

**Entwicklung und Implementierung optimierter
Algorithmen für molekulare Hartree-Fock- und
Dichtefunktional-Rechnungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Marco Kattannek

aus Berlin

Dekan:	Prof. Dr. H. Puchta
1. Gutachter:	Prof. Dr. R. Ahlrichs
2. Gutachter:	Prof. Dr. W. Klopper
Tag der mündlichen Prüfung:	17.07.2006

*All theoretical chemistry is really physics;
and all theoretical chemists know it.*

Richard Feynman

*a M & L,
a mis padres.*

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Übersicht	1
1 Theoretischer Hintergrund	3
1.1 Das quantenmechanische Mehrelektronenproblem	3
1.2 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	4
1.3 Die Kohn-Sham-Konstruktion	4
1.4 Semilokale Austauschkorrelationsfunktionale	6
1.5 Das selbstkonsistente <i>Hybrid</i> -Kohn-Sham-Verfahren	7
1.6 Finiter Basissatz	8
2 Optimierter Quadratur-Algorithmus für DFT-Rechnungen an molekularen Systemen	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Motivation	12
2.3 Algorithmus	12
2.3.1 Zielsetzung	12
2.3.2 Schritte vor den SCF-Iterationen	13
2.3.3 Schritte in den SCF-Iterationen	13
2.4 Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE	20
2.5 Ergebnisse der Testrechnungen	21
2.5.1 Vorbemerkungen	21
2.5.2 Vergleichsrechnungen	24
2.5.3 Diskussion der Testrechnungen	30
3 HF-Austausch	31
3.1 Motivation	31
3.2 Das direkte HF-SCF-Verfahren	31
3.3 Gemeinsame Berechnung von J und K	32
3.4 Effiziente Verfahren zur Berechnung von J	34
3.5 Verfahren zur Berechnung von K	35
3.6 Der modifizierte Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches	36
3.7 Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE	39
3.8 Ergebnisse der Testrechnungen	41
3.8.1 Vorbemerkungen	41
3.8.2 Vergleichsrechnungen	43
3.8.3 Diskussion der Testrechnungen	53

Tabellenverzeichnis

1	Rechenzeiten aus DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen . .	24
2	Rechenzeiten aus DFT-Vergleichsrechnungen an Kohlenstoffna- noröhren (SWCNTs)	26
3	Rechenzeiten der DFT-Vergleichsrechnungen an Cadmium-Sele- nid-Clustern	28
4	Rechenzeiten des HF-Austausches und des Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen	43
5	Gesamtrechenzeiten und Rechenzeiten des DFT-Teils der Hy- brid-DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen	45
6	Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF- SCF-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen	46
7	Gesamtrechenzeiten der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an n - Alkanen	46
8	Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der Hy- brid-DFT-Vergleichsrechnungen an SWCNTs	48
9	Gesamtrechenzeiten und Rechenzeiten des DFT-Teils der Hy- brid-DFT-Vergleichsrechnungen an SWCNTs	48
10	Einfluss der Schranken auf die Gesamtenergien von Hybrid- DFT-Rechnungen an SWCNTs	50
11	Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF- SCF-Vergleichsrechnungen an SWCNTs	51
12	Gesamtrechenzeiten der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an SW- CNTs	51

Abbildungsverzeichnis

1	Grafische Darstellung der Rechenzeiten aus DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen	25
2	Grafische Darstellung der Rechenzeiten aus DFT-Vergleichsrechnungen an Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs)	27
3	Grafische Darstellung der Rechenzeiten der DFT-Vergleichsrechnungen an Cadmium-Selenid-Clustern	29
4	Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen	44
5	Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen	47
6	Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an SWCNTs	49
7	Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an SWCNTs	52

Schemata

1	Die wichtigsten Schritte des DFT-Algorithmus, die vor den SCF-Iterationen ausgeführt werden.	13
2	Die wichtigsten Schritte des DFT-Quadratur-Algorithmus, die in jeder SCF-Iteration ausgeführt werden, wie in Abschnitt 2.3.3 erklärt.	15
3	Die vier Schleifen des Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches in vereinfachter Form.	37
4	Die wichtigsten Schritte des neuen Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches, wie in Abschnitt 3.6 erklärt.	38

Einleitung und Übersicht

Quantenchemische Rechnungen sind in vielen Bereichen der Chemie zu einem wichtigen Hilfsmittel geworden, auch weil es mittlerweile möglich ist, quantenchemische Rechnungen für größere Systeme mit relativ bescheidenen Rechnerressourcen durchzuführen. Dies ist nicht nur der Entwicklung der Rechner geschuldet, sondern auch maßgeblich der Methodenentwicklung. Für viele Anwendungen sind Dichtefunktional-Methoden zu einem Standardverfahren geworden. Dieser Erfolg beruht maßgeblich auf einem Kompromiss zwischen Genauigkeit und Effizienz. Zudem erfordern Dichtefunktional-Rechnungen vergleichsweise wenig Expertenwissen und können auch von theoretisch nicht versierten Benutzern ausgeführt werden.

Dass die Dichtefunktional-Methoden stabile Ergebnisse mit verblüffend hoher Genauigkeit in verschiedensten Gebieten der Chemie liefern, ist vor allem der Entwicklung nicht empirischer Dichtefunktionale wie TPSS oder BP86 zu verdanken [1–4], dennoch wird chemische Genauigkeit (Fehler von 4 kJ/mol in Bindungsenergien) von den heutigen Dichtefunktional-Methoden nicht erreicht. Wird chemische Genauigkeit benötigt, müssen sogenannte korrelierte Methoden verwendet werden, die von der Rechenzeit und von den Rechnerressourcen weitaus anspruchsvoller sind. Zudem muss in vielen Fällen auf Hybrid-Dichtefunktionale zurückgegriffen werden, deren Energieausdruck zusätzlich Hartree-Fock-Austausch enthält. Die Auswertung des Hartree-Fock-Austausches ist jedoch vergleichsweise teuer, was die Anwendbarkeit der Hybridfunktionale erheblich einschränkt.

Eine der Hauptanforderungen der Anwender von quantenchemischen Programmen an die Methodenentwicklung ist es, dass immer schnellere Programme zur Berechnung von Moleküleigenschaften bereitgestellt werden. Eine große Herausforderung der Quantenchemie ist dabei der überproportionale Anstieg des Rechenaufwands mit der Systemgröße. Das asymptotische Verhalten des Rechenaufwands als Funktion der Systemgröße im Grenzfall großer Systeme wird als Skalenverhalten bezeichnet. Beispielsweise bedeutet lineares Skalenverhalten, dass sich der Rechenaufwand asymptotisch wie $\mathcal{O}(N)$ verhält, wobei N ein Maß der Systemgröße ist (zum Beispiel die Zahl der Basisfunktionen).

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Anwendbarkeit von Dichtefunktional-Methoden, aber auch von Hybrid-Dichtefunktional-Methoden, durch Entwicklung und Implementierung optimierter Algorithmen zu erweitern. In Abschnitt 2 wird ein optimierter Quadratur-Algorithmus für DFT-Rechnungen an molekularen Systemen und dessen Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE vorgestellt. Abschnitt 3 beschreibt einen optimierten Algorithmus zur Berechnung des Hartree-Fock-Austausches, sowie dessen Implementierung.

Ein effizienter Algorithmus zur Berechnung des Hartree-Fock-Austausches beschleunigt sowohl Hybrid-Dichtefunktional-Rechnungen, als auch Hartree-Fock-Rechnungen, die als Ausgangspunkt für korrelierte Rechnungen weiterhin unverzichtbar sind.

Das Programmpaket TURBOMOLE [5] ist seit jeher darauf ausgerichtet, dem Anwender effiziente und robuste Programme zur Verfügung zu stellen, die ihm helfen sollen, chemische Fragestellungen mit den Mitteln der Quantenchemie zu beantworten. Bei der Entwicklung und Implementierung der oben genannten optimierten Algorithmen wurde daher ein eher pragmatischer Ansatz verfolgt. Um ein niedriges Skalenverhalten zu erreichen, ist ein zusätzlicher algorithmischer Aufwand notwendig. Es wurde versucht, einen Kompromiss zu finden zwischen diesem zusätzlichen algorithmischen Aufwand und dem Skalenverhalten des Algorithmus. Die Entwicklung linear skalierender Algorithmen ist von unbestreitbarem Wert für die Methodenentwicklung gewesen. Der Nutzen eines streng linear skalierenden Algorithmus im Vergleich zu einem höher skalierenden ist jedoch dann fraglich, wenn die Rechenzeiten nur für eine kleine Klasse von Systemen verkürzt werden kann, wobei es sich typischerweise um sehr große Moleküle mit lokalisierten Bindungen handelt, sich aber die Rechenzeiten bei einer großen Anzahl von Systemen verlängern.

