatrix

Konventionell würde die Berechnung der Austauschmatrix  $\mathbf{K}$  quadratisch mit der Systemgröße quadratisch skalieren,

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\sigma|\lambda\nu), \quad (2.64)$$

da für jedes der  $\mathcal{O}(N)$  Elemente  $K_{\mu\nu}$  eine Summation über alle  $\lambda\sigma$  ( $\mathcal{O}(N)$ ) ausgeführt werden müsste.

Für Systeme mit signifikantem HOMO-LUMO-Gap nehmen die Elemente  $P_{\lambda\sigma}$  der Dichtematrix allerdings exponentiell mit dem Abstand zwischen dem Zentrum der  $\lambda$ - und der  $\sigma$ -Basisfunktionen ab. Daher gibt es zu einem  $\lambda$  nur eine konstante Anzahl von numerisch signifikanten  $\sigma$  und die Bra- bzw. Ket-Indices sind über die Elemente der Dichtematrix gekoppelt,

$$P_{\lambda\sigma} (\mu\sigma|\lambda\nu) \rightarrow \mathcal{O}(N). \quad (2.65)$$

Durch Ausnutzung dieser Kopplung kann die Berechnung der Austauschmatrix wie folgt linear-skalierend reformuliert werden:

```

Loop over MN = 1, NSig2 → O(N)
  Determine LSsig coupled to MN
  by density matrix elements PNL (and permutations)

  Loop over LSsig coupled to MN → O(1)
    Integral screening
    Calculate significant integrals of (MN|LSsig) block
  End loop

  KMS += PNL * (MN|LS) (and permutations)
End loop

```

Auf dieser (hier stark vereinfacht dargestellten) Schleifenstruktur basiert auch der LINK-Algorithmus (*linear scaling exchange*) von Ochsenfeld *et al.* [160–162], mit dem die Austauschmatrizen im Rahmen der Berechnung von Energie und Gradienten bei Hartree-Fock- und Hybrid-Dichtefunktionalmethoden effizient und linear-skalierend berechnet werden können. Durch eine Vorsortierung von Dichtematrixelementen und den für das Screening benötigten Integralen kann hierbei die exponentielle Kopplung rigoros und ohne Annahme eines bestimmten Verhaltens der Dichtematrix ausgenutzt werden [160] (vgl. hierzu

weitere linear-skalierende Methoden, die zum Teil ein bestimmtes Verhalten der Dichtematrix voraussetzen [163–168]). Ebenso wird die Permutationssymmetrie der Integrale gewahrt, was zur hohen Effizienz der Methode beiträgt [161] (vgl. hierzu beispielsweise Ref. [166, 169]).

### Linear-skalierende Konstruktion der Coulomb-Matrix

Die vorangehend beschriebene Kopplung der Bra- und Ket-Indices bei der Berechnung der Austauschmatrix tritt bei der Bildung der Coulomb-Matrix nicht auf:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \rightarrow \mathcal{O}(N^2) \quad (2.66)$$

Alle Bildungen der Coulomb-Matrix auf dem Wege der Kontraktion (2.66) skalieren daher wie  $\mathcal{O}(N^2)$ .

Eine linear-skalierende Alternative zur Berechnung der Coulomb-Matrix bieten sogenannte hierarchische Methoden bzw. „Baumalgorithmen“ (*tree algorithms*) [170], unter denen mehrere Methoden zusammengefasst werden, die sich durch baumartige Datenstrukturen auszeichnen (siehe beispielsweise Ref. [171–173] und Referenzen darin). Hier soll nur kurz und stark vereinfacht auf die *Fast Multipole Method* (FMM) von Greengard und Rokhlin [174, 175] bzw. genauer gesagt auf die *Continuous Fast Multipole Method* (CFMM) von White, Johnson, Gill und Head-Gordon [176–178] eingegangen werden (vergleiche auch Ref. [179, 180]). Eine ausführliche Einführung in diese Methoden findet sich im Übersichtsartikel von Ochsenfeld, Kussmann und Lambrecht [116].

Der CFMM-Methode liegt eine Multipolentwicklung der Zweielektronenintegrale in sphärischen Koordinaten zugrunde. Eine genauere Darstellung der Multipolentwicklung folgt in Kapitel 3.3. Hier ist lediglich von Bedeutung, dass die ERIs über sogenannte wohlseparierte  $\mu\nu$  und  $\lambda\sigma$  (der Abstand zwischen Bra- und Ket-Ladungsverteilungen ist größer als ein bestimmtes Kriterium) in sogenannte Multipolintegrale  $q$  und Multipoltensoren  $T$  zerlegt werden,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{nmlk} q_{nm}^{\mu\nu} T_{n+l,m+k}^{\mu\nu\lambda\sigma} q_{lk}^{\lambda\sigma}, \quad (2.67)$$

wobei die Indices  $(nm)$  und  $(lk)$  Multipolordnungen bezeichnen. In der Praxis zeigt sich, dass Multipolordnungen von  $L_{max} \approx 15$  Genauigkeiten in der Gesamtenergie im  $\mu$ Hartree-Bereich liefern [176]. Die Multipolentwicklung kann daher nach  $\mathcal{O}(L_{max}^4)$  Termen abgebrochen werden.

Eine der Eigenschaften der Multipolentwicklung, die ein lineares Skalenverhalten ermöglichen, ist die Möglichkeit, die Wechselwirkungen mehrerer Ladungsverteilungen  $\lambda\sigma$  zusammenzufassen. Der Feldvektor

$$V_{nm}^{\mu\nu,\lambda\sigma} = \sum_{lk} T_{n+l,m+k}^{\mu\nu\lambda\sigma} q_{lk}^{\lambda\sigma} \quad (2.68)$$

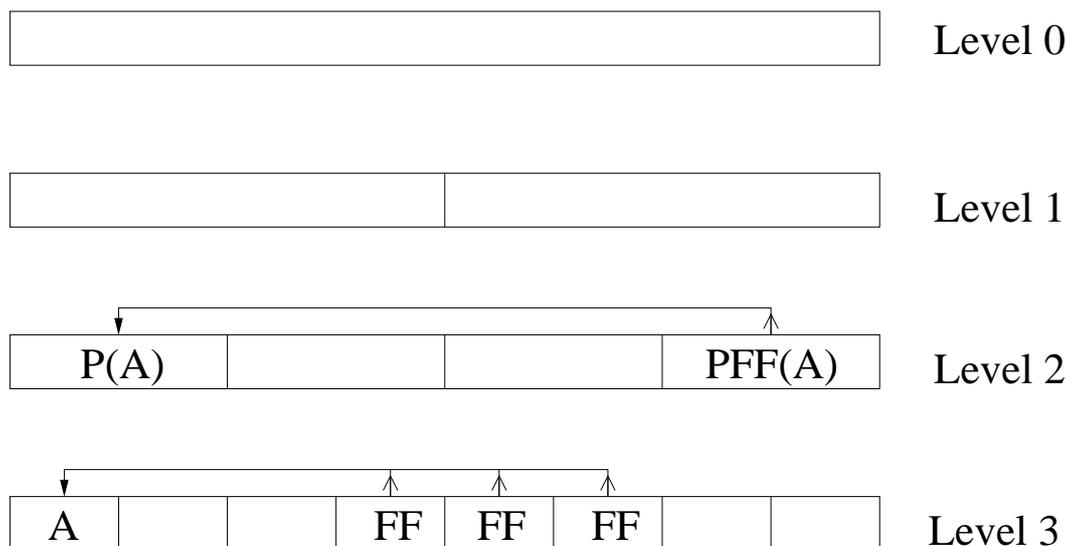


Abbildung 2.2: Illustration der hierarchischen Box-Einteilung im Rahmen der (C)FMM-Verfahren. Für dieses Beispiel wird ein Wohlsepariertheitskriterium von 2 angenommen, d.h. multipol-entwickelbare Wechselwirkungen haben einen Abstand von mindestens zwei Boxen.

beschreibt das von den  $\lambda\sigma$  erzeugte multipol-entwickelte elektrostatische Potential, wie es am Ort der Ladungsverteilung  $\mu\nu$  „gespürt“ wird. Entsprechend enthält der Feldvektor

$$V_{nm}^{\mu\nu,FF} = \sum_{\lambda\sigma \in FF} V_{nm}^{\mu\nu,\lambda\sigma} \quad (2.69)$$

das Potential *aller*  $\lambda\sigma \in FF$ , wobei  $FF$  das sogenannte Fernfeld (*far-field*), d.h. alle von  $\mu\nu$  wohlseparierten  $\lambda\sigma$  bezeichnet. Folglich kann die Wechselwirkung eines  $\mu\nu$  mit *allen*  $\lambda\sigma \in FF$  berechnet werden als

$$U_{\mu\nu}^{FF} = \sum_{nm} q_{nm}^{\mu\nu} V_{nm}^{FF}. \quad (2.70)$$

Der Aufwand für diese Berechnung skaliert lediglich mit  $\mathcal{O}(L_{\max}^2 N)$ .

Der zentrale Punkt für ein lineares Skalenverhalten ist nun die Berechnung von  $V_{nm}^{\mu\nu,FF}$ . Bei der naiven Berechnung über Gl. (2.69) beträgt der Skalenaufwand immer noch  $\mathcal{O}(N^2)$ , da für alle der  $\mathcal{O}(N)$   $\mu\nu$ -Paare über  $\mathcal{O}(N)$   $\lambda\sigma$ -Paare summiert werden muss. Zur Umgehung der quadratischen Schleife (2.69) wird das System in ein hierarchisches System von Boxen aufgeteilt, wie im Folgenden der Einfachheit halber in einer Dimension (statt in dreien) diskutiert wird (Abb. 2.2). Auf dem sogenannten *Level 0* wird das gesamte Molekül von einer Box umschlossen, auf *Level 1* sind dies zwei Boxen, *Level 2* beinhaltet  $2^2 = 4$  Boxen, bis auf dem tiefsten *Level* pro Box typischerweise 10–100  $\lambda\sigma$ -Paare enthalten sind.

Es kann nun gezeigt werden, dass die  $V_{nm}$  für alle Boxen durch die Verwendung des sogenannten Multipol-Translationsoperators  $\hat{X}$  mit einem Aufwand von  $\mathcal{O}(N)$  berechnet

werden können [175]. Dazu werden zunächst die Multipolmomente aller Boxen  $A$  auf dem niedrigsten *Level* berechnet (in der Abb. *Level 3*),

$$\forall A \in \text{Lowest level} : \quad q_{nm}^A = \sum_{\lambda\sigma \in A} q_{nm}^{\lambda\sigma}. \quad (2.71)$$

Die Multipolmomente für die Boxen auf höheren Ebenen können auf ähnliche Weise berechnet werden (siehe beispielsweise [116]). Insgesamt skaliert dieser Schritt mit  $\mathcal{O}(N)$ , da es  $\mathcal{O}(N)$  Boxen gibt.

Um nun die Feldvektoren zu berechnen, geht man von der obersten Ebene zur untersten Ebene vor. Zunächst wird  $V^{\text{FF}}$  für die Boxen des 2. *Levels* berechnet (auf den Ebenen 0 und 1 gibt es kein FF), wie beispielsweise in der Abbildung für die Box  $P(A)$  gezeigt ist,

$$V_{nm}^{P(A),\text{PFF}} = \sum_{B \in \text{PFF}} \sum_{lk} T_{n+l, m+k}^{P(A), B} q_{nm}^B. \quad (2.72)$$

Diesen Far-Field-Feldvektor „vererbt“ die „Eltern-Box“ (*parent box*)  $P(A)$  nun an ihre „Kind-Box“ (*child box*)  $A$ ,

$$V_{nm}^{A,\text{PFF}} = \sum_{lk} X_{lk}^{A \leftarrow P(A)} V_{nm}^{P(A),\text{FF}}, \quad (2.73)$$

wobei hier der Translationsoperator  $X$  eingesetzt werden muss, da  $V_{nm}^{P(A)}$  das von  $P(A)$  gespürte Potential ist; mit  $X^{A \leftarrow P(A)}$  wird daraus das Potential für  $A$  gebildet. Der Aufwand für diese Translation skaliert mit  $\mathcal{O}(L_{\text{max}}^2)$ . Auf der nächsten Ebene (hier: *Level 3*) wird derjenige Teil des FF hinzugefügt, der noch nicht im Eltern-FF enthalten ist (siehe Abbildung):

$$V_{nm}^{A,\text{FF}} = V_{nm}^{A,\text{FF}} + V_{nm}^{A,\text{PFF}} \quad (2.74)$$

Der Feldvektor wird nun für alle Ebenen von den Eltern-Boxen auf die jeweiligen Kind-Boxen weitervererbt. Auf der untersten Ebene liegt dann der Feldvektor  $V_{nm}^{\text{FF}}$  für das FF *aller* Eltern-Boxen mit einem Aufwand von  $\mathcal{O}(L_{\text{max}}^2 N)$  vor. Die Wechselwirkung der Boxen auf unterster Ebene mit dem gesamten FF ist dann einfach durch

$$U_{\text{FF}} = \frac{1}{2} \sum_{a \in \text{Lowest level}} \sum_{nm} q_{nm}^a V_{nm}^{a,\text{FF}} \quad (2.75)$$

mit linear-skalierendem Aufwand zu berechnen.



## Kapitel 3

# Multipol-basierte Integralschranken (MBIE)

Integralscreening ist von zentraler Bedeutung für sämtliche direkte Methoden, sei es direktes SCF in Form der HF- bzw. DFT-Methoden, oder aber direkte Korrelationsmethoden (siehe Kap. 2.4). Mit dem Schwarz-Screening für Zweielektronenintegrale [138] wurde 1989 erstmals die rigorose Präselektion von Zweielektronenintegralen möglich, was letztlich zu einem Durchbruch der direkten SCF-Methoden und zu einer enormen Steigerung ihrer Anwendbarkeit führte. War die Anwendung noch vor 10–20 Jahren auf kleine Systeme in der Größenordnung von 10–50 Atomen limitiert, so hat neben neuartigen linear-skalierenden Methoden (für einen Überblick siehe beispielsweise Referenzen [115, 116, 181]) nicht zuletzt das Integralscreening dazu beigetragen, dass man heute Systeme mit 1000 und mehr Atomen zuverlässig auf Workstation-Computern berechnen kann.

Trotz dieses enormen Fortschritts in Bezug auf die berechenbare Molekülgröße verwenden die meisten Quantenchemieprogramme immer noch das Schwarz-Screening, das die  $1/R$ -Abstandsabhängigkeit zwischen den Bra- und Ket-Ladungsverteilungen der Zweielektronenintegrale völlig vernachlässigt. Hier wird nun ein neuartiges rigoroses multipol-basiertes Integralscreening vorgestellt, das die  $1/R$ -Abhängigkeit erstmalig berücksichtigt. Dieses Verfahren bietet nicht nur wichtige Vorteile bei der Konstruktion der Fock-Matrix im Rahmen von HF- und DFT-Verfahren, sondern lässt sich generell auf quantenchemische Verfahren anwenden, in denen Zweielektronenintegrale berechnet werden müssen. Insbesondere sind hier linear-skalierende Reformulierungen von Elektronenkorrelationsmethoden zu nennen, die ein besonders wichtiges und herausforderndes Forschungsgebiet der letzten Jahrzehnte darstellen (siehe beispielsweise Ref. [72]). Mit der neuen multipol-basierten Integralschranke (Multipole Based Integral Estimates, MBIE) ist hier erstmalig eine rigorose Ausnutzung der  $1/R^4$ - und höherer Abhängigkeiten für transformierte Integralprodukte im Rahmen der atomorbital-basierten MP2-Methode (AO-MP2) möglich, so dass sich eine linear-skalierende Anzahl von Integralen mit kleinem Vorfaktor ergibt. Als weitere wichtige Anwendungen sind Geometrieoptimierungen und Dynamiksimulationen zu nennen, die mit der MBIE-Schranke effizient durchgeführt werden können.

Die nachfolgende Herleitung der MBIE-Integralschranken ist folgendermaßen gegliedert:

Nach einer kurzen Besprechung der exakten asymptotischen Eigenschaften der Zweielektronenintegrale wird an einigen numerischen Beispielen untersucht, inwiefern bestehende Integralschranken verbesserungswürdig sind. Danach wird die Notwendigkeit *rigoroser* im Gegensatz zu nicht-rigorosen oder empirischen Integralschranken anhand theoretischer und numerischer Argumente geklärt. Es folgt eine kurze Darstellung der Multipolentwicklung der Zweielektronenintegrale, von der ausgehend die multipol-basierten Integralschranken hergeleitet werden. Schließlich werden diese neuen Schranken anhand einiger numerischer Beispiele mit dem exakten Verhalten der Integrale verglichen.

### 3.1 Exaktes asymptotisches Verhalten der Zweielektronenintegrale

Der Wert eines Zweielektronenintegrals in der Basis der Atomorbitale

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \quad (3.1)$$

hängt allein von den relativen Positionen der Zentren  $A, B, C, D$ , den Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  und Kontraktionskoeffizienten der Basisfunktionen ab. Um diese Abhängigkeit asymptotisch zu untersuchen, genügt es zu bemerken, dass sich sämtliche Zweielektronenintegrale mit Hilfe der Obara-Saika-Rekursion [128] auf unterster Rekursionsebene auf Summen über Hilfsintegrale vom Typ

$$(ss|ss)^{(n)} = (\zeta + \eta)^{-\frac{1}{2}} K(\alpha, \beta, A, B) K(\gamma, \delta, C, D) F_n(T) \quad (3.2)$$

zurückführen lassen. Ein Integral über kontrahierte Basisfunktionen beliebigen Drehimpulses lassen sich als Linearkombinationen dieser Hilfsintegrale darstellen.

Hierbei bezeichnet  $K$  den bereits in den theoretischen Grundlagen angesprochenen „Gaußfaktor“

$$K(\alpha, \beta, \mathbf{A}, \mathbf{B}) = \sqrt{2} \frac{\pi^{\frac{5}{4}}}{\alpha + \beta} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{A}-\mathbf{B})^2} \quad (3.3)$$

Die Boys-Funktion  $F_n(T)$  und ihr Argument  $T$  sind gegeben durch

$$F_n(T) = \int_0^1 dt t^{2n} e^{-Tt^2}, \quad T = \frac{\zeta\eta}{\zeta + \eta} (\mathbf{P} - \mathbf{Q})^2 \quad (3.4)$$

mit den Zentren  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{Q}$  der Bra- bzw. Ket-Funktionspaare,

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \frac{\alpha\mathbf{R}_\mu + \beta\mathbf{R}_\nu}{\alpha + \beta} \\ \mathbf{Q} &= \frac{\alpha\mathbf{R}_\mu + \beta\mathbf{R}_\nu}{\alpha + \beta} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Aus den Präfaktoren  $K$  ist ersichtlich, dass der Betrag des Zweielektronenintegrals asymptotisch exponentiell mit dem Abstand der Zentren  $A, B$  und  $C, D$  abnimmt:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \sim e^{-\zeta R_{AB}^2} e^{-\eta R_{CD}^2} \quad (3.6)$$

Da die Exponentialfunktion schnell mit dem Abstand abfällt, gibt es zu jeder Basisfunktion am Zentrum  $A$  nur eine konstante (kleine) Anzahl von Funktionen am Zentrum  $B$ , die signifikante Integrale ergeben; Analoges gilt für die Zentren  $C, D$ . Aus diesem Grund skaliert die Anzahl an signifikanten Integralen für große Systeme wie  $\mathcal{O}(N^2)$ .

Die Boys-Funktion  $F_n(T)$  ist über die Beziehung [20]

$$F_n(T) = \frac{\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) P\left(n + \frac{1}{2}, T\right)}{2T^{n+\frac{1}{2}}} \quad (3.7)$$

mit der unvollständigen Gamma-Funktion (*incomplete gamma function*)

$$P(n, T) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^T dt e^{-t} t^{n-1}, \quad (3.8)$$

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{n-1}$$

verwandt.<sup>1</sup> Da der Integrand in (3.8) im Integrationsbereich streng monoton fällt, gilt wegen  $T > 0$

$$P(n, T) \leq \Gamma(n) \quad (3.9)$$

und damit ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )

$$F_n(T) \leq \frac{\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)}{2T^{n+\frac{1}{2}}} \quad (3.10)$$

$$= \frac{(2n)!\sqrt{\pi}}{n!2^{2n}} \cdot \frac{1}{2R_{PQ}^{(2n+1)}}$$

wobei der exakte Wert der Gamma-Funktion für halbzahlige positive Argumente eingesetzt wurde.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Herleitung: Substitution  $u = Tt^2$  in  $F_{n-\frac{1}{2}}$  liefert unmittelbar

$$F_{n-\frac{1}{2}}(T) = \frac{1}{2T^n} \int_0^T du e^{-u} u^{n-1}.$$

<sup>2</sup>Für halbzahlige positive Werte lässt sich die  $\Gamma$ -Funktion durch Konturintegration einfach berechnen und man erhält [182, 183]:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!\sqrt{\pi}}{n!2^{2n}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

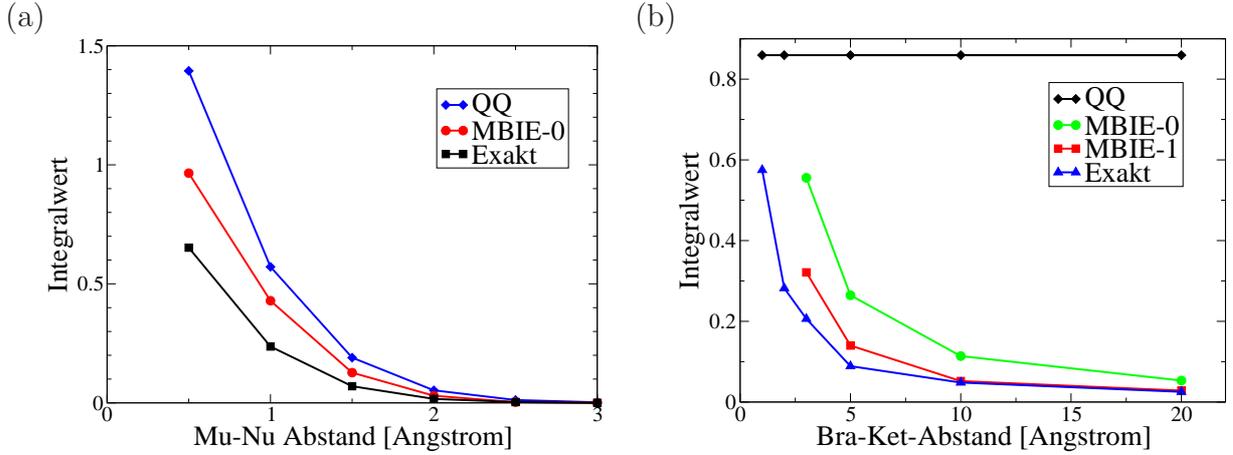


Abbildung 3.1: Vergleich zwischen dem exaktem und dem vom Schwarz-Screening abgeschätzten Verhalten der Zweielektronenintegrale. (a) Exponentielle Kopplung: Variation des  $\mu\nu$ -Abstandes bei konstantem  $\lambda\sigma$ -Abstand im  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ -Integral beim  $\text{He}_2$  in der 6-31G\*\* Basis. (b)  $1/R$ -Kopplung: Variation des Bra-Ket-Abstandes beim  $\text{HF}\cdots\text{HF}$  in der 6-31G\*\* Basis. Ebenfalls aufgetragen sind die Ergebnisse im Rahmen der im Folgenden herzuleitendem MBIE-Integralschranken.

In der Asymptote  $R \rightarrow \infty$  geht die Boys-Funktion in die  $\Gamma$ -Funktion über; dann gilt

$$F_n(T) = \frac{(2n)!\sqrt{\pi}}{n!2^{2n}} \cdot \frac{1}{2R_{PQ}^{(2n+1)}} \quad (R \rightarrow \infty). \quad (3.11)$$

Im allgemeinen Fall von Integralen mit von Null verschiedenem Drehimpuls  $L$  ergibt sich der Integralwert als Linearkombination verschiedener Terme mit  $F_n, n = 0, 1, \dots, L$ . In führender Ordnung erhält man daher asymptotisch ein Verhalten von

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \sim \frac{1}{R_{PQ}} \quad \text{für } R \rightarrow \infty. \quad (3.12)$$

Das exakte und vom Schwarz-Screening abgeschätzte Verhalten der Integrale ist für zwei numerische Beispiele in Abb. 3.1 dargestellt. Wie man der Abbildung entnehmen kann, wird die exponentielle Kopplung von der QQ-Schranke wie erwartet korrekt wiedergegeben. Die  $1/R$ -Kopplung bleibt beim Schwarz-Screening vollständig unberücksichtigt.

Es ist unmittelbar einsichtig, dass die exponentielle Kopplung wesentlich schneller, d.h. bereits bei geringeren Abständen, zum Abklingen des Integralwertes führt. Betrachtet man die Abstandsabhängigkeit eines einzelnen Integrals, so wird deutlich, dass sehr große Bra-Ket-Abstände nötig sind, damit dieses allein auf Grund der  $1/R$ -Abhängigkeit nicht-signifikant wird. Deshalb ist bei der Beschreibung des Integralverhaltens durch eine Schranke zunächst die Berücksichtigung der exponentiellen Kopplung von primärer Bedeutung. Dieses Argument hat wohl auch dazu geführt, dass die  $1/R$ -Kopplung in der Literatur

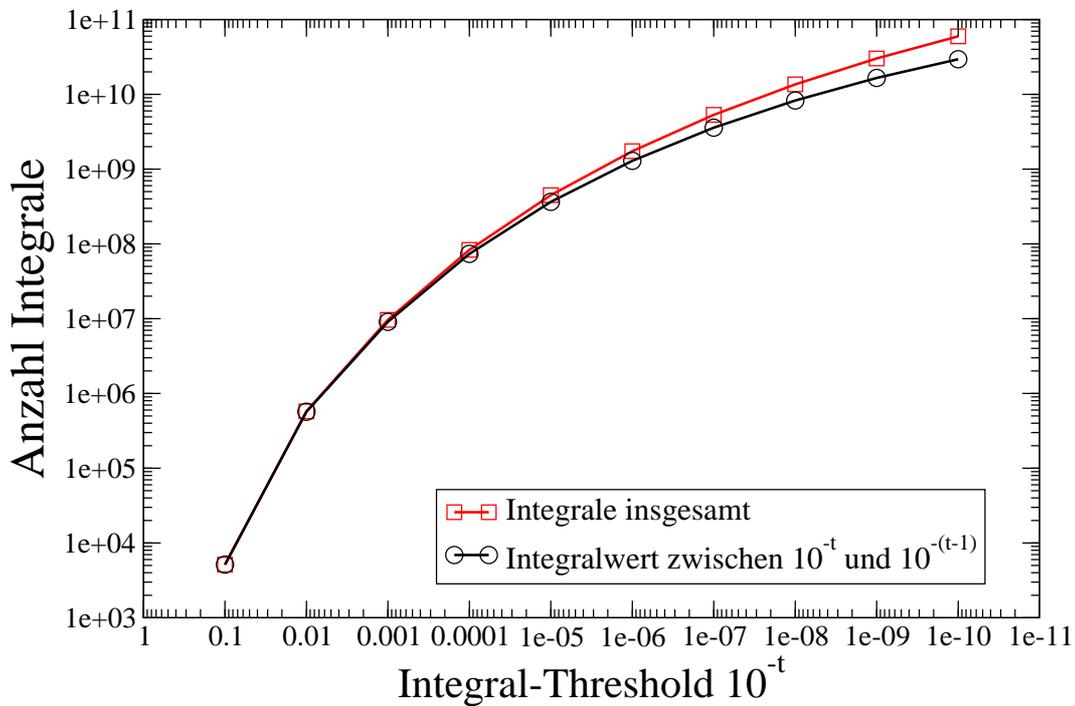


Abbildung 3.2: Größenverteilung der für die Konstruktion der Austauschmatrix benötigten Zweielektronenintegrale beim  $(A - T)_1$ -Basenpaar in der 6-31G\* Basis. Für jeden Threshold  $10^{-\vartheta}$  ist die Anzahl an Integralen angegeben, deren Betragswert im Intervall  $[10^{-\vartheta}, 10^{-(\vartheta-1)}]$  liegt. Die „Kumulante“ gibt die Anzahl aller Integrale an, deren Betragswert größer dem jeweiligen Threshold ist.

bislang als unwichtig eingestuft wurde [20]. Beim Integralscreening ist diese Betrachtungsweise jedoch irreführend und muss sogar als falsch angesehen werden.

Dies sei am Beispiel der Größendistribution der Integrale beim Adenin-Thymin-Basenpaar  $(A - T)_1$  illustriert (Abb. 3.2). Bei diesem System sinkt die Anzahl an numerisch signifikanten Integralen sehr stark mit dem Integral-Threshold  $10^{-\vartheta}$ : Die Integralzahl sinkt beispielsweise von  $16 \cdot 10^8$  bei einem Threshold von  $1 \cdot 10^{-6}$  auf  $6 \cdot 10^8$  bei einem Threshold von  $5 \cdot 10^{-6}$ . Nimmt man einmal an, dass die Integralschranke den Wert der meisten Integrale lediglich um einen Faktor von 2 überschätzt, dann würde dies im Vergleich zur exakten Anzahl an signifikanten Integralen zu einer ca. 2.7-fach höheren Anzahl an zu berechnenden Integralen führen! Numerische Untersuchungen zeigen, dass die Überschätzung des exakten Integralwerts im Mittel häufig einige Zehnerpotenzen beträgt. Hieraus wird unmittelbar ersichtlich, dass auch scheinbar kleine Verbesserungen der Integralschranke statistisch gesehen große Auswirkungen haben können.

## 3.2 Notwendigkeit *rigoroser* Integralschranken

Eine Frage von fundamentaler Bedeutung ist die, ob man wirklich *rigorose* Integralschranken benötigt, d.h. Abschätzungen die stets mathematisch strenge obere Schranken darstellen. Diese Frage rührt in ihren Konsequenzen nicht zuletzt an den Grundfesten der zahlreichen quantenchemischen Methoden, die sich des Integralscreenings bedienen. Bereits Häser und Ahlrichs [138] konnten mit ihren Untersuchungen an direkten SCF-Methoden demonstrieren, dass „nicht-rigorose Schranken praktisch nutzlos“ sind, weil der resultierende numerische Fehler nicht wohlkontrollierbar ist [139].

Eine wichtige Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Integralschranken für Elektronenkorrelationsverfahren. Auch für diese war bislang kein rigoroses Screening verfügbar, das die  $1/R^n$ -Abhängigkeit ( $n \geq 4$ ) berücksichtigt. In der Literatur wurden daher einige nicht-rigorose und zum Teil empirische Verfahren vorgestellt, um die Abstandsabhängigkeit der im Rahmen von Korrelationsmethoden auftretenden transformierten Zweielektronenintegrale ausnutzen zu können (siehe z.B. Ref. [184,185]). Hier soll nun an einigen Beispielen der Frage nachgegangen werden, inwiefern nicht-rigorose Integralschranken zuverlässige Ergebnisse liefern können.

### 3.2.1 Methodik zum Vergleich von Integralschranken

Für die praktische Anwendbarkeit einer Integralschranke ist die Erfüllung der folgenden Kriterien essentiell:

- Der numerische Fehler in der Gesamtenergie muss wohlkontrollierbar sein. Dies impliziert insbesondere, dass der Fehler
  - sich systematisch mit dem verwendeten Threshold verhält und
  - systematisch mit der Systemgröße skaliert.
- Die Integralschranke muss allgemein anwendbar sein oder es müssen wohldefinierte Kriterien existieren, aus denen sich ihr Gültigkeitsbereich ableiten lässt. Relevante Aspekte sind hier beispielsweise
  - die Art des Systems (z.B. Stärke der Bindungskonjugation und Delokalisierung)
  - die räumliche Struktur (z.B. verschiedene Konformere).

Im Folgenden wird an einigen numerischen Beispielen gezeigt, dass bereits die Erfüllung des ersten Kriteriums bei der Verwendung nicht-rigoroser Schranken problematisch ist, was zu großen numerischen Fehlern in den Ergebnissen führen kann. Für eine nicht-rigorose Integralschranke ergibt sich bereits aus ihrer Definition, dass das zweite Kriterium umso schwerer zu erfüllen ist.

Als rigorose Integralschranke RS sollen im Folgenden Schranken verstanden werden, die immer streng größer oder gleich dem exakten Integralwert sind:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \leq \text{RS}(\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (3.13)$$

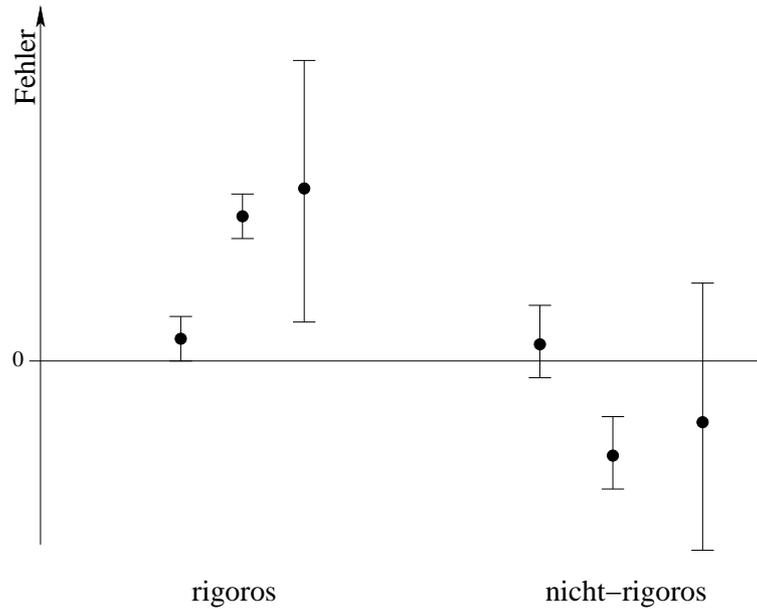


Abbildung 3.3: Anschaulicher Vergleich rigoroser und nicht-rigoroser Schranken. Aufgetragen sind die mittleren Fehler (gefüllte Kreise) sowie minimale und maximale Fehler (Fehlerbalken). Es sind je drei Fälle beispielhaft dargestellt: (1) Kleiner mittlerer, minimaler und maximaler Fehler, (2) großer mittlerer Fehler bei kleiner Streuung der Fehler, sowie (3) großer mittlerer Fehler und große Streuung.

Eine nicht-rigore Schranke, oder vielmehr ein Schätzwert SW, gibt eine Näherung an den Integralwert:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \approx \text{SW}(\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (3.14)$$

Unter dem Mittelwert des Fehlers bzw. der Genauigkeit  $G$  einer Integralschranke IS soll im Folgenden die gemittelte Abweichung vom exakten Integralwert verstanden werden, d.h.

$$G = \frac{1}{N_{\mu\nu\lambda\sigma}} \cdot \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} |(\mu\nu|\lambda\sigma) - \text{IS}(\mu\nu, \lambda\sigma)|. \quad (3.15)$$

Die Verteilung der Fehler um diesen Mittelwert beschreibt die Standardabweichung

$$\sigma = \frac{1}{N_i - 1} \cdot \left( \sum_i^{N_i} [g_i - G]^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad g_{i=\{\mu\nu\lambda\sigma\}} \equiv (\mu\nu|\lambda\sigma) - \text{IS}(\mu\nu, \lambda\sigma). \quad (3.16)$$

Damit können Integralschranken nach ihrer Rigorosität, dem minimalen, maximalen und mittleren Fehler, sowie der Standardabweichung klassifiziert werden, wie in Abb. 3.3 exemplarisch dargestellt ist. Die statistische Verteilung der Abweichungen um den mittleren Fehler soll als Fehlerverteilung bezeichnet werden.

Zunächst einige Überlegungen zur Methodik:

- Die Qualität zweier Integralschranken lässt sich vergleichen, indem die Anzahl an präselektierten Integralen bei vergleichbarem numerischen Fehler oder der numerische Fehler bei vergleichbarer Integralzahl gegenübergestellt werden. Aus der Anzahl an Integralen bei einem vorgegebenem numerischen Threshold lässt sich nicht unmittelbar ein Vergleich ableiten.
- Durch die Vernachlässigung von Integralen kommt es zu einem numerischen Fehler in der Gesamtenergie. Bei der Addition der einzelnen Beiträge zur Gesamtenergie kann es durch Fehlerkompensation zu einem deutlich kleineren Gesamtfehler kommen als die Fehler für die einzelnen Terme erwarten lassen würden. Diese Fehlerkompensation hängt stark von den Eigenschaften des jeweils betrachteten System ab (z.B. positive/negative Elemente der Dichtematrix, Basissatz) und kann daher nicht allgemeingültig vorhergesagt werden. Im Folgenden wird daher vom systematischen numerischen Fehler gesprochen, womit der numerische Fehler ohne zufällige Fehlerkompensation gemeint ist.

### 3.2.2 Theoretischer Vergleich rigoroser und nicht-rigoroser Schranken

Ein Vergleich rigoroser und nicht-rigoroser Integralschranken allein auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen fällt schwer, da es sich hier um ein statistisches Problem handelt, dessen Parameter (Fehlerverteilung, Fehlerkompensation) nicht allgemein bekannt sind. Dennoch lassen sich für einige Spezialfälle hilfreiche Erkenntnisse gewinnen. Zunächst werden eine nicht-rigore und eine rigore Integralschranke mit *vergleichbaren Fehlerverteilungen* betrachtet:

- Bei der gleichen Anzahl von präselektierten Integralen ist der systematische numerische Fehler bei einer solchen rigorosen Integralschranke stets kleiner als bei einer nicht-rigorosen Schranke. Dies ergibt sich unmittelbar daraus, dass bei einer nicht-rigorosen Abschätzung auch numerisch *signifikante* Beiträge mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit verworfen werden, während bei einem rigosen Verfahren stets nur *nicht-signifikante* Terme wegfallen.
- Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Anzahl an präselektierten Integralen bei gleichem systematischem numerischem Fehler und gleicher Fehlerverteilung für rigore Schranken in diesem Fall stets geringer ist.
- Die Qualität der Integralschranken (definiert über ihre Fehlerverteilungen) ist für nicht-rigore Schranken stets stärker systemabhängig als für rigore Methoden, d.h. sie variiert beispielsweise stärker mit der Bindungsstruktur oder der Konformation. Dies folgt unmittelbar daraus, dass bei rigorosen Schranken auch bei einer Änderung des Systems stets gewährleistet bleibt, dass die exakten Integralwerte nicht unterschätzt werden.

Ein zweiter denkbarer Grenzfall ist der, dass die Fehlerverteilung der nicht-rigorosen Schranke sehr viel enger ist als die der rigorosen Schranke. In einem solchen Fall müsste der numerische Threshold  $10^{-\vartheta}$  für die rigorose Schranke sehr viel kleiner gewählt werden, damit die gleiche Anzahl an Integralen erhalten wird. In einem solchen Fall würde die Überlegenheit rigoroser Schranken nivelliert.

Beim dritten Grenzfall, nämlich einer sehr viel engeren Fehlerverteilung für die rigorose Schranke, ist die Überlegenheit der rigorosen Schranke trivialerweise unmittelbar ersichtlich.

Aus diesen drei Grenzfallbetrachtungen lässt sich zu den eingangs aufgestellten Anforderungen für Integralschranken noch Folgendes hinzufügen:

- Die Fehlerverteilung der Integralschranke muss möglichst eng sein.

In anderen Worten bedeutet dies, dass möglichst viele Eigenschaften der exakten Integrale berücksichtigt werden sollten.

### 3.2.3 Numerische Beispiele

Ein umfassender und allgemeingültiger Vergleich rigoroser und nicht-rigoroser Schranken ist nicht möglich, da die Fehlerverteilung nicht *a priori* bekannt ist. Deshalb werden nun einige numerische Beispiele betrachtet, um die vorangegangene Diskussion zu illustrieren.

Eine der einfachsten Möglichkeiten zur Abschätzung von Integralwerten ist die Verwendung des ersten Termes der Multipolentwicklung (im Folgen als MM0-Schranke bezeichnet),

$$|(\mu\nu|\lambda\sigma)| \approx \left| \frac{S_{\mu\nu}S_{\lambda\sigma}}{R} \right|, \quad (3.17)$$

wie sie bereits von Almlöf vorgeschlagen wurde [186]. In ähnlicher Form, allerdings ohne  $1/R$ -Abhängigkeit, wurden Überlappsterme bereits zu Anfang der Ära direkter SCF-Methoden für das Screening eingesetzt (siehe beispielsweise die Referenzen [120, 122]).

Die Qualität der MM0-Schranke sinkt drastisch mit steigendem Drehimpuls der beteiligten Ladungsverteilungen und kleine Bra-Ket-Abstände. In der Praxis führt dies zu großen und schlecht kontrollierbaren numerischen Fehlern, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen. Eine in der Praxis nützlichere Integralabschätzung kann durch die Kombination der Schwarz-Integrale mit dem  $1/R$ -Verhalten erzielt werden:

$$|(\mu\nu|\lambda\sigma)| \approx \begin{cases} Q_{\mu\nu}Q_{\lambda\sigma} & R \leq 1 \\ \frac{Q_{\mu\nu}Q_{\lambda\sigma}}{R} & R > 1 \end{cases} \quad (3.18)$$

Dieser im Folgenden als QQ/R bezeichnete Schätzwert ist wegen  $Q_{\mu\nu}Q_{\lambda\sigma} > |S_{\mu\nu}S_{\lambda\sigma}|$  eine obere Schranke zu MM0, aber nicht notwendigerweise für das exakte Zweielektronenintegral. Die Verwendung der Schwarz-Integrale dämpft den Fehler der MM0-Schranke für kleine Bra-Ket-Abstände, da QQ/R für  $R \leq 1$  in die rigorose Schwarz-Schranke übergeht.

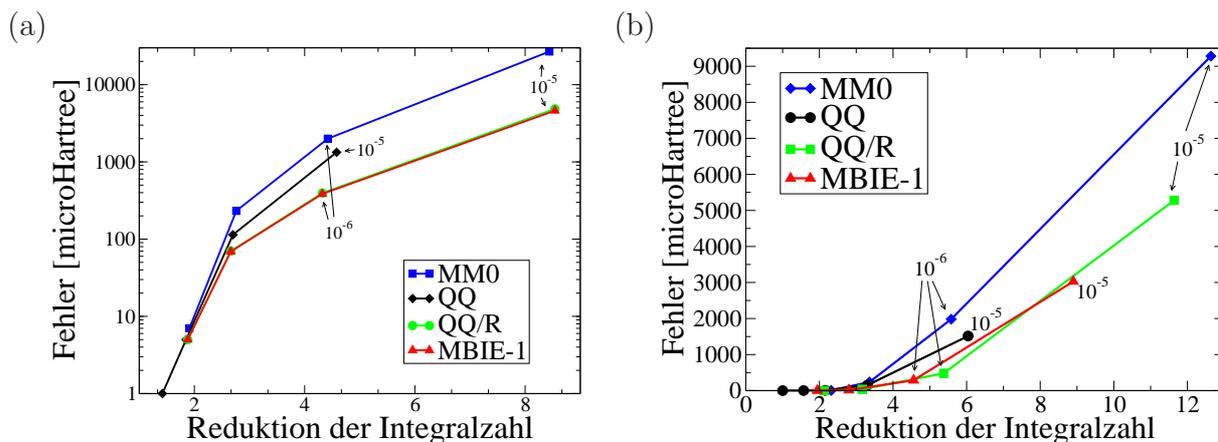


Abbildung 3.4: Auftragung der Fehler in der Austauschenergie gegen den Faktor der Reduktion der Integralzahl (a) beim  $C_{20}H_{42}$  und (b) beim  $(A - T)_1$ -Basenpaar in der 6-31G\* Basis bei Integral-Thresholds von  $10^{-9}$  bis  $10^{-5}$ .

Um die Qualität der Integralschranken zu überprüfen, werden zunächst die Coulomb- und Austauschmatrizen linearer Alkane und eines DNA-Basenpaares berechnet und die Anzahl an berechneten Integralen sowie der Fehler in der Gesamtenergie relativ zum exakten Ergebnis (QQ/ $10^{-10}$ ) verglichen. Dazu wird stets die selbe konvergierte Dichtematrix verwendet (QQ-Screening, Integral- und SCF-Thresholds  $10^{-10}/10^{-7}$ ).

Bei gleichem Integralthreshold wird die Anzahl an Integralen sowohl beim MM0- als auch QQ/R-Screening im Vergleich zum Schwarz-Screening deutlich reduziert. Wie die Abb. 3.4 jedoch zeigt, liegt die Anzahl an Integralen bei vergleichbarem Fehler in der Energie in vergleichbaren Größenordnungen. Bei MM0 ist der Fehler bei gleicher Reduktion der Integralzahl sogar deutlich größer als beim QQ-Screening, was die bereits von Häser und Ahlrichs [138] gefundene Problematik unterstreicht: Bei nicht-rigorosen Schranken müssen die numerischen Thresholds mitunter so weit gesenkt werden, dass sich kein praktischer Vorteil mehr ergibt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Ergebnisse für die nachfolgend herzuleitende MBIE-Schranke aufgetragen. Diese Schranke liefert für alle Testsysteme ein gutes Verhältnis zwischen numerischem Fehler und der Reduktion der Integralzahl.

Trotzdem ist dem QQ/R-Screening eine recht gute Performance zu attestieren, was eine spätere Weiterentwicklung dieser Schranke möglich erscheinen lässt. Für die hier betrachteten Beispielsysteme bietet sie ebenfalls einen guten Kompromiss zwischen Fehler und Reduktion der Integralzahl. Dieses Ergebnis ist umso erstaunlicher, als das QQ/R-Screening bei diesen Testsystemen bis zu 8% der numerisch signifikanten Integrale verwirft. Dies legt den Schluss nahe, dass hier eine zufällige Fehlerkompensation auftritt.

Weiteren Aufschluss über die Systematik der Fehlerverteilung der einzelnen Integralschranken liefert das Skalenverhalten des Fehlers mit der Systemgröße. Bei den rigorosen Screening-Verfahren (Schwarz und MBIE) findet man ein sehr viel systematischeres Verhalten, wie in Abb. 3.5 dargestellt ist. Dies unterstützt ebenfalls die Vermutung, dass es

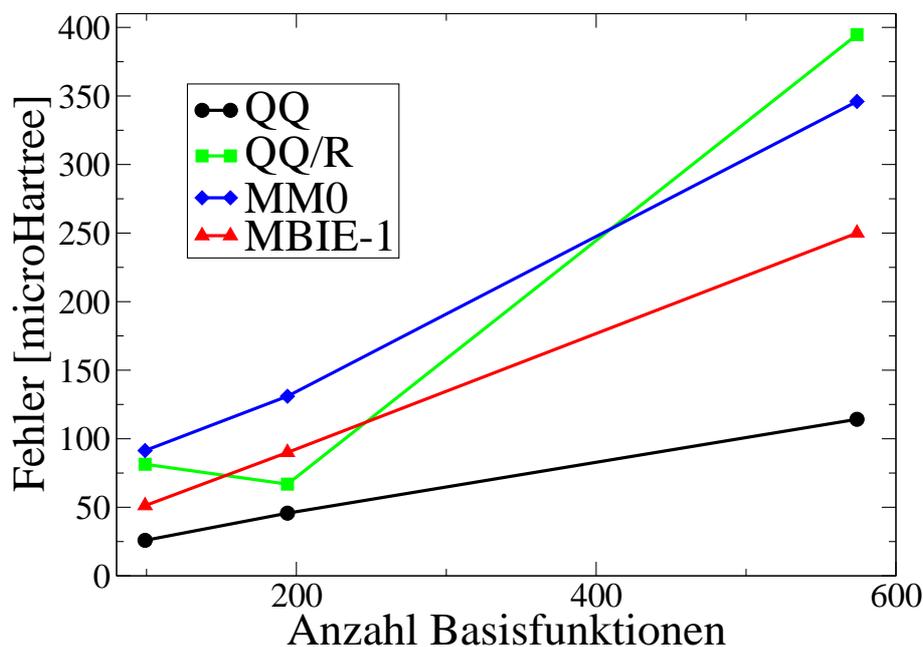


Abbildung 3.5: Skalverhalten des numerischen Fehlers mit der Systemgröße bei linearen Alkanen  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 5, 10, 20$ ) in der 6-31G\* Basis (Threshold  $10^{-7}$ ).

beim QQ/R-Screening zu einer zufälligen Fehlerkompensation kommt.

Bei der Berechnung von Energiedifferenzen wie beispielsweise bei der Berechnung von Wechselwirkungs- oder Reaktionsenergien kann es bei einem unsystematischen Skalverhalten wie bei QQ/R zu einer Verstärkung des numerischen Fehlers kommen, während es bei QQ zu einer sehr systematischen Fehlerrückbildung kommt. Zur Illustration dieses Effekts wurde die Dimerisierungsenergie der Graphit-Moleküle  $C_{24}H_{12}$  bzw.  $C_{54}H_{18}$  im Schichtabstand von 4 Å mit QQ- und QQ/R-Screening berechnet und mit der „exakten“ HF-Wechselwirkungsenergie von 4.4 bzw. 16.1 kcal/mol ( $QQ/10^{-10}$ ) verglichen. Auf Grund des stark unsystematischen Skalverhaltens der Fehler bei QQ/R (siehe Tab. 3.1) ist der numerische Fehler 5.5- bis 24-mal größer als beim QQ-Screening vergleichbarer Integralzahlen und beträgt bis zu 25% der Wechselwirkungsenergie.

Mit diesen numerischen Beispielen wird zum einen nochmals bekräftigt, dass die numerischen Fehler nicht-rigoroser Schranken je nach der jeweiligen Fehlerverteilung dazu führen können, dass die Schranken praktisch unbrauchbar werden. Zugleich wurde demonstriert, welche (verheerende) Auswirkung ein unsystematisches Skalverhalten des numerischen Fehlers mit der Systemgröße haben kann. Zumindest bei den gewählten Beispielen scheinen nicht-rigorose Schranken besonders anfällig für dieses Problem zu sein, was letztlich vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Qualität dieser Schranken stark vom Systemtyp (Größe, Delokalisation, Konformation etc.) abhängen. Es ist zu erwarten, dass dieses Verhalten bei einer Veränderung der Systemeigenschaften wie beispielsweise dem Ausmaß der Delokalisierung, die beispielsweise bei der Berechnung chemischer Reaktionen auftreten

	$\vartheta$	#ints <sup>a)</sup>		Fehler <sup>b)</sup>	
		QQ	QQ/R	QQ	QQ/R
C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	8	424	330	1	2
	7	343	231	74	22
	6	259	167	632	878
2xC <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	8	3392	2501	2	30
	7	2675	1873	155	1804
	6	1968	1318	1622	9791
C <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	8	4888	3699	22	36
	7	3715	2501	321	1380
	6	2597	1911	1499	4331
2xC <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	8	37149	26910	50	120
	7	27863	18029	411	6567
	6	19459	12038	3119	11055

<sup>a)</sup> Anzahl an Integralen in Millionen.

<sup>b)</sup> Fehler in der Gesamtenergie in  $\mu$ Hartree.

Tabelle 3.1: Anzahl an Integralen und numerische Fehler für QQ- und QQ/R-Screening bei Graphitsystemen in der 6-31G\* Basis.

	QQ <sup>a)</sup>	QQ/R <sup>b)</sup>
2xC <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	0.2	1.1
2xC <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	0.1	2.4

<sup>a)</sup> Threshold  $10^{-6}$

<sup>b)</sup> Threshold  $10^{-7}$

Tabelle 3.2: Fehler in der Dimerisierungsenergie (in kcal/mol) für Graphitsysteme mit einem Schichtabstand von 4Å (willkürlich gewählt). Die Thresholds wurden so gewählt, dass vergleichbare Integralzahlen und Größenordnungen der numerischen Fehler resultieren.

kann, oder bei Verwendung größerer Basissätze mit diffuseren Funktionen noch stärker ausgeprägt ist. Diese Abhängigkeit ist bei rigorosen Schranken ähnlicher Fehlerverteilungen zwangsläufig geringer, da unabhängig vom System garantiert ist, dass die Schranke immer nur nach oben vom exakten Integralwert abweichen kann.

### 3.3 Multipolentwicklung der Zweielektronenintegrale

Wie eingangs dargelegt wurde, soll im Folgenden eine neue Integralschranke hergeleitet werden, welche das  $1/R$ -Verhalten der Zweielektronenintegrale rigoros berücksichtigt. Dabei wird von einer Multipolentwicklung ausgegangen, über die nun ein kurzer Überblick gegeben wird.

Das Zweielektronenintegral zweier Ladungsverteilungen  $\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}_1) \equiv \Omega_A(\mathbf{r}_1)$  beziehungsweise  $\Omega_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}_2) \equiv \Omega_B(\mathbf{r}_2)$ , die um die Zentren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  verteilt sind, beschreibt die Coulomb-Abstoßung zwischen diesen beiden Verteilungen. Diese kann, wie aus der klassischen Elektrodynamik bekannt, in Beiträge einzelner Multipol-Komponenten zerlegt werden [20, 183, 187–194]. Dazu werden die Elektronenkoordinaten relativ zu den Zentren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{1A} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{A} \\ \text{und } \mathbf{r}_{2B} &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{B}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

der Vektor des relativen interelektronischen Abstands

$$\Delta\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{1A} - \mathbf{r}_{2B}, \quad \Delta r_{12} = |\Delta\mathbf{r}_{12}| \quad (3.20)$$

und der Abstand zwischen den Zentren

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} - \mathbf{B}, \quad R = |\mathbf{R}| \quad (3.21)$$

definiert. Für nicht-überlappende Ladungsverteilungen, d.h. für

$$\Delta r_{12} < R, \quad (3.22)$$

kann der Coulomb-Operator dann wie folgt als Reihe in orthogonalen Funktionensystemen über sphärische Koordinaten ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} r_{12}^{-1} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta r_{12}}{R^{n+1}} P_n(\cos \theta) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left( \frac{4\pi}{2n+1} \right) \left( \frac{\Delta r_{12}^n}{R^{n+1}} \right) Y_{nm}(\theta_{12}, \phi_{12}) Y_{nm}^*(\theta_{AB}, \phi_{AB}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n R_{nm}(\Delta\mathbf{r}_{12}) I_{nm}^*(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Dabei werden die Radial- und Winkelanteile der  $\mathbf{R}$ - und  $\Delta\mathbf{r}_{12}$ -Vektoren zunächst durch eine Expansion des zwischen den beiden Vektoren aufgespannten Winkels

$$\theta = \angle(\Delta\mathbf{r}_{12}, \mathbf{R}) \quad (3.24)$$

in den wohlbekanntenen Legendre-Polynomen

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n \quad (3.25)$$

separiert. Danach folgt eine Separation der Winkelanteile von Kern- und Elektronenkoordinaten durch Einsetzen des Additionstheorems für die Kugelflächenfunktionen  $Y_{nm}$  (*spherical harmonics*),

$$P_n(x) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(x) Y_{nm}^*(x). \quad (3.26)$$

Dadurch werden die Winkelanteile der Elektronen- und Kernkoordinaten separiert. Die Radialteile sind bereits nach der Expansion in Kugelflächenfunktionen entkoppelt.

Zur kompakteren Darstellung ist es praktisch, die regulären und irregulären Körperflächenfunktionen (*regular* bzw. *irregular solid harmonics*) zu verwenden [20],

$$\begin{aligned} R_{nm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{(n-m)!(n+m)!}} r^n C_{nm}(\vartheta, \varphi), \\ I_{nm}(\mathbf{R}) &= \frac{\sqrt{(n-m)!(n+m)!}}{R^{n+1}} C_{nm}(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (3.27)$$

wobei die Körperflächenfunktionen (in der Racah-Normierung) wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} C_{nm}(\mathbf{r}) &= r^n C_{nm}(\vartheta, \varphi), \\ C_{nm}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}} Y_{nm}(\vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Diese Formulierung der Multipolentwicklung ist für die folgende Herleitung der multipolbasierten Integralschranken (MBIE) besonders geeignet.

Für die effiziente Implementierung zur Berechnung von Zweielektronenintegralen wendet man das Additionstheorem der Körperflächenfunktionen an, um zur vollständigen Separation der Koordinaten von Elektron 1 und 2 zu gelangen,

$$r_{12}^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=-l}^l R_{nm}(\mathbf{r}_{1A}) \Theta_{nm,lk}(\mathbf{R}) R_{lk}(\mathbf{r}_{2B}). \quad (3.29)$$

Hierbei wurde der sich ergebende Paritätsfaktor von  $(-1)^l$  in den der sphärische Wechselwirkungstensor (*interaction tensor*) absorbiert:

$$\Theta_{nm,lk}(\mathbf{R}) = (-1)^l I_{n+l,m+k}^*(\mathbf{R}). \quad (3.30)$$

Einsetzen der Entwicklung für den Operator das Zweielektronenintegral liefert schließlich die sphärische Multipolentwicklung des Integrals

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{nm} \sum_{lk} q_{nm}^A \Theta_{nm,lk}^{AB} q_{lk}^B \quad (3.31)$$

mit den sphärischen Multipolmomenten  $q_{nm}$  über reguläre Körperflächenfunktionen

$$q_{nm}^A = \int d\mathbf{r} R_{nm}(\mathbf{r}_A) \Omega_A(\mathbf{r}_A). \quad (3.32)$$

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen verwendet, lautet diese Entwicklung in Matrix-Vektor-Form

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \mathbf{q}^A \cdot \Theta^{AB} \cdot \mathbf{q}^B. \quad (3.33)$$

Alternativ kann eine Entwicklung in kartesischen Koordinaten hergeleitet werden,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{klm} \sum_{k'l'm'} (-1)^{k'+l'+m'} Q_{klm}^A T_{k+k',l+l',m+m'}^{AB} Q_{k'l'm'}^B, \quad (3.34)$$

wobei die kartesischen Multipolintegrale durch

$$Q_{klm}^A = \frac{1}{k!l!m!} \int d\mathbf{r} x_A^k y_A^l z_A^m \Omega_A(\mathbf{r}_A) \quad (3.35)$$

und der kartesische Multipoltensor nach der Cipriani-Silvi-Formel [195] durch

$$\begin{aligned} T_{klm}^{AB} &= \frac{\partial^{k+l+m}}{\partial R_x^k \partial R_y^l \partial R_z^m} \left( \frac{1}{R} \right) \\ &= (-1)^{k+l+m} \frac{k!l!m!}{2^{k+l+m} R^{k+l+m+1}} \sum_{s=0}^{\lfloor k/2 \rfloor} \sum_{t=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} \sum_{u=0}^{\lfloor m/2 \rfloor} \\ &\quad \times \frac{(-1)^{s+t+u} [2(k+l+m) - 2s - 2t - 2u]!}{s!t!u!(k-2s)!(l-2t)!(m-2u)!(k+l+m-s-t-u)!} \\ &\quad \times \left( \frac{R_x}{R} \right)^{k-2s} \left( \frac{R_y}{R} \right)^{l-2t} \left( \frac{R_z}{R} \right)^{m-2u} \end{aligned} \quad (3.36)$$

gegeben ist.

Streng genommen überlappen die in der Quantenchemie auftretenden kontinuierlichen Ladungsverteilungen (z.B. Gauß-Produkte der Basisfunktionen) immer in einem gewissen Maße. Daher ist das Konvergenzkriterium (3.22) der Multipolentwicklung nie streng erfüllt. Man kann jedoch zeigen, dass der durch die Verwendung der Multipolentwicklung verursachte Fehler in der Wechselwirkungsenergie für ein Zweielektronenintegral über  $s$ -Funktionen kleiner als eine bestimmte relative Fehlerschranke  $10^{-\vartheta}$  ist,

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\sigma)^{(\text{exakt})} &= (\mu\nu|\lambda\sigma)^{(\text{Multipol})} + \text{Fehler} \\ \text{Fehler} &\leq 10^{-\vartheta} \cdot (\mu\nu|\lambda\sigma)^{(\text{Multipol})}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

wenn der Abstand zwischen den Bra- und Ket-Ladungsverteilungen  $\Omega_A$  bzw.  $\Omega_B$  gemäß

$$R > R_A + R_B \quad (3.38)$$

größer als die Ausdehnungskriterien  $R_A$  bzw.  $R_B$  der Ladungsverteilungen ist. Die Ausdehnungen lassen sich für  $s$ -Funktionen analytisch berechnen gemäß [20]

$$\begin{aligned} R_A &= \frac{\operatorname{erfc}^{-1}(10^{-\vartheta})}{\sqrt{\zeta_A}} \\ R_B &= \frac{\operatorname{erfc}^{-1}(10^{-\vartheta})}{\sqrt{\zeta_B}}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Für Funktionen höherer Drehimpulse lassen sich ebenfalls Ausdehnungskriterien herleiten [196] (siehe auch Kap. 3.4.4). Es lässt sich nochmals betonen, dass der exakte Wert der Zweielektronenintegrale mit Hilfe der Multipolentwicklung, kombiniert mit einem wohl-gewählten Ausdehnungskriterium, praktisch bis auf beliebige numerische Genauigkeit reproduziert werden kann.

Auf eine detaillierte Herleitung und weiterführende Diskussion der mathematischen Eigenschaften der Multipolentwicklung soll hier aus Platzgründen nicht eingegangen werden. Für eine didaktische Darstellung der Herleitung sei auf das Lehrbuch von Eyring, Walter und Kimball [197] und den Übersichtsartikel von Ochsenfeld, Kussmann und Lambrecht verwiesen [116]. Untersuchungen des Konvergenzverhaltens im Rahmen der intermolekularen Wechselwirkung finden sich in den grundlegenden Arbeiten von Kutzelnigg und Mitarbeitern [198] sowie Ahlrichs [199]. Ein allgemeiner Konvergenzbeweis ist bei Sherbinin *et al.* [200] zu finden. Interessante alternative Multipolentwicklungen mit erweitertem Konvergenzbereich sind beispielsweise Ref. [201–203] zu entnehmen.

### 3.4 Herleitung der multipol-basierten Integralschranken

Aus der Wechselwirkungsmatrix  $\Theta$  bzw. dem kartesischen Multipoltensor  $T$  wird ersichtlich, dass die Terme der Multipolentwicklung der Ordnung  $\ell = n + l$  (sphärisch) bzw.  $\ell = k + l + m + k' + l' + m'$  (kartesisch) eine  $R^{-(\ell+1)}$ -Abhängigkeit aufweisen. Daher wird die Multipolentwicklung als Ausgangspunkt für die Entwicklung der multipol-basierten Integralschranken (Multipole Based Integral Estimates, MBIE) verwendet. Unglücklicherweise ist es rechentechnisch zu aufwendig, die Multipolentwicklung bis zu hohen Ordnungen zu verwenden, nur um den Wert eines Integrals abzuschätzen. Deshalb wird die Serie im Folgenden derart (rigoros) vereinfacht, dass sie bis zu unendlicher Ordnung aufsummiert werden kann und sich so einfache Ausdrücke als Schranken ergeben.

Um die Notation abzukürzen, werden die einzelnen Terme der Multipolentwicklung von der Ordnung  $\ell$  im Folgenden (hier exemplarisch für die sphärische Multipolentwicklung)

als

$$\begin{aligned}
 \frac{MM^{(\ell)}}{R^{\ell+1}} &= \sum_{m=-\ell}^{\ell} R_{\ell m}(\Delta \mathbf{r}_{12}) I_{\ell m}^*(\mathbf{R}) \\
 &= \sum_{n+l=\ell} \sum_{m=-n}^n \sum_{k=-l}^l R_{nm}(\mathbf{r}_{1A}) \Theta_{nm,lk}(\mathbf{R}) R_{lk}(\mathbf{r}_{2B})
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

abgekürzt. Es ist wohlbekannt [20], dass die Multipolentwicklung der Zweielektronenintegrale bei Wahl angemessener Ausdehnungskriterien für die Ladungsverteilungen innerhalb der numerischen Genauigkeit konvergiert. Daher müssen die Beträge der Multipolterme ab einer bestimmten Ordnung  $\ell_0$  sinken (man kann zeigen, dass die Reihe absolut konvergent ist [200]):

$$\ell > \ell_0 : \quad \left| \frac{MM^\ell}{R^{\ell+1}} \right| < \left| \frac{MM^{(\ell-1)}}{R^\ell} \right| \tag{3.41}$$

Die Grundidee der MBIE-Schranken ist daher, alle Multipolterme ab einer bestimmten Ordnung  $\ell_0$  durch Terme niedrigerer Ordnung abzuschätzen,

$$\begin{aligned}
 |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{MM^{(0)}}{R} \right| + \left| \frac{MM^{(1)}}{R^2} \right| + \dots + \left| \frac{MM^{(\ell_0)}}{R^{\ell_0+1}} \right| + \left| \frac{MM^{(\ell_0+1)}}{R^{\ell_0+2}} \right| + \dots \\
 &\leq \left| \frac{MM^{(0)}}{R} \right| + \left| \frac{MM^{(1)}}{R^2} \right| + \dots + \left| \frac{MM^{(\ell_0)}}{R^{\ell_0+1}} \right| \sum_{a=0}^{\infty} \frac{c_a}{R^a},
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

wobei die  $c_a$  geeignete Koeffizienten sind. Wenn  $\ell_0$  exakt bekannt ist, werden die Terme für  $a = 1, 2, \dots, \infty$  immer kleiner werden und die Reihe konvergiert, so dass sie durch ihren Grenzwert ersetzt werden kann.

Diese Idee erinnert an eine einfache Methode, die Wechselwirkungsenergie von Punktladungen abzuschätzen (wobei allerdings zu betonen ist, dass es sich hierbei lediglich um eine sehr einfache intuitive Interpretation des Folgenden handelt!). Hier gilt wegen  $|P_n(\cos \theta)| \leq 1$ , dass die Multipolentwicklung von  $r_{12}^{-1}$  von oben gebunden ist,

$$r_{12}^{-1} \leq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta r_{12}}{R^{n+1}} \equiv \frac{1}{R} \sum_{n=0}^{\infty} x^n, \quad x = \frac{\Delta r_{12}}{R}. \tag{3.43}$$

Für nicht-überlappende Verteilungen von Punktladungen ( $\Delta r_{12} < R$  bzw.  $|x| < 1$ ) konvergiert die Multipolentwicklung gegen das exakte Ergebnis. Die unendliche Summation kann exakt ausgeführt werden<sup>3</sup> und man erhält:

$$r_{12}^{-1} \leq \frac{1}{R - \Delta r_{12}}. \tag{3.44}$$

<sup>3</sup>Da diese geometrische Reihe für  $|x| < 1$  konvergiert, kann sie durch ihren Grenzwert ersetzt werden:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1$$

Die Konvergenzbedingung ist für nicht-überlappende Ladungsverteilungen ( $\Delta r_{12} < R$ ) stets erfüllt.

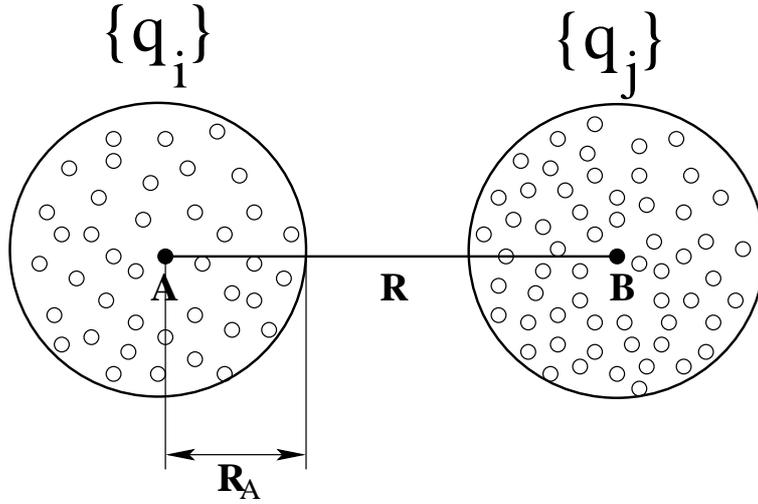


Abbildung 3.6: Abschätzung der Wechselwirkungsenergie zweier Punktladungsverteilungen (kleine offene Kreise)  $\{q_i\}$  und  $\{q_j\}$ . Die Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen  $\{q_i\}$  und  $\{q_j\}$  kann nach oben abgeschätzt werden, wenn anstelle des exakten Abstandes  $R$  der zwischen den Punktladungen minimal mögliche Abstand  $R'$  verwendet wird:  $R' = R - R_A - R_B$ .

Die Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen ist exakt durch diesen Ausdruck von oben gebunden. Für zwei Mengen  $\{q_i\}$  und  $\{q_j\}$  von Einheitsladungen (siehe Abb. 3.6) ist  $r_{1A}$  maximal gleich der maximalen Entfernung einer Punktladung vom Zentrum  $A$ , also der Ausdehnung  $R_A$  (analog für  $R_B$ ).  $\Delta r_{12}$  kann daher maximal gleich der Summe aus den beiden Ausdehnungen sein,

$$\Delta r_{12}^{\max} = R_A + R_B. \quad (3.45)$$

Die Wechselwirkungsenergie  $U$  kann daher abgeschätzt werden zu

$$U \leq \sum_{\{q_i\}} \sum_{\{q_j\}} \frac{q_i q_j}{R - \Delta r_{12}^{\max}}. \quad (3.46)$$

Für kontinuierliche Ladungsverteilungen ist diese einfache Abschätzung allerdings nicht anwendbar, da weder die Ausdehnungen noch die Koeffizienten  $c_a$  der Reihe (3.42) bekannt sind. Im Folgenden wird jedoch ein Verfahren entwickelt, mit dem die Reihe (3.42) rigoros aufsummiert werden kann.

Wenn es ebenfalls für kontinuierliche Ladungsverteilungen möglich wäre, Multipolterme höherer Ordnung auf einfache Weise durch Terme niedrigerer Ordnung abzuschätzen, dann könnte auch hier die Multipolentwicklung bis zur unendlichen Ordnung aufsummiert werden, so dass eine rigorose und doch einfach zu berechnende Schranke erhalten würde. Im Folgenden wird gezeigt, dass dies tatsächlich auch für kontinuierliche Ladungsverteilungen möglich ist.

### 3.4.1 Sphärische Multipolentwicklung

Nach dieser Darlegung der Grundidee zur Entwicklung einer rigorosen oberen Integralschranke für das Zweielektronenintegral werden nun die expliziten Ausdrücke hergeleitet. Abzuschätzen ist das Integral  $(A|B)$ , wobei die Bra- und Ket-Ladungsverteilungen  $\Omega_A$  bzw.  $\Omega_B$  eine Ausdehnung von  $\tilde{R}_A$  bzw.  $\tilde{R}_B$  haben. Für den Moment wird davon ausgegangen, dass diese Ausdehnungen exakt bekannt seien. Dann ist bekannt, dass die Multipolentwicklung konvergiert, wenn der Abstand  $R$  zwischen den Bra- und Ket-Ladungsverteilungen größer als das Wohlsepariertheits- oder auch Nichtüberlappungskriterium  $\tilde{R}_{A+B}$  ist,

$$R \equiv R_{AB} > \tilde{R}_{A+B} \equiv \tilde{R}_A + \tilde{R}_B. \quad (3.47)$$

Da kontinuierliche Ladungsverteilungen stets in einem gewissen Maße überlappen, konvergiert die Multipolentwicklung streng genommen nur asymptotisch, d.h. wenn die Beiträge zum Integral in den divergenten Regionen der Integration vernachlässigbar sind. Wenn nur eine bestimmte numerische Genauigkeit benötigt wird, kann die Reihe nach einer Ordnung von  $n_{max}$  Termen abgebrochen werden.

An dieser Stelle ist es praktisch, die „absoluten sphärischen Multipolintegrale“ der Ordnung  $n$  zu definieren:

$$\mathcal{M}_A^{(n)} = \int r^2 dr |\Omega_A(r)r^n|. \quad (3.48)$$

Diese entsprechen mit Ausnahme einiger Normierungskonstanten dem Radialteil der sphärischen Multipolintegrale über reguläre Körperflächenfunktionen, wobei allerdings der Absolutwert der Integranden verwendet wird. Diese sind echte obere Schranken an die echten Multipolintegrale der selben Ordnung:

$$|M^{(n)}| \leq \mathcal{M}^{(n)}. \quad (3.49)$$

Jedes absolute Multipolintegral  $\mathcal{M}^{(n)}$  finiter Ordnung  $n$  ist von oben gebunden durch ein absolutes Multipolintegral  $\mathcal{M}^{(k)}$  multipliziert mit einer geeigneten Konstante  $c_{nk}$ ,

$$\mathcal{M}^{(n)} \leq c_{nk} \mathcal{M}^{(k)}. \quad (3.50)$$

Hierbei kann  $k$  auch eine niedrigere Multipolordnung sein, wenn  $c_{nk}$  entsprechend gewählt wird.

Um eine obere Schranke für die absoluten Multipolintegrale herzuleiten, wird folgende wohlbekannte [188, 190, 204, 205] Integralungleichung nun ausgenutzt: Ist eine positive Funktion  $|f(x)|$  in einem messbaren Integrationsgebiet  $X$  von oben gebunden durch eine andere Funktion  $|g(x)|$ , so dass

$$\forall x \in X : |f(x)| \leq C \cdot |g(x)| \quad (3.51)$$

gilt, wobei  $C$  eine positive Konstante ist, dann ist auch das Integral gebunden:

$$\int_X dx |f(x)| \leq C \cdot \int_X dx |g(x)|. \quad (3.52)$$

Da die funktionale Form der Integranden für die Multipolintegrale verschiedener Ordnungen  $n$  und  $k$  (im Folgenden wird  $n > k$  vorausgesetzt) ähnlich sind, ist der Quotient der maximalen Funktionswerte ( $f_{max}$  bei  $r_{max}$ ) der Integranden

$$c_{nk} \equiv \frac{f_{max}(r_{max}^{n+2} |\Omega_A(r)|)}{f_{max}(r_{max}^{k+2} |\Omega_A(r)|)} = \frac{f_{max}(\mathcal{M}^{(n)})}{f_{max}(\mathcal{M}^{(k)})} \quad (3.53)$$

eng mit dem gesuchten Verhältnis der Integrale verwandt:

$$c_{nk} \approx \frac{\mathcal{M}^{(n)}}{\mathcal{M}^{(k)}}. \quad (3.54)$$

Um eine obere Schranke zu erhalten, muss jedoch das Verhalten der Integranden in einzelnen Integrationsbereichen betrachtet werden. Im Intervall  $[1, r_{max}]$  gilt stets

$$\int_1^{r_{max}} r^2 dr r^n |\Omega_A(r)| > c_{nk} \cdot \int_1^{r_{max}} r^2 dr r^k |\Omega_A(r)|, \quad (3.55)$$

da der Polynomteil des Integrals höherer Ordnung in diesem Bereich stets dominiert. Das Multipolintegral höherer Ordnung ist hingegen für  $r \in [0, 1]$  stets kleiner als das niedrigerer Ordnung,

$$\int_0^1 r^2 dr r^n |\Omega_A(r)| < \int_0^1 r^2 dr r^k |\Omega_A(r)|. \quad (3.56)$$

Im restlichen Integrationsgebiet sind die beiden Integrale wegen des dominanten exponentiellen Abklingverhaltens der Gaußfunktion annähernd gleich,

$$\int_{r_{max}}^{\infty} r^2 dr r^n |\Omega_A(r)| \approx c_{nk} \cdot \int_{r_{max}}^{\infty} r^2 dr r^k |\Omega_A(r)| \quad (3.57)$$

Zur Erfüllung der Eigenschaft als obere Schranke ist daher die Untersuchung von Gl. (3.55) der zentrale Punkt. Mit der oben angegebenen Wahl für  $c_{nk}$  ist wegen Gl. (3.55) nicht garantiert, dass ein Multipolintegral höherer Ordnung rigoros nach oben abgeschätzt wird. Dies kann jedoch wie folgt korrigiert werden: Die Unterschätzung in (3.55) kann maximal  $\frac{1}{2}\mathcal{M}^{(n)}$  betragen, wie man aus einer Abschätzung der Integration von 0 bis  $r_{max}$  bestimmen kann (in der Praxis werden sogar nur Fehler in der Größenordnung von 5% gefunden). Die Unterschätzung kann vermieden werden, indem die  $c_{nk}$  nach obiger Definition für die Abschätzung eines Multipolintegrals der Ordnung  $(n - 1)$  verwendet werden. Solange für den Quotienten der Konstanten gilt, dass

$$\frac{c_{nk}}{c_{(n-1)k}} \geq \frac{3}{2}, \quad (3.58)$$

wird dann auch im Integrationsgebiet  $[1, r_{max}]$  eine obere Schranke erhalten. Die Bedingung (3.58) kann leicht eingehalten werden, da  $c_{nk}$  eine konvexe Funktion von  $n$  ist, wie später

diskutiert wird.<sup>4</sup> Im Fall, dass  $\frac{c_{nk}}{c_{(n-1)k}} \leq 1$  ist, wird sogar keine Konstante zur Skalierung benötigt, da dann stets  $\mathcal{M}^{(n)} \leq \mathcal{M}^{(k)}$  gilt.

Der Einfachheit halber werden zunächst absolute sphärische Multipolintegrale über eine s-Gaußfunktion  $\Omega_A^s$  betrachtet. Der Integrand der Multipolentwicklung  $n$ -ter Ordnung hat Maxima bei

$$r_{max} = \sqrt{\frac{n}{2\zeta}} \quad (3.59)$$

mit Funktionswerten am Maximum von

$$f_{max}(|r^n \Omega_A^s|_{r=r_{max}}) = \left(\frac{n}{2e\zeta}\right)^{\frac{n}{2}}. \quad (3.60)$$

Als Skalierungskoeffizient von  $n$ -ter zu  $k$ -ter Ordnung ergibt sich in diesem Fall also

$$\frac{\mathcal{M}_s^{(n)}}{\mathcal{M}_s^{(k)}} \leq c_{nk}^s \equiv \frac{f_{max}(\mathcal{M}_s^{(n+1)})}{f_{max}(\mathcal{M}_s^{(k)})} = \frac{[(n+1)/2e\zeta]^{\frac{n+1}{2}}}{(k/2e\zeta)^{\frac{k}{2}}} = \frac{(n+1)^{\frac{n+1}{2}}}{k^{\frac{k}{2}}} \left(\frac{1}{2e\zeta}\right)^{\frac{n+1-k}{2}}, \quad (3.61)$$

wobei  $c_{kk}^s$  auf 1 gesetzt wird.

Dieses Ergebnis wird nun auf allgemeine Drehimpulse  $l$  verallgemeinert. Hier liegen die Maxima bei

$$r_{max} = \sqrt{\frac{n+l}{2\zeta}} \quad (3.62)$$

mit einem Funktionswert von

$$|r^n \Omega_A|_{r=r_{max}} = \left(\frac{n+l}{2e\zeta}\right)^{\frac{n+l}{2}}. \quad (3.63)$$

Für eine Ladungsverteilung beliebigen Drehimpulses  $l$  findet man daher

$$\frac{\mathcal{M}^{(n)}}{\mathcal{M}^{(k)}} \leq c_{nk} \equiv \frac{(n+1+l)^{\frac{n+1+l}{2}}}{(k+l)^{\frac{k+l}{2}}} \left(\frac{1}{2e\zeta}\right)^{\frac{n+1-k}{2}}, \quad (3.64)$$

wobei wieder  $c_{kk}$  als 1 gewählt wird.

Im Folgenden werden die Koeffizienten  $c_{nk}$  stets so gebildet, dass sie immer größer oder gleich eins sind. Mit Hilfe dieser Konstanten kann man eine rigorose obere Schranke für

---

<sup>4</sup>Die Verwendung des Terms  $(n+1)$ -ter Ordnung für die Abschätzung der  $c_{nk}$  hat einen vernachlässigbaren Effekt auf die Genauigkeit der Schranke, wie aus der nachfolgenden Herleitung deutlich wird. Alternativ kann eine skalierte Gauß-Funktion zur Abschätzung der Integranden herangezogen werden, was allerdings zu einer eher ungenauen oberen Schranke führt. Als dritte Alternative kann einfach die Norm aller Multipolintegrale bis zu einer bestimmten Ordnung gebildet werden, so dass die  $c_{nk}$  für diese Ordnungen exakt bestimmt werden können. Dieser Weg wird in Abschnitt 6.5.3 zur Herleitung optimierter Schranken für Elektronenkorrelationsmethoden besprochen.

die Multipolentwicklung formulieren. Dazu wird jeder Term  $n$ -ter Ordnung als Binominal-Reihe entwickelt,

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta r_{12}^n}{R^{n+1}} P_n(\cos \theta) \right| &\leq \frac{\Delta r_{12}^n}{R^{n+1}} = \frac{|\mathbf{r}_{1A} - \mathbf{r}_{2B}|^n}{R^{n+1}} \\ &\leq \frac{1}{R^{n+1}} \left[ r_{1A}^n + n r_{1A}^{n-1} r_{2B} + \frac{n(n-1)}{2!} r_{1A}^{n-2} r_{2B}^2 + \dots + r_{2B}^n \right] \\ &= \frac{1}{R^{n+1}} \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} r_{1A}^{n-i} r_{2B}^i, \end{aligned} \quad (3.65)$$

wobei die dünn gedruckten  $r$  für die Radialteile der in sphärischen Koordinaten aufgestellten relativen Elektronenkoordinaten stehen. Bei dieser Formulierung wurde die Beschränktheit der Legendre-Polynome ausgenutzt. Es ist zu betonen, dass dies wegen der Separierbarkeit der Multipolintegrale in Radial- und Winkelanteile ebenfalls im Operator-sinne eine obere Schranke darstellt.

Durch Einsetzen dieser oberen Schranke und unter Verwendung der Definitionen für absolute Multipolintegrale kann nun ein Multipolterm der Ordnung  $n$  rigoros auf eine Ordnung  $k$  zurückbezogen werden. Die folgende Herleitung wird zur Vereinfachung der Notation für  $k = 0$  (überlapp-artige Terme) durchgeführt. Eine Herleitung für höhere  $k$  ist analog.

Man erhält

$$\begin{aligned} \left| \frac{MM^{(n)}}{R^{n+1}} \right| &\leq \frac{MM^{(n)}}{R^{n+1}} \leq \frac{MM^{(0)}}{R^{n+1}} \left( c_n^A c_0^B + n c_{n-1}^A c_1^B + \frac{n(n-1)}{2!} c_{n-2}^A c_2^B + \dots + c_0^A c_n^B \right) \\ &= \frac{MM^{(0)}}{R^{n+1}} \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} c_{n-i}^A c_i^B, \end{aligned} \quad (3.66)$$

wobei die Indices  $A$  und  $B$  eingeführt wurden, um die Zugehörigkeit der  $c$ 's zu den Bra- bzw. Ket-Multipolen zu kennzeichnen. Symbolisch geschrieben kann mit der vorangegangenen Herleitung also eine obere Schranke an die Multipolreihe geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \left| \frac{MM^{(0)}}{R} + \frac{MM^{(1)}}{R^2} + \frac{MM^{(2)}}{R^3} + \dots \right| &\leq \frac{MM^{(0)}}{R} + \frac{MM^{(1)}}{R^2} + \frac{MM^{(2)}}{R^3} + \dots \\ &\leq \frac{MM^{(0)}}{R} + c'_{10} \frac{MM^{(0)}}{R^2} + c'_{20} \frac{MM^{(0)}}{R^3} + \dots, \end{aligned} \quad (3.67)$$

wobei die  $c'$  als Erinnerung dienen, dass dies nur eine vereinfachte symbolische Schreibweise für die Summen über  $c_i^A c_j^B$  sind.

Nun wird gezeigt, dass man die  $c$ 's als geometrische Reihe in der Multipolordnung formulieren kann, so dass sich die Reihe bis zur unendlichen Ordnung exakt aufsummieren lässt. Bekanntlich sollte der Grenzwert einen Ausdruck der Form

$$\frac{1}{R} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{R - x \cdot R} \quad (3.68)$$

liefern. Es zeigt sich, dass es praktisch ist, einen neuen verringerten Bra-Ket-Abstand

$$R' \equiv R - R_{A+B} \equiv R - R_A - R_B \quad (3.69)$$

zu definieren. Die Konstanten  $R_{A+B}$  bzw.  $R_A$  und  $R_B$  werden entsprechend den  $c$ 's so gewählt, dass der einfache Ausdruck für den Grenzwert eine obere Schranke darstellt.

Eine Reihenentwicklung liefert ( $R_{A+B}/R < 1$ ):

$$\frac{1}{R} < \frac{1}{R} \left( \frac{1}{1 - R_{A+B}/R} \right) = \frac{1}{R} \left( 1 + \frac{R_{A+B}}{R} + \left( \frac{R_{A+B}}{R} \right)^2 + \dots \right). \quad (3.70)$$

Zunächst wird der Einfachheit halber der führende Term der Reihe für  $n \rightarrow \infty$  betrachtet. Dieser lautet

$$\sum_{n=0}^{\infty} \binom{n}{i} c_{n-i}^A c_i^B = c_n^A c_0^B + c_0^A c_n^B \quad \text{für } n \rightarrow \infty. \quad (3.71)$$

Ferner wird zunächst angenommen, dass alle höheren Glieder der Multipolentwicklung durch nur einen einzelnen Term  $\frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R'}$  nach oben abgeschätzt werden sollen. Eine obere Schranke kann nur erhalten werden, wenn der Parameter  $R_{A+B}$  die Bedingung

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R'} &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R} \left( 1 + \frac{R_{A+B}}{R} + \frac{R_{A+B}^2}{R^2} + \frac{R_{A+B}^3}{R^3} + \dots \right) \\ &\geq \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R} \left( 1 + \frac{c_1^A c_0^B + c_0^A c_1^B}{R} + \frac{c_2^A c_0^B + c_0^A c_2^B}{R^2} + \frac{c_3^A c_0^B + c_0^A c_3^B}{R^3} + \dots \right) \end{aligned} \quad (3.72)$$

erfüllt. Durch termweises Vergleichen der einzelnen Potenzen von  $R^{-1}$  erhält man schließlich

$$R_{A+B} > \sqrt[n]{c_n^A c_0^B + c_0^A c_n^B}, \quad (3.73)$$

oder als noch restriktivere Schranke

$$R_A > \sqrt[n]{c_n^A c_0^B}, \quad (3.74)$$

wobei dies (im hier betrachteten Grenzfall  $n \rightarrow \infty$ ) die Gültigkeit der Schranke bis zur Ordnung  $n - 1$  garantiert.

Nun wird die Schranke für den Fall  $n < \infty$  hergeleitet und für jeden höheren Multipolterm ein Term niedrigerer Ordnung verwendet. Die hierbei zu erfüllenden Bedingungen für  $R_A$  und  $R_B$  sollten weniger restriktiv sein als im vorigen Fall.

Die neuen Multipolterme und ihre Reihenentwicklungen lauten

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R'} &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R} \left( 1 + \frac{R_{A+B}}{R} + \frac{R_{A+B}^2}{R^2} + \frac{R_{A+B}^3}{R^3} + \dots \right) \\ \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R'^2} &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R^2} \left( 1 + 2 \frac{R_{A+B}}{R} + \frac{2 \cdot 3}{2!} \frac{R_{A+B}^2}{R^2} + \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{3!} \frac{R_{A+B}^3}{R^3} + \dots \right) \\ \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R'^3} &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R^3} \left( 1 + 3 \frac{R_{A+B}}{R} + \frac{3 \cdot 4}{2!} \frac{R_{A+B}^2}{R^2} + \frac{3 \cdot 4 \cdot 5}{3!} \frac{R_{A+B}^3}{R^3} + \dots \right). \end{aligned} \quad (3.75)$$

Wieder wird ein termweiser Vergleich der Ausdrücke gleicher Ordnung in  $R^{-1}$  durchgeführt. Im Grenzfall  $n \rightarrow \infty$  erhält man

$$\begin{aligned} R^{-2} : R_{A+B} &\geq c_1^A c_0^B + c_0^A c_1^B, \\ R^{-3} : R_{A+B}^2 + 2R_{A+B} &\geq c_2^A c_0^B + c_0^A c_2^B, \\ R^{-4} : R_{A+B}^3 + \frac{2 \cdot 3}{2!} R_{A+B}^2 + 3R_{A+B} &\geq c_3^A c_0^B + c_0^A c_3^B, \end{aligned} \quad (3.76)$$

so dass die bereits vorangehend hergeleitete Bedingung für  $R_A$  und  $R_B$  ausreicht.

Im allgemeinen Fall von finitem  $n$  müssen alle Terme der Binominalreihe berücksichtigt werden. Wie bereits in der vorangegangenen Herleitung geschehen, wird auch hier termweise in den Ordnungen von  $R^{-1}$  verglichen, und man erhält

$$\begin{aligned} R^{-2} : R_{A+B} &\geq c_1^A c_0^B + c_0^A c_1^B, \\ R^{-3} : R_{A+B}^2 + 2R_{A+B} &\geq c_2^A c_0^B + 2c_1^A c_1^B + c_0^A c_2^B, \\ R^{-4} : R_{A+B}^3 + \frac{2 \cdot 3}{2!} R_{A+B}^2 + 3R_{A+B} &\geq c_3^A c_0^B + 3c_2^A c_1^B + 3c_1^A c_2^B + c_0^A c_3^B, \\ R^{-5} : R_{A+B}^4 + \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{3!} R_{A+B}^3 + \frac{3 \cdot 4}{2!} R_{A+B}^2 + 4R_{A+B} &\geq c_4^A c_0^B + 4c_3^A c_1^B + \frac{4 \cdot 3}{2!} c_2^A c_2^B + 4c_1^A c_3^B + c_0^A c_4^B, \end{aligned} \quad (3.77)$$

mit analogen Ausdrücken für höhere Ordnungen. Da diese Gleichungen für den allgemeinen Fall schwer zu lösen sind, wurde für niedrigere Ordnungen analytisch sowie numerisch bis zu hohen Ordnungen überprüft, ob Gl. (3.78) eine Lösung für diese Gleichungen darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass dies der Fall ist.

Für eine rigore obere Schranke der Multipolentwicklung bis zur Ordnung  $n$  muss daher  $R_A$  (und analog  $R_B$ ) so gewählt werden, dass

$$R_A \geq K \cdot \left( \frac{1}{2\zeta} \right)^{\frac{n+1}{2n}} \quad (3.78)$$

mit

$$K = \frac{(n+1+l)^{\frac{n+1+l}{2n}}}{l^{\frac{l}{2n}}} \left( \frac{1}{e} \right)^{\frac{n+1}{2n}} \quad (3.79)$$

gilt. Hierbei ist  $l$  der Drehimpuls der jeweiligen Ladungsverteilung  $\Omega_A$  ( $\Omega_B$  analog). In Tab. 3.3 sind einige numerische Beispiel für verschiedene Drehimpulse und maximale Multipolordnungen gegeben. Da die hier hergeleiteten Schranken eher konservativ sind (siehe beispielsweise Anmerkung zu Gl. (3.55)), liefern die Parameter aus Tab. 3.3 in der Praxis auch für höhere Drehimpulse und Multipolordnungen obere Schranken.

In der vorangegangenen Herleitung wurden Multipolterme höherer Ordnung auf überlappartige absolute Multipolterme  $\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}$  zurückgeführt ( $n_0 = 0$ ). In analoger Weise können entsprechende Beziehungen für beliebige höhere  $n_0$  hergeleitet werden. Aus der Definition (3.64) der Konstanten  $c_{nk}$  wird deutlich, dass die Restriktionen für  $R_{A+B}$  kleiner werden, wenn höhere Multipolterme  $\mathcal{M}\mathcal{M}^{(k)}$  noch explizit in der Reihe berücksichtigt werden. Die Erfüllung der Gleichungen (3.78) und (3.79) garantiert daher auch für höhere  $n_0$  die Rigorosität der Schranke.

$n_{max}$	$l$	K
15	0	2.43
	1	2.65
	2	2.90
20	0	2.78
	1	2.99
	2	3.22
25	0	3.09
	1	3.29
	2	3.51

Tabelle 3.3: Werte für K (Gl. (3.79)) bei verschiedenen Maximalordnungen der Multipolentwicklung  $n_{max}$  und Drehimpulsen  $l$  der beteiligten Ladungsverteilungen (siehe auch Diskussion im Text).

### 3.4.2 Kartesische Multipolentwicklung

Bevor die endgültigen Arbeitsgleichungen hergeleitet werden, soll nun kurz angedeutet werden, wie analoge Gleichungen für die kartesische Multipolentwicklung hergeleitet werden können. Das Vorgehen ist prinzipiell analog, wenn auch kompliziertere Gleichungen erhalten werden. Für eine eindimensionale Gaußfunktion von  $s$ -Drehimpuls erhält man praktisch das selbe Ergebnis wie für den analogen sphärischen Radialteil. Für dreidimensionale kartesische Integrale mit Multipolordnungen  $n = n_x + n_y + n_z$ ,  $k = k_x + k_y + k_z$  und kartesischen Drehimpulskomponenten  $l_x, l_y, l_z$  erhält man

$$c_{n_x n_y n_z k_x k_y k_z}^{cart} = \frac{(n_x + 1 + l_x)^{\frac{n_x + 1 + l_x}{2}} (n_y + 1 + l_y)^{\frac{n_y + 1 + l_y}{2}} (n_z + 1 + l_z)^{\frac{n_z + 1 + l_z}{2}}}{(k_x + l_x)^{\frac{k_x + l_x}{2}} (k_y + l_y)^{\frac{k_y + l_y}{2}} (k_z + l_z)^{\frac{k_z + l_z}{2}}} \cdot \left( \frac{1}{2e\zeta} \right)^{\frac{n+3-l}{2}}. \quad (3.80)$$

Durch Einsetzen in die kartesische Entwicklung, Berücksichtigung aller Vorfaktoren durch den kartesischen Multipoltensor, und Sammeln von Termen gleicher Ordnung in  $R^{-1}$ , gelangt man zu analogen Termen wie bei der sphärischen Entwicklung (Gl. (3.78)):

$$\frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(n+n')}}{R^{n+n'+1}} \leq \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(k)}}{R^{n+n'+1}} \sum_{\substack{\{n_x n_y n_z\} \in n \\ \{n'_x n'_y n'_z\} \in n'}} c_{n_x n_y n_z k_x k_y k_z}^{cart} |T_{n_x+n'_x, n_y+n'_y, n_z+n'_z}| c_{n'_x n'_y n'_z k_x k_y k_z}^{cart}. \quad (3.81)$$

### 3.4.3 MBIE-Gleichungen

Vorangehend wurde gezeigt, dass es möglich ist, Multipolterme höherer Ordnung rigoros durch Terme niedrigerer Multipolordnung abzuschätzen, indem der Bra-Ket-Abstand  $R$

durch  $R' = R - R_{A+B}$  ersetzt wird. Werden alle Terme bis zur Ordnung  $n_0$  explizit berücksichtigt, dann vereinfacht sich die Multipolreihe dadurch wie folgt:

$$\begin{aligned}
n_0 = 0 : \quad |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(0)}}{R'} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n \right| \\
n_0 = 1 : \quad |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(0)}}{R} + \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(1)}}{R'} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n \right| \\
n_0 = 2 : \quad |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(0)}}{R} + \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(1)}}{R^2} + \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(2)}}{R'} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n \right| \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{3.82}$$

Die jeweils letzten Terme dieser Ausdrücke stellen obere Schranken an die verbleibenden Restglieder der Multipolentwicklung dar. Als geometrische Reihe können sie exakt bis zur unendlichen Ordnung aufsummiert werden und man erhält für  $n_0 = 0, 1, 2, \dots$

$$\begin{aligned}
n_0 = 0 : \quad \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(0)}}{R'} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(0)}}{R' - 1} \\
n_0 = 1 : \quad \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(1)}}{R'} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n - \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(1)}}{R'} &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(1)}}{R'^2 - R'} \\
n_0 = 2 : \quad \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(2)}}{R'} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n - \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(2)}}{R'} - \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(2)}}{R'^2} &= \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(2)}}{R'^3 - R'^2} \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Die Nenner dieser Grenzwerte verhalten sich systematisch,

$$\forall n_0 \in \{0, 1, 2, \dots\} : \quad \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}_{\mu\nu\lambda\sigma}^{(n_0)}}{R'} \sum_{n=n_0}^{\infty} \left(\frac{1}{R'}\right)^n = \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(n_0)}}{R^{n_0+1} - R^{n_0}}, \tag{3.84}$$

so dass sich die Schranken für beliebige Ordnungen einfach formulieren lassen. Einsetzen dieser Grenzwerte in die Multipolreihe liefert schließlich die MBIE-Gleichungen der Ord-

nung  $n_0$ :

$$\begin{aligned}
 \text{MBIE-0 : } \quad |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R' - 1} \right| \\
 \text{MBIE-1 : } \quad |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R} \right| + \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)}}{R'^2 - R'} \right| \\
 \text{MBIE-2 : } \quad |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R} \right| + \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)}}{R^2} \right| \\
 &\quad + \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(2)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(2)}}{R^3 - R'^2} \right| \\
 &\quad \vdots
 \end{aligned} \tag{3.85}$$

Alle diese MBIE-Schranken sind rigorose obere Schranken für die Multipolentwicklung, sofern die Bedingung (3.78) für  $R_A$  und  $R_B$  erfüllt ist. Da bekannt ist, dass die Multipolreihe für  $n = 15 - 20$  numerisch das exakte Ergebnis reproduziert [176], erhält man bei Verwendung dieser Maximalordnungen in Gl. (3.78) eine rigorose obere Schranke für das Zweielektronenintegral. Es ist zu betonen, dass mit der Ordnung  $n_0$  der MBIE-Gleichungen lediglich gemeint ist, welche Multipolordnungen noch explizit berücksichtigt werden, nicht bis zu welcher Ordnung die Gleichungen gültig sind. Aus der Herleitung ist unmittelbar ersichtlich, dass die Schranken um so genauer sind, je mehr Multipolordnungen explizit berücksichtigt werden.

### 3.4.4 Wohlsepariertheitskriterium

Der Bra-Ket-Abstand zwischen den Ladungsverteilungen muss größer als die Summe der Ausdehnungen sein, damit die Konvergenz der Multipolentwicklung (innerhalb der numerischen Genauigkeit) garantiert ist. Bei den üblichen Einsatzgebieten wie beispielsweise CFMM genügen relativ ungenaue Ausdehnungskriterien, da meist das Maximum aller Primitiven in einem kontrahierten Schalenpaar bzw. das Maximum aller Schalenpaare innerhalb einer Box verwendet wird. Die MBIE-Schranken sollen jedoch für beliebige (also auch unkontrahierte) Basisfunktionen rigoros gelten. Gleichzeitig würden unnötig große Ausdehnungen die Anwendbarkeit einschränken. Daher ist eine genaue Bestimmung der Ausdehnungen entscheidend für die Rigorosität der Methode.

Die „räumliche Ausdehnung“  $\tilde{R}_A$  einer Ladungsverteilung  $\Omega_A(\mathbf{r}_A)$  innerhalb eines numerischen Thresholds  $\epsilon$  wird hier definiert durch

$$\forall |\mathbf{r}_A| \geq \tilde{R}_A : \quad \Omega_A(\mathbf{r}_A) \leq \epsilon \equiv 10^{-\eta}, \tag{3.86}$$

wobei  $\eta$  im Folgenden als „Ausdehnungskriterium“ bezeichnet wird.

Basierend auf dieser Definition wurde eine praktische Prozedur entwickelt, mit deren Hilfe die numerische Konvergenz der Multipolreihe sichergestellt ist. Da im Kontext der MBIE-Methode eine möglichst akkurate Bestimmung von  $\tilde{R}_A$  vonnöten ist, werden nicht die üblichen empirischen bzw. approximativen Ausdehnungskriterien eingesetzt, sondern ein numerisches Schema verwendet:

1. Eine Abschätzung 0-ter Ordnung für die Ausdehnung  $\tilde{R}_A^{(0)}$  einer Ladungsverteilung  $\Omega_A$  wird durch das Ausdehnungskriterium für eine Gauß-Funktion von  $s$ -Drehimpuls mit dem selben Exponenten  $\zeta$  erhalten,

$$\tilde{R}_A^{(0)} \approx \sqrt{-\frac{\ln(10^{-\eta})}{2\zeta}}. \quad (3.87)$$

Dieses Kriterium entspricht dem üblichen Ausdehnungskriterium von Gl. (3.39), wobei das erste Glied der Taylor-Entwicklung für die inverse komplementäre Fehlerfunktion eingesetzt wird [206].

2. Die Ausdehnung 0-ter Ordnung wird dann verfeinert, indem mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens die größte Nullstelle der Funktion  $\epsilon - |\Omega_A|$  gesucht wird. Zur Steigerung der rechentechnischen Effizienz und zur Vereinfachung der resultierenden Gleichungen erfolgt diese Suche nur in der kartesischen Richtung mit dem höchsten Drehimpuls (da hier die Ausdehnung am größten ist). Zusätzlich wird angenommen, dass beide Basisfunktionen  $\chi$  der Verteilung  $\Omega_A = \chi_\mu \chi_\nu$  in die selbe Richtung weisen, damit die größtmögliche Ausdehnung erfasst wird. Durch diese Schritte wird das Optimierungsproblem auf eine Dimension  $x$  reduziert, so dass die Ausdehnung  $n$ -ter Ordnung  $\tilde{R}_A^{(n)}$  leicht gemäß

$$\tilde{R}_A^{(n+1)} = \tilde{R}_A^{(n)} - \frac{\epsilon - |\Omega_A|}{\frac{d|\Omega_A|}{dx}} \quad (3.88)$$

erhalten werden kann. Die Gesamtausdehnung einer kontrahierten Ladungsverteilung wird dann als Maximum der Ausdehnungen aller primitiver Verteilungen definiert. Bei der Optimierung der Ausdehnungen für die primitiven Funktionen wird durch die Berücksichtigung der Kontraktionskoeffizienten und der Translationen der primitiven Schalenpaare vom kontrahierten Zentrum darauf geachtet, dass das Wohlsepariertheitskriterium sowohl für alle Primitiven als auch Kontrahierte gilt.

Mit diesem Ausdehnungskriterium ist der durch die Verwendung der Multipolentwicklung verursachte Fehler für Ladungsverteilungen beliebigen Drehimpulses von der Größenordnung  $10^{-\eta} \cdot (\mu\nu|\lambda\sigma)^{(\text{Multipol})}$ . Da die MBIE-Schranke auf dieser Entwicklung beruht, ist der numerische Fehler in der Schranke ebenfalls von dieser Größenordnung. Um also den Betrag eines Integrals bei einem gewählten Threshold von  $10^{-\vartheta}$  zuverlässig abschätzen zu können, muss der Multipol-Fehler mindestens eine, besser noch zwei bis drei Größenordnungen kleiner als der Integral-Threshold sein. Für das Ausdehnungskriterium folgt daher

$$\eta \approx \frac{1}{3}\vartheta, \quad (3.89)$$

was in den folgenden numerischen Studien bestätigt wurde. Für die nachfolgenden Testrechnungen mit Integral-Thresholds von  $\vartheta = 6 - 10$  wurde durchgehend  $\eta = 4$  gesetzt.

Zuletzt erscheint es angebracht, noch einmal die Beziehung zwischen  $R_A$  und  $\tilde{R}_A$  zu betrachten. Beide Parameter können als Ausdehnungen interpretiert werden, allerdings nach sehr unterschiedlichen Definitionen.  $\tilde{R}_A$  ist derjenige Abstand vom Zentrum der Ladungsverteilung, nach dessen Überschreitung die Ladungsdichte stets kleiner als der gewählte Threshold ist.  $R_A$  wird hingegen allein aus dem Verhältnis der Beträge von absoluten Multipolintegralen unterschiedlicher Ordnung berechnet. Wenn sich  $R_A$  überhaupt interpretieren lässt, so entspricht es wohl einem Ausdehnungskriterium in der Coulomb-Metrik.

Einige der nachfolgenden Berechnungen verwenden der programmiertechnischen Einfachheit halber durchgehend  $\tilde{R}_A$  anstelle von  $R_A$ . Es zeigt sich nämlich, dass  $\tilde{R}_A$  mit der vorangehend genannten Wahl für  $\eta$  stets ähnlich oder größer als  $R_A$  ist. Daher ist die Verwendung des hier vorgestellten Ausdehnungskriteriums in der Praxis konservativ.

## 3.5 Numerische Untersuchung der Integralschranken

### 3.5.1 $1/R$ -Abhängigkeit

Um die numerische Genauigkeit der MBIE-0, MBIE-2 und QQ Integralschranken an einzelnen Integralen zu untersuchen, wurden exemplarisch einige Zweielektronenintegrale der Fluorwasserstoff-Dimers  $\text{HF} \cdots \text{HF}$  für verschiedene intermolekulare Abstände  $R_{F\dots H}$  in der linearen Konformation berechnet. Die Integralschranken wurden für Abstände zwischen 1 und 20 Å mit den exakten Integralwerten verglichen. Alle Berechnungen wurden in der 6-31G\*\* Basis und mit einem Ausdehnungskriterium von  $\eta = 4$  für MBIE durchgeführt.

Der schwierigste Test für MBIE sind diffuse Basisfunktionen, da für diese die Ausdehnung und damit die Überlappung der Ladungsverteilungen am größten sind. Deshalb werden hier die Integrale über Basisfunktionen mit dem kleinsten Exponenten betrachtet, hier ein  $(d_{zz}d_{zz}|p_zp_z)$  und ein  $(p_zp_z|ss)$  Integral. Hierbei sind die Bra-Basisfunktionen auf dem Fluoratom des ersten Monomers zentriert, und die Ket-Funktionen auf dem Wasserstoffatom des zweiten Monomers. Damit ist der Bra-Ket-Abstand gleich dem intermolekularen Abstand  $R_{FH}$ . Die kontrahierten Basisfunktionen enthalten primitive Funktionen mit Exponenten im Bereich von  $6.401217 \cdot 10^{-1}$  bis 1.344070.

Abb. 3.7 zeigt den Vergleich der Integralschranken mit den exakten Integralwerten. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die  $1/R$ -Abhängigkeit der exakten Integralwerte bereits für kleine Abstände  $R_{FH}$  einsetzt und dass die exakten Integralwerte im betrachteten Abstandsintervall um über eine Größenordnung variiert. Im Gegensatz dazu enthält das QQ-Integral überhaupt keine Abstandsabhängigkeit. Während der Fehler, um den die Schwarz-Schranke den exakten Integralwert bei kleinen Abständen überschätzt, moderat ist (z.B. ein Faktor von 4.2–4.3 bei 3 Å), wird er für größere Abstände mit einem Faktor von 30–34 bei 20 Å sehr groß.

Die Überschätzung des exakten Wertes mit der MBIE Methode ist deutlich geringer. Bereits mit der MBIE-Schranke niedrigster Ordnung (MBIE-0) erhält man Schranken, die

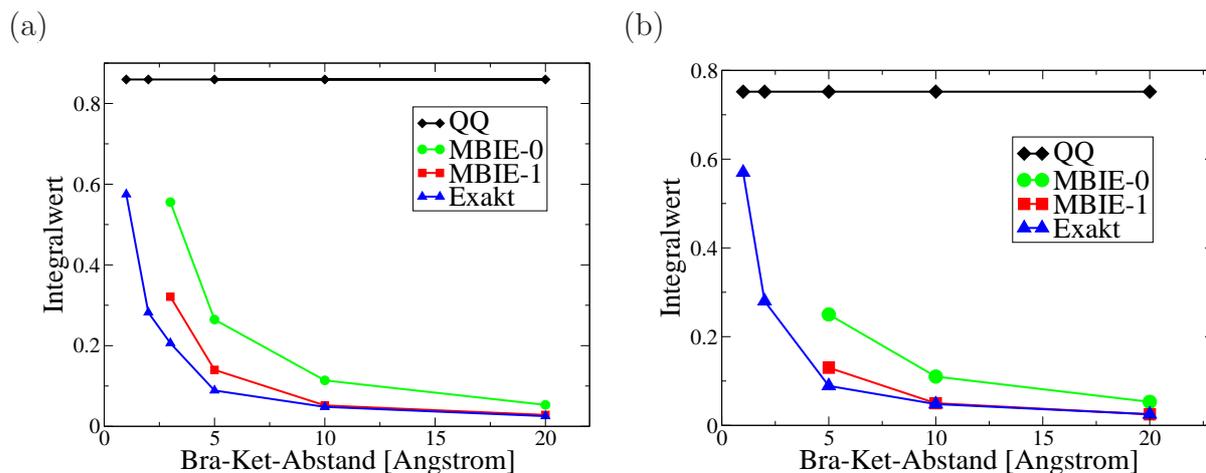


Abbildung 3.7: Vergleich der MBIE-0, MBIE-1 und QQ Integralschranken mit dem exakten  $1/R$ -Verhalten ausgewählter Zweielektronenintegrale im Fluorwasserstoff-Dimer für (a)  $(d_{zz}d_{zz}|p_z p_z)$  mit kleinsten Exponenten von  $8.000000 \cdot 10^{-1}$  auf der Bra- und  $6.401217 \cdot 10^{-1}$  auf der Ket-Seite, sowie (b)  $(p_z p_z|ss)$  mit kleinsten Exponenten  $1.344070$  bzw.  $6.401217 \cdot 10^{-1}$  (entsprechend den diffusesten Funktionen der 6-31G\*\* Basis).

das exakte Verhalten wesentlich besser berücksichtigen. Bei einem Abstand von  $20 \text{ \AA}$  ist der Fehler auf einen Faktor von 2 reduziert, und auch bei kleineren Abständen ist er geringer (bei  $3 \text{ \AA}$  liegt der Faktor beispielsweise bei 2.7–2.9).

Obwohl MBIE-0 bereits eine signifikante Verbesserung im Vergleich zum Schwarz-Screening liefert, verbessert die Berücksichtigung der nächst-höheren Multipolordnung das Ergebnis deutlich. Mit der MBIE-1 Methode wird der Fehler bei  $20 \text{ \AA}$  auf unter 1% reduziert, und auch bei  $3 \text{ \AA}$  liegt die Überschätzung des exakten Integralwertes bei einem Faktor von lediglich 1.6. Mit anderen Worten: Beim Übergang von QQ zu MBIE-1 wird der Fehler um einen Faktor von 30–34 bei  $20 \text{ \AA}$  bzw. bei kleinen Abständen von  $3 \text{ \AA}$  um 2.7 reduziert. Die Bedeutung dieses Resultates wird weiter unterstrichen, wenn man beachtet, dass die hier betrachteten diffusesten Funktionen der Basis eine Art *worst case* Szenario für MBIE darstellen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass bei allen Testrechnungen dieses Abschnittes noch einmal numerisch überprüft wurde, dass MBIE stets obere Schranken liefert. MBIE-1 liefert eine numerisch genaue Integralschranke, die das  $1/R$ -Verhalten der exakten Integrale berücksichtigt. Gleichzeitig ist der Screening-Overhead (Berechnung der Multipolintegrale, Translationen, Bookkeeping und inverse Abstände) im Vergleich zu bestehenden Verfahren gering.

### 3.5.2 Abhängigkeit von den Basisfunktionsexponenten

Ein weiterer Vorteil der MBIE-Schranken wird deutlich, wenn man Integrale mit stark unterschiedlichen Exponenten der Basisfunktionen auf der Bra- und Ket-Seite betrachtet.

Wie beispielsweise aus der Arbeit von Gill *et al.* [207] bekannt ist, nimmt die Qualität der Schwarz-Schranken für solche Fälle ab. Anschaulich kann dies wie folgt verstanden werden: Ein Integral ( $cc|dd$ ) zwischen kompakten Funktionen ( $c$ ) auf der Bra-Seite und diffusen Funktionen ( $d$ ) auf der Ket-Seite wird über die Schwarz-Integrale der kompakten Funktionen und der diffusen Funktionen abgeschätzt,

$$|(cc|dd)| \leq (cc|cc)^{1/2} \cdot (dd|dd)^{1/2}. \quad (3.90)$$

sind nun die Exponenten der Bra- und Ket-Ladungsverteilungen sehr stark verschieden, dann liefern vor allem die Integrale der kompakten Funktionen zu große Abstoßungsenergien, da sich die Elektronenverteilungen im Schwarz-Integral viel stärker überlappen als es im eigentlichen Integral der Fall ist.

Einige Zahlenbeispiele machen den enormen Effekt deutlich. Betrachtet man beispielsweise ein Integral über Funktionen mit Exponenten von 1000 auf der Bra- und mit 0.1 auf der Ket-Seite, dann wird der exakte Integralwert von QQ bei einem Bra-Ket-Abstand von 3 Å um einen Faktor von 112 überschätzt, wobei dieser Faktor bei einem Abstand von 20 Å sogar auf 514 wächst. Mit der MBIE-1 Methode liegen diese Faktoren lediglich bei 3.9 und 1.0 bei 3 Å bzw. 20 Å. Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel findet sich in Abb. 3.8.

### 3.5.3 Fehlerverteilung der Integralschranken

Die bessere Berücksichtigung des exakten Verhaltens der Zweielektronenintegrale deutet darauf hin, dass die Fehlerverteilungen der MBIE-Schranke enger ist als die des Schwarz-Screenings. Zur genaueren Untersuchung wurden die Abweichungen zwischen den Integralschranken und dem exakten Wert der Integrale gegenübergestellt (Tab. 3.4). Verglichen wurden die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen der jeweiligen Integralschranke und dem exakten Integralwert,

$$\epsilon = \log_{10} \left( \frac{\text{Schranke}}{\text{Exakt}} \right), \quad (3.91)$$

sowie deren Standardabweichung. Zur Untersuchung, welchen Einfluss die  $1/R$ -Abhängigkeit und das verbesserte Verhalten für Exponenten unterschiedlicher Größe haben, wurden ebenfalls die Fehler für die MBIE-NR („no R“) Methode ermittelt, bei der die  $1/R$ -Abhängigkeit vernachlässigt wird:

$$\text{MBIE-NR : } |(\mu\nu|\lambda\sigma)| \approx \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)}\mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)}\mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)}\mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)} \quad (3.92)$$

Die MBIE-NR Ergebnisse geben daher Aufschluss über den Einfluss der Bra-Ket-Exponenten.

Es ist festzustellen, dass der Faktor, um den der exakte Integralwert im Mittel überschätzt wird, von MBIE um eine Zehnerpotenz reduziert wird. Ferner ergibt sich eine Reduktion der logarithmischen Standardabweichung um bis zu 0.3. Dies entspricht einer Reduktion der nicht logarithmischen Standardabweichung um einen Faktor bis zu  $10^{0.3} \approx 2$ ,

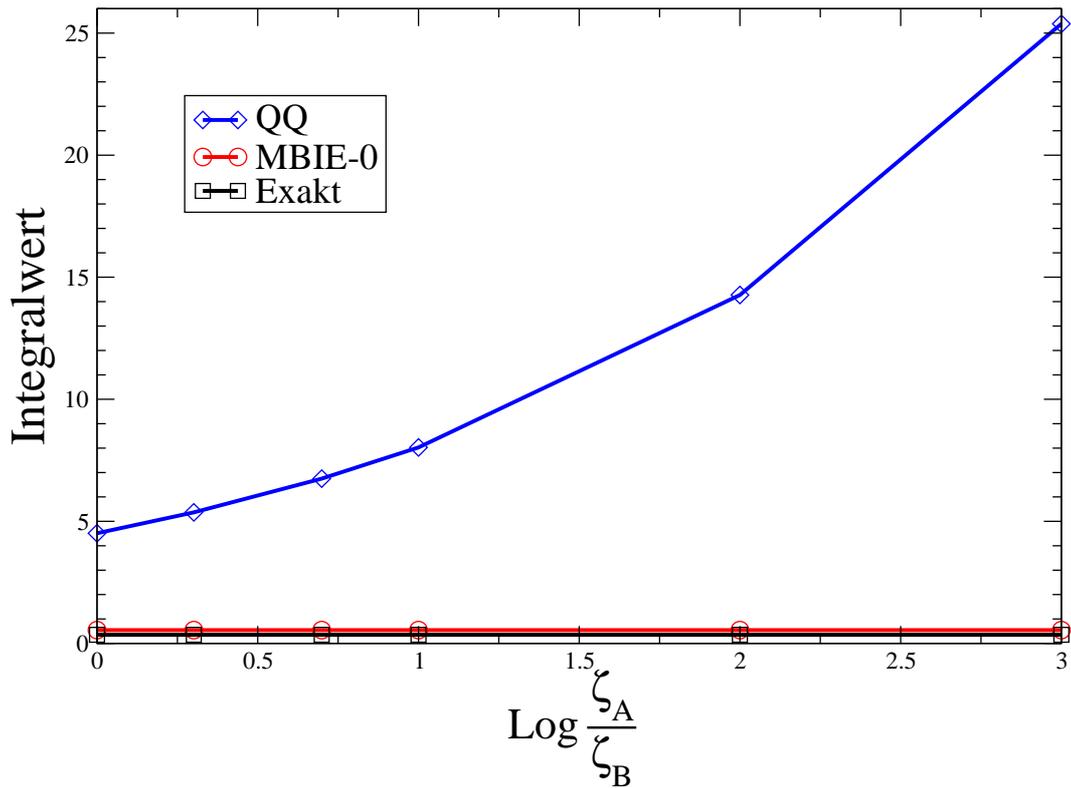


Abbildung 3.8: Vergleich der MBIE- und Schwarz-Integralschranken mit dem exakten Integralwert für verschiedene Verhältnisse der Bra- und Ket-Basisfunktionsexponenten  $\zeta_A$  bzw.  $\zeta_B$ . Betrachtet wird das Integral  $(s_A s_A | s_B s_B)$ , wobei der Abstand zwischen den Bra-Ket-Zentren  $1.5 \text{ \AA}$  beträgt.

System	QQ			MBIE-NR <sup>a)</sup>			MBIE-1		
	$\bar{\epsilon}$	$\sigma$	$\epsilon_{max}$	$\bar{\epsilon}$	$\sigma$	$\epsilon_{max}$	$\bar{\epsilon}$	$\sigma$	$\epsilon_{max}$
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3.1	2.1	5.8	2.7	2.0	3.9	2.1	1.8	3.2
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	3.4	2.3	6.1	2.9	2.0	4.2	2.3	1.9	3.4
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	3.5	2.3	6.2	3.0	2.0	4.3	2.4	2.0	3.4
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> -FF <sup>b)</sup>	4.2	2.6	8.0	2.8	1.9	4.1	2.1	1.7	2.9

<sup>a)</sup> Keine 1/R-Abhängigkeit berücksichtigt.  
<sup>b)</sup> Nur Far-Field-Integrale berücksichtigt.

Tabelle 3.4: Maximaler und mittlerer Faktor ( $\epsilon_{max}$  bzw.  $\bar{\epsilon}$ ) zwischen der Integralschranke und dem exakten Integralwert:  $\epsilon = \log_{10} \left( \frac{\text{Schranke}}{\text{Exakt}} \right)$ . Ebenfalls angegeben ist die Standardabweichung  $\sigma$  der  $\epsilon$ -Werte. Betrachtet wurden diejenigen Zweielektronenintegrale, die zur Bildung der Austauschmatrix verschiedener Systeme in der 6-31G\* Basis bei einem Integral-Threshold von  $10^{-10}$  benötigt werden.

d.h. die Fehlerverteilung der MBIE-Schranke ist deutlich enger. Besonders ausgeprägt ist die Reduktion des maximalen Fehlers um bis zu drei Größenordnungen. Diese eindeutige Überlegenheit der MBIE-Fehlerverteilung ist noch eindrucksvoller, wenn man berücksichtigt, dass für die Abschätzung von Near-Field-Integralen auch im Rahmen der MBIE-Methode auf das Schwarz-Screening zurückgegriffen wird. Die Fehlerverteilung der rein mit der MBIE-Methode beschriebenen Far-Field-Integrale ist daher noch günstiger, was die entsprechenden Daten der Tabelle 3.4 (siehe Eintrag C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>-FF) belegen.

Ferner zeigt der Vergleich der mittleren Fehler bei MBIE-1 und MBIE-NR, dass die Berücksichtigung der 1/R-Abhängigkeit einen deutlichen Anteil an der Reduktion des mittleren Fehlers hat. Gleichzeitig lässt sich aus den maximalen Fehlern schließen, dass dieser sehr stark durch die bessere Berücksichtigung des exakten Verhaltens mit den Bra-Ket-Exponenten reduziert wird. Interessanterweise ist also festzuhalten, dass beide Effekte eine positive Auswirkung auf z.T. unterschiedliche Aspekte der Fehlerverteilung haben.



# Kapitel 4

## MBIE-Screening im Rahmen linear-skalierender SCF-Methoden

Die SCF-Methoden nehmen trotz ihrer formalen Einfachheit in der quantenchemischen Methodenhierarchie auch heute noch eine wichtige Stellung ein, sei es in Form der HF-Methode als Ausgangspunkt aufwändigerer Verfahren zur Beschreibung der Elektronenkorrelation oder in Form der Dichtefunktionaltheorie, die sich als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand heute eine Vormachtsstellung auf dem Gebiet der praktischen Anwendungen erobert hat. Daher sind Geschwindigkeitsvorteile durch effizienteres Integralscreening bei SCF-Methoden auch weiterhin von Bedeutung. Zieht man die in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der Skalenreduktion von Post-HF-Methoden erzielten bzw. in Reichweite erscheinenden Erfolge in Betracht, so ist es nicht abwegig, den SCF-Schritt mittelfristig wieder als einen der zeitbestimmenden Faktoren zu bezeichnen [72].

Die im vorangegangenen Abschnitt hergeleitete und diskutierte neue MBIE-Integral-schranke lässt sich unmittelbar auf untransformierte Zweielektronenintegrale, wie sie auch im Rahmen der SCF-Methoden auftreten, anwenden. Im Folgenden wird nun gezeigt, wie sich durch die erstmalige rigorose Berücksichtigung der  $1/R$ -Kopplung zwischen den Ladungsverteilungen eine verbesserte Präselektion numerisch signifikanter Integrale erzielen lässt. Dieses führt sowohl bei HF- als auch den Hybridfunktionalen der DFT dazu, dass die im Rahmen der SCF-Iterationen zu berechnende Anzahl an Integralen unter Erhalt der numerischen Genauigkeit und Zuverlässigkeit drastisch reduziert wird.

### 4.1 Implementierung

Die MBIE-0 und MBIE-1 Methoden wurden in eine Entwicklungsversion des Programmpakets Q-Chem (Version 2) implementiert [208]. Zunächst werden alle benötigten Auxiliargrößen wie Multipolintegrale, Ausdehnungsparameter und Zentren der kontrahierten Schalenpaare (dienen als Zentren der Multipolentwicklung) vor der Bildung der Zweielektronenintegralmatrizen berechnet. Die Ausdehnungen werden über den im vorigen Abschnitt beschriebenen Algorithmus bestimmt. Die Zentren der Schalenpaare werden durch die Kon-

traktion der Zentren der primitiven Schalen mit Kontraktionskoeffizienten der Basisfunktionen berechnet. Da der Integralcode über Schalen angesprochen wird, werden für jeden Schalenblock die Maxima der Dichte- und Multipolmatrix gewählt,

$$P_{IJ} = \max_{\mu\nu \in IJ} |P_{\mu\nu}| \quad (4.1)$$

$$\mathcal{M}_{IJ}^{(n)} = \max_{\mu\nu \in IJ} M_{\mu\nu}^{(n)}. \quad (4.2)$$

Die Berechnung der Coulomb- und Austauschmatrizen im Rahmen eines direkten integral- bzw. dichtegetriebenen Algorithmus wurde bereits in Kap. 2 beschrieben. Zur Verwendung der MBIE-Schranken sind nur unwesentliche Änderungen der Screening-Prozeduren nötig. Der Einfachheit halber sei dies im folgenden Pseudocode für das Screening der Coulomb-Integrale illustriert:

```

Loop over bra-shell pairs IJ
  Loop over ket-shell pairs KL
    Calculate bra-ket distance R
    Calculate well-separatedness distance  $R_{A+B}$ 
    If ( $R > R_{A+B} + 1$ ) perform MBIE screening
      Estimate =  $P_{IJ}P_{KL} \frac{\mathcal{M}_{IJ}^{(0)}\mathcal{M}_{KL}^{(0)}}{R-R_{A+B}-1} + \dots$  or higher-order MBIE
    Else perform Schwarz screening
      Estimate =  $P_{IJ}P_{KL}Q_{IJ}Q_{KL}$ 
    Endif
    If (Estimate  $\geq$  Thresh) Store KL in  $ML_{IJ}$ 
  End Loop over KL
   $\forall \mu\nu \in IJ: \forall \lambda\sigma \in ML_{IJ}$ : Calculate all integrals  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 
End Loop over IJ

```

Aus Effizienzgründen ist die tatsächliche Implementierung im Rahmen der LINK- [160] und CFMM-Methoden [176] aufwändiger.

## 4.2 Repräsentative Testsysteme

Um die Genauigkeit und Effizienz des MBIE-Screenings gegenüber dem Schwarz-Screening zu etablieren, wurde ein Testsatz von Molekülen ausgewählt, der repräsentativ für eine breite Menge von Anwendungen ist:

1. DNA Doppelstränge  $(A - T)_n$  ( $n = 1, 2, 4, 8, 16$ ) repräsentieren typische relevante Anwendungsbeispiele in der chemischen, biochemischen und biophysikalischen Forschung.  $DNA_{16}$  als größtes hier untersuchtes Testsystem umfasst 1052 Atome und 10674 Basisfunktionen in der 6-31G\* Basis [143, 144].

2. Lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 30, 60, 120$ ) sind Prototypen gestreckter Moleküle mit großen interatomaren Abständen. Als solche erscheint hier die  $1/R$ -Abhängigkeit auf den ersten Blick als besonders wichtig, doch dies ist irreführend: Die Dichtematrix  $P$  dieser Systeme ist sehr dünn besetzt, so dass eine starke Kopplung der Bra- und Ket-Ladungsverteilungen vorherrscht. Daher haben die Bra-Ket-Schalenpaare, die nicht vom Integralscreening ausgesondert werden, recht geringe Abstände.
3. Graphitlagen  $C_{6n^2}H_{6n}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) stellen Moleküle mit dicht besetzten Dichtematrizen  $P$  dar, was dem ungünstigsten Fall für dichtematrixbasierte linear-skalierende Methoden entspricht. Beispielsweise geht hierbei der LINK-Algorithmus in eine quadratisch-skalierende Methode über [160,161]. Die Ausnutzung der Abstandsabhängigkeit in den Integralen ist für diese Systeme daher sehr wichtig.

Als wichtige Vertreter sind DNA<sub>16</sub> und die Graphit-Schicht C<sub>216</sub>H<sub>36</sub> in Abb. 4.1 dargestellt.

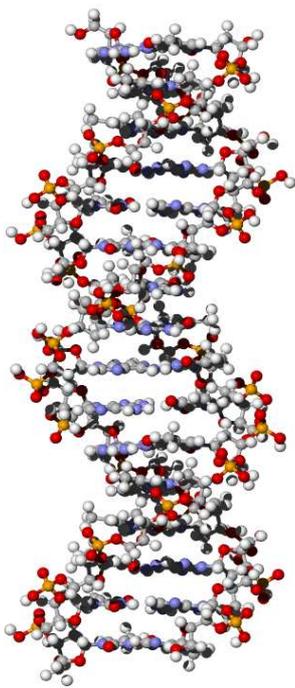
Im Folgenden wird die Anzahl an abgeschätzten signifikanten Integralen und die Rechenzeiten (CPU) für den Aufbau je einer Coulomb- und einer Austauschmatrix bei numerischen Thresholds von  $\vartheta = 6, 7, 8$  aufgelistet. Sofern nicht anders erwähnt, wird stets die MBIE-1 Schranke verwendet. Um einen ausgewogenen Vergleich zu ermöglichen, wird immer die konvergierte Dichtematrix (Energie- und Integralthresholds von  $10^{-7}$  bzw.  $10^{-10}$ ) verwendet. Zur Überprüfung der Genauigkeit des MBIE-Screenings werden die numerischen Fehler in der Coulomb- und Austauschenergie relativ zum QQ/ $(\vartheta = 10)$  Wert angegeben. Als weitere Überprüfung der Rigorosität des MBIE-Screenings wurde für alle Testrechnungen die Anzahl an exakt numerisch signifikanten Integralen zwischen MBIE und Schwarz-Screening verglichen; in keiner der Testrechnungen wurde ein Unterschied festgestellt.

Auf Grund der Popularität der Pople-Basen in praktischen SCF-Berechnungen vor allem an großen Molekülen wurde durchgehend die 6-31G\* Basis verwendet. Da hier lediglich ein Vergleich zwischen QQ und MBIE Screening angestrebt wird, werden die Boxgrößen für CFMM mittels der „*autograin*“-Funktion innerhalb des Q-Chem-Pakets verwendet. Für CFMM wurde eine Multipol-Maximalordnung von 15 verwendet, was in der Praxis zuverlässige Ergebnisse liefert [176].

Der MBIE Screening Overhead beträgt typischerweise 4% (CFMM) bzw. 7% (LINK) der gesamten Screening-Zeit verglichen mit dem reinen Schwarz-Screening. Dies entspricht weniger als 1% der Gesamtzeit für die Berechnung einer Austausch- oder Coulomb-Matrix und ist daher vernachlässigbar.

Die Berechnungen an linearen Alkanen und Graphiten wurden auf einem Workstation-PC mit einem Intel Xeon EM64T 3.0 GHz Prozessor durchgeführt, die DNA-Timings auf einem Workstation-PC mit einem Intel Xeon EM64T 3.6GHz Prozessor. Auf allen Maschinen wurde eine aktuelle Linux-Version mit den Intel Fortran and C++ 8.0 Compilern und der Intel Math Kernel Library 7.2 verwendet.

(a)



(b)

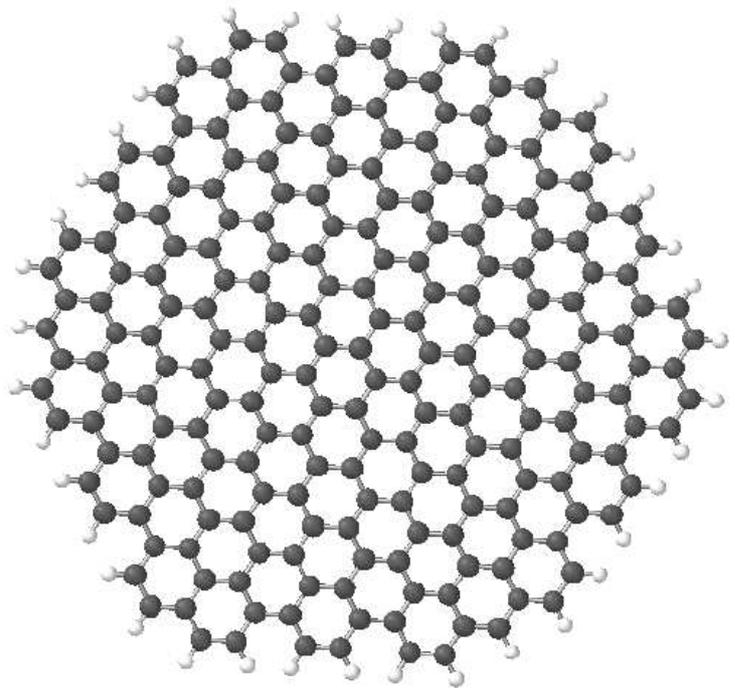


Abbildung 4.1: Testsysteme: (a) DNA<sub>16</sub>, (b) Graphit-Schicht C<sub>216</sub>H<sub>36</sub>.

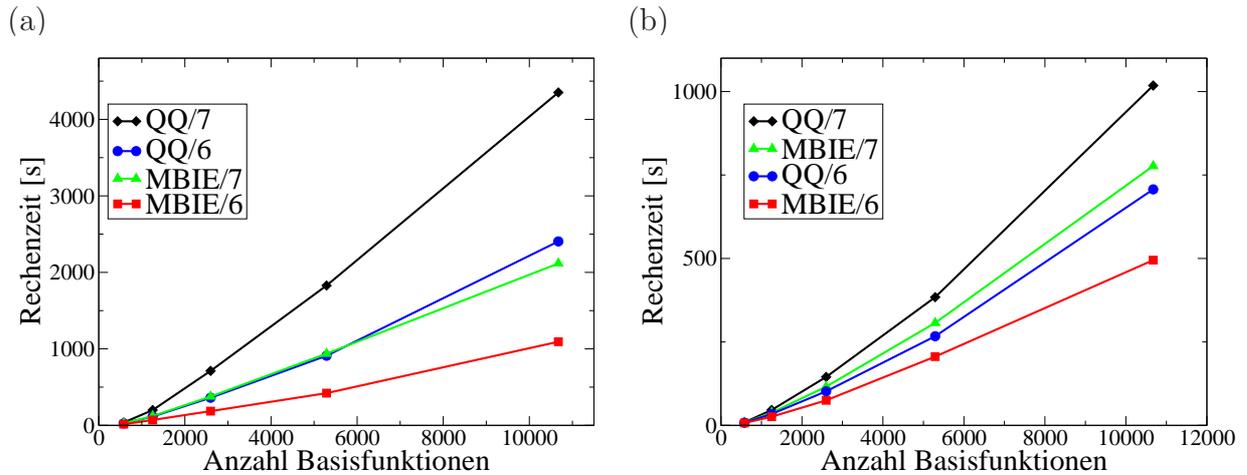


Abbildung 4.2: CPU-Zeiten für die Bildung (a) einer Austausch- und (b) einer Coulomb-Matrix bei verschiedenen Integral-Thresholds für DNA-Moleküle unter Verwendung von QQ- und MBIE-Screening innerhalb der LINK/CFMM-Methoden in der 6-31G\* Basis.

#### 4.2.1 DNA-Fragmente

In den Tabellen 4.1 und 4.2 werden die Resultate für die Anzahl der präselektierten Zweielektronenintegrale sowie die CPU-Zeit im Rahmen des MBIE- und des Schwarz-Screenings gegenübergestellt. Es werden jeweils die Daten für die Berechnung einer Austausch- (LINK) bzw. Coulomb-Matrix (CFMM) verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass MBIE die numerische Genauigkeit bewahrt und keine numerisch signifikanten Integrale verwirft (vergleiche hierzu den einleitenden Kommentar des Abschnittes 3.2 auf Seite 38 sowie die Spalten mit den exakten Integralzahlen in den Tabellen). Da der zusätzliche Screening-Overhead mit MBIE vernachlässigbar ist, wird stets ein Zeitgewinn gegenüber dem Schwarz-Screening erzielt.

Für DNA<sub>16</sub> und einem Threshold von  $10^{-7}$  werden innerhalb der LINK-Methode sowohl die Anzahl an Integralen als auch die Rechenzeit um einen Faktor von 2.1 reduziert. Hierbei bleibt die numerische Genauigkeit mit 0.4 mHartree verglichen mit dem Wert von 0.2 mHartree für QQ erhalten. Ein genauere Threshold von  $10^{-8}$  führt zu einer Genauigkeit von 33  $\mu$ Hartree für MBIE und 38  $\mu$ Hartree für QQ, wobei die Anzahl von Integralen um einen Faktor von 1.8 reduziert und ein Geschwindigkeitsgewinn um einen Faktor von 1.7 erzielt wird. Die Gesamtzeit für die Bildung des Austauschanteils innerhalb von LINK/MBIE ist 2117 bzw. 4587 s für die Thresholds  $10^{-7}$  bzw.  $10^{-8}$ . Des Weiteren wird ein früheres Einsetzen des linearen Skalenverhaltens beobachtet, beispielsweise wird das Skalenverhalten der Integralzahl durch MBIE beim Übergang von DNA<sub>2</sub> zu DNA<sub>4</sub> von  $N^{1.7}$  auf  $N^{1.5}$  reduziert. Abb. 4.2 illustriert das reduzierte Skalenverhalten.

Für die Bildung der Austauschmatrix ist der Effizienzgewinn durch die MBIE-Methode groß. Der Vorteil ist innerhalb der CFMM-Methode geringer: Für das DNA<sub>16</sub>-System kann ein Faktor von 1.3 für die Integralzahl und die CPU-Zeit gewonnen werden, wobei die

Genauigkeit mit  $69 \mu\text{Hartree}$  gegenüber  $60 \mu\text{Hartree}$  erhalten bleibt. Der geringere Geschwindigkeitsvorteil ist erwartet, da MBIE im Rahmen von CFMM nur für die Near-Field-Integrale angewendet werden kann, so dass die fehlende  $1/R$ -Abhängigkeit des konventionellen Schwarz-Screenings weniger ins Gewicht fällt. Für herkömmliche nicht-hierarchische Methoden zur Bildung der Coulomb-Matrix wäre der Vorteil von MBIE natürlich höher, da die CFMM-Boxeinteilung einen Teil der fehlenden  $1/R$ -Abhängigkeit kompensiert.

Der Rechenaufwand für die Bildung der Austauschmatrix ist typischerweise deutlich größer als für den Coulomb-Teil, sofern keine Differenzdichten verwendet werden. Obwohl das MBIE-Screening zu erheblichen Geschwindigkeitsgewinnen um einen Faktor bis zu 2.1 führt, beträgt der Anteil der Austauschmatrix-Berechnung immer noch 85% (ohne MBIE) bzw. 80% (mit MBIE) der Gesamtrechenzeit (für eine SCF-Iteration für DNA<sub>16</sub> bei einem Threshold von  $10^{-8}$ ). Zur effizienteren Konstruktion der Fock-Matrix im Rahmen von Hartree-Fock- und Hybrid-Dichtefunktionalmethoden muss daher bei der Bildung der Austauschmatrix angesetzt werden. Letztlich sei darauf hingewiesen, dass die Bildung des Austauschteils (LINK) stärker von der Sparsity der Differenzdichtematrizen profitieren kann als CFMM.

Die vorangehend präsentierten Timings illustrieren die Effizienz der Kombination linear-skalierender SCF-Methoden mit dem MBIE-Screening. Die Bedeutung einer Effizienzsteigerung um einen Faktor von 2.1 innerhalb der LINK-Methode (bei einem Threshold von  $10^{-7}$ ) kann durch die Tatsache verdeutlicht werden, dass damit unter Voraussetzung eines Skalenverhaltens von  $N^{1.0}$  der Austausch für ein 2.1-mal größeres Molekül innerhalb der selben Rechenzeit und ohne Verlust an Genauigkeit und Zuverlässigkeit berechnet werden kann.

Um zusätzlich die Qualität der MBIE-Schranken mit dem herkömmlichen QQ-Screening zu vergleichen, wird die Anzahl an präselektierten Integralen in Tab. 4.3 mit der exakten Anzahl an numerisch signifikanten Integralen verglichen. Für den Austauschteil überschätzt QQ die Anzahl an Integralen um einen Faktor von 2.3 bzw. 2.0 (Thresholds  $10^{-7}$  bzw.  $10^{-8}$ ). Die MBIE-Abschätzung hingegen ist sowohl für den Coulomb- als auch den Austauschteil nahezu optimal (Faktoren von 1.0 bis 1.1). Dies belegt, dass MBIE-1 als Integralschranke für die im Rahmen der SCF-Methoden auftretenden Zweielektronenintegrale ausreichend und nahezu optimal ist.

Tabelle 4.1: DNA/LinK: Vergleich der mit QQ und MBIE abgeschätzten Integralzahlen, Rechenzeiten für die Bildung einer Austauschmatrix innerhalb der LINK-Methode, und numerische Fehler in der Austauschenergie für DNA-Fragmente in der 6-31G\* Basis.

Molekül	$N_{bas}$	$\vartheta$	#ints <sup>a)</sup>				t <sup>b)</sup>				$\Delta E^c)$		
			QQ		MBIE		Exakt	QQ		MBIE		QQ	MBIE
DNA <sub>1</sub>	579	6	470		323		298	25		15			
DNA <sub>2</sub>	1252	6	2231	2.02	1238	1.74	1142	115	1.98	70	1.99	342	420
DNA <sub>4</sub>	2598	6	6887	1.54	3312	1.35	3024	361	1.57	186	1.34	723	904
DNA <sub>8</sub>	5290	6	16703	1.25	7503	1.15	6810	910	1.30	421	1.15	1163	2781
DNA <sub>16</sub>	10674	6	36389	1.11	15245	1.01	14383	2405	1.38	1093	1.36	3415	6750
DNA <sub>1</sub>	579	7	692		501		483	37		26			
DNA <sub>2</sub>	1252	7	3848	2.22	2287	1.97	2237	200	2.19	121	1.99	14	30
DNA <sub>4</sub>	2598	7	13526	1.72	6973	1.53	6724	712	1.74	377	1.56	30	72
DNA <sub>8</sub>	5290	7	34688	1.32	16913	1.25	15852	1828	1.33	937	1.28	77	174
DNA <sub>16</sub>	10674	7	77170	1.14	36854	1.11	34112	4352	1.24	2117	1.16	159	352
DNA <sub>1</sub>	579	8	930		702		698	50		38			
DNA <sub>2</sub>	1252	8	5859	2.39	3900	2.22	3786	302	2.33	225	2.31	3	4
DNA <sub>4</sub>	2598	8	22902	1.87	13651	1.72	12800	1188	1.88	732	1.62	7	7
DNA <sub>8</sub>	5290	8	62509	1.41	35019	1.32	31767	3280	1.43	1926	1.36	18	16
DNA <sub>16</sub>	10674	8	142203	1.17	77916	1.14	69705	7874	1.25	4587	1.24	38	33

a) Anzahl an permutationssymmetrie-ausgezeichneten Zweielektronenintegralen (in Millionen) und Skalenverhalten ( $N^x$ ).

Anzahl an Integralen ist über Schalenquadrupel gezählt.

b) Rechenzeit (in Sekunden) und Skalenverhalten (im Vergleich zum jeweils nächst kleineren System).

c) Fehler in der Austauschenergie (Alpha-Spin-Anteil) in  $\mu E_h$  verglichen mit  $QQ/10^{-10}$

DNA1: -113.1198268; DNA2: -265.2105670; DNA4: -569.3878987

DNA8: -1177.7461020; DNA16: -2394.4590640 (alle in Hartree)

Tabelle 4.2: DNA/CFMM: Vergleich der mit QQ bzw. MBIE abgeschätzten Integralzahlen bei der Bildung einer Coulomb-Matrix im Rahmen von CFMM. Ebenfalls angegeben sind die Rechenzeiten (in Sekunden) sowie die numerischen Fehler für die Coulomb-Energie (in  $\mu$ Hartree) bei DNA-Fragmenten in der 6-31G\* Basis.

Molekül	N	$\vartheta$	#ints <sup>a)</sup>				t <sup>b)</sup>				$\Delta E^c)$		
			QQ		MBIE		Exakt	QQ		MBIE		QQ	MBIE
DNA <sub>1</sub>	579	6	26		22		20	8		7			
DNA <sub>2</sub>	1252	6	136	2.15	103	2.00	96	34	1.88	26	1.70	33	36
DNA <sub>4</sub>	2598	6	384	1.42	280	1.37	269	102	1.50	75	1.45	67	72
DNA <sub>8</sub>	5290	6	880	1.17	676	1.24	607	267	1.35	206	1.42	105	120
DNA <sub>16</sub>	10674	6	2044	1.20	1423	1.06	1398	707	1.39	495	1.25	280	291
DNA <sub>1</sub>	579	7	35		32		28	9		8			
DNA <sub>2</sub>	1252	7	190	2.19	155	2.05	142	46	2.12	38	2.02	8	14
DNA <sub>4</sub>	2598	7	546	1.45	430	1.40	407	145	1.57	116	1.53	14	20
DNA <sub>8</sub>	5290	7	1261	1.18	1005	1.19	932	384	1.37	307	1.37	28	35
DNA <sub>16</sub>	10674	7	2941	1.21	2244	1.14	2173	1018	1.39	777	1.32	60	69
DNA <sub>1</sub>	579	8	44		39		37	11		10			
DNA <sub>2</sub>	1252	8	255	2.31	212	2.20	199	62	2.24	52	2.14	1	3
DNA <sub>4</sub>	2598	8	745	1.47	585	1.39	576	198	1.59	156	1.50	2	5
DNA <sub>8</sub>	5290	8	1731	1.19	1420	1.25	1330	545	1.43	447	1.48	5	9
DNA <sub>16</sub>	10674	8	4053	1.21	3256	1.18	3114	1419	1.36	1140	1.33	12	16

- a) Anzahl an Zweielektronenintegralen (ausgezeichnet nach Permutationssymmetrie) und Skalenverhalten ( $N^x$ ).  
 Alle Integralzahlen wurden über Schalenquadrupel gezählt.
- b) Rechenzeit (in Sekunden) und Skalenverhalten.
- c) Fehler in der Coulomb-Energie (in  $\mu E_h$ ) verglichen mit  $QQ/10^{-10}$   
 DNA1: 4491.6718428; DNA2: 16881.8844722; DNA4: 56258.6134409;  
 DNA8: 173182.9337361; DNA16: 492547.4213505 (alle in Hartree)

Molekül	N	$\vartheta$	CFMM			LinK		
			QQ	MBIE	Exakt	QQ	MBIE	Exakt
DNA <sub>1</sub>	579	6	26	22	20	470	323	298
DNA <sub>2</sub>	1252	6	136	103	96	2231	1238	1142
DNA <sub>4</sub>	2598	6	394	280	269	6887	3312	3024
DNA <sub>8</sub>	5290	6	880	676	607	16703	7503	6810
DNA <sub>16</sub>	10674	6	2044	1423	1398	36389	15245	14383
DNA <sub>1</sub>	579	7	35	32	28	692	501	483
DNA <sub>2</sub>	1252	7	190	155	142	3848	2287	2237
DNA <sub>4</sub>	2598	7	546	430	407	13526	6973	6724
DNA <sub>8</sub>	5290	7	1261	1005	932	34688	16913	15852
DNA <sub>16</sub>	10674	7	2905	2244	2173	77170	36854	34112
DNA <sub>1</sub>	579	8	44	39	37	930	702	698
DNA <sub>2</sub>	1252	8	255	212	199	5859	3900	3786
DNA <sub>4</sub>	2598	8	745	585	576	22902	13651	12800
DNA <sub>8</sub>	5290	8	1731	1420	1330	62503	35019	31767
DNA <sub>16</sub>	10674	8	4053	3256	3114	142203	77916	69705

Tabelle 4.3: Vergleich der mit QQ und MBIE abgeschätzten Integralzahl (in Millionen) mit der exakten Anzahl an signifikanten Integralen für DNA-Fragmente in der 6-31G\* Basis (alle Zahlen wurden über Schalenquadrupel gezählt).