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Das quantenmechanische Mehrelektronenproblem

Die Quantenmechanik ist die grundlegende physikalische Theorie zur Beschreibung von Atomen und Molekülen und somit auch zur theoretischen Behandlung chemisch relevanter Fragestellungen. Die zentrale Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung. Für stationäre Systeme hat sie die Form

$$\hat{H}\Psi = E\Psi . \quad (1)$$

Hierbei steht \hat{H} für den Hamilton-Operator, Ψ für die Wellenfunktion und E für den zugehörigen Energieeigenwert. In der Born-Oppenheimer Näherung separiert man die Elektronenbewegung von der Kernbewegung unter der Annahme, dass die kinetische Energie der Kerne, aufgrund der im Vergleich zur Elektronenmasse viel höheren Masse der Atomkerne, vernachlässigt werden kann. In diesem Fall ist Gleichung 1 die elektronische Schrödinger-Gleichung. Der N -Elektronen-Hamilton-Operator ist dann gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^{\text{ext}} + \hat{W} . \quad (2)$$

Dabei bezeichnet (in atomaren Einheiten)

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \quad (3)$$

den Operator der kinetischen Energie,

$$\hat{V}^{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (4)$$

den Operator des äußeren Potentials, das sich typischerweise zusammensetzt aus dem Coulomb-Operator der Kerne sowie möglichen Störpotentialen und

$$\hat{W} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5)$$

den Operator der interelektronischen Wechselwirkungsenergie.

Für nahezu alle chemisch relevanten Systeme lässt sich die Schrödinger-Gleichung nur näherungsweise lösen. Zwei sehr erfolgreiche Methoden zur Beschreibung komplexerer chemischer Systeme sind, bedingt durch ihr günstiges Skalenverhalten und ihren niedrigen algorithmischen Vorfaktor, die Dichtefunktionaltheorie [6] und das Hartree-Fock-Verfahren.

1.2 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie ist nicht die Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad \mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i), \quad \sigma_i \in \{\alpha, \beta\}, \quad i \in \{1, N\}, \quad (6)$$

die von den Orts-Spin-Koordinaten aller N Elektronen abhängt, sondern die Einteilchenelektronenspindichte

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = N_\sigma \int |\Psi(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)| d\mathbf{r}_2 d\sigma_2 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma_N. \quad (7)$$

Bei der Notation der Gleichung 7 wurde angenommen, wie durchgehend in dieser Arbeit, dass die z -Komponente des Gesamtspins erhalten bleibt, was der Näherung des unbeschränkten Spins entspricht (englisch *spin-unrestricted approximation*; auch als spin-unrestricted-Formalismus bezeichnet).

Hohenberg und Kohn konnten zeigen [7], dass das äußere Potential und somit der elektronische Hamilton-Operator ein Funktional der Grundzustandsdichte ist. Wird mit Hilfe der Methode der *Minimumsuche unter Nebenbedingungen* (englisch *constrained search*) von Levy und Lieb [8] folgendes Funktional definiert

$$F^{\text{LL}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \min_{\Psi \rightarrow \rho_\alpha, \rho_\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle, \quad (8)$$

so kann die Energie als Funktional der Einteilchenelektronendichte wie folgt geschrieben werden

$$E[\rho_\alpha, \rho_\beta] = F^{\text{LL}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \sum_\sigma \int v_\sigma(\mathbf{r}) \rho_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Die Grundzustandsenergie ergibt sich dann aus der Minimierung dieses Energiefunktional.

1.3 Die Kohn-Sham-Konstruktion

In der Praxis hat sich die sogenannte Kohn-Sham-Konstruktion zur Minimierung des Energiefunktional, Gleichung 8, bewährt. Das Kohn-Sham-System [9] ist definiert als ein System aus N nichtwechselwirkenden Fermionen in einem lokalen Potential $v_\sigma^s(\mathbf{r})$, dessen Grundzustandsdichte gleich der Dichte $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ des gesuchten Grundzustand $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ ist. Das hochgestellte s steht hier und im Folgenden für Kohn-Sham. Analog zum Hartree-Fock Verfahren ist die

Wellenfunktion eine Determinante aus Einteilchenwellenfunktionen,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1\alpha}(1) & \dots & \phi_{N_\alpha\alpha}(1) & \phi_{1\beta}(1) & \dots & \phi_{N_\beta\beta}(1) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{1\alpha}(N_\alpha) & \dots & \phi_{N_\alpha\alpha}(N_\alpha) & \phi_{1\beta}(N_\alpha) & \dots & \phi_{N_\beta\beta}(N_\alpha) \\ \phi_{1\alpha}(N_\alpha + 1) & \dots & \phi_{N_\alpha\alpha}(N_\alpha + 1) & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{1\alpha}(N_\alpha + N_\beta) & & \vdots & \vdots & & \phi_{N_\beta\beta}(N_\alpha + N_\beta) \end{vmatrix} . \quad (10)$$

In der unbeschränkten Spinnäherung enthält diese Determinante zwei Sätze von Orbitalen $\phi_{k\alpha}$ und $\phi_{k\beta}$, entsprechend den Eigenwerten $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ des Spinoperators \hat{s}_z . Nach der Vorschrift der Suche unter Nebenbedingungen ergibt sich das Funktional der kinetischen Energie dieses Systems zu

$$T^s[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \min_{\substack{\Phi \rightarrow \rho_\alpha, \rho_\beta \\ \Phi \text{ Det.}}} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle . \quad (11)$$

Das Levy-Lieb-Funktional (Gleichung 8) lässt sich nun unter Verwendung von T^s in mehrere Terme zerlegen

$$F^{\text{LL}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = T^s[\rho_\alpha, \rho_\beta] + J[\rho] + E^{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] . \quad (12)$$

Die weiteren Terme in Gleichung 12 sind das Austauschkorrelationsfunktional $E^{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ und das Funktional der klassischen Coulomb-Energie oder Hartree-Energie

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' , \quad (13)$$

wobei die Dichte ρ gegeben ist durch $\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})$. Für das Energiefunktional ergibt sich nun

$$E[\rho_\alpha, \rho_\beta] = T^s[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \sum_\sigma \int v_\sigma(\mathbf{r}) \rho_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E^{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] . \quad (14)$$

Durch Gleichung 12 wird das Austauschkorrelationsfunktional E^{xc} definiert. Die exakte Auswertung des Levy-Lieb-Funktional F^{LL} wäre allerdings ebenso aufwändig wie die Lösung des ursprünglichen N -Elektronen Problems. Das Funktional E^{xc} muss daher in der Praxis approximiert werden. Aus der Variation von T^s unter Nebenbedingungen folgen die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + v_\sigma^s[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) \right) \phi_{j\sigma} = \epsilon_{j\sigma} \phi_{j\sigma} , \quad (15)$$

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_\sigma} |\phi_{j\sigma}(\mathbf{r})|^2 , \quad (16)$$

welche in einem selbstkonsistenten Verfahren gelöst werden können und die Kohn-Sham Grundzustandsdichte liefern. Dabei hat das Potential v_σ^s

$$v_\sigma^s[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v^J[\rho](\mathbf{r}) + v_\sigma^{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta](\mathbf{r}) \quad (17)$$

$$= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E^{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (18)$$

die Funktion eines (ortsabhängigen) Lagrange-Multiplikators, der die Nebenbedingung (16) erzwingt [10].

In seiner ursprünglichen Form ist das Kohn-Sham Verfahren nur für Potentiale definiert, die Ableitungen der Dichte sind. In Abschnitt 1.5 wird ein allgemeineres Schema beschrieben, das auch für nicht-lokale Potentiale anwendbar ist, unter anderem die Hartree-Fock-Näherung beinhaltet, und welches die Basis der meisten Implementierungen eines DFT-Algorithmus ist.