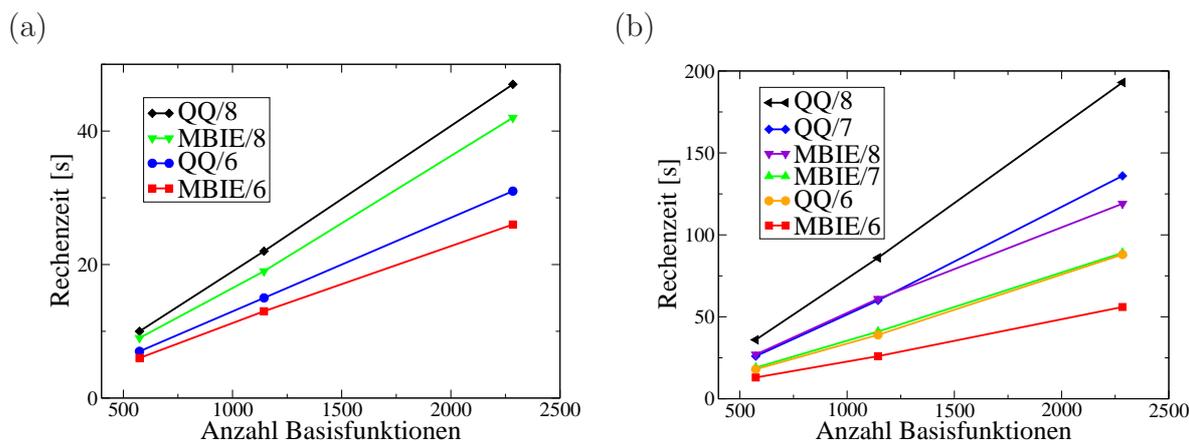


Abbildung 4.3: CPU-Zeiten für die Bildung der (a) Coulomb- bzw. (b) Austauschmatrix bei linearen Alkanen  $C_nH_{2n+2}$  mittels CFMM/LINK bei verschiedenen Integral-Thresholds in der 6-31G\* Basis.

## 4.2.2 Lineare Alkane

Wie bei den DNA-Systemen ist das MBIE-Screening auch für lineare Alkane sowohl für Austausch- als auch Coulomb-Integrale praktisch optimal. Der Faktor zwischen der exakten Anzahl an signifikanten Integralen und der präselektierten Integralzahl liegt zwischen 1.0 und 1.1. Wie eingangs bereits diskutiert wurde, ist MBIE für lineare Alkane weniger wichtig, da die beiden Ladungsdichten des Zweielektronenintegrals bereits durch die sehr dünn besetzte Eielektronen-Dichtematrix gekoppelt sind. Die exponentielle Kopplung durch die Dichtematrixelemente setzt früh ein, so dass das  $1/R$ -Verhalten überkompensiert wird.

Trotzdem erhält man einen Faktor von 1.5 als Effizienzgewinn für  $C_{120}H_{242}$  (siehe Tab. 4.4 und Abb. 4.3). Dabei ändert sich die numerische Genauigkeit der Gesamtenergie kaum, beispielsweise von 23 auf 46  $\mu$ Hartree bei einem Threshold von  $10^{-7}$ . Für den CFMM-Coulomb-Anteil ist der MBIE-Geschwindigkeitsvorteil wegen der relativ niedrigen Anzahl an Near-Field-Integralen wie erwartet geringer, beispielsweise ein Faktor von 1.2 für selbiges System und Threshold.

Tabelle 4.4: Vergleich der mittels QQ bzw. MBIE abgeschätzten Anzahl an Integralen, Rechenzeiten für den Aufbau einer Coulomb- bzw. Austauschmatrix im Rahmen der CFMM- bzw. LinK-Methoden und numerischer Fehler in der Gesamtenergie für lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$  (6-31G\* Basis).

$n$	$N_{bas}$	$\vartheta$	CFMM								LinK								Gesamt	
			#ints <sup>a)</sup>				$t^b)$				#ints <sup>a)</sup>				$t^b)$				$\Delta E^c)$	
			QQ	MBIE	QQ	MBIE	QQ	MBIE	QQ	MBIE	QQ	MBIE	QQ	MBIE	QQ	MBIE				
30	574	6	16		13		7		6		209		143		18		13		833	1204
60	1144		32	1.01	26	1.01	15	1.11	13	1.12	462	1.15	301	1.08	39	1.12	26	1.01	2879	3670
120	2284		78	1.29	64	1.30	31	1.05	26	1.00	976	1.08	625	1.06	88	1.18	56	1.11	5535	8812
30	574	7	21		18		9		8		308		223		26		19		27	54
60	1144		42	1.01	36	1.01	19	1.08	17	1.09	705	1.20	483	1.12	60	1.21	41	1.12	6	23
120	2284		102	1.28	86	1.26	39	1.04	34	1.00	1508	1.10	991	1.04	136	1.18	89	1.12	23	46
30	574	8	27		24		10		9		413		315		36		27		3	5
60	1144		54	1.01	47	0.97	22	1.14	19	1.08	982	1.26	698	1.15	86	1.26	61	1.18	4	10
120	2284		128	1.25	115	1.29	47	1.10	42	1.15	2133	1.12	1378	0.98	193	1.17	119	0.97	9	15

- a) Anzahl an permutationssymmetrie-ausgezeichneten Integralen in Millionen und deren Skalenverhalten  $N^x$ .  
Für CFMM sind nur die Near-Field-Integrale aufgelistet. Alle Integralzahlen wurden über Schalenquadrupel gezählt.
- b) Rechenzeit in Sekunden und Skalenverhalten.
- c) Numerischer Fehler in der Gesamtenergie (in  $\mu$ Hartree) relativ zu  $QQ/10^{-10}$ .  
Referenzenergie: -1172.1655991, -2343.1664472, und -4685.1720781 a.u. für  $n = 30, 60, 120$ .

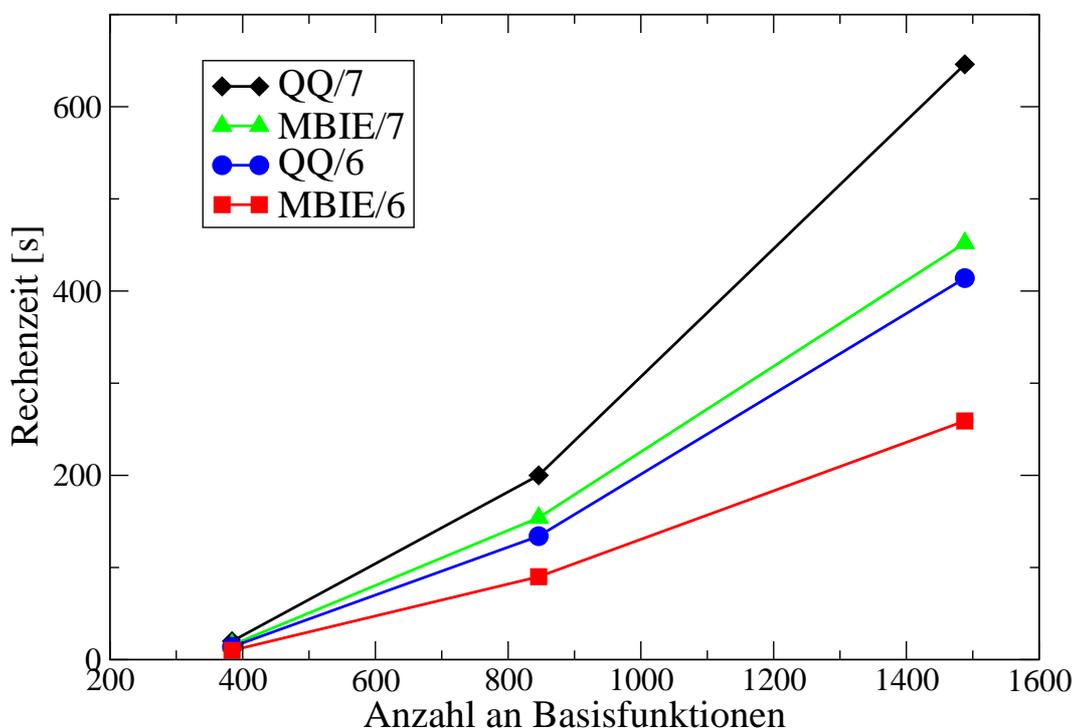


Abbildung 4.4: Rechenzeiten zur Bildung einer Austauschmatrix für Graphitmoleküle  $C_{6n}H_{6n}$  mit MBIE- und Schwarz-Screening im Rahmen der LINK-Methode.

### 4.2.3 Graphit-Schichten

Tabelle 4.5 enthält die Ergebnisse für Ausschnitte aus Graphit-Strukturen  $C_{6n}H_{6n}$ ,  $n = 2, 3, 4$  sowie ausgewählte Daten für  $C_{216}H_{36}$ . Für Graphit führt die dichte Besetzung der Dichtematrix dazu, dass der LINK-Algorithmus quadratisch skaliert. Interessanterweise wird mit MBIE für  $n = 3$  to  $n = 4$  ein sub-quadratisches Skalenverhalten beobachtet. Die Anzahl an MBIE-präselektierten Integralen ist verglichen zum konventionellen QQ Screening um einen Faktor von 1.5 bzw. 1.3 reduziert (Thresholds von  $10^{-7}$  bzw.  $10^{-8}$ ). Für  $C_{216}H_{36}$  steigt der Geschwindigkeitsgewinn auf einen Faktor von 1.7 für einen Threshold von  $10^{-7}$ . Wegen des geringen Near-Field-Anteils zeigt das MBIE-Screening im Rahmen der CFMM-Methode keinen Vorteil gegenüber dem regulären QQ-Screening (daher werden hier keine Daten für diesen Teil aufgelistet). Die Rechenzeiten sind in Abb. 4.4 visualisiert.

Ähnlich zu den DNA-Fragmenten oder linearen Alkanen wird die Anzahl an signifikanten Integralen von MBIE bei den Graphit-Molekülen lediglich um einen Faktor von bis zu 1.1 überschätzt; auch hier wurde überprüft, dass keine signifikanten Integrale aussortiert werden. Im Gegensatz dazu überschätzt das QQ-Screening die Anzahl an Integralen mit

Faktoren von  $1.5 (10^{-8})$  bis  $1.9 (10^{-6})$  beim  $C_{96}H_{24}$  deutlich. Der Faktor von 1.1 bei MBIE ist geringfügig größer als für lineare Alkane, was wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden kann, dass die Graphit-Strukturen zweidimensional sind, wohingegen die Alkane nahezu als linear aufgefasst werden können. Da die Separation der Bra- und Ket-Schalenpaare groß genug sein muss, um MBIE zur Abschätzung anwenden zu können, fallen bei einer niederdimensionalen Struktur weniger Integrale in den Bereich, in dem MBIE nicht angewendet werden kann.

Die Tatsache, dass mittels MBIE ein sub-quadratisches Skalenverhalten und eine Reduktion der CPU-Zeit um bis zu 1.7 erzielt werden kann, ist auf den ersten Blick erstaunlich, da die mittleren interatomaren Abstände in den Graphit-Molekülen relativ klein sind. Aus diesem Grunde wurden die mittleren Abstände zwischen den Zentren derjenigen Schalenpaare in linearen Alkanen und Graphiten verglichen, die vom konventionellen QQ-Screening nicht aussortiert werden. Für einen Threshold von  $10^{-7}$  wurde gefunden, dass die Schalenpaarabstände mit 26 a.u. beim Graphit  $C_{96}H_{24}$  gegenüber 17 a.u. beim linearen Alkan  $C_{120}H_{242}$  deutlich größer ist. Eine Erklärung liefert die unterschiedliche Sparsity der Dichtematrizen, die bei Graphiten sehr niedrig und bei Alkanen sehr hoch ist, so dass die exponentielle Kopplung der Bra- und Ket-Ladungsverteilungen durch die Elemente der Dichtematrix bei den Alkanen sehr viel stärker ist. Es ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeitsgewinne bei den Graphit-Systemen mit der Molekülgröße weiter zunehmen, da wegen der starken Delokalisierung immer größere Bra-Ket-Abstände auftreten.

### 4.3 Fazit

Im vorliegenden Abschnitt wurden die MBIE-Schranken im Rahmen linear-skalierender SCF-Methoden eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die MBIE-Schranken für die Bildung der HF-Austauschmatrix optimal sind, d.h. die exakte Anzahl an numerisch signifikanten Integralen nicht mehr überschätzt wird. Für diverse Testsysteme konnten Geschwindigkeitsgewinne bei der Bildung der HF-Austauschmatrix mit Faktoren bis zu 2.1 (DNA<sub>16</sub>, 6-31G\* Basis) gegenüber den bisherigen Schwarz-Integralschranken bei vollem Erhalt der numerischen Genauigkeit und Zuverlässigkeit erzielt werden. Es ist zu erwarten, dass dieser Gewinn für große Systeme mit weniger „sparsen“ Dichtematrizen noch ausgeprägter sein wird.

Tabelle 4.5: Vergleich der mit QQ bzw. MBIE abgeschätzten Anzahl an Integralen, Rechenzeiten für die Bildung einer Austauschmatrix innerhalb der LINK-Methode, und numerischer Fehler in der Austauschenergie (in  $\mu$ Hartree) für Ausschnitte aus Graphit-Schichten (6-31G\* Basis).

Molekül	$N_{bas}$	$\vartheta$	#ints <sup>a)</sup>				$t^b)$				$\Delta E^c)$		
			QQ		MBIE		Exakt	QQ		MBIE		QQ	MBIE
$C_{24}H_{12}$	384	6	259		186		152	14		10		632	822
$C_{54}H_{18}$	846	6	2597	2.92	1745	2.83	1592	134	2.86	90	2.78	1499	2534
$C_{96}H_{24}$	1488	6	8064	2.01	4652	1.74	4175	414	2.00	259	1.87	2646	4343
$C_{216}H_{36}$	3294	6	35228	1.86	18295	1.72	–	1781	1.84	1086	1.80	–	–
$C_{24}H_{12}$	384	7	343		273		239	20		16		74	100
$C_{54}H_{18}$	846	7	3715	3.02	2867	2.98	2594	200	2.92	154	2.87	321	545
$C_{96}H_{24}$	1488	7	12165	2.10	8120	1.84	7456	646	2.08	452	1.91	646	1242
$C_{216}H_{36}$	3294	7	57454	1.95	34672	1.83	–	3051	1.96	1930	1.83	–	–
$C_{24}H_{12}$	384	8	424		355		326	24		20		1	4
$C_{54}H_{18}$	846	8	4888	3.10	4087	3.09	3761	261	3.02	218	3.02	22	10
$C_{96}H_{24}$	1488	8	16731	2.18	12654	2.00	11514	882	2.16	667	1.98	54	90

- a) Anzahl an permutationssymmetrie-ausgezeichneten Integralen (in Millionen) und deren Skalenverhalten  $N^x$ . Alle Integralzahlen wurden über Schalenquadrupel gezählt.
- b) Rechenzeit zur Bildung einer Austauschmatrix (in Sekunden) und Skalenverhalten.
- c) Numerischer Fehler in der Austauschenergie (Alpha-Spin-Anteil) in  $\mu$ Hartree verglichen mit  $QQ/10^{-10}$ . Referenz-Energien: (1) -915.9189079, (2) -2054.8144306 and (3) -3648.8348637 a.u.

# Kapitel 5

## Strategien für effiziente Geometrieoptimierungen und Moleküldynamiksimulationen

Stationäre Punkte und klassische Trajektorien auf Potentialhyperflächen liefern vielfältige Informationen über Struktur, Reaktivität, Dynamik und Thermodynamik von Molekülen [209–224]. Zu ihrer Bestimmung im Rahmen einer Geometrieoptimierung oder Moleküldynamiksimulation (MD) müssen die molekulare Energie und ihre Ableitungen für eine große Anzahl von Punkten auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche ausgewertet werden. Die Rechenzeit wird daher maßgeblich von der Evaluierung der Energie und ihrer Ableitungen bestimmt [225].

Im Rahmen herkömmlicher Implementierungen muss im Verlauf von SCF-Schritten auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche die Fock-Matrix in jeder SCF-Iteration zeitaufwändig neu konstruiert werden (die Diagonalisierung ist für die hier betrachteten Systeme nicht zeitbestimmend [226]). Eine bislang verfolgte Strategie ist daher die Reduktion der Anzahl an SCF-Iterationen durch die Extrapolation der konvergierten Dichtematrizen [227] oder der Fock-Matrix [226, 228] aus den vorausgegangenen Optimierungs- oder Zeitschritten.

Hier wird nun ein neuartiger Ansatz vorgestellt, bei dem im Gegensatz zu den vorangehend genannten Methoden der Aufwand für die *Konstruktion* der Fock-Matrix reduziert wird. Dieser Ansatz basiert darauf, dass sich die meisten Zweielektronenintegrale von einem Punkt auf der Hyperfläche zum nächsten nur geringfügig ändern, wie in Abb. 5.1 für eine Geometrieoptimierung am Benzol-Molekül gezeigt wird. Anhand der Grafik ist zu sehen, dass sich beispielsweise nur 1/30-tel der Integrale um  $10^{-4}$  und mehr ändern. Würde man sich auf die Berechnung allein dieses 1/30-tel der Integrale für den neuen Punkt auf der Hyperfläche beschränken, so würde der Fehler in der Gesamtenergie lediglich 190  $\mu$ Hartree oder 0.1 kcal/mol betragen.

Diese Beobachtung stellt letztlich die Grundlage und Motivation für die folgende neuartige Methode zur effizienten Konstruktion der Fock-Matrix an konsekutiven Punkten auf der Energiehyperfläche dar: Durch eine Erweiterung der bereits vorgestellten MBIE-Methode wird die Änderung der Integrale von einem Punkt zum nächsten im Voraus ab-

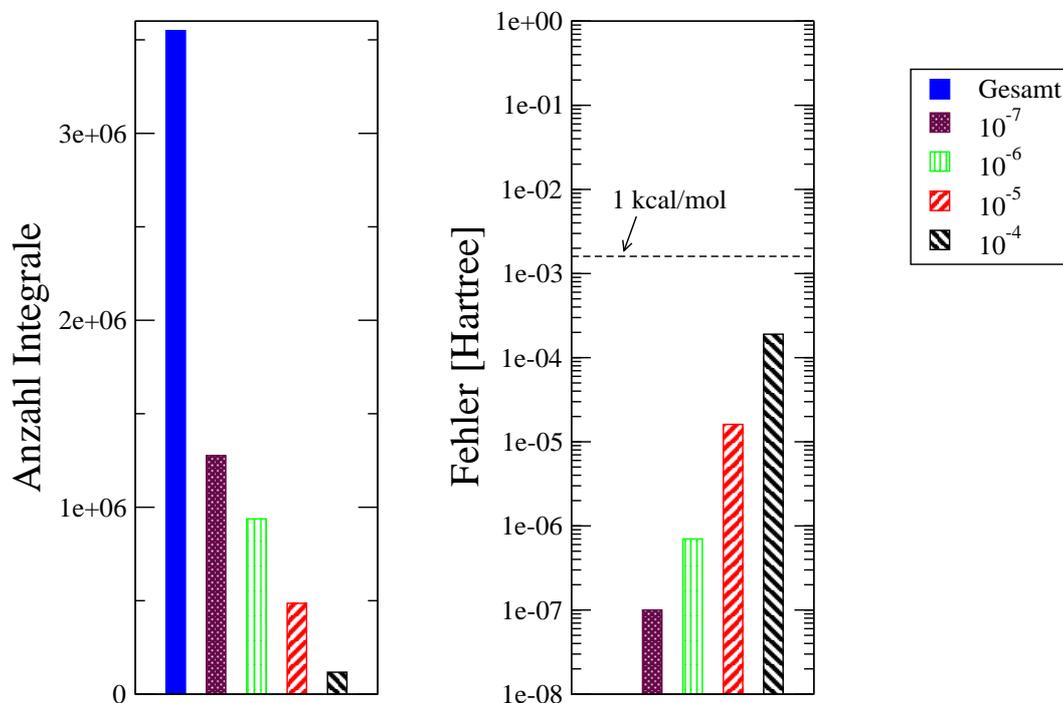


Abbildung 5.1: Redundanz der Zweielektronenintegrale bei der Geometrieoptimierung des Benzol-Moleküls in der 6-31G\* Basis (RMS Gradient vor dem Schritt: 4.514E-02, nach dem Schritt: 5.815E-03). Links: Anzahl an Integralen, deren Änderung zwischen zwei Punkten auf der Energiehyperfläche größer als der angegebene Threshold ist. Rechts: Fehler in der Gesamtenergie, wenn nur die sich signifikant ändernden Integrale neu berechnet werden.

geschätzt und diejenigen Integrale, die sich nur geringfügig ändern, werden abgespeichert. Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden müssen so nur die wenigen, sich stärker ändernden Integrale neu berechnet werden. Bei vernachlässigbar kleinen numerischen Fehlern ist so ein signifikanter Geschwindigkeitsvorteil zu erwarten.

## 5.1 Ansätze der Moleküldynamiksimulation

Traditionell wurden zur Behandlung großer Moleküle aus Effizienzgründen analytische Potentialflächen, die durch „Fitten“ an experimentelle oder berechnete Daten erzeugt werden, oder aber Kraftfeldmethoden bzw. semiempirische Methoden eingesetzt [225]. Für reaktive Systeme, Strukturen entfernt von der Gleichgewichtsstruktur, sowie eine Vielzahl weiterer Fälle kann die Konstruktion solcher Hyperflächen allerdings schwierig oder gar unmöglich sein [229,230]. Universell einsetzbar sind allein die im Folgenden ausschließlich betrachteten

Ab-Initio-Methoden.

Die Ab-Initio-Ansätze der Moleküldynamik (AIMD) [231] können grob in Born-Oppenheimer-Methoden (BO) und erweiterte Lagrange-Methoden (EL) unterteilt werden. Bei Born-Oppenheimer-Moleküldynamiksimulationen (BOMD) werden die Kerne gemäß den klassischen Bewegungsgleichungen auf der Potentialhyperfläche bewegt, wobei die elektronische Wellenfunktion bzw. Dichte für jeden Punkt auf der Hyperfläche konvergiert wird. Bei der erweiterten Lagrange-Moleküldynamik (ELMD) bzw. der Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD) [232] als ihrem bekanntesten Vertreter werden die elektronischen Freiheitsgrade hingegen propagiert anstatt optimiert, was die SCF-Iterationen einspart. Daher nimmt man zur Zeit an, dass bestehende Implementierungen der ELMD gemessen an der Rechenzeit pro simulierter Zeiteinheit effizienter als BOMD sind [226, 233]. Allerdings ist die ELMD lediglich eine Näherung der echten klassischen Dynamik. Beispielsweise ist bekannt, dass ELMD-Schwingungsfrequenzen große Fehler aufweisen können [234–236], auch weitere Artefakte werden zur Zeit noch diskutiert [236–239]. Eine Formulierung der BOMD, die hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit mit ELMD bzw. CPMD konkurrieren kann, wäre daher ein großer Fortschritt zur akkuraten Beschreibung dynamischer Effekte in großen Molekülen [233]. Im Folgenden wird daher ausschließlich die BOMD betrachtet.

Innerhalb der BOMD ist der Ausgangspunkt für die Bewegung der Kerne  $K$  auf ihren klassischen Trajektorien  $\mathbf{R}_K(t)$  die klassische Newton'sche Bewegungsgleichung

$$M_K \ddot{\mathbf{R}}_K(t) = -\nabla_K E_{el}, \quad E_{el} = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (5.1)$$

in die der Erwartungswert  $E_{el}$  der elektronischen Energie in das Potential eingeht, in welchem sich die Kerne bewegen. Die Energieminimierung auf der rechten Seite soll hierbei andeuten, dass die elektronische Wellenfunktion für jede Kerngeometrie neu optimiert wird.

Einfach betrachtet besteht ein BOMD-Zeitschritt aus der Berechnung des Potentials  $-\nabla_K E_{el}$  für eine gegebene Kerngeometrie, der (numerischen) Integration der Bewegungsgleichung (5.1) für den aktuellen Zeitschritt und der Generierung der neuen Geometrie. Die Dynamik findet daher auf der Zeitskala der Kerne statt, so dass im Vergleich zur CPMD relativ lange Zeitschritte für die Integration verwendet werden können [233, 240]. Nachteilig ist dabei allerdings, wie bereits erwähnt wurde, dass die elektronische Wellenfunktion für jede neue Geometrie voll optimiert werden muss.

Für die nachfolgende Betrachtung genügt es, eine BOMD-Simulation als Sequenz verschiedener Kerngeometrien  $\{\mathbf{R}_K\}_{t_n}$  zu verschiedenen Zeitpunkten  $t_n$  aufzufassen. Insofern wird sie im Folgenden analog zu Geometrieoptimierungen auf der BO-Hyperfläche behandelt, da sie sich innerhalb dieser einfachen Betrachtungsweise lediglich bezüglich der Art, wie die jeweils folgende Geometrie erzeugt wird, unterscheidet. Auf Grund dieser Analogie lassen sich die im Folgenden entwickelten Methoden für beide Verfahren anwenden.

Beim Übergang von einer Geometrie  $\{\mathbf{R}\}_{t_n}$  zur nächsten  $\{\mathbf{R}\}_{t_{n+1}}$  muss bei konventionellen Verfahren der SCF-Zyklus ausgehend von der Startdichte wieder vollständig durchlaufen werden. Dabei bestimmen zwei Faktoren die Rechenzeit: (1.) die Anzahl an SCF-Iterationen und (2.) der Aufwand für die Konstruktion der Fock-Matrix.

Die bisherigen Verfahren zur Effizienzsteigerung setzen beim ersten Punkt an, der Reduktion der Iterationszahl. Beim einfachsten Ansatz wird die konvergierte Dichte des vo-

rigen Zeitschrittes als Startdichte verwendet, was aber lediglich zu einer verhältnismäßig geringen Reduktion der Iterationszahl führt [241]. Ferner wurden aufwändigere Extrapolationsverfahren für die Dichtematrix [227] sowie die Fock-Matrix [226, 228] entwickelt, mit denen die Anzahl an SCF-Iterationen um 45 bis 50% reduziert werden kann [226].

In dieser Arbeit wird ein komplementäres Verfahren entwickelt, das beim zweiten Punkt ansetzt, nämlich einem effizienteren Aufbau der Fock-Matrix. Wie eingangs erwähnt, beruht der neue Ansatz auf der Vorabschätzung der Integraländerung zwischen den Zeitschritten und der Abspeicherung der sich nicht-signifikant ändernden Integrale, wodurch die Neuberechnung einer großen Anzahl von Integralen vermieden wird. Vielversprechend erscheint auch die Kombination beider Ansätze, um so weitere Effizienzsteigerungen zu erzielen.

## 5.2 MBIE-MD: Dynamik-Simulationen mit MBIE

Für jeden Zeitschritt  $t_n$  wird im Rahmen der konventionellen Methoden die Fock-Matrix neu gebildet:

$$\mathbf{F}[\mathbf{P}(t_n)] = \mathbf{h}(t_n) + 2\mathbf{J}[\mathbf{P}(t_n)] - \mathbf{K}[\mathbf{P}(t_n)] \quad (5.2)$$

Hierbei stellt insbesondere die Berechnung der Zweielektronenintegralmatrizen und darunter (bei Verwendung von CFMM) die Austauschmatrix den zeitbestimmenden Schritt dar.

Wie in der Einleitung exemplarisch gezeigt wurde, ändert sich ein großer Teil der Zweielektronenintegrale beim Übergang zu einem neuen Zeitschritt  $t_{n+1}$  jedoch nur insignifikant. Die Abschätzung, welche Integrale sich signifikant ändern, kann durch eine Modifikation der MBIE-Schranken durchgeführt werden.

Die Änderung  $\Delta I$  eines Integrals beim Übergang zu einer neuen Geometrie kann im Rahmen der Multipolentwicklung (für wohlseparierte Ladungsverteilungen) wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \Delta I &\equiv (\mu\nu|\lambda\sigma)(t_{n+1}) - (\mu\nu|\lambda\sigma)(t_n) \\ &= \frac{MM^{(0)}(t_{n+1})}{R(t_{n+1})} - \frac{MM^{(0)}(t_n)}{R(t_n)} + \frac{MM^{(1)}(t_{n+1})}{R^2(t_{n+1})} - \frac{MM^{(1)}(t_n)}{R^2(t_n)} + \dots \\ &= \frac{MM^{(0)}(t_{n+1})}{R + \Delta R} - \frac{MM^{(0)}(t_n)}{R} + \frac{MM^{(1)}(t_{n+1})}{(R + \Delta R)^2} - \frac{MM^{(1)}(t_n)}{R^2} + \dots, \end{aligned} \quad (5.3)$$

wobei hier die Änderung des Bra-Ket-Abstandes als  $\Delta R$  bezeichnet wurde.

Zur Abschätzung dieser Integraländerung können Erweiterungen der MBIE-Schranken verwendet werden, die im Folgenden unter dem Begriff MBIE-MD zusammengefasst werden werden. Es werden die folgenden Fälle unterschieden:

1. Der Wert des neuen Integrals steigt. Dies ist der Fall, wenn der Bra-Ket-Abstand  $R$  verringert wird ( $\Delta R > 0$ ), der Abstand zwischen den Bra- und Ket-Basisfunktionen ( $R_{\mu\nu}$  bzw.  $R_{\lambda\sigma}$ ) sinkt, oder eine Kombination aus beiden Effekten. Dann lässt sich die

Änderung unmittelbar abschätzen, indem die MBIE-Schranke für das neue Integral und für das alte Integral der exakte Wert eingesetzt wird,

$$|\Delta I| \leq \text{MBIE}(t_{n+1}) - (\mu\nu|\lambda\sigma)(t_n). \quad (5.4)$$

2. Das neue Integral ist betragsmäßig kleiner, beispielsweise weil  $R$  steigt oder  $R_{\mu\nu}$  bzw.  $R_{\lambda\sigma}$  vergrößert werden. Dann muss das neue Integral durch eine untere Schranke abgeschätzt werden. Diese erhält man beispielsweise, indem in den MBIE-Schranken die absoluten durch die herkömmlichen Multipolintegrale ersetzt werden und  $R' = R + R_{A+B}$  anstelle von  $R' = R - R_{A+B}$  verwendet wird. Einsetzen dieser im Folgenden als MBIE-LB (MBIE *lower bound*) bezeichnete Schranke liefert

$$|\Delta I| \leq (\mu\nu|\lambda\sigma)(t_n) - \text{MBIE-LB}(t_{n+1}) \quad (5.5)$$

als Schranke für die Änderung des Integralwertes.

3. Für gegenläufige Kombinationen (z.B.:  $R$  steigt, aber  $R_{\mu\nu}$  sinkt) wird das Maximum der beiden vorangehend genannten Schranken verwendet, da die Änderung nie größer werden kann als die Synergie der gleichgerichteten Effekte.

Diese Integralschranken können zur rigorosen Vorauswahl der sich nicht-signifikant ändernden Integrale verwendet werden. Zur Speicherung der Integrale und Wiederverwendung für den folgenden Zeitschritt  $t_{n+1}$  wurden zwei verschiedene Ansätze getestet:

(1.) Derjenige Teil der neuen Fock-Matrix, der aus sich signifikant ändernden Integralen berechnet wird, muss neu gebildet werden. Die nicht-signifikanten Anteile der Änderung können aus der alten Fock-Matrix  $\mathbf{F}^{\text{non-sig}}(t_n)$  übernommen werden (im Folgenden kurz als MBIE-MD (Fock) bezeichnet)

$$\mathbf{F}(t_{n+1}) = \mathbf{F}^{\text{sig}}(t_{n+1}) + \mathbf{F}^{\text{non-sig}}(t_n). \quad (5.6)$$

Dieser Ansatz bietet den Vorteil, dass der benötigte Speicheraufwand und der Verwaltungs-Overhead gering sind, was die effiziente Implementierung sehr vereinfacht. Allerdings beinhaltet die so aufgebaute Fock-Matrix bereits die mit der Dichtematrix kontrahierten Zweielektronenintegrale. Bei einer Änderung der Dichtematrix z.B. im Verlauf der nächsten SCF-Iterationen müssen aufwändige Techniken eingesetzt werden, um die neuen Kontraktionen zu bilden.

Unabhängig davon kann die Effizienz gesteigert werden, indem kleine, aber signifikante Änderungen der Integrale mit einer Multipolentwicklung korrigiert werden (eine genaue Diskussion dieser Multipolkorrektur wird auf Abschnitt 5.4 verschoben),

$$\mathbf{F}(t_{n+1}) = \mathbf{F}^{\text{sig}}(t_{n+1}) + \mathbf{F}^{\text{non-sig}}(t_n) + \Delta\mathbf{F}^{\text{kor}}(t_{n+1}). \quad (5.7)$$

Bei dieser *multipole corrected* MBIE-MD (Fock) Methode (kurz MBIE-MD (mpc-Fock)) wird der Fehler in der Gesamtenergie bei praktisch gleichem Rechenaufwand nochmals deutlich verringert.

(2.) Die sich nicht-signifikant ändernden Integrale des alten Zeitschrittes werden gespeichert und für den nächsten Zeitschritt unverändert wiederverwendet,

$$F_{\mu\nu}(t_{n+1}) = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} 2P_{\lambda\sigma}(t_{n+1}) (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\text{sig}}(t_{n+1}) - P_{\lambda\sigma}(t_{n+1}) (\mu\sigma|\lambda\nu)^{\text{sig}}(t_{n+1}) \\ + \sum_{\lambda\sigma} 2P_{\lambda\sigma}(t_{n+1}) (\mu\nu|\lambda\sigma)^{\text{non-sig}}(t_n) - P_{\lambda\sigma}(t_{n+1}) (\mu\sigma|\lambda\nu)^{\text{non-sig}}(t_n), \quad (5.8)$$

während die sich signifikant ändernden Integrale neu berechnet werden (im Folgenden kurz als MBIE-MD (Ints) bezeichnet). Auch hier kann eine Multipolkorrektur

$$\Delta F_{\mu\nu}^{\text{korrr}}(t_{n+1}) \quad (5.9)$$

verwendet werden (MBIE-MD (mpc-Ints)), die zu einer Verringerung des Fehlers bei praktisch gleichem Rechenaufwand führt.

Ein Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Integrale in unkontrahierter Form abgespeichert werden. Auf diese Weise können sie auch bei Änderung der Dichtematrix im Verlauf der nächsten SCF-Iterationen wiederverwendet werden. Die Abspeicherung setzt allerdings einen großen und schnellen Speicher voraus und ist mit einem erheblichen organisatorischen Overhead verbunden.

### 5.3 Ableitungen bis zur quadratischen Ordnung

Vorabgehend wurde die MBIE-MD-Methode beschrieben, mit der sich die Integraländerungen im Rahmen von Geometrieoptimierungen bzw. Dynamik-Simulationen rigoros abschätzen lassen. Hier wird nun eine weitere Methode hergeleitet, die rigorose Schranken für Gradienten und zweite Ableitungen der Integrale liefert. Diese kann man für die Berechnung von Kräften und Frequenzen einsetzen, wie sie im Rahmen von Geometrieoptimierungen und MD-Simulationen benötigt werden. Zudem lässt sich mit diesen Schranken die Änderung der Integralwerte (innerhalb einer quadratischen Näherung) ebenfalls sehr genau abschätzen.

Innerhalb der quadratischen Näherung ist die Änderung der Integralwerte über die ersten und zweiten Ableitungen des Integrals  $I$  nach den Geometrieparametern  $\mathbf{x}$  gegeben:

$$\Delta I \approx \sum_K \Delta \mathbf{x}_K \cdot \left. \frac{\partial I}{\partial \mathbf{x}_K} \right|_{\{\mathbf{x}\}=\{\mathbf{x}_0\}} + \sum_K \sum_L \Delta \mathbf{x}_K \Delta \mathbf{x}_L \cdot \left. \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{x}_K \partial \mathbf{x}_L} \right|_{\{\mathbf{x}\}=\{\mathbf{x}_0\}}. \quad (5.10)$$

Dieser Ausdruck wird zweckmäßigerweise umgeformt, indem die totalen Differentiale erster und zweiter Ordnung in den Aufpunkten der Bra- und Ket-Ladungsverteilungen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  bzw. dem Bra-Ket-Abstand  $\mathbf{R}$  formuliert werden, wie sie auch in der Multipolentwicklung auftreten:

$$dI = \frac{\partial I}{\partial \mathbf{A}} d\mathbf{A} + \frac{\partial I}{\partial \mathbf{B}} d\mathbf{B} + \frac{\partial I}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{R} \quad (5.11)$$

$$d^2I = \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{A}^2} d\mathbf{A}^2 + \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{A} \partial \mathbf{B}} d\mathbf{A} d\mathbf{B} + \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{A} \partial \mathbf{R}} d\mathbf{A} d\mathbf{R} + \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{B}^2} d\mathbf{B}^2 + \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{R}} d\mathbf{B} d\mathbf{R} + \frac{\partial^2 I}{\partial \mathbf{R}^2} d\mathbf{R}^2 \quad (5.12)$$

Da im Rahmen der momentanen Implementierung die Molekülgeometrie bzw. ihre Änderung in kartesischen Koordinaten behandelt werden, wird hier nun ebenfalls mit der kartesischen Multipolentwicklung weitergearbeitet. Analog den wohlbekannten Obara-Saika-Rekursionsbeziehungen [128, 129] für Zweielektronenintegrale erhält man für die Differentiation der Multipolintegrale nach den  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  eine Linearkombination von Integralen niedrigerer und höherer Multipolordnung, z.B. für ein Multipolintegral mit kartesischen Komponenten  $klm$

$$\frac{\partial m_a^{(k,l,m)}}{\partial a_x} = k \cdot m_a^{(k+1,l,m)} - 2\zeta m_a^{(k-1,l,m)}. \quad (5.13)$$

Die Differentiation der Multipolreihe nach dem Bra-Ket-Abstand  $R$  liefert im kartesischen Fall trivialerweise

$$\frac{\partial}{\partial R_x} \left( \frac{\partial^{k+l+m}}{\partial R_x^k \partial R_y^l \partial R_z^m} \right) R^{-1} = \frac{\partial^{k+1+l+m}}{\partial R_x^{k+1} \partial R_y^l \partial R_z^m} R^{-1} = T_{k+1,l,m}^{AB}. \quad (5.14)$$

Aus der kartesischen Multipolentwicklung ergibt sich daher für das Differential erster Ordnung

$$\begin{aligned} dI &= \sum_{i=x,y,z} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} \{k_i \cdot Q_{\mathbf{k}-\mathbf{l}_i}^A T_{\mathbf{k}+\mathbf{l}} Q_{\mathbf{l}}^B - 2\zeta_A Q_{\mathbf{k}+\mathbf{l}_i}^A T_{\mathbf{k}+\mathbf{l}} Q_{\mathbf{l}}^B\} \cdot dA_i \\ &+ \sum_{i=x,y,z} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} \{k'_i \cdot Q_{\mathbf{k}}^A T_{\mathbf{k}+\mathbf{l}} Q_{\mathbf{l}-\mathbf{l}_i}^B - 2\zeta_B Q_{\mathbf{k}}^A T_{\mathbf{k}+\mathbf{l}} Q_{\mathbf{l}+\mathbf{l}_i}^B\} \cdot dB_i \\ &+ \sum_{i=x,y,z} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} \{Q_{\mathbf{k}}^A T_{\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{l}_i} Q_{\mathbf{l}}^B\} \cdot dR_i \\ &\equiv I_{\mathbf{A}} d\mathbf{A} + I_{\mathbf{B}} d\mathbf{B} + I_{\mathbf{R}} d\mathbf{R}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Zur Vereinfachung der Notation wurden hier die Sammelindices  $\mathbf{k} = \{k, l, m\}$  und  $\mathbf{l} = \{k', l', m'\}$  verwendet. Das Differential zweiter Ordnung ist in dieser Notation

$$d^2I = I_{\mathbf{AA}} d\mathbf{A} d\mathbf{A} + I_{\mathbf{AB}} d\mathbf{A} d\mathbf{B} + I_{\mathbf{AR}} d\mathbf{A} d\mathbf{R} + I_{\mathbf{BB}} d\mathbf{B} d\mathbf{B} + I_{\mathbf{BR}} d\mathbf{B} d\mathbf{R}, \quad (5.16)$$

wobei die  $I_{\mathbf{XY}}$  durch Verschachtelung der ersten Ableitungen erhalten werden.

Wie aus diesen expliziten multipol-basierten Ausdrücken für die totalen Differentiale erster und zweiter Ordnung ersichtlich wird, stellen sie Multipolreihen dar, bei denen ein oder zwei Indices um 1 bzw. 2 erniedrigt bzw. erhöht sind. Sie lassen sich daher durch die modifizierte MBIE-Schranken abschätzen. Im Folgenden werden dazu die MBIE-0 Schranken verwendet. Man erhält zur ersten Ordnung

$$\begin{aligned} |I_{\mathbf{A}} d\mathbf{A}| &\leq \frac{2\zeta_A \mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(0)}}{R' - 1} |d\mathbf{A}| \\ |I_{\mathbf{B}} d\mathbf{B}| &\leq \frac{2\zeta_B \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(1)}}{R' - 1} |d\mathbf{B}| \\ |I_{\mathbf{R}} d\mathbf{R}| &\leq \frac{\mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(0)}}{R'^2 - R'} |d\mathbf{R}| \end{aligned} \quad (5.17)$$

und zur zweiten Ordnung

$$\begin{aligned}
|I_{AA}dAdA| &\leq \frac{4\zeta_A^2 \mathcal{M}_A^{(2)} \mathcal{M}_B^{(0)} + 2\zeta_A \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(0)}}{R' - 1} |dAdA| \\
|I_{AB}dAdB| &\leq \frac{4\zeta_A \zeta_B \mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(1)}}{R' - 1} |dAdB| \\
|I_{AR}dAdR| &\leq \frac{2\zeta_A \mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(0)}}{R'^2 - R'} |dAdR| \\
|I_{BB}dBdB| &\leq \frac{4\zeta_B^2 \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(2)} + 2\zeta_B \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(0)}}{R' - 1} |dBdB| \\
|I_{BR}dBdR| &\leq \frac{2\zeta_B \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(1)}}{R'^2 - R'} |dBdR|.
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Diese Schranken gelten rigoros bis zu quadratischen Ordnungen in den Geometrieparametern und liefern eine numerisch genaue Abschätzung für die Bildung von Gradienten (MBIE-MD (force)) und zweiten Ableitungen (MBIE-MD (freq)).

## 5.4 Multipolkorrekturen

Voranehend wurden Methoden hergeleitet, mit denen die Änderung von Zweielektronenintegralen zwischen zwei Punkten auf der BO-Hyperfläche rigoros abgeschätzt werden kann. Allerdings gibt es viele Integrale, deren Änderung zwar klein, aber dennoch (in ihrer Summe) signifikant ist. Für diese Integrale wurde daher eine Multipolkorrektur entwickelt, mit der die Integraländerungen beim Übergang zur neuen Geometrie effizient bestimmt werden können. Dazu wurde zunächst eine effiziente Implementierung der Multipolentwicklung für SCF-Single-Point-Berechnungen entwickelt, mit deren Techniken auch Integraländerungen im Rahmen von Geometrieoptimierungen oder MD-Simulationen effizient erzeugt werden können.

Da die Zielsetzung hier die Berechnung *kleiner* Integraldifferenzen beim Übergang zwischen verschiedenen Geometrien ist, genügt eine effiziente Implementierung der kartesischen Multipolentwicklung in den Ordnungen 0 und 1. Für die Anwendung im Rahmen von SCF-Single-Point-Berechnungen sind hingegen höhere Multipolordnungen nötig, um die entsprechenden numerische Genauigkeit zu garantieren. An einer effizienten Implementierung des multipolbeschleunigten HF-Austauschs mit höheren Multipolordnungen wird zur Zeit von Benedikt Schmitt gearbeitet [242, 243].

### 5.4.1 Multipol-beschleunigtes SCF

Es werden hier nur die Austauschintegrale betrachtet, da deren Berechnung im Rahmen linear-skalierender HF-Methoden [160, 176] häufig zeitbestimmend ist. Die Berechnung der

Austauschmatrix wird in einen Nah- und Fernfeldanteil aufgespalten,

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma \in NF} P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma|\lambda\nu) + \sum_{\lambda\sigma \in FF} P_{\lambda\sigma} \mathbf{q}_{nm}^{\mu\sigma} \Theta_{n+l,m+k} \mathbf{q}_{lk}^{\lambda\nu}, \quad (5.19)$$

wobei der Fernfeldteil mittels der Multipolentwicklung berechnet wird. Gegenüber der konventionellen Berechnung der Zweielektronenintegrale auf dem Wege der bekannten Integralrekursionen [125–136] wirkt sich bei der MPE effizienzsteigernd aus, dass die Matrixelemente der Austauschmatrix bereits aus kontrahierten Integralen gebildet werden können. Sehr vereinfacht betrachtet spart man durch die Multipolentwicklung die Integralkontraktion ein [166]. Aus der Gegenüberstellung der Bildung der kontrahierten Integrale,

$$\begin{aligned} \text{Konventionell: } (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \sum_{a,b,c,d}^K k_a k_b k_c k_d [\mu\nu|\lambda\sigma] \\ \text{Multipolentwicklung: } (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \sum_{nm} \sum_{lk} q_{nm}^{\mu\sigma} \Theta_{n+l,m+k} q_{lk}^{\lambda\nu}, \end{aligned} \quad (5.20)$$

erkennt man, dass die Bildung auf dem Wege der Multipolentwicklung vorteilhaft ist, wenn der Kontraktionsgrad  $K^4$  der Basisfunktionen größer ist als die Anzahl von Multipoltermen  $n, m, l, k$ , über die summiert wird.

Wie Tab. 5.1 zeigt, lassen sich die Rechenzeiten für die Bildung der HF-Austauschmatrix mittels einer Multipolentwicklung um Faktoren von bis zu 1.9 reduzieren, wobei die numerischen Fehler für eine Entwicklung bis zur ersten Ordnung vertretbar sind.<sup>1</sup> Der Geschwindigkeitsgewinn ist insofern bemerkenswert, als der Fernfeldanteil bei den betrachteten Systemen maximal 53% beträgt. Für einen solchen FF-Anteil liegt die maximal mögliche Effizienzsteigerung bei einem Faktor von 2.1, was in anderen Worten bedeutet, dass die Berechnung der FF-Integrale via Multipolentwicklung verglichen mit den NF-Integralen praktisch kostenlos ist. Für die Bildung der Austauschmatrix wird der FF-Anteil hauptsächlich von der *Sparsity* der Dichtematrix bestimmt, da diese die Bra- und Ket-Seiten der Integrale bei der Kontraktion zur Dichtematrix koppelt.

### 5.4.2 Multipol-Korrektur für Integraldifferenzen

Bei der MBIE-MD Methode unterteilen sich die Integrale trivialerweise in zwei Gruppen: (1.) Diejenigen, deren Änderung nicht-signifikant ist ( $\Delta I < 10^{-\vartheta}$ ), und (2.) solche, deren Änderung signifikant ist ( $\Delta I > 10^{-\vartheta}$ ). Wie vorangehend gezeigt wurde, können Integrale mit der Multipolentwicklung niedriger Ordnung sehr effizient berechnet werden. Anstelle die unveränderten Integrale für den nächsten Zeitschritt zu übernehmen, ist es daher vorteilhaft, die Änderungen mit einer Multipolentwicklung abzuschätzen:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)(t_{n+1}) = (\mu\nu|\lambda\sigma)(t_n) + \Delta I, \quad (5.21)$$

<sup>1</sup>Wie eingangs beschrieben, wird in diesem Abschnitt die Beschreibung von Integraländerungen angestrebt. Für eine zuverlässige Berechnungen des vollständigen Integralwerts ist die Berücksichtigung höherer Multipolterme unabdingbar.

System	$\eta$	$\vartheta$	$t_{conv}$	MP-1		
				$t_{MP-1}$	$g$	$err$
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> /VDZ	10	8	67.3	62.1	1.1	0.0
	8	8		58.2	1.2	0.1
	6	8		49.8	1.4	0.3
	4	8		42.0	1.6	0.6
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> /VTZ	10	8	441.1	432.9	1.0	0.0
	8	8		367.6	1.2	0.2
	6	8		294.1	1.5	0.5
	4	8		259.5	1.7	0.7
DNA <sub>2</sub> /6-31G*	10	7	158.3	143.9	1.1	0.0
	8	7		130.9	1.2	0.1
	6	7		113.1	1.4	0.3
	4	7		98.9	1.6	0.5
C <sub>54</sub> H <sub>18</sub> /VDZ	10	8	802.0	668.3	1.2	0.1
	8	8		572.9	1.4	0.2
	6	8		471.8	1.7	0.4
	4	8		422.1	1.9	0.9

Tabelle 5.1: Rechenzeiten  $t$  (in Sekunden), Geschwindigkeitssteigerung  $g$  und numerischer Fehler  $err$  (in mHartree) durch die Verwendung der Multipolentwicklung bis zur ersten Ordnung (MP-1) im Vergleich zur konventionellen Methode (conv) bei der Berechnung der Austauschmatrix.  $\eta$  bezeichnet das gewählte Wohlsepariertheits- bzw. Ausdehnungskriterium für die Multipolentwicklung, und  $\vartheta$  ist der Integralthreshold.

System	Basis	$\Delta R_{max}$ [Å]
Benzol	6-31G*//TZVPP	0.00318
DNA <sub>1</sub>	STO-3G//6-31G**	0.00525
DNA <sub>1</sub>	6-31G*//TZVPP	0.00301
Prolin	STO-3G//6-31G**	0.00225
Prolin	6-31G*//TZVPP	0.00340

Tabelle 5.2: Maximale Schrittlängen bei Geometrieoptimierungen ausgehend von einer mit einem kleinen Basissatz voroptimierten Struktur. „6-31G\*//TZVPP“ steht beispielsweise für eine Vorooptimierung auf 6-31G\*-Niveau, die dann auf TZVPP-Niveau weitergeführt wird.

$$\Delta I \approx \frac{MM^{(0)}(t_{n+1})}{R + \Delta R} - \frac{MM^{(0)}(t_n)}{R} + \frac{MM^{(1)}(t_{n+1})}{(R + \Delta R)^2} - \frac{MM^{(1)}(t_n)}{R^2}. \quad (5.22)$$

Im Rahmen der MBIE-MD (mpc-Ints) Methode werden direkt die korrigierten Integrale abgespeichert. Beim MBIE-MD (mpc-Fock) Ansatz hingegen wird die zusätzliche Abspeicherung der Integrale umgangen, indem die multipol-korrigierte Austauschmatrix  $\Delta \mathbf{K}$  aus den Korrekturtermen gebildet wird,

$$\Delta K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \Delta I_{\mu\nu\lambda\sigma}. \quad (5.23)$$

Diese Korrektur wird für alle Integrale durchgeführt, deren Änderung kleiner als  $10^{-(\vartheta-2)}$  ist.<sup>2</sup> Da es sich hier um betragsmäßig sehr kleine Integrale handelt, genügen niedrige Ordnungen in der Multipolentwicklung, wie die nachfolgenden Beispielrechnungen belegen.

## 5.5 Anwendungen

Zur Überprüfung der Effizienz und der numerischen Genauigkeit der MBIE-MD Methoden wurde Testrechnungen und Timings an verschiedenartigen Systemen und für verschiedene Methoden durchgeführt. Sofern nicht anders vermerkt, wird die explizite Integralspeicherung verwendet (MBIE-MD (Ints) bzw. (mpc-Ints)). Zur Vereinfachung der Parameter wird  $\vartheta = \eta$  gesetzt.

Zunächst wurden typische Schrittweiten für Geometrieoptimierungen und Dynamik-Simulationen bei verschiedenen Beispielsystemen ermittelt (Tabellen 5.2 und 5.3). Es zeigt sich, dass die Geometrieänderungen mit maximal 0.005 Å sehr klein sind, was für die Wiederverwendung der Integrale ideal ist.

Einen ersten Eindruck von der Leistungsfähigkeit von MBIE-MD liefert die Berechnung der Austauschmatrix für das Benzol-HF-System, bei dem das HF-Molekül in einem

<sup>2</sup>Im Rahmen von numerischen Untersuchungen wurde gefunden, dass ein Threshold von  $10^{-(\vartheta-2)}$  für den Einsatz der Multipolkorrektur für die meisten Anwendungen gute Ergebnisse liefert. Zur Reduktion der Anzahl an freien Parametern wird im Folgenden daher stets dieser Threshold verwendet.

	SD 1.5 fs	SD 1.0 fs	MD 1.5 fs
Min	0.000	0.000	0.000
Max	0.041	0.036	0.045
Mean	0.004	0.003	0.004

Tabelle 5.3: Minimale, maximale und mittlere Schrittweite (in *a.u.*) für stochastische Dynamik und Moleküldynamik (SD/MD) [233] bei Zeitschritten von 1.5 bzw. 1.0 fs. Das Beispielsystem ist DNA<sub>4</sub>, OPLS 2005 Kraftfeld, 300K, 1.0 ps Equilibrierung, Simulationszeit 10 ps. Simuliert wurde mithilfe des Programmpakets Macromodel [244].

bestimmten Abstand senkrecht auf der Ebene des Benzols steht. Tab. 5.4 zeigt die Reduktion der Integralzahl, die sich durch die Wiederverwendung von Integralen für die neuen Geometrien ergibt. Sogar für recht große Abstandsänderungen von 0.4 Å kann hier ein Geschwindigkeitsvorteil von 6.2 bei einem Fehler von lediglich 0.7 mE<sub>h</sub> erzielt werden. Diese Anwendung ist exemplarisch für die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien im Rahmen der SAPT-Methode (siehe Kap. 8.2).

Als weitere Anwendung wurde der Geschwindigkeitsgewinn bei Geometrieoptimierungen des Benzol-Moleküls untersucht (Tab. 5.5). Auch hier kann bei kleinen numerischen Fehlern eine starke Reduktion der zu berechnenden Integralzahl und der Rechenzeit erzielt werden, beispielsweise ergibt sich ein Speed-up von 9.5 bei einem numerischen Fehler von 87.3  $\mu$ Hartree.

Als letzte Anwendung wurden zwei auf einander folgende Zeitschritte aus einer Moleküldynamik-Simulation an verschiedenen DNA-Systemen gewählt. Wie Tab. 5.6 zeigt, sind auch hier große Geschwindigkeitsgewinne bei kleinen numerischen Fehlern möglich. Bei DNA<sub>2</sub> und einem Threshold von  $10^{-6}$  beträgt der erzielbare Effizienzgewinn einen Faktor von 6.1 bei einem numerischen Fehler von lediglich 0.1 mE<sub>h</sub>.

Bei diesem Beispiel werden allerdings auch die Grenzen der momentanen Implementierung deutlich. Da im MBIE-MD (Ints) Ansatz alle numerisch signifikanten Integrale im Speicher gehalten werden, ergeben sich für größere Systeme sehr hohe Speicheranforderungen, so dass momentan noch Daten auf der Festplatte ausgelagert werden müssen. Dies führt zu z.T. erheblichen I/O-Overheads. Ein weiterer, wenn auch nicht gravierender Overhead ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Integrale aus Gründen des effizienten Zugriffs während der Bildung der neuen Fock-Matrix in die für die neue Geometrie benötigte Sortierung zu bringen. Hinsichtlich der Speicheranforderungen wird, basierend auf Integralkompressionstechniken [245, 246], im Arbeitskreis an effizienten Strategien zur Reduktion von Speicheranforderungen und der Overheads gearbeitet [247, 248]. Hier sind bereits erhebliche Reduktionen des Speicheraufwands um Faktoren bis zu 6 erzielt worden [247], so dass man durch die Kombination dieser Techniken auf eine Lösung des Problems hoffen kann.

Eine partielle Lösung des Speicherplatz- und Overheadproblems bietet die MBIE-MD (Fock) Methode, bei der die Fock-Matrix und nicht die Zweielektronenintegrale gespeichert

	Konv.		MBIE-MD			
	$\vartheta$	#ints	(Ints)		(mpc-Ints)	
			speedup	err	speedup	err
2.0 $\rightarrow$ 2.25Å:	8	8171086	2.4	0.1	2.7	0.1
	7	7590041	2.5	0.2	3.0	0.2
	6	6890199	2.7	0.3	3.6	0.2
	5	5726416	3.0	0.5	4.0	0.6
3.0 $\rightarrow$ 3.5Å:	8	6784738	3.6	0.2	4.4	0.1
	7	6349534	4.0	0.4	5.7	0.4
	6	5674015	4.4	0.7	6.2	0.7
	5	4906335	5.7	1.2	7.1	1.1

Tabelle 5.4: Reduktion der Integralzahl und der Rechenzeit (speedup) durch MBIE-MD beim System Benzol  $\cdots$  HF für verschiedene Abstände zwischen der Ebene des Benzolrings und dem HF-Molekül. Ebenfalls angegeben ist der Fehler in der berechneten Austauschenergie (err) in mHartree.

	Exakt					MBIE-MD (mpc-Ints)	
	$n(10^{-\vartheta})$	$N(10^{-\vartheta})$	%	speedup	err [ $\mu E_h$ ]	speedup	err [ $\mu E_h$ ]
$10^{-3}$	1756	1756	0.0	2020.9	10008.8	120.9	1103.0
$10^{-4}$	115311	117067	3.3	30.3	190.0	9.5	87.3
$10^{-5}$	369161	486228	13.7	7.3	16.1	4.1	6.7
$10^{-6}$	451374	937602	26.4	3.8	0.7	2.0	1.3
$10^{-7}$	338593	1276195	36.0	2.8	0.1	1.7	0.6
$10^{-8}$	212792	1488987	42.0	2.4	0.0	1.2	0.2
$10^{-9}$	124968	1613955	45.5	2.2	0.0	–	–
$10^{-10}$	1825962	3439917	96.9	1.0	0.0	–	–

Tabelle 5.5: Differenz der exakten Zweielektronenintegrale zwischen zwei Zyklen bei der Geometrieoptimierung eines Benzol-Moleküls innerhalb der 6-31G\* Basis (erster Schritt nach Vorooptimierung mit STO-3G-Basis). Hierbei bezeichnet  $n(10^{-\vartheta})$  die exakte Anzahl an Integralen, deren Änderung zwischen  $10^{-\vartheta}$  und  $10^{-(\vartheta-1)}$  liegt.  $N(10^{-\vartheta})$  bezeichnet die Anzahl aller Integrale, deren Änderung größer als  $10^{-\vartheta}$  ist. Mit % ist der Prozentsatz von Integralen bezeichnet, deren Änderung größer als der angegebene Threshold ist. Zum Vergleich sind die Geschwindigkeitsgewinne und numerischen Fehler bei der Verwendung der exakten Integraländerungen sowie bei Abschätzung mithilfe der MBIE-MD (mpc-Ints) Methode angegeben.

$\vartheta$	Konv. $t$	MBIE-MD (mpc-Ints)							
		Optimal $t$	speedup	CPU-Overhead $t_{\text{CPU}}$	speedup	I/O-Overhead $t_{\text{I/O}}$	speedup	err	
DNA <sub>2</sub> :									
8	302	54	5.6	36	3.4	320	0.7	0.003	
7	200	36	5.6	28	3.1	33	2.1	0.03	
6	115	19	6.1	21	2.9	–	2.9	0.1	
DNA <sub>4</sub> :									
8	1188	195	6.1	434	1.9	1107	0.7	0.008	
7	712	110	6.5	312	1.7	751	0.6	0.05	
6	361	51	7.1	240	1.2	376	0.5	0.2	

Tabelle 5.6: Rechenzeiten der ersten Fockmatrixbildung nach einem MD-Schritt für DNA-Systeme in der 6-31G\* Basis. Angegeben sind die Rechenzeiten für die konventionelle (Konv.) und die MBIE-MD (mpc-Ints) Methode sowie der mittels MBIE-MD erzielbare Geschwindigkeitsgewinn (speedup). Zusätzlich fallen in der momentanen Implementierung Overheads für die Speicherung und Sortierung der Zweielektronenintegrale an, die ebenfalls aufgelistet sind (CPU- bzw. I/O-Overhead). Der in der jeweiligen Spalte angegebene Speedup bezieht sich auf die Rechenzeit unter Einbeziehung des jeweiligen Overheads. Ebenfalls angegeben ist der Fehler in der Gesamtenergie (err) in  $\text{mE}_h$  bezogen auf das konventionelle Ergebnis mit  $\vartheta = 10$  (nur numerisch signifikante Zweielektronenintegrale berücksichtigt).

$\vartheta$	Konv.		MBIE-MD (mpc-Fock)				err
	$t_{\text{It.1}}$	$t_{\text{ges}}$	Rechenzeit		Speedup		
			It. 1	Gesamt	It. 1	Gesamt	
DNA <sub>2</sub> :							
8	65	302	7	244	9.2	1.2	0.001
7	52	200	5	153	10.4	1.3	0.03
6	39	115	3	79	13.0	1.5	0.07
DNA <sub>4</sub> :							
8	220	1188	23	991	9.6	1.2	0.002
7	140	712	14	586	10.1	1.2	0.04
6	74	361	5	292	14.8	1.2	0.1

Tabelle 5.7: Rechenzeiten für die erste SCF-Iteration (It. 1) und den gesamten SCF-Lauf (Gesamt) für DNA-Systeme nach einem MD-Schritt in der 6-31G\* Basis. Angegeben sind die Zeiten (in Sekunden) und der Geschwindigkeitsgewinn (Speedup) durch Verwendung der MBIE-MD (mpc-Fock) Methode im Vergleich zum konventionellen Algorithmus. Zusätzlich ist der Fehler in der Gesamtenergie (err) angegeben (in  $\text{mE}_h$ ).

werden. Wie Tab. 5.7 zeigt, lassen sich durch die Wiederverwendung von Teilen der Fock-Matrix Reduktionen der Rechenzeiten für den Aufbau der Fock-Matrix der 1. Iteration um Faktoren bis zu 14.8 bei vernachlässigbar kleinen numerischen Fehlern erzielen. Dieser bessere Faktor als bei der MBIE-MD (Ints) Methode lässt sich unmittelbar auf das Wegfallen des mit der Integralspeicherung verbundenen Overheads zurückführen. Allerdings ist der Gewinn in Hinblick auf die Gesamtzeit natürlich deutlich geringer, da die MBIE-MD (Fock) Methode nur für die erste Iteration verwendet werden kann.

## 5.6 Fazit

Mit der MBIE-MD Methode wurde ein effizientes und rigoroses Verfahren zur Abschätzung von Integraländerungen im Rahmen von Moleküldynamik-Simulationen und Geometrieoptimierungen entwickelt. Durch die Ausnutzung von Redundanzen in den Integralen zwischen Punkten auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche und eine effiziente Multipolkorrektur kann die Rechengeschwindigkeit für Schritte auf der BO-Hyperfläche bei einem numerischen Fehler von unter einer kcal/mol um bis zu eine Größenordnung erhöht werden. Damit eröffnen sich neue Möglichkeiten für die Anwendung von Ab-Initio-Moleküldynamik-Simulationen zur Untersuchung großer Systeme.



# Kapitel 6

## MBIE-Screening im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie

In den vorangegangenen beiden Kapiteln wurden, basierend auf der neuen MBIE-Integral-schranke, Screeningmethoden für Energie- und Dynamik-Berechnungen im Rahmen von SCF-Methoden entwickelt. Bei der Vorhersage von Moleküleigenschaften ist jedoch häufig die Berücksichtigung von Korrelationseffekten für akkurate Resultate unabdingbar. Nur zwei Beispiele von vielen sind die Berechnung von Reaktions- oder Wechselwirkungsenergien.

Auf Grund ihres relativ günstigen Skalenverhaltens ist die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) ein heute häufig eingesetzter Kompromiss zwischen Geschwindigkeit und Genauigkeit zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten. Allerdings wird der Rechenaufwand wegen des Skalenverhaltens konventioneller MP2-Methoden von  $\mathcal{O}(M^5)$  bereits bei mittelgroßen Systemen prohibitiv hoch.

Als Ausweg wurden Formulierungen der MP2-Theorie entwickelt, in denen die Verwendung der kanonischen (delokalisierten) MOs umgangen werden kann. Bei diesen Methoden kann durch den Einsatz einer lokalen Basis, beispielsweise lokalisierten Molekülorbitalen (LMOs) oder Atomorbitalen, die Ausnutzung der Sparsity der resultierenden Gleichungen, sowie Integralscreening das Skalenverhalten im Vergleich zu konventionellen Methoden reduziert werden. Hierzu zählen die orbital-invariante Formulierung von Pulay und Saebø [184, 249–255], die auf dem Pulay-Saebø-Ansatz basierenden lokalen Korrelationsmethoden von Werner, Schütz und Mitarbeitern [185, 256–261], oder tensorbasierte Formulierungen in nicht-orthogonalen Basen von Head-Gordon und Mitarbeitern [262–267]. Ferner wurden von Friesner und Mitarbeitern Implementierungen lokaler Korrelationsmethoden unter Verwendung des Pseudospektral-Ansatzes (PS) vorgestellt [268–271]. Ein weiterer Ansatz ist die Laplace-transformierte MP2 (LT-MP2) bzw. atomorbital-basierte MP2 (AO-MP2) Theorie von Almlöf und Häser [142, 272, 273]. Ayala und Scuseria haben vor kurzem eine  $\mathcal{O}(M)$ -Implementierung dieser Methode vorgestellt [274, 275], die auf der Aufteilung des Systems in Domänen und der selektiven Vernachlässigung von Domänen-Domänen-Wechselwirkungen basiert.

In diesem Abschnitt soll ein Screeningverfahren entwickelt werden, das die Anzahl an

zu berechnenden Integralen im Rahmen der AO-MP2-Theorie erstmalig rigoros abschätzen und so ihre Anzahl ohne Verlust an Genauigkeit auf  $\mathcal{O}(M)$  reduzieren kann. Dieses Screening-Verfahren wurde im Rahmen der AO-MP2-Implementierung von Bernd Doser [276] in das Programmpaket Q-Chem 2.0 [208] implementiert [2].

## 6.1 Grundlagen der atomorbital-basierten Møller-Plesset-Störungstheorie

Die MP2-Energie für geschlossenschalige Systeme ist gegeben durch

$$E_{\text{MP2}} = -\frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (6.1)$$

Durch das Auftreten der kanonischen Orbitalenergien im Nenner gilt diese Formulierung nur für kanonische MOs. Diese sind im Allgemeinen über das gesamte System delokalisiert, so dass sich die MO-Integrale nicht effizient „screenen“ lassen, weswegen die AO-MO-Transformation konventionell  $\mathcal{O}(M^5)$  skaliert. Um die MP2-Energie in lokalen Orbitalen (natürlich oder lokalisiert) zu formulieren, kann man den störenden Energienenner

$$\frac{1}{x_q} \equiv \frac{1}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad x_q = \text{Kollektivindex} \quad (6.2)$$

durch eine Laplace-Transformation (LT) eliminieren [272] und die Integration durch eine numerische Quadratur annähern:

$$\frac{1}{x_q} = \int_0^\infty dt e^{-x_q t} \approx \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_\alpha e^{-x_q t_\alpha} \quad (6.3)$$

Die numerische Integration läuft über  $\tau$  Quadraturpunkte  $t_\alpha$  mit Wichtungen  $w_\alpha$ . Eine Anzahl von  $\tau = 6 - 8$  Integrationspunkten genügt in der Regel, um Genauigkeiten von wenigen  $\mu\text{Hartree}$  zu erzielen [142]. In den MP2-Energieausdruck eingesetzt liefert dies

$$\begin{aligned} E_{\text{MP2}}^{\text{LT}} &\approx - \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_\alpha e^{-x_q t_\alpha} (ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)] \\ &= - \sum_{\alpha=1}^{\tau} (i_\alpha a_\alpha | j_\alpha b_\alpha) [2(ia|jb) - (ib|ja)] \end{aligned} \quad (6.4)$$

Hierbei deuten die Indices  $\alpha$  an, dass der Exponentialfaktor  $e^{-x_q t_\alpha}$  und der Wichtungsfaktor in die Integrale einbezogen wurde:

$$\begin{aligned} \text{Besetzte Orbitale:} \quad |m_\alpha\rangle &= w_\alpha e^{-(\epsilon_F - \epsilon_m)t_\alpha} |m\rangle \\ \text{Virtuelle Orbitale:} \quad |m_\alpha\rangle &= w_\alpha e^{-(\epsilon_m - \epsilon_F)t_\alpha} |m\rangle \end{aligned} \quad (6.5)$$

$\varepsilon_F$  ist die Fermi-Energie, die im Folgenden als Mittelwert der HOMO- und LUMO-Energie angesetzt wird:  $\varepsilon_F = (\varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_{\text{LUMO}})/2$ .

Durch die Eliminierung des Energienenners kann die MP2-Energie in beliebigen Orbitalen reformuliert werden, die durch unitäre Transformation aus der kanonischen Basis hervorgehen. Im Folgenden verwenden wir eine Formulierung in der Basis der Atomorbitale (AO-MP2):

$$E_{\text{AO-MP2}} = \sum_{\alpha=1}^{\tau} 2e_J^{(\alpha)} - e_K^{(\alpha)} \quad (6.6)$$

mit den Coulomb- und Austauschbeiträgen

$$e_J^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})^{(\alpha)} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.7)$$

$$e_K^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})^{(\alpha)} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (6.8)$$

Hierbei sind die  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})^{(\alpha)}$  die volltransformierten Integrale, die sich aus den untransformierten AO-Integralen durch

$$(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma}) = \sum_{\mu'\nu'\lambda'\sigma'} \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'} (\mu'\nu'|\lambda'\sigma') \underline{P}_{\lambda\lambda'} \bar{P}_{\sigma\sigma'} \quad (6.9)$$

berechnen lassen. Zur Abkürzung der Notation wird hier und im Folgenden der Superskript  $(\alpha)$  weggelassen. Hierbei sind  $\underline{P}$  und  $\bar{P}$  besetzte bzw. virtuelle Pseudo-Dichtematrizen, die wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} \underline{P}_{\mu\mu'} &= \sum_i^{\text{occ}} w_\alpha^{1/4} e^{-(\varepsilon_F - \varepsilon_i)t_\alpha} C_{\mu i} C_{\mu' i} \\ \bar{P}_{\mu\mu'} &= \sum_a^{\text{virt}} w_\alpha^{1/4} e^{-(\varepsilon_a - \varepsilon_F)t_\alpha} C_{\mu a} C_{\mu' a} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Diese Matrizen besitzen ähnliche Eigenschaften wie die besetzte bzw. virtuelle Dichte im Rahmen von SCF-Verfahren. Einige dieser Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt 6.2 kurz erläutert.

Um die Vierfachtransformation (6.9) zu umgehen, kann eine zu (6.7) und (6.8) äquivalente Formulierung der MP-Energie in halbtransformierten Integralen gefunden werden [2, 276], die nur eine Zweifachtransformation benötigt:

$$e_J^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma) (\mu\nu|\underline{\lambda\sigma}) \quad (6.11)$$

$$e_K^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma}) (\mu\underline{\lambda}|\nu\sigma) \quad (6.12)$$

Es zeigt sich zudem, dass die Anzahl an signifikanten halbtransformierten Coulomb- und Austauschintegralen (im Folgenden HTJ bzw. HTK abgekürzt) meist ca. 2-mal geringer als die der volltransformierten Integrale ist. Deswegen wird im Folgenden überwiegend mit halbtransformierten Ausdrücken gearbeitet.

Durch die Reformulierung der MP2-Energie in AOs wird die Verwendung der delokalisierten MOs umgangen, so dass man bei der Bildung und Transformation der Integrale das lokale Verhalten der Basis ausnutzen kann. Zur Abschätzung der signifikanten Integralbeiträge wurde von Häser eine Verallgemeinerung der Schwarz'schen Integralschranken für die transformierten Integrale entwickelt [142]:

$$\begin{aligned} \text{Coulomb-Term: } & (\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma}) \leq Q_{\mu\nu} Q_{\lambda\sigma} Z_{\mu\nu} Z_{\lambda\sigma} \\ \text{Austausch-Term: } & (\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) (\underline{\mu\lambda}|\underline{\nu\sigma}) \leq X_{\mu\nu} Y_{\lambda\sigma} X_{\mu\nu} Y_{\lambda\sigma}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

wobei  $Q_{\mu\nu}$  und  $Q_{\lambda\sigma}$  die bereits bekannten Schwarz-Schranken für untransformierte Integrale sind. Die Schranken  $X_{\mu\nu}$  und  $Y_{\lambda\sigma}$  ergeben sich gemäß

$$\begin{aligned} X_{\mu\nu} &= (\underline{\mu\nu}|\underline{\mu\nu})^{\frac{1}{2}} \\ Y_{\lambda\sigma} &= (\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\mu\bar{\nu}})^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (6.14)$$

und  $Z_{\mu\nu}$  erhält man aus

$$Z_{\mu\nu} = (\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\mu\bar{\nu}})^{\frac{1}{2}}. \quad (6.15)$$

Mit diesen Schranken lässt sich die Anzahl an zu bildenden transformierten Coulombartigen Integralen (im Folgenden „transformierte Coulombintegrale“ = TJ genannt) auf  $\mathcal{O}(N^2)$  und Austauschintegralen („transformierte Austauschintegrale“ = TK) auf prinzipiell  $\mathcal{O}(N)$  reduzieren.

Allerdings beschreiben die Schwarz-Schranken das exakte Verhalten der transformierten Integrale nicht vollständig. Wie bei den untransformierten Integralen findet man auch hier eine exponentielle Kopplung zwischen den Basisfunktionsindices. Diese wird von den Schwarz-Schranken korrekt wiedergegeben. Zwischen den Ladungsverteilungen der Bra- und Ket-Seite findet man bei den Produkten zweier Coulomb-artiger transformierter Integrale ein  $1/R^4$ - und langreichweitig sogar ein  $1/R^6$ -Verhalten (siehe Diskussion im folgenden Abschnitt). Diese wird durch die Schwarz-Schranken nicht beschrieben, so dass für ein subquadratisches Skalenverhalten neue Integralschranken nötig sind.<sup>1</sup>

## 6.2 Lokales Verhalten der dynamischen Korrelation

Spätestens seit den Pionierarbeiten von Pulay und Saebø ist bekannt [249, 277], dass die dynamische Elektronenkorrelation ein lokaler Effekt ist. Im Rahmen der AO-MP2-Theorie

<sup>1</sup>Bei den transformierten Austausch-artigen Integralen tritt eine exponentielle Kopplung der Bra- und Ket-Seiten auf, die durch das Schwarz-Screening wiedergegeben wird. Eine zusätzlich auftretende  $1/R^2$ -Kopplung für einzelne Integrale bzw.  $1/R^4$  für Integralprodukte wird jedoch nicht wiedergegeben.

kann man dies an den führenden Termen der Multipolentwicklung der transformierten Integrale erkennen. Wir beschränken uns zunächst auf Coulomb-artige Integrale. Die MPE für untransformierte Integrale lautet

$$\begin{aligned}
 |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq R^{-1} \left| M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} \right| \\
 &+ R^{-2} \left| M_{\mu\nu}^{(1)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} - M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(1)} \right| \\
 &+ R^{-3} \left| M_{\mu\nu}^{(2)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} - 2M_{\mu\nu}^{(1)} M_{\lambda\sigma}^{(1)} + M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(2)} \right| \\
 &+ R^{-4} \left| M_{\mu\nu}^{(3)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} - 3M_{\mu\nu}^{(2)} M_{\lambda\sigma}^{(1)} + 3M_{\mu\nu}^{(1)} M_{\lambda\sigma}^{(2)} - M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(3)} \right| \\
 &+ \mathcal{O}(R^{-5}).
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

Ähnlich den untransformierten besetzten und virtuellen HF-Dichtematrizen sind die Pseudo-Dichtematrizen orthogonal:

$$\underline{\mathbf{P}}\mathbf{S}\bar{\mathbf{P}} = \mathbf{0} \tag{6.17}$$

Unter Berücksichtigung dieser Orthogonalität fallen in der MPE der halbtransformierten Integrale die transformierten Überlappterme weg,

$$M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(0)} \equiv S_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = \sum_{\mu'\nu'} \underline{\mathbf{P}}_{\mu\mu'} S_{\mu'\nu'} \bar{\mathbf{P}}_{\nu\nu'} = 0. \tag{6.18}$$

Daher ist der führende Term der Multipolentwicklung transformierter Integrale von der Ordnung  $1/R^3$  im Bra-Ket-Abstand:

$$\begin{aligned}
 |(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma})| &\leq R^{-3} \left| -2M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} \right| \\
 &+ R^{-4} \left| -3M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(2)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} + 3M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(2)} \right| \\
 &+ \mathcal{O}(R^{-5})
 \end{aligned} \tag{6.19}$$

Zusammen mit dem  $1/R$ -Verhalten der untransformierten Integrale ergibt sich in führender Ordnung ein  $1/R^4$ -Verhalten für das Produkt eines untransformierten mit einem transformierten Integral:

$$\begin{aligned}
 |(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq 2\tilde{R}^{-3} R^{-1} \left| M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} \right| \cdot \left| M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} \right| \\
 &+ \tilde{R}^{-3} R^{-2} \left| M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} \right| \cdot \left| M_{\mu\nu}^{(1)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} - M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(1)} \right| \\
 &+ \tilde{R}^{-4} R^{-1} \left| -3M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(2)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} + 3M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} M_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(2)} \right| \cdot \left| M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} \right| \\
 &+ \mathcal{O}(R^{-6})
 \end{aligned} \tag{6.20}$$

Hierbei wurde der Bra-Ket-Abstand der untransformierten Integrale mit  $R$  bezeichnet und der transformierten Integrale mit  $\tilde{R}$ .

Für noch weiter getrennte Ladungsverteilungen kann man erwarten, dass die Korrelationsenergie analog zur Dispersionswechselwirkung zwischen zwei ungeladenen Systemen wie  $1/R^6$  skaliert, wie es beispielsweise im Rahmen der Pulay-Saebø-Implementierung der LMP2-Methode zum (empirischen) Screening der Korrelationsbeiträge verwendet wird. Bei der AO-MP2-Formulierung erhält man für große Abstände der Bra-Ket-Ladungsverteilungen in führender Ordnung

$$\sum_{\mu\nu} \sum_{\mu'\nu'} \frac{M_{\mu\nu}^{(0)}}{R} \cdot \left[ \underline{\mathbf{P}}_{\mu\mu'} \frac{M_{\mu'\nu'}^{(1)}}{\tilde{R}^3} \overline{\mathbf{P}}_{\nu\nu'} \right] = \sum_{\mu'\nu'} \sum_{\mu\nu} \left[ \underline{\mathbf{P}}_{\mu\mu'}^{(\alpha)} \frac{M_{\mu\nu}^{(0)}}{R} \overline{\mathbf{P}}_{\nu\nu'}^{(\alpha)} \right] \cdot \frac{M_{\mu'\nu'}^{(1)}}{\tilde{R}^3}. \quad (6.21)$$

Hier deuten die eckigen Klammern an, dass die transformierten Multipolmomente gebildet werden können, indem entweder zuerst der zweite oder der erste Multipolterm transformiert wird. Sind  $\underline{\mathbf{P}}$  und  $\overline{\mathbf{P}}$  in dem Raum, den die Basisfunktionen  $\mu\nu$  aufspannen, noch orthogonal (d.h. sie sind noch Projektoren in diesem Raum), dann fällt wegen

$$M_{\underline{\mu'\nu'}}^{(0)} = \sum_{\mu\nu} \left[ \underline{\mathbf{P}}_{\mu\mu'}^{(\alpha)} M_{\mu\nu}^{(0)} \overline{\mathbf{P}}_{\nu\nu'}^{(\alpha)} \right] = 0 \quad (6.22)$$

der führende  $1/R^4$ -Term der Entwicklung (6.20) weg. Ähnliche Argumente gelten für die  $1/R^5$ -Terme, und die transformierten Integralprodukte verhalten sich in führender Ordnung wie  $1/R^6$ .

Wann sind nun  $\underline{\mathbf{P}}$  und  $\overline{\mathbf{P}}$  noch Projektoren? Dazu kann der Ausdruck für die AO-MP2-Coulombenergie führender Multipolordnung betrachtet werden:

$$e_J = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sum_{\mu'\nu'\lambda'\sigma'} \frac{M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R} \cdot \left[ \underline{\mathbf{P}}_{\mu\mu'} \underline{\mathbf{P}}_{\lambda\lambda'} \frac{M_{\mu'\nu'}^{(1)} M_{\lambda'\sigma'}^{(1)}}{\tilde{R}^3} \overline{\mathbf{P}}_{\nu\nu'} \overline{\mathbf{P}}_{\lambda\lambda'} \right] + \dots \quad (6.23)$$

Werden diese Summationen über alle Basisfunktionsindices durchgeführt, dann ist offensichtlich, dass die Projektoreigenschaften erfüllt sind. Wenn aber nur über ausgewählte Indices summiert wird (indem z.B. signifikante Beiträge durch Screening ermittelt werden), dann ist die Orthogonalität innerhalb eines numerischen Thresholds erfüllt, wenn über alle  $\mu\nu$  summiert wird, die numerisch signifikante Matrixelemente  $\underline{\mathbf{P}}_{\mu\mu'} \overline{\mathbf{P}}_{\nu\nu'}$  enthalten (analog für  $\lambda\sigma$ ). Da die Indexpaare  $\mu\mu'$  und  $\nu\nu'$  über die Dichtematrix exponentiell gekoppelt sind, ist die Projektoreigenschaft nur für entfernte Bra-Ket-Ladungsverteilungen erfüllt.

Der Übergang vom  $1/R^4$ - zum  $1/R^6$ -Verhalten ist nach der vorangehenden Betrachtung eng an das Abklingverhalten der Dichtematrix geknüpft. Die Erfahrungen im Rahmen der SCF-Methoden (Kap. 4) zeigen, dass die in der Einteilchendichtematrix auftretenden Kopplungen relativ langreichweitig sind und daher erst mit einem späten Auftreten des  $1/R^6$ -Verhaltens zu rechnen ist. Dies mag vor dem Hintergrund des frühen Einsetzens linearen Skalenverhaltens im Rahmen von SCF-Austauschberechnungen überraschen, doch wirkt hier die Kontraktion der Dichtematrix mit den Integralen verstärkend (siehe z.B. [160, 161]).

Im Folgenden konzentrieren wir uns daher auf die Beschreibung des früh einsetzenden  $1/R^4$ -Verhaltens, um diese Eigenschaft bereits bei kleinen Systemen ausnutzen zu können und so ein insgesamt früh einsetzendes lineares Skalenverhalten zu erzielen.

### 6.3 MBIE-Schranken für AO-MP2

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt wurde, weisen die Beiträge zur Coulomb-Korrelationsenergie im Rahmen der AO-MP2-Methode mindestens eine  $1/R^4$ -Kopplung und die Austauschbeiträge ein exponentielles Verhalten für den Bra-Ket-Abstand auf. Wie bei den untransformierten Integralen beschreiben die Schwarz-Integralschranken die  $R$ -Abhängigkeit der Integrale nicht, so dass die Anzahl an Coulomb-artigen Integralen mit Schwarz-Screening nicht unter  $\mathcal{O}(M^2)$  reduziert werden kann. Hier werden Modifikationen der MBIE-Schranken vorgestellt, mit denen sich die numerisch signifikanten transformierten Integrale unter Berücksichtigung der  $1/R^4$ -Abhängigkeit rigoros präselektieren lassen. Diese Selektion wird im Folgenden als externes Screening bezeichnet.

Ausgehend von der Multipolentwicklung der untransformierten und transformierten Coulomb-Integrale Gl. (6.20) erhält man MBIE-Schranken, indem die bereits bekannten Schranken für untransformierte Integrale mit den Beträgen der Pseudo-Dichtematrizen transformiert werden:

$$\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(n)} = \sum_{\mu'\nu'} |\underline{P}_{\underline{\mu}\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'}| \mathcal{M}_{\mu'\nu'}^{(n)} \quad (6.24)$$

Hierbei müssen die Beträge verwendet werden, damit die Eigenschaft der transformierten Multipolmomente als obere Schranken gewahrt bleibt. Setzt man die MBIE-2-Schranken in die Multipolentwicklung für transformierte Integrale ein, so erhält man für die Coulomb-artigen Integrale unmittelbar

$$\begin{aligned} |(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq & 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_A^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_B^{(1)} \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(0)}}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right| \\ & + 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_A^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_B^{(1)} \left( \mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(0)} + \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(1)} \right)}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R_{AB}^2} \right| \\ & + 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_A^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_B^{(1)} \left( \mathcal{M}_A^{(2)} \mathcal{M}_B^{(0)} + 2\mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(1)} + \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(2)} \right)}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R_{AB}^3} \right|, \end{aligned} \quad (6.25)$$

wobei die Tilde solche Größen bezeichnet, die zu den transformierten Ladungsverteilungen  $\Omega_{\tilde{A}}$  und  $\Omega_{\tilde{B}}$  gehören; Ausdrücke ohne Tilde beziehen sich auf untransformierte Ladungsverteilungen.  $R'_{\tilde{A}\tilde{B}} = R_{\tilde{A}\tilde{B}} - R_{\tilde{A}} - R_{\tilde{B}}$  ist der gemäß den MBIE-Kriterien (Gl. (3.78)) modifizierte Abstand für die transformierten Ladungsverteilungen, und  $R'_{AB}$  der modifizierte Abstand für die untransformierten Terme. Die Konstanten  $R_{\tilde{X}}$  werden berechnet, indem das Maximum aller untransformierten Ausdehnungen gebildet wird, wie in Abb. 6.1 dargestellt ist.

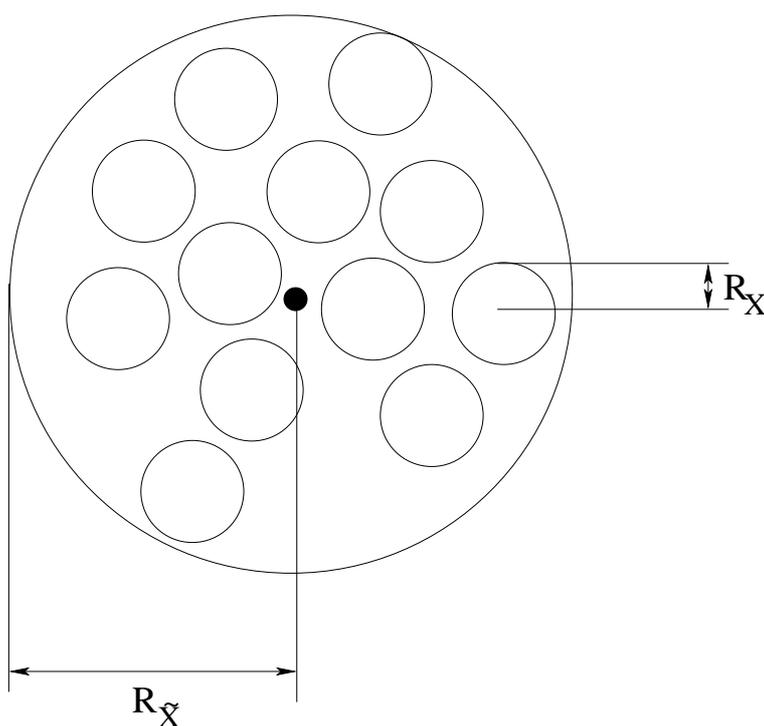


Abbildung 6.1: Bestimmung des MBIE-Ausdehnungsparameters  $R_{\tilde{X}}$  für eine transformierte Ladungsverteilung  $\Omega_{\tilde{X}}$  aus den untransformierten Parametern  $R_X$ . Durch die Ersetzung von  $\tilde{R}$  durch  $\tilde{R}' = \tilde{R} - R_{\tilde{A}} - R_{\tilde{B}}$  in der Multipolentwicklung für transformierte Zweielektronenintegrale wird sichergestellt, dass die MBIE-Schranken rigorose obere Schranken sind. Der Ausdehnungsparameter für eine transformierte Ladungsverteilung wird so bestimmt, dass die transformierte Ladungsverteilung alle untransformierten Verteilungen beinhaltet.

In analoger Weise lassen sich auch für halbtransformierte Integrale MBIE-Schranken herleiten:

$$\begin{aligned}
|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})| &\leq 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_A^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_B^{(1)} M_A^{(0)} M_B^{(0)}}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right| \\
&+ 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_A^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_B^{(1)} \left( \mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(0)} + \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(1)} \right)}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right| \\
&+ 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_A^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_B^{(1)} \left( \mathcal{M}_A^{(2)} \mathcal{M}_B^{(0)} + 2\mathcal{M}_A^{(1)} \mathcal{M}_B^{(1)} + \mathcal{M}_A^{(0)} \mathcal{M}_B^{(2)} \right)}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right|
\end{aligned} \tag{6.26}$$

Für die volltransformierten Austauschintegrale erhält man:

$$\begin{aligned}
|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma})(\mu\lambda|\nu\sigma)| &\leq 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} \mathcal{M}_{\mu\lambda}^{(0)} \mathcal{M}_{\nu\sigma}^{(0)}}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right| \\
&+ 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} \left( \mathcal{M}_{\mu\lambda}^{(1)} \mathcal{M}_{\nu\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\lambda}^{(0)} \mathcal{M}_{\nu\sigma}^{(1)} \right)}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right| \\
&+ 2 \left| \frac{\tilde{\mathcal{M}}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)} \tilde{\mathcal{M}}_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)} \left( \mathcal{M}_{\mu\lambda}^{(2)} \mathcal{M}_{\nu\sigma}^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\mu\lambda}^{(1)} \mathcal{M}_{\nu\sigma}^{(1)} + \mathcal{M}_{\mu\lambda}^{(0)} \mathcal{M}_{\nu\sigma}^{(2)} \right)}{R_{\tilde{A}\tilde{B}}^3 R'_{AB}} \right|
\end{aligned} \tag{6.27}$$

Diese MBIE-Schranken für volltransformierte austauschartige Integralprodukte berücksichtigen sowohl die  $1/R^4$ - als auch die exponentielle Kopplung zwischen den Bra- und Ket-Ladungsverteilungen.

## 6.4 Anwendungen

Die Effizienz des MBIE-Screenings zur Präselektion numerisch signifikanter transformierter Integralprodukte wird in den Tabellen 6.1 sowie 6.2 für lineare Alkane in der STO-3G und 6-31G\* Basis illustriert.

Die Daten zeigen, dass die Präselektion der signifikanten Produkte mit der Schwarz-Schranke zu einem asymptotischen  $\mathcal{O}(N^2)$  Skalenverhalten führt. Das MBIE-Screening hingegen reduziert dieses Skalenverhalten durch die Berücksichtigung des starken  $1/R^4$ -Verhaltens auf asymptotisch  $\mathcal{O}(N)$ . Beispielsweise für  $C_{20}H_{42}$  auf  $C_{40}H_{82}$  wird das effektive Skalenverhalten auf  $N^{1.2}$  bzw.  $N^{1.3}$  in der STO-3G bzw. 6-31G\* Basis reduziert, während QQZZ-Screening  $N^{2.2}$  bzw.  $N^{2.3}$  liefert. In beiden Fällen werden bei einem numerischen Threshold von  $10^{-6}$  Genauigkeiten von 0.04 mE<sub>h</sub> und besser erzielt (siehe Tab. 6.3).

Für einen genaueren Threshold von  $10^{-7}$  ist das Skalenverhalten auf  $C_{40}H_{82}$  nur leicht schlechter:  $N^{1.3}$  bzw.  $N^{1.5}$  bei STO-3G bzw. 6-31G\*. Auch hier wurde in allen Fällen überprüft, dass MBIE keine signifikanten Integrale vernachlässigt. Bei einem Threshold von

Molekül	$\vartheta$	QQZZ		MBIE	
		$(\mu\nu \underline{\lambda}\bar{\sigma})(\mu\bar{\nu} \lambda\sigma)$	$N^{x^a}$	$(\mu\nu \underline{\lambda}\bar{\sigma})(\mu\bar{\nu} \lambda\sigma)$	$N^{x^a}$
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5	566	—	547	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		2592	2.29	1980	1.93
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		11041	2.13	4939	1.35
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		45520	2.06	10868	1.15
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		184829	2.03	22740	1.07
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6	829	—	814	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		4060	2.38	3516	2.20
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		17807	2.18	9875	1.52
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		74415	2.08	22616	1.21
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		304422	2.04	48175	1.10
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	7	1051	—	1046	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		5392	2.47	4987	2.35
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		24091	2.20	16667	1.78
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		101549	2.10	40928	1.31
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		417199	2.05	89605	1.14
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	8	1242	—	1241	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		6724	2.54	6416	2.47
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		30691	2.24	25095	2.01
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		130615	2.11	69558	1.49
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		538954	2.06	159849	1.21

<sup>a</sup> Skalenverhalten  $N^x$  in Bezug auf das nächstkleinere Molekül.

Tabelle 6.1: Anzahl (in Tausend) und Skalenverhalten (verglichen mit dem jeweils nächstkleineren Molekül) der signifikanten halbtransformierten Integralprodukte (STO-3G-Basis) mit QQZZ- und MBIE-Screening für verschiedene Thresholds  $\vartheta$  (erster Laplacekoeffizient).

Molekül	$\vartheta$	QQZZ		MBIE	
		$(\mu\nu \underline{\lambda\bar{\sigma}})(\underline{\mu\bar{\nu}} \lambda\sigma)$	$N^{xa}$	$(\mu\nu \underline{\lambda\bar{\sigma}})(\underline{\mu\bar{\nu}} \lambda\sigma)$	$N^{xa}$
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5	25262	—	24732	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		128883	2.42	102801	2.12
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		617094	2.29	282325	1.48
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		2753503	2.17	695608	1.31
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6	38066	—	37623	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		199836	2.46	183571	2.36
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		945619	2.28	571365	1.66
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		4150402	2.15	1438641	1.34
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	7	48816	—	48617	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		265846	2.52	256968	2.47
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		1256466	2.27	969412	1.94
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		5503797	2.15	2635969	1.45
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	8	57046	—	57040	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		325192	2.59	318069	2.55
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		1544957	2.28	1388952	2.16
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		6819263	2.16	4363681	1.66

<sup>a</sup> Skalenverhalten  $N^x$  in Bezug auf das nächstkleinere Molekül.

Tabelle 6.2: Anzahl (in Tausend) und Skalenverhalten (verglichen mit dem jeweils nächstkleineren Molekül) der signifikanten halbtransformierten Integralprodukte (6-31G\* Basis) mit QQZZ- und MBIE-Screening für verschiedene Thresholds  $\vartheta$  (erster Laplacekoeffizient).

Molekül	$\vartheta$	STO-3G				6-31G*			
		QQZZ		MBIE		QQZZ		MBIE	
		Energie <sup>a</sup>	$\Delta E^b$						
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10 <sup>-5</sup>	-0.044698	12	-0.044706	20	-0.094146	93	-0.094019	34
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		-0.088199	7	-0.088220	28	-0.187482	131	-0.187261	90
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		-0.175109	3	-0.175156	44	-0.374054	171	-0.373769	114
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		-0.348887	23	-0.348981	71	-0.747097	241	-0.746766	90
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		-0.696435	61	-0.696636	140	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10 <sup>-6</sup>	-0.044688	2	-0.044689	3	-0.094045	8	-0.094022	31
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		-0.088198	6	-0.088198	6	-0.187337	14	-0.187314	37
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		-0.175125	13	-0.175125	13	-0.373865	18	-0.373848	35
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		-0.348937	27	-0.348936	26	-0.746830	26	-0.746804	52
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		-0.696552	56	-0.696551	55	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10 <sup>-7</sup>	-0.044686	0	-0.044685	1	-0.094053	0	-0.094053	0
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		-0.088192	0	-0.088191	1	-0.187352	1	-0.187352	1
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		-0.175111	1	-0.175110	2	-0.373885	2	-0.373884	1
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		-0.348908	2	-0.348906	4	-0.746860	4	-0.746862	6
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		-0.696492	4	-0.696488	8	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10 <sup>-8</sup>	-0.044686		-0.044686	0	-0.094053		-0.094053	0
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		-0.088192		-0.088192	0	-0.187351		-0.187350	1
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>		-0.175112		-0.175112	0	-0.373883		-0.373883	0
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>		-0.348910		-0.348911	1	-0.746856		—	
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>		-0.696496		-0.696498	2	—		—	

<sup>a</sup> Laplacekoeffizienten: STO-3G  $w^{(1)} = 0.076$ ,  $t^{(1)} = 0.029$ ; 6-31G\*  $w^{(1)} = 0.049$ ,  $t^{(1)} = 0.019$ .

<sup>b</sup> Fehler in der Coulombenergie relativ zum QQZZ-Screening ( $\vartheta=10^{-8}$ ).

Tabelle 6.3: Coulombenergien für den ersten Laplacekoeffizienten (6-31G\* Basis) für das QQZZ- und MBIE-Screening der halbtransformierten Integrale bei verschiedenen Thresholds  $\vartheta$ . Zusätzlich sind die Fehler  $\Delta E$  (in  $\mu E_h$ ) im Vergleich zum Ergebnis mit  $QQZZ/\vartheta = 8$  angegeben.

$10^{-5}$  ist das Skalenverhalten bereits  $N^{1.5}$  von  $C_{10}H_{22}$  zu  $C_{20}H_{42}$ , wobei die numerische Genauigkeit der absoluten Energien in der Größenordnung von 0.1 mHartree bleibt.

Das lineare Skalenverhalten der MBIE-selektierten Integrale ist in Abb. 6.2 für einen Threshold von  $10^{-5}$  illustriert, wobei mit der QQZZ-abgeschätzten und der exakten Integralzahl verglichen wird. Bei diesem Vergleich sind die numerischen Thresholds so gewählt, dass die numerischen Fehler der verschiedenen Methoden in derselben Größenordnung von 0.1 mHartree verglichen wird (Thresholds  $10^{-5}$  für QQZZ und MBIE bzw.  $10^{-8}$  für die exakte Integralzahl). Für gleiche Thresholds ist der numerische Fehler bei den exakten Integralzahlen deutlich größer, was auf eine Fehlerkompensation durch die zuviel berechneten Integrale bei QQZZ und MBIE zurückzuführen ist. Ähnliche Fehlerkompensationen wurden im Rahmen der MBIE-Untersuchungen an SCF-Theorien gefunden (vgl. Kap. 4).

Obwohl es mit der MBIE-Schranke erstmalig möglich ist, das lineare Skalenverhalten der exakten Integralprodukte rigoros abzuschätzen, bleibt genug Raum für Verbesserungen: Beispielsweise ist das Skalenverhalten der MBIE-abgeschätzten Produkte von  $C_{10}H_{22}$  auf  $C_{20}H_{42}$  in der 6-31G\* Basis  $N^{1.4}$ , während das exakte Verhalten bereits  $N^{1.1}$  ist (Thresholds von  $10^{-5}$  bzw.  $10^{-8}$ ). Beim Übergang von DNA<sub>1</sub> zu DNA<sub>2</sub> liegt das exakte Skalenverhalten der Coulomb-artigen Integralprodukte bereits bei  $N^{1.0}$  (Threshold  $10^{-6}$ ); die MBIE-abgeschätzte Integralzahl skaliert bei diesem System hingegen noch mit  $N^{2.1}$ . Ferner überschätzt MBIE die Anzahl an signifikanten Produkten deutlich, z.B. um einen Faktor von 9 beim  $C_5H_{12}$ . Dies steht in deutlichem Kontrast zum nahezu optimalen Verhalten von MBIE im Rahmen von SCF-Theorien. Die Gründe für die relativ niedrigere Qualität von MBIE bei AO-MP2 sind wie folgt:

- Transformierte Ladungsverteilungen haben eine größere Ausdehnung als untransformierte Verteilungen, so dass die Multipolentwicklung und damit MBIE erst bei größeren Bra-Ket-Abständen eingesetzt werden kann.
- Bei der Transformation der absoluten Multipolintegrale müssen die Betragswerte der Pseudo-Dichtematrizen eingesetzt werden, um obere Schranken zu erhalten. Dadurch werden die MBIE-Schranken künstlich zu groß.

## 6.5 Optimierung der Integralschranken

### 6.5.1 Verbesserung der MBIE-Schranken: $MBIE_{opt}$

Um die Abweichung der MBIE-Schranken vom exakten Wert der transformierten Produkte weiter zu verbessern, wurden die Schranken optimiert. Dabei wurde an den vorangehend genannten Verbesserungsmöglichkeiten angesetzt:

- Die Konvergenz der Multipolreihe hängt unter anderem auch von der geschickten Wahl der Zentren der Reihenentwicklung ab. Um möglichst kleine Ausdehnungen für die transformierten Ladungsverteilungen zu erhalten, wurden die Zentren der Entwicklung so optimiert, dass die transformierten Multipolmomente möglichst gering

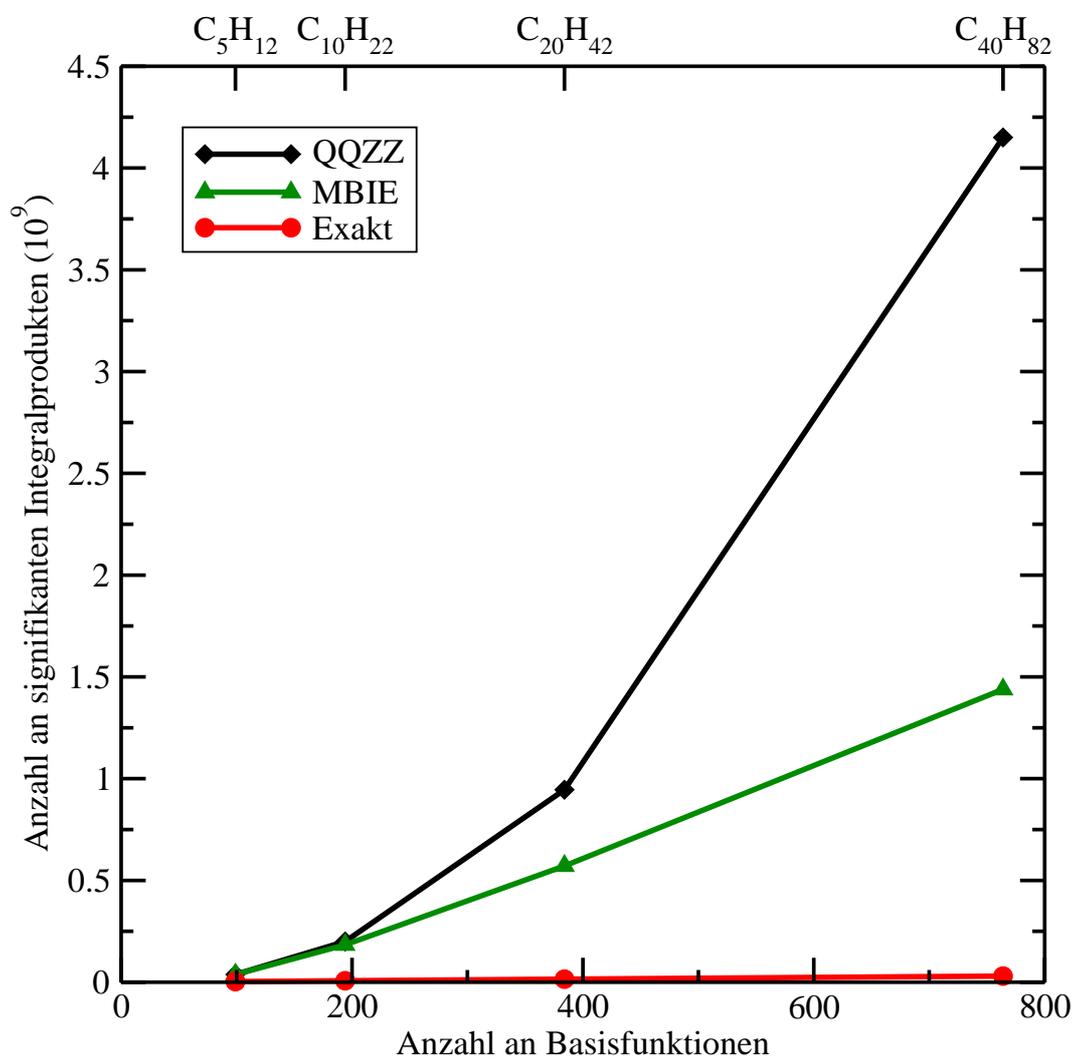


Abbildung 6.2: Vergleich der Anzahl an signifikanten Produkten von Coulombintegralen ( $C_nH_{2n+2}/6-31G^*$  Basis, Anzahl in Milliarden) für QQZZ- und MBIE-Screening ( $10^{-5}$ ). Zusätzlich ist die exakte Anzahl an numerisch signifikanten Integralen angegeben. Für die exakten Integralzahlen wurde ein Threshold von  $10^{-8}$  gewählt, um für alle Methoden einen numerischen Fehler in der Größenordnung von 0.1 mHartree zu erhalten. Die Daten beziehen sich auf den ersten Laplacekoeffizienten.

sind. Dies wird erreicht, indem in die Bestimmung der Zentren nicht nur die Kontraktionskoeffizienten der primitiven Schalenpaare, sondern auch die Pseudodichtematrixelemente eingehen.

- Anstelle der Transformation mit Absolutwerten der Dichtematrix wird die Transfor-

mation in positive und negative Blöcke aufgeteilt (min/max-Transformation):

$$\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(n)} = \sum_{\mu'\nu'} |\underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'}| \mathcal{M}_{\mu'\nu'}^{(n)} \rightarrow \mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(n)} = \sum_{\mu'\nu'} |\underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'}| \times \begin{cases} \mathcal{M}_{\mu'\nu'}^{(n)} & \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'} > 0 \\ |\mathcal{M}_{\mu'\nu'}^{(n)}| & \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'} \leq 0 \end{cases} \quad (6.28)$$

Dadurch müssen die negativen Blöcke nicht mehr ungünstig durch die Addition von Absolutwerten bestimmt werden. Durch die Verwendung der herkömmlichen Multipolintegrale für die negativen Blöcke wird weiterhin garantiert, dass die so erhaltenen transformierten Multipolintegrale rigorose obere Schranken bleiben.

Durch diese einfachen Optimierungen kann die Abweichung der MBIE-Schranken von den exakten Integralwerten bei vollem Erhalt der numerischen Genauigkeit drastisch reduziert werden, wie die Beispielrechnungen in Abschnitt 6.5.4 belegen.

## 6.5.2 Screening über Dreizentrenintegrale

Die Transformation der für das Screening verwendeten Integrale kann weiter verbessert werden. Bei der min/max-Transformation müssen immer noch die absoluten Multipolintegrale als relativ lockere obere Schranken für die herkömmlichen Multipolintegrale verwendet werden. Der hier vorgestellte Ansatz ermöglicht es, die Integrale exakt zu transformieren.

Die transformierten Vierzentren-Zweielektronenintegralen können durch Dreizentren-Zweielektronenintegrale mit einer  $s$ -Funktion als drittes Zentrum abgeschätzt werden,

$$|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma)| \leq |(\underline{\mu}\bar{\nu}|s)|, \quad (6.29)$$

sofern die Ausdehnung der  $s$ -Funktion im Sinne der Coulomb-Metrik größer oder gleich der Ausdehnung des  $\lambda\sigma$ -Basisfunktionspaares ist:

$$\forall \mathbf{r} \in \underline{\mu}\bar{\nu} : V_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) \equiv \left| \int d\mathbf{r}' \frac{\chi_{\lambda}(\mathbf{r}') \chi_{\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \leq V_s(\mathbf{r}) \equiv \left| \int d\mathbf{r}' \frac{\chi_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right|. \quad (6.30)$$

Hierbei bezeichnet  $\mathbf{r} \in \underline{\mu}\bar{\nu}$  die für das transformierte Basisfunktionspaar  $\underline{\mu}\bar{\nu}$  numerisch signifikanten Raumpunkte. Wegen der Abschätzung über  $s$ -Hilfsintegrale wird diese Screening-Variante im Folgenden als S-SCREENING bezeichnet.

Diese Bedingung lässt sich über die Wohlsepariertheitsbedingungen der Multipolentwicklung erfüllen. Beispielsweise garantiert die Separiertheitsbedingung Gl. (3.39), dass zwei Ladungsverteilungen (von  $s$ -Drehimpuls) gleiche Ausdehnungen im Sinne der Coulomb-Metrik haben, wenn ihre Multipol-Ausdehnungskriterien gleich sind.

Um Ket-Ladungsverteilungen  $\lambda\sigma$  verschiedener Ausdehnungen berücksichtigen zu können, werden  $s$ -Funktionen mit unterschiedlichen Exponenten  $\alpha$  verwendet, z.B.

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma) \rightarrow (\underline{\mu}\bar{\nu}|s_i^{\alpha}) \quad \text{mit } \alpha = 10.0, 5.0, 2.5, 1.25, \dots \quad (6.31)$$

Für jedes  $\underline{\mu\nu}$  wird zudem eine bestimmte Anzahl von  $s$ -Funktionen so gewählt, dass verschiedene Bra-Ket-Abstände beschrieben werden können, z.B.

$$\begin{aligned} (\underline{\mu\nu}|s_{i=1}) &: R = 1.5 \text{ a.u.} \\ (\underline{\mu\nu}|s_{i=2}) &: R = 3.0 \text{ a.u.} \\ (\underline{\mu\nu}|s_{i=3}) &: R = 4.5 \text{ a.u.} \\ &\vdots \end{aligned} \tag{6.32}$$

Hierbei bezeichnet  $i$  einen Abstandsindex. Das Integral  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)$  mit einem Bra-Ket-Abstand von  $R = 2.0 \text{ a.u.}$  und einer  $\lambda\sigma$ -Ausdehnung von  $\alpha = 2.5$  lässt sich dann beispielsweise über das Dreizentrenintegral

$$(\underline{\mu\nu}|s_i^\alpha) \quad \text{mit } i = 1 \text{ und } \alpha = 1.25 \tag{6.33}$$

abschätzen.

Bei der soeben beschriebenen Vorgehensweise wird für jedes transformierte Paar  $\underline{\mu\nu}$  ein eigener Satz von  $s_i^\alpha$  gewählt. Dies erschwert allerdings die effiziente Bildung der Dreizentrenintegrale, da die Schalenzentren der  $s_i$  für jedes  $\underline{\mu\nu}$  neu berechnet werden müssen. Die Aufstellung der Dreizentrenintegralmatrix kann erheblich vereinfacht werden, indem zunächst von den untransformierten Dreizentrenintegralen

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad \rightarrow \quad (\mu\nu|s_i^\alpha) \tag{6.34}$$

ausgegangen wird. Diese Integrale verhalten sich translationsinvariant, d.h. zwei Dreizentrenintegrale haben den gleichen Wert, wenn ihre Ladungsverteilungen durch Translationen ineinander überführt werden können. Durch die Berücksichtigung dieser Symmetrie vereinfacht sich die Berechnung der Dreizentren-Integralmatrix enorm: Anstatt die Hilfsintegrale für alle untransformierten  $\mu\nu$  berechnen zu müssen, genügt es, lediglich die nach der Translationssymmetrie ausgezeichneten  $(\mu\nu|s_i^\alpha)$  zu berechnen. Deren Anzahl skaliert asymptotisch wie  $\mathcal{O}(1)$ , also unabhängig von der Molekülgröße. Im Gegensatz zu den vollen Vierzentrenintegralen ist daher der Aufwand bei der Berechnung und Speicherung der Dreizentrenintegrale drastisch reduziert und skaliert asymptotisch wie  $\mathcal{O}(M)$  (mit kleinem Vorfaktor) mit der Systemgröße.

Die Dreizentrenintegrale können anschließend mit den Pseudo-Dichtematrizen exakt transformiert werden:

$$(\underline{\mu\nu}|s_i^{\tilde{\alpha}}) = \sum_{\mu'\nu'} \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'} (\mu'\nu'|s_i^\alpha) \tag{6.35}$$

Hierbei deuten die Indices  $\tilde{i}$  und  $\tilde{\alpha}$  an, dass die Bra-Ket-Abstände und Ausdehnungen (bzw. Exponenten) der auf diese Weise gewonnenen Dreizentrenintegrale durch die Transformation im Vergleich zu den untransformierten Integralen modifiziert sind. Diese lassen sich aber leicht durch Kontraktion mit den Pseudodichten aus den untransformierten Größen berechnen.

Im Gegensatz zu sonstigen Screening-Verfahren müssen im Rahmen des S-SCREENINGS bei der Transformation keine Abschätzungen verwendet werden. Daher folgt das  $1/R^4$ -Verhalten der transformierten Integralprodukte direkt aus dem Verhalten der transformierten Dreizentrenintegrale ohne den Umweg der Multipolentwicklung. Dies führt zu einer praktisch optimalen Berücksichtigung des exakten  $1/R^4$ -Verhaltens, wie die nachfolgenden Benchmarks zeigen (Abschnitt 6.5.4).

### 6.5.3 Weitere Verbesserung der MBIE-Schranken für Korrelationsmethoden: MBIE<sub>corr</sub>

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Transformation für die MBIE-Schranken besteht darin, die exakten Multipolintegrale bis zu einer bestimmten Multipolordnung  $n_{max}$  zu berechnen, und die MBIE-Parameter  $R_A$  und  $R_B$  daraus zu bestimmen (vgl. hierzu auch Ref. [278] im Kontext einer Implementierung der Fast-Multipole-Methode):

1. Berechne alle Multipolintegrale  $M^{(n)}$  bis zur Ordnung  $n_{max}$ .
2. Bestimme die Konstanten  $c_{nk}$  durch Vergleich der Normen der exakten Integrale

$$c_{nk} = \frac{\|M^{(n)}\|}{\|M^{(k)}\|} \quad (6.36)$$

3. Berechne aus  $c_{nk}^{max} = \max(c_{nk})$  die optimalen Ausdehnungskriterien  $R_A$  und  $R_B$ .
4. Beim MBIE-Screening werden dann das optimale  $R'$  und die gewöhnlichen (d.h. nicht absoluten) Multipolintegrale verwendet. Insbesondere lassen sich die gewöhnlichen Integrale exakt transformieren, anstelle eine Abschätzung über die Betragswerte durchführen zu müssen:

$$M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(n)} = \sum_{\mu'\nu'} \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'} M_{\mu'\nu'}^{(n)}. \quad (6.37)$$

Dieses Screening-Verfahren liefert numerisch genauere Schranken für transformierte Integrale als die herkömmlichen MBIE-Varianten und wird im Folgenden, sofern nicht explizit bezeichnet (MBIE<sub>corr</sub>), durchgehend und in Kombination mit dem S-SCREENING verwendet.

### 6.5.4 Benchmarks der optimierten Schranken

Um den Erfolg der vorangehend beschriebenen Optimierungen zu untersuchen, werden hier Benchmark-Rechnungen an linearen Alkanen  $C_nH_{2n+2}$  durchgeführt. Als langgestreckte Moleküle mit dünn besetzter Dichtematrix bieten diese Systeme ideale Bedingungen, um die Effizienz der abstands-abhängigen Screening-Verfahren zu testen. Beispielrechnungen an realistischeren Systemen und mit größeren Basissätzen werden auf die Timing-Rechnungen des Kapitels 7 verschoben.

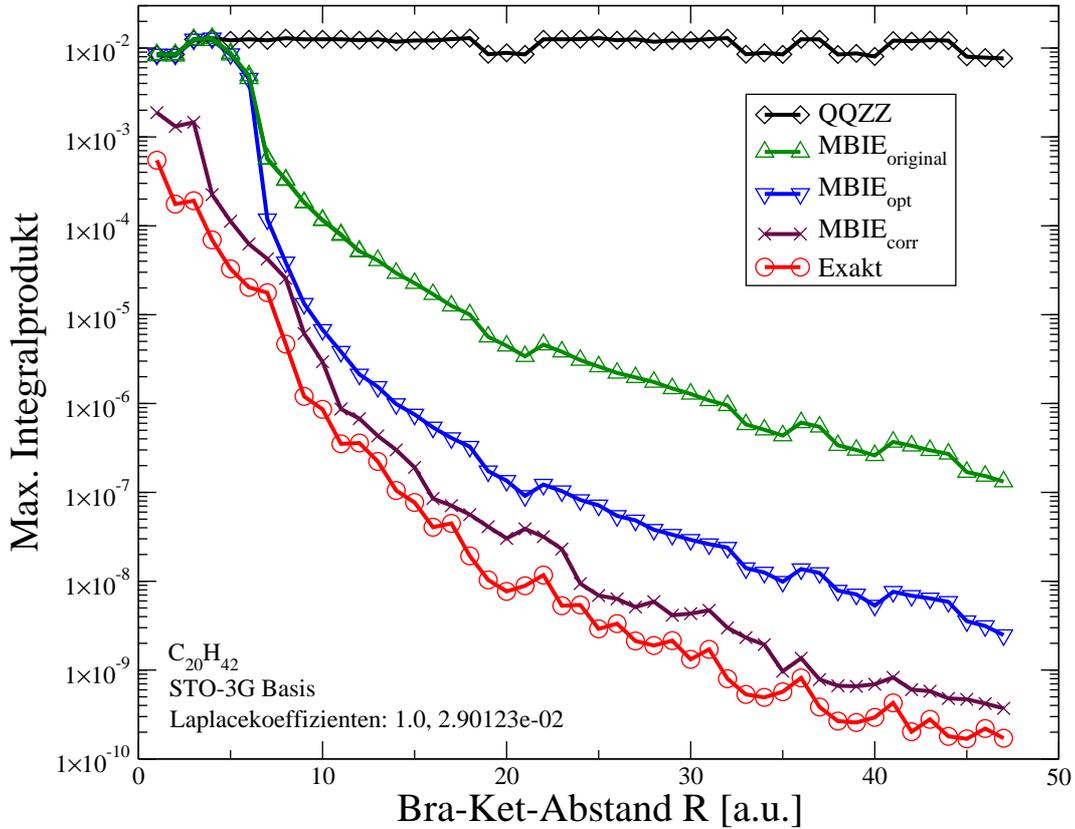


Abbildung 6.3: Auftragung der maximalen Integralwerte für verschiedene Bra-Ket-Abstände.

Der Erfolg der Optimierungen ist in Abb. 6.3 dargestellt. Für  $C_{20}H_{42}$  in der STO-3G-Basis ist hier für verschiedene Bra-Ket-Abstände der Maximalwert aller halbtransformierten Integrale ( $\mu\bar{\nu}|\lambda\sigma$ ) aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Verwendung von optimierten Multipolzentren und min/max-Transformation der Multipolintegrale ( $MBIE_{opt}$ ) die numerische Genauigkeit der Integralschranke um eine bis zwei Größenordnungen verbessert. Die Verwendung der exakten Transformation der Multipolintegrale in Kombination mit S-SCREENING ( $MBIE_{corr}$ ) liefert eine praktisch optimale Berücksichtigung des  $1/R^2$ -Verhaltens der transformierten Integrale.<sup>2</sup>

Die Auswirkung der Optimierungen auf die Anzahl an zu berechnenden Integralen wird in Tab. 6.4 und Abb. 6.4 demonstriert. Es kommt zu einem deutlich früheren Einsetzen des linearen Skalenverhaltens und einer Reduktion der Integralzahl um Faktoren bis zu 3.5 ( $MBIE_{opt}$ ) bzw. 4.9 ( $MBIE_{corr}$ ) bezüglich der unoptimierten MBIE-Schranke. Die Überschätzung der exakten Anzahl an Integralen wird durch die Optimierung von 12.4 auf 3.6 bzw. 2.5 reduziert. Gleichzeitig bleibt die numerische Genauigkeit mit Fehlern von

<sup>2</sup>Für größere Basissätze ergeben sich z.T. noch stärkere Gewinne. Da die Erstellung der Integralstatistiken jedoch sehr aufwändig ist, wurde hier auf die STO-3G-Basis zurückgegriffen.

weniger als 0.01 mHartree erhalten.

Auch für die Anwendung auf realistischere Testsysteme wirkt sich die Optimierung positiv aus. Unter Verwendung der optimierten Schranken skaliert beispielsweise die Anzahl an signifikanten Integralprodukten beim Übergang von DNA<sub>1</sub> auf DNA<sub>2</sub> (6-31G\* Basis, Threshold 10<sup>-6</sup>) bereits wie N<sup>1.48</sup> bei einem Fehler von 0.3 mHartree (vergleiche hierzu das Skalenverhalten der unoptimierten Schranke von N<sup>2.1</sup>). Beim Übergang von DNA<sub>2</sub> auf DNA<sub>4</sub> skaliert die Integralzahl bereits wie N<sup>1.23</sup> mit einem numerischen Fehler von 0.6 mHartree.

## 6.6 Fazit

Durch die Erweiterung der MBIE-Integralschranken auf transformierte Integrale kann im Rahmen der AO-MP2-Theorie erstmals rigoros die 1/R<sup>4</sup>-Abstandsabhängigkeit transformierter Integralprodukte berücksichtigt und so eine rigorose Vorselektion der numerisch signifikanten Beiträge zur Korrelationsenergie durchgeführt werden. Dadurch wird das Skalenverhalten der Anzahl an transformierten Integralprodukten im Rahmen der AO-MP2-Methode auf  $\mathcal{O}(M)$  reduziert, wobei die numerische Genauigkeit und Zuverlässigkeit erhalten bleiben. Die ursprünglichen MBIE-Schranken für untransformierte Integrale wurden durch die Verbesserung der Transformation für den Einsatz an transformierten Integralen im Rahmen der AO-MP2-Methode optimiert (MBIE<sub>corr</sub>). Gegenüber den unoptimierten MBIE-Schranken konnten Verbesserungen in der Abschätzung um Faktoren von bis zu 4.9 (lineare Alkane, 6-31G\* Basis) erzielt werden. Dadurch skaliert beispielsweise die Anzahl von numerisch signifikanten Integralen beim Übergang von DNA<sub>2</sub> zu DNA<sub>4</sub> (6-31G\* Basis, Threshold 10<sup>-6</sup>) bereits wie N<sup>1.23</sup> bei einem numerischen Fehler von lediglich 0.6 mHartree (0.4 kcal/mol).

	QQZZ			MBIE <sub>original</sub>			MBIE <sub>opt</sub>			MBIE <sub>corr</sub>			Exakt		
	#ints	N <sup>x</sup>	err	#ints	N <sup>x</sup>	err	#ints	N <sup>x</sup>	err	#ints	N <sup>x</sup>	err	#ints	N <sup>x</sup>	err
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	38		8	37		31	24		35	24		35	12		70
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	200	2.47	14	182	2.37	37	71	1.61	40	61	1.38	44	27	1.21	96
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	946	2.28	18	569	1.67	35	175	1.32	52	141	1.23	63	58	1.12	119
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	4150	2.15	30	1435	1.34	56	412	1.24	65	295	1.07	77	116	1.01	–

Tabelle 6.4: Vergleich der unoptimierten und optimierten Integralschranken für lineare Alkane in der 6-31G\* Basis. Aufgelistet sind die Zahlen an signifikanten Coulomb-Integralprodukten (in Millionen), das Skalenverhalten N<sup>x</sup> im Vergleich zum nächstkleineren Molekül, sowie der numerische Fehler relativ zum Ergebnis mit QQZZ/ $\vartheta = 8$  (in  $\mu$ Hartree). Als Screening-Thresholds wurden  $10^{-6}$  für QQZZ und MBIE sowie  $10^{-8}$  für die exakte Integralzahl verwendet, um vergleichbare numerische Fehler zu erhalten.

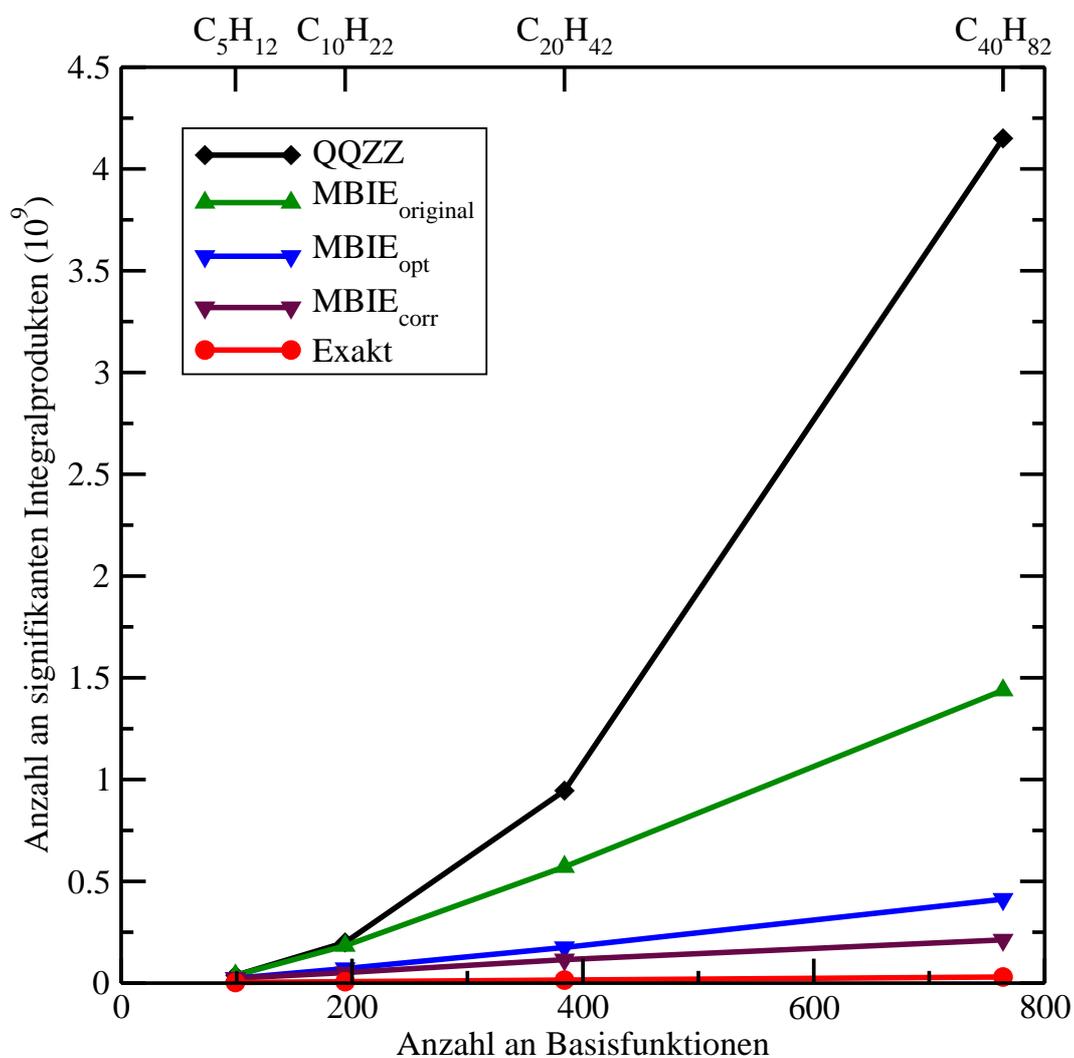


Abbildung 6.4: Vergleich der mit QQZZ- und dem optimierten MBIE-Screening abgeschätzten Integralprodukte und der exakten Integralzahl für lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$  bei den Thresholds  $10^{-5}$  (QQZZ/MBIE) bzw.  $10^{-8}$  (Exakt) bei vergleichbarer numerischer Genauigkeit von 0.1 mHartree.



# Kapitel 7

## Strategien für effiziente Integraltransformationen im Rahmen von Korrelationsmethoden

Die Transformation der Zweielektronenintegrale stellt einen der aufwändigsten Rechenschritte im Rahmen der MP2-Methoden dar: Bei der konventionellen MP2-Methode [95] dominiert die AO-MO-Transformation der ERIs bereits bei mittelgroßen Molekülen die Rechenzeit und das Skalenverhalten. Auch bei niedrig und linear skalierenden MP2-Verfahren wie Diatomics in Molecules (DIMMP2) [264] oder Triatomics in Molecules (TRIMMP2) [265], bei Verwendung des lokalen Ansatzes (LMP2) [249, 253], und bei der AO-MP2-Methode [142, 272, 273] beherrscht die ERI-Transformation durch ihren großen Vorfaktor die Rechenzeit. Daher kommt der Entwicklung effizienter Strategien für die Integraltransformation eine große Bedeutung zu, wie sich in den zahlreichen Ansätzen und Implementierungen widerspiegelt [259, 279, 280]. Im vorliegenden Abschnitt wird ein Verfahren entwickelt, mit dem die Coulomb-artigen halbtransformierten Integrale im Rahmen der AO-MP2-Methode effizient und mit hoher Genauigkeit generiert werden können. Die dabei entwickelte Methode ist universell und lässt sich auch für die Bildung transformierter Integrale im Rahmen anderer Korrelationsmethoden einsetzen.

### 7.1 Ansätze für effiziente Integraltransformationen

Ein Ansatz zur Reduktion des Rechenaufwands für die Integraltransformation besteht in der Entwicklung der Vierzentren-Zweielektronenintegrale in einem (idealerweise) vollständigen Funktionensystem  $\{f_i\}$ . Durch diese Entwicklung werden die Zweielektronenintegrale

in Summen über Hilfsgrößen mit drei freien Indices zerlegt, beispielsweise

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_i^{N_i} A_{\mu\nu}^i B_{\lambda\sigma}^i. \quad (7.1)$$

Methoden, mit deren Hilfe die Zweielektronenintegrale in der obigen Weise aufgespalten werden können, werden im Folgenden in Ermangelung einer besseren allgemeingültigen Nomenklatur als *Zerlegungsmethoden* bezeichnet. In Gl. (7.1) stellt  $i$  den freien Index der Funktion  $f_i$  dar.  $\mathbf{A}$  sowie  $\mathbf{B}$  sind 3-Index-Matrizen, deren genaue Form von der eingesetzten Zerlegungsmethode abhängt (und auf die im Folgenden detailliert eingegangen wird). Als Beispiele für Zerlegungsmethoden seien hier die in der quantenchemischen Anwendung verbreiteten und etablierten Methoden der Resolution of the Identity (RI) [281–288] sowie die Multipolentwicklung [193, 194, 197] genannt.

Durch die Zerlegung (7.1) kann die konventionelle 4-Index-Transformation durch eine 3-Index-Transformation ersetzt werden. Dies reduziert den formalen Aufwand der sequentiellen Transformation von  $\mathcal{O}_f(N^5)$  auf  $\mathcal{O}_f(N_i N^3)$ . Verwendet man diese Zerlegung für die Bildung der halbtransformierten Integrale im Rahmen der AO-MP2-Methode,

$$(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma}) = \sum_i^{N_i} A_{\mu\nu}^i B_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i, \quad (7.2)$$

$$B_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i = \sum_{\lambda'\sigma'} \underline{P}_{\lambda\lambda'} \bar{P}_{\sigma\sigma'} B_{\lambda'\sigma'}^i, \quad (7.3)$$

so skaliert die Anzahl an  $\mu\nu\underline{\lambda}\bar{\sigma}$  mithilfe des MBIE-Screenings linear mit der Systemgröße. Durch Ausnutzung der Sparsity der Pseudodichten  $\underline{P}$  und  $\bar{P}$  bei Systemen mit signifikantem HOMO-LUMO-Gap und durch die exponentielle Kopplung der  $\underline{\mu\nu}$ -Basisfunktionen reduziert sich das asymptotische Skalenverhalten für die Transformation und die Bildung der signifikanten halbtransformierten Integrale weiter auf  $\mathcal{O}(N_i N)$ . Desweiteren sind linear-skalierende Reformulierungen möglich, auf die später genauer eingegangen wird.

Auch unter dem Aspekt der Implementierung auf modernen Vektorprozessoren sind Zerlegungsmethoden vorteilhaft. Beispielsweise vereinfachen sich durch die Reduktion der Dimension der Integralmatrizen von vier auf drei Indices die Speicheradressierung und der -zugriff. Desweiteren wird der Verwaltungs-Overhead verringert und letztlich ist eine Vektorisierung einfacher [289]. Dadurch ist der Vorfaktor für die 3-Index-Transformation deutlich kleiner als bei der 4-Index-Transformation. Beispielsweise werden in der Literatur Reduktionen der Rechenzeit beim Übergang von MP2 zu RI-MP2 für mittelgroße Moleküle von bis zu einer Größenordnung diskutiert [99]. Für die Coulomb-artigen Integrale lassen sich zudem durch eine Vorkontraktionen der transformierten Auxiliare (7.3) weitere Effizienzsteigerungen erzielen (siehe [290] und Referenzen darin). Letztlich sei angemerkt, dass sich die Abhängigkeit des Rechenaufwands von der Basissatzgröße bei konstanter Molekülgröße beispielsweise durch die RI-Methode von formal  $\mathcal{O}_f(N^4)$  auf  $\mathcal{O}_f(N^3)$  reduzieren lässt [99], so dass sich größere und genauere Basissätze verwenden lassen.

Neben diesen Vorteilen sollen hier noch zwei Nachteile der Zerlegungsmethoden angesprochen werden: (1.) Die Reduktion des formalen Skalenverhaltens der Transformation wird durch eine Verteuerung der Kontraktion zur Energie erkauft.<sup>1</sup> (2.) Da im Allgemeinen keine vollständigen Auxiliärbasen gewählt werden können, ergeben sich numerische Fehler. Bei RI oder Multipolmethoden verhalten sich diese aber sehr systematisch bzw. sind wohlkontrollierbar, so dass relative Energien sowie Moleküleigenschaften nur unwesentlich beeinflusst werden [99, 291].

Insgesamt überwiegen mit Blick auf die Balance zwischen Effizienz und Genauigkeit die Vorteile der Zerlegungsmethoden bei der Bildung transformierter Integrale. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher basierend auf dem Ansatz der 3-Index-Zerlegung eine effiziente Strategie zur Bildung der transformierten Integrale innerhalb der AO-MP2-Methode entwickelt und implementiert. Dazu wurde die Fourier-Transform-Coulomb-Methode (FTC) von Füsti-Molnar und Pulay [3, 292, 293] für die Bildung von SCF-Coulombmatrizen für die Berechnung transformierter Integrale erweitert. Im folgenden Abschnitt wird zur Einführung zunächst die ursprüngliche SCF-Implementierung von Füsti-Molnar und Pulay vorgestellt und anschließend die nötigen Erweiterungen zum Einsatz im Rahmen der AO-MP2-Theorie entwickelt. Zudem werden Unterschiede, Gemeinsamkeiten und mögliche Synergien mit anderen Zerlegungsmethoden diskutiert.

## 7.2 Die Fourier-Transform-Coulomb-Methode

Bei der ursprünglichen Fourier-Transform-Coulomb-Methode (FTC) [3, 292, 293] von Füsti-Molnar und Pulay wird die SCF-Coulombenergie durch eine numerische Quadratur mit insgesamt  $\mathcal{O}(N \log N)$  Aufwand bestimmt. Entscheidend für die Geschwindigkeit und das vorteilhafte Skalenverhalten der Methode ist, dass zum einen die numerische Integration mit  $\mathcal{O}(N)$  Quadraturpunkten auskommt, zum anderen das Coulombpotential mithilfe der Fast-Fourier-Transformation (FFT) [294] mit  $\mathcal{O}(N \log N)$  und sehr kleinem Vorfaktor gebildet werden kann. Diese Herangehensweise an das Coulombproblem unterscheidet sich von anderen Ansätzen darin, dass zwar eine Transformation in den Fourierraum für die Berechnung des Coulombpotentials durchgeführt wird, aber die eigentliche numerische Integration im Ortsraum stattfindet, so dass die Lokalisierung der Dichte ausgenutzt werden kann.<sup>2</sup>

Im Impulsraum nimmt der Coulomb-Operator  $v_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = r_{12}^{-1}$  eine besonders einfache Form an; er ist diagonal und separierbar, wie aus der folgenden Fourierdarstellung

---

<sup>1</sup>In der Regel überwiegt allerdings der Effizienzgewinn durch die Umgehung der kostspieligen Transformation.

<sup>2</sup>Für eine Übersicht über andere Plane-Wave-Ansätze und insbesondere die mit der FTC verwandten Gaussian-Augmented-Plane-Wave-Methode (GAPW) [295, 296] von Parinello und Mitarbeitern vergleiche Ref. [297–299].

ersichtlich wird:

$$\begin{aligned} v_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}}{k^2} \\ \Rightarrow v_{12}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{k^2} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Hierbei ist  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor, welcher über  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{p}$  mit dem linearen Impulsvektor  $\mathbf{p}$  verknüpft ist. Man erkennt hierin sogleich eine Anwendung des Faltungstheorems (siehe hierzu beispielsweise Referenzen [193, 194]).

Aufgrund der einfachen Form des Coulomboperators kann das von einer Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  erzeugte elektrostatische Potential  $V(\mathbf{r})$  im Impulsraum sehr effizient berechnet werden. Dazu wird die Fouriertransformierte  $\rho(\mathbf{k})$  lediglich durch den Betrag des Wellenvektors  $k = |\mathbf{k}|$  dividiert,

$$V(\mathbf{k}) = \frac{\rho(\mathbf{k})}{k^2}. \quad (7.5)$$

Die Ladungsdichte  $\rho$  kann mittels folgender Fourierentwicklung diskretisiert werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k}| < k_{max}} \rho(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.6)$$

Hierbei wird bis zu einem maximalen Impuls  $k_{max}$  aufsummiert, der die Größe der Fourierbasis bestimmt. Die Fourierkoeffizienten  $\rho(\mathbf{k})$  werden ermittelt, indem die Dichte an diskreten Gitterpunkten  $\{\mathbf{r}_i\}$  im Ortsraum bestimmt wird und über eine diskrete FFT [300] in den Impulsraum transformiert wird:

$$\rho(\mathbf{r}_i) \rightarrow \rho(\mathbf{k}) \quad (7.7)$$

Dazu wird das Molekül in eine Box mit Seitenlänge  $L$  gelegt, so dass sämtliche signifikante Ladungsdichte von der Box umschlossen ist. In jeder kartesischen Richtung wird ein rechtwinkliges Gitter an den Punkten  $-L/2, -L/2 + h, \dots, L/2 - h, L/2$  aufgespannt. Die Dichte der Gitterpunkte je Einheitslänge beträgt  $d = 2k_{max}/L$ ; sie beschreibt die Anzahl an ebenen Wellen, die je Einheitslänge ( $a_0$ ) und kartesischer Richtung zur Entwicklung der Dichte verwendet werden. Der Abstand zwischen den Gitterpunkten ist  $h = d^{-1}$ . In der Implementierung von Füsti-Molnar [301] in das Programmpaket Q-Chem 3.0 [302] wird das FFTW-Paket von Frigo und Johnson eingesetzt [294].

Durch eine inverse Fouriertransformation kann aus  $V(\mathbf{k})$  das Potential  $V(\mathbf{r})$  im Ortsraum berechnet werden,

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}_1) &= \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \\ &= \int d\mathbf{k} V(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Einsetzen der diskreten Fourier-Entwicklung (7.6) liefert die folgende diskrete Darstellung für das Potential im Ortsraum:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{L^2}{\pi} \sum_{|\mathbf{k}| < k_{max}} \frac{\rho(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{k^2}. \quad (7.9)$$

Die Coulomb-Wechselwirkung erhält man schließlich durch eine Quadratur über die diskrete Darstellung des Potentials an den Gitterpunkten:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_2(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} = \sum_{\{\mathbf{r}_i\}} w_i \rho_1(\mathbf{r}_i) V_2(\mathbf{r}_i). \quad (7.10)$$

Da die Gitterpunkte gleichmäßig im Raum verteilt sind, haben die Quadraturwichtungen  $w_i$  für jeden Punkt den gleichen Betrag,

$$w_i = h^3. \quad (7.11)$$

Es sei an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen, dass die Quadratur von Gl. (7.10) exakt ist, sofern sich die Ladungsverteilung  $\rho_2(\mathbf{r})$  oder  $\rho_1(\mathbf{r})$  exakt durch die diskrete Fouriertransformation darstellen lassen. Bereits mit moderaten Griddichten von  $d = 4a_0^{-1}$  (158 Ry) beträgt der Fehler in der Coulombenergie weniger als 1  $\mu$ Hartree [292]. In der Praxis treten allerdings zwei Komplikationen auf, das Problem der periodischen Artefakte (*ghost image problem*) sowie Probleme bei der Fourierdarstellbarkeit kompakter Basisfunktionen.

Ebene Wellen sind periodisch und haben eine unendliche Ausdehnung. Daher ergeben sich bei der direkten Verwendung von ebenen Wellen zur Darstellung von nichtperiodischen Ladungsverteilungen Fehler durch periodische Artefakte. Dieser Fehler kann exakt behoben werden, indem die Fouriertransformierte des abgeschnittenen Coulomb-Operators (*truncated Coulomb operator*) verwendet wird [303]:

$$v_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} r_{12}^{-1} & r_{12} \leq D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (7.12)$$

Hierbei ist  $D$  die maximal mögliche Distanz zwischen zwei wechselwirkenden Elektronen im System; sie kann hier als Ausdehnung des Moleküls angenommen werden. Im Impulsraum nimmt der abgeschnittene Operator die einfache Form

$$v_{12}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} (1 - \cos kD) \quad (7.13)$$

an. Durch Verwendung dieses Operators anstelle von (7.4) kann das Problem der periodischen Artefakte exakt behoben werden [3, 303].

Ein weiteres Problem entsteht durch die Verwendung kompakter Basisfunktionen, d.h. Funktionen mit großen Exponenten. Zu ihrer genauen diskreten Darstellung im Fourierraum sind sehr hohe Impulse  $k_{max}$  nötig. Daher werden kompakte Funktionen in der Implementierung von Pulay und Füsti-Molnar mit konventionellen Integralmethoden behandelt

und nur die diffusen Funktionen mittels FTC berechnet. Der Selektionsprozess zwischen diffusen und kompakten Funktionen wird als „Filterung“ (*filtering*) bezeichnet [304].

Abschließend sei die Bestimmung der Coulombenergie bzw. der Coulombmatrix mittels der FTC-Methode wie folgt zusammengefasst:

1. Berechnung der Dichte an den Gitterpunkten  $\{\mathbf{r}_i\}$ .

$$\rho^i = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \chi_\lambda(\mathbf{r}_i) \chi_\sigma(\mathbf{r}_i)$$

Dieser Schritt skaliert linear wegen der exponentiellen Kopplung der Basisfunktionen:  $\mathcal{O}(N)$ .

2. Bestimmung der diskreten Fourier-Entwicklung von  $\rho^i$  durch diskrete Fouriertransformation (FFTW):  $\mathcal{O}(N \log N)$

$$\rho^i \rightarrow \rho^k$$

3. Bildung des Coulomb-Potentials im Fourierraum:  $\mathcal{O}(k_{\max})$

$$V^k = \frac{4\pi}{k^2} (1 - \cos kD) \rho^k$$

4. Inverse diskrete Fouriertransformation (FFTW) des Potentials in den Ortsraum:  $\mathcal{O}(N \log N)$

$$V^k \rightarrow V^i$$

5. Berechnung der Coulomb-Energie durch numerische Quadratur über die Gitterpunkte  $\{\mathbf{r}_i\}$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\{\mathbf{r}_i\}} w_i \chi_\mu(\mathbf{r}_i) \chi_\nu(\mathbf{r}_i) \rho^i$$

Unter Ausnutzung der exponentiellen Kopplung der Basisfunktionen lässt sich dieser Schritt wiederum mit  $\mathcal{O}(N)$  Aufwand durchführen.

Insgesamt ermöglicht die FTC Methode die Berechnung der Coulombmatrix bzw. -energie mit einem Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(N \log N)$ . Da die FFT-Schritte einen sehr kleinen Vorfaktor haben, lässt sich in der Praxis ein lineares Verhalten mit kleinem Vorfaktor beobachten [292].

### 7.3 Zusammenhang mit Lösungen der Poisson'schen Gleichung

Die FTC-Methode nimmt bei erster Betrachtung eine Sonderstellung unter den Zerlegungsmethoden ein, da sie eine Kombination von Vorteilen aufweist, die (nach Wissen des Autors) bei keiner anderen Zerlegungsmethode auftritt: (1.) Anwendbarkeit auf Near- und

Far-Field-Integrale, (2.) Ausnutzung der Lokalisierung der Dichtematrix, und (3.) prinzipielle Exaktheit. Dass diese Eigenschaften nicht bei allen Zerlegungsmethoden erfüllt sind, zeigt ein Blick auf die prominenten Vertreter der anderen Zerlegungsmethoden: Die Multipolentwicklung beispielsweise ist ausschließlich auf Far-Field-Integrale anwendbar. Bei den RI-Methoden in der Coulombmetrik tritt ein (artificialer) Verlust der Lokalisierung auf [305], der beispielsweise durch empirische Maßnahmen wie dem abstandsabhängigen Abschneiden der RI-Entwicklung [260, 306] kompensiert werden muss.