1.4 Semilokale Austauschkorrelationsfunktionale

Die Bedeutung der Dichtefunktionaltheorie für die Chemie gründet sich auf Näherungen für das Austauschkorrelationsfunktional, die einen guten Kompromiss zwischen Effizienz und Genauigkeit erlauben. Allgemein werden die vorhandenen Näherungen für das Austauschkorrelationsfunktional in verschiedene Klassen eingeteilt. Die üblichen Bezeichnungen für diese Klassen sind dabei:

- i) die Funktionale der *local spin density approximation* (LSDA),
- ii) die Funktionale der *generalized gradient approximation* (GGA),
- iii) die Hybrid-Funktionale und
- iv) die meta-GGA Funktionale (MGGA).

Während die LSDA-Funktionale für chemisch interessante Systeme noch meistens unbefriedigende Ergebnisse lieferten, etablierte sich die Dichtefunktionaltheorie nach der Entwicklung der GGA-Funktionale als ein Standardverfahren der Theoretischen Chemie.

Die allgemeinste Form, die für den Energieausdruck aller Funktionale dieser Klassen angegeben werden kann, ist

$$E^{\text{xcMGGA}} = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}), \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \gamma_{\beta\beta}(\mathbf{r}), \tau_\alpha(\mathbf{r}), \tau_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (19)$$

Dabei ist $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ die σ -Spindichte (siehe Gleichung 7), $\gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ ist das Skalarprodukt der Spindichtegradienten ($\gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho_{\sigma'}(\mathbf{r})$), und $\tau_\sigma(\mathbf{r})$ ist die Dichteverteilung der kinetischen Energie der σ -Spin-Elektronen. In der Basis der N_σ besetzten Molekülorbitale $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ lässt sich $\tau_\sigma(\mathbf{r})$ wie folgt formulieren

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 . \quad (20)$$

Bei den GGA-Funktionalen ist f unabhängig von $\tau_\sigma(\mathbf{r})$. Bei den LSDA-Funktionalen hängt f zusätzlich nicht von $\gamma_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ ab.

1.5 Das selbstkonsistente *Hybrid-Kohn-Sham-Verfahren*

Ausgangspunkt ist folgendes Lagrange-Funktional der Energie [11]

$$L[\phi, \epsilon] = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \left(\langle \phi_{i\sigma} | -\frac{1}{2}\Delta | \phi_{i\sigma} \rangle + \langle \phi_{i\sigma} | v^{\text{ext}} | \phi_{i\sigma} \rangle \right) + J[\phi] + E^{\text{xc}}[\phi] + c^{\text{x}} E^{\text{xHF}}[\phi] - \sum_{\sigma} \sum_{i,j=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_{ij\sigma} (\langle \phi_{i\sigma} | \phi_{j\sigma} \rangle - \delta_{ij}) . \quad (21)$$

E^{xHF} steht dabei für das Funktional der Hartree-Fock-Austauschenergie skaliert mit dem Hybridmischungskoeffizienten c^{x} . Dieser Formalismus beinhaltet *Hybrid-Dichtefunktionaltheorie* in ihrer allgemeinsten Form. Als Spezialfälle erhält man die Hartree-Fock-Näherung für $c^{\text{x}} = 1$, $E^{\text{xc}} = 0$ und Dichtefunktionaltheorie ohne Hybrid-Funktionale für $c^{\text{x}} = 0$.

Die Grundzustandsenergie wird erhalten als das Minimum von L bezüglich aller Parameter, dem Vektor der besetzten Molekülorbitale ϕ und der Matrix der Lagrange-Multiplikatoren ϵ . Aus der notwendigen Bedingung, dass L stationär ist bezüglich ϕ , folgen die *Hybrid-Kohn-Sham-Gleichungen*

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v^{\text{ext}} + v^J + v_{\sigma}^{\text{xc}} + c^{\text{x}} v_{\sigma}^{\text{xHF}} \right) | \phi_{i\sigma} \rangle = \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} \epsilon_{ij\sigma} | \phi_{j\sigma} \rangle . \quad (22)$$

Die Stationaritätsbedingung bezüglich ϵ führt zu

$$\langle \phi_{i\sigma} | \phi_{j\sigma} \rangle = \delta_{ij} , \quad (23)$$

das heißt die Lagrange-Multiplikatoren ϵ_{ij} erzwingen die Orthonormiertheit der besetzten Orbitale.

Das Hartree-Potential oder klassische Coulomb-Potential v^J ist gegeben durch

$$v^J(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \int \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' . \quad (24)$$

Das Austauschkorrelationspotential lautet im MGGA-Fall

$$v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial f}{\partial \rho_{\sigma}}(\mathbf{r}) + 2\nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\sigma\sigma}}(\mathbf{r}) \nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\sigma\sigma'}}(\mathbf{r}) \nabla \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}) \right) + \frac{1}{2} \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \tau_{\sigma}} \nabla \right) . \quad (25)$$

Dabei ist $\sigma' \neq \sigma$. Hängt E^{xc} auch von τ ab, wie dies bei MGGA-Funktionalen im allgemeinen der Fall ist, so ist das oben definierte v^{xc} zwar ein lokales, nicht aber multiplikatives Potential. Der eigentliche Kohn-Sham-Formalismus erlaubt nur lokale, multiplikative Potentiale, die Ableitungen nach der Dichte entsprechen. Obiges Verfahren verwendet jedoch Ableitungen nach den Orbitalen, was zu nichtlokalen Potentialen führen kann. Offensichtlich ist dies für das Hartree-Fock-Austauschpotential

$$v_{\sigma}^{\text{xHF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \frac{\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (26)$$

In der Praxis rechtfertigen die marginalen Energieunterschiede den erheblich höheren Rechenaufwand exakter Kohn-Sham-Rechnungen selten [11].

Gleichungen 16, 20, 22 und 23 bilden bei gegebenem Funktional ein selbstkonsistentes Schema zur Bestimmung der Grundzustandsenergie und Grundzustandsdichte und zugleich die Grundlage für die hier vorgestellten algorithmischen Arbeiten.

1.6 Finiter Basissatz

Das im letzten Abschnitt erwähnte selbstkonsistente Schema (Gleichungen 16, 20, 22, 23) ist ein nichtlineares Eigenwertproblem. Das Standardverfahren zur näherungsweise Lösung dieses Eigenwertproblems ist, die Molekülorbitale $\phi_{j\sigma}(\mathbf{r})$ in einer finiten Basis atomzentrierter Funktionen $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ zu entwickeln. Die Molekülorbitale werden dabei durch eine Linearkombination dieser Atomorbitale (*linear combination of atomic orbitals* [LCAO]) wie folgt gebildet

$$\phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu j\sigma} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Als Basisfunktionen werden meist kontrahierte kartesische Gaußfunktionen gewählt

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_p c_{p\mu} x^{i_{\mu}} y^{j_{\mu}} z^{k_{\mu}} e^{-\zeta_{p\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mu})^2}, \quad (28)$$

wobei $i_{\mu}, j_{\mu}, k_{\mu} \in \mathbf{N}_0$ und $l_{\mu} = i_{\mu} + j_{\mu} + k_{\mu}$ die l -Quantenzahl von χ_{μ} ist. Eine bewährte Methode zur Bestimmung der Exponenten $\zeta_{p\mu}$ und Kontraktionskoeffizienten $c_{p\mu}$ ist die Optimierung am Atom. Auf Grund ihrer häufigen Verwendung stehen optimierte Basissätze aus kartesischen Gaußfunktionen in vielen verschiedenen Qualitäten für alle Atome zur Verfügung [12–14].

Werden die Elemente der Dichtematrix definiert durch

$$D_{\mu\nu\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} C_{\mu i\sigma} C_{\nu i\sigma} \quad (29)$$

und die Zweielektronenintegrale durch

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \int \chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\kappa(\mathbf{r}')\chi_\lambda(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' , \quad (30)$$

so lassen sich in einer finiten reellen Basis die *Hybrid*-Kohn-Sham-Gleichungen (22) wie folgt formulieren

$$\sum_{\mu} (F_{\mu\nu\sigma} - \epsilon_{i\sigma} S_{\mu\nu}) C_{\mu i\sigma} = 0 . \quad (31)$$

Darin bezeichnen $S_{\mu\nu}$ die Elemente der Überlappungsmatrix

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle , \quad (32)$$

und $F_{\mu\nu\sigma}$ die Elemente der Fock-Matrix

$$F_{\mu\nu\sigma} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}} - c^x K_{\mu\nu\sigma} . \quad (33)$$

Die Eielektronenbeiträge sind dabei in der Matrix

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\Delta + v^{\text{ext}} | \nu \rangle \quad (34)$$

zusammengefasst. Die $J_{\mu\nu}$ bezeichnen die Elemente der Coulomb-Matrix

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\kappa,\lambda} (D_{\kappa\lambda\alpha} + D_{\kappa\lambda\beta}) (\mu\nu|\kappa\lambda) \quad (35)$$

und die $K_{\mu\nu\sigma}$ die Matrixelemente des Hartree-Fock-Austausches

$$K_{\mu\nu\sigma} = \sum_{\kappa,\lambda} D_{\kappa\lambda\sigma} (\mu\kappa|\nu\lambda) , \quad (36)$$

wobei c^x den Hybridmischungskoeffizienten bezeichnet. Die Matrixelemente der in Gleichung 33 definierten Austauschkorrelationsmatrix sind im finiten Basissatz gegeben durch

$$v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}} = \frac{\partial E^{\text{xc}}[D]}{\partial D_{\mu\nu\sigma}} . \quad (37)$$

Unter Verwendung von Gleichung 37 ergibt sich für die Elemente der Austauschkorrelationsmatrix

$$\begin{aligned} v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}} = & \int \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma} \right) (\mathbf{r}) \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \right. \\ & + \left(2 \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\sigma\sigma}} \right) (\mathbf{r}) \nabla \rho_\sigma(\mathbf{r}) + \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\sigma\sigma'}} \right) (\mathbf{r}) \nabla \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}) \right) \nabla (\chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r})) \\ & \left. + \left(\frac{\partial f}{\partial \tau_\sigma} \right) (\mathbf{r}) \nabla \chi_\mu(\mathbf{r}) \nabla \chi_\nu(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (38)$$

2 Optimierter Quadratur-Algorithmus für DFT-Rechnungen an molekularen Systemen

2.1 Einleitung

Die gängigen Näherungen des Integranden f in Gleichung 19 haben eine so komplizierte Form, dass sie im Allgemeinen nicht analytisch integriert werden können. Die Integration erfolgt daher numerisch auf einem problemgerechten Quadraturgitter. Auf diesem Molekül-Quadraturgitter wird die Austauschkorrelationsenergie approximiert gemäß

$$E^{\text{xc}} = \sum_g f(\rho_\alpha(\mathbf{r}_g), \rho_\beta(\mathbf{r}_g), \gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_g), \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_g), \gamma_{\beta\beta}(\mathbf{r}_g), \tau_\alpha(\mathbf{r}_g), \tau_\beta(\mathbf{r}_g)) w_g . \quad (39)$$

Die Summation erfolgt über alle Gitterpunkte \mathbf{r}_g , wobei die Summanden mit den Quadraturgewichten w_g gewichtet werden. Üblicherweise wird dieses Molekül-Quadraturgitter mit Hilfe der Becke-Partitionierungsfunktion [15] aus Atom-Quadraturgittern zusammengesetzt. Die Atom-Quadraturgitter werden wiederum aus sphärischen Gittern und radialen Gittern aufgebaut. Es haben sich verschiedene Gitter und Quadraturverfahren etabliert. Das Programmpaket TURBOMOLE benutzt standardmäßig sphärische Lebedev-Gitter und für den Radialteil eine Gauß-Tschebyscheff-Quadratur [16].

Analog zur Gleichung 38 lässt sich die Bestimmungsgleichung für die Elemente der Austauschkorrelationsmatrix $v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}}$ aufstellen. Mit der Definition der Austauschkorrelationsenergie E^{xc} auf dem Gitter (39) ergibt sich

$$\begin{aligned} v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}} = \sum_g & \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma} \right) (\mathbf{r}_g) \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \chi_\nu(\mathbf{r}_g) \right. \\ & + \left(2 \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\sigma\sigma}} \right) (\mathbf{r}_g) \nabla \rho_\sigma(\mathbf{r}_g) + \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\sigma\sigma'}} \right) (\mathbf{r}_g) \nabla \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}_g) \right) \nabla (\chi_\mu(\mathbf{r}_g) \chi_\nu(\mathbf{r}_g)) \\ & \left. + \left(\frac{\partial f}{\partial \tau_\sigma} \right) (\mathbf{r}_g) \nabla \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \nabla \chi_\nu(\mathbf{r}_g) \right] w_g . \end{aligned} \quad (40)$$

Die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung von E^{xc} und $v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}}$ sind die Auswertung der Dichte

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu\sigma} \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \chi_\nu(\mathbf{r}_g) , \quad (41)$$

des Gradienten der Dichte

$$\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r}_g) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu\sigma} \nabla (\chi_\mu(\mathbf{r}_g) \chi_\nu(\mathbf{r}_g)) \quad (42)$$

und der Dichteverteilung der kinetischen Energie

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}_g) = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu\sigma} \nabla\chi_{\mu}(\mathbf{r}_g) \nabla\chi_{\nu}(\mathbf{r}_g) \quad (43)$$

auf dem Quadraturgitter. Wie aus den obigen Formeln ersichtlich ist, skalieren alle drei Schritte formal wie $\mathcal{O}(N^3)$.

2.2 Motivation

Die hier vorgestellten Arbeiten bauen auf der bestehenden Implementierung von O. Treutler und R. Ahlrichs [16] auf. Diese erste DFT-Implementierung in TURBOMOLE war bereits sehr effizient und nutzte unter anderem die volle Punktgruppensymmetrie [17], die Lokalität der Basisfunktionen sowie eine mögliche dünne Besetzung der Dichtematrix aus. Später führte R. Ahlrichs eine Umsortierung der Gitterpunkte ein, um möglichst lokalisierte Blöcke (englisch *batches*) von Quadraturgitterpunkten zu erhalten.

Obwohl diese Implementierung leistungsfähig war, gab es einige Einschränkungen:

- i) Bei der Berechnung der Dichte sowie der Fock-Matrix wurden formale $\mathcal{O}(N^3)$ Schleifen mit Abfragen und Sprunganweisungen verwendet.
- ii) Die Symmetrie der Beiträge zur Fock-Matrix wurde im Fall gradientenkorrigierter Funktionale nicht vollständig ausgenutzt.
- iii) Die Werte der Basisfunktionen auf einem Block von Gitterpunkten wurden nur sehr grob unter Verwendung von Mittelwerten abgeschätzt. Unter sehr ungünstigen Bedingungen konnte die Abschätzung fehlerhaft werden.
- iv) Die Werte der Schranken für die Abschätzungen waren unabhängig von der globalen Konvergenzschranke.
- v) Der sehr komplexe Fortran-Sourcecode wurde auf verschiedenen Rechnerarchitekturen unterschiedlich effizient optimiert.

2.3 Algorithmus

2.3.1 Zielsetzung

Für den neu in das Programmpaket TURBOMOLE implementierten Algorithmus wurde versucht, ein niedriges Skalenverhalten zu erreichen, ohne den (algorithmischen) Vorfaktor zu erhöhen. Ein weiteres Ziel war es, alle Schranken, die in dem Algorithmus benutzt werden, an die globale Konvergenzschranke* des Programmpakets TURBOMOLE anzukoppeln.

*TURBOMOLE Schlüsselwort `$scfconv`.

2.3.2 Schritte vor den SCF-Iterationen

Die grundsätzliche Programmstruktur der DFT-Implementierung wurde aus dem vorherigen Programm übernommen [16, 18]. Vor den SCF-Iterationen werden die Atom-Quadraturgitter erzeugt*. Aus diesen wird durch Becke-Partitionierung ein Molekülgitter erstellt. Gitterpunkte mit verschwindend kleinen Quadraturgewichten werden dabei vernachlässigt. Die Gitterpunkte werden so sortiert, dass räumlich benachbarte Gitterpunkte auch im Programmablauf nacheinander verarbeitet werden. Dies ist notwendig, um später Blöcke benachbarter Gitterpunkte erzeugen zu können.