Es ist interessant zu bemerken, dass die FTC-Methode dennoch einen Verwandten unter den Zerlegungsmethoden besitzt, nämlich die Poisson-RI-Methode (im Folgenden kurz als PRI bezeichnet) von Manby und Knowles [307, 308]. Umso interessanter ist es, dass die PRI-Methode im Gegensatz zur FTC-Methode nicht exakt ist. Wie im Folgenden gezeigt wird, begründet sich die Verwandtschaft beider Methoden darin, dass sie Lösungen derselben Gleichung der klassischen Elektrodynamik erzeugen. Dabei unterscheiden sich die beiden Ansätze in den für die Lösung verwendeten Funktionensystemen. Zusätzlich wird nachfolgend die Ursache für den Verlust der Exaktheit der PRI-Methode identifiziert.

Aus der klassischen Elektrodynamik ist wohlbekannt [193, 194, 205], dass die Ladungsverteilung  $\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r})$  und das von ihr erzeugte Potential  $V_{\mu\nu}(\mathbf{r})$  über die Poisson'sche Gleichung

$$-\frac{1}{4\pi}\nabla^2 V_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad (7.14)$$

in Beziehung stehen. Die Lösung der Poisson'schen Gleichung ist das Coulombpotential

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (7.15)$$

Im Rahmen der PRI-Methode wird die Elektronendichte im Gegensatz zur üblichen RI-Entwicklung in zweifach differenzierten Auxiliarfunktionen expandiert:<sup>3</sup>

$$\tilde{\Omega}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_i c_{\mu\nu}^i \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}), \quad (7.16)$$

wobei die  $\{\chi_i\}$  z.B. einer gewöhnlichen RI-Basis entnommen werden können. Die Bestimmung der optimalen Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu\nu}^i$  wird später beschrieben.

Ein Vergleich mit der Poisson'schen Gleichung zeigt, dass die  $\{\chi_i\}$  eine Zerlegung des von  $\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r})$  erzeugten Potentials darstellen,

$$-\frac{1}{4\pi}\nabla^2 \left( \sum_i c_{\mu\nu}^i \chi_i(\mathbf{r}) \right) = \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \sum_i c_{\mu\nu}^i \chi_i(\mathbf{r}) = V_{\mu\nu}(\mathbf{r}). \quad (7.17)$$

---

<sup>3</sup>Hier und im Folgenden wird  $\Omega_{\mu\nu}$  etwas salopp als Dichte bezeichnet. Strenggenommen weist diese Funktion allerdings nicht die Eigenschaften einer Dichte auf, sondern ist lediglich das Produkt von Basisfunktionen.

Setzt man die obige PRI-Entwicklung für zwei Ladungsverteilungen  $\Omega_{\mu\nu}$  und  $\Omega_{\lambda\sigma}$  in das Coulombintegral ein, so ergibt sich für die Abstoßung dieser beiden Ladungsverteilungen:

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\tilde{\Omega}_{\mu\nu}(\mathbf{r})\tilde{\Omega}_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= (4\pi)^{-2} \sum_{i,j} c_{\mu\nu}^i c_{\lambda\sigma}^j \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\nabla^2 \chi_i(\mathbf{r})][\nabla'^2 \chi_j(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (7.18)$$

Die PRI-Entwicklung des Coulombintegrals lässt sich vereinfachen, indem die folgende Integralidentität [193] verwendet wird:

$$\int d\mathbf{r}' \frac{\nabla'^2 f(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -4\pi f(\mathbf{r}) \quad (7.19)$$

Diese Gleichung gilt für alle Funktionen  $f(\mathbf{r})$ , die im Grenzfall  $r \rightarrow \infty$  schneller als  $1/r$  abklingen.

Durch die Anwendung obiger Integralidentität auf den  $\mathbf{r}$ -abhängigen Teil des Integranden vereinfacht sich das Coulombintegral folgendermaßen:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = -(4\pi)^{-1} \sum_{i,j} c_{\mu\nu}^i c_{\lambda\sigma}^j \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) [\nabla^2 \chi_j(\mathbf{r})]. \quad (7.20)$$

Wie aus dem obigen Vergleich mit der Poisson'schen Gleichung deutlich wird, entspricht dieser Ausdruck einer Entwicklung des Integrals zwischen dem durch  $\Omega_{\mu\nu}$  erzeugten Potential und der Ladungsverteilung  $\Omega_{\lambda\sigma}$  in den Auxiliarfunktionen.

Die optimalen Fitting-Koeffizienten können bestimmt werden, indem die Selbstrepulsion des Residuums

$$\Delta\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) - \tilde{\Omega}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad (7.21)$$

in der Coulombmetrik minimiert wird (analoge Beziehungen gelten für  $\lambda\sigma$ ):

$$\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\Delta\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r})][\Delta\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \min. \quad (7.22)$$

Als optimale Fitting-Koeffizienten erhält man folgende überlappartige Dreizentrenintegrale:

$$c_{\mu\nu}^i = \int d\mathbf{r} \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) \equiv S_{\mu\nu}^i. \quad (7.23)$$

Dadurch wird der Ausdruck für ein Coulombintegral zu einer einfachen Summe von Überlappintegralen und Integralen der kinetischen Energie:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{i,j} S_{\mu\nu}^i S_{\lambda\sigma}^j T_{ij}, \quad T_{ij} \equiv \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_j \rangle. \quad (7.24)$$

Hierin sind die Indices  $i$  und  $j$  in  $T_{ij}$  exponentiell gekoppelt, und die Indices  $\mu\nu/i$  sowie  $\lambda\sigma/j$  sind jeweils über die Überlappintegrale gekoppelt. Der Aufwand zur Bildung eines

einzelnen Integrals ist daher unabhängig von der Molekülgröße. Gl. (7.24) stellt die PRI-Expansion für Coulombintegrale dar.

Die PRI-Methode ist für alle Ladungsdichten exakt, die keine Gesamtladung tragen. Dies kann man an Gl. (7.19) erkennen, die nur dann exakt gilt, wenn das Potential schneller als  $1/r$  abklingt. Diese Bedingung ist nur für Systeme mit verschwindender Gesamtladung bzw. ladungslosen Anregungen erfüllt, also insbesondere nicht im vorliegenden Fall einer AO-MP2-Formulierung oder z.B. SCF-Implementierungen. Zur Behandlung dieser Fälle müssen bei der praktischen Anwendung der PRI-Methode (nicht-exakte) Multipol-Korrekturterme eingesetzt werden [308].

Führt man eine Vorkontraktion der Terme über  $j$  durch und nutzt aus, dass sich die Expansion (7.16) als Zerlegung des Potentials auffassen lässt, gelangt man zur folgenden Form für die Zweielektronenintegrale:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_i S_{\mu\nu}^i V_{\lambda\sigma}^i \quad (7.25)$$

mit

$$V_{\lambda\sigma}^i = \sum_j S_{\lambda\sigma}^j T_{ij} = \sum_j (\lambda\sigma j) (i|\nabla^2|j). \quad (7.26)$$

An dieser Stelle wird die formale Ähnlichkeit zu den Ausdrücken der FTC-Methode zu deutlich:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_i \rho_{\mu\nu}^i V_{\lambda\sigma}^i. \quad (7.27)$$

Während sich die PRI-Methode einer Zerlegung in Auxiliarfunktionen bedient, stellt die FTC-Methode eine Zerlegung des Coulombproblems in Quadraturpunkte (bzw. Delta-Distributionen) dar. Hinsichtlich der erzielbaren Genauigkeit hat die FTC-Methode gegenüber der PRI-Zerlegung jedoch den Vorteil der (prinzipiellen) Exaktheit, da zur Zerlegung des Potentials kein Gebrauch von der für geladene Systeme nicht anwendbaren Integralidentität (7.19) gemacht wird.

## 7.4 Erweiterung der FTC-Methode auf transformierte Integrale

Die FTC-Methode kann zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen beliebigen Ladungsdichten verwendet werden, sofern diese durch eine diskrete Fourierentwicklung darstellbar sind. Insbesondere lassen sich durch eine Erweiterung des FTC-Algorithmus transformierte Integrale im Rahmen der AO-MP2-Theorie berechnen.

Wie vorangehend beschrieben wurde, lässt sich die Fourierdarstellbarkeit der Elektrodichten im Rahmen der SCF-Methode durch die sogenannte Filterung, d.h. die Aufspaltung in diffuse und kompakte Basisfunktionen gewährleisten. Im Rahmen von Elektronenkorrelationsmethoden ergibt sich eine noch einfachere Möglichkeit, indem die Frozen-Core-Näherung (*frozen core approximation*, FC) [309–314] eingesetzt wird. Hierbei werden nur

die Valenzelektronen in die Korrelationsbehandlung einbezogen, während die Kernelektronen (*core electrons*) unkorreliert bleiben.<sup>4</sup>

Durch den Einsatz der FC-Näherung wird die Verwendung der besonders kompakten Kernfunktionen weitgehend umgangen, so dass sich eine deutlich geringere Variation der Elektronendichte an den unterschiedlichen Raumpunkten ergibt. Abb. 7.1 illustriert dies am Beispiel des Adeninmoleküls, bei dem die FC-Elektronendichte deutlich homogener als die Allelektronendichte ist. Auf diese Weise lässt sich die Anzahl an zu verwendenden Quadraturpunkten drastisch reduzieren, ohne die zu erzielende Genauigkeit zu reduzieren. Numerische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben ergeben, dass Quadraturdichten von  $4 a_0^{-1}$  pro kartesischer Richtung genügen, um hohe numerische Genauigkeiten zu erzielen. Daher wird im Folgenden stets mit dieser Griddichte gearbeitet.

Im Unterschied zur Berechnung der SCF-Coulomb-Wechselwirkung ergeben sich für die Bildung der AO-MP2 Coulomb-Energie mehrere Ansätze, die jeweils für bestimmte Einsatzgebiete (abhängig beispielsweise von Molekül- und Basissatzgröße) unterschiedlich geeignet sind.

Der folgende unmittelbare Weg zur Bildung der transformierten Integrale wird im Folgenden als FTC<sub>ii</sub>-Methode bezeichnet (der Doppelindex *ii* deutet hierbei an, dass die Kontraktion zu den transformierten Integralen zuerst über die Gitterindices *i* läuft):

1. Berechnung der untransformierten Dichte<sup>5</sup> an den Gitterpunkten  $\{\mathbf{r}_i\} - \mathcal{O}(N)$ :

$$\rho_{\mu\nu}^i = \chi_\mu(\mathbf{r}_i)\chi_\nu(\mathbf{r}_i) \quad (7.28)$$

2. Berechnung der transformierten Dichte an den Gitterpunkten:

$$\rho_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i = \sum_{\lambda'\sigma'} \underline{P}_{\lambda\lambda'} \bar{P}_{\sigma\sigma'} \chi_{\lambda'}(\mathbf{r}_i)\chi_{\sigma'}(\mathbf{r}_i) \quad (7.29)$$

Bei Systemen mit signifikantem HOMO-LUMO Gap lässt sich die transformierte Dichte mit  $\mathcal{O}(N)$  Aufwand berechnen.

3. Bestimmung der diskreten Fourier-Entwicklung von  $\rho_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i$  (mittels FFT [294]):

$$\rho_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i \rightarrow \rho_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^k \quad (7.30)$$

Wegen des exponentiellen Abklingverhaltens der Dichte  $\rho_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i$  (linear-skalierende Pseudodichten) trägt nur eine konstante Anzahl an Punkten *i* zur Transformierten bei. Die FFT skaliert daher  $\mathcal{O}(N \log N)$ .

---

<sup>4</sup>Für Systeme mit energetisch wohlseparierten Kern- und Valenzelektronen liefert diese Näherung aufgrund der weitgehenden Konstanz der Kernkorrelationsbeiträge für eine Vielzahl von molekularen (Valenz-) Eigenschaften Ergebnisse, die mit Allelektronenrechnungen vergleichbar sind [312–314]. Systeme wie beispielsweise Alkalimetalle, bei denen die Frozen-Core-Näherung aufgrund starker Kern-Valenz-Korrelation zusammenbricht [312–314], werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

<sup>5</sup>Es sei daran erinnert, dass hier und im Folgenden  $\Omega_{\mu\nu}$  etwas salopp als Dichte bezeichnet wird. Wie bereits früher erwähnt wurde, weist diese Funktion strenggenommen nicht die Eigenschaften einer Dichte auf, sondern ist lediglich als Produkt von Basisfunktionen zu bezeichnen.

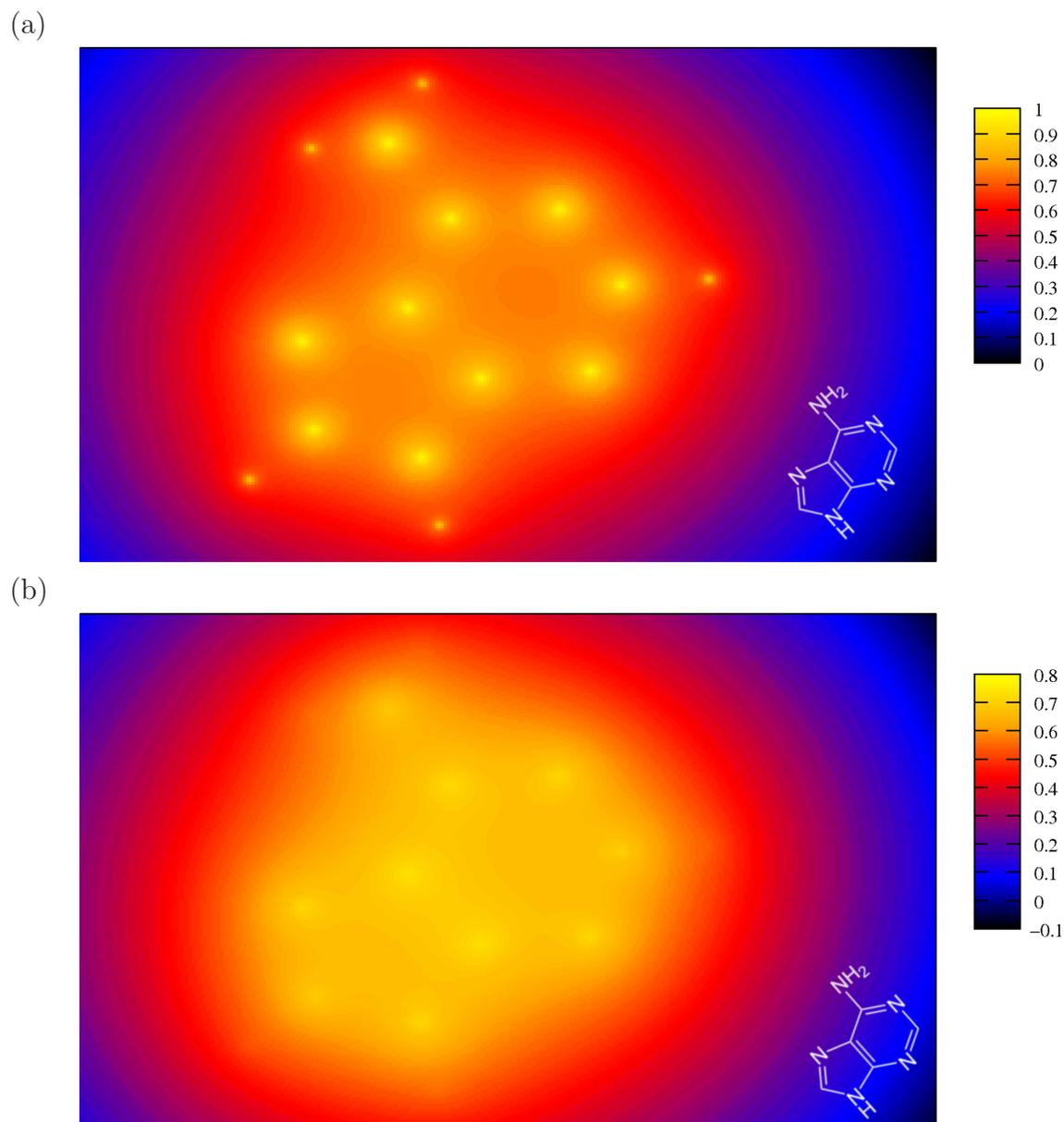


Abbildung 7.1: Elektronendichten beim Adenin-Molekül (a) für Allelektronenrechnungen sowie (b) innerhalb der Frozen-Core-Näherung. Zur Verdeutlichung der Kerngeometrie ist am rechten unteren Bildrand jeweils die Strukturformel in der zugehörigen Orientierung angegeben.

4. Bildung des Coulomb-Potentials  $V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^k$  im Fourierraum –  $\mathcal{O}(Nk_{\max})$ :

$$V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^k = \frac{4\pi}{k^2}(1 - \cos kD)\rho_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^k \quad (7.31)$$

5. Inverse diskrete schnelle Fouriertransformation (FFT) des Potentials in den Ortsraum –  $\mathcal{O}(N \log N)$

$$V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^k \rightarrow V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i \quad (7.32)$$

6. Berechnung der halbtransformierten Integrale durch numerische Quadratur über die Gitterpunkte  $\{\mathbf{r}_i\}$ :

$$(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma}) = \sum_{\{\mathbf{r}_i\}} w_i \rho_{\mu\nu}^i V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i \quad (7.33)$$

Wegen des exponentiellen Abklingverhaltens des Gaußprodukts  $\mu\nu$  trägt nur eine konstante Anzahl an  $i$  zur Summe bei. Die signifikanten  $i$  lassen sich bestimmen, indem das Quadraturgitter in Bereiche  $I$  unterteilt wird, und die numerisch signifikanten Bereiche nach ihrer wie folgt definierten Norm ausgewählt werden:

$$|(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})_I| \leq \|(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})\|_I := \rho_{\mu\nu}^I V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^I, \quad (\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})_I := \sum_{i \in I} \rho_{\mu\nu}^i V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i \quad (7.34)$$

$$\rho_{\mu\nu}^I := \left( \sum_{i \in I} |\rho_{\mu\nu}^i|^2 \right)^{1/2}, \quad V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^I := \left( \sum_{i \in I} |V_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^i|^2 \right)^{1/2}. \quad (7.35)$$

Damit skaliert die Quadratur der halbtransformierten Coulomb-Integrale linear.<sup>6</sup>

Der Vorteil dieses Weges ist die formale Einfachheit und Analogie zur konventionellen Transformation im Rahmen der AO-MP2-Theorie, so dass er sich sehr einfach in bestehende Implementierungen einfügen lässt. Des weiteren ist eine Implementierung mit einem Skalenvorhalten von  $\mathcal{O}(N \log N)$  (bzw. effektiv  $N$ ) relativ einfach möglich. Nachteilig wirkt sich der relativ große Skalenvorfaktor aus, der daraus resultiert, dass bei der Bildung der transformierten Integrale eine Vierfachsleife über alle signifikanten  $\mu\nu\lambda\sigma$  durchlaufen werden muss. Daher ist die FTC<sub>ii</sub>-Methode besonders für große Moleküle geeignet.

Für mittelgroße Moleküle lässt sich ein wesentlich effizienterer Ansatz formulieren, welcher die Möglichkeit der Vorkontraktion von Auxiliargrößen ausnutzt, wie sie beispielsweise auch bei RI-Methoden zum Einsatz kommt [290]. Dieser Weg wird im Folgenden als FTC<sub>μμ</sub>-Methode bezeichnet (der doppelte Index  $\mu\mu$  deutet hierbei an, dass zunächst über die Basisfunktionsindices  $\mu\nu$  und erst später über die Hilfsfunktionen  $i$  kontrahiert wird).

<sup>6</sup>Für das Screening gemäß Gl. (7.34) ist in der momentanen Implementierung ein kleiner quadratischer Overhead nötig. Prinzipiell lässt sich dieser Schritt jedoch ebenfalls analog zur LINK-Methode [160] linear-skaliierend reformulieren.

Der Coulomb-Beitrag zur AO-MP2-Energie ist

$$\begin{aligned} E_J &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}})(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma) \\ &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sum_{ij} w_i w_j \rho_{\mu\nu}^i V_{\underline{\lambda\bar{\sigma}}}^i \rho_{\lambda\sigma}^j V_{\underline{\mu\bar{\nu}}}^j \end{aligned} \quad (7.36)$$

Durch eine Neuaufteilung der Summation ergibt sich

$$E_J = \sum_{ij} X_{ij} Y_{ji} \quad (7.37)$$

mit den vorkontrahierten Auxiliaren

$$\begin{aligned} X_{ij} &= w_i \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^i V_{\underline{\mu\bar{\nu}}}^j \\ Y_{ji} &= w_j \sum_{\lambda\sigma} \rho_{\lambda\sigma}^j V_{\underline{\lambda\bar{\sigma}}}^i \end{aligned} \quad (7.38)$$

Die Vorkontraktion (7.38) lässt sich auf Grund der exponentiellen Kopplung zwischen den Basisfunktionsindices und den Auxiliarindices  $i$  und  $j$  mit einem Speicher- und Rechenaufwand von  $\mathcal{O}(N)$  durchführen. Durch die Kopplung der Indices  $i$  an  $\mu\nu$  und von  $\underline{\mu\bar{\nu}}$  an  $j$  ergibt sich ebenfalls eine Kopplung von  $i$  an  $j$ . Darüber lässt sich eine  $\mathcal{O}(N)$ -Implementierung erzielen (eine detaillierte Beschreibung folgt im Abschnitt 7.6).

Dabei hat sich die  $\text{FTC}_{\mu\mu}$ -Strategie für mittelgroße Moleküle als vorteilhaft herausgestellt, obwohl die Anzahl an Gitterpunkten  $\mathcal{V}$  mitunter groß werden kann. Es ist insbesondere darauf hinzuweisen, dass ähnliche Vorkontraktionen im Fourierraum wegen der fehlenden Lokalisierung ineffizient wären (siehe beispielsweise Bemerkung in Ref. [3]). Im Vergleich zum Einsatz des FTC-Ansatzes bei SCF-Methoden wirkt sich bei der Beschreibung der Korrelation das stärkere Abklingverhalten der Integrale  $(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}})$  bzw. des Potentials  $V_{\underline{\lambda\bar{\sigma}}}^i$  positiv auf die Sparsity aus.

## 7.5 Vergleich mit anderen Zerlegungsmethoden

Die FTC-Methode hat einige spezifische Vor- und Nachteile im Vergleich zu anderen Zerlegungsmethoden, die hier kurz diskutiert werden. Insbesondere soll geklärt werden, für welche Einsatzgebiete diese Methoden jeweils am besten geeignet sind und inwiefern sie sich untereinander kombinieren lassen, um in einem möglichst umfassenden Anwendungsgebiet gute Ergebnisse zu erzielen. Eine vereinfachte Übersicht zu Unterschieden sowie Vor- und Nachteilen verschiedener Zerlegungsmethoden (RI, PS, MPE, FTC) liefert die Tabelle 7.5.

Im Gegensatz zur MPE und RI-Approximation beinhalten die PS- und FTC-Methoden einen numerischen Integrationsschritt. Dabei wird zur Bildung eines Integrals über eine bestimmte Anzahl von Gitterpunkten (*grid points*) summiert, die im einfachsten Fall

	MPE	RI	PS	FTC
<b>Auxiliarbasisgröße</b>				
$N_{\text{aux}}$	$L^4$	3-5 $N^a$	20 $N^a$	50 $N^a$
$N_{\text{aux}}/\text{Atom}$	$c)$	95 $^b$	400	1000
<b>Skalenverhalten</b>				
Pro Integral	$\mathcal{O}_f(L^4)$	$\mathcal{O}_f(N_{\text{aux}})$	$\mathcal{O}_f(N_{\text{grid}})$	$\mathcal{O}_f(N_{\text{grid}})$
Mit Basisgröße	$\mathcal{O}_f(N^2)$	$\mathcal{O}_f(N^3)$	$\mathcal{O}_f(N^3)$	$\mathcal{O}_f(N^3)$
Mit Atomdichte $^e)$	$-^c)$	$\mathcal{O}_f(N)$	$\mathcal{O}_f(N)$	$\mathcal{O}_f(1)$
Mit Molekülvolumen $\mathcal{V}^f)$	$\mathcal{O}_f(1)$	$\mathcal{O}_f(1)$	$\mathcal{O}_f(1)$	$\mathcal{O}_f(\mathcal{V})$
<b>Anwendbarkeit</b>				
Near-Field	-	+	+	+
Kompakte Funktionen	+	+	+	-
Diffuse Funktionen	-	+/-	+/-	+
<b>Implementierung</b>				
Speicheradressierung	+	+/-	+/-	+
Sparsity	+	+/-	+	+
Speicherbedarf	+	+/-	+/-	-
<b>Genauigkeit</b>				
Fehler/Atom $^g)$	$< 1 \mu E_h$	$6 \mu E_h$ [99]	$10 \mu E_h$ [268]	$3 \mu E_h$ $^d)$
Fehler gesamt $^h)$	$0.01 \text{ mE}_h$	$0.3 \text{ mE}_h$	$0.6 \text{ mE}_h$	$0.1 \text{ mE}_h$

- $a)$  Relativ zu TZVPP-Basis Kohlenstoff (21 BF/Atom).  
 $b)$  RI-TZVPP-Basis für Kohlenstoff ([8s6p4d3f1g] = 95 BF/Atom).  
 $c)$  Keine Aufteilung nach Atomen möglich.  
 $d)$  Diese Arbeit.  
 $e)$  Anzahl Atome pro Volumeneinheit.  
 $f)$  Bei konstanter Anzahl an Atomen.  
 $g)$  Kohlenstoffatome bei  $C_{20}H_{42}/TZVPP$ .  
 $h)$  Größenordnung des Fehlers für  $C_{20}H_{42}/TZVPP$ .

Tabelle 7.1: Vergleich einfacher Implementierungen der Multipolentwicklung (MPE), Resolution of the Identity (RI), Pseudospektral- (PS) sowie Fourier-Transform-Coulomb-Methode (FTC) im Rahmen der MP2-Theorie. Alle Daten beziehen sich auf die Kohlenstoffatome in einer homologen Reihe von linearen Alkanen  $C_nH_{2n+2}$ . Zur Kennzeichnung der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden folgende Symbole verwendet: + = Vorteile überwiegen, +/- = Vor- und Nachteile ausgewogen, - = Nachteile überwiegen.

proportional zum Integrationsvolumen  $N_{\text{grid}} \propto \mathcal{V}$  skaliert [3, 315]. Hierbei ist das Integrationsvolumen so zu wählen, dass alle signifikanten Wechselwirkungen im Ortsraum (real space) berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall wird über ein Parallelepiped integriert, welches das Molekül vollständig umschließt. Bei RI hingegen wird bei der Berechnung eines Integrals über die Funktionen der Auxiliärbasis  $N_{\text{aux}}$  summiert [99, 316], und bei der MPE läuft die Summation über  $\propto L^4$  Multipolterme [176]. Dadurch ergibt sich bei einer linear-skalierenden Anzahl von transformierten Integralen ein Skalenverhalten der Rechenzeit von  $\mathcal{O}(L^4N)$  für die MPE, von  $\mathcal{O}(N_{\text{aux}}N)$  für RI, und von  $\mathcal{O}(\mathcal{V}N)$  für die FTC-Methode bei einer Summation gemäß Gl. (7.1).

Die Größe der Auxiliärbasis beträgt typischerweise  $N_{\text{aux}} \approx 3 - 5N$ , so dass sich für eine herkömmliche Implementierung der RI-Methode im Rahmen der AO-MP2 Theorie ein Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(N^2)$  ergibt. Der Rechenaufwand einer einfachen Implementierung der FTC-Methode steigt hingegen mit dem Integrationsvolumen  $\mathcal{V}$  an, so dass sich ein Rechenaufwand von  $\mathcal{O}(\mathcal{V}N)$  ergibt. Steigt das Integrationsvolumen linear mit der Anzahl an Atomen, so gelangt man auch hier zu einem quadratischen Anstieg der Rechenzeit mit der Systemgröße. Steigt hingegen die Anzahl an Atomen bei gleichbleibendem Integrationsvolumen, so kann bereits die einfachste FTC-Implementierung mit  $\mathcal{O}(N)$  skalieren.

Im Hinblick auf das Skalenverhalten ihrer naiven Implementierungen sind die MPE und die FTC-Methode daher der RI-Methode vorzuziehen. Von den in Betracht gezogenen Methoden führt nur die MPE ohne weitergehende Entwicklungen zu einer linear-skalierenden Methode. Da ihre Anwendung jedoch auf Far-Field-Integrale beschränkt ist, kann sie zur effizienten Bildung eines großen Anteils der Integrale nicht herangezogen werden.

Daher bietet sich die Verwendung der FTC als Ausgangspunkt einer Methode zur effizienten und linear-skalierenden Bildung der transformierten Integrale an. Für die RI-Näherung sind Verfahren wie die Verwendung von Poisson-Funktionen [307], attenuierten Coulomb-Metriken [305, 317] oder lokalen Näherungen [260] bekannt, mittels derer sich das Skalenverhalten auf  $\mathcal{O}(N)$  reduzieren lässt. Vorangehend wurde eine allgemein anwendbare und rigorose Methode vorgestellt, mithilfe derer sich das Skalenaufwand der FTC-AO-MP2-Implementierung ebenfalls auf  $\mathcal{O}(N)$  reduzieren lässt.

Einen ausgewogenen und fairen Vergleich der Genauigkeiten der einzelnen Zerlegungsmethoden bei einem bestimmten Rechenaufwand zu finden, ist praktisch unmöglich. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die optimalen Einsatzgebiete der einzelnen Methoden, wie bereits kurz diskutiert, sehr unterschiedlich sind und daher ein direkter Vergleich schwierig ist. Für die RI-MP2 Methode können im Zusammenhang mit optimierten Auxiliärbasen Genauigkeiten in der Korrelationsenergie von  $1 \mu\text{Hartree}$  pro Atom erzielt werden [99]. Auch ergeben sich bei der Berechnung von relativen Energien oder Moleküleigenschaften wegen sehr vorteilhafter systematischer Fehlerkompensation meist Ergebnisse von der selben Qualität wie bei der konventionellen MP2-Methode [99, 291]. Mit der Multipolentwicklung sind Fehler in der Gesamtenergie von wenigen  $\mu\text{Hartree}$  auch bei relativ niedrigen Multipolordnungen erzielbar. Pseudospektralmethoden liefern im Rahmen von LMP2-Implementierungen [270, 271] Genauigkeiten, die denen der RI-Methode vergleichbar sind. Wie die nachfolgenden Anwendungen der FTC-AO-MP2-Methode belegen, lassen sich mit dieser sogar noch höhere numerische Genauigkeiten bei hoher Effizienz erzielen.

## 7.6 Implementierung im Rahmen der AO-MP2-Methode

Die vorangehend beschriebenen FTC-Varianten (FTC<sub>μμ</sub> und FTC<sub>ii</sub>) wurden in eine Entwicklungsversion des Q-Chem Programmpakets [208, 302] und darin in den AO-MP2-Code [276] implementiert. Dabei konnten die FFTW-Bibliotheken einer bestehenden Implementierung im Rahmen der SCF-Methode zurückgegriffen werden [294, 301, 315].

Für beide Varianten müssen zunächst die Werte der Ladungsverteilungen  $\Omega_{\mu\nu}$  an den Quadraturpunkten ermittelt werden. Dazu werden die Werte der Basisfunktionen an den Quadraturpunkten bestimmt ( $\chi_{\mu}^i$ ) und in einer kleinen Matrix quadratisch abgespeichert. Die Dichten an den Gridpunkten lassen sich dann mit einer einfachen Multiplikation ermitteln:

$$\rho_{\mu\nu}^i = \chi_{\mu}^i \chi_{\nu}^i. \quad (7.39)$$

Zur Abspeicherung wird hier bereits die Sparsity durch die exponentielle Kopplung zwischen den Indices  $i$  und  $\mu\nu$  ausgenutzt. Die Bildung dieser Matrix verläuft in der momentanen Implementierung noch quadratisch, aber mit sehr kleinem Vorfaktor. Eine linear-skalierende Erweiterung ist ebenfalls möglich.

Bei der Implementierung der FTC<sub>ii</sub>-Methode werden die transformierten Integrale direkt durch Summation über die Hilfsindices  $i$  gebildet:

```

Loop over  $\mu\nu \rightarrow \mathcal{O}(N)$ 
  Loop over  $\underline{\lambda\bar{\sigma}} \rightarrow \mathcal{O}(1)$  ( $1/R^4$  coupling to  $\mu\nu$ )
    Loop over  $i \rightarrow \mathcal{O}(1)$  (exp. coupling to  $\mu\nu$  and  $\underline{\lambda\bar{\sigma}}$ , respectively)
       $(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) += \rho_{\mu\nu}^i V_{\underline{\lambda\bar{\sigma}}}^i$ 
    End loop
  End loop
End loop

```

Zum „Screenen“ der signifikanten Quadraturpunkte werden zunächst die folgenden Normen gebildet:

$$\begin{aligned} \rho_{MN}^I &= \left( \sum_{\mu\nu \in MN} \sum_{i \in I} \rho_{\mu\nu}^2 \right)^{1/2} \\ V_{MN}^I &= \left( \sum_{\mu\nu \in MN} \sum_{i \in I} (V_{\mu\nu}^i)^2 \right)^{1/2} \\ V_{\underline{M}\bar{N}}^I &= \left( \sum_{\underline{\mu}\bar{\nu} \in \underline{M}\bar{N}} \sum_{i \in I} (V_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^i)^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (7.40)$$

Hierbei sind  $MN$  Schalenindices und  $I$  Quadraturbereiche. Die Quadraturpunkte werden in Boxen  $I$  aufgeteilt, so dass in der Bildung der Integrale nur über die Boxen geloopt werden muss, deren Beitrag zum Integral

$$|(MN|\underline{L}\bar{S})|_I \leq \rho_{MN}^I V_{\underline{L}\bar{S}}^I \quad (7.41)$$

numerisch signifikant ist. Die entsprechenden Normen werden ebenfalls für die Quadraturpunkte  $j$  bzw. Quadraturbereiche  $J$  gebildet. In numerischen Tests wurde ermittelt, dass für das Quadraturscreening ein Treshold von  $10^{-(\vartheta+2)}$  zuverlässige Ergebnisse liefert.

Im Rahmen der  $\text{FTC}_{\mu\mu}$ -Methode werden die vorangehend beschriebenen Normen genutzt, um den Vorkontraktionsloop der  $\mathbf{X}$ - bzw.  $\mathbf{Y}$ -Matrix auf  $\mathcal{O}(\mathcal{V})$  (mit  $\mathcal{V}$  als Integrationsvolumen) zu reduzieren:

```

Loop over  $I \rightarrow \mathcal{O}(\mathcal{V})$ 
  Loop over  $M \rightarrow \mathcal{O}(1)$  (exp. coupling to  $I$ )
    Loop over  $N \rightarrow \mathcal{O}(1)$  (exp. coupling to  $M, I$ )
      Loop over  $J \rightarrow \mathcal{O}(1)$  (coupled to  $MN$ , thus to  $I$ )
         $X(ij) += \sum_{\mu\nu \in MN} \sum_{i,j \in I,J} \rho_{\mu\nu}^i V_{\mu\nu}^j$ 
        Index bookkeeping: Store significant  $ij$ 
      End loop
    End loop
  End loop
End loop

```

In einem analogen Durchgang wird die  $Y_{ij}$ -Matrix gebildet und ebenfalls über signifikante  $ij$  abgespeichert. So kann die finale Kontraktion zur Energie sehr effizient durchgeführt werden:

```

Loop over significant  $ij \rightarrow \mathcal{O}(\mathcal{V})$ 
   $E_J += X(ij) * Y(ij)$ 
End loop

```

Insgesamt ergibt sich ein Aufwand von  $\mathcal{O}(\mathcal{V})$  für die Berechnung der AO-MP2-Coulomb-Energie bei Verwendung der FTC-Integraltransformation und des MBIE-Screenings. Das Integrationsvolumen kann bei konstanter Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit proportional zur Anzahl an Atomen gewählt werden, so dass sich ein Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(M)$  ergibt.

## 7.7 Benchmarks

Die Geschwindigkeit und Genauigkeit der FTC-Methode wurde an einer Reihe von Testsystemen untersucht, darunter lineare Alkane als ideale Systeme mit dünn besetzten Dichtematrizen, konjugierte Polyene zur Untersuchung des Skalenverhaltens bei Systemen mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen und DNA-Basenpaare als praxisrelevante Anwendung.

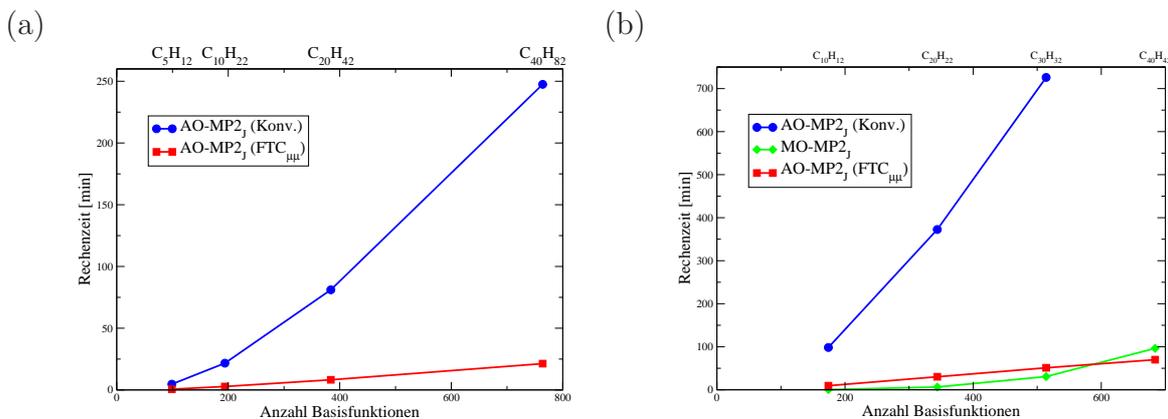


Abbildung 7.2: Rechenzeiten für die Integraltransformation (in Minuten) für (a) lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$  und (b) konjugierte Polyene  $C_nH_{n+2}$  in der VDZ(d) Basis (alle Laplace-Koeffizienten, Threshold  $10^{-7}$ ). Zum Vergleich ist bei Polyenen ebenfalls die MO-MP2-Rechenzeit angegeben (Threshold  $10^{-5}$  für vergleichbare numerische Fehler).

Im Folgenden werden ausschließlich die Rechenzeiten, das Skalenverhalten und die numerischen Fehler für Coulomb-Korrelationsenergien betrachtet, was durch Hinzufügen des Indexes J an den jeweiligen Methodennamen angedeutet wird (z.B. MO-MP2  $\rightarrow$  MO-MP2<sub>J</sub> oder AO-MP2  $\rightarrow$  AO-MP2<sub>J</sub>). Zur Abkürzung der Notation wird mit AO-MP2<sub>J</sub> stets die AO-MP2-Implementierung mit MBIE-Screening und  $FTC_{\mu\mu}$ -Bildung der transformierten Integrale bezeichnet. In abweichenden Fällen wird die für die Bildung der Integrale verwendete Methode in Klammern angegeben, also beispielsweise AO-MP2<sub>J</sub> (Konv.) für die konventionelle Transformation oder AO-MP2<sub>J</sub> ( $FTC_{ii}$ ) für die Transformation mithilfe der  $FTC_{ii}$ -Methode.

Zunächst werden die konventionelle Transformation und die  $FTC_{\mu\mu}$ -Bildung der transformierten Coulomb-Integrale für lineare Alkane verglichen (Abb. 7.2 (a) für die VDZ(d)-Basis [318] sowie Tabellen 7.2 und 7.3 für die 6-31G\* Basis). Die Effizienzsteigerung durch die FTC-Methode ist signifikant: Beim  $C_{40}H_{82}$  wird die Rechenzeit für die Transformation um einen Faktor von bis zu 16 reduziert, wobei der numerische Fehler mit 0.5 mHartree gering bleibt. Ebenfalls ist zu beobachten, dass das lineare Skalenverhalten deutlich schneller einsetzt, beispielsweise überdecken die Overheads der konventionellen Implementierung die mithilfe des MBIE-Screenings bereits früh linear-skalierende Integralzahl. Bei AO-MP2<sub>J</sub> ( $FTC$ ) ist das Skalenverhalten  $N^{1.5}$  anstelle von  $N^{2.0}$  bei AO-MP2<sub>J</sub> (Konv.) beim Übergang von  $C_{10}H_{22}$  zu  $C_{20}H_{42}$  und einem Threshold von  $10^{-6}$ . Es lässt sich durchgehend eine Reduktion der Transformationszeit um eine Größenordnung bei kleinen numerischen Fehlern in der Größenordnung von 0.1 mHartree beobachten. Bei genaueren Thresholds liegen die numerischen Fehler durch die Verwendung der FTC-Methode für die Transformation im  $\mu$ Hartree-Bereich, wobei ebenfalls deutliche Effizienzsteigerungen zu erzielen sind.

Ebenfalls wurden konjugierte Polyene als Systeme mit stärkerer Delokalisierung unter-

	$10^{-5}$				$10^{-6}$				$10^{-7}$			
	conv		FTC		conv		FTC		conv		FTC	
	t	$N^x$	t	$N^x$	t	$N^x$	t	$N^x$	t	$N^x$	t	$N^x$
$C_5H_{10}$	2.4		0.3		3.6		0.4		4.7		0.6	
$C_{10}H_{22}$	11.4	2.3	1.2	2.1	16.3	2.2	1.9	2.3	21.7	2.3	2.8	2.3
$C_{20}H_{42}$	48.8	2.1	3.5	1.6	64.2	2.0	5.4	1.5	81.1	1.9	8.2	1.6
$C_{40}H_{82}$	143.8	1.6	8.8	1.3	193.0	1.6	13.2	1.3	247.5	1.6	21.3	1.4

Tabelle 7.2: Gegenüberstellung der Rechenzeiten (in Minuten) für die Integraltransformation im Rahmen der AO-MP2-Methode bei konventioneller und  $FTC_{\mu\mu}$ -basierter Transformation für verschiedene Thresholds bei linearen Alkanen in der 6-31G\* Basis (erster Laplace-Koeffizient).

	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
$C_5H_{10}$	66	33	13
$C_{10}H_{22}$	130	64	26
$C_{20}H_{42}$	272	122	51
$C_{40}H_{82}$	531	242	105

Tabelle 7.3: Fehler (in  $\mu$ Hartree) in der Coulomb-Korrelationsenergie beim FTC-Algorithmus verglichen mit der konventionellen Transformation gleichen Thresholds für lineare Alkane in der 6-31G\* Basis (erster Laplace-Koeffizient).

sucht. Abb. 7.2 (b) und Tab. 7.4 enthalten Vergleiche der Rechenzeiten für die konventionelle und die  $\text{FTC}_{\mu\mu}$ -basierte AO-MP2<sub>J</sub>-Integraltransformation in der VDZ(d) Basis. Zum Vergleich ist auch die Rechenzeit für die Bildung der konventionellen MO-MP2<sub>J</sub>-Korrelationsenergie (Threshold  $10^{-6}$ ) angegeben. Auch hier lässt sich mit der FTC-Methode ein Geschwindigkeitsvorteil von einer Größenordnung bei numerischen Fehlern von maximal 0.4 mHartree erzielen. Interessanterweise ist das Skalenverhalten mit  $N^{1.7}$  (konv.) bzw.  $N^{1.3}$  (FTC) trotz der Delokalisation beim Übergang vom  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$  zum  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$  wieder relativ früh linear.

Der große Geschwindigkeitsgewinn bei Verwendung der  $\text{FTC}_{\mu\mu}$ -Methode im Gegensatz zur konventionellen Transformation wird von zwei Faktoren maßgeblich verursacht: (1.) Der Zugriff auf die Dreiindexgrößen bei der  $\text{FTC}_{\mu\mu}$ -Methode lässt sich wesentlich effizienter implementieren: Die hohe Sparsity der bei  $\text{FTC}_{\mu\mu}$  auftretenden Matrizen durch die Kopplung der Indices  $\mu\nu$  und  $i$  kann bei der Transformation ausgenutzt werden. Gleichzeitig wird der Verwaltungs-Overhead wegen der Aufteilung der Quadraturpunkte in Boxen  $I$  mit stets der gleichen Anzahl an Punkten im Vergleich zur konventionellen Transformation drastisch reduziert. (2.) Bei der momentanen Implementierung der konventionellen Implementierung werden Integrale auf die Festplatte ausgelagert. Dadurch kommt es zu teilweise drastischen Effizienzverlusten wegen des zusätzlichen I/Os.<sup>7</sup>

Um die Effizienz der FTC-Implementierung mit den schnellsten konventionellen MP2-Methoden zu vergleichen, wurden die Rechenzeiten der Coulomb-Korrelationsenergien für die MO-MP2<sub>J</sub>-, RI-MP2<sub>J</sub>-, SOS-MP2- [290] und AO-MP2<sub>J</sub> ( $\text{FTC}_{\mu\mu}$ ) Methoden bei linearen Alkanen in der VDZ-Basis verglichen (Tabellen 7.5 und 7.6).

Es zeigt sich, dass der Overhead der AO-MP2<sub>J</sub> ( $\text{FTC}_{\mu\mu}$ ) Methode für kleine Moleküle durch das früh einsetzende lineare Skalenverhalten kompensiert wird, so dass bereits ungefähr bei  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  der Break-Even-Point zum konventionellen MO-MP2<sub>J</sub> und bei  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  zu RI-MP2<sub>J</sub> erreicht wird. Für größere Systeme ist AO-MP2<sub>J</sub> (FTC) sehr viel effizienter als die konventionellen Methoden, beispielsweise bei  $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$  um Faktoren von 7.1 (MO-MP2<sub>J</sub>), 2.8 (RI-MP2<sub>J</sub>), und 4.0 (SOS-MP2). Beim größten momentan mit AO-MP2<sub>J</sub> berechenbaren System, dem  $\text{C}_{120}\text{H}_{242}$ , liegen diese Faktoren sogar bei 56 (MO-MP2<sub>J</sub>), 22 (RI-MP2<sub>J</sub>) und 32 (SOS-MP2). Gleichzeitig ist der numerische Fehler der AO-MP2 ( $\text{FTC}_{\mu\mu}$ ) Methode gering. Bei dem für diese Beispielrechnungen gewählten Threshold ( $10^{-7}$  für AO-MP2 und  $10^{-5}$  für die anderen Methoden) ist der AO-MP2 ( $\text{FTC}_{\mu\mu}$ ) Fehler von weniger als 0.6 mHartree sogar geringfügig kleiner als die Fehler der RI-MP2<sub>J</sub>- und SOS-MP2-Varianten (0.7 bzw. 0.8 mHartree). Ebenfalls wichtig zu bemerken ist, dass der Fehler pro Atom auch bei AO-MP2<sub>J</sub> ( $\text{FTC}_{\mu\mu}$ ) konstant bleibt.

Auch bei Testrechnungen in der VDZ(d)-Basis wurde die Effizienz der AO-MP2<sub>J</sub> (FTC) Methode bestätigt (siehe Abb. 7.3 und Tab. 7.7). Wieder setzt bei  $\text{FTC}_{\mu\mu}$  früh ein lineares Skalenverhalten ein, so dass die Methode ungefähr ab einer Molekülgröße von  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  schneller als RI-MP2<sub>J</sub> wird.

<sup>7</sup>Insofern wäre der Vergleich mit einer integral-direkten Implementierung der konventionellen AO-MP2<sub>J</sub>-Transformation ausgewogener. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses Teils der Arbeit war ein solcher allerdings noch nicht verfügbar.

Molekül	$N_{bas}$	AO-MP2 <sub>J</sub> <sup>a)</sup>						
		MO-MP2 <sub>J</sub> <sup>b)</sup>		Conv		FTC		err <sup>c)</sup>
		t	$N^x$	t	$N^x$	t	$N^x$	
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	174	0.5		98.3		9.5		141
C <sub>20</sub> H <sub>22</sub>	344	6.5	3.8	372.5	2.0	30.3	1.7	279
C <sub>30</sub> H <sub>32</sub>	514	30.7	3.9	725.9	1.7	51.1	1.3	417
C <sub>40</sub> H <sub>42</sub>	684	96.3	4.0	–	–	70.0	1.1	–

<sup>a)</sup> Threshold  $10^{-7}$   
<sup>b)</sup> Threshold  $10^{-5}$   
<sup>c)</sup> Fehler in  $\mu E_h$  relativ zur konventionellen Transformation.

Tabelle 7.4: Rechenzeiten (in Minuten) der Coulomb-Korrelationsenergie für konjugierte Polyene in der VDZ(d)-Basis.

Molekül	$N_{bas}$	MO-MP2 <sub>J</sub>		RI-MP2 <sub>J</sub>		SOS-MP2		AO-MP2 <sub>J</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	69	0.5		0.4		1.2		49.3	
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	134	12.9	(4.9)	3.7	(3.4)	10.8	(3.3)	199.7	(2.1)
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	264	164.8	(3.8)	52.9	(3.9)	118.7	(3.5)	600.4	(1.6)
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	394	791.7	(3.9)	226.6	(3.6)	528.1	(3.7)	1003.7	(1.3)
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	524	2508.4	(4.0)	1035.0	(5.3)	1569.0	(3.8)	1357.2	(1.1)
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	784	14840.0	(4.4)	5772.3	(4.3)	8452.9	(4.2)	2098.8	(1.1)
C <sub>90</sub> H <sub>182</sub>	1174	74617.7	<sup>a)</sup>	29024.0	<sup>a)</sup>	42502.4	<sup>a)</sup>	3152.7	(1.0)
C <sub>120</sub> H <sub>242</sub>	1564	235026.3	<sup>a)</sup>	91418.0	<sup>a)</sup>	133871.5	<sup>a)</sup>	4201.1	(1.0)

<sup>a)</sup> Extrapoliert unter Annahme eines Skalenverhaltens von  $N^4$ .

Tabelle 7.5: Rechenzeiten (in Sekunden) für die MP2-Coulomb-Korrelationsenergie bei linearen Alkanen C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> innerhalb der VDZ-Basis bei Thresholds von  $10^{-5}$  für die MO-basierten Verfahren und  $10^{-7}$  für AO-MP2<sub>J</sub> (FTC<sub>μμ</sub>). Das Skalenverhalten  $N^x$  der Rechenzeit in Bezug auf das nächst kleinere System ist jeweils in Klammern angegeben.

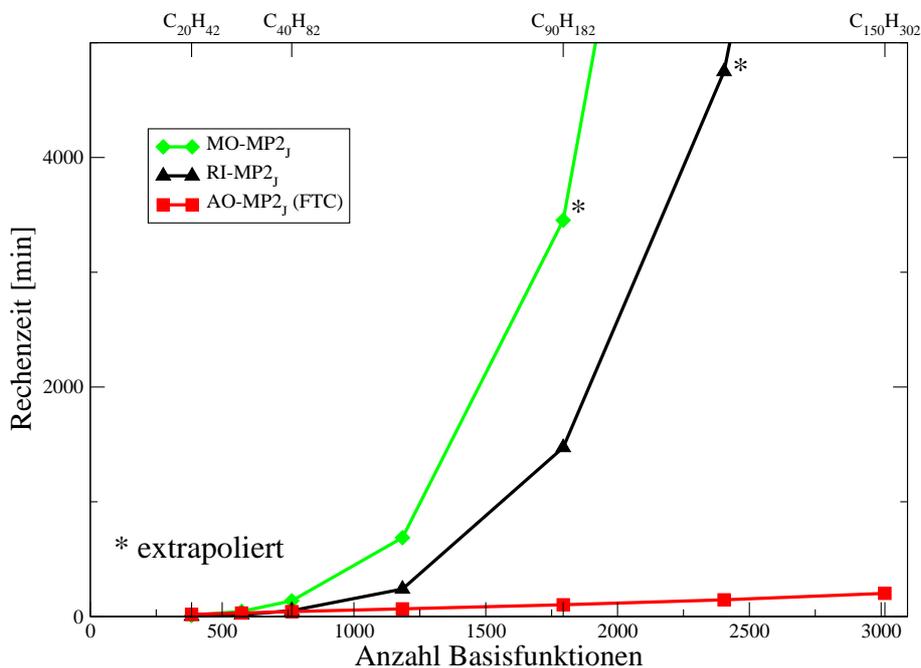


Abbildung 7.3: Zeiten für die Berechnung der Coulomb-Korrelationsenergie (in Minuten) für lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$  in der VDZ(d) Basis.

Letztlich sei noch erwähnt, dass das beobachtete Skalenverhalten der FTC-Methode in der momentanen Implementierung für sehr große Systeme wieder gegen  $\mathcal{O}(N^2)$  strebt. Dies liegt an der momentan noch quadratisch-skalierenden Berechnung der Dichteelemente an den Quadraturpunkten. Dies lässt sich aber ebenfalls linear-skalierend reformulieren, ist bei den momentan berechenbaren Molekülgrößen jedoch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Als letzter Test der Effizienz bei linearen Alkanen wurden die Rechenzeiten für die VTZ(d)-Basis [319] verglichen (siehe Abb. 7.4 und Tab. 7.8). Hier ist der Effizienzgewinn durch die RI-Methode deutlich höher als bei den kleineren Basissätzen, und so liegt der Break-Even-Point für AO-MP2<sub>J</sub> (FTC <sub>$\mu\mu$</sub> ) und RI-MP2<sub>J</sub> erst beim C<sub>60</sub>H<sub>122</sub>. Der Gewinn gegenüber der konventionellen MP2-Methode ist wieder signifikant und der numerische Fehler der FTC <sub>$\mu\mu$</sub>  Methode ist mit 0.8 mHartree kleiner als bei der RI- und LSOS-MP2 Methode (1.0 mE<sub>h</sub> bzw. 1.4 mE<sub>h</sub>). Abb. 7.4 ist ebenfalls ein Vergleich zwischen der FTC <sub>$\mu\mu$</sub> - und der FTC <sub>$\mu\mu$</sub> -Methode zu entnehmen. Es zeigt sich, dass der Vorfaktor bei der direkten Bildung der Integrale deutlich höher ist als bei der vorkontrahierten FTC <sub>$\mu\mu$</sub> -Variante.

Einen interessanten Verlauf zeigt das Skalenverhalten der Rechenzeit mit der Basisatzgröße bei fester Molekülgröße. Beim Übergang von der VDZ(d)- in die VTZ(d)-Basis (Tab. 7.9) skaliert MO-MP2 wie  $\mathcal{O}(N^6)$ . Dieses Skalenverhalten ist bei RI-MP2 auf  $\mathcal{O}(N^3)$  reduziert. Bei LSOS- und AO-MP2 hingegen ergibt sich eine geringere Reduktion des Skalenverhaltens. Dies kann damit zusammenhängen, dass sich die Lokalisation und Sparsity

Molekül	MO-MP2 <sub>J</sub>		RI-MP2 <sub>J</sub>		SOS-MP2		AO-MP2 <sub>J</sub>		
	$\epsilon_{tot}$	$\epsilon_{atom}$	$\epsilon_{tot}$	$\epsilon_{atom}$	$\epsilon_{tot}$	$\epsilon_{atom}$	$\epsilon_{tot}$	$\epsilon_{FTC}$	$\epsilon_{atom}$
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4	0.2	88	5.2	110	6.5	63	62	3.6
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	19	0.6	175	5.5	206	6.4	137	135	4.2
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	47	0.8	348	5.6	400	6.5	285	280	4.5
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	75	0.8	522	5.7	594	6.5	430	423	4.6
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	102	0.8	695	5.7	787	6.5	573	561	4.6

Tabelle 7.6: Absoluter Fehler  $\epsilon_{tot}$  in der MP2-Coulomb-Korrelationsenergie (in  $\mu$ Hartree) für lineare Alkane C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> innerhalb der VDZ-Basis relativ zum kanonischen Ergebnis (MO-MP2<sub>J</sub>/10<sup>-10</sup>). Für die MO-basierten Verfahren wurde ein Threshold von 10<sup>-5</sup> verwendet, für AO-MP2<sub>J</sub> (FTC <sub>$\mu\mu$</sub> ) ein Threshold von 10<sup>-7</sup>.  $\epsilon_{FTC}$  bezeichnet den Fehler, der durch die Verwendung der FTC-Methode verursacht wird. Ebenfalls angegeben ist der Fehler  $\epsilon_{atom}$  pro Atom.

Molekül	N <sub>bas</sub>	MO-MP2 <sub>J</sub>			RI-MP2 <sub>J</sub>			AO-MP2 <sub>J</sub>		
		$t$	N <sup>x</sup>	err	$t$	N <sup>x</sup>	err	$t$	N <sup>x</sup>	err
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	384	9.1		75	3.0		1563	19.0		300
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	574	45.1	(4.0)	117	15.1	(4.0)	2360	30.7	(1.2)	452
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	764	137.1	(3.9)	151	51.4	(4.3)	3156	43.1	(1.2)	619
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	1184	687.0	(4.0)	<sup>b)</sup>	239.4	(3.5)	–	66.9	(1.0)	–
C <sub>90</sub> H <sub>182</sub>	1794	3453.3	<sup>a)</sup>	<sup>b)</sup>	1472.9	(4.3)	–	102.7	(1.0)	–
C <sub>120</sub> H <sub>242</sub>	2404	11134.8	<sup>a)</sup>	<sup>b)</sup>	4749.2	<sup>a)</sup>	–	145.6	(1.2)	–
C <sub>150</sub> H <sub>302</sub>	3014	27511.7	<sup>a)</sup>	<sup>b)</sup>	11734.3	<sup>a)</sup>	–	202.0	(1.4)	–

<sup>a)</sup> Extrapoliert unter Annahme eines Skalenverhaltens von N<sup>4</sup>.

<sup>b)</sup> MO-MP2<sub>J</sub>/10<sup>-10</sup>-Rechnung nicht mehr durchführbar.

Tabelle 7.7: Rechenzeiten  $t$  (in Minuten) für die MP2-Coulomb-Korrelationsenergie bei linearen Alkanen C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> innerhalb der VDZ(d)-Basis. Das Skalenverhalten N<sup>x</sup> der Rechenzeit in Bezug auf das nächst kleinere System ist jeweils in Klammern angegeben. Ebenfalls angegeben ist der numerische Fehler (err) in  $\mu$ Hartree im Vergleich zum MO-MP2<sub>J</sub>/10<sup>-10</sup> Ergebnis. Als Screening-Thresholds wurde 10<sup>-5</sup> für die MO-basierten Methoden und 10<sup>-7</sup> für AO-MP2<sub>J</sub> (FTC <sub>$\mu\mu$</sub> ) verwendet.

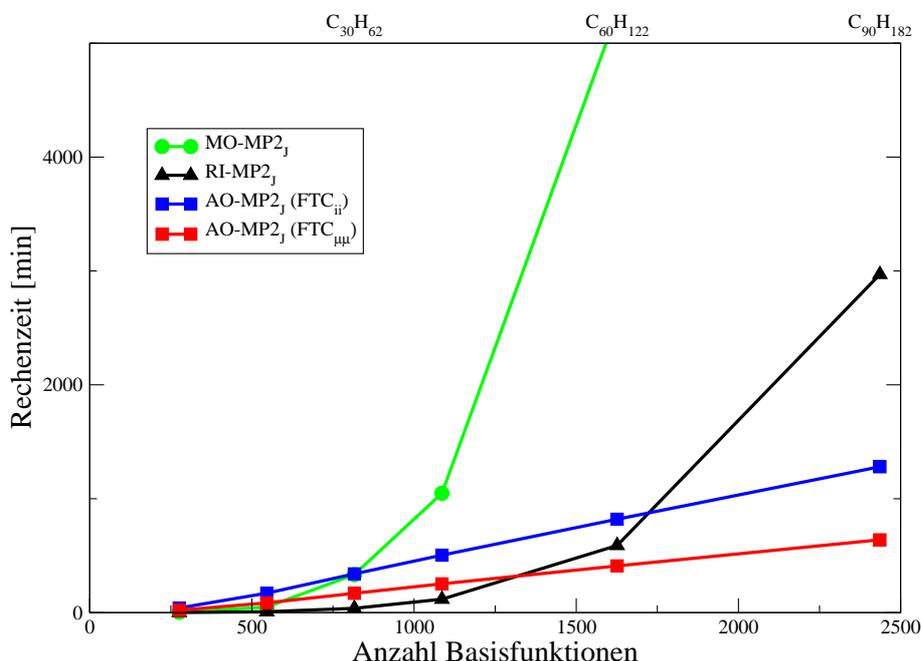


Abbildung 7.4: Rechenzeiten (in Minuten) in Abhängigkeit von der Anzahl an Basisfunktionen für lineare Alkane  $C_nH_{2n+2}$  in der VTZ(d) Basis.

Molekül	$N_{\text{bas}}$	MO-MP2 <sub>J</sub>			RI-MP2 <sub>J</sub>			AO-MP2 <sub>J</sub>		
		$t$	$N^x$	err	$t$	$N^x$	err	$t$	$N^x$	err
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	276	3.0		38	0.5		888	20.4		335
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	546	48.8	(4.1)	95	7.5	(4.0)	1728	85.5	(2.1)	523
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	816	334.0	(4.8)	152	37.4	(4.0)	2562	169.3	(1.7)	711
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	1086	1047.9	(4.0)	c)	117.3	(4.0)	—	252.6	(1.4)	—
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	1626	5266.0	a)	c)	589.5	a)	—	410.0	(1.2)	—
C <sub>90</sub> H <sub>182</sub>	2436	26528.2	a)	c)	2969.7	a)	—	639.6	b)	—

- a) Extrapoliert unter Annahme eines Skalenverhaltens von  $N^4$ .  
 b) Rechnung mit Threshold  $10^{-6}$ , da mit  $10^{-7}$  nicht mehr möglich.  
 c) MO-MP2<sub>J</sub>/ $10^{-10}$  Rechnung nicht möglich.

Tabelle 7.8: Rechenzeiten  $t$  (in Minuten) für die MP2-Coulomb-Korrelationsenergie bei linearen Alkanen  $C_nH_{2n+2}$  in der VTZ(d)-Basis. Das Skalenverhalten  $N^x$  der Rechenzeit in Bezug auf das nächst kleinere System ist jeweils in Klammern angegeben. Ebenfalls angegeben sind die numerischen Fehler (err) in  $\mu$ Hartree im Vergleich zur MO-MP2<sub>J</sub>/ $10^{-10}$  Berechnung. Als Screening-Thresholds wurde  $10^{-5}$  für die MO-basierten Methoden und  $10^{-7}$  für AO-MP2<sub>J</sub> (FTC<sub>μμ</sub>) verwendet.

Molekül	MO-MP2 <sub>J</sub>	RI-MP2 <sub>J</sub>	AO-MP2 <sub>J</sub> (FTC)
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	4.8	2.6	4.3
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	5.7	2.6	4.9
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	5.8	2.3	5.0
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	6.4	2.8	5.7

Tabelle 7.9: Skalverhalten der Rechenzeit bei gleicher Molekülgröße beim Übergang von der VDZ(d)- in die VTZ(d)-Basis.

beim Übergang in eine größere Basis verringern.

Zuletzt werden DNA-Basenpaare in der 6-31G\* Basis als praxisnahes Testsystem betrachtet (siehe Abb. 7.5 und Tab. 7.10). Wie die Ergebnisse belegen, werden auch hier die Rechenzeiten bei Verwendung der AO-MP2 (FTC<sub>μμ</sub>) Methode drastisch reduziert. Bei DNA<sub>2</sub> ergibt sich ein Geschwindigkeitsvorteil von 5.1 bei einem geringen numerischen Fehler von lediglich 0.9 mHartree (entspricht 0.6 kcal/mol).

Es sei aber noch auf ein Problem der momentanen FTC-Implementierung hingewiesen. Momentan benötigt die DNA<sub>2</sub>-Rechnung 15 GB Hauptspeicher. Die Anwendbarkeit der Methode auf noch größere Systeme hängt daher von der Entwicklung effizienter Strategien für die Speicherung der Dreiindexgrößen oder zur Reduktion der benötigten Anzahl an Quadraturpunkten ab. Hier erscheint eine Kombination von Multipol-, RI- und FTC-Methoden sinnvoll, um die jeweiligen Stärken der einzelnen Methoden zu kombinieren.

## 7.8 Fazit

Die Fourier-Transform-Coulomb-Methode wurde eingesetzt, um transformierte Zweielektronenintegrale im Rahmen der AO-MP2<sub>J</sub>-Methode mit MBIE-Screening effizient und linear-skalierend zu berechnen. Im Vergleich zu anderen Zerlegungsmethoden bietet diese im Kontext linear-skalierender Korrelationsmethoden wichtige Vorteile: (1.) Anwendbarkeit auf Nah- und Fernfeldintegrale, (2.) Hohe Sparsity der Hilfsmatrizen, (3.) effiziente Beschreibung diffuser Ladungsverteilungen und (4.) prinzipielle Exaktheit. Gleichzeitig gibt es Bereiche, in denen andere Zerlegungsmethoden von Vorteil sind, beispielsweise bei der Beschreibung kompakter Ladungsverteilungen. Daher ist die hier vorgestellte AO-MP2<sub>J</sub> (FTC) Methode eine ideale Ergänzung für existierende Zerlegungsmethoden. Mit der momentanen Implementierung konnten bei vergleichbaren numerischen Fehlern Geschwindigkeitsgewinne von bis zu einer Größenordnung bereits bei C<sub>60</sub>H<sub>122</sub> (VDZ(d)-Basis) gegenüber MO-MP2<sub>J</sub> bzw. bei C<sub>90</sub>H<sub>182</sub> gegenüber RI-MP2<sub>J</sub> erzielt werden. Bei DNA<sub>2</sub> in der 6-31G\* Basis liegt der Geschwindigkeitsgewinn gegenüber MO-MP2<sub>J</sub> bei einem Faktor von 5.1 bei einem numerischen Fehler von 0.9 mHartree (0.6 kcal/mol).

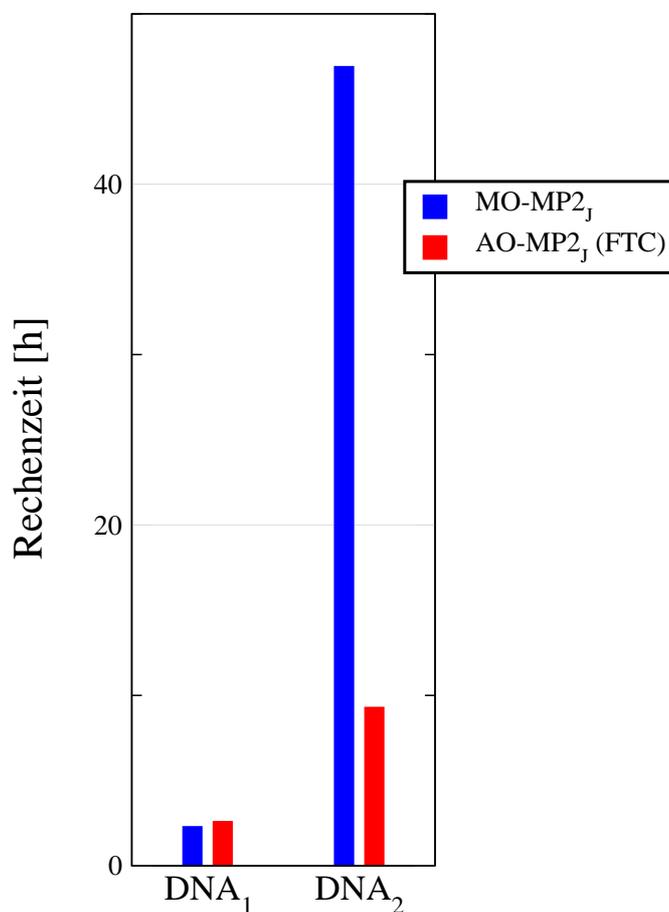


Abbildung 7.5: Rechenzeiten der Coulomb-Korrelationsenergie (in Stunden) für DNA-Basenpaare DNA<sub>n</sub> in der 6-31G\* Basis.

Molekül	N <sub>bas</sub>	MO-MP2 <sub>J</sub> <sup>a)</sup>		AO-MP2 <sub>J</sub> <sup>b)</sup>		
		t	N <sup>x</sup>	t	N <sup>x</sup>	err <sup>c)</sup>
DNA <sub>1</sub>	579	2.2		2.5		0.4
DNA <sub>2</sub>	1252	46.8	4.0	9.2	1.7	0.9

a) Threshold  $10^{-5}$

b) Threshold  $10^{-7}$

c) Fehler in mE<sub>h</sub> relativ zum MO-MP2<sub>J</sub>/ $10^{-10}$  Ergebnis.

Tabelle 7.10: Vergleich der Rechenzeiten (in Stunden) der Coulomb-Korrelationsenergie für DNA-Moleküle in der 6-31G\* Basis.

# Kapitel 8

## Effiziente und linear-skalierende Berechnung der dispersiven intermolekularen Wechselwirkungsenergie

Angesichts so prominenter wie vielfältiger Beispiele wie Proteinfaltung, DNA-Basenpaarung und enzymatische Katalyse (um nur wenige zu nennen) kann die Bedeutung intermolekularer Wechselwirkungen nicht überbetont werden. Allerdings ist die direkte experimentelle Messung von Wechselwirkungsenergien insbesondere für größere Systeme häufig ein diffiziles Unterfangen, so dass die akkurate quantenchemische Vorhersage wertvolle Beiträge leisten kann. Auch bei der Interpretation und Rationalisierung experimenteller Daten liefert sie wichtige Hilfestellungen. So lassen sich Aussagen über die Art der Wechselwirkungsbeiträge machen, beispielsweise ob die Bindung über Polarisations-, Induktions- oder Dispersionseffekte erfolgt. Auch lässt sich häufig bestimmen, welche Molekülfragmente maßgeblich zur Wechselwirkung beitragen. Während heute die Berechnung von Wechselwirkungsenergien auf unkorreliertem Niveau (Hartree-Fock-Methoden) bzw. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie selbst für große Moleküle möglich ist, stellt die Berechnung von Wechselwirkungsenergien auf korreliertem Niveau eine große und wichtige Herausforderung dar. In diesem Abschnitt werden dichtematrixbasierte Methoden vorgestellt, welche die effiziente und linear-skalierende Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien auf korreliertem Niveau erlauben.

### 8.1 Ansätze zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien

Die Ansätze zur Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Atomen oder Molekülen  $A$  und  $B$  können in zwei Gruppen eingeteilt werden: *supermolekulare* und *störungstheoretische* Ansätze. Der supermolekulare Ansatz ist hierbei die ein-

fachste Methode. Man definiert die Wechselwirkungsenergie als

$$E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (8.1)$$

wobei  $E_{X=AB,A,B}$  die Energien des Supermoleküls  $AB$  bzw. der Monomere  $A$  oder  $B$  sind. Dabei werden die einzelnen Energien  $E_X$  im Rahmen einer der üblichen quantenchemischen Methoden wie z.B. MP2 oder CCSD(T) berechnet.

Die innerhalb des supermolekularen Ansatzes eingesetzten Elektronstrukturmethoden sollten (trivialerweise) größenkonsistent und extensiv sein. Des weiteren ist die Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten wünschenswert, da manche Beiträge zur Wechselwirkung (z.B. Dispersion) reine Korrelationseffekte sind.

Obwohl der supermolekulare Ansatz in der Praxis häufig eingesetzt wird und oftmals vernünftige Werte liefert, bringt er zwei gravierende Probleme mit sich:

(1.) Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie gemäß Gl. (8.1) bildet man die Differenz zweier großer Zahlen, den im Rahmen der jeweils verwendeten Elektronstrukturmethode angenäherten Monomerenenergien. Dabei ist die Wechselwirkungsenergie in der Regel um mehrere Größenordnungen kleiner als die einzelnen Energien und meist sogar kleiner als die Fehler in den Monomerenenergien. Als Beispiel sei die Bindungsenergie des Wasserdimers genannt, die in der Größenordnung von 5 kcal/mol liegt [320], wohingegen die HF-Energie eines Monomers bei ca. -50000 kcal/mol liegt! Brauchbare Wechselwirkungsenergien erhält man daher nur durch die (zum Teil zufällige) Kompensation der Fehler in den Dimer- und Monomerenenergien.

Einige bekannte Effekte, die im Rahmen supermolekularer Theorien zur unausgewogenen Beschreibung der Energien führen können, sind unterschiedlich stark ausgeprägte dynamische und statische Korrelation im Supermolekül und den Monomeren, oder auch Probleme bezüglich symmetriebrechenden Anregungen. Diese treten verstärkt im Rahmen einfacherer Korrelationsmethoden wie z.B. der MP2-Theorie auf. Beispielsweise fehlt hier die Möglichkeit zur Orbitalrelaxation (wie durch  $T_1$ -Anregungen im Rahmen der CC-Theorie), so dass den bei Dimeren und Monomeren oft unterschiedlich stark ausgeprägten Multireferenzeffekten nur unzureichend Rechnung getragen werden kann. Bei der Beschreibung der hier im Mittelpunkt stehenden Dispersion ist bekannt, dass sie von der MP2-Methode oft überschätzt wird, da die MP2-Energie oft artifiziell starke Beiträge von offenschaligen Konfigurationen (Triplet-Anregungen) enthält.

(2.) Des weiteren kommt es zu sogenannten Basissatzfehlern. Hierunter ist das bekannteste Beispiel der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE). Anschaulich kann man diesen so interpretieren, dass die Qualität der Basis für die Monomere und das Supermolekül unterschiedlich ist. Rechnet man beispielsweise die Monomere  $A$  und  $B$  getrennt, wird die jeweilige Monomerenwellenfunktion durch die Basis des jeweiligen Monomers beschrieben (sog. Monomer-zentrierte Basis, MCBS). Bei der supermolekularen Rechnung hingegen können die Basisfunktionen des jeweils anderen Dimers genutzt werden, um die Wellenfunktion des Monomers innerhalb des Dimers zu beschreiben. Dadurch ist die dimer-zentrierte Basis (DCBS) relativ zur MCBS größer und die Dimerenergie wird artifiziell niedriger.

Zur Behebung des BSSE existieren approximative Methoden wie zum Beispiel die Counterpoise-Korrektur (CP) [321]. Hierbei werden die Monomeren in der dimer-zentrierten

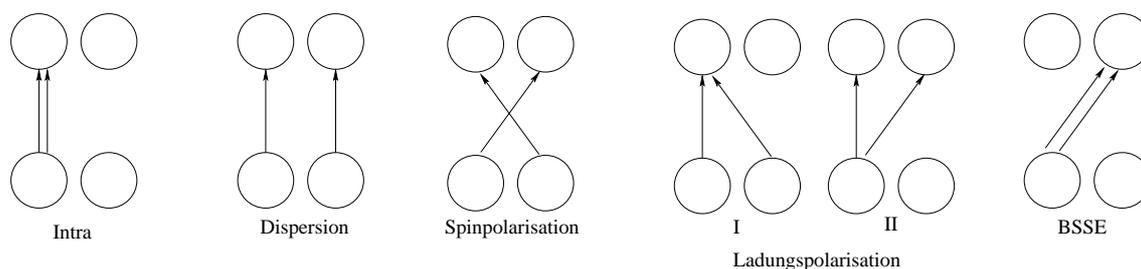


Abbildung 8.1: Anregungsklassen lokaler Korrelationsmethoden im Rahmen supermolekularer Berechnungen.

Basis berechnet, so dass die Basissatzqualität der Monomeren und des Dimeren vergleichbar ist. Diese Korrektur eliminiert trotzdem nicht alle Basissatzfehler. Man kann zeigen, dass der Basissatzfehler der Monomerenwellenfunktion (Basis Set Completeness Error, BSCE [322]), d.h. der Fehler in der Wellenfunktion, der aus der Unvollständigkeit des Basissatzes resultiert, störungstheoretisch in erster Ordnung zur Wechselwirkungsenergie beiträgt. Der durch die CP-Korrektur geminderte BSSE hingegen trägt erst in zweiter Ordnung zur Wechselwirkungsenergie bei, so dass nicht die führende Ordnung in den Basissatzfehlern korrigiert wird. Von einigen Autoren wird sogar argumentiert, dass die CP-Korrektur aus diesem Grund nicht notwendigerweise zu einer Verbesserung der Resultate führt [322]. In einigen Fällen kommt es beispielsweise zu einer artifizialen Bindung [20].

Neben der CP-Korrektur kann der BSSE auch im Rahmen von Korrelationsmethoden reduziert werden, die auf lokale Orbitale (natürliche oder erzwungene Lokalisation) zurückgreifen, wie beispielsweise die bereits beschriebene AO-MP2-Theorie [142, 272, 273] oder die lokale MP2-Methode (LMP2) [185, 252, 260, 262]. Dazu werden die in der Korrelationsbeschreibung berücksichtigten Anregungen unterteilt je nachdem, ob Elektronen vollständig innerhalb eines Monomeren, vollständig zwischen zwei Monomeren, oder gemischt angeregt werden (siehe Abb. 8.1). Entsprechend der vorangehend geschilderten naiven Interpretation kommt der BSSE hauptsächlich durch die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen eines Monomeren in Orbitale des anderen Monomeren zustande (sog. BSSE-Anregung und Ladungspolarisation bzw. ionische Anregung vom Typ II). Indem diese Anregungsklassen nicht zugelassen werden, kann der BSSE reduziert werden [323]. Dieses Vorgehen führt allerdings zu einer gewissen Willkür: Es gibt ionische Anregungen, die einer echten Wechselwirkung entsprechen (man denke hier z.B. an Charge-Transfer-Effekte). Zudem gibt es in der supermolekularen Referenzwellenfunktion immer einen Ladungsüberlapp zwischen den beiden Monomeren, so dass es keine ganz eindeutige Trennung der Monomerenorbitale und somit der Anregungsklassen gibt. Zuletzt ist der BSSE nur eine der Fehlerquellen supermolekularer Rechnungen; der BSCE und das Problem der Differenzen großer Zahlen bleiben [322].

Eine Gruppe von alternativen Ansätzen zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien sind störungstheoretischer Natur. Unter diesen Methoden findet sich die *symmetrie-adaptierte Störungstheorie* (SAPT) und als einer ihrer Vertreter die *symmetrisierte Rayleigh-*

*Schrödinger-Störungstheorie* (SRS), auf die im Folgenden ausschließlich eingegangen wird. Die zentrale Idee der SAPT-Methode ist die direkte perturbative Berechnung der Wechselwirkungsenergie ohne den Umweg über die Monomer- und Dimerenergien. Dieser Ansatz umgeht das Problem der Energiedifferenzen (1.) vollständig. Auch für die Korrektur der Basissatzfehler (2.) können im Rahmen der SAPT akkurate und wohldefinierte Strategien entwickelt werden.

Eine weitere wertvolle Eigenschaft von SAPT ist, dass sich einzelne physikalisch interpretierbare Terme für die Wechselwirkungsenergie ergeben. So lässt sich die Wechselwirkung zerlegen in Polarisations-, Induktions-, Dispersions- und höhere Effekte sowie die zugehörigen Austauschsterme (die einzelnen Terme werden im folgenden Abschnitt erläutert). Aus diesen lassen sich Aussagen über die Natur der Wechselwirkung und der maßgeblich an der Wechselwirkung beteiligten Molekülfragmente ableiten. Zur Entwicklung von Kraftfeldern ist dies ebenfalls sehr hilfreich, da die jeweilige spezifische funktionale Form der Wechselwirkungsterme beim Fitten berücksichtigt werden kann.

Es sei aber auch auf einige Probleme der SRS hingewiesen. Als störungstheoretischer Ansatz unterliegt sie hinsichtlich der intramolekularen Korrelation ähnlichen Konvergenzbedingungen wie die Møller-Plesset-Störungstheorie (z.B. Intruder-State-Problem, siehe Kap. 2.3.2). Da aber die Bildung von Energiedifferenzen vermieden wird, sind die Resultate nicht ganz so anfällig bezüglich der Qualität der Referenzwellenfunktion. Bei sehr hohen Störordnungen im intermolekularen Wechselwirkungspotential können sich allerdings Probleme ergeben, die mit den Symmetrieeigenschaften der Referenzwellenfunktion zusammenhängen. Diese resultieren letztlich daraus, dass die SRS-Referenzwellenfunktion einem unphysikalischen Zustand entspricht, der nicht exakt antisymmetrisch bezüglich Teilchenvertauschung ist. Es wurde numerisch gezeigt, dass daraus ungefähr ab der 30. Störordnung Oszillationen oder gar Divergenzen entstehen können [324]. Für niedrige Störordnungen (2. bis 3. Ordnung in der intermolekularen Wechselwirkung) ist die SRS-Wechselwirkungsenergie in der Regel von ähnlich hoher Qualität wie bei der aufwändigeren CCSD(T)-Methode [325].

Da sich die MP2-Methode auf Grund des relativ günstigen Skalenverhaltens bei der Berechnung von Wechselwirkungen großer Moleküle als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand etabliert hat, muss sich die im Folgenden entwickelte SRS-basierte Methode an ihr messen lassen. Im Vergleich zur supermolekularen MP2-Theorie ähnlicher Störordnung im intermolekularen Wechselwirkungspotential ergeben sich bei der SRS formal deutlich kompliziertere und zudem zahlreichere Terme. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die ungestörte SRS-Wellenfunktion keinerlei intermolekulare Wechselwirkung beinhaltet, auch nicht diejenige, die sich beim supermolekularen Ansatz bereits auf dem HF-Niveau ergibt. Daher müssen ausgehend von der Referenzwellenfunktion Terme der ersten und zweiten Ordnung genutzt werden, um die HF-Wechselwirkung zu beschreiben.

Bei der MP2-Theorie sind allerdings einige Defizite des supermolekularen Ansatzes wie vorangehend beschrieben besonders ausgeprägt, und so ist die SRS bei gleicher Ordnung im Wechselwirkungspotential hinsichtlich der Qualität der Ergebnisse in der Regel überlegen. Auch die formale Kompliziertheit und höhere Anzahl der SRS-Terme muss nicht unbedingt einen Nachteil bedeuten. Das spezifische Verhalten der einzelnen Terme kann bei der Im-

plementierung und beim Screening besser berücksichtigt werden. Beispielsweise kann man im Rahmen eines supermolekularen AO-MP2-Ansatzes „lediglich“ ein  $1/R^4$ -Verhalten ausnutzen, während bei der SAPT-Formulierung vergleichbarer Ordnung im intermolekularen Wechselwirkungspotential bereits ein  $1/R^6$ -Verhalten zu beobachten ist. Wie im Folgenden gezeigt wird, lassen sich daher einzelne SAPT-Terme sehr effizient (linear-skalierend und mit kleinem Vorfaktor) implementieren.

## 8.2 Grundlagen der symmetrieadaptierten Störungstheorie

Die Grundidee der symmetrieadaptierten Störungstheorie ist die direkte störungstheoretische Berechnung der Wechselwirkungsenergie ohne den Umweg über die Dimeren- und Monomerenergien. Dazu wird der vollständige Hamiltonoperator des Dimers in die Hamiltonoperatoren der Monomere und den Operator der intermolekularen Wechselwirkung  $\hat{V}_{AB}$  zerlegt:

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{AB}. \quad (8.2)$$

Die jeweiligen Monomeren-Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_A$  bzw.  $\hat{H}_B$  in der Born-Oppenheimer-Näherung sind dabei – wie gewohnt – gegeben durch

$$\hat{H}_X = -\frac{1}{2} \sum_{i \in X} \nabla_i^2 - \sum_{i \in X} \sum_{\alpha \in X} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i \in X} \sum_{\substack{j \in X \\ j \neq i}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha \in X} \sum_{\beta \in X} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (8.3)$$

wobei  $X$  hier und im Folgenden abkürzend sowohl für Monomer  $A$  als auch Monomer  $B$  stehen kann. Mit der Einschränkung der Summation ( $i \in X$  bzw.  $\alpha \in X$ ) wird angedeutet, dass die Summen allein über die Elektronen bzw. Kerne von Monomer  $X$  laufen.

Die Monomeren-Hamiltonoperatoren beschreiben ausschließlich die *Intramonomerenwechselwirkung*, d.h. diejenigen Wechselwirkungsterme, die *innerhalb* eines Monomers auftreten. Sämtliche *intermolekulare* Wechselwirkungen werden im Wechselwirkungsoperator  $\hat{V}_{AB}$  zusammengefasst:

$$\hat{V}_{AB} = - \sum_{i \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} - \sum_{j \in B} \sum_{\alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{r_{j\alpha}} + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}. \quad (8.4)$$

Die intermolekulare Wechselwirkung kann nun störungstheoretisch behandelt werden, indem man von den isolierten Monomeren als ungestörtem System ausgeht und den intermolekularen Wechselwirkungsoperator als Störoperator verwendet:

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_0 + \zeta \hat{V}_{AB}, \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B. \quad (8.5)$$

Hierbei bezeichnet  $\zeta$  einen Störparameter, mit dem sich die Störung an- oder ausschalten lässt ( $\zeta = 1$  bzw.  $\zeta = 0$ ).

Das Störproblem (8.5) ließe sich nun prinzipiell im Rahmen der bekannten Methoden der Störungstheorie (siehe z.B. Abschnitte 2.3.2 und 2.3.3) durch eine Entwicklung der exakten Wellenfunktion und Energie im Störparameter  $\zeta$  lösen. Im Falle der intermolekularen Wechselwirkung treten allerdings einige Komplikationen auf, die mit der Wahl der ungestörten Wellenfunktion zusammenhängen: Im einfachsten Fall setzt man die ungestörte Dimeren-Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  als Produkt der Monomerenfunktionen an,

$$|\Psi_0\rangle \equiv |\Psi_A\Psi_B\rangle \equiv |\Psi_A\rangle \otimes |\Psi_B\rangle, \quad (8.6)$$

und wendet wie gewohnt die RSPT zur Herleitung der Störenergien an. Auf diesem Wege gelangt man zur sogenannten Polarisationsnäherung (*polarization approximation*) [326,327] der Wechselwirkungsenergie, wie sie im nächsten Abschnitt noch eingehend besprochen wird. Der Ansatz von Gl. (8.6) für die ungestörte Wellenfunktion des Dimeren verletzt allerdings das Pauli-Prinzip, nach dem sich die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich Teilchenvertauschung zwischen den Monomeren verhalten müsste. Diese Nichtbeachtung der Antisymmetrie bezüglich Teilchenvertauschung zwischen den Monomeren kann zu beträchtlichen Fehlern in den berechneten Energien und zu erheblichen Problemen bezüglich der Konvergenz oder gar völligem Versagen der Störentwicklung führen [328].

Es wurden daher verschiedene Ansätze entwickelt, mit denen die Antisymmetrie der Wellenfunktion (zumindest näherungsweise) wiederhergestellt werden kann und die man unter dem Begriff der symmetrieadaptierten Störungstheorie zusammenfasst (für einen Überblick siehe beispielsweise Ref. [328,329]). Die SAPT-Ansätze kann man danach unterteilen, ob die Antisymmetrie in stärkerem oder schwächerem Maße wiederhergestellt wird (*strong* bzw. *weak symmetry forcing*).<sup>1</sup> Eine der in der Praxis erfolgreichsten und am häufigsten eingesetzten Methoden [328] ist die symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (*symmetrized Rayleigh-Schrödinger ansatz*, SRS) von Jeziorski und Kolos [330], die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wird.

Um die recht aufwändige Herleitung der Arbeitsgleichungen der SRS-Methode leichter verständlich zu machen, ist es zweckmäßig, schrittweise vorzugehen. Dazu wird zunächst die Polarisationsreihe als einfachste Herangehensweise an das Wechselwirkungsproblem besprochen und ein für die nachfolgende Herleitung besonders geeigneter Formalismus vorgestellt (Abschnitte 8.2.1 und 8.2.2). Anschließend werden die Grundlagen der SRS-Theorie mit Blick auf die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion eingeführt (Abschnitt 8.2.3). Bis zu diesem Zeitpunkt wird die Elektronenkorrelation innerhalb der Monomere vernachlässigt und erst im Abschnitt 8.2.4 wieder explizit berücksichtigt. In Abschnitt 8.2.5 wird die sogenannte  $S^2$ -Näherung kurz besprochen, welche zu einfacheren Arbeitsgleichungen führt. Die expliziten Arbeitsgleichungen der SRS-Methode und die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten dichtematrixbasierten Formulierungen werden schließlich in Abschnitt 8.3 vorgestellt.

---

<sup>1</sup>Im Rahmen der SAPT-Methoden bezeichnet man die Wiederherstellung der Antisymmetrie als „Symmetrieerzwingung“ (*symmetry forcing*).

### 8.2.1 Die Polarisationsreihe

Die einfachste störungstheoretische Behandlung der Wechselwirkung besteht darin, die Energie und Wellenfunktion ausgehend von der ungestörten und *nicht antisymmetrischen* Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle = |\Psi_A\Psi_B\rangle$  als Potenzreihe im Störparameter  $\zeta$  zu entwickeln. Dazu geht man zunächst davon aus, dass die *exakten* Lösungen der ungestörten Monomeren-Schrödingergleichungen bekannt sind,

$$\begin{aligned}\hat{H}_A |\Psi_A\rangle &= E_A |\Psi_A\rangle \\ \hat{H}_B |\Psi_B\rangle &= E_B |\Psi_B\rangle,\end{aligned}\tag{8.7}$$

und die ungestörte Dimeren-Wellenfunktion als Produkt der Monomerenfunktionen angesetzt wird:

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_A\Psi_B\rangle = |\Psi_A\rangle \otimes |\Psi_B\rangle.\tag{8.8}$$

In diesem Fall ergibt sich die ungestörte Energie als Summe der Monomerenenergien,

$$E_0^{(0)} = E_A + E_B.\tag{8.9}$$

Die Störenergien  $n$ -ter Ordnung lassen sich mit diesem Ansatz durch die Anwendung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie herleiten. Auf diesem Wege gelangt man zur sogenannten Polarisationsnäherung (*polarization approximation*) [326, 327] der Wechselwirkungsenergie,

$$E_{\text{int}}(\zeta) = \sum_{n=1}^{\infty} \zeta^n E_{\text{pol}}^{(n)}(\zeta),\tag{8.10}$$

wobei  $n$  die jeweilige Ordnung im intermolekularen Wechselwirkungspotential  $\hat{V}_{AB}$  bezeichnet. Formal lassen sich die Polarisationsenergien  $E_{\text{pol}}^{(n)}$  als Koeffizienten einer Taylorreihe im Störparameter auffassen,

$$E_{\text{pol}}^{(n)}(\zeta) = \left( \frac{\partial^n E(\zeta)}{\partial \zeta^n} \right)_{\zeta=0}.\tag{8.11}$$

Ein Vorteil der Polarisationsreihe ist die formale Einfachheit der resultierenden Gleichungen, die den bekannten Ausdrücken für die RSPT-Störenergien entsprechen:

$$\begin{aligned}E_{\text{pol}}^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ E_{\text{pol}}^{(2)} &= \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{V}_{AB} | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}} \\ &\vdots\end{aligned}\tag{8.12}$$

Es kann jedoch gezeigt werden, dass die Polarisationsreihe nicht immer gegen das exakte Ergebnis der Wechselwirkungsenergie konvergiert. Dies liegt daran, dass die im Rahmen

der Polarisationsreihe gewählte ungestörte Wellenfunktion  $|\Psi_A\Psi_B\rangle$  nicht antisymmetrisch bezüglich Teilchenvertauschung zwischen den Monomeren ist und somit keine gültige fermionische Wellenfunktion darstellt. Daraus resultiert letztlich, dass die Störung  $\hat{V}_{AB}$  nicht immer „klein“ [103] gegenüber dem ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  ist [328]. Dies kann leicht am folgenden Beispiel illustriert werden: Betrachtet man die Wechselwirkung zwischen zwei Heliumatomen, so würde die ungestörte (unkorrelierte) Wellenfunktion im Rahmen der Polarisationsreihe der Elektronenkonfiguration  $1s_{He(1)}^2 1s_{He(2)}^2 = \sigma_g^4$  entsprechen. Die korrekte antisymmetrische Wellenfunktion hingegen entspricht der Konfiguration  $\sigma_g^2 \sigma_u^2$ , also einem völlig anderem Zustand. Aus diesem einfachen Beispiel wird ersichtlich, dass die Änderung der ungestörten Wellenfunktion im Rahmen der Polarisationsnäherung unter dem Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung sehr groß werden kann.

Umfangreiche theoretische und numerische Untersuchungen belegen, dass die Polarisationsreihe für Systeme mit zwei oder weniger Elektronen bestenfalls langsam gegen die exakte Wechselwirkungsenergie konvergiert [324, 331–333]. Für Systeme mit mehr als zwei Elektronen kann sogar gezeigt werden, dass die Polarisationsreihe stets divergent ist [334], so dass die praktische Anwendbarkeit des Polarisationsansatzes eher begrenzt ist.

## 8.2.2 Die Polarisationsreihe im Projektionsoperatorformalismus

Für die nachfolgende Beschreibung der symmetrisierten Rayleigh-Schrödinger-Theorie ist es vorteilhaft, zu einem Formalismus zu wechseln, in dem die Wechselwirkungsenergien in Form von Erwartungswerten über die ungestörte Wellenfunktion ausgedrückt werden können. Diese erhält man, indem die sogenannte Bloch-Form [335] der Schrödingergleichung verwendet wird,

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \hat{R}_0 \left( \langle\Psi_0|\hat{V}_{AB}|\Psi\rangle - \hat{V}_{AB} \right) |\Psi\rangle. \quad (8.13)$$

Hierbei bezeichnet  $|\Psi\rangle$  die exakte Wellenfunktion des Dimers, und mit  $\hat{R}_0$  ist die reduzierte Resolvente des ungestörten Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$  gegeben,

$$\hat{R}_0 = \frac{\mathbf{1} - \hat{P}_0}{\hat{H}_0 - E_0 + i\epsilon}, \quad (8.14)$$

welche die Inverse des spektral verschobenen, ungestörten Hamiltonoperators darstellt [103]. Der Projektionsoperator  $\hat{P}_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$  liefert die Projektion auf die ungestörte Grundzustandsfunktion.

Die Schrödingergleichung (8.13) lässt sich iterativ lösen [336], indem der reduzierte Resolventenoperator sukzessive auf die gestörte Wellenfunktion angewendet wird:

$$|\Psi^{[n]}\rangle = |\Psi_0\rangle + \hat{R}_0 \left( E_n - \hat{V}_{AB} \right) |\Psi^{[n-1]}\rangle, \quad \text{mit } E_n = \langle\Psi_0|\hat{V}_{AB}|\Psi^{[n-1]}\rangle. \quad (8.15)$$

Diese Ausdrücke für die gestörte Wellenfunktion und Energie enthalten alle Korrekturen bis einschließlich der Ordnung  $n$  im intermolekularen Wechselwirkungspotential. Zusätzlich sind allerdings auch einige höhere Beiträge enthalten, was durch die eckigen Klammern (anstelle der üblichen runden Klammern) in den Iterationsgleichungen angedeutet wird.

Um die gestörte Wellenfunktion und Energie *genau* bis zu einer bestimmten Ordnung  $n$  zu erhalten, wird die bekannte Störentwicklung

$$|\Psi(\zeta)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \zeta^n |\Psi^{(n)}\rangle, \quad E(\zeta) = \sum_{n=1}^{\infty} \zeta^n E^{(n)} \quad (8.16)$$

in den Iterationsformalismus (8.15) eingesetzt und die resultierenden Gleichungen nach Ordnungen in  $\zeta$  sortiert. Für die gestörte Wellenfunktion  $n$ -ter Ordnung  $|\Psi^{(n)}\rangle$  und Wechselwirkungsenergie  $E^{(n)}$  resultiert schließlich

$$E^{(n)} \equiv E_{pol}^{(n)} = \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} | \Psi^{(n-1)} \rangle \quad (8.17)$$

$$|\Psi^{(n)}\rangle = -\hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi^{(n-1)} \rangle + \sum_{k=1}^{n-1} E^{(k)} \hat{R}_0 | \Psi^{(n-k)} \rangle, \quad (8.18)$$

wobei als ungestörte Wellenfunktion das nicht antisymmetrisierte Produkt der ungestörten Monomerenwellenfunktionen  $|\Psi^{(0)}\rangle \equiv |\Psi_0\rangle$  und als ungestörte Energie die Summe der ungestörten Monomerenenergien  $E^{(0)} = E_A + E_B$  verwendet wird.

Mit diesem Projektionsoperatorformalismus lassen sich die Wechselwirkungsenergien praktisch beliebiger Ordnungen in  $\zeta$  leicht als Erwartungswerte über die ungestörte Wellenfunktion ausdrücken:

$$\begin{aligned} E_{pol}^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ E_{pol}^{(2)} &= -\langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ E_{pol}^{(3)} &= \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{R}_0^2 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (8.19)$$

### 8.2.3 Symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Eine Verbesserung gegenüber der Polarisationsreihe kann erzielt werden, indem die ungestörte Wellenfunktion antisymmetrisiert wird (sog. Symmetrieerzwingung). Dazu werden die Iterationsgleichungen zur Erzeugung der gestörten Lösungen verallgemeinert, indem Antisymmetrisierungsoperatoren  $\hat{\mathcal{F}}$  bzw.  $\hat{\mathcal{G}}$  eingefügt werden [330, 337]:

$$W^{[n]} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{G}} | \Psi^{[n-1]} \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{G}} | \Psi_0 \rangle} \quad (8.20)$$

$$|\Psi^{[n]}\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \hat{R}_0 (W^{[n]} - \hat{V}_{AB}) \hat{\mathcal{F}} | \Psi^{[n-1]} \rangle. \quad (8.21)$$

Durch die sukzessive Anwendung der Antisymmetrisierungsoperatoren genügt die finale Wellenfunktion  $|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \zeta^n |\Psi^{(n)}\rangle$  im Falle der Konvergenz (zumindest näherungsweise) dem Pauli-Prinzip.

Als Antisymmetrisierungsoperatoren können verschiedene Varianten gewählt werden, so dass die Symmetrisierung mehr oder weniger strikt erzwungen wird (*strong* bzw. *weak symmetry forcing*). Die einfachste SAPT-Methode mit Symmetriererzwingung, die SRS-Methode [337], beruht verblüffenderweise auf der Wahl  $\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{G}} = \mathbf{1}$ , d.h. die gestörten Wellenfunktionen entsprechen denen der Polarisationsreihe. Im Gegensatz zur Polarisationsreihe werden hier allerdings die gestörten Energien aus der antisymmetrisierten Wellenfunktion berechnet, was sich formal durch den antisymmetrisierten Energieausdruck

$$E_{SRS}(\zeta) = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle}. \quad (8.22)$$

beschreiben lässt. Auf diese Weise wird die Antisymmetrisierung der Dimerenwellenfunktionen zumindest näherungsweise berücksichtigt. Als explizite Konstruktionsvorschrift für die SRS-Energien  $n$ -ter Ordnung in  $\zeta$  ergibt sich aus dem vorangehend beschriebenen Projektionsoperatorformalismus:

$$E_{SRS}^{(n)} = N_0 \left[ \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi^{(n-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{n-1} E_{SRS}^{(k)} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} | \Psi^{(n-k)} \rangle \right], \quad N_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle^{-1}. \quad (8.23)$$

Für die niedrigsten drei Ordnungen im intermolekularen Wechselwirkungspotential lassen sich die SRS-Energien aus dem obigen Formalismus leicht als Erwartungswerte über die ungestörte Wellenfunktion ausdrücken:

$$E_{SRS}^{(1)} = N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle \quad (8.24)$$

$$E_{SRS}^{(2)} = -N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle + N_0^2 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \quad (8.25)$$

$$\begin{aligned} E_{SRS}^{(3)} &= N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0^2 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} \hat{V}_{AB} \hat{R}_0^2 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - N_0 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + N_0^2 \langle \Psi_0 | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{A}} \hat{R}_0 \hat{V}_{AB} | \Psi_0 \rangle^2. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Durch die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion ergeben sich im Vergleich zur Polarisationsreihe zusätzlich Austauschsterme. Für die physikalische Interpretation ist es sinnvoll, die Wechselwirkungsenergie  $n$ -ter Ordnung in einen Polarisations- und einen Austauschanteil aufzuspalten:

$$E_{\text{int}}^{(n)} = E_{\text{pol}}^{(n)} + E_{\text{exch}}^{(n)} \quad \text{bzw.} \quad E_{\text{exch}}^{(n)} \equiv E_{\text{int}}^{(n)} - E_{\text{pol}}^{(n)}. \quad (8.27)$$

Mithilfe dieser Aufspaltung sind alle klassischen Effekte  $n$ -ter Ordnung in der jeweiligen Polarisationsenergie  $E_{\text{pol}}^{(n)}$  zusammengefasst, während  $E_{\text{exch}}^{(n)}$  die Austauscheffekte als Quantenphänomene beinhaltet.

Im Vergleich zu SAPT-Methoden mit stärkerer Symmetrieeerzwingung liefert die SRS-Methode recht einfache Arbeitsgleichungen, was wohl ihre Popularität in der praktischen Anwendung begründet [325]. Genauer betrachtet beseitigt die SRS-Entwicklung allerdings die mit der fehlenden Antisymmetrie der ungestörten Wellenfunktion verbundenen Probleme der Polarisationsreihe nicht vollständig. Vielmehr entspricht auch hier die ungestörte Wellenfunktion einem unphysikalischen Zustand, der in einem Kontinuum von Pauli-verbotenen Zuständen liegt [324, 331–333, 338], so dass auch hier die Reihe nicht immer gegen das exakte Ergebnis konvergiert [328]. In der Praxis stellt die Verwendung niedrigerer Ordnungen der SRS-Reihe allerdings einen guten Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit dar [325], bei dem die gravierendsten Probleme der Polarisationsreihe gemildert sind. Im Folgenden wird daher ausschließlich mit der SRS-Variante der SAPT gearbeitet.

### 8.2.4 Intermolekulare Wechselwirkungen als Vielteilchenproblem

Bei der vorangegangenen Behandlung der intermolekularen Wechselwirkung wurde davon ausgegangen, dass die *exakten* Wellenfunktionen der isolierten Monomere bekannt seien. Dies ist im Allgemeinen nicht der Fall, sondern man ist vielmehr darauf angewiesen, geeignete Näherungen für die Monomerenwellenfunktionen zu finden. Geht man von den Fockoperatoren der isolierten Monomere als exakt lösbares System aus, so lassen sich die Elektronenkorrelation *innerhalb* der einzelnen Monomere (*Intramonomerenkorrelation*) und die Korrelation *zwischen* den Monomeren (*Intermonomerenkorrelation*) als Störungen beschreiben:

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_0 + \zeta \hat{V}_{AB} + \lambda_A \hat{V}_A + \lambda_B \hat{V}_B, \quad (8.28)$$

wobei das ungestörte System durch den Fockoperator  $\hat{H}_0 = \hat{F}_A + \hat{F}_B$  beschrieben wird. Mit  $\hat{V}_A$  und  $\hat{V}_B$  werden die Fluktuationspotentiale zur Beschreibung der jeweiligen Intramonomerenkorrelation bezeichnet.

Als ungestörte Wellenfunktion geht man nun vom Produkt der HF-Lösungen für die isolierten Monomere aus,

$$|\Psi^{(000)}\rangle \equiv |\Phi_0\rangle = |\Phi_A \Phi_B\rangle = |\Phi_A\rangle \otimes |\Phi_B\rangle, \quad (8.29)$$

wobei mit  $|\Psi^{(nij)}\rangle$  die Wellenfunktion  $n$ -ter Ordnung in  $\zeta$ ,  $i$ -ter Ordnung in  $\lambda_A$  und  $j$ -ter Ordnung in  $\lambda_B$  bezeichnet wird. Die ungestörte Energie ergibt sich als Summe der HF-Orbitalenergien der isolierten Monomere,<sup>2</sup>

$$E^{(000)} = E^{orb}(A) + E^{orb}(B). \quad (8.30)$$

---

<sup>2</sup>Wie bei der Møller-Plesset-Störungstheorie entspricht die HF-Energie der ungestörten Monomeren der Summe aus der Störenergie nullter und erster Ordnung:

$$E_{\text{HF}}(A) + E_{\text{HF}}(B) = E^{(000)} + E^{(010)} + E^{(001)},$$

und die Wechselwirkungsenergie berechnet sich aus den Beiträgen ab der ersten Ordnung in  $\zeta$ ,

$$E_{\text{int}} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \zeta^n \lambda_A^i \lambda_B^j E_{\text{int}}^{(nij)}. \quad (8.31)$$

Während es bei der eindimensionalen Störentwicklung in  $\zeta$  noch relativ einfach ist, die entsprechenden Terme der Wechselwirkungsenergie bis zu höheren Ordnungen im intermolekularen Wechselwirkungspotential herzuleiten, wird diese Vorgehensweise bei drei Störparametern schnell unübersichtlich. Des Weiteren führt die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion im Rahmen der SAPT-Methoden zu zusätzlichen Komplikationen. Mit Hilfe der CCPT kann jedoch ein Formalismus gefunden werden, mit dem sich die Störenergien für praktisch beliebige Ordnungen systematisch und termweise größenkonsistent formulieren lassen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nun zunächst der Formalismus für eine nicht antisymmetrisierte Wellenfunktion, also die Polarisationsreihe, vorgestellt. Anschließend werden die nötigen Erweiterungen diskutiert, mit denen auch antisymmetrisierte Wellenfunktionen behandelt werden können.

### Die Polarisationsreihe im Vielteilchenformalismus

In Verallgemeinerung der vorangehend beschriebenen Polarisationsreihe kann die Wechselwirkungsenergie durch eine dreidimensionale Störentwicklung in den Parametern  $\zeta$ ,  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$  beschrieben werden:

$$E_{\text{int}}(\zeta, \lambda_A, \lambda_B) = \sum_{n=0}^{\infty} \zeta^n E_{\text{pol}}^{(n)}(\zeta, \lambda_A, \lambda_B) \quad (8.32)$$

$$E_{\text{pol}}^{(n)}(\zeta, \lambda_A, \lambda_B) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda_A^i \lambda_B^j E_{\text{pol}}^{(nij)}(\zeta, \lambda_A, \lambda_B) \quad (8.33)$$

Hierbei lassen sich die Polarisationsenergien formal als Koeffizienten einer Taylorreihe in den drei Störparametern auffassen,

$$E_{\text{pol}}^{(nij)} = \left( \frac{\partial^{n+i+j} E(\zeta, \lambda_A, \lambda_B)}{\partial \zeta^n \partial \lambda_A^i \partial \lambda_B^j} \right)_{\zeta=\lambda_A=\lambda_B=0}. \quad (8.34)$$

Zur Beschreibung der Intramonomerenkorrelation wird der Coupled-Cluster-Ansatz verwendet, wie er bereits in Kap. 2.3.3 eingeführt wurde:

$$|\Psi_0\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle, \quad \text{mit } |\Phi_0\rangle = |\Phi_A \Phi_B\rangle. \quad (8.35)$$

Der Clusteroperator  $\hat{T}$  setzt sich in diesem Fall aus Produkten von Intramonomerenanregungen zusammen,

$$\hat{T} = \sum_m \sum_n \hat{T}_{mn}, \quad (8.36)$$

wobei  $\hat{T}_{mn}$   $m$ -fache Anregungen in Monomer  $A$  und  $n$ -fache Anregungen in Monomer  $B$  erzeugt,

$$\hat{T}_{nm} = \left( \frac{1}{n!m!} \right)^2 t_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} \hat{a}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} \hat{b}_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m}. \quad (8.37)$$

Mit  $\hat{a}$  und  $\hat{b}$  sind hier die Anregungsoperatoren für Monomer  $A$  bzw.  $B$  bezeichnet, welche Elektronen aus den Spinorbitalen  $\alpha_1 \dots \alpha_n$  (bzw.  $\beta_1 \dots \beta_m$ ) vernichten und solche in den Orbitalen  $\rho_1 \dots \rho_n$  (bzw.  $\sigma_1 \dots \sigma_m$ ) erzeugen.

Wie in Kap. 2.3.3 bereits am Beispiel einer eindimensionalen Störentwicklung beschrieben wurde, lassen sich mit Hilfe des CCPT-Ansatzes aus der CC-Schrödingergleichung

$$(\hat{H} - E) |\Psi_0\rangle = 0 \quad (8.38)$$

durch eine Projektion auf die Anregungsmannigfaltigkeiten  $\langle \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}^{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m} |$  die Energiegleichung und die Amplitudengleichungen herleiten:

$$E(\zeta, \lambda_A, \lambda_B) = E^{(000)} + \langle \Phi | (\zeta \hat{V}_{AB} + \lambda_A \hat{V}_A + \lambda_B \hat{V}_B) e^{\hat{T}} | \Phi \rangle, \quad (8.39)$$

$$-\varepsilon_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} t_{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}^{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m} + \langle \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}^{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m} | e^{-\hat{T}} (\zeta \hat{V}_{AB} + \lambda_A \hat{V}_A + \lambda_B \hat{V}_B) e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = 0, \quad (8.40)$$

$$-\varepsilon_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} \equiv \varepsilon_{\rho_1} + \dots + \varepsilon_{\rho_n} + \varepsilon_{\sigma_1} + \dots + \varepsilon_{\sigma_n} - \varepsilon_{\alpha_1} - \dots - \varepsilon_{\alpha_n} - \varepsilon_{\beta_1} - \dots - \varepsilon_{\beta_m}. \quad (8.41)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die expliziten Ausdrücke für die Polarisationsenergien verschiedener Ordnungen ganz analog zum eindimensionalen Fall von Gl. (2.38), indem Terme der verschiedenen Ordnungen in den Störparametern  $\zeta$ ,  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$  gesammelt werden.

Dieses Vorgehen ist jedoch für antisymmetrisierte Referenz-Wellenfunktionen sehr mühsam und für höhere Störordnungen praktisch nicht mehr durchführbar. Vielmehr ist es vorteilhaft, die Störenergien unterschiedlicher Ordnung aus den Erwartungswerten des Projektionsoperatorformalismus (Gl. (8.19) für die Polarisationsreihe) zu berechnen.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Eine sehr elegante CC-Formulierung des Projektionsoperatorformalismus kann mit Hilfe des Resolventen-Superoperators

$$\hat{\mathfrak{R}} = \sum_{n=0}^{N_A} \sum_{m=0}^{N_B} \hat{\mathfrak{R}}_{nm}, \quad n + m > 0 \quad (8.42)$$

$$\hat{\mathfrak{R}}_{nm}(\hat{X}) = \left( \frac{1}{n!m!} \right)^2 \langle \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}^{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m} | \hat{X} | \Phi \rangle \frac{\hat{a}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} \hat{b}_{\beta_1 \dots \beta_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m}}{\varepsilon_{\rho_1 \dots \rho_n \sigma_1 \dots \sigma_m}^{\alpha_1 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m}}. \quad (8.43)$$

gefunden werden.  $\hat{\mathfrak{R}}$  drückt (einfach gesagt) einen beliebigen Operator  $\hat{X}$  (der auf dem durch die Eigenfunktionen der Monomeren aufgespannten Hilbertraum  $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$  definiert ist) durch seine Spektraldarstellung bezüglich der Projektion auf bestimmte Klassen von Anregungen aus. Mit Hilfe dieses Operators lässt sich der supermolekulare Clusteroperator als Lösung der Amplitudengleichung formal schreiben als

$$\hat{T} = \hat{\mathfrak{R}} \left( e^{-\hat{T}} (\zeta \hat{V}_{AB} + \lambda_A \hat{V}_A + \lambda_B \hat{V}_B) e^{\hat{T}} \right). \quad (8.44)$$

Da beide Seiten dieser Gleichung vom Clusteroperator abhängen, muss sie iterativ gelöst werden:

$$\hat{T}^{(n)} = \hat{\mathfrak{R}} \left( e^{-\hat{T}^{(n-1)}} (\zeta \hat{V}_{AB} + \lambda_A \hat{V}_A + \lambda_B \hat{V}_B) e^{\hat{T}^{(n-1)}} \right). \quad (8.45)$$

Dazu wird die CC-Wellenfunktion  $|\Psi_0\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$  anstelle der exakten Wellenfunktion in die Erwartungswerte (8.19) eingesetzt. Um die Normierung der CC-Wellenfunktion zu berücksichtigen, wird noch der Nenner  $\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle$  eingefügt, so dass sich die Polarisationsenergien aus Erwartungswerten der Art

$$\frac{\langle\Psi_0|\hat{X}|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle} \quad (8.46)$$

berechnen lassen.  $\hat{X}$  steht hierbei für einen beliebigen (auf dem Produkthilbertraum  $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$  definierten) Operator.

Zur systematischen Berechnung von Polarisationsenergien beliebiger Ordnung müssen daher zunächst explizit verbundene Ausdrücke (*explicitly connected terms*) für die Erwartungswerte beliebiger Operatoren  $\hat{X}$  über die CC-Wellenfunktion gefunden werden. Aus diesen können anschließend explizit verbundene Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergien  $n$ -ter Ordnung hergeleitet werden.

Für einen beliebigen Operator  $\hat{X}$  ist der Erwartungswert mit der Coupled-Cluster-Wellenfunktion gegeben durch

$$\langle\hat{X}\rangle = \frac{\langle\Phi_0|e^{\hat{T}^\dagger}\hat{X}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|e^{\hat{T}^\dagger}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle}. \quad (8.47)$$

Die Auswertung dieses Ausdruckes ist jedoch in der Praxis problematisch, da die Entwicklung des transformierten Operators  $e^{\hat{T}^\dagger}\hat{X}e^{\hat{T}}$  im Allgemeinen nicht nach einer finiten Anzahl von Termen abbricht (weitere Probleme werden beispielsweise im Artikel von Bartlett und Mitarbeitern diskutiert [339]).

Der CC-Erwartungswert kann jedoch so umformuliert werden, dass man Entwicklungen erhält, die nach einer endlichen Anzahl von Termen abbrechen. Die im Rahmen der SAPT-Formulierung verwendete Formulierung des Erwartungswertes von Moszynski, Jeziorski und Szalewicz [336, 340] beruht auf der Einführung eines zweiten Satzes von Clusteroperatoren  $\hat{S}$ , welche die Antwort der CC-Wellenfunktion bezüglich der Wirkung des Operators beschreibt.<sup>4</sup> Hierzu wird der Erwartungswert zunächst umgeschrieben als

$$\begin{aligned} \langle\hat{X}\rangle &= \frac{\langle\Phi_0|e^{\hat{T}^\dagger}e^{\hat{T}}e^{-\hat{T}}\hat{X}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|e^{\hat{T}^\dagger}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle_0} \\ &= \langle\Phi_0|e^{\hat{S}^\dagger}e^{-\hat{T}}\hat{X}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle, \end{aligned} \quad (8.48)$$

wobei die Wirkung des Operators  $\hat{S}$  auf die Referenz-Wellenfunktion definiert ist durch

$$e^{\hat{S}}\Phi_0 = \frac{e^{\hat{T}^\dagger}e^{\hat{T}}\Phi_0}{\langle\Phi_0|e^{\hat{T}^\dagger}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle}. \quad (8.49)$$

---

Dieser iterative Ansatz entspricht Gl. (8.15) des Projektionsoperatorformalismus auf der Ebene der CC-Parametrisierung der Wellenfunktion, oder, mit anderen Worten kann dies als CCPT-Formulierung des Projektionsoperatorformalismus aufgefasst werden.

<sup>4</sup>Ein Überblick über weitere Ansätze zur Bildung von CC-Erwartungswerten kann in Ref. [339, 341–345] gefunden werden. Der nachfolgend verwendete Ansatz weist einige Ähnlichkeiten zur Extended-Coupled-Cluster-Methode (ECCM) von Arponen *et al.* [346–348] auf.

Wie nachfolgend kurz besprochen wird, führt diese Reformulierung des Erwartungswertes letztlich auf eine zweifache Ähnlichkeitstransformation über Exponentialfunktionen der Clusteroperatoren  $\hat{S}$  und  $\hat{T}$ . Durch eine BCH-Entwicklung beider Ähnlichkeitstransformationen erhält man eine *finite* Expansion des Erwartungswertes in voll kontrahierten Termen, d.h. in explizit verbundenen Diagrammen, die termweise größenkonsistent sind.

Zunächst müssen jedoch explizite Ausdrücke für den zweiten Satz von Clusteroperatoren  $\hat{S}$  gefunden werden. Aus  $[\hat{T}_A, \hat{T}_B] = 0$  folgt unmittelbar, dass auch die  $\hat{S}$  separabel sind:

$$\hat{S} = \hat{S}_A + \hat{S}_B. \quad (8.50)$$

Analog zum Clusteroperator  $\hat{T}$  lassen sich die  $\hat{S}$  daher wie folgt parametrisieren:

$$\begin{aligned} \hat{S}_A &= \sum_{n=1}^{N_A} \hat{S}_{n0}, & \hat{S}_{n0} &= \left(\frac{1}{n!}\right)^2 s_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} \hat{a}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n} \\ \hat{S}_B &= \sum_{n=1}^{N_B} \hat{S}_{0n}, & \hat{S}_{0n} &= \left(\frac{1}{n!}\right)^2 s_{\sigma_1 \dots \sigma_n}^{\beta_1 \dots \beta_n} \hat{a}_{\beta_1 \dots \beta_n}^{\sigma_1 \dots \sigma_n} \end{aligned} \quad (8.51)$$

Durch Einsetzen dieser Parametrisierung in die CC-Schrödingergleichung, Einfügen des Projektors  $\hat{a}_\rho^\rho$  und eine Projektion auf Anregungsmannigfaltigkeiten  $\langle \Phi_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} |$  gelangt man zur Beziehung

$$\langle \Phi_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} | e^{-\hat{T}} e^{-\hat{T}^\dagger} e^{\hat{S}} \hat{a}_\rho^\rho e^{-\hat{S}} e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (8.52)$$

Durch eine BCH-Entwicklung lassen sich aus dieser Bedingung die Amplitudengleichungen für die  $\hat{S}$  herleiten, wodurch die  $\hat{S}$  eindeutig über den Clusteroperator  $\hat{T}$  bzw. den adjungierten Operator  $\hat{T}^\dagger$  ausgedrückt werden können:

$$\langle \Phi_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} | e^{-\hat{T}} e^{-\hat{T}^\dagger} [\hat{a}_\rho^\rho, \hat{S}] e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} | e^{-\hat{T}} e^{-\hat{T}^\dagger} \hat{a}_\rho^\rho e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (8.53)$$

Ausgehend von diesen Gleichungen findet man, dass der  $\hat{S}$ -Operator bis zur dritten Ordnung in  $\zeta$  identisch mit  $\hat{T}$  ist:<sup>5</sup>

$$\hat{S}^{(n)} = \hat{T}^{(n)} \quad \text{für } n = 0, 1, 2. \quad (8.54)$$

<sup>5</sup>Als Referenz seien hier die allgemeinen Ausdrücke für  $\hat{S}$  angegeben:

$$\hat{S}_{n0} = \hat{T}_{n0} - \frac{1}{n} \hat{\mathfrak{P}}_n \left( \sum_{k=1} \frac{1}{k!} [\hat{T}_A^\dagger, \hat{T}_A]_k + \sum_{k=1} \sum_{m=0} \frac{1}{k!} \frac{1}{m!} [[\hat{S}_A, \hat{T}_A^\dagger]_k, \hat{T}_A]_m \right)$$

beziehungsweise etwas kompakter:

$$\hat{S} = \hat{T} + \hat{\mathfrak{P}} \left( [\hat{T}^\dagger, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{T}^\dagger, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{T}, \hat{T}^\dagger], \hat{T}^\dagger] + \dots \right)$$

Hierbei bezeichnen  $\hat{S}$  und  $\hat{T}$  die gewichteten Operatoren

$$\hat{S}_A = \sum_{n=1}^{N_A} n \hat{S}_{n0}, \quad \text{sowie } \hat{T}_A = \sum_{n=1}^{N_A} n \hat{T}_{n0},$$

Unter Verwendung der Definition des  $\hat{S}$ -Operators (Gl. (8.49)) lässt sich schließlich der Erwartungswert mit Hilfe einer zweifachen Ähnlichkeitstransformation ausdrücken.<sup>6</sup>

$$\begin{aligned}\langle \hat{X} \rangle &= \langle \Phi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{X} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{X} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} | \Phi_0 \rangle\end{aligned}\quad (8.55)$$

Die BCH-Entwicklung dieses Ausdruckes führt schließlich zu einer verbundenen (*connected*) und finiten Expansion für den Erwartungswert über beliebige Operatoren,

$$\langle \hat{X} \rangle = \sum_{k=0} \sum_{m=0} \frac{1}{k!} \frac{(-1)^m}{m!} \langle [[\hat{X}, \hat{T}]_k, \hat{S}^\dagger]_m \rangle. \quad (8.56)$$

Damit sind explizit verbundene (*connected*) Ausdrücke für beliebige Erwartungswerte über die CC-Wellenfunktionen hergeleitet. Diese lassen sich unmittelbar auf die Erwartungswerte für die Polarisationsenergie (Gl. (8.19)) anwenden. Da diese Energierterme im Rahmen der SRS-Theorie wieder vorkommen, werden die expliziten Ausdrücke für die Polarisationsenergien auch dort gegeben (siehe Abschnitte 8.3.1 und 8.3.2).

### Die symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie im Vielteilchenformalismus

Zur Herleitung der Energierterme im Rahmen der SRS-Theorie muss in den vorangehend hergeleiteten Ausdrücke für den Erwartungswert eines Operator  $\hat{X}$  über die CC-Wellen-

und der Projektions-Superoperator  $\hat{\mathfrak{P}}$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\hat{\mathfrak{P}} &= \sum_{n=0}^{N_A} \sum_{m=0}^{N_B} \hat{\mathfrak{P}}_{nm}, \quad n + m > 0 \\ \hat{\mathfrak{P}}_{n0}(\hat{X}) &= \left( \frac{1}{n!} \right)^2 \langle \Phi | (\hat{a}_{\rho_1 \dots \rho_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n})^\dagger \hat{X} | \Phi \rangle \hat{a}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\rho_1 \dots \rho_n}.\end{aligned}$$

Analoge Gleichungen gelten für die Anregungsoperatoren des Monomers  $B$ . Die  $[\cdot, \cdot]_k$  bezeichnen  $k$ -fach verschachtelte Kommutatoren, d.h.

$$\begin{aligned}[\hat{T}^\dagger, \hat{T}]_0 &= \hat{T}^\dagger \\ [\hat{T}^\dagger, \hat{T}]_{k+1} &= [[\hat{T}^\dagger, \hat{T}]_k, \hat{T}].\end{aligned}$$

Da die Ausdrücke für  $\hat{S}$  ausschließlich Kommutatoren über die verbundenen (*connected*) Clusteroperatoren  $\hat{T}$  und  $\hat{T}^\dagger$  enthält, ist auch  $\hat{S}$  verbunden.

<sup>6</sup>Der Einschub von  $e^{-\hat{S}^\dagger} = e^{-\hat{T}} e^{-\hat{T}^\dagger} / \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle$  ändert den Erwartungswert nicht, da die Wirkung auf die Referenzwellenfunktion gleich bleibt,

$$\begin{aligned}e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} | \Phi_0 \rangle &= \frac{e^{\hat{T}} e^{-\hat{T}} e^{-\hat{T}^\dagger} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle} \\ &= e^{-\hat{T}^\dagger} | \Phi_0 \rangle\end{aligned}$$

funktion zusätzlich die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion berücksichtigt werden:

$$\langle \hat{X} \hat{\mathcal{A}} \rangle = \frac{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} \hat{X} \hat{\mathcal{A}} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} \hat{\mathcal{A}} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}. \quad (8.57)$$

Dazu wird der Erwartungswert durch Einfügen und Aufspalten von Einheitsoperatoren

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= e^{-\hat{T}} \cdot e^{\hat{T}} \\ \mathbf{1} &= e^{-\hat{S}^\dagger} \cdot e^{\hat{S}^\dagger} \end{aligned} \quad (8.58)$$

so umformuliert, dass er wiederum mit Hilfe von Ähnlichkeitstransformationen ausgedrückt werden kann:

$$\langle \hat{X} \hat{\mathcal{A}} \rangle = \langle \Phi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{X} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{A}} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} | \Phi_0 \rangle. \quad (8.59)$$

Nach diesem Prinzip lassen sich bereits die voll verbundenen (*fully connected*) Ausdrücke für die CC-Erwartungswerte der SRS-Wechselwirkungsenergien der verschiedenen Ordnungen im intermolekularen Wechselwirkungspotential herleiten.

Wie in Gl. (8.27) dargelegt wurde, ist es jedoch vorteilhaft, die Wechselwirkungsenergie in Polarisations- und Austauschanteile aufzuspalten. Um die antisymmetrisierten Erwartungswerte (8.59) dieser Aufteilung zugänglich zu machen, wird von der folgenden Operatoridentität Gebrauch gemacht:

$$\hat{X} \Phi_0 = \hat{X} \Phi_0 = \langle \Phi_0 | \hat{X} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{\mathfrak{P}} \hat{X} | \Phi_0 \rangle, \quad (8.60)$$

wobei  $\hat{\mathfrak{P}} = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu|$  den Projektionssuperoperator auf die angeregten Zustände  $|\mu\rangle$  bezeichnet. Durch diese Aufspaltung wird aus dem Erwartungswert eines beliebigen Operators über die antisymmetrisierte CC-Wellenfunktion (Gl. (8.59))

$$\begin{aligned} \langle \hat{X} \hat{\mathcal{A}} \rangle &= \langle \Phi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{X} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{A}} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} | \Phi_0 \rangle \\ &+ \langle \Phi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{X} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} \hat{\mathfrak{P}} e^{\hat{S}^\dagger} e^{-\hat{T}} \hat{\mathcal{A}} e^{\hat{T}} e^{-\hat{S}^\dagger} | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (8.61)$$

Es lässt sich nun zeigen, dass Terme vom ersten (*disconnected*) Typ den Polarisationsenergien entsprechen, während Terme vom hinteren Typ die jeweiligen Austauschwechselwirkungen beschreiben [329, 340]. Die Aufspaltung mithilfe des Projektionsoperators lässt sich unmittelbar auf die SRS-Energieterme anwenden, um explizit verbundene Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergie herzuleiten. Erwartungswerte höherer Ordnung im intermolekularen Wechselwirkungspotential (z.B. Gleichungen (8.25) und (8.26)) können dabei durch die mehrfache Anwendung von Gl. (8.60) erhalten werden.

### 8.2.5 Die $S^2$ -Näherung in zweiter Quantisierung

Die bisher beschriebene Behandlung der intermolekularen Wechselwirkung war im Rahmen der SRS-Methode exakt. Aus der Verwendung des *exakten* Antisymmetrisierungsoperators

$\hat{A}$  in den SRS-Gleichungen (8.24), (8.25) und (8.26) resultieren allerdings Ausdrücke, die für die effiziente Implementierung in der Praxis zu kompliziert sind. Daher ist es üblich, mit einem genäherten Antisymmetrisierungsoperator zu arbeiten, was zu einfacheren und effizienter implementierbaren Ausdrücken führt [349]. Im Folgenden wird die sogenannte  $S^2$ -Näherung [349] eingeführt und anschließend durchgehend verwendet, wie dies auch bei vielen praktischen Anwendungen der SAPT-Methoden üblich ist.<sup>7</sup>

Der exakte Antisymmetrisierungsoperator für die Dimerenwellenfunktion lautet

$$\hat{A} = \frac{N_A!N_B!}{(N_A + N_B)!} \hat{A}_A \hat{A}_B (\mathbf{1} + \hat{P}_1 + \hat{P}_2 + \dots), \quad (8.62)$$

wobei der Permutationsoperator  $\hat{P}_1$  ein Elektronenpaar zwischen den Monomeren permutiert,  $\hat{P}_2$  zwei Paare austauscht, usw.  $\hat{A}_A$  bzw.  $\hat{A}_B$  bezeichnet die exakten Antisymmetrisierungsoperatoren für die Monomeren  $A$  und  $B$ .

Eine genauere Analyse der SRS-Gleichungen zeigt [349], dass die Permutationsoperatoren zu Austauschdrücken führen, deren Betragswert asymptotisch exponentiell mit dem Intermonomerenabstand sinkt. Beispielsweise resultieren aus den Termen mit  $\hat{P}_1$  Ausdrücke, die quadratisch im Überlapp zwischen den Monomeren sind ( $S^2$ ), aus  $\hat{P}_2$  leiten sich  $S^4$ -Terme ab, etc. Für genügend große Intermonomerenabstände ist es daher ausreichend, die Reihe nach dem  $\hat{P}_1$ -Operator abubrechen:

$$\hat{A} \approx \frac{N_A!N_B!}{(N_A + N_B)!} \hat{A}_A \hat{A}_B (\mathbf{1} + \hat{P}_1) \quad \text{mit} \quad \hat{P}_1 = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \hat{P}_{ij}. \quad (8.63)$$

Da diese Näherung zu austauschartigen Gleichungen führt, die maximal quadratisch im Intermonomerenüberlapp  $S$  sind, wird sie als  $S^2$ -Näherung bezeichnet.

Eine besonders vorteilhafte Reformulierung der Austauschsterme in dichtematrixbasierter Form lässt sich finden, indem der Permutationsoperator in zweiter Quantisierung und in einer *dimerzentrierten Basis* (DCBS) aufgestellt wird [340, 351, 352].<sup>8</sup> Es lässt sich nämlich zeigen, dass der Permutationsoperator in dieser Basis die folgende einfache Form annimmt:<sup>9</sup>

$$\hat{P}_1 = -S_k^l S_m^n \hat{a}_l^k \hat{b}_n^m, \quad (8.64)$$

<sup>7</sup>Weitere Möglichkeiten zur genauen und zugleich effizienten Berücksichtigung der Antisymmetrie werden beispielsweise von Hesselmann diskutiert [350].

<sup>8</sup>Unter einer dimerzentrierten Basis wird im Rahmen der SAPT-Methoden die Vereinigung aus den Monomerenbasen verstanden. Im Gegensatz dazu werden die Monomerenbasen als *monomerzentrierte Basen* (MCBS) bezeichnet.

<sup>9</sup>Die besonders einfache Form (Gl. (8.64)) des Permutationsoperators in der dimerzentrierten Basis begründet sich letztlich darin, dass die Hilberträume  $\mathcal{H}_A$  und  $\mathcal{H}_B$  der einzelnen Monomeren von derselben Hilbertbasis aufgespannt werden. Die Anwendung des Permutationsoperators  $\hat{P}_1$  (höhere Permutationen analog) liefert letztlich Matrixelemente, bei denen zwei Indexpaare zwischen den Bra- und Ket-Zustandsvektoren der Monomeren ausgetauscht sind. Gemäß den Slater-Condon-Regeln [353] bzw. dem Wick'schen Theorem [354] führt dies neben der Vertauschung in den Indexpaaren zu zusätzlichen Überlappstermen. Diese Argumentation gilt allerdings nur, wenn der Hilbertraum der Dimerenwellenfunktionen  $\mathcal{H}_{AB} \subset \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$  bezüglich  $\hat{P}_1$  abgeschlossen ist, d.h. die Anwendung von  $\hat{P}_1$  wieder ein Element aus  $\mathcal{H}_{AB}$  liefert. Es lässt sich zeigen, dass der Produktraum bei einer monomerzentrierten Basis bezüglich der Wirkung von  $\hat{P}_1$  nicht stabil bzw. nicht abgeschlossen ist, so dass die Wirkung von  $\hat{P}_1$  nicht durch die obige einfache Form beschrieben werden kann [340].

wobei  $kl$  beliebige MOs des Monomeren  $A$  und  $mn$  beliebige MOs von  $B$  bezeichnen.  $S_k^l = \langle k|l \rangle$  bezeichnet den Überlapp zwischen den MOs der beiden Monomeren.<sup>10</sup>

Die DCBS-Formulierung führt zu Gleichungen, die sich leicht mit Hilfe der Dichtematrixelemente ausdrücken lassen [351,352] und wird daher im Folgenden für die Formulierung der Austauschsterme ausschließlich verwendet.

---

<sup>10</sup>Wie in der SAPT-Literatur üblich werden im Folgenden alle Ket-Vektoren über MOs  $|\rangle$  als kontravariante Tensoren (hochgestellte Indices) aufgefasst, Bra-Vektoren über MOs werden als kovariante Tensoren (tiefgestellte Indices) behandelt. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, auf die Grundlagen der Tensoranalysis einzugehen. Eine hilfreiche Einführung findet sich in Ref. [355]. Fortgeschrittene Anwendungen in der Quantenmechanik werden im Buch von Schouten [356] behandelt. Weitere Anwendungen im Rahmen der Quantenchemie können den Arbeiten von Head-Gordon und Mitarbeitern [266,267] entnommen werden. Auch der Übersichtsartikel von Ochsenfeld *et al.* [116] enthält eine kurze Darstellung einiger Grundlagen.

### 8.3 Dichtematrixbasierte Reformulierung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Grundlagen der SRS-Theorie eingeführt, mit deren Hilfe sich die intermolekulare Wechselwirkungsenergie störungstheoretisch beschreiben lässt. Auf dieser Basis werden im Folgenden die expliziten Arbeitsgleichungen in Form von Ausdrücken über die Ein- und Zweielektronenintegrale vorgestellt. Dabei wird zunächst von den MO-basierten Ausdrücken [329] ausgegangen, aus denen erstmals eine linear-skalierende dichtematrixbasierte Reformulierung entwickelt wird.

Da hier die effiziente Berechnung von Wechselwirkungsenergien großer Moleküle im Vordergrund steht, werden hier hauptsächlich die Energiebeiträge  $E_{\text{int}}^{(n0)}$  unter Vernachlässigung der Intramonomerenkorrelation betrachtet.<sup>11</sup> Diese liefern die führenden Beiträge zur jeweiligen physikalischen Komponente der Wechselwirkungsenergie, während die Intramonomerenkorrelation Korrekturen zu diesen Termen ergibt, deren Beitrag zur Wechselwirkungsenergie meist etwa eine Größenordnung geringer ist. Ferner werden nur Wechselwirkungen bis zur zweiten Ordnung im Wechselwirkungspotential  $\hat{V}_{AB}$  betrachtet, was (in Bezug auf die Ordnung der Intermonomerenkorrelation) ungefähr dem MP2-Niveau entspricht.

Die Wechselwirkungsenergie erster Ordnung ist gegeben durch

$$E_{\text{int}}^{(1)} = E_{\text{int}}^{(10)} + E_{\text{int}}^{(11)} + E_{\text{int}}^{(12)} + \dots = \frac{\langle \Psi | \hat{V}_{AB} \hat{\mathcal{A}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \hat{\mathcal{A}} | \Psi \rangle}. \quad (8.65)$$

Hierbei entspricht  $E_{\text{int}}^{(10)}$  der Wechselwirkung unter Vernachlässigung der Intramonomerenkorrelation,  $E_{\text{int}}^{(11)}$  ist die Energiekorrektur erster Ordnung in der Monomerenkorrelation,<sup>12</sup>  $E_{\text{int}}^{(12)}$  bezeichnet die Korrelationskorrektur zweiter Ordnung, usw. Die Wechselwirkungsenergie erster Ordnung lässt sich in einen Polarisations- und einen Austauschanteil aufspalten,

$$E_{\text{int}}^{(1)} = E_{\text{pol}}^{(1)} + E_{\text{exch}}^{(1)} \quad (8.66)$$

wobei nachfolgend mit der  $S^2$ -Näherung gearbeitet wird:

$$E_{\text{int}}^{(10)} = E_{\text{pol}}^{(10)} + E_{\text{exch}}^{(10)} \approx E_{\text{pol}}^{(10)} + E_{\text{exch}}^{(10)} (S^2). \quad (8.67)$$

Die Wechselwirkungsenergien  $E_{\text{pol}}^{(10)}$  und  $E_{\text{exch}}^{(10)}$  entsprechen weitgehend der elektrostatischen Wechselwirkung bzw. der zugehörigen Austauschwechselwirkung auf HF-Niveau. Explizite Ausdrücke werden daher im Abschnitt über HF-artige Wechselwirkungsterme angegeben (Abschnitt 8.3.1).

<sup>11</sup>Durch  $E_{\text{int}}^{(nm)}$  wird hierbei die Energie  $n$ -ter Ordnung im intermolekularen Wechselwirkungspotential und  $m$ -ter Ordnung in der Intramonomerenkorrelation bezeichnet.

<sup>12</sup>Aufgrund des Brillouintheorems ist die Korrelationskorrektur erster Ordnung für HF-Referenzwellenfunktionen null:  $E_{\text{int}}^{(11)} = 0$ .

Die Terme der intermolekularen Wechselwirkungsenergie zweiter Ordnung können ebenfalls nach ihrer Ordnung in der Intramonomerenkorrelation unterteilt werden:

$$E_{\text{int}}^{(2)} = E_{\text{int}}^{(20)} + E_{\text{int}}^{(21)} + E_{\text{int}}^{(22)} + \dots = \frac{\langle \Psi | [\hat{V}_{\text{AB}}, \hat{T}_2^{(1)}] \hat{\mathcal{A}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \hat{\mathcal{A}} | \Psi \rangle} \quad (8.68)$$

Hierbei ergibt sich der Clusteroperator erster Ordnung im intermolekularen Wechselwirkungspotential  $\hat{T}_2^{(1)}$  aus der iterativen Lösung der Amplitudengleichungen (8.40).

Die Wechselwirkungsenergie zweiter Ordnung kann ferner in die sogenannten Induktions- und Dispersionsanteile sowie die entsprechenden Austauschtermine zerlegt werden:

$$E_{\text{int}}^{(2)} = E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)} + E_{\text{exch-ind}}^{(2)} + E_{\text{exch-disp}}^{(2)}. \quad (8.69)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird auch bei den Austauschtermen zweiter Ordnung mit der  $S^2$ -Näherung gearbeitet,

$$E_{\text{int}}^{(20)} \approx E_{\text{ind}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-ind}}^{(20)}(S^2) + E_{\text{exch-disp}}^{(20)}(S^2). \quad (8.70)$$

Die Induktionsterme entsprechen wiederum HF-artigen Beiträgen (Abschnitt 8.3.1). Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Berechnung der Dispersionswechselwirkung, die einem intermolekularen Korrelationseffekt entspricht und in Abschnitt 8.3.2 beschrieben wird.

### 8.3.1 Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien

Die folgenden SRS-Wechselwirkungsenergien entsprechen ungefähr der HF-Wechselwirkung:

$$E_{\text{int}}(\text{HF}) \approx E_{\text{pol}}^{(10)} + E_{\text{exch}}^{(10)}(S^2) + E_{\text{ind}}^{(20)} + E_{\text{exch-ind}}^{(20)}(S^2) + \delta(\text{HF}). \quad (8.71)$$

In  $\delta(\text{HF})$  fasst man dabei Effekte höherer Ordnung im Austausch und Orbitaldeformationseffekte zusammen [357]. Da die Berechnung dieser höheren Korrekturen im Rahmen des SAPT-Ansatzes sehr aufwändig wäre, wird in der Literatur diskutiert, diese Terme mithilfe supermolekularer HF-Berechnungen zu ermitteln (siehe beispielsweise Ref. [329, 350]). Dies würde allerdings die im Folgenden beschriebenen Effizienzvorteile gegenüber den supermolekularen Methoden nivellieren, so dass hier auf die Berechnung von  $\delta(\text{HF})$  verzichtet wird.

Die nachfolgend vorgestellten Formulierungen der HF-artigen Terme der SRS-Methode vermögen die HF-Wechselwirkungsenergie zu ca. 80% und mehr wiederzugeben [357]. Verbesserte und nur unwesentlich aufwändigere SAPT-Formulierungen, die bis zu 96% der HF-Energie reproduzieren, können ebenfalls hergeleitet werden [357].

Im Folgenden wird es nötig sein, Integrale über die MOs und AOs der einzelnen Monomere in kompakter Form zu notieren. Hierbei ist es vorteilhaft, in Abweichung von der sonst gängigen quantenchemischen Nomenklatur die folgenden Bezeichnungen aus der

SAPT-Literatur zu übernehmen:

$$\begin{aligned}
m, n &= \text{Beliebige MOs des Monomers A} \\
k, l &= \text{Beliebige MOs des Monomers B} \\
a, a', a'', \dots &= \text{Besetzte MOs des Monomers A} \\
b, b', b'', \dots &= \text{Besetzte MOs des Monomers B} \\
r, r', r'', \dots &= \text{Virtuelle MOs des Monomers A} \\
s, s', s'', \dots &= \text{Virtuelle MOs des Monomers B} \\
\mu, \nu, \mu', \nu', \dots &= \text{AOs des Monomers A} \\
\lambda, \sigma, \lambda', \sigma', \dots &= \text{AOs des Monomers B}
\end{aligned} \tag{8.72}$$

Da die Zielsetzung dieser Arbeit die Formulierung einer effizienten und bezüglich des Wechselwirkungspotentials *korrelierten* Methode ist, werden die einzelnen HF-Terme nur kurz in Hinblick auf ihre physikalische Bedeutung und die linear-skalierende Implementierung vorgestellt. Die Implementierung dieser Terme ist Bestandteil anderer Arbeiten [351, 352].

### Polarisationsenergie $E_{pol}^{(10)}$

Die Polarisationsenergie (auch elektrostatische oder Coulombenergie)  $E_{pol}^{(10)}$  beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den unkorrelierten (d.h. auf HF-Niveau beschriebenen) statischen Ladungsverteilungen der Monomere. Für polare Systeme liefert  $E_{pol}^{(10)}$  einen der stärksten Beiträge zur Bindungsenergie. Je nach der relativen Orientierung der Monomere zueinander kann die Polarisationsenergie sowohl attraktiv als auch repulsiv sein.

Die Polarisationsenergie ist (unter Verwendung der Einstein'schen Summenkonvention) gegeben durch

$$\begin{aligned}
E_{pol}^{(10)} &= 4 \tilde{v}_{ab}^{ab} \\
&= 4 P_A^{\mu\nu} P_B^{\lambda\sigma} \tilde{v}_{\mu\nu\lambda\sigma},
\end{aligned} \tag{8.73}$$

wobei die zweite Zeile die dichtematrixbasierte Formulierung beschreibt. Die modifizierten Zweielektronenintegrale  $\tilde{v}$  setzen sich zusammen aus den Zweielektronenintegralen

$$v_{ab}^{ab} = \langle ab|ab \rangle, \tag{8.74}$$

der Elektron-Kern-Anziehung ( $v_A$ ) bzw. ( $v_B$ ) zwischen den Elektronen des einen Monomers mit den Kernen des jeweils anderen, und der Kern-Kern-Abstoßung  $V_0$  zwischen den beiden Monomeren:

$$\tilde{v}_{ab}^{ab} = v_{ab}^{ab} + \frac{(v_A)_b^b}{N_A} + \frac{(v_B)_a^a}{N_B} + V_0 \tag{8.75}$$

$$\begin{aligned}
(v_A)_k^l &= - \langle k| \sum_{\alpha \in A} Z_\alpha r_A^{-1} |l \rangle \\
(v_B)_m^n &= - \langle m| \sum_{\beta \in B} Z_\beta r_B^{-1} |n \rangle
\end{aligned} \tag{8.76}$$

$$V_0 = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (8.77)$$

$P_A$  und  $P_B$  bezeichnen die Dichtematrizen für den besetzten Subraum des jeweiligen Monomers. Für die AO-basierten Ausdrücke wird hier die sogenannte „kovariante Integraldarstellung“ (*covariant integral representation*) [267] verwendet, bei der die AO-Basisfunktionen als kovariante Tensoren (tiefgestellte Indices) behandelt werden. Die Dichtematrizen transformieren sich in dieser Darstellung wie kontravariante Tensoren, was durch hochgestellte Indices angedeutet wird.

Der Coulomb-artige Term (8.73) kann unter Ausnutzung der exponentiellen Kopplung zwischen den Basisfunktionsindices mit einem Aufwand von  $\mathcal{O}(N^2)$  berechnet werden. Durch die Verwendung hierarchischer Methoden wie beispielsweise CFMM kann der Rechenaufwand weiter auf  $\mathcal{O}(N)$  reduziert werden.

### Austauschenergie $E_{exch}^{(10)}$

Die Austauschenergie (oder Austauschrepulsion)  $E_{exch}^{(10)}$  beschreibt die zu  $E_{pol}^{(10)}$  gehörige Austauschwechselwirkung, die aus dem Austausch von Elektronen zwischen den unkorrelierten und ungestörten Monomerenwellenfunktionen resultiert. Sie ist für polare Systeme neben  $E_{pol}^{(10)}$  ein Hauptbeitrag zur Wechselwirkungsenergie und stets repulsiv.