Neu eingeführt wurde ein DFT-Programmteil, der für jede Basisfunktion einen Radius bestimmt, außerhalb dessen diese Basisfunktion und ihre Ableitungen ein monoton fallendes Verhalten zeigen, das heißt man befindet sich außerhalb dieses Radius im asymptotisch abfallenden Bereich der Gaußfunktion. Diese Daten werden während der SCF-Iterationen bei der Berechnung der Werte der Basisfunktionen und ihrer Ableitungen auf dem Quadraturgitter benötigt. In Schema 1 werden die wichtigsten Schritte des DFT-Algorithmus vor den SCF-Iterationen noch einmal zusammengefasst.

Erstelle Atom-Quadraturgitter Konstruiere durch Becke-Partitionierung ein Molekül-Gitter Eliminiere Gitterpunkte mit verschwindend kleinen Quadraturgewichten Sortiere die Gitterpunkte Bestimme den asymptotisch fallenden Bereich der Basisfunktionen

Schema 1: Die wichtigsten Schritte des DFT-Algorithmus, die vor den SCF-Iterationen ausgeführt werden.

2.3.3 Schritte in den SCF-Iterationen

In jeder SCF-Iteration wird zunächst das Quadraturgitter in möglichst gleich große Blöcke aufgeteilt. Die Blockgröße ist im neuen DFT-Programmteil durch eine Option in den Konfigurationsdateien des Programmpakets TURBOMOLE (`control`-Datei) veränderbar. Als effizienteste maximale Blockgröße wurde mit Tests der Wert 100 ermittelt[†], der auch schon von den vorherigen DFT-Programmrouitinen benutzt wurde. Im neuen DFT-Programmteil werden aus

*Werden variable Gittergrößen benutzt (*m-grids*), so wird in der letzten Iteration nochmal ein größeres Gitter erzeugt.

[†]Dieser Wert ist abhängig von der Rechnerarchitektur, im speziellen von den Cache-Größen der verwendeten Prozessoren. Für andere Rechnerarchitekturen als die getesteten, zum Beispiel neuere Rechnerarchitekturen, könnten andere Werte effizienter sein.

Effizienzgründen die einzelnen Gitterpunktblöcke für ein Atom so gewählt, dass sie ungefähr gleich groß sind. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass durch das Zusammenspiel der Abfragen, die die Berechnung unsignifikanter Beiträge verhindern, sowie auch durch Rundungsfehler es passieren kann, dass die berechnete Dichte nicht mehr überall positiv wird. Deshalb müssen vor der Funktionalauswertung die Dichtebeiträge auf einen sinnvollen kleinsten Wert beschränkt werden.

Die Gitterpunkte in Blöcke aufzuteilen hat mehrere Vorteile. Alle Felder, die zusätzlich für den DFT-Programmteil benötigt werden, bleiben klein genug, um sie bei Bedarf dynamisch zu allozieren und im Hauptspeicher des Rechners zu halten. Es ist daher nicht nötig, Daten auf externe Dateien auszulagern. Durch die zuvor vorgenommene Sortierung der Gitterpunkte wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die Basisfunktionen auf allen Punkten eines Blockes vernachlässigbare Werte besitzen und damit ganze Blöcke von Gitterpunkten vernachlässigt werden können. Der Algorithmus lässt sich durch diese Blockstruktur leicht parallelisieren. Die einzelnen Blöcke sind weitgehend unabhängig voneinander und lassen sich daher parallel zueinander berechnen. Auch der parallele DFT-Programmteil wurde auf den neuen Algorithmus umgestellt.

Das Ablaufschema des iterativen Teils des neuen DFT-Algorithmus ist in Schema 2 zusammengefasst. Der neue DFT-Algorithmus wird dabei in seiner allgemeinsten Form beschrieben, wie er für meta-GGA-Funktionale zur Anwendung kommt*. Bei GGA-Funktionalen und LSDA-Funktionalen entfällt die Berechnung der nicht benötigten Terme.

Durch die Aufteilung in Blöcke von Gitterpunkten kann folgender, für die weiteren Abschätzungen benötigter, Maximalwert für alle Gitterpunkte g eines Blockes B definiert werden

$$q_\mu = \max_{g \in B} (|\chi_\mu(\mathbf{r}_g)|, |\nabla \chi_\mu(\mathbf{r}_g)|) . \quad (44)$$

Aus den Gleichungen 40, 41, 42 und 43 ist ersichtlich, dass die Basisfunktionen χ_μ und χ_ν nur dann einen signifikanten Beitrag zum Austauschkorrelationsteil der Fock-Matrix $v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}}$ liefern, wenn das Produkt zweier Basisfunktionswerte oder dessen Ableitung mit dem dazugehörigen Dichtematrixelement für alle Gitterpunkte g eines Blockes B keinen vernachlässigbaren Wert annimmt, wenn also das Produkt $q_\mu q_\nu D_{\mu\nu\sigma}$ kleiner als eine Schranke ist.

Für jeden Block von Gitterpunkten werden zuerst die Werte der Basisfunktionen und deren Gradienten bestimmt. Bei der Auswertung der Basisfunktionen

*Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Algorithmus für LSDA-Funktionale und GGA-Funktionale in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Aufbauend auf dieser Implementierung wurde von F. Furché die Erweiterung auf meta-GGA-Funktionale vorgenommen [11].

Erstelle Blöcke von Quadraturgitterpunkten
Schleife über Blöcke B von Gitterpunkten g :

Auswertung der Basisfunktionen auf dem Quadraturgitter:
Schleife über Schalen von Basisfunktionen m :

Wenn $q_m q^{\max} D^{\max} > thr_Q$:
(unter Berücksichtigung des asymptotisch fallenden Bereiches der Basisfunktionen)

Berechne $\chi_\mu(\mathbf{r}_g), \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$
Berechne Abschätzungen $q_\mu = \max_{g \in B} (|\chi_\mu(\mathbf{r}_g)|, |\nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)|)$

Erstelle einen Sortierindex der q_μ
Sortiere die Felder $\chi_\mu(\mathbf{r}_g), \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ um mit dem Sortierindex

Berechnung der Dichte und des Gradienten der Dichte:
Bestimme den maximalen Index k , für den gilt $q_k > \sqrt{\frac{thr_D}{2D_\sigma^{\max}}}$
(Aus dem Sortierindex der Basisfunktionen)

$\mathbf{Z}_\sigma^D = \chi \mathbf{D}_\sigma$; $\mathbf{Y}_\sigma^D = \nabla\chi \mathbf{D}_\sigma$ BLAS (dsymm)

Schleife über die sortierten Basisfunktionen $\chi_\mu, \mu \in \{1, k\}$:

Schleife über alle Gitterpunkte des Blockes B :

$\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) \leftarrow \rho_\sigma(\mathbf{r}_g) + Z_{\sigma\mu}^D(\mathbf{r}_g) \chi_\mu(\mathbf{r}_g)$
 $\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) \leftarrow \nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) + 2 Z_{\sigma\mu}^D(\mathbf{r}_g) \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$
 $\tau_\sigma \leftarrow \tau_\sigma + \frac{1}{2} \mathbf{Y}_{\sigma\mu}^D(\mathbf{r}_g) \cdot \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$

Verarbeite die verbliebenen $\chi_\mu(\mathbf{r}_g), \chi_\nu(\mathbf{r}_g), \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g), \nabla\chi_\nu(\mathbf{r}_g)$,
für die gilt $q_\mu q_\nu D_{\mu\nu\sigma} > thr_D$

Berechnung der Beiträge zur Fock-Matrix und zur Energie:
Berechne die Funktionalwerte $f(\mathbf{r}_g), \left(\frac{\partial f}{\partial\rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g), \left(\frac{\partial f}{\partial\nabla\rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g), \left(\frac{\partial f}{\partial\tau_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g)$

Bestimme $f_\sigma^{\max} = \max_{g \in B} \left\{ \left| \frac{\partial f}{\partial\rho_\sigma} \right|, \left| \frac{\partial f}{\partial\nabla\rho} \right|, \left| \frac{\partial f}{\partial\tau_\sigma} \right| \right\}$

Berechne Beiträge zu E^{xc}

Bestimme den maximalen Index k für den gilt $q_k > \sqrt{\frac{thr_F}{f_\sigma^{\max}}}$

Schleife über die sortierten Basisfunktionen $\chi_\mu, \mu \in \{1, k\}$:

Schleife über alle Gitterpunkte des Blockes B :

$\mathbf{Z}_{\sigma\mu}^F(\mathbf{r}_g) = w(\mathbf{r}_g) \left(\left(\frac{\partial f}{\partial\rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g) \chi_\mu(\mathbf{r}_g) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial\nabla\rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g) \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g) \right)$
 $\mathbf{Y}_{\sigma\mu}^F(\mathbf{r}_g) = w(\mathbf{r}_g) \frac{\partial f}{\partial\tau_\sigma} \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$

$\mathbf{F}_\sigma \leftarrow \mathbf{F}_\sigma + \frac{1}{2} \left((\mathbf{Z}_\sigma^F)^T \chi + \chi^T \mathbf{Z}_\sigma^F \right)$ BLAS (dsyr2k)
 $\mathbf{F}_\sigma \leftarrow \mathbf{F}_\sigma + \frac{1}{2} \left((\mathbf{Y}_\sigma^F)^T \nabla\chi + (\nabla\chi)^T \mathbf{Y}_\sigma^F \right)$ BLAS (dsyr2k)

Verarbeite die verbliebenen $\chi_\mu(\mathbf{r}_g), \chi_\nu(\mathbf{r}_g)$ für die gilt $q_\mu q_\nu f_\sigma^{\max} > thr_F$

Schema 2: Die wichtigsten Schritte des DFT-Quadratur-Algorithmus, die in jeder SCF-Iteration ausgeführt werden, wie in Abschnitt 2.3.3 erklärt.

auf dem Quadraturgitter wird mit einer Schranke die Berechnung insignifikanter Werte verhindert. Da die Auswertung der Basisfunktionswerte und deren Gradienten in einer Schleife über Schalen von Basisfunktionen erfolgt, muss

abgeschätzt werden, wie groß die Basisfunktionswerte einer Schale und deren Ableitungen für einen Gitterpunktblock werden. Eine Schale ist hierbei definiert als eine Menge von kontrahierten Basisfunktionen gleicher l -Quantenzahl l_μ , die sich nur durch die in Gleichung 28 definierten Monom-Exponenten i_μ, j_μ, k_μ unterscheiden. Diese Abschätzung q_m für die q_μ einer Schale m ist allerdings nur im asymptotisch abfallenden Bereich der kontrahierten Basisfunktionen anwendbar. Mit den vor den SCF-Iterationen berechneten Radien wird ermittelt, in welchem Bereich der Basisfunktion sich der Block von Gitterpunkten befindet. Zuerst werden alle Basisfunktionswerte und deren Ableitungen berechnet, bei denen sich der Block von Gitterpunkten nicht im asymptotisch abfallenden Bereich der kontrahierten Basisfunktionen befindet; gleichzeitig werden die q_μ und das Maximum q^{\max} dieser q_μ ermittelt. Danach werden die Basisfunktionswerte und deren Ableitungen berechnet, bei denen sich der Block von Gitterpunkten im asymptotisch abfallenden Bereich der kontrahierten Basisfunktionen befindet und für welche folgende Ungleichung mit der Schranke thr_Q und dem Maximum der Dichtematrix D_σ^{\max} erfüllt ist

$$q_m q^{\max} D_\sigma^{\max} > thr_Q . \quad (45)$$

Diese erste Schranke des Algorithmus (Gleichung 45) liefert einen wichtigen Beitrag zur Effizienz und zum günstigen Skalenverhalten des Algorithmus. Ein weiterer, entscheidender Punkt ist, dass mit Hilfe der Maximalwerte q_μ ein Sortierindex erstellt wird. Mit diesem Sortierindex werden die Werte der Basisfunktionen auf dem Gitter $\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ und deren Ableitungen $\nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ umsortiert. Diese geblockte Struktur ermöglicht es, die Felder in den weiteren Schritten mit Matrix-Matrix-Operationen weiterzuverarbeiten. Der Sortierindex ermöglicht es auch, alle Schleifen über Basisfunktionen nun über den Sortierindex laufen zu lassen. So können diese Schleifen beendet werden, wenn das jeweilige Abschneidekriterium das erste Mal erfüllt wird. Diese Vorgehensweise verhindert daher das unnötige Durchlaufen von Schleifen und ermöglicht ein niedriges Skalenverhalten des Algorithmus.

Bei der Berechnung der Dichte ρ , des Gradienten der Dichte $\nabla\rho$ und der Dichteverteilung der kinetischen Energie τ wird zuerst ein quadratischer Ausschnitt der Beiträge zur Dichte, der Beiträge zum Gradienten der Dichte und der Beiträge zur Dichteverteilung der kinetischen Energie bestimmt. Die Vorgehensweise wird im folgenden Abschnitt, exemplarisch für die Dichte ρ , im Detail erläutert.

Nach Gleichung 41 kann ein Beitrag zur Dichte ρ eines Gitterpunktblockes B wie folgt geschrieben werden

$$X_{\mu\nu\sigma B} = D_{\mu\nu\sigma} \sum_{g \in B} \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \chi_\nu(\mathbf{r}_g) . \quad (46)$$

Ein $X_{\mu\nu\sigma B}$, also ein Beitrag zur Dichte, kann dann vernachlässigt werden, wenn

$$|X_{\mu\nu\sigma B}| < thr_D . \quad (47)$$

Die Beiträge zur Dichte $X_{\mu\nu\sigma B}$ können als Elemente einer Matrix \mathbf{X} aufgefasst werden. Werden nur die Elemente betrachtet, die nicht durch die Schranke (Gleichung 47) vernachlässigt wurden, ergibt sich eine charakteristische Besetzungsstruktur dieser Matrix \mathbf{X} , wie sie in Gleichung 48 skizziert ist.

$$\begin{array}{cccccccc}
 & & & & & & & \nu \\
 & & & & & & & X \\
 & & & & & & & X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \ X \ X \\
 \mu & & & & & & & X \ X \ X \ X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \ X \ X \\
 & & & & & & & X \\
 & & & & & & & X
 \end{array} \quad (48)$$

In der oben skizzierten Besetzungsstruktur der Matrix \mathbf{X} sind nur Elemente mit X gekennzeichnet, die nicht vernachlässigt werden. Da die Matrix \mathbf{X} symmetrisch ist, muss nur ein Teil dieser Matrix, hier das untere Dreieck, betrachtet werden. Mit der Abschätzung für die Diagonalelemente dieser Matrix \mathbf{X}

$$q_k > \sqrt{\frac{thr_D}{2D_\sigma^{\max}}} , \quad (49)$$

kann nun der Index des letzten noch nicht vernachlässigbaren Diagonalelements $X_{kk\sigma B}$ bestimmt werden. Dieser Index k definiert einen (quadratischen) Ausschnitt aus der Matrix \mathbf{X} , wobei *alle* Elemente innerhalb dieses Ausschnitts nicht vernachlässigbar sind*.

*In den Unterprogrammen wird versucht, einen *optimalen* Ausschnitt zu finden, das heißt einen Ausschnitt, für den die Laufzeit des jeweiligen Unterprogramms minimal wird. Dieser Ausschnitt ist im Allgemeinen etwas größer als der mit der angegebenen einfachen Abschätzung erzeugten. Es werden daher einige eigentlich vernachlässigbare Werte zusätzlich berechnet.

Für die Gradienten der Dichte $\nabla\rho$ und für die Dichteverteilung der kinetischen Energie τ ist die Vorgehensweise analog, wenn die Symmetrie der Beiträge zum Gradienten der Dichte berücksichtigt wird. Wenn die Maximalwerte q_μ nach Gleichung 44 gebildet werden, können dieselben Abschätzungen und Schranken benutzt werden.