Explizite Ausdrücke für die HF-Austauschrepulsion lassen sich leicht aus der allgemeinen SRS-Gleichung (8.24) unter Anwendung der Operatoraufspaltung (8.61) herleiten [340, 357]:

$$E_{exch}^{(10)}(S^2) = -2(\omega_B)_a^r S_r^b S_b^a - 2(\omega_A)_b^s S_s^a S_a^b - 2v_{ab}^{rs} S_r^b S_s^a. \quad (8.78)$$

Wie sich aus dem Auftreten von quadratischen Termen im Intermonomerenüberlapp schließen lässt, nimmt der Betrag der Austauschrepulsion exponentiell mit dem Intermonomerenabstand ab. In Gl. (8.78) bezeichnet  $(\omega_X)$  das durch die Kerne und Elektronen des Monomers  $X$  erzeugte elektrostatische Potential,

$$\begin{aligned} (\omega_A)_b^s &= (v_A)_b^s + v_{ab}^{as} \\ (\omega_B)_a^r &= (v_B)_a^r + v_{ab}^{rb}. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Der obige MO-basierte Ausdruck für die Austauschrepulsion lässt sich unmittelbar in dichtematrixbasierter Form reformulieren:

$$\begin{aligned} E_{exch}^{(10)}(S^2) &= -2P_A^{\mu\nu} Q_A^{\mu'\nu'} (\omega_B)_{\mu\mu'} S_{\nu\lambda} P_B^{\lambda\sigma} S_{\sigma\nu'} \\ &\quad - 2P_B^{\mu\nu} Q_B^{\lambda'\sigma'} (\omega_A)_{\lambda\lambda'} S_{\mu\sigma'} P_A^{\mu\nu} S_{\nu\sigma} \\ &\quad - 2P_A^{\mu\nu} P_B^{\lambda\sigma} v_{\mu\mu'\lambda\lambda'} Q_A^{\mu'\nu'} S_{\nu'\sigma} Q_B^{\lambda'\sigma'} S_{\sigma'\nu} \end{aligned} \quad (8.80)$$

Hierbei bezeichnet  $\bar{P}_X$  die Dichtematrix des virtuellen Subraumes für Monomer  $X$ . Die Austauschrepulsion lässt sich wegen der exponentiellen Kopplung der Indices in den Überlapp- und  $\omega$ -Integralen sowie der Dichtematrixelemente linear-skalierend und mit kleinem Vorfaktor berechnen [351, 352].

### Induktionsenergie $E_{ind}^{(20)}$

Die statischen Multipolmomente des Monomers  $B$  induzieren eine Umverteilung der Ladungsdichte im Monomer  $A$  und umgekehrt induziert  $A$  eine Ladungsumverteilung in  $B$ . Daraus resultiert ein stets attraktiver Beitrag zur Wechselwirkungsenergie, die Induktionsenergie

$$E_{ind}^{(20)} = E_{ind}^{(20)}(A \leftarrow B) + E_{ind}^{(20)}(B \leftarrow A). \quad (8.81)$$

Zur akkuraten Berechnung dieser wechselseitigen Induktion muss die Antwort der Monomerenwellenfunktionen (*response*) mithilfe der Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-Methode (CPHF, siehe beispielsweise Ref. [22]) iterativ bestimmt werden. Näherungsweise wird hier von der sogenannten Finite-Field-Näherung ausgegangen, d.h. die Induktionsenergien werden unter Annahme unrelaxierter Monomerenwellenfunktionen berechnet:

$$\begin{aligned} E_{ind}^{(20)}(A \leftarrow B) &= 2 \frac{(\omega_B)_a^r (\omega_B)_r^a}{\varepsilon_a - \varepsilon_r} \\ E_{ind}^{(20)}(B \leftarrow A) &= 2 \frac{(\omega_A)_b^s (\omega_B)_s^b}{\varepsilon_b - \varepsilon_s} \end{aligned} \quad (8.82)$$

Durch eine Laplacetransformation (analog zur AO-MP2-Theorie, Abschnitt 6) können diese Gleichungen von der kanonischen MO-Basis in die AO-Basis umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} E_{ind}^{(20)}(A \leftarrow B) &= 2 \sum_{\alpha}^{\tau} \underline{P}_A^{\mu\nu} \overline{P}_A^{\mu'\nu'} (\omega_B)_{\mu\mu'} (\omega_B)_{\nu\nu'} \\ E_{ind}^{(20)}(B \leftarrow A) &= 2 \sum_{\alpha}^{\tau} \underline{P}_B^{\lambda\sigma} \overline{P}_B^{\lambda'\sigma'} (\omega_A)_{\lambda\lambda'} (\omega_A)_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (8.83)$$

Da die Berechnung der Pseudodichten mit einem relativ großen Vorfaktor verbunden ist, kann für kleine und mittelgroße Systeme die virtuelle Pseudodichte aus der besetzten Pseudodichte berechnet werden:

$$\underline{P}_{\mu}^{\nu} + \overline{P}_{\mu}^{\nu} = \delta_{\mu}^{\nu} \quad \Rightarrow \quad \overline{P}^{\mu\nu} + \underline{P}^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} \equiv (S^{-1})^{\mu\nu}, \quad (8.84)$$

wobei  $g^{\mu\nu}$  den kontravarianten metrischen Tensor und  $S^{-1}$  wie gewohnt die inverse Überlappmatrix bezeichnet [116, 267].

Unter Ausnutzung der exponentiellen Kopplung der gestrichenen mit den jeweiligen ungestrichenen Indices sowie der Dichtematrixkopplung kann die Induktionsenergie ebenfalls linear-skalierend und mit kleinem Vorfaktor berechnet werden [351]. Erweiterungen für eine linear-skalierende Implementierung der Induktionsenergie unter Berücksichtigung der Wellenfunktionsantwort ( $E_{ind,resp}^{(20)}$ ) sind geplant.

### Austausch-Induktionsenergie $E_{exch-ind}^{(20)}$

Die Austausch-Induktionsenergie  $E_{exch-ind}^{(20)}$  beschreibt den Austauschbeitrag zur Induktionsenergie, die sich analog zu  $E_{ind}^{(20)}$  in zwei Beiträge aufspalten lässt:

$$E_{exch-ind}^{(20)}(S^2) = E_{exch-ind}^{(20)}(A \leftarrow B) + E_{exch-ind}^{(20)}(B \leftarrow A). \quad (8.85)$$

Zur Vereinfachung der Notation wird hier auf die Kennzeichnung der  $S^2$ -Näherung verzichtet. Eine akkurate Berechnung von  $E_{exch-ind}^{(20)}$  würde wiederum die Lösung der CPHF-Gleichung erfordern, wobei hier aber wiederum von der Finite-Field-Näherung ausgegangen wird. Da der Beitrag der Austausch-Induktionsenergie zur Wechselwirkungsenergie in der Regel deutlich kleiner ist als der Induktionsbeitrag, ist diese Näherung hier unproblematisch.

Der vollständig verbundene (*fully connected*) Ausdruck für  $E_{exch-ind}^{(20)}(S^2)$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{exch-ind}^{(20)}(A \leftarrow B) &= -\langle \Phi_0 | (\hat{V}_{AB} - \bar{V})(\hat{P}_1 - \bar{P}_1)\hat{S}_A | \Phi_0 \rangle \\ E_{exch-ind}^{(20)}(B \leftarrow A) &= -\langle \Phi_0 | (\hat{V}_{AB} - \bar{V})(\hat{P}_1 - \bar{P}_1)\hat{S}_B | \Phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (8.86)$$

wobei mit  $\hat{S}$  der in Abschnitt 8.2.4 eingeführte Clusteroperator bezeichnet ist. Mit  $\bar{V}$  bzw.  $\bar{P}_1$  ist der Erwartungswert von  $\hat{V}_{AB}$  bzw.  $\hat{P}_1$  über die Referenzwellenfunktion gemeint.

Als MO-basierten Ausdruck für die Austausch-Induktionsenergie erhält man

$$\begin{aligned} E_{exch-ind}^{(20)}(A \leftarrow B) &= -2 \left[ s_r^a \tilde{v}_{ab}^{br} + 2s_r^{a'} S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{ar} + 2s_r^a S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{ra'} - s_r^{a'} S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{ra} - s_r^a S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{a'r} \right. \\ &\quad + 2s_{r'}^a S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{b'b} - s_r^a S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{bb'} - 2s_r^{a'} S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{ab'} - 2s_r^a S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{r'b'} \\ &\quad \left. - 2s_r^a S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{a'b} - 2s_r^{a'} S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{rb} + s_r^a S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{a'b'} + s_r^{a'} S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{r'b'} \right] \\ E_{exch-ind}^{(20)}(B \leftarrow A) &= -2 \left[ s_s^b \tilde{v}_{ba}^{as} + 2s_s^{b'} S_{b'}^s \tilde{v}_{ba}^{bs} + 2s_s^b S_{b'}^s \tilde{v}_{ba}^{sb'} - s_s^{b'} S_{b'}^s \tilde{v}_{ba}^{sb} - s_s^b S_{b'}^s \tilde{v}_{ba}^{b's} \right. \\ &\quad + 2s_{s'}^b S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{a'a} - s_s^b S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{aa'} - 2s_s^{b'} S_{a'}^s S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{ba'} - 2s_s^b S_{a'}^s S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{s'a'} \\ &\quad \left. - 2s_s^b S_{b'}^s S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{b'a} - 2s_s^{b'} S_{b'}^s S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{sa} + s_s^b S_{b'}^s S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{b'a'} + s_s^{b'} S_{b'}^s S_{a'}^s \tilde{v}_{ba}^{s'a'} \right]. \end{aligned} \quad (8.87)$$

Hierbei wurden die Amplituden der Induktionswellenfunktion wie folgt abgekürzt:

$$\begin{aligned} s_m^n &= \frac{(\omega_B)_m^n}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \\ s_k^l &= \frac{(\omega_A)_k^l}{\varepsilon_k - \varepsilon_l}. \end{aligned} \quad (8.88)$$

Aus der obigen konventionellen MO-basierten Formulierung ist leicht ersichtlich, dass der konventionelle Aufwand zur Berechnung der Austausch-Induktionsenergie  $\mathcal{O}(N^5)$  beträgt.

Ausgehend von der zweitquantisierten Form des Permutationsoperators in der dimerzentrierten Basis wurde in Zusammenarbeit mit Matthias Beer eine MO-basierte Formulierung hergeleitet, die eine dichtematrixbasierte Reformulierung erlaubt [352]. Auf diese Weise lässt sich ebenfalls die Austausch-Induktionsenergie linear-skalierend berechnen.

### Linear-skalierende Implementierung der HF-artigen Terme

Die vorangehend beschriebenen, dichtematrixbasierten Reformulierungen der HF-artigen SRS-Wechselwirkungsterme bis zur zweiten Ordnung in der intermolekularen Wechselwir-

kung wurden in Zusammenarbeit mit Matthias Beer entwickelt [351,352]. Gemeinsam wurden die nötigen Erweiterungen für das Programmpaket Q-Chem 2.0 [208] geschaffen, mit denen wechselwirkende Systeme allgemein behandelt werden können (Basissätze, Modifikationen in den Integralroutinen, etc.). Die Implementierung einiger HF-artiger Terme der SRS-Wechselwirkungsenergie wurde von Matthias Beer im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [351].

Da die Berechnung der korrelierten Wechselwirkungsenergie im Vordergrund dieser Arbeit steht, wird hier nur ein kurzer Überblick über den momentanen Stand der Implementierung der HF-artigen Terme gegeben. Für die führenden Terme der HF-Wechselwirkung ( $E_{pol}^{(10)}$ ,  $E_{ind}^{(20)}$  und  $E_{exch}^{(10)}$ ) wurden AO-basierte Implementierungen geschaffen, deren Skalenverhalten und Rechenaufwand bereits auf dem momentanen Stand im Vergleich zu den MO-basierten Formulierungen bzw. zu supermolekularen HF-Berechnungen sehr vorteilhaft sind. Beispielsweise beträgt die supermolekulare Rechenzeit für einen  $(H_2O)_{32}$ -Cluster in der 6-31G\* Basis ca. 1200 Sekunden, während die Berechnung der drei führenden SAPT-Terme  $E_{pol}^{(10)}$ ,  $E_{ind}^{(20)}$  und  $E_{exch}^{(10)}$  bei gleichen Integral-Thresholds lediglich 51 Sekunden benötigt. Der SCF-Zyklus für die Berechnung der Monomerenwellenfunktionen in der dimerenzentrierten Basis benötigt 553 Sekunden, so dass die SAPT-Berechnung insgesamt ca. 600 Sekunden benötigt.

Einen Überblick über das Skalenverhalten der momentanen Implementierung [351,352] liefert die folgende Tabelle:

Term	MO-basiert	AO-basiert	Momentaner Stand
$E_{pol}^{(10)}$	$\mathcal{O}(N^5)$	$\mathcal{O}(N)$	$\mathcal{O}(N^2)$
$E_{ind}^{(20)}$	$\mathcal{O}(N^5)$	$\mathcal{O}(N)$	$\mathcal{O}(N)+\mathcal{O}(N^3)$
$E_{exch}^{(10)}$	$\mathcal{O}(N^5)$	$\mathcal{O}(N)$	$\mathcal{O}(N)$
$E_{exch-ind}^{(20)}$	$\mathcal{O}(N^5)$	$\mathcal{O}(N)$	–

Verglichen wird hier das theoretische asymptotische Skalenverhalten der MO- und AO-basierten Implementierungen sowie der momentane Stand: Für die linear-skalierende Berechnung der Coulombintegrale von  $E_{pol}^{(10)}$  ist noch eine Anpassung der CFMM-Routinen nötig. Bei  $E_{ind}^{(20)}$  enthält die Bildung der virtuellen Pseudodichte mit der Bildung von  $S^{-1}$  noch einen mit  $\mathcal{O}(N^3)$  skalierenden Schritt, der allerdings wegen seines geringen Vorfaktors erst bei großen Systemen dominiert. Zur Umgehung dieses Schrittes ist die Konstruktion der Pseudodichten mithilfe der von Surján [358] beschriebenen Methode geplant.

### 8.3.2 Intermolekulare Wechselwirkung auf korreliertem Niveau

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden effiziente Methoden zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkung auf korreliertem Niveau entwickelt. Als intermolekularer Korrelationseffekt führender Ordnung ist die Dispersionswechselwirkung zu nennen,

$$E_{\text{int}}^{(2)}(\text{corr.}) \approx E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)}(S^2). \quad (8.89)$$

Bezüglich der Ordnung in  $\hat{V}_{AB}$  entsprechen diese Terme der Wechselwirkung auf MP2-Niveau. Allerdings lässt sich die Qualität der berechneten Wechselwirkungsenergien nicht unmittelbar aufgrund der Ordnung in der Intermonomerenkorrelation vergleichen: Beim MP2-Ansatz treten die üblichen Probleme der supermolekularen Methoden auf (BSSE, Differenz großer Zahlen), während bei den beiden genannten SRS-Termen hingegen beispielsweise Austauscheffekte höherer Ordnung oder die Antwort der Monomerenwellenfunktion auf die Störung durch das elektrostatische Feld durch das jeweils andere Monomer fehlen.

Aufgrund zahlreicher numerischer Studien (siehe beispielsweise Ref. [320, 325, 359–362]) kann jedoch davon ausgegangen werden, dass durch die Berücksichtigung von  $E_{disp}^{(20)}$  bzw.  $E_{exch-disp}^{(20)}$  eine brauchbare Beschreibung der Wechselwirkungseffekte in großen Molekülen erzielt werden kann. Die SAPT-Wechselwirkung bis einschließlich der zweiten Ordnung (inklusive Intramonomerenkorrelation und Response) werden heute generell als den MP2-Ergebnissen überlegen angesehen [329]. In vielen Fällen lassen sich sogar Ergebnisse von CCSD(T)-Qualität erzielen [329].

### Dispersionsenergie $E_{disp}^{(20)}$

Die Dispersionsenergie  $E_{disp}^{(20)}$  [363, 364] beschreibt die Wechselwirkung zwischen den instantanen Multipolmomenten der (unkorrelierten) Monomeren. Sie ist der Hauptbeitrag zu den intermolekularen Korrelationseffekten. Der MO-basierte Ausdruck für die Dispersionsenergie ähnelt sehr stark dem Coulombterm der MP2-Energie:

$$E_{disp}^{(20)} = 4 \frac{v_{rs}^{ab} v_{ab}^{rs}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}. \quad (8.90)$$

Im Unterschied zur MP2-Methode laufen hier allerdings die Paare  $ar$  bzw.  $bs$  nur über die MOs jeweils eines Monomeren.

Im Vergleich zur supermolekularen MP2-Coulombenergie ist bereits dieser MO-basierte Ausdruck deutlich effizienter zu berechnen. Dies kann illustriert werden, indem man den Rechenaufwand für die dominierende erste Vierteltransformation ( $(\mu\nu|\lambda\sigma) \rightarrow (i\nu|\lambda\sigma)$ ) beider Methoden vergleicht. Als Beispiel wird hier von zwei gleichen Monomeren ausgegangen, d.h. die Anzahl an Basisfunktionen, besetzten bzw. virtuellen MOs ist gleich ( $N_{bas}(A) = N_{bas}(B)$ ,  $o_A = o_B$ ,  $v_A = v_B$ ).

(1.) Bei der Berechnung der supermolekularen MP2-Coulombenergie sind drei MP2-Berechnungen durchzuführen (Dimer, Monomer A + Ghost, Monomer B + Ghost), bei denen die erste Vierteltransformation wie folgt skaliert:

$$\begin{array}{ll} \text{Supermolekül} & \mathcal{O}(oN^4) \\ \text{Monomer A + Ghost(B)} & \mathcal{O}(o_A N^4) \approx \frac{1}{2} \mathcal{O}(oN^4) \\ \text{Monomer B + Ghost(A)} & \mathcal{O}(o_B N^4) \approx \frac{1}{2} \mathcal{O}(oN^4) \end{array} \quad (8.91)$$

Hierbei bezeichnet  $N = N_{bas}(A) + N_{bas}(B)$  die Anzahl an Funktionen in der dimerzentrierten Basis. Mit  $o$  ist die Anzahl an besetzten MOs des Dimers bezeichnet, die (bei zwei

gleichen Monomeren) dem Doppelten von  $o_A$  bzw.  $o_B$  entspricht. Insgesamt skalieren die dominierenden Schritte dieser Berechnung wie  $2 \times \mathcal{O}(oN^4)$ .

(2.) Für die Bildung der SRS-Dispersionsenergie ist lediglich *eine* Berechnung nötig. Die erste Vierteltransformation skaliert hier wie

$$\text{SRS } \mathcal{O}(o_A N^4) \approx \frac{1}{2} \mathcal{O}(oN^4). \quad (8.92)$$

Aufgrund dieser (sehr vereinfachten) Argumentation kann erwartet werden, dass die Berechnung der MO-basierten SRS-Dispersionsenergie bereits um einen Faktor von ca. 4 schneller zu bilden ist als die supermolekulare MP2-Coulombenergie.<sup>13</sup>

Für geschlossenschalige Systeme lässt sich analog zur Herleitung der AO-MP2-Methode (Abschnitt 6) unmittelbar folgende dichtematrixbasierte Reformulierung der Dispersionsenergie finden:

$$E_{disp}^{(20)} = \sum_{\alpha=1}^{\tau} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu}_A \bar{\nu}_A | \underline{\lambda}_B \bar{\sigma}_B)^{(\alpha)} (\mu\nu | \lambda\sigma), \quad (8.93)$$

wobei durch die Indices  $A$  bzw.  $B$  angedeutet wird, dass hier die transformierten Integrale im Gegensatz zur supermolekularen AO-MP2-Methode durch die Kontraktion mit den Pseudodichten *zweier* Monomere gebildet werden,

$$(\underline{\mu}_A \bar{\nu}_A | \underline{\lambda}_B \bar{\sigma}_B) = \sum_{\mu\mu'} \sum_{\nu\nu'} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma\sigma'} \underline{P}_A^{\mu\mu'} \bar{P}_A^{\nu\nu'} (\mu'\nu' | \lambda'\sigma') \underline{P}_B^{\lambda\lambda'} \bar{P}_B^{\sigma\sigma'}. \quad (8.94)$$

Die SRS-Dispersionsenergie lässt sich in Analogie zur AO-MP2-Coulombenergie mithilfe des MBIE-Screenings linear-skalierend berechnen. Eine genauere Diskussion des Screenings erfolgt in Abschnitt 8.4.

### Austausch-Dispersionsenergie $E_{exch-disp}^{(20)}$

Die Austausch-Dispersionsenergie  $E_{exch-disp}^{(20)}$  resultiert aus der Kopplung zwischen Austausch und Dispersionswechselwirkung. Die herkömmliche MO-basierte Formulierung lautet

$$E_{exch-disp}^{(20)} = -2 (\tilde{v}_{ab}^{sr} + h_{ab}^{rs} + q_{ab}^{rs}) t_{rs}^{ab}, \quad (8.95)$$

wobei  $t_{rs}^{ab}$  die Amplituden erster Ordnung bezeichnen, und unter  $h_{ab}^{rs}$  bzw.  $q_{ab}^{rs}$  sind sogenannte „Hybrid-“ und Coulombintegrale zusammengefasst. In der konventionellen MO-basierten Formulierungen treten bei der Berechnung von  $h$  bzw.  $q$  kompliziertere Terme auf, an deren dichtematrixbasierter linear-skalierender Reformulierung zurzeit noch gearbeitet wird. Da es sich hierbei jedoch meist um eine relativ kleine Korrektur zu  $E_{disp}^{(20)}$  handelt, ist es vertretbar, diesen Term zunächst zu vernachlässigen.

<sup>13</sup>Das vorangegangene liefert lediglich einen groben Anhaltspunkt für den erzielbaren Effizienzvorteil, da für eine genaue Analyse auch die anderen Vierteltransformationen und Faktoren wie die Ausnutzung von Symmetrien berücksichtigt werden müssen. In der momentanen Implementierung findet man einen Geschwindigkeitsvorteil mit einem Faktor von ca. 2 (siehe Abschnitt 8.4.1)

### 8.3.3 Effekte höherer Ordnung: Intramonomerenkorrelation und Response

Bei den vorausgehend behandelten Termen der intermolekularen Wechselwirkung wurde die Intramonomerenkorrelation vernachlässigt. Obwohl eine solche Herangehensweise nicht zur hochgenauen Vorhersage von Wechselwirkungsenergien geeignet ist, genügt sie bereits zur Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien bis zu Genauigkeiten von wenigen kcal/mol.

Als Beispiel sei hier das System Uracil-Wasser genannt [365], bei dem die aus experimentellen Werten extrapolierte Wechselwirkungsenergie -11.2 kcal/mol beträgt. Die vorangehend beschriebenen HF-artigen SRS-Wechselwirkungsterme sagen eine Bindung von -9.8 kcal/mol voraus [360]. Die Dispersionsenergie beträgt  $E_{disp}^{(20)} = -3.1$  kcal/mol bzw.  $E_{exch-disp}^{(20)} = 0.3$  kcal/mol, was insgesamt eine Wechselwirkungsenergie von -12.5 kcal/mol ergibt [360]. Unter vollständiger Vernachlässigung der Intramonomerenkorrelation beträgt die Abweichung der SRS-Wechselwirkungsenergie im Vergleich zu den experimentellen Werten bei diesem System also 1.3 kcal/mol. Wenngleich die Fehlerschranken der experimentellen Werte in diesem Fall relativ groß sind, liefert dieses Beispiel doch einen Eindruck von der zu erwartenden Qualität der Ergebnisse.

Eine interessante Möglichkeit zur Berücksichtigung von Intramonomerenkorrelationseffekten stellt die Kombination von SAPT- und DFT-Methoden dar (SAPT/DFT) [350]. Da die Intramonomerenkorrelationseffekte für die hier interessierenden Systeme in der Regel eher klein sind, erscheint es gerechtfertigt, die Intramonomerenkorrelation mithilfe eines DFT-Ansatzes näherungsweise zu beschreiben. Auf diese Weise können auch höhere Korrelationseffekte effizient (und prinzipiell ebenfalls linear-skalierend) berücksichtigt werden. Entsprechende Erweiterungen der hier vorgestellten Arbeiten stellen somit eine wichtige Aufgabe dar und sind in Vorbereitung.

Beim hier vorgestellten Ansatz wurden ebenfalls Response-Effekte vollständig vernachlässigt. Wie bereits anhand der Induktionsenergie  $E_{ind}^{(20)}$  bzw.  $E_{exch-ind}^{(20)}$  kurz besprochen wurde, ist die Berücksichtigung der Antwort der Monomerenwellenfunktion auf das Feld des jeweils anderen Monomers für akkurate Berechnungen notwendig. Die Antwort der Monomerenwellenfunktion lässt sich (hier am Beispiel der Induktionswechselwirkung) berücksichtigen, indem die Wechselwirkungsenergie als Ableitung der Energie behandelt wird,

$$E_{ind}^{(20)}(A \leftarrow B) = \left( \frac{\partial^2 E_A^{HF}}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}, \quad (8.96)$$

und die zugehörigen CPHF-Gleichungen bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden. Hierbei beschreibt  $\lambda$  die Stärke der Störung durch das elektrostatische Feld des anderen Monomers:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \lambda \sum_{i \in A} \omega_B(i). \quad (8.97)$$

Eine effiziente und linear-skalierende Reformulierung dieser Gleichungen in dichtematrixbasierter Form (D-CPSCF) wurde von Ochsenfeld und Head-Gordon vorgestellt [150] und

von Kussmann und Ochsenfeld weiter optimiert [69, 366, 367]. Durch Erweiterungen dieser D-CPSCF-Formulierungen erscheint es daher möglich, Response-Effekte für die SRS-Wechselwirkungsterme linear-skalierend zu berücksichtigen.

## 8.4 Linear-skalierende Implementierung der SAPT-Dispersionsenergie

Bei der Implementierung der SAPT-Dispersionsenergie kann auf dieselben Techniken wie bei der AO-MP2<sub>J</sub> (FTC) Methode zurückgegriffen werden, da der AO-basierte Ausdruck für die Berechnung der Dispersionsenergie dem Coulombterm der AO-MP2-Methode sehr stark ähnelt:

$$E_{disp}^{(20)} = \sum_{\alpha}^{\tau} \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma})^{(\alpha)} (\mu\nu | \lambda\sigma). \quad (8.98)$$

Zu beachten ist hierbei, dass die Bra- und Ket-Seiten der transformierten Zweielektronenintegrale mit unterschiedlichen Dichtematrizen gebildet werden,

$$(\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma}) = \underline{P}_A^{\mu\mu'} \overline{P}_A^{\nu\nu'} (\mu'\nu' | \lambda'\sigma') \underline{P}_B^{\lambda\lambda'} \overline{P}_B^{\sigma\sigma'}. \quad (8.99)$$

Wie bereits in der Diskussion des langreichweitigen Verhaltens der Elektronenkorrelation besprochen wurde (Abschnitt 6.2), fallen in der Multipolentwicklung dieser Integralprodukte alle Terme bis zur Ordnung  $1/R^6$  weg, wenn die Summationen über  $\mu\nu$  und  $\mu'\nu'$  sowie  $\lambda\sigma$  und  $\lambda'\sigma'$  alle Indices umfassen, so dass  $\underline{P}$  und  $\overline{P}$  Projektoren sind.

Bei der SAPT-Dispersionsenergie umfasst die Summation alle Indices  $\mu\nu$  und  $\mu'\nu'$ , die für eine Pseudo-Dichtematrix eines Monomeren numerisch signifikant sind ( $\lambda\sigma$  und  $\lambda'\sigma'$  analog). Daher ist die Projekteureigenschaft der Pseudo-Dichtematrizen hier automatisch erfüllt und der führende Term der Multipolentwicklung für die transformierten Integralprodukte ist von der Ordnung  $1/R^6$ , wie für die Dispersionsenergie von anderen Betrachtungen her bekannt ist (siehe beispielsweise Ref. [362, 368]).

Aus diesem Grunde enthalten die MBIE<sub>corr</sub>-Schranken für die Dispersionsenergie nur den Term der Ordnung  $1/R^6$  im Bra-Ket-Abstand. Die deutlich stärkere Abstandsabhängigkeit ergibt ein wesentlich effizienteres Integralscreening als bei der supermolekularen AO-MP2 Methode, wie durch die in Abschnitt 8.4.1 vorgestellten Benchmarks-Rechnungen verdeutlicht wird.

Zur effizienten Berechnung der transformierten Integrale wird die in Abschnitt 7 vorgestellte und weiterentwickelte FTC-Methode eingesetzt. Im Rahmen der SAPT-Implementierung wird ausschließlich die FTC<sub>ii</sub>-Methode verwendet. Bei der Bildung der Korrelationsenergie treten Wechselwirkungsterme des Typs

$$\sum_i \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} \rho_{\underline{\mu\nu}}^i(A) V_{\underline{\lambda\sigma}}^i(B) \quad (8.100)$$

auf, wobei durch die Klammern angedeutet ist, dass die transformierten Größen mithilfe der Pseudodichtematrizen der jeweiligen Monomere  $A$  bzw.  $B$  berechnet werden. Im Vergleich zur supermolekularen Berechnung ist hierbei die Sparsity der beteiligten  $\mathbf{V}$ -Matrizen deutlich höher. Dies liegt zum einen daran, dass die Abstandsabhängigkeit der Potentialterme mit  $1/R^3$  deutlich stärker ist, zum anderen führt die exponentielle Kopplung der

System	Literatur	Diese Arbeit	
		MO-basiert <sup>c)</sup>	AO-basiert <sup>c)</sup>
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-2.07 <sup>a)</sup>	-2.07	-2.07
Uracil-Wasser	-3.12 <sup>b)</sup>	-3.11	-3.09

<sup>a)</sup> [5s3p2d1f/3s2p1d] Basis; Ref. [329, 359]  
<sup>b)</sup> [2s1p1d/1s1p] Basis; Ref. [329, 360, 365]  
<sup>c)</sup> Threshold 10<sup>-10</sup>

Tabelle 8.1: Vergleich der Dispersionsenergie  $E_{disp}^{(20)}$  für die SAPT-Implementierungen dieser Arbeit mit Literaturwerten (alle in kcal/mol).

$\mu\nu \in A$  mit den  $i$  zu einer deutlich verringerten Anzahl an numerisch signifikanten Integrationspunkten.

Um für alle Testrechnungen einen unmittelbaren Geschwindigkeits- und Genauigkeitsvergleich zu konventionellen MO-basierten SAPT-Methoden zu ermöglichen, wurde eine semidirekte MO-basierte Variante der Dispersionsenergie implementiert (MO-SAPT), die auf dem semidirekten MP2-Algorithmus von Frisch, Head-Gordon und Pople basiert [369]. Die linear-skalierende AO-basierende Implementierung unter Verwendung von MBIE-Screening und FTC<sub>ii</sub>-Bildung der transformierten Integrale wird im Folgenden als AO-SAPT bezeichnet.

### 8.4.1 Benchmarks

Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der implementierten Varianten der SAPT-Dispersionsenergie wurden zunächst die mit den MO- und AO-basierten Implementierungen berechneten Dispersionsenergien mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Wie Tab. 8.1 zu entnehmen ist, stimmen die Ergebnisse auch für größere Systeme bis auf 0.01 bzw. 0.03 kcal/mol überein (MO-SAPT bzw. AO-SAPT).<sup>14</sup>

Für einen ersten Test der Effizienz der AO-basierten SAPT-Implementierung wurden lineare Ketten von Fluorwasserstoffmolekülen (HF)<sub>n</sub> (intermolekularer Abstand: 1.5 Å) in der 6-31G\* Basis berechnet. Tab. 8.2 enthält die Rechenzeiten, das Skalenverhalten und die numerischen Fehler der MO- und AO-basierten Varianten im Vergleich. Es zeigt sich, dass die Rechenzeit mit dem AO-basierten Algorithmus bei einem Threshold von 10<sup>-7</sup> um einen Faktor von 16 gegenüber der MO-basierten Variante (Threshold 10<sup>-6</sup>) reduziert werden kann ( $n = 32$ ), wobei der numerische Fehler mit 0.8 kcal/mol gegenüber der MO-SAPT-Implementierung (Threshold 10<sup>-10</sup>) für (HF)<sub>32</sub> moderat ist. Ferner ist zu bemerken, dass das lineare Skalenverhalten der AO-SAPT Methode früh einsetzt. Beispielsweise beträgt

<sup>14</sup>Die Abweichung bei der AO-SAPT-Implementierung kann darauf zurückgeführt werden, dass lediglich fünf Integrationspunkte für die Laplace-Transformation und ein Screening-Threshold von 10<sup>-7</sup> für das Screening im Rahmen der FTC-Integration verwendet wurden. Bei einer Anzahl von sieben Laplace-Integrationspunkten und einem FTC-Screening-Threshold von 10<sup>-10</sup> stimmen MO- und AO-basierte Ergebnisse überein.

System	$\vartheta$	MO-basiert			AO-basiert		
		$t$	$M^x$	err	$t$	$M^x$	err
(HF) <sub>2</sub>	6	0.6		0.0	22.8		0.1
(HF) <sub>4</sub>		2.9	2.3	0.1	66.2	1.5	0.3
(HF) <sub>8</sub>		40.3	3.8	0.1	133.4	1.0	0.4
(HF) <sub>16</sub>		634.7	4.0	0.4	273.7	1.0	0.7
(HF) <sub>32</sub>		10088.2	4.0	0.8	546.0	1.0	1.5
(HF) <sub>2</sub>	7	0.8		0.0	25.2		0.0
(HF) <sub>4</sub>		4.0	2.3	0.0	72.1	1.5	0.1
(HF) <sub>8</sub>		53.9	3.8	0.1	157.1	1.1	0.2
(HF) <sub>16</sub>		834.5	4.0	0.3	321.0	1.0	0.5
(HF) <sub>32</sub>		13012.0	4.0	0.4	648.9	1.0	0.8
(HF) <sub>2</sub>	8	1.1		0.0	30.4		0.0
(HF) <sub>4</sub>		5.3	2.3	0.0	102.7	1.8	0.0
(HF) <sub>8</sub>		59.3	3.5	0.0	255.5	1.3	0.1
(HF) <sub>16</sub>		945.5	4.0	0.1	521.3	1.0	0.2
(HF) <sub>32</sub>		14902.1	4.0	0.2	1044.9	1.0	0.4

Tabelle 8.2: Rechenzeiten  $t$  (in Sekunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie  $E_{disp}^{(20)}$  für lineare Fluorwasserstoffketten  $(HF)_n$  in der 6-31G\* Basis mit der MO-basierten und der AO-basierten SAPT-Implementierung dieser Arbeit. Ebenfalls notiert sind das effektive Skalenverhalten  $M^x$  und der Fehler (in kcal/mol) verglichen mit der MO-basierten Berechnung mit Integralthreshold  $10^{-\vartheta=10}$ .

es bereits bereits beim  $(HF)_8$  lediglich  $N^{1.1}$ . Der geringe Overhead für die AO-basierte Methode ist eine Konsequenz der hohen Sparsity der Dichtematrizen für wechselwirkende Systeme.

Auch für Rechnungen mit diffusen Funktionen (aug-cc-pVDZ und aug-cc-pVTZ Basen) werden drastische Geschwindigkeitssteigerungen um Faktoren von 10 und mehr erzielt (Threshold  $10^{-7}$ ,  $n = 16$ ), wie die Tabellen 8.3 und 8.4 belegen. Gleichzeitig sind die numerischen Fehler mit 0.5 kcal/mol für  $(HF)_{16}$  wiederum moderat.

Interessanterweise wird das Skalenverhalten mit der Basissatzgröße bei gleicher Molekülgröße von ungefähr  $\mathcal{O}(N^5)$  bei der MO-basierten Methode auf  $\mathcal{O}(N^3)$  bei AO-SAPT (mit MBIE und FTC) verringert (Tab. 8.5). Diese Reduktion des Skalenverhaltens ist beim Einsatz von Zerlegungsmethoden wie den RI- oder FTC-Methoden zu erwarten (vgl. Abschnitt 7), wurde allerdings für die AO-MP2 (FTC <sub>$\mu\mu$</sub> ) Methode nicht beobachtet. Das vorteilhafte Skalenverhalten im Rahmen der AO-SAPT (FTC <sub>$ii$</sub> ) Implementierung kann damit erklärt werden, dass im Falle der supermolekularen AO-MP2 (FTC <sub>$\mu\mu$</sub> ) Implementierung Effekte auftreten, welche die Skalenreduktion überlagern. Bei der AO-

System	$\vartheta$	MO-basiert			AO-basiert		
		$t$	$M^x$	err	$t$	$M^x$	err
(HF) <sub>2</sub>	6	3.5		0.0	46.2		0.0
(HF) <sub>4</sub>		39.7	3.5	0.1	177.9	1.9	0.2
(HF) <sub>8</sub>		635.9	4.0	0.2	451.0	1.3	0.4
(HF) <sub>16</sub>		10186.7	4.0	0.5	974.3	1.1	0.8
(HF) <sub>32</sub>		163092.1	4.0	– <sup>a)</sup>	2069.5	1.1	– <sup>a)</sup>
(HF) <sub>2</sub>	7	4.6		0.0	51.6		0.0
(HF) <sub>4</sub>		56.2	3.6	0.0	222.4	2.1	0.1
(HF) <sub>8</sub>		901.7	4.0	0.1	630.9	1.5	0.3
(HF) <sub>16</sub>		14599.2	4.0	0.2	1452.3	1.2	0.5
(HF) <sub>32</sub>		233762.8	4.0	– <sup>a)</sup>	3052.6	1.1	– <sup>a)</sup>
(HF) <sub>2</sub>	8	5.4		0.0	66.7		0.0
(HF) <sub>4</sub>		67.4	3.6	0.0	285.9	2.1	0.0
(HF) <sub>8</sub>		1080.4	4.0	0.0	990.3	1.8	0.1
(HF) <sub>16</sub>		17011.1	4.0	0.1	2540.2	1.4	0.3
(HF) <sub>32</sub>		299098.8	4.1	– <sup>a)</sup>	5603.8	1.1	– <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Referenzrechnung mit Threshold  $10^{-10}$  nicht durchführbar.

Tabelle 8.3: Zeiten  $t$  (in Sekunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie  $E_{disp}^{(20)}$  für lineare Fluorwasserstoffketten  $(HF)_n$  in der aug-cc-pVDZ-Basis im Rahmen der MO- und AO-basierten SAPT-Implementierungen dieser Arbeit. Ebenfalls notiert sind das effektive Skalenverhalten  $M^x$  und der Fehler (in kcal/mol) verglichen mit MO-SAPT bei einem Integralthreshold von  $10^{-\vartheta=10}$ .

System	$\vartheta$	MO-basiert			AO-basiert		
		$t$	$M^x$	err	$t$	$M^x$	err
(HF) <sub>2</sub>	6	103.6		0.0	145.5		0.0
(HF) <sub>4</sub>		1337.1	3.7	0.0	957.7	2.7	0.2
(HF) <sub>8</sub>		21410.9	4.0	0.1	3669.0	1.9	0.5
(HF) <sub>16</sub>		342965.7	4.0	– <sup>a)</sup>	9152.8	1.3	– <sup>a)</sup>
(HF) <sub>32</sub>		5487450.5 <sup>b)</sup>	4.0 <sup>b)</sup>	– <sup>a)</sup>	19902.2	1.1	– <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Referenzrechnung mit Threshold  $10^{-10}$  nicht durchführbar.

<sup>b)</sup> Extrapoliert.

Tabelle 8.4: Rechenzeiten  $t$  (in Sekunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie  $E_{disp}^{(20)}$  in der aug-cc-pVTZ-Basis für lineare Fluorwasserstoffketten (HF) <sub>$n$</sub>  im Rahmen der MO- und AO-basierten SAPT-Implementierungen dieser Arbeit. Ebenfalls notiert sind das effektive Skalenverhalten  $M^x$  und der Fehler (in kcal/mol) verglichen mit MO-SAPT bei einem Integralthreshold von  $10^{-\vartheta=10}$ .

System	MO-SAPT	AO-SAPT
(HF) <sub>2</sub>	3.8	1.5
(HF) <sub>4</sub>	4.6	2.2
(HF) <sub>8</sub>	4.6	2.7
(HF) <sub>16</sub>	4.6	2.9
(HF) <sub>32</sub>	–	2.9

Tabelle 8.5: Skalenverhalten der Rechenzeit beim Übergang von der aug-cc-pVDZ- zur aug-cc-pVTZ-Basis bei fester Molekülgröße (Threshold  $10^{-6}$ ).

SAPT-Implementierung scheint diese Überlagerung vermutlich im Zusammenhang mit der höheren Sparsity bei wechselwirkenden Systemen nicht aufzutreten.

Als letztes anwendungsnahes Beispiel wurde die Wechselwirkungsenergie zwischen DNA-Basenpaaren (A · · · T) <sub>$n$</sub>  ( $n = 1, 2, 3$ ) in der 6-31G\* Basis berechnet. In Tab. 8.6 sind die Rechenzeiten für die supermolekulare MP2-Coulomb-Wechselwirkungsenergien sowie die MO- und AO-basierten SAPT-Dispersionsenergien aufgelistet. Da sich die Qualität der supermolekularen MP2-Rechnung und der SAPT-Berechnungen nicht unmittelbar vergleichen lässt (siehe beispielsweise Abschnitt 8.3.2), dienen die MP2-Daten lediglich als Indikatoren für die Effizienz der AO-SAPT-Implementierung.

Während die konventionelle supermolekulare MP2-Rechnung bei DNA<sub>3</sub> insgesamt mehr als 300 Stunden benötigt, wird dies in der MO-SAPT-Implementierung bereits auf ca. 150 Stunden reduziert. Mit der AO-basierten Implementierung beträgt die Rechenzeit lediglich 7.6 Stunden, was einer Reduktion um einen Faktor von 42 bzw. 20 bezüglich der supermolekularen bzw. MO-basierten Rechnung entspricht. Gleichzeitig ist der numerische Fehler (siehe Tab. 8.7) mit 0.9 kcal/mol bei DNA<sub>2</sub> moderat. Die numerische Genauigkeit kann für

das DNA<sub>3</sub>-System nicht mehr angegeben werden, da es für eine MO-basierte Berechnung zu groß ist. Ein graphischer Vergleich der Rechenzeiten für die einzelnen Methoden ist in Abb. 8.2 dargestellt.

	DNA <sub>1</sub>	DNA <sub>2</sub>		DNA <sub>3</sub>	
	<i>t</i>	<i>t</i>	N <sup>x</sup>	<i>t</i> .	N <sup>x</sup>
<b>MO-MP2:<sup>a)</sup></b>					
Supermolekül	2.2	46.8	4.0	265.0 <sup>d)</sup>	–
Monomer A	0.3	5.6	3.6	25.5	4.0
Monomer B	0.4	6.6	3.6	30.0	4.0
Gesamt	2.9	59.0	3.9	320.5 <sup>d)</sup>	–
<b>SAPT:</b>					
MO-basiert <sup>b)</sup>	1.5	33.3	4.0	152.4 <sup>d)</sup>	–
AO-basiert <sup>c)</sup>	1.8	4.8	1.3	7.6	1.2

<sup>a)</sup> Threshold 10<sup>-6</sup>

<sup>b)</sup> Threshold 10<sup>-6</sup>, Fehler 0.8 kcal/mol bei DNA<sub>2</sub>

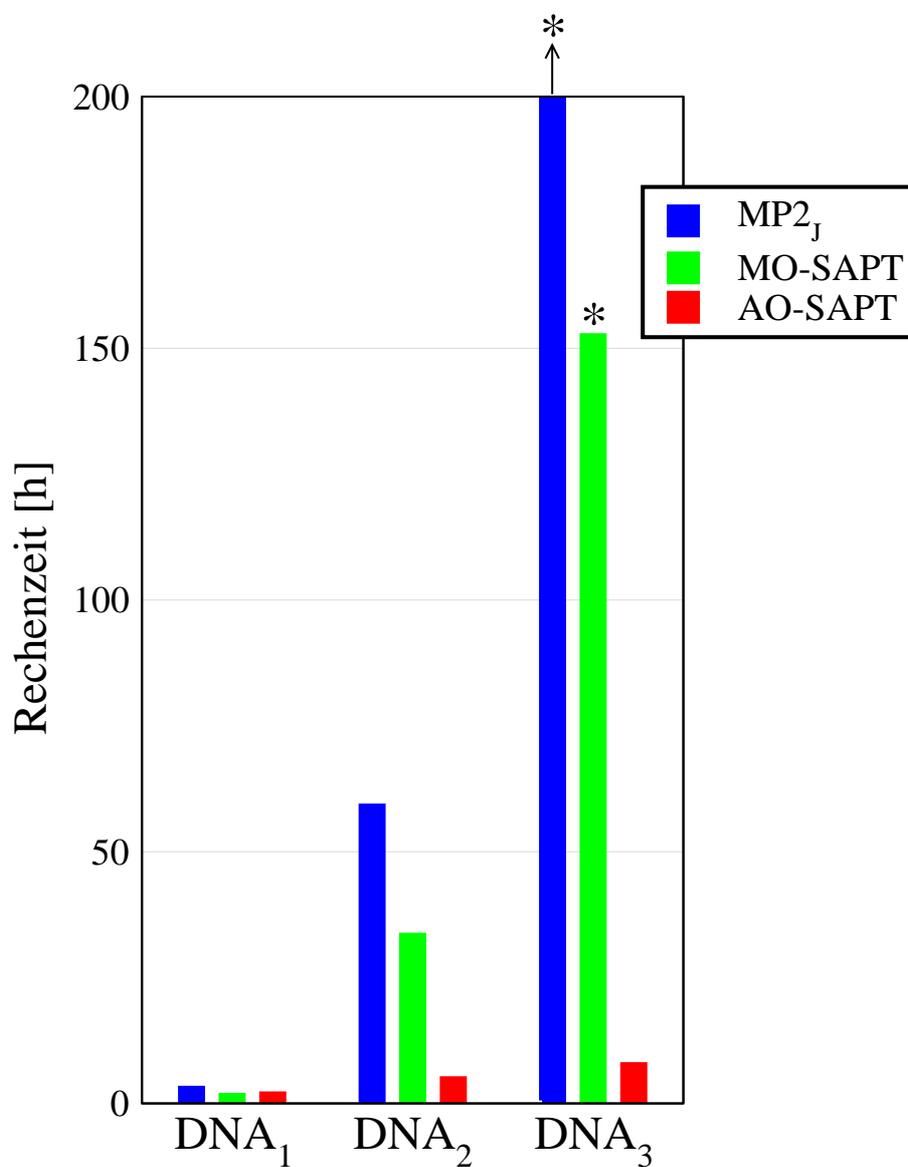
<sup>c)</sup> Threshold 10<sup>-8</sup>, Fehler 0.9 kcal/mol bei DNA<sub>2</sub>

<sup>d)</sup> Extrapoliert mit N<sup>4</sup>.

Tabelle 8.6: Rechenzeiten *t* (in Stunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie zwischen DNA-Basen in der 6-31G\* Basis im Rahmen des supermolekularen Ansatzes und der SAPT-Implementierungen dieser Arbeit. Das Skalenverhalten N<sup>x</sup> im Vergleich zum jeweils kleineren System ist ebenfalls angegeben.

	<i>∅</i>	Fehler in E <sub>disp</sub> <sup>(20)</sup>	
		MO-SAPT	AO-SAPT
DNA <sub>1</sub>	8	0.0	0.5
	7	0.2	1.2
	6	0.4	2.0
DNA <sub>2</sub>	8	0.1	0.9
	7	0.5	2.4
	6	0.8	3.6

Tabelle 8.7: Numerischer Fehler (in kcal/mol) in der Dispersionsenergie zwischen DNA-Basenpaaren in der 6-31G\* Basis verglichen mit der MO-SAPT-Implementierung und einem Threshold von 10<sup>-10</sup>.



\* Extrapoliert. Supermolekulare Rechenzeit: 320.5h

Abbildung 8.2: Zeiten für die Berechnung der Dispersionsenergie für DNA-Basenpaare mittels MP2 sowie den konventionellen und linear-skalierenden SAPT-Implementierungen dieser Arbeit in der 6-31G\* Basis.

## 8.5 Fazit

Störungstheoretische Methoden liefern einen wertvollen Beitrag zur direkten Berechnung, zum Verständnis und der Vorhersage intermolekularer Wechselwirkungen. Im vorliegenden Abschnitt wurden linear-skalierende dichtematrixbasierte Reformulierungen der symmetrisierten Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie entwickelt, mit denen sich HF-artige und korrelierte Wechselwirkungsenergien effizient und numerisch genau berechnen lassen. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte MBIE-Screening wurde für disperse Wechselwirkungen erweitert und mithilfe der FTC-Methode wurde ein Programm entwickelt, mit dem sich die Dispersionswechselwirkung auch für große Systeme effizient berechnen lässt. Beispielsweise reduziert sich der Rechenaufwand durch den Einsatz dieser neuen AO-basierten Methode bei DNA<sub>3</sub> um einen Faktor von 42 gegenüber einer supermolekularen MO-MP2<sub>J</sub>-Berechnung und um einen Faktor von 20 gegenüber einer MO-SAPT-Implementierung. Gleichzeitig bleibt der numerische Fehler mit 0.9 kcal/mol (DNA<sub>2</sub>) klein.

Die SAPT-Methoden bieten ein großes Potential für weitere Möglichkeiten zur effizienten und genauen Behandlung von großen Systemen. Beispielsweise ist die Berücksichtigung der Intramonomerenkorrelation durch Dichtefunktionalmethoden [350] oder die Behandlung der Monomeren-Response durch linear-skalierende D-CPSCF-Verfahren [150,366] möglich, so dass – verglichen mit konventionellen Methoden – noch höhere Genauigkeiten bei geringem Rechenaufwand erzielbar sind.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

Quantenchemische Berechnungen nehmen heute eine wichtige Rolle beim Verständnis, der Rationalisierung und der Vorhersage der Eigenschaften chemischer Systeme ein. Eine besondere Aufgabe kommt hierbei den linear-skalierenden Methoden zu, mit deren Hilfe die Beschreibung großer Moleküle überhaupt erst möglich wird. Als Beispiele für Gebiete von zentraler Bedeutung für die Weiterentwicklung linear-skalierender Verfahren sind heute die Bereiche der Elektronenkorrelation, Moleküldynamik und intermolekulare Wechselwirkungen zu nennen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Methoden entwickelt, die erstmalig eine linear-skalierende und zugleich rigorose Beschreibung der genannten Effekte in großen System ermöglichen.

Mit der neu entwickelten MBIE-Integralschranke (Multipole Based Integral Estimates) kann die  $1/R$ -Abhängigkeit der Ladungsverteilungen in Zweielektronenintegralen erstmals rigoros berücksichtigt werden. So lassen sich die numerisch signifikanten Integralbeiträge unter Berücksichtigung der  $1/R$ -Abhängigkeit vorauswählen, was den Aufwand der Integralberechnung in quantenchemischen Methoden ohne Verlust an Genauigkeit und Zuverlässigkeit reduziert.

Für die Berechnung der Austauschmatrizen im Rahmen von HF- und DFT-Methoden konnten bei DNA-Systemen mithilfe des MBIE-Screenings Geschwindigkeitsgewinne von Faktoren bis zu 2.1 bei gleicher numerischer Genauigkeit erzielt werden. Im Rahmen linear-skalierender Methoden ermöglicht dies die Berechnung der Austauschanteile für 2-mal so große Systeme in derselben Rechenzeit und mit derselben Genauigkeit.

Eine weitere wichtige Konsequenz des MBIE-Ansatzes ist die Möglichkeit, die Effizienz für die Berechnung der Struktur und Dynamik von Molekülen zu steigern, indem die Änderung von Integralen im Verlauf von Schritten auf der Born-Oppenheimer-Hyperfläche rigoros abgeschätzt wird. Dadurch kann die Wiederberechnung von numerisch nicht-signifikanten Integraländerungen vermieden und Geschwindigkeitsvorteile von bis zu einer Größenordnung bei numerischen Fehlern im  $\mu$ Hartree-Bereich erzielt werden.

Die neuen MBIE-Schranken eröffnen überdies neue Möglichkeiten zur Reduktion des Skalenverhaltens von Elektronenkorrelationsmethoden, die für genaue Berechnungen benötigt werden. Hier konnte im Rahmen der AO-MP2-Methode gezeigt werden, dass mit Erweiterungen der MBIE-Schranken erstmalig die starke  $1/R^4$ -Abhängigkeit von Produk-

ten transformierter Zweielektronenintegrale rigoros ausgenutzt werden kann. Bereits für kleine Systeme erhält man durch diese starke Kopplung ein lineares Skalenverhalten der Integralzahl, beispielsweise  $N^{1.4}$  beim Übergang von  $C_5H_{12}$  zu  $C_{10}H_{22}$  in der 6-31G\* Basis bei einem numerischen Fehler von lediglich 0.04 mHartree (0.03 kcal/mol). Bei DNA-Basenpaaren  $(A - T)_2$  bzw.  $(A - T)_4$  skaliert die Anzahl an Integralprodukten mit  $N^{1.5}$  bzw.  $N^{1.2}$  bei einem numerischen Fehler von lediglich 0.3 bzw. 0.6 mHartree (0.2 bzw. 0.4 kcal/mol).

Ferner wurden mit  $FTC_{\mu\mu}$  und  $FTC_{ii}$  neue Methoden zur effizienten Berechnung und Kontraktion transformierter Zweielektronenintegrale im Rahmen linear-skalierender Korrelationsmethoden entwickelt. Diese reduzieren den Rechenaufwand für die Transformation der Zweielektronenintegrale um mehr als eine Größenordnung bei geringen numerischen Fehlern.

Es wurde eine Implementierung der AO-MP2-Theorie unter Einsatz der  $FTC_{ii}$ -Methode vorgestellt, mit der sich die Coulomb-Korrelationsenergie sehr viel effizienter als mit konventionellen MO-basierten Methoden berechnen lässt. Beispielsweise ist die AO-MP2<sub>J</sub> ( $FTC_{ii}$ ) Methode bei  $C_{90}H_{182}$  in der VTZ(d)-Basis 42-mal schneller als konventionelles MO-MP2<sub>J</sub> und 5-mal schneller als RI-MP2<sub>J</sub> bei vergleichbaren numerischen Fehlern in der Korrelationsenergie. Für DNA<sub>2</sub> ergibt sich in der 6-31G\* Basis ein Geschwindigkeitsvorteil von 5.1 bezüglich konventionellem MO-MP2 bei einem numerischen Fehler von lediglich 0.6 kcal/mol.

Für die Berechnung korrelierter intermolekularer Wechselwirkungsenergien im Rahmen der Symmetrie-adaptierten Störungstheorie konnten ebenfalls durch die Kombination von MBIE-Screening und  $FTC_{\mu\mu}$ -Integralbildung drastische Geschwindigkeitsgewinne erzielt werden. Beim DNA-Basenpaar  $(A \cdots T)_3$  in der 6-31G\* Basis wird die Rechenzeit im Vergleich zum konventionellen MO-basierten Ansatz um einen Faktor von 20 reduziert, wobei die numerische Genauigkeit in der Größenordnung von 1 kcal/mol und besser liegt.

Trotz dieser Fortschritte bleibt genügend Raum für weitere Verbesserungen. Hier sind insbesondere effiziente Strategien für die Speicherung, Kompression und Organisation von Integralen für Moleküldynamik-Simulationen zu nennen, die bei größeren Systemen in der momentanen Implementierung limitierend wirken können. Ferner erscheint eine Kombination der FTC-Methode mit anderen Zerlegungsmethoden sinnvoll, um die Stärken der verschiedenen Ansätze zu kombinieren. Beispielsweise könnte die Beschreibung von Kern-Kern- oder Kern-Valenz-Korrelation durch RI-Ansätze übernommen werden, was mit der FTC-Methode momentan nur schwierig möglich ist. Ferner sind für die praktische Anwendbarkeit der AO-MP2 (FTC) Methode effiziente Erweiterungen auf die Austauschkorrelationsenergie essentiell.

Insgesamt eröffnen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten rigorosen, linear-skalierenden und effizienten Methoden neue Möglichkeiten für viele quantenchemische Anwendungen auf große Moleküle und verbessern so das Zusammenspiel von Theorie und Experiment.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Illustration von Skalenverhalten und Vorfaktor. (a) Vergleich einiger Methoden mit unterschiedlichem Skalenverhalten, (b) Bedeutung des Vorfaktors.	2
2.1	Illustration der exponentiellen Kopplung der Basisfunktionen. . . . .	22
2.2	Illustration der hierarchischen Box-Einteilung im Rahmen der (C)FMM-Verfahren. Für dieses Beispiel wird ein Wohlsepariertheitskriterium von 2 angenommen, d.h. multipol-entwickelbare Wechselwirkungen haben einen Abstand von mindestens zwei Boxen. . . . .	30
3.1	Vergleich zwischen dem exaktem und dem vom Schwarz-Screening abgeschätzten Verhalten der Zweielektronenintegrale. (a) Exponentielle Kopplung: Variation des $\mu$ - $\nu$ -Abstandes bei konstantem $\lambda$ - $\sigma$ -Abstand im $(\mu\nu \lambda\sigma)$ -Integral beim $\text{He}_2$ in der 6-31G** Basis. (b) $1/R$ -Kopplung: Variation des Bracket-Abstandes beim $\text{HF} \cdots \text{HF}$ in der 6-31G** Basis. Ebenfalls aufgetragen sind die Ergebnisse im Rahmen der im Folgenden herzuleitendem MBIE-Integralschranken. . . . .	36
3.2	Größenverteilung der für die Konstruktion der Austauschmatrix benötigten Zweielektronenintegrale beim $(\text{A} - \text{T})_1$ -Basenpaar in der 6-31G* Basis. Für jeden Threshold $10^{-\vartheta}$ ist die Anzahl an Integralen angegeben, deren Betragswert im Intervall $[10^{-\vartheta}, 10^{-(\vartheta-1)}]$ liegt. Die „Kumulante“ gibt die Anzahl aller Integrale an, deren Betragswert größer dem jeweiligen Threshold ist. . . . .	37
3.3	Anschaulicher Vergleich rigoroser und nicht-rigoroser Schranken. Aufgetragen sind die mittleren Fehler (gefüllte Kreise) sowie minimale und maximale Fehler (Fehlerbalken). Es sind je drei Fälle beispielhaft dargestellt: (1) Kleiner mittlerer, minimaler und maximaler Fehler, (2) großer mittlerer Fehler bei kleiner Streuung der Fehler, sowie (3) großer mittlerer Fehler und große Streuung. . . . .	39
3.4	Auftragung der Fehler in der Austauschenergie gegen den Faktor der Reduktion der Integralzahl (a) beim $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ und (b) beim $(\text{A} - \text{T})_1$ -Basenpaar in der 6-31G* Basis bei Integral-Thresholds von $10^{-9}$ bis $10^{-5}$ . . . . .	42
3.5	Skalenverhalten des numerischen Fehlers mit der Systemgröße bei linearen Alkanen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ( $n = 5, 10, 20$ ) in der 6-31G* Basis (Threshold $10^{-7}$ ). . .	43

3.6	Abschätzung der Wechselwirkungsenergie zweier Punktladungsverteilungen (kleine offene Kreise) $\{q_i\}$ und $\{q_j\}$ . Die Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen $\{q_i\}$ und $\{q_j\}$ kann nach oben abgeschätzt werden, wenn anstelle des exakten Abstandes $R$ der zwischen den Punktladungen minimal mögliche Abstand $R'$ verwendet wird: $R' = R - R_A - R_B$ . . . . .	50
3.7	Vergleich der MBIE-0, MBIE-1 und QQ Integralschranken mit dem exakten $1/R$ -Verhalten ausgewählter Zweielektronenintegrale im Fluorwasserstoff-Dimer für (a) $(d_{zz}d_{zz} p_zp_z)$ mit kleinsten Exponenten von $8.000000 \cdot 10^{-1}$ auf der Bra- und $6.401217 \cdot 10^{-1}$ auf der Ket-Seite, sowie (b) $(p_zp_z ss)$ mit kleinsten Exponenten 1.344070 bzw. $6.401217 \cdot 10^{-1}$ (entsprechend den diffusen Funktionen der 6-31G** Basis). . . . .	62
3.8	Vergleich der MBIE- und Schwarz-Integralschranken mit dem exakten Integralwert für verschiedene Verhältnisse der Bra- und Ket-Basisfunktionsexponenten $\zeta_A$ bzw. $\zeta_B$ . Betrachtet wird das Integral $(s_A s_A   s_B s_B)$ , wobei der Abstand zwischen den Bra-Ket-Zentren 1.5 Å beträgt. . . . .	64
4.1	Testsysteme: (a) DNA <sub>16</sub> , (b) Graphit-Schicht C <sub>216</sub> H <sub>36</sub> . . . . .	70
4.2	CPU-Zeiten für die Bildung (a) einer Austausch- und (b) einer Coulomb-Matrix bei verschiedenen Integral-Thresholds für DNA-Moleküle unter Verwendung von QQ- und MBIE-Screening innerhalb der LINK/CFMM-Methoden in der 6-31G* Basis. . . . .	71
4.3	CPU-Zeiten für die Bildung der (a) Coulomb- bzw. (b) Austauschmatrix bei linearen Alkanen C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> mittels CFMM/LINK bei verschiedenen Integral-Thresholds in der 6-31G* Basis. . . . .	76
4.4	Rechenzeiten zur Bildung einer Austauschmatrix für Graphitmoleküle C <sub>6n<sup>2</sup></sub> H <sub>6n</sub> mit MBIE- und Schwarz-Screening im Rahmen der LINK-Methode. . . . .	78
5.1	Redundanz der Zweielektronenintegrale bei der Geometrieoptimierung des Benzol-Moleküls in der 6-31G* Basis (RMS Gradient vor dem Schritt: 4.514E-02, nach dem Schritt: 5.815E-03). Links: Anzahl an Integralen, deren Änderung zwischen zwei Punkten auf der Energiehyperfläche größer als der angegebene Threshold ist. Rechts: Fehler in der Gesamtenergie, wenn nur die sich signifikant ändernden Integrale neu berechnet werden. . . . .	82
6.1	Bestimmung des MBIE-Ausdehnungsparameters $R_{\tilde{X}}$ für eine transformierte Ladungsverteilung $\Omega_{\tilde{X}}$ aus den untransformierten Parametern $R_X$ . Durch die Ersetzung von $\tilde{R}$ durch $\tilde{R}' = \tilde{R} - R_{\tilde{A}} - R_{\tilde{B}}$ in der Multipolentwicklung für transformierte Zweielektronenintegrale wird sichergestellt, dass die MBIE-Schranken rigorose obere Schranken sind. Der Ausdehnungsparameter für eine transformierte Ladungsverteilung wird so bestimmt, dass die transformierte Ladungsverteilung alle untransformierten Verteilungen beinhaltet. . . . .	104

6.2	Vergleich der Anzahl an signifikanten Produkten von Coulombintegralen ( $C_nH_{2n+2}/6-31G^*$ Basis, Anzahl in Milliarden) für QQZZ- und MBIE-Screening ( $10^{-5}$ ). Zusätzlich ist die exakte Anzahl an numerisch signifikanten Integralen angegeben. Für die exakten Integralzahlen wurde ein Threshold von $10^{-8}$ gewählt, um für alle Methoden einen numerischen Fehler in der Größenordnung von 0.1 mHartree zu erhalten. Die Daten beziehen sich auf den ersten Laplacekoeffizienten. . . . .	110
6.3	Auftragung der maximalen Integralwerte für verschiedene Bra-Ket-Abstände. 114	
6.4	Vergleich der mit QQZZ- und dem optimierten MBIE-Screening abgeschätzten Integralprodukte und der exakten Integralzahl für lineare Alkane $C_nH_{2n+2}$ bei den Thresholds $10^{-5}$ (QQZZ/MBIE) bzw. $10^{-8}$ (Exakt) bei vergleichbarer numerischer Genauigkeit von 0.1 mHartree. . . . .	117
7.1	Elektronendichten beim Adenin-Molekül (a) für Allelektronenrechnungen sowie (b) innerhalb der Frozen-Core-Näherung. Zur Verdeutlichung der Kerngeometrie ist am rechten unteren Bildrand jeweils die Strukturformel in der zugehörigen Orientierung angegeben. . . . .	129
7.2	Rechenzeiten für die Integraltransformation (in Minuten) für (a) lineare Alkane $C_nH_{2n+2}$ und (b) konjugierte Polyene $C_nH_{n+2}$ in der VDZ(d) Basis (alle Laplace-Koeffizienten, Threshold $10^{-7}$ ). Zum Vergleich ist bei Polyenen ebenfalls die MO-MP2-Rechenzeit angegeben (Threshold $10^{-5}$ für vergleichbare numerische Fehler). . . . .	137
7.3	Zeiten für die Berechnung der Coulomb-Korrelationsenergie (in Minuten) für lineare Alkane $C_nH_{2n+2}$ in der VDZ(d) Basis. . . . .	140
7.4	Rechenzeiten (in Minuten) in Abhängigkeit von der Anzahl an Basisfunktionen für lineare Alkane $C_nH_{2n+2}$ in der VTZ(d) Basis. . . . .	141
7.5	Rechenzeiten der Coulomb-Korrelationsenergie (in Stunden) für DNA-Basenpaare $DNA_n$ in der 6-31G* Basis. . . . .	144
8.1	Anregungsklassen lokaler Korrelationsmethoden im Rahmen supermolekularer Berechnungen. . . . .	147
8.2	Zeiten für die Berechnung der Dispersionsenergie für DNA-Basenpaare mittels MP2 sowie den konventionellen und linear-skalierenden SAPT-Implementierungen dieser Arbeit in der 6-31G* Basis. . . . .	181



# Tabellenverzeichnis

3.1	Anzahl an Integralen und numerische Fehler für QQ- und QQ/R-Screening bei Graphitsystemen in der 6-31G* Basis. . . . .	44
3.2	Fehler in der Dimerisierungsenergie (in kcal/mol) für Graphitsysteme mit einem Schichtabstand von 4Å (willkürlich gewählt). Die Thresholds wurden so gewählt, dass vergleichbare Integralzahlen und Größenordnungen der numerischen Fehler resultieren. . . . .	44
3.3	Werte für K (Gl. (3.79)) bei verschiedenen Maximalordnungen der Multipolentwicklung $n_{max}$ und Drehimpulsen $l$ der beteiligten Ladungsverteilungen (siehe auch Diskussion im Text). . . . .	57
3.4	Maximaler und mittlerer Faktor ( $\epsilon_{max}$ bzw. $\bar{\epsilon}$ ) zwischen der Integralschranke und dem exakten Integralwert: $\epsilon = \log_{10} \left( \frac{\text{Schranke}}{\text{Exakt}} \right)$ . Ebenfalls angegeben ist die Standardabweichung $\sigma$ der $\epsilon$ -Werte. Betrachtet wurden diejenigen Zweielektronenintegrale, die zur Bildung der Austauschmatrix verschiedener Systeme in der 6-31G* Basis bei einem Integral-Threshold von $10^{-10}$ benötigt werden. . . . .	65
4.1	DNA/LinK: Vergleich der mit QQ und MBIE abgeschätzten Integralzahlen, Rechenzeiten für die Bildung einer Austauschmatrix innerhalb der LINK-Methode, und numerische Fehler in der Austauschenergie für DNA-Fragmente in der 6-31G* Basis. . . . .	73
4.2	DNA/CFMM: Vergleich der mit QQ bzw. MBIE abgeschätzten Integralzahlen bei der Bildung einer Coulomb-Matrix im Rahmen von CFMM. Ebenfalls angegeben sind die Rechenzeiten (in Sekunden) sowie die numerischen Fehler für die Coulomb-Energie (in $\mu$ Hartree) bei DNA-Fragmenten in der 6-31G* Basis. . . . .	74
4.3	Vergleich der mit QQ und MBIE abgeschätzten Integralzahl (in Millionen) mit der exakten Anzahl an signifikanten Integralen für DNA-Fragmente in der 6-31G* Basis (alle Zahlen wurden über Schalenquadrupel gezählt). . . . .	75
4.4	Vergleich der mittels QQ bzw. MBIE abgeschätzten Anzahl an Integralen, Rechenzeiten für den Aufbau einer Coulomb- bzw. Austauschmatrix im Rahmen der CFMM- bzw. LINK-Methoden und numerischer Fehler in der Gesamtenergie für lineare Alkane $C_nH_{2n+2}$ (6-31G* Basis). . . . .	77

- 4.5 Vergleich der mit QQ bzw. MBIE abgeschätzten Anzahl an Integralen, Rechenzeiten für die Bildung einer Austauschmatrix innerhalb der LINK-Methode, und numerischer Fehler in der Austauschenergie (in  $\mu$ Hartree) für Ausschnitte aus Graphit-Schichten (6-31G\* Basis). . . . . 80
- 5.1 Rechenzeiten  $t$  (in Sekunden), Geschwindigkeitssteigerung  $g$  und numerischer Fehler  $err$  (in mHartree) durch die Verwendung der Multipolentwicklung bis zur ersten Ordnung (MP-1) im Vergleich zur konventionellen Methode (conv) bei der Berechnung der Austauschmatrix.  $\eta$  bezeichnet das gewählte Wohlsepariertheits- bzw. Ausdehnungskriterium für die Multipolentwicklung, und  $\vartheta$  ist der Integralthreshold. . . . . 90
- 5.2 Maximale Schrittlängen bei Geometrieoptimierungen ausgehend von einer mit einem kleinen Basissatz voroptimierten Struktur. „6-31G\*//TZVPP“ steht beispielsweise für eine Vorooptimierung auf 6-31G\*-Niveau, die dann auf TZVPP-Niveau weitergeführt wird. . . . . 91
- 5.3 Minimale, maximale und mittlere Schrittweite (in *a.u.*) für stochastische Dynamik und Moleküldynamik (SD/MD) [233] bei Zeitschritten von 1.5 bzw. 1.0 fs. Das Beispielsystem ist DNA<sub>4</sub>, OPLS 2005 Kraftfeld, 300K, 1.0 ps Equilibrierung, Simulationszeit 10 ps. Simuliert wurde mithilfe des Programmpakets Macromodel [244]. . . . . 92
- 5.4 Reduktion der Integralzahl und der Rechenzeit (speedup) durch MBIE-MD beim System Benzol $\cdots$ HF für verschiedene Abstände zwischen der Ebene des Benzolrings und dem HF-Molekül. Ebenfalls angegeben ist der Fehler in der berechneten Austauschenergie ( $err$ ) in mHartree. . . . . 93
- 5.5 Differenz der exakten Zweielektronenintegrale zwischen zwei Zyklen bei der Geometrieoptimierung eines Benzol-Moleküls innerhalb der 6-31G\* Basis (erster Schritt nach Vorooptimierung mit STO-3G-Basis). Hierbei bezeichnet  $n(10^{-\vartheta})$  die exakte Anzahl an Integralen, deren Änderung zwischen  $10^{-\vartheta}$  und  $10^{-(\vartheta-1)}$  liegt.  $N(10^{-\vartheta})$  bezeichnet die Anzahl aller Integrale, deren Änderung größer als  $10^{-\vartheta}$  ist. Mit % ist der Prozentsatz von Integralen bezeichnet, deren Änderung größer als der angegebene Threshold ist. Zum Vergleich sind die Geschwindigkeitsgewinne und numerischen Fehler bei der Verwendung der exakten Integraländerungen sowie bei Abschätzung mithilfe der MBIE-MD (mpc-Ints) Methode angegeben. . . . . 93

- 
- 5.6 Rechenzeiten der ersten Fockmatrixbildung nach einem MD-Schritt für DNA-Systeme in der 6-31G\* Basis. Angegeben sind die Rechenzeiten für die konventionelle (Konv.) und die MBIE-MD (mpc-Ints) Methode sowie der mittels MBIE-MD erzielbare Geschwindigkeitsgewinn (speedup). Zusätzlich fallen in der momentanen Implementierung Overheads für die Speicherung und Sortierung der Zweielektronenintegrale an, die ebenfalls aufgelistet sind (CPU- bzw. I/O-Overhead). Der in der jeweiligen Spalte angegebene Speedup bezieht sich auf die Rechenzeit unter Einbeziehung des jeweiligen Overheads. Ebenfalls angegeben ist der Fehler in der Gesamtenergie (err) in  $mE_h$  bezogen auf das konventionelle Ergebnis mit  $\vartheta = 10$  (nur numerisch signifikante Zweielektronenintegrale berücksichtigt). . . . . 94
- 5.7 Rechenzeiten für die erste SCF-Iteration (It. 1) und den gesamten SCF-Lauf (Gesamt) für DNA-Systeme nach einem MD-Schritt in der 6-31G\* Basis. Angegeben sind die Zeiten (in Sekunden) und der Geschwindigkeitsgewinn (Speedup) durch Verwendung der MBIE-MD (mpc-Fock) Methode im Vergleich zum konventionellen Algorithmus. Zusätzlich ist der Fehler in der Gesamtenergie (err) angegeben (in  $mE_h$ ). . . . . 95
- 6.1 Anzahl (in Tausend) und Skalenverhalten (verglichen mit dem jeweils nächstkleineren Molekül) der signifikanten halbtransformierten Integralprodukte (STO-3G-Basis) mit QQZZ- und MBIE-Screening für verschiedene Thresholds  $\vartheta$  (erster Laplacekoeffizient). . . . . 106
- 6.2 Anzahl (in Tausend) und Skalenverhalten (verglichen mit dem jeweils nächstkleineren Molekül) der signifikanten halbtransformierten Integralprodukte (6-31G\* Basis) mit QQZZ- und MBIE-Screening für verschiedene Thresholds  $\vartheta$  (erster Laplacekoeffizient). . . . . 107
- 6.3 Coulombenergien für den ersten Laplacekoeffizienten (6-31G\* Basis) für das QQZZ- und MBIE-Screening der halbtransformierten Integrale bei verschiedenen Thresholds  $\vartheta$ . Zusätzlich sind die Fehler  $\Delta E$  (in  $\mu E_h$ ) im Vergleich zum Ergebnis mit QQZZ/ $\vartheta = 8$  angegeben. . . . . 108
- 6.4 Vergleich der unoptimierten und optimierten Integralschranken für lineare Alkane in der 6-31G\* Basis. Aufgelistet sind die Zahlen an signifikanten Coulomb-Integralprodukten (in Millionen), das Skalenverhalten  $N^x$  im Vergleich zum nächstkleineren Molekül, sowie der numerische Fehler relativ zum Ergebnis mit QQZZ/ $\vartheta = 8$  (in  $\mu$ Hartree). Als Screening-Thresholds wurden  $10^{-6}$  für QQZZ und MBIE sowie  $10^{-8}$  für die exakte Integralzahl verwendet, um vergleichbare numerische Fehler zu erhalten. . . . . 116