Die Werte der Basisfunktionen auf dem Gitter $\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ und deren Ableitung $\nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ sind in den Unterprogrammen als Felder organisiert. In Matrixschreibweise lassen sich diese Felder folgendermassen formulieren

$$(\boldsymbol{\chi})_{g\mu} = \chi_\mu(\mathbf{r}_g) , \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial\boldsymbol{\chi}}{\partial z}\right)_{g\mu} = \frac{\partial\chi_\mu(\mathbf{r}_g)}{\partial z} . \quad (51)$$

Die zwei weiteren Matrizen, welche die Ableitung der Basisfunktionen auf dem Gitter enthalten, werden analog zu Gleichung 51 gebildet. Diese Blockstruktur ermöglicht es nun, die folgenden Zwischenwerte

$$\mathbf{Z}_\sigma^D = \boldsymbol{\chi} \mathbf{D}_\sigma , \quad (52)$$

$$(\mathbf{Y}_{\sigma x}^D, \mathbf{Y}_{\sigma y}^D, \mathbf{Y}_{\sigma z}^D) = \left(\frac{\partial\boldsymbol{\chi}}{\partial x} \mathbf{D}_\sigma, \frac{\partial\boldsymbol{\chi}}{\partial y} \mathbf{D}_\sigma, \frac{\partial\boldsymbol{\chi}}{\partial z} \mathbf{D}_\sigma\right) \quad (53)$$

mit Matrix-Matrix-Operationen zu berechnen. Die Dichtematrix \mathbf{D}_σ in den Gleichungen 52 und 53 hat die Dimension $k \times k$, die Matrizen $\boldsymbol{\chi}$ und $\frac{\partial\boldsymbol{\chi}}{\partial z}$ haben die Dimension $G \times k$. Hierbei ist G die Anzahl der Gitterpunkte g des Blockes B und k der mit der Abschätzung in Gleichung 49 bestimmte Index. Die einzelnen Elemente der Matrizen der Zwischenwerte sind wie folgt gegeben

$$\left(\mathbf{Z}_\sigma^D\right)_{g\nu} = Z_{\nu\sigma}^D(\mathbf{r}_g) , \quad (54)$$

$$\left(\mathbf{Y}_{\sigma z}^D\right)_{g\nu} = Y_{\nu\sigma z}^D(\mathbf{r}_g) . \quad (55)$$

Für diese Berechnungen werden hochoptimierte rechnerarchitekturabhängige Unterprogrammibliotheken (*Basic Linear Algebra Subprogram*) benutzt. Mit Hilfe dieser Zwischenwerte werden $\rho_\sigma(\mathbf{r}_g)$, $\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}_g)$ und τ_σ in der innersten zweier verschachtelter Schleifen bestimmt,

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) \leftarrow \rho_\sigma(\mathbf{r}_g) + Z_{\mu\sigma}^D(\mathbf{r}_g) \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \quad (56)$$

$$\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) \leftarrow \nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}_g) + 2 Z_{\mu\sigma}^D(\mathbf{r}_g) \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g) \quad (57)$$

$$\tau_\sigma \leftarrow \tau_\sigma + \frac{1}{2} \mathbf{Y}_{\mu\sigma}^D(\mathbf{r}_g) \cdot \nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g) \quad (58)$$

wobei der Vektor der Zwischenwerte \mathbf{Y}^D gegeben ist durch

$$\mathbf{Y}_{\mu\sigma}^D(\mathbf{r}_g) = \left(Y_{\mu\sigma x}^D(\mathbf{r}_g), Y_{\mu\sigma y}^D(\mathbf{r}_g), Y_{\mu\sigma z}^D(\mathbf{r}_g)\right) .$$

Die erste Schleife läuft dabei über den sortierten Basisfunktionsindex μ von 1 bis k , und die zweite Schleife läuft über alle Gitterpunkte des Blockes B .

Anschließend müssen noch die wenigen verbliebenen Werte $\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ und $\nabla\chi_\mu(\mathbf{r}_g)$ verarbeitet werden, die nicht durch den quadratischen Ausschnitt erfasst wurden und die nicht mittels folgender Abschätzung

$$q_\mu q_\nu D_{\mu\nu\sigma} > thr_D \quad (59)$$

vernachlässigt werden können.

Als nächstes werden die zur Berechnung der Fock-Matrix und der Austauschkorrelationsenergie E^{xc} benötigten Funktionalwerte

$$f(\mathbf{r}_g), \left(\frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g), \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g), \left(\frac{\partial f}{\partial \tau_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g) \quad (60)$$

berechnet* und folgender für weitere Abschätzungen benötigter Maximalwert bestimmt

$$f_\sigma^{\max} = \max_{g \in B} \left\{ \left| \frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma} \right|, \left| \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right|, \left| \frac{\partial f}{\partial \tau_\sigma} \right| \right\}. \quad (61)$$

Abschließend kann nun die Fock-Matrix berechnet werden. Wie bei der Berechnung der Dichte ρ beschrieben, wird auch hier ein quadratischer Ausschnitt für die Beiträge zur Fock-Matrix ermittelt. Für die Bestimmung dieses Ausschnittes wird folgende Abschätzung benutzt

$$q_k > \sqrt{\frac{thr_F}{f_\sigma^{\max}}}, \quad (62)$$

die den Index k festlegt. In der innersten zweier verschachtelter Schleifen werden folgende Zwischenwerte berechnet

$$Z_{\sigma\mu}^F(\mathbf{r}_g) = w(\mathbf{r}_g) \left[\left(\frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g) \chi_\mu(\mathbf{r}_g) + \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\sigma}\right)(\mathbf{r}_g) \nabla \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \right], \quad (63)$$

$$\mathbf{Y}_{\sigma\mu}^F(\mathbf{r}_g) = w(\mathbf{r}_g) \frac{\partial f}{\partial \tau_\sigma} \nabla \chi_\mu(\mathbf{r}_g), \quad (64)$$

um sie in Matrixform weiterverarbeiten zu können. Diese Zwischenwerte lassen sich wiederum in Matrixschreibweise formulieren,

$$\left(\mathbf{Z}_\sigma^F\right)_{g\mu} = Z_{\sigma\mu}^F(\mathbf{r}_g) \quad (65)$$

$$\left(\mathbf{Y}_\sigma^F\right)_{g\mu z} = Y_{\sigma\mu z}^F(\mathbf{r}_g) \quad (66)$$

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial z}\right)_{g\mu} = \frac{\partial \chi_\mu(\mathbf{r}_g)}{\partial z}. \quad (67)$$

*Die Routinen zur Berechnung der Funktionalwerte wurden von F. Furche mit Hilfe des Computer-Algebra-Programms Maple (re)implementiert.

Die erste Schleife läuft dabei über den sortierten Basisfunktionsindex μ von 1 bis k , und die zweite Schleife läuft über alle Gitterpunkte des Blockes B . Die Idee ist wiederum, für die folgenden Schritte hochoptimierte rechnerarchitekturunabhängige Unterprogrammbibliotheken zu nutzen. Die Beiträge zur Fock-Matrix werden nun mit Matrix-Matrix-Operationen unter Benutzung dieser Unterprogramme berechnet

$$\mathbf{F}_\sigma \leftarrow \mathbf{F}_\sigma + \frac{1}{2} \left((\mathbf{Z}_\sigma^F)^T \boldsymbol{\chi} + \boldsymbol{\chi}^T \mathbf{Z}_\sigma^F \right) \quad (68)$$

$$\mathbf{F}_\sigma \leftarrow \mathbf{F}_\sigma + \frac{1}{2} \left((\mathbf{Y}_\sigma^F)^T \nabla \boldsymbol{\chi} + (\nabla \boldsymbol{\chi})^T \mathbf{Y}_\sigma^F \right) . \quad (69)$$

Mit der Abschätzung

$$q_\mu q_\nu D^{\max} > thr_F \quad (70)$$

werden die Beiträge ermittelt, die nicht vernachlässigbare Beiträge zur Fock-Matrix liefern und daher noch berechnet werden müssen. Diese Beiträge werden in einer konventionellen Schleifenstruktur ausgewertet.

2.4 Implementierung in das Programmpaket Turbomole

Der im Abschnitt 2.3 vorgestellte Algorithmus wurde in einer modularen und strukturierten Weise in die Programme `ridft` und `dscf` des Programmpakets TURBOMOLE implementiert. Diese Implementierung umfasst die Berechnung von Grundzustandsenergien mit LSDA-Funktionalen, GGA-Funktionalen und Hybrid-GGA-Funktionalen für den geschlossenschaligen und offenschaligen Fall. Auch wurde der neue Algorithmus sowohl in den sequentiellen als auch in den parallelen Teil dieser beiden Programme implementiert. Durch Umstrukturierungen im Programm `dscf` konnte ein Feld der Dimension einer Dichtematrix eingespart werden. In der vorherigen Implementierung wurde zudem ein weiteres Feld verwendet, dessen Dimension quadratisch mit der Systemgröße skalierte. Im neuen Algorithmus wird dieses Feld, welches durch Kopieren der Dichtematrix unter Vernachlässigung kleiner Werte erzeugt wurde, nicht mehr benötigt. In beiden Programmen konnte somit der Hauptspeicherbedarf gesenkt werden.

Die Implementierung des gesamten neuen Algorithmus konnte so strukturiert werden, dass sie von einem einzigen Unterprogramm gerufen wird. Die verschiedenen zeitkritischen Schritte der Berechnung werden von Unterprogrammen ausgeführt. So werden in den Unterprogrammen `funct_1`, `funct_2`, `...` die Werte der Basisfunktionen und, falls es sich nicht um LSDA-Funktionale handelt, deren Gradienten berechnet. Die Berechnung der Dichte und deren Ableitungen erfolgt in den Unterprogrammen `ondes_1`, `ondes_2`, `...`

Die Berechnung der Fock-Matrix erfolgt in den Unterprogrammen `onf_1`, `onf_2`, Durch diese Strukturierung können dieselben Unterprogramme sowohl im sequentiellen wie auch im parallelen Teil der Programme genutzt werden. Die Programmstruktur erleichtert auch Erweiterungen vorzunehmen oder die Unterprogramme in veränderter und unveränderter Form in anderen Programmen weiterzunutzen. So bauen die DFT-Programmteile der TURBOMOLE Programme `escf` [19], `egrad` [20,21] und in Teilen `aoforce` [22] auf der hier vorgestellten Implementierung auf.

2.5 Ergebnisse der Testrechnungen

2.5.1 Vorbemerkungen

Die Programme wurden mit vielen Testrechnungen auf verschiedensten Rechnerarchitekturen geprüft, und dabei die Schranken thr_Q , Gleichung 45, thr_D , Gleichung 59, thr_F , Gleichung 70, an das globale Konvergenzkriterium des Programms angepasst. Um die Effizienz des neuen DFT-Algorithmus zu prüfen, wurden Vergleichsrechnungen mit dem vorherigen Algorithmus durchgeführt*. Für die Vergleichsrechnungen wurden verschiedene homologe Klassen von Molekülen gewählt. Diese Molekülklassen wurden dabei so gewählt, dass eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale Systeme berücksichtigt wurden.

Bei der ersten für die Vergleichsrechnungen ausgewählten Gruppe von Molekülen handelt es sich um n -Alkane. Die homologe Reihe der n -Alkane ist sehr beliebt bei Vergleichsrechnungen. Es handelt sich bei diesen *Testmolekülen* um eindimensionale Systeme mit lokalisierten Bindungen. Ihre Verwendung wird damit begründet, dass mit diesen Molekülen bei vertretbaren Rechenzeiten das Skalenverhalten eines Algorithmus bei *großen* Systemen gezeigt werden könne. Es ist allerdings fraglich, ob realistischere Systeme, mit delokalisierten Elektronenorbitalen zum Beispiel, das gleiche Skalenverhalten zeigen wie eindimensionale Kettenmoleküle. Da in vielen Veröffentlichungen n -Alkane berechnet werden, wurden auch für diese Arbeit Vergleichsrechnung mit diesen Molekülen angefertigt, um einen Anhaltspunkt darüber zu bekommen, wie effizient der neue Algorithmus im Vergleich zu anderen Algorithmen ist.

*Es wurde die Version TURBOMOLE-V5.0 (Dezember 1999) des Programms `ridft` benutzt, da in späteren Versionen schon erste Optimierungen implementiert wurden. Bei dieser Programmversion war noch keine Sortierung der Quadraturgitterpunkte implementiert. In der neuen Programmversion ist es möglich, die Sortierung der Quadraturgitterpunkte mit einem Schlüsselwort in der Konfigurationsdatei abzuschalten. Eine Testrechnung mit dem n -Alkan $C_{192}H_{386}$ erbrachte, dass bei der neuen Programmstruktur sich die Rechenzeit für den DFT-Programmteil ohne Sortierung der Gitterpunkte um ca. $\frac{1}{10}$ gegenüber der Rechenzeit mit Sortierung verlängert.

Des Weiteren wurden Vergleichsrechnungen an Kohlenstoffnanoröhren (*single-wall carbon nanotube*, SWCNT) vorgenommen. Da Kohlenstoffnanoröhren als *aufgerollte* Kohlenstoffschichten betrachtet werden können, ist es möglich, sie als ein zweidimensionales System mit delokalisierten Bindungen zu interpretieren. Bei den Kohlenstoffnanoröhren, welche für die Vergleichsrechnungen ausgewählt wurden, handelt es sich um mit Wasserstoffatomen abgesättigte Armchair (4,4) SWCNTs (für eine genaue Erklärung der Nomenklatur wird auf die Literatur verwiesen [23]). Diese Gruppe von Kohlenstoffnanoröhren zeigt bei unendlicher Ausdehnung metallischen Charakter [23]. Bei der quantenchemischen Untersuchung der mit Wasserstoffatomen an den Rändern abgesättigten (4,4) SWCNTs konnte bis zu der untersuchten Molekülgröße allerdings kein *“metallisches”* Verhalten nachgewiesen werden [24].

Die letzten hier vorgestellten Vergleichsrechnungen wurden an Cadmiumselenidclustern vorgenommen. Bei diesen Halbleiterclustern handelte es sich um dreidimensionale Systeme bestehend aus einem Cadmiumselenid-Clusterkern, der von einer Ligandenhülle aus Wasserstoffatomen und PH₃-Einheiten umhüllt ist [25].

Um einen Anhaltspunkt über das Skalenverhalten der Algorithmen zu bekommen, wurden Skalierungsexponenten n zwischen zwei Molekülen einer homologen Klasse von Molekülen mit folgender Formel berechnet

$$n = \frac{\ln t - \ln t_{<}}{\ln N^{\text{BF}} - \ln N_{<}^{\text{BF}}} . \quad (71)$$

Als Maß für die Systemgröße wurde die Anzahl der Basisfunktionen N^{BF} gewählt, t bezeichnet die Rechenzeit. Der Index $<$ kennzeichnet das kleinere der zwei Moleküle.

Die Vergleichsrechnungen wurden mit unterschiedlichen Quadraturgittern durchgeführt. Die verschiedenen Quadraturgitter im Programmpaket TURBOMOLE sind mit Nummern gekennzeichnet, wobei eine kleinere Zahl ein kleineres Gitter bezeichnet [16]. Bei den **m**-Gittern (englisch *multi-grids*) werden die SCF-Iterationen bis zur Konvergenz mit einem um zwei Nummern kleineren Gitter durchgeführt. Eine abschließende Iteration wird danach mit dem bezeichneten Gitter ausgeführt. Bei den in den Vergleichsrechnungen verwendeten **m**-Gittern $m3$ und $m4$ werden in den SCF-Iterationen daher die TURBOMOLE-Gitter 1 beziehungsweise 2 verwendet, in der abschließenden Iteration die Gitter 3 beziehungsweise 4. Die Ergebnisse der Vergleichsrechnungen an drei verschiedenen Molekülgruppen werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

Die Ausführungszeiten der einzelnen Programmteile werden direkt von den einzelnen Programmen des Programmpakets TURBOMOLE bestimmt und ausgegeben. Die Vergleichsrechnungen mit den Cadmiumselenidclustern wurden

auf vier Iterationen begrenzt, worauf sich alle Messungen der Rechenzeit beziehen. Damit die angegebenen Rechenzeiten den Aufwand wiedergeben, der für die Berechnung der Grundzustandsenergie nötig ist, wurden die Vergleichsrechnungen an den n -Alkanen und den Kohlenstoffnanoröhren bis zur Konvergenz durchgeführt. Die Rechenzeiten wurden auf eine Referenz-Anzahl von Iterationen umgerechnet