7.1	Vergleich einfacher Implementierungen der Multipolentwicklung (MPE), Resolution of the Identity (RI), Pseudospektral- (PS) sowie Fourier-Transform-Coulomb-Methode (FTC) im Rahmen der MP2-Theorie. Alle Daten beziehen sich auf die Kohlenstoffatome in einer homologen Reihe von linearen Alkanen $C_nH_{2n+2}$ . Zur Kennzeichnung der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden folgende Symbole verwendet: + = Vorteile überwiegen, +/- = Vor- und Nachteile ausgewogen, - = Nachteile überwiegen. . . . .	132
7.2	Gegenüberstellung der Rechenzeiten (in Minuten) für die Integraltransformation im Rahmen der AO-MP2-Methode bei konventioneller und $FTC_{\mu\mu}$ -basierter Transformation für verschiedene Thresholds bei linearen Alkanen in der 6-31G* Basis (erster Laplace-Koeffizient). . . . .	137
7.3	Fehler (in $\mu$ Hartree) in der Coulomb-Korrelationsenergie beim FTC-Algorithmus verglichen mit der konventionellen Transformation gleichen Thresholds für lineare Alkane in der 6-31G* Basis (erster Laplace-Koeffizient). . . . .	137
7.4	Rechenzeiten (in Minuten) der Coulomb-Korrelationsenergie für konjugierte Polyene in der VDZ(d)-Basis. . . . .	139
7.5	Rechenzeiten (in Sekunden) für die MP2-Coulomb-Korrelationsenergie bei linearen Alkanen $C_nH_{2n+2}$ innerhalb der VDZ-Basis bei Thresholds von $10^{-5}$ für die MO-basierten Verfahren und $10^{-7}$ für AO-MP2 <sub>J</sub> ( $FTC_{\mu\mu}$ ). Das Skalenverhalten $N^x$ der Rechenzeit in Bezug auf das nächst kleinere System ist jeweils in Klammern angegeben. . . . .	139
7.6	Absoluter Fehler $\epsilon_{tot}$ in der MP2-Coulomb-Korrelationsenergie (in $\mu$ Hartree) für lineare Alkane $C_nH_{2n+2}$ innerhalb der VDZ-Basis relativ zum kanonischen Ergebnis (MO-MP2 <sub>J</sub> / $10^{-10}$ ). Für die MO-basierten Verfahren wurde ein Threshold von $10^{-5}$ verwendet, für AO-MP2 <sub>J</sub> ( $FTC_{\mu\mu}$ ) ein Threshold von $10^{-7}$ . $\epsilon_{FTC}$ bezeichnet den Fehler, der durch die Verwendung der FTC-Methode verursacht wird. Ebenfalls angegeben ist der Fehler $\epsilon_{atom}$ pro Atom. . . . .	140
7.7	Rechenzeiten $t$ (in Minuten) für die MP2-Coulomb-Korrelationsenergie bei linearen Alkanen $C_nH_{2n+2}$ innerhalb der VDZ(d)-Basis. Das Skalenverhalten $N^x$ der Rechenzeit in Bezug auf das nächst kleinere System ist jeweils in Klammern angegeben. Ebenfalls angegeben ist der numerische Fehler (err) in $\mu$ Hartree im Vergleich zum MO-MP2 <sub>J</sub> / $10^{-10}$ Ergebnis. Als Screening-Thresholds wurde $10^{-5}$ für die MO-basierten Methoden und $10^{-7}$ für AO-MP2 <sub>J</sub> ( $FTC_{\mu\mu}$ ) verwendet. . . . .	142
7.8	Rechenzeiten $t$ (in Minuten) für die MP2-Coulomb-Korrelationsenergie bei linearen Alkanen $C_nH_{2n+2}$ in der VTZ(d)-Basis. Das Skalenverhalten $N^x$ der Rechenzeit in Bezug auf das nächst kleinere System ist jeweils in Klammern angegeben. Ebenfalls angegeben sind die numerischen Fehler (err) in $\mu$ Hartree im Vergleich zur MO-MP2 <sub>J</sub> / $10^{-10}$ Berechnung. Als Screening-Thresholds wurde $10^{-5}$ für die MO-basierten Methoden und $10^{-7}$ für AO-MP2 <sub>J</sub> ( $FTC_{\mu\mu}$ ) verwendet. . . . .	142
7.9	Skalenverhalten der Rechenzeit bei gleicher Molekülgröße beim Übergang von der VDZ(d)- in die VTZ(d)-Basis. . . . .	143

---

7.10	Vergleich der Rechenzeiten (in Stunden) der Coulomb-Korrelationsenergie für DNA-Moleküle in der 6-31G* Basis. . . . .	144
8.1	Vergleich der Dispersionsenergie $E_{disp}^{(20)}$ für die SAPT-Implementierungen dieser Arbeit mit Literaturwerten (alle in kcal/mol). . . . .	176
8.2	Rechenzeiten $t$ (in Sekunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie $E_{disp}^{(20)}$ für lineare Fluorwasserstoffketten $(HF)_n$ in der 6-31G* Basis mit der MO-basierten und der AO-basierten SAPT-Implementierung dieser Arbeit. Ebenfalls notiert sind das effektive Skalenverhalten $M^x$ und der Fehler (in kcal/mol) verglichen mit der MO-basierten Berechnung mit Integralthreshold $10^{-\vartheta=10}$ . . . . .	177
8.3	Zeiten $t$ (in Sekunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie $E_{disp}^{(20)}$ für lineare Fluorwasserstoffketten $(HF)_n$ in der aug-cc-pVDZ-Basis im Rahmen der MO- und AO-basierten SAPT-Implementierungen dieser Arbeit. Ebenfalls notiert sind das effektive Skalenverhalten $M^x$ und der Fehler (in kcal/mol) verglichen mit MO-SAPT bei einem Integralthreshold von $10^{-\vartheta=10}$ . . . . .	178
8.4	Rechenzeiten $t$ (in Sekunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie $E_{disp}^{(20)}$ in der aug-cc-pVTZ-Basis für lineare Fluorwasserstoffketten $(HF)_n$ im Rahmen der MO- und AO-basierten SAPT-Implementierungen dieser Arbeit. Ebenfalls notiert sind das effektive Skalenverhalten $M^x$ und der Fehler (in kcal/mol) verglichen mit MO-SAPT bei einem Integralthreshold von $10^{-\vartheta=10}$ . . . . .	179
8.5	Skalenverhalten der Rechenzeit beim Übergang von der aug-cc-pVDZ- zur aug-cc-pVTZ-Basis bei fester Molekülgröße (Threshold $10^{-6}$ ). . . . .	179
8.6	Rechenzeiten $t$ (in Stunden) für die Berechnung der Dispersionsenergie zwischen DNA-Basen in der 6-31G* Basis im Rahmen des supermolekularen Ansatzes und der SAPT-Implementierungen dieser Arbeit. Das Skalenverhalten $N^x$ im Vergleich zum jeweils kleineren System ist ebenfalls angegeben. . . . .	180
8.7	Numerischer Fehler (in kcal/mol) in der Dispersionsenergie zwischen DNA-Basenpaaren in der 6-31G* Basis verglichen mit der MO-SAPT-Implementierung und einem Threshold von $10^{-10}$ . . . . .	180



# Liste der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
AIMD	Ab-Initio-Moleküldynamik
AO	Atomorbital
AO-MP2	AO-basierte MP2-Implementierung mithilfe des Laplace-Ansatzes
AO-MP2 <sub>J</sub>	Coulomb-Teil der AO-MP2-Methode
AO-MP2 (FTC)	AO-MP2 mit Integralbildung mithilfe der FTC-Methode
AO-SAPT	AO-basierte Implementierung der SAPT unter Verwendung des Laplace-Ansatzes, MBIE-Screening und FTC-Integralbildung
BF	Basisfunktion(en)
BO	Born-Oppenheimer
BOMD	Born-Oppenheimer-Moleküldynamik
CC	Coupled Cluster
CFMM	Continuous Fast Multipole Method
CCPT	Coupled-Cluster-Störungstheorie
CI	Configuration Interaction
CPMD	Car-Parrinello-Moleküldynamik
CSF	Configuration State Function
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIMMP2	Diatomics In Molecules MP2-Methode
EL	Extended Lagrangian
ELMD	Extended Lagrangian Molecular Dynamics
ERI	Zweielektronenabstoßungsintegral ( <i>electron repulsion integral</i> )
FC	Frozen Core
FF	Fernfeld ( <i>far-field</i> )
FMM	Fast Multipole Method
FTC	Fourier-Transform-Coulomb-Methode
FTC <sub><math>\mu\mu</math></sub>	Fourier-Transform-Coulomb-Methode für transformierte Zweielektronenintegrale im Rahmen der AO-MP2-Methode; Vorkontraktion über die Basisfunktionsindices
FTC <sub><math>ii</math></sub>	Fourier-Transform-Coulomb-Methode für transformierte Zweielektronenintegrale im Rahmen der AO-MP2-Methode; Vorkontraktion über die Auxiliarindices

GGA	Generalized Gradient Approach
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IP	Ionisierungspotential
KS	Kohn-Sham
LMO	Lokalisiertes Molekülorbital
LMP2	Lokale MP2-Methoden
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MD	Moleküldynamik
MBIE	Multipole Based Integral Estimates
MBIE <sub>opt</sub>	Optimierte MBIE-Integralschranken
MBIE <sub>corr</sub>	Für den Einsatz bei transformierten Integralen optimierte MBIE-Integralschranken
MBIE-MD	MD-Simulationen mithilfe der MBIE-Integralschranken
MBIE-MD (Fock)	MBIE-MD mit Abspeicherung der Fock-Matrix
MBIE-MD (mpc-Fock)	MBIE-MD mit multipolkorrigierter Abspeicherung der Fock-Matrix
MBIE-MD (Ints)	MBIE-MD mit Abspeicherung der Zweielektronenintegrale
MBIE-MD (mpc-Ints)	MBIE-MD mit multipolkorrigierter Abspeicherung der Zweielektronenintegrale
MM0	Empirische Integralschranke (Multipolentwicklung 0. Ordnung)
MM1	Empirische Integralschranke (Multipolentwicklung 1. Ordnung)
MO	Molekülorbital
MP-1	Multipolkorrektur 1. Ordnung
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MP <sub>n</sub>	Møller-Plesset-Störungstheorie <i>n</i> -ter Ordnung
MO-MP2	MO-basierte MP2-Implementierung
MO-SAPT	MO-basierte Implementierung der SAPT
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
MPE	Multipolentwicklung
MR	Multi-Reference-Methoden
NF	Nahfeld ( <i>near-field</i> )
PS	Pseudo-Spektralmethoden
QQ	Schwarz-Integralschranken für untransformierte Integrale
QQ/R	Empirische Integralschranke für untransformierte Integrale
QQZZ	Schwarz-Integralschranken für transformierte Integrale im Rahmen der AO-MP2-Methode
RI	Resolution of the Identity
RI-MP2	MP2-Methode unter Verwendung des RI-Ansatzes
RSPT	Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory
Ry	Rydberg
SAPT	Symmetrieadaptierte Störungstheorie ( <i>symmetry adapted perturbation theory</i> )

SCF	Self-Consistent-Field-Methode
SR	Single-Reference-Methoden
SRS	Symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie ( <i>symmetrized Rayleigh-Schrödinger theory</i> )
TRIMMP2	Triatomics In Molecules MP2-Methode
XC	Austausch-Korrelation ( <i>exchange correlation</i> )



# Literaturverzeichnis

- [1] Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **123**, 184101 (2005), *Multipole-based integral estimates for the rigorous description of distance dependence in two-electron integrals.*
- [2] Daniel S. Lambrecht, Bernd Doser und Christian Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **123**, 184102 (2005), *Rigorous integral screening for electron correlation methods.*
- [3] Laszlo Füsti-Molnar und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **116**, 7795 (2002), *Accurate molecular integrals and energies using combined plane wave and Gaussian basis sets in molecular electronic structure theory.*
- [4] P. A. M. Dirac, *Lectures on quantum mechanics*, Dover, New York, 2001.
- [5] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 2. Auflage, 1994.
- [6] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1967.
- [7] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik – Quantenmechanik*, Bd. 3, Akademie-Verlag Berlin, 9. Auflage, 1986.
- [8] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik – Quantenelektrodynamik*, Bd. 4, Akademie-Verlag Berlin, 7. Auflage, 1991.
- [9] Bransden und Joachain, *Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Harlow, England, 2. Auflage, 2000.
- [10] Albert Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover, Mineola, New York, 1999.
- [11] A. S. Dawydow, *Quantenmechanik*, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 8. Auflage, 1992.
- [12] Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley & Sons, New York, 3. Auflage, 1998.
- [13] Richard M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods: Basic Theory and Practical Density Functional Approaches*, Bd. 1-2, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

- [14] N. H. March, W. H. Young und S. Sampanthar, *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, Dover, New York, 1995.
- [15] Alexander L. Fetter und John Dirk Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Dover, New York, 2003.
- [16] W. Heitler, *The quantum theory of radiation*, Dover, New York, 1953.
- [17] Werner Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 1, VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1992.
- [18] Werner Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2, VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1992.
- [19] Attila Szabo und Neill Ostlung, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, Mineola NY, 1996.
- [20] Trygve Helgaker, Poul Jørgenson und Jeppe Olsen, *Modern Electronic Structure Theory*, Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [21] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 4. Auflage, 1991.
- [22] Roy McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics (Theoretical Chemistry)*, Academic Press Limited, London, 2. Auflage, 1989.
- [23] George C. Schatz und Mark A. Ratner, *Quantum Mechanics in Quantum Chemistry*, Dover, New York, 2002.
- [24] Paul von Ragué Schleyer, Peter R. Schreiner, Norman L. Allinger, Tim Clark, Johann Gasteiger, Peter Kollman und Henry F. Schaefer III (Editoren), Bd. 1-5 der *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 1998.
- [25] S. Wilson (Editor), *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Bd. 1-5, Wiley, New York, 2003.
- [26] Peter W. Atkins und Ronald S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 4. Auflage, 2005.
- [27] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926), *Quantisierung als Eigenwertproblem (erste Mitteilung)*.
- [28] M. Born und R. A. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927), *Zur Quantentheorie der Molekeln*.
- [29] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.

- [30] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945.
- [31] D. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory*, Bd. 1, World Scientific Publishing, Singapore, 1995.
- [32] D. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory*, Bd. 2, World Scientific Publishing, Singapore, 1995.
- [33] R. D. Levine und R. B. Bernstein, *Molekulare Reaktionsdynamik*, Teubner, Stuttgart, 1991.
- [34] Werner Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **90**, 909 (1997), *The adiabatic approximation I. The physical background of the Born-Handy ansatz.*
- [35] Jürgen Gauss, Attila Tajti, Mihály Kállay, John F. Stanton und Péter G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **125**, 144111 (2006), *Analytic calculation of the diagonal Born-Oppenheimer correction within configuration-interaction and coupled-cluster theory.*
- [36] W. Kołos und L. Wolniewicz, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 473 (1963), *Nonadiabatic theory for diatomic molecules and its application to the hydrogen molecule.*
- [37] John von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1996.
- [38] D. R. Hartree, **24**, 89 (1928), *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. I. Theory and methods.*
- [39] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930), *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems.*
- [40] Walter Ritz, *Gesammelte Werke - Oeuvres*, Société Suisse de Physique, Gauthier-Villars, Paris, 1911.
- [41] S. T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1974.
- [42] Jamie S. Andrews, Dylan Jayatilaka, Richard G. A. Bone, Nicholas C. Handy und Roger D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 423 (1991), *Spin contamination in single-determinant wave functions.*
- [43] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **200**, 542 (1950), *Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system.*
- [44] Thom H. Dunning, Jr., *Correlation consistent basis sets*, Bd. 2 der *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 88–115, Wiley & Sons, New York, 1998.

- [45] Werner Kutzelnigg, *Int. J. Quantum Chem.* **51**, 447 (1994), *Theory of the expansion of wave functions in a Gaussian basis.*
- [46] Peter R. Taylor und Jan Almlöf, *Adv. Quant. Chem.* **22**, 301 (1991), *Atomic natural orbital (ANO) basis sets for quantum-chemical calculations.*
- [47] Thom H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989), *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.*
- [48] David E. Woon und Thom H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993), *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon.*
- [49] David Feller und Ernest R. Davidson, *Basis sets for ab initio molecular orbital calculations and intermolecular interactions*, Bd. 1 der *Reviews in Computational Chemistry*, Kapitel 1, S. 1–44, 1990.
- [50] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951), *New developments in molecular orbital theory.*
- [51] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 541 (1951), *The molecular-orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials.*
- [52] W. Pauli, *Collected works*, Bd. 1-2, Wiley, New York, 1964.
- [53] Peter Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980), *Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration.*
- [54] Peter Pulay, *J. Comp. Chem.* **3**, 556 (1982), *Improved SCF convergence acceleration.*
- [55] Pál Császár und Péter Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31 (1984), *Geometry optimization by direct inversion in the iterative subspace.*
- [56] Tracy P. Hamilton und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **84**, 5728 (1986), *Direct inversion in the iterative subspace (DIIS) optimization of open-shell, excited-state and small multiconfiguration SCF wave functions.*
- [57] P. O. Löwdin, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [58] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1490 (1955), *Quantum theory of many-particle systems. II. Study of the ordinary Hartree-Fock approximation.*
- [59] J. Čížek und J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **47**, 3976 (1967), *Stability conditions for the solutions of the Hartree-Fock equations for atomic and molecular systems. Applications to the pi-electron model of cyclic polyenes.*

- [60] J. Paldus und J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **52**, 2919 (1970), *Stability conditions for the solutions of the Hartree-Fock equations for atomic and molecular systems. II Simple open-shell case.*
- [61] J. Paldus und J. Čížek, *Phys. Rev. A* **2**, 2268 (1970), *Stability conditions for the solutions of the Hartree-Fock equations for atomic and molecular systems. VI. Singlet-type instabilities and charge-density-wave Hartree-Fock solutions for cyclic polyenes.*
- [62] J. Paldus und J. Čížek, *Phys. Rev. A* **3**, 525 (1971), *Stability conditions for the solutions of the Hartree-Fock equations for atomic and molecular systems. V. The non-analytic behavior of the broken-symmetry solutions at the branching point.*
- [63] Chengzheng Hu und Hendrik J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem.* **26**, 659 (1989), *Symmetric and symmetry-broken Hartree-Fock solutions of one-dimensional models.*
- [64] Dominique Dehareng und Georges Dive, *J. Comp. Chem.* **21**, 483 (2000), *Hartree-Fock instabilities and electronic properties.*
- [65] M. Kaupp, M. Bühl und V. G. Malkin (Editoren), *Calculation of NMR and EPR Parameters*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [66] C. Ochsenfeld, S. P. Brown, I. Schnell, J. Gauss und H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2597 (2001), *Structure assignment in the solid state by coupling quantum chemical calculations and NMR experiments: columnar hexabenzocoronene derivatives.*
- [67] C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach und F.-G. Klärner, *Solid State. Nucl. Magn. Reson.* **22**, 128 (2002), *A study of a molecular tweezer host-guest system by a combination of quantum-chemical calculations and solid-state NMR experiments.*
- [68] S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner und H. W. Spiess, *Angew. Chem.* **113**, 740 (2001), *Struktur und Dynamik des Wirt-Gast-Komplexes einer molekularen Pinzette: Synthese, Festkörper-NMR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen.*
- [69] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und F. Koziol, *Angew. Chem.* **116**, 4585 (2004), *Ab Initio NMR Spectra for Molecular Systems with a Thousand and More Atoms: A Linear-Scaling Method.*
- [70] S.P. Brown, T. Schaller, U.P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner und H.W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 717 (2001), *Structure and dynamics of the host-guest complex of a molecular tweezer: Coupling synthesis, solid-state NMR, and quantum-chemical calculations.*

- [71] M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader, F. Koziol, C. Ochsenfeld, J. Polkowska, M. Lobert, J. Kahlert und F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **11**, 477 (2005), *Selective complexation of n-alkylpyridinium salts: Binding of NAD+ in water.*
- [72] P. Knowles, M. Schütz und H. J. Werner, *Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules*, Bd. 3 der *NIC Series: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, S. 97–197, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2. Auflage, 2000.
- [73] R. G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Bd. 16 der *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- [74] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999), *Nobel lecture: Electronic structure of matterwave functions and density functionals.*
- [75] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964), *Inhomogeneous electron gas.*
- [76] P. M. W. Gill, B. G. Johnson und J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 506 (1993), *A standard grid for density functional calculations.*
- [77] P. M. Boerrigter, G. te Velde und E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 87 (1988), *Three-dimensional numerical integration for electronic structure calculations.*
- [78] Thomas L. Beck, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 477 (1997), *Real-space multigrid solution of electrostatics problems and the Kohn-Sham equations.*
- [79] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988), *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules.*
- [80] Viktor Szalay, *J. Chem. Phys.* **125**, 154115 (2006), *Optimal grids for generalized finite basis and discrete variable representations: Definition and method of calculation.*
- [81] Michael E. Colvin, Jeffrey S. Nelson, Eugenia Mori, Curtis L. Janssen und Carl F. Melius, *Grid-based methods for biochemical ab initio quantum chemical applications*, Technical report, Sandia Ntl. Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94551, 1997, Sandia Report SAND97-8217 UC-401.
- [82] Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist und Laura Gagliardi, *Theoret. Chim. Acta* **106**, 178 (2001), *Molecular integrals by numerical quadrature. I. Radial integration.*
- [83] R. Nesbet und R. Colle, *J. Math. Chem.* **26**, 233 (2000), *Does an exact local exchange potential exist?*

- [84] Werner Kutzelnigg, *Are Density Functional Theory and ab-initio Quantum Chemistry living in different worlds?*, Berlin, 2006, Symposium on Theoretical Chemistry (STC).
- [85] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965), *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.*
- [86] J. A. Pople, P. W. Gill und B. G. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 557 (1992), *Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set.*
- [87] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003), *Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids.*
- [88] Nicholas C. Handy, *Density functional theory*, Bd. 2 der *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Kapitel 3, Springer, Berlin, 1994.
- [89] Arthur J. Freeman, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **25**, 7 (1995), *Density functional theory as a major tool in computational materials science.*
- [90] Wolfgang Hieringer und Andreas Görling, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 557 (2006), *Failure of time-dependent density functional theory for excitations in spatially separated systems.*
- [91] Erin R. Johnson, Robert A. Wolkow und Gino A. DiLabio, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 334 (2004), *Application of 25 density functionals to dispersion-bound homomolecular dimers.*
- [92] Sławomir M. Cybulski und Christopher E. Severson, *J. Chem. Phys.* **122**, 014117 (2005), *Critical examination of the supermolecule density functional theory calculations of intermolecular interactions.*
- [93] Sándor Kristyán und Péter Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 175 (1994), *Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces?*
- [94] Paula Mori-Sánchez, Aron J. Cohen und Weitao Yang, *J. Chem. Phys.* **125**, 201102 (2006), *Many-electron self-interaction error in approximate density functionals.*
- [95] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934), *Note on an approximation treatment for many-electron systems.*
- [96] Rodney J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 259 (1981), *Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules.*
- [97] Karl F. Freed, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **22**, 313 (1971), *Many-body theories of the electronic structure of atoms and molecules.*

- [98] Erwin Schrödinger, *Collected papers on Wave Mechanics*, Blackie & Sons, London, 1929.
- [99] Florian Weigend, Marco Häser, Holger Patzelt und Reinhart Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998), *RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency*.
- [100] Jeppe Olsen, Ove Christiansen, Henrik Koch und Poul Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **105**, 5082 (1996), *Surprising cases of divergent behaviour in Møller-Plesset perturbation theory*.
- [101] Jeppe Olsen, Poul Jørgensen, Trygve Helgaker und Ove Christiansen, *J. Chem. Phys.* **112**, 9736 (2000), *Divergence in Møller-Plesset theory: A simple explanation based on a two-state model*.
- [102] Alexy V. Sergeev und David Z. Goodson, *J. Chem. Phys.* **124**, 094111 (2006), *Singularities of Møller-Plesset energy functions*.
- [103] T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators*, Bd. 132 der *Grundlehren der mathematischen Wissenschaften*, Springer, Berlin, 2. Auflage, 1980.
- [104] R. J. Bartlett und J. F. Stanton, *Application of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial*, Bd. 5 der *Reviews in Computational Chemistry*, S. 65–169, VCH Publishers, New York, 1990.
- [105] Robert J. Buenker, Sigrid D. Peyerimhoff und Pablo J. Bruna, *Development of a computational strategy in electronic structure calculations: error analysis in configuration interaction treatments*, Bd. 67 (Comput. Theor. Org. Chem.) der *NATO Series C: Mathematical and physical sciences*, S. 55–76, Springer Netherland, Dordrecht, 1981.
- [106] Joseph E. Subotnik und Martin Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **125**, 074116 (2006), *A near linear-scaling smooth local coupled cluster algorithm for electronic structure*.
- [107] F. Coester, *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958), *Bound states of a many-particle system*.
- [108] F. Coester und H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960), *Short-range correlations in nuclear wave functions*.
- [109] H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **22**, 177 (1969), *Compound pair states in imperfect Fermi gases*.
- [110] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966), *Correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wave function components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*.

- [111] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969), *Use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules.*
- [112] Richard D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*, Dover, New York, 2. Auflage, 1967.
- [113] K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **97**, 1353 (1955), *Two-body forces and nuclear saturation. III. Details of the structure of the nucleus.*
- [114] K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **100**, 36 (1955), *Many-body problem for strongly interacting particles. II. Linked cluster expansion.*
- [115] Stefan Goedecker, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085 (1999), *Linear scaling electronic structure methods.*
- [116] Christian Ochsenfeld, Jörg Kussmann und Daniel S. Lambrecht, *Linear-Scaling Methods in Quantum Chemistry*, Bd. 23 der *Reviews in Computational Chemistry*, S. 1–82, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2007.
- [117] Stefan Goedecker und Gustavo E. Scuseria, *Commun. Science & Engineering* **5**, 14 (2003), *Linear Scaling Electronic Structure Methods in Chemistry and Physics.*
- [118] Pablo Ordejón, *Comput. Mat. Sci.* **12**, 157 (1998), *Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics.*
- [119] Walter Kohn, *Fundamentals of density functional theory*, Bd. 500 (Density Functionals: Theory and Applications) der *Lecture Notes in Physics*, S. 1–7, Springer, Berlin, 1998.
- [120] J. Almlöf, K. Faegri und K. Korsell, *J. Comp. Chem.* **3**, 385 (1982), *Principles for a direct SCF approach to LCAO-MO ab-initio calculations.*
- [121] J. E. Almlöf, *Direct Methods in Electronic Structure Theory*, Bd. 1 der *Modern Electronic Structure Theory*, S. 121–151, World Scientific Publishing, Singapore, 1994.
- [122] Dieter Cremer und Jürgen Gauss, *J. Comp. Chem.* **7**, 274 (1986), *An Unconventional SCF Method for Calculations on Large Molecules.*
- [123] T. Helgaker und P. R. Taylor, *Gaussian Basis Sets and Molecular Integrals*, Bd. 2 der *Modern Electronic Structure Theory*, S. 725–856, 1995.
- [124] V. R. Saunders, *Molecular Integrals for Gaussian Type Functions*, in *Methods in Computational Molecular Physics*, Bd. 113 der *NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences*, S. 1–36, Springer Netherland, Dordrecht, 1983.
- [125] Larry E. McMurchie und Ernest R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **26**, 218 (1978), *One- and two-electron integrals over Cartesian Gaussian functions.*

- [126] Benny G. Johnson, Peter M. W. Gill und John A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 229 (1993), *The efficient transformation of  $(m0|n0)$  to  $(ab|cd)$  two-electron repulsion integrals.*
- [127] H. Bernhard Schlegel, *J. Chem. Phys.* **90**, 5630 (1989), *Analytical second derivatives of two electron integrals over  $s$  and  $p$  Cartesian Gaussians.*
- [128] S. Obara und A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1986), *Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions.*
- [129] S. Obara und A. Saika, *J. Chem. Phys.* **89**, 1540 (1988), *General recurrence formulas for molecular integrals over Cartesian Gaussian functions.*
- [130] Martin Head-Gordon und John A. Pople, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1985), *A method for two-electron Gaussian integral and integral derivative evaluation using recurrence relations.*
- [131] J. Rys, M. Dupuis und H. F. King, *J. Comp. Chem.* **4**, 154 (1983), *Computation of electron repulsion integrals using the Rys quadrature method.*
- [132] P. M. W. Gill, B. G. Johnson und J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 745 (1991), *Two-electron repulsion integrals over Gaussian  $s$  functions.*
- [133] P. M. W. Gill und J. A. Pople, **40**, 753 (1991), *The Prism Algorithm for two-electron integrals.*
- [134] P. M. W. Gill, M. Head-Gordon und J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 269 (1989), *An efficient algorithm for the generation of two-electron repulsion integrals over Gaussian basis functions.*
- [135] Itai Panas, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 86 (1991), *Two-electron integrals and integral derivatives revisited.*
- [136] Reinhart Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3072 (2006), *A simple algebraic derivation of the Obara–Saika scheme for general two-electron interaction potentials.*
- [137] V. Dyczmons, *Theoret. Chim. Acta* **28**, 307 (1973), *No  $N^4$ -dependence in the calculation of large molecules.*
- [138] Marco Häser und Reinhart Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **10**, 104 (1989), *Improvements on the Direct SCF Method.*
- [139] Hans Horn, Horst Weiß, Marco Häser, Michael Ehrig und Reinhart Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **12**, 1058 (1991), *Prescreening of two-electron integral derivatives in SCF gradient and Hessian calculations.*
- [140] R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta* **33**, 157 (1974), *Methods for efficient evaluation of integrals for Gaussian type basis sets.*

- [141] Marco Häser, *Zur Methodik der Berechnung der elektronischen Struktur mittelgroßer Moleküle*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1990.
- [142] Marco Häser, *Theoret. Chim. Acta* **87**, 147 (1993), *Møller-Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules*.
- [143] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972), *Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules*.
- [144] P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **28**, 213 (1973), *Influence of polarization functions on MO hydrogenation energies*.
- [145] W. Kohn, *Phys. Rev.* **133**, A 171 (1964), *Theory of the insulating state*.
- [146] V. Heine, *Solid State Phys.* **35**, 1 (1980), *Electronic structure from the point of view of the local atomic environment*.
- [147] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3168 (1996), *Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms*.
- [148] Reinhart Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **64**, 2706 (1976), *Long-range behavior of natural orbitals and electron density*.
- [149] Reinhart Ahlrichs, Maria Hoffmann-Ostenhof und Thomas Hoffmann-Ostenhof, *J. Chem. Phys.* **68**, 1402 (1978), *Bounds for the long-rang behavior of electronic wavefunctions*.
- [150] C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 399 (1997), *A reformulation of the coupled perturbed self-consistent field equations entirely within a local atomic orbital density matrix-based scheme*.
- [151] J. des Cloizeaux, *Phys. Rev.* **135**, A685 (1964), *Energy bands and projection operators in a crystal: Analytic and asymptotic properties*.
- [152] J. des Cloizeaux, *Phys. Rev.* **135**, A698 (1964), *Analytical properties of n-dimensional energy bands and Wannier functions*.
- [153] Walter Kohn, *Phys. Rev.* **115**, 809 (1959), *Analytic properties of Bloch waves and Wannier functions*.
- [154] Walter Kohn, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 167 (1993), *Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms*.
- [155] T. Arias, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 267 (1999), *Multiresolution analysis of electronic structure: semicardinal and wavelet bases*.

- [156] P. E. Maslen, C. Ochsenfeld, C. A. White, M. S. Lee und M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2215 (1998), *Locality and sparsity of ab initio one-particle density matrices and localized orbitals*.
- [157] D. A. Drabold, U. Stephan, J. Dong und S. M. Nakhmanson, *J. Mol. Graph. & Modelling* **17**, 285 (1999), *The structure of electronic states in amorphous silicon*.
- [158] S. Goedecker, *J. Comput. Phys.* **118**, 261 (1995), *Linear scaling electronic structure methods*.
- [159] S. Itoh, P. Ordejón, D. Drabold und R. Martin, *Comput. Phys. Commun.* **88**, 173 (1996), *Structure and energetics of giant fullerenes: An order-N molecular-dynamics study*.
- [160] C. Ochsenfeld, C. A. White und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 1663 (1998), *Linear and sublinear scaling formation of Hartree-Fock type exchange matrices*.
- [161] C. Ochsenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 216 (2000), *Linear scaling exchange gradients for Hartree-Fock and hybrid density functional theory*.
- [162] W. Liang, Y. Shao, C. Ochsenfeld, A. T. Bell und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 43 (2002), *Fast evaluation of a linear number of local exchange matrices*.
- [163] E. Schwegler und M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **105**, 2726 (1996), *Linear scaling computation of the Hartree-Fock exchange matrix*.
- [164] M. Challacombe und E. Schwegler, *J. Chem. Phys.* **106**, 5526 (1997), *Linear scaling computation of the Fock matrix*.
- [165] E. Schwegler, M. Challacombe und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **106**, 9708 (1997), *Linear scaling computation of the Fock matrix. II. Rigorous bounds on exchange integrals and incremental Fock build*.
- [166] E. Schwegler und M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **111**, 6223 (1999), *Linear scaling computation of the Fock matrix. IV. Multipole accelerated formation of the exchange matrix*.
- [167] C. K. Gan und M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **20**, 9128 (2003), *Linear scaling computation of the Fock matrix. VI. Data parallel computation of the exchange-correlation matrix*.
- [168] J. C. Burant, G. E. Scuseria und M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **105**, 8969 (1996), *A linear scaling method for Hartree-Fock exchange calculations of large molecules*.
- [169] E. Schwegler und M. Challacombe, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 344 (2000), *Linear scaling computation of the Fock matrix. III. Formation of the exchange matrix with permutational symmetry*.

- [170] L. Greengard, *Science* **265**, 909 (1994), *Fast Algorithms for Classical Physics*.
- [171] J. Barnes und P. Hut, *Nature (London)* **324**, 446 (1986), *A hierarchical  $\mathcal{O}(N \log N)$  force-calculation algorithm*.
- [172] M. Challacombe, E. Schwegler und J. Almlöf, *Modern Developments in Hartree-Fock Theory: Fast Methods for Computing the Coulomb Matrix*, Bd. 53 der *Computational Chemistry: Review of Current Trends*, World Scientific, Singapore, 1996.
- [173] M. Challacombe, E. Schwegler und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **104**, 4685 (1995), *Fast assembly of the Coulomb matrix: A quantum chemical tree code*.
- [174] L. Greengard und V. Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **60**, 187 (1990), *Rapid solution of integral equations of classical potential theory*.
- [175] R. Beatson und L. Greengard, [www.math.nyu.edu/faculty/greengar/shortcourse-fmm.pdf](http://www.math.nyu.edu/faculty/greengar/shortcourse-fmm.pdf), *A Short Course on Fast Multipole Methods*.
- [176] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 8 (1994), *The Continuous Fast Multipole Method*.
- [177] C. A. White und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994), *Derivation and efficient implementation of the fast multipole method*.
- [178] C. A. White und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **105**, 5061 (1996), *Rotating around the angular momentum barrier in fast multipole method calculations*.
- [179] H. G. Petersen, D. Soelvason, J. W. Perram und E. R. Smith, *J. Chem. Phys.* **101**, 8870 (1994), *The very fast multipole method*.
- [180] M. C. Strain, G. E. Scuseria und M. J. Frisch, *Science* **271**, 51 (1996), *Achieving linear scaling for the electronic quantum Coulomb problem*.
- [181] Peter David Haynes, *Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations*, Dissertation, Christ's College, Cambridge, 1998.
- [182] Frederick W. Byron, Jr. und Robert W. Fuller, *Mathematics of classical and quantum physics*, Dover, New York, 1992.
- [183] G. B. Arfken und H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, London, 2001.
- [184] Guntram Rauhut, James W. Boughton und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **103**, 5662 (1995), *Modeling localized electron pair correlation energies*.
- [185] Martin Schütz, Georg Hetzer und Hans-Joachim Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999), *Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2*.

- [186] J. E. Almlöf, *Theoret. Chim. Acta* **97**, 10 (1997), *Methods for the rapid evaluation of electron repulsion integrals in large-scale LCGO calculations*, Original: USIP Report 72-09 (1972), republiert in *Theor. Chem. Acc.*
- [187] W. I. Smirnow, *Lehrgang der höheren Mathematik*, Bd. 3/II, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 14. Auflage, 1995.
- [188] W. I. Smirnow, *Lehrgang der höheren Mathematik*, Bd. 4/I, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 6. Auflage, 2000.
- [189] W. I. Smirnow, *Lehrgang der höheren Mathematik*, Bd. 4/II, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 13. Auflage, 1995.
- [190] W. I. Smirnow, *Lehrgang der höheren Mathematik*, Bd. 5, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 11. Auflage, 1962.
- [191] C. J. F. Böttcher, *Theory of electric polarization*, Bd. 1 – Dielectrics in static fields, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1973.
- [192] A. D. Buckingham, *Basic theory of intermolecular forces: Applications to small molecules*, Kapitel 1, S. 1–68, *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Wiley–Interscience, Bath, 1979.
- [193] P. M. Morse und H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Bd. 1, McGraw-Hill Education, Tokyo, 1953.
- [194] P. M. Morse und H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Bd. 2, McGraw-Hill Education, Tokyo, 1953.
- [195] J. Cipriani und B. Silvi, *Mol. Phys.* **45**, 259 (1982), *Cartesian expression of electric multipole moments*.
- [196] Ivo Kabadshow und Holger Dachsel, *The estimation of charge extensions in the Continuous Fast Multipole Method (CFMM)*, Technical report, Neumann Institute of Scientific Computing, 2004.
- [197] H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1947.
- [198] F. Maeder und W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* **32**, 457 (1978), *Natural states of interacting systems and their use for the calculation of intermolecular forces. II. Natural states in the asymptotic  $1/R$  expansion*.
- [199] Reinhart Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **41**, 7 (1976), *Convergence properties of the intermolecular force series ( $1/R$ -expansion)*.

- [200] Andrei V. Scherbinin, Vladimir I. Pupyshev und Nikolai F. Stepanov, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 843 (1996), *On the use of multipole expansion of the Coulomb potential in quantum chemistry.*
- [201] Peter M. W. Gill, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 193 (1997), *A new expansion of the Coulomb interaction.*
- [202] M. Rafat und P. L. A. Popelier, *J. Chem. Phys.* **124**, 144102 (2006), *A convergent multipole expansion for 1,3 and 1,4 Coulomb interactions.*
- [203] A. J. Stone, *The calculation of intermolecular potential energy surfaces*, Bd. 227 der *NATO ASI Series B: Physics*, Springer Netherland, Dordrecht, 1990.
- [204] W. I. Smirnow, *Lehrgang der höheren Mathematik*, Bd. 1, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 21. Auflage, 1971.
- [205] W. I. Smirnow, *Lehrgang der höheren Mathematik*, Bd. 2, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 17. Auflage, 1972.
- [206] K. N. Kudin und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **111**, 2351 (1999), *Range definitions for Gaussian-type charge distributions in fast multipole methods.*
- [207] P. M. W. Gill, B. G. Johnson und J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 65 (1994), *A simple yet powerful upper bound for Coulomb integrals.*
- [208] J. Kong, C. A. White, A. I. Krylov, C. D. Sherrill, R. D. Adamson, T. R. Furlani, M. S. Lee, A. M. Lee, S. R. Gwaltney, T. R. Adams, H. Daschel, W. Zhang, P. P. Korambath, C. Ochsenfeld, A. T. B. Gilbert, G. S. Keziora, D. R. Maurice, N. Nair, Y. Shao, N. A. Besley, P. E. Maslen, J. P. Dombroski, J. Baker, E. F. C. Byrd, T. v. Voorhis, M. Oumi, S. Hirata, C.-P. Hsu, N. Ishikawa, J. Florian, A. Warshel, B. G. Johnson, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon und J. A. Pople, *J. Comp. Chem.* **21**, 1532 (2000), *Q-Chem 2.0: A high performance ab initio electronic structure program package.*
- [209] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [210] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley, New York, 1992.
- [211] D. L. Thompson, *Trajectory Simulations of Molecular Collisions: Classical treatment*, Bd. 3 der *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 3056–3073, Wiley, Chichester, 1998.
- [212] D. L. Bunker, *Meth. Comput. Phys.* **10**, 287 (1971), *Classical trajectory methods.*

- [213] L. M. Raff und D. L. Thompson, *The Classical Trajectory Approach to Reactive Scattering*, CRC Press, Boca Raton, 1985.
- [214] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 1995.
- [215] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, 2. Auflage, 2002.
- [216] J. A. McCammon und S. C. Harvey, *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, Cambridge University Press, 1987.
- [217] W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, *Computer Simulation of Biomolecular Systems: Theoretical and Experimental Applications*, Alliant Computer Systems Corporation, ESCOM: Leiden, 1989.
- [218] P. Kollman, *Chem. Rev.* **93**, 2395 (1993), *Free energy calculations: Applications to chemical and biochemical phenomena*.
- [219] D. L. Beveridge und F. M. DiCapua, *Annual Reviews of Biophysics and Biophysical Chemistry* **18**, 431 (1989), *Free energy via molecular simulation: applications to chemical and biomolecular systems*.
- [220] P. Auffinger und E. Weshof, *Molecular Dynamics: Simulation of Nucleic Acids*, Bd. 3 der *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 1628–1639, Wiley, Chichester, 1998.
- [221] H. J. C. Berendsen und D. P. Tieleman, *Molecular Dynamics: Studies of Lipid Bilayers*, Bd. 3 der *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 1628–1639, Wiley, Chichester, 1998.
- [222] L. Pedersen und T. Darden, *Molecular Dynamics: Techniques and Applications to Proteins*, Bd. 3 der *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 1650–1659, Wiley, Chichester, 1998.
- [223] Wilfred F. van Gunsteren, Dirk Bakowies, Riccardo Baron, Indira Chandrasekhar, Markus Christen, Xavier Daura, Peter Gee, Daan P. Geerke, Alice Glättli, Philippe H. Hünenberger, Mika A. Kastenholtz, Chris Oostenbrink, Merijn Schenk, Daniel Trzesniak, Nico F. A. van der Vegt, and Haibo B. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4064 (2006), *Biomolecular modeling: Goals, problems, perspectives*.
- [224] David J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A* **363**, 357 (2005), *The energy landscape as a unifying theme in molecular science*.
- [225] H. B. Schlegel, *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 837 (2003), *Ab initio molecular dynamics with Born-Oppenheimer and Extended Lagrangian Methods using atom centered basis functions*.

- [226] John M. Herbert und Martin Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3269 (2005), *Accelerated, energy-conserving Born-Oppenheimer molecular dynamics via Fock matrix extrapolation.*
- [227] J. VandeVondole, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing und J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **167**, 103 (2005), *QUICKSTEP: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach.*
- [228] Peter Pulay und Géza Fogarasi, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 272 (2004), *Fock matrix dynamics.*
- [229] G. C. Schatz, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 669 (1989), *The analytical representation of electronic potential-energy surfaces.*
- [230] G. C. Schatz, *The Analytical Representation of Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions*, Advances in Molecular Electronic Structure Theory, JAI Press, London, 1990.
- [231] K. Bolton, W. L. Hase und G. H. Peslherbe, *Direct Dynamics of Reactive Systems*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [232] R. Car und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985), *Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory.*
- [233] D. Marx und J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*, Bd. 3 der *NIC Series: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, S. 329–477, 2. Auflage, 2000.
- [234] J. M. Herbert und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **121**, 11542 (2004), *Curvy-steps approach to constraint-free extended-Lagrangian ab initio molecular dynamics, using atom-centered basis functions: Convergence towards Born-Oppenheimer trajectories.*
- [235] V. Wathélet, B. Champagne, D. H. Mosley, J.-M. André und S. Massidda, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 506 (1997), *Vibrational frequencies of diatomic molecules from Car and Parrinello molecular dynamics.*
- [236] P. Tangney und S. Scandolo, *J. Chem. Phys.* **116**, 14 (2002), *An ab initio parametrized interatomic force field for silica.*
- [237] I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack und M. Parrinello, **108**, 12990 (2004), *Liquid water from first principles: Investigation of different sampling approaches.*
- [238] J. C. Grossmann, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi und G. Galli, *J. Chem. Phys.* **120**, 300 (2004), *Quantum and classical molecular dynamics simulations of hydrophobic hydration structure around small solutes.*

- [239] E. Schwegler, J. C. Grossmann, F. Gygi und G. Galli, *J. Chem. Phys.* **121**, 5400 (2004), *Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for the first principles simulations of water II.*
- [240] Jürg Hutter, *Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics (Lecture Notes)*, 2002, <http://www.pci.unizh.ch/e/download.html>.
- [241] Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld, *Untersuchungen zur Extrapolation der Hartree-Fock-Dichtematrix im Rahmen von Moleküldynamik-Simulationen*, 2006, unpubliziert.
- [242] Benedikt Schmitt, *Implementierung einer cartesischen Multipolentwicklung zur Berechnung von Vierzentren-Zweielektronen-Integralen*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2005.
- [243] B. Schmitt, D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld, *Multipole-accelerated calculation of the Hartree-Fock exchange matrix*, in Vorbereitung.
- [244] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Cauffield, G. Chang, T. Hendrickson und W. C. Still, *J. Chem. Phys.* **11**, 440 (1990), *MacroModel - an Integrated Software System for Modeling Organic and Bioorganic Molecules Using Molecular Mechanics.*
- [245] A. V. Mitin, J. Baker, K. Wolinski und P. Pulay, *J. Comp. Chem.* **24**, 154 (2002), *Parallel stored-integral and semidirect Hartree-Fock and DFT methods with data compression.*
- [246] A. V. Mitin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **592**, 115 (2002), *Large scale Hartree-Fock calculations. Compression of two-electron integrals and their indices.*
- [247] M. Fuhrmans, *Effiziente Integralstrategien in SCF-Methoden*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2005.
- [248] J. Zienau und F. Ziegner, *Private Mitteilung*, 2006.
- [249] Peter Pulay und Svein Saebø, *tca* **69**, 357 (1986), *Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory.*
- [250] Svein Saebø und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987), *Fourth-order Møller-Plesset perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method.*
- [251] Svein Saebø und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **88**, 1884 (1988), *The local correlation treatment. II. Implementation and tests.*
- [252] Svein Saebø, Wen Tong und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **98**, 2170 (1993), *Efficient elimination of basis set superposition errors by the local correlation method: Accurate ab initio studies of the water dimer.*

- [253] Svein Saebø und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **115**, 3975 (2001), *A low-scaling method for second order Møller-Plesset calculations.*
- [254] Svein Saebø, Jon Baker, Krzysztof Wolinski und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **120**, 11423 (2004), *An efficient atomic orbital based second-order MøllerPlesset gradient program.*
- [255] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **65**, 209 (1930), *The ground term of the two-electron problem: H-, He, Li+, Be++, etc.*
- [256] M. Schütz, *Nachr. Chem.* **51**, 328 (2003), *Lokale Korrelationsmethoden.*
- [257] Adel El Azhary, Guntram Rauhut, Peter Pulay und Hans-Joachim Werner, *J. Chem. Phys.* **108**, 5185 (1998), *Analytical energy gradients for local second-order Møller-Plesset perturbation theory.*
- [258] Georg Hetzer, Peter Pulay und Hans-Joachim Werner, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 143 (1998), *Multipole approximation of distant pair energies in local MP2 calculations.*
- [259] Guntram Rauhut, Peter Pulay und Hans-Joachim Werner, *J. Comp. Chem.* **19**, 1241 (1998), *Integral transformation with low-order scaling for large local second-order Møller-Plesset calculations.*
- [260] Hans-Joachim Werner, Frederick R. Manby und Peter J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **118**, 8149 (2003), *Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations.*
- [261] Georg Hetzer, Martin Schütz, Hermann Stoll und Hans-Joachim Werner, *J. Chem. Phys.* **113**, 9443 (2000), *Low-order scaling local correlation methods II: Splitting the Coulomb operator in linear scaling local second-order MøllerPlesset perturbation theory.*
- [262] P. E. Maslen und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 102 (1998), *Non-iterative local second order Møller-Plesset theory.*
- [263] P. E. Maslen und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 7093 (1998), *Noniterative local second order MøllerPlesset theory: Convergence with local correlation space.*
- [264] Martin Head-Gordon, Michael S. Lee und Paul E. Maslen, *AIP Conference Proceedings* **492**, 301 (1999), *A hierarchy of local electron correlation models based on atomic truncations.*
- [265] M. S. Lee, P. E. Maslen und Martin Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **116**, 7795 (2002), *Closely approximating second-order Møller-Plesset perturbation theory with a local triatomics in molecules model.*

- [266] Martin Head-Gordon, Paul E. Maslen und Christopher A. White, *J. Chem. Phys.* **108**, 616 (1998), *A tensor formulation of many-electron theory in a nonorthogonal single-particle basis.*
- [267] M. Head-Gordon, M. Lee, P. Maslen, T. van Voorhis und S. Gwaltney, *Tensors in Electronic Structure Theory: Basic Concepts and Applications to Electron Correlation Models*, Bd. 3 der *NIC Series: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [268] R. Friesner, R. B. Murphy, M. D. Beachy, M. N. Ringnalda, W. T. Pollard, B. D. Dunietz und Y. Cao, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1913 (1999), *Correlated ab initio electronic structure calculations for large molecules.*
- [269] Michael D. Beachy, David Chasman, Richard A. Friesner und Robert B. Murphy, *J. Comp. Chem.* **19**, 1030 (1998), *Parallel pseudospectral electronic structure: II. Localized Møller-Plesset calculations.*
- [270] Robert B. Murphy, Michael D. Beachy, Richard A. Friesner und Murco N. Ringnalda, *J. Chem. Phys.* **103**, 1481 (1995), *Pseudospectral localized Møller-Plesset methods: Theory and calculation of conformational energies.*
- [271] George A. Kaminski, Jon R. Maple, Robert B. Murphy, Dale A. Braden und Richard A. Friesner, *J. Comp. Theor. Chem.* **1**, 248 (2005), *Pseudospectral local second-order Møller-Plesset methods for computation of hydrogen bonding energies of molecular pairs.*
- [272] Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 319 (1991), *Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach.*
- [273] Marco Häser und Jan Almlöf, *J. Chem. Phys.* **96**, 489 (1992), *Laplace transform techniques in Møller-Plesset perturbation theory.*
- [274] P. Y. Ayala und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999), *Linear scaling second-order Møller-Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems.*
- [275] G. E. Scuseria und P. Y. Ayala, *J. Chem. Phys.* **111**, 8330 (1999), *Linear scaling coupled cluster and perturbation theories in the atomic orbital basis.*
- [276] Bernd Doser, *Atomorbital-basierte Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2004.
- [277] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983), *Localizability of dynamic electron correlation.*

- [278] Elias Rudberg und Pawel Salek, *J. Chem. Phys.* **125**, 084106 (2006), *Efficient implementaton of the fast multipole method.*
- [279] Peter Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* , 521 (1987), *Integral Processing in Beyond-Hartree-Froch Calculations.*
- [280] P. Pulay, S. Saebo und K. Wolinski, *Chem. Phys. Lett.* **344**, 543 (2001), *Efficient calculation of canonical MP2 energies.*
- [281] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly und J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979), *On some approximations in applications of  $X\alpha$  theory.*
- [282] R. A. Kendall und Früchtl, *Theoret. Chim. Acta* **97**, 158 (1997), *The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm developmen.*
- [283] Martin Feyereisen und George Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993), *Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations.*
- [284] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 652 (1995), *Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials.*
- [285] Alessandro Fortunelli und Oriano Salvetti, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 372 (1991), *Overlapping and non-overlapping integrals in molecular calculations.*
- [286] Wolf-Eckart Noack, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 1111 (1980), *New method for approximate Hartree-Fock calculations using density approximations and Coulomb field corrections. I.*
- [287] Florian Weigend, Andreas Köhn und Christof Hättig, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002), *Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations.*
- [288] Florian Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002), *A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency.*
- [289] Intel Corporation, *IA-32 Intel Architecture Optimization Reference Manual*, 2006.
- [290] Yousung Jung, Rohini C. Lohan, Anthony D. Dutoi und Martin Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **121**, 9793 (2004), *Scaled opposite-spin second order MøllerPlesset correlation energy: An economical electronic structure method.*
- [291] Florian Weigend und Marco Häser, *Theoret. Chim. Acta* **97**, 331 (1997), *RI-MP2: first derivatives and global consistency.*

- [292] Laszlo Füsti-Molnar und Peter Pulay, *J. Chem. Phys.* **117**, 7827 (2002), *The Fourier transform Coulomb method: Efficient and accurate calculation of the Coulomb operator in a Gaussian basis.*
- [293] Jon Baker, Laszlo Füsti-Molnar und Peter Pulay, *J. Phys. Chem.* **108**, 3040 (2004), *Parallel Density Functional Theory Energies using the Fourier Transform Coulomb Method.*
- [294] M. Frigo und S. G. Johnson, *Proceedings of the 1998 ICASSP Conference* **3**, 1381 (1998), *FFTW: An Adaptive Software Architecture for the FFT.*
- [295] G. Lippert, J. Hutter und M. Parrinello, *Theoret. Chim. Acta* **103**, 124 (1999), *The Gaussian and augmented plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations.*
- [296] M. Krack und M. Parrinello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2105 (2000), *All-electron ab-initio molecular dynamics.*
- [297] G. Galli und M. Parrinello, *Computer Simulation in Material Science*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1991.
- [298] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen und J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992), *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients.*
- [299] J. Hutter, *Random walk through CPMD. A course on the basics of the Car Parrinello molecular dynamics code*, Technical report, Max-Planck-Institut für Festkörperphysik, Stuttgart, 1995.
- [300] Jean Lifermann, *Theory and Application of Fast Fourier Transformation*, Masson, Paris, 1977.
- [301] Laszlo Füsti-Molnar und Jing Kong, *J. Chem. Phys.* **122**, 074108 (2005), *Fast and accurate Coulomb calculation with Gaussian functions.*
- [302] Y. Shao, L. Fusti-Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. D. Jr., R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M., Herbert, C. Y. Lin, T. V. Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. W. III, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. S. III, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon,

- Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3172 (2006), *Q-Chem 3.0: Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package.*
- [303] Alberto Castro, Angel Rubio und M.J. Stott, *Can. J. Phys.* **81**, 1151 (2003), *Solution of Poisson's equation for finite systems using plane-wave methods.*
- [304] Laszlo Füsti-Molnar, *J. Chem. Phys.* **119**, 11080 (2003), *New developments in the Fourier transform Coulomb method: Efficient and accurate localization of the filtered core functions and implementation of the Coulomb energy forces.*
- [305] Yousung Jung, Alex Sodt, Peter M. W. Gill und Martin Head-Gordon, *Proc. Nat. Soc.* **102**, 6692 (2005), *Auxiliary basis expansions for large-scale electronic structure calculations.*
- [306] Alex Sodt, Joseph E. Subotnik und Martin Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **125**, 194109 (2006), *Linear scaling density fitting.*
- [307] F. R. Manby und P. J. Knowles, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 163001 (2001), *Poisson equation in the Kohn-Sham Coulomb problem.*
- [308] F. R. Manby, P. J. Knowles und A. W. Lloyd, *J. Chem. Phys.* **115**, 9144 (2001), *The Poisson equation in density fitting for the Kohn-Sham Coulomb problem.*
- [309] Robert P McEachran, C. E. Tull und Maurice Cohen, *Can. J. Phys.* **46**, 2675 (1968), *Frozen core approximation for atoms and atomic ions.*
- [310] J. Mci Calvert und William Donald Davison, *J. Phys. B* **4**, 314 (1972), *The multi-configuration frozen core approximation. I. Eigenstates of the two-electron atom.*
- [311] M. Jackson, R. P. McEachran und M. Cohen, *J. Phys. B* **5**, 927 (1972), *The frozen-core approximation for diatomic molecules: the lowest  $^1\Sigma^+$  states of  $H_2$ .*
- [312] E. Snow und J. H. Wood, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 111 (1974), *Frozen core approximation in solid state and molecular calculations.*
- [313] M. Jackson und R. P. McEachran, *J. Phys. B* **7**, 1782 (1974), *The frozen-core approximation for diatomic molecules. II. The  $b^3\Sigma_u^+$ ,  $a^3\Sigma_g^+$  and  $E, F^1\Sigma_g^+$  states of  $H_2$ .*
- [314] Edward S. Sachs, Juergen Hinze und Nora H. Satelli, *J. Chem. Phys.* **62**, 3393 (1975), *Frozen core approximation, a pseudopotential method tested on six states of soxium hydride.*
- [315] L. Füsti-Molnar und P. Pulay, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **666-667**, 25 (2003), *Gaussian-based first-principles calculations on large systems using the Fourier Transform Coulomb method.*

- [316] David E. Bernholdt und Robert J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **109**, 1593 (1998), *Fitting basis sets for the RI-MP2 approximate second-order many-body perturbation theory method.*
- [317] Young Min Rhee, Robert A. DiStasio, Rohini C. Lohan und Martin Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 197 (2006), *Analytical gradient of restricted second-order Møller-Plesset correlation energy with the resolution of the identity approximation, applied to the TCNE dimer anion complex.*
- [318] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992), *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr.*
- [319] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994), *Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr.*
- [320] Steve Scheiner, *Calculating the properties of hydrogen bonds by ab initio methods*, Bd. 2 der *Reviews in Computational Chemistry*, Kapitel 5, S. 165–218, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 1991.
- [321] S. F. Boys und F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970), *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors.*
- [322] Anna Kaczmarek, Andrzej J. Sadlej und Jerzy Leszynski, *J. Chem. Phys.* **120**, 7837 (2004), *Monomer basis-set truncation effects in calculations of interaction energies: a model study.*
- [323] J. Langlet, J. Caillet, J. Berges und P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **118**, 6157 (2003), *Comparison of two ways to decompose intermolecular interactions for hydrogen-bonded dimer systems.*
- [324] W. H. Adams, *Int. J. Quantum Chem.* **S24**, 531 (1990), *Perturbation theory of intermolecular interactions: What is the problem, are there solutions?*
- [325] B. Jeziorski und K. Szalewicz, *Symmetry-adapted perturbation theory*, Bd. 3 der *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, S. 232, Wiley, New York, 2003.
- [326] H. C. Longuet-Higgins, *Disc. Farad. Soc.* **40**, 7 (1965), *Spiers memorial lecture: Intermolecular forces.*
- [327] J. O. Hirschfelder, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 325 (1967), *Perturbation theory for exchange forces. I.*

- [328] Krzysztof Szalewicz, Konrad Patkowski und Bogumił Jeziorski, *Struct. Bond.* **116**, 43 (2005), *Intermolecular interactions via perturbation theory: From diatomics to biomolecules.*
- [329] Bogumił Jeziorski, Robert Moszynski, Artur Ratkiewicz, Stanisław Rybak, Krzysztof Szalewicz und Hayes L. Williams, *SAPT: A program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies*, 1998, <http://www.physics.udel.edu/~szalewic/SAPT/download.html>.
- [330] B. Jeziorski und W. Kołos, *Int. J. Quantum Chem. Suppl. 1* **12**, 91 (1982), *Perturbation approach to the study of weak intermolecular interactions.*
- [331] W. H. Adams, *Int. J. Quantum Chem.* **S25**, 165 (1991), *Perturbation theory of intermolecular interactions: Are Rayleigh-Schrödinger energies meaningful?*
- [332] K. Patkowski, T. Korona und B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **115**, 1137 (2001), *Convergence behavior of the symmetry-adapted perturbation theory for states submerged in the Pauli forbidden continuum.*
- [333] K. Patkowski, B. Jeziorski und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **120**, 6849 (2004), *Unified treatment of chemical and van der Waals forces via symmetry-adapted perturbation expansion.*
- [334] Werner Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **73**, 343 (1980), *The "primitive" wave function in the theory of intermolecular interactions.*
- [335] F. E. Harris, H. J. Monkhorst und D. L. Freeman, *Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [336] Bogumił Jeziorski und Robert Moszynski, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 161 (1993), *Explicitly connected expansion for the average value of an observable in the coupled-cluster theory.*
- [337] B. Jeziorski, K. Szalewicz und G. Chałasiński, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 271 (1978), *Symmetry forcing and convergence properties of perturbation expansions for molecular interaction energies.*
- [338] J. D. Morgan III und B. Simon, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 1143 (1980), *Behavior of molecular potential energy curves for large nuclear separations.*
- [339] Péter G. Szalay, Marcel Nooijen und Rodney J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **103**, 281 (1995), *Alternative ansätze in single reference coupled-cluster theory. III. A critical analysis of different methods.*
- [340] Robert Moszynski, Bogumił Jeziorski und Krzysztof Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **100**, 1312 (1994), *Many-body theory of exchange effects in intermolecular interactions. Second-quantization approach and comparison with full configuration interaction results.*

- [341] H. G. Kümmel, *Int. J. Quantum Chem.* **XXIV**, 79 (1983), *Expectation values and density matrices in the coupled-cluster theory.*
- [342] Rodney J. Bartlett und Jozef Noga, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 29 (1988), *The expectation value coupled-cluster method and analytical energy derivatives.*
- [343] Marcel Nooijen und Jaap G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 3 (1993), *Diagrammatic analysis and application of the Coupled Cluster response approach to ground-state expectation values.*
- [344] M. Durga Prasad, *Theoret. Chim. Acta* **88**, 383 (1994), *On the calculation of expectation values and transition matrix elements by coupled cluster methods.*
- [345] Nayana Vaval und Sourav Pal, *Phys. Rev. A* **54**, 250 (1996), *Stationary coupled-cluster approaches to molecular properties: A comparative study.*
- [346] Jouko S. Arponen, *Ann. Phys.* **151**, 311 (1983), *Variational principles and linked-cluster exp  $S$  expansions for static and dynamic many-body problems.*
- [347] J. S. Arponen, R. F. Bishop und E. Pajanne, *Phys. Rev. A* **36**, 2519 (1987), *Extended coupled-cluster method: quantum many-body theory made classical.*
- [348] Jouko S. Arponen, *Theoret. Chim. Acta* **80**, 149 (1991), *Independent-cluster methods as mappings of quantum theory into classical mechanics.*
- [349] M. Bulski, G. Chałasinski und B. Jeziorski, *Theoret. Chim. Acta* **52**, 93 (1979), *Many-orbital cluster expansion for the exchange-repulsion energy in the interaction of closed-shell systems.*
- [350] A. Hesselmann, *Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsbeiträgen mit Dichtefunktional- und Brueckner-Coupled-Cluster-Methoden*, Dissertation, Universität/Gesamthochschule Duisburg-Essen, 2003.
- [351] Matthias Beer, *Die direkte Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien auf Hartree-Fock-Niveau*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2006.
- [352] Matthias Beer, Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld, *Linear-scaling calculation of Hartree-Fock intermolecular interaction energies within Symmetry-Adapted Perturbation Theory*, in Vorbereitung.
- [353] J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York, 2. Auflage, 1968.
- [354] T. Daniel Crawford und Henry F. Schaefer III, *An introduction to coupled cluster theory for computational chemists*, Bd. 14 der *Reviews in Computational Chemistry*, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2000.

- [355] Hans Karl Iben, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Tensorrechnung*, Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1999.
- [356] J. A. Schouten, *Tensor analysis for physicists*, Dover, New York, 2. Auflage, 1988.
- [357] Robert Moszynski, Tino G. A. Heijmen und Bogumił Jeziorski, *Mol. Phys.* **88**, 741 (1996), *Symmetry-adapted perturbation theory for the calculation of Hartree-Fock interaction energies*.
- [358] Péter R. Surján, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 318 (2005), *The MP2 energy as a functional of the Hartree-Fock density matrix*.
- [359] S. Rybak, B. Jeziorski und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **95**, 6576 (1991), *Many-body symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular interactions*.
- [360] S. Rybak, K. Szalewicz, B. Jeziorski und G. Corongiu, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 567 (1992), *Symmetry-adapted perturbation theory calculations of uracil-water interaction energy*.
- [361] Rafał Podeszwa, Robert Bukowski und Krzysztof Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10345 (2006), *Potential energy surface for the benzene dimer and perturbational analysis of  $\pi - \pi$  interactions*.
- [362] Bernard Pullman (Editor), *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Wiley-Interscience, Bath, 1979.
- [363] S. Rybak, K. Szalewicz, B. Jeziorski und M. Jaszunski, *J. Chem. Phys.* **86**, 5652 (1987), *Intraatomic correlation effects for the helium-helium dispersion and exchange-dispersion energies using explicitly correlated Gaussian geminals*.
- [364] B. Jeziorski und M. C. van Hemert, *Mol. Phys.* **31**, 713 (1976), *Variation-perturbation treatment of the hydrogen bond between water molecules*.
- [365] K. Sagarik, G. Corongiu und E. Clementi, *J. Mol. Str.* **235**, 355 (1991), *Improved ab initio pair potentials for the interaction between nucleic acid bases and water*.
- [366] Jörg Kußmann, *Development of linear-scaling ab initio methods based on electron density matrices*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2006.
- [367] J. Kussmann und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* (2007), *Ab Initio NMR Spectra for Molecular Systems with a Thousand and More Atoms: A Linear-Scaling Method*, eingereicht zur Publikation.
- [368] Lucjan Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2006.
- [369] Michael J. Frisch, Martin Head-Gordon und John A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 281 (1990), *Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient*.

## Liste der eigenen Publikationen

- [1] Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld:  
*Multipole-based integral estimates for the rigorous description of distance dependence in two-electron integrals*,  
*J. Chem. Phys.*, **123**, 184101 (2005).
- [2] Daniel S. Lambrecht, Bernd Doser und Christian Ochsenfeld:  
*Rigorous integral screening for electron correlation methods*,  
*J. Chem. Phys.*, **123**, 184102 (2005).
- [3] Christian Ochsenfeld, Jörg Kussmann und Daniel S. Lambrecht:  
*Linear-Scaling Methods in Quantum Chemistry*,  
in *Rev. Comp. Chem.*, Bd. 23, K. Lipkowitz und D. B. Boyd (Eds.),  
S. 1–82, Wiley-VCH, New York, 2007.
- [4] Bernd Doser, Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld:  
*Tighter Multipole-Based Integral Estimates and Parallel Implementation of Linear-Scaling AO-MP2 Theory*,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, angenommen zur Publikation.

### In Vorbereitung:

- [5] Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld:  
*Efficient linear-scaling molecular dynamics through MBIE screening*.
- [6] Bernd Doser, Daniel S. Lambrecht, Jörg Kussmann und Christian Ochsenfeld:  
*Efficient linear-scaling implementation of SOS-AO-MP2 theory*.
- [7] Daniel S. Lambrecht, Bernd Doser und Christian Ochsenfeld:  
*New approaches for the efficient and linear-scaling calculation of transformed two-electron integrals in electron correlation methods*.
- [8] Matthias Beer, Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld:  
*Linear-scaling calculation of Hartree-Fock intermolecular interaction energies within symmetry-adapted perturbation theory*.
- [9] Daniel S. Lambrecht, Bernd Doser, Matthias Beer und Christian Ochsenfeld:  
*Linear-scaling calculation of the intermolecular dispersion interaction within Symmetry-Adapted Perturbation Theory*.
- [10] Daniel S. Lambrecht und Christian Ochsenfeld:  
*The importance of rigorous integral estimates for quantum chemical methods*.
- [11] Daniel Weise, Daniel S. Lambrecht, Bernd Doser und Christian Ochsenfeld:  
*Perturbational corrections to density functional theory for the reliable and efficient prediction of intermolecular interaction energies*.

## Liste der akademischen Lehrer

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf:

- Prof. Dr. Hans Bettermann
- Prof. Dr. Manfred Braun
- Prof. Dr. Gernot Decker
- Priv.-Doz. Dr. Timo Fleig
- Priv.-Doz. Dr. Reinhold Fink
- Prof. Dr. Walter Frank
- Priv.-Doz. Dr. Markus Gerhards
- Prof. Dr. Gerhard Hägele
- Prof. Dr. Georg Jansen
- Prof. Dr. Walter Kies
- Prof. Dr. Wolfgang Kläui
- Prof. Dr. Heinz Kleindienst
- Prof. Dr. Karl Kleinermanns
- Priv.-Doz. Dr. Manuel Lohrengel
- Prof. Dr. Arne Lüchow
- Prof. Dr. Christel M. Marian
- Prof. Dr. Albrecht Mewis
- Prof. Dr. Helmut Ritter
- Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper
- Priv.-Doz. Dr. Michael Schmitt
- Priv.-Doz. Dr. Ulrich Schulte
- Prof. Dr. Hanns-Henning Strehblow
- Prof. Dr. Günter Wulff
- Prof. Dr. Hans-Dieter Martin

- Prof. Dr. Rainer Weinkauff
- Prof. Dr. Hans Weiss

University of North Carolina at Chapel Hill:

- Prof. Dr. Max Berkowitz
- Dr. Stephen Lau
- Prof. Dr. Jianping Lu
- Prof. Dr. Anselmo A. Lastra
- Prof. Dr. Thom H. Dunning, Jr.

Eberhard-Karls-Universität Tübingen:

- Prof. Dr. Reinhard Alkofer
- Priv.-Doz. Dr. Christian Fuchs
- Prof. Dr. Kurt Langfeld
- Prof. Dr. Herbert Muether
- Prof. Dr. Christian Ochsenfeld
- Prof. Dr. Hugo Reinhardt

# Lebenslauf

Name: Daniel Sebastian Lambrecht  
Geboren: am 17.06.1979 in Mettmann

## Schulische Ausbildung

07/1985 - 06/1989 Katholische Grundschule Erkrath  
08/1989 - 05/1998 Gymnasium am Neandertal, Erkrath, Abitur

## Universitäre Ausbildung

10/1998 - 07/1999 Grundstudium der Chemie a.d. Universität Düsseldorf,  
Vordiplom („sehr gut“)  
10/1999 - 06/2001 Hauptstudium der Chemie a.d. Universität Düsseldorf  
07/2001 - 08/2002 Auslandsstudium an der  
University of North Carolina at Chapel Hill, USA  
Vertiefungsstudium in Computational/Theoretical Chemistry bei  
Prof. Dr. Thom H. Dunning, Jr., Kurse in Theoretischer Physik  
10/2002 Diplomprüfungen in Chemie  
an der Universität Düsseldorf  
12/2002 - 07/2003 Diplomarbeit in Theoretischer Chemie  
bei Prof. Dr. C. M. Marian, Universität Düsseldorf  
07/2003 Diplom in Chemie („sehr gut“)  
seit 08/2003 Doktorarbeit in Theoretischer Chemie an der  
Universität Tübingen bei Prof. Dr. C. Ochsenfeld  
Zusätzlich Belegung von Kursen in Theoretischer Physik  
06/2007 Ablegung des Doktorexamens an der  
Universität Tübingen („*summa cum laude*“)

## Auszeichnungen und Stipendien

05/1998 Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie (FCI)  
für das beste Chemie-Abitur  
07/2001 - 08/2002 Auslandsstipendium des Deutschen Akademischen  
Austauschdienstes (DAAD)  
03/2004 - 03/2006 Kekulé-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie (FCI)  
04/2006 - 03/2007 Doktorandenstipendium des Landes Baden-Württemberg nach dem  
Landesgraduiertenförderungsgesetz (LGFG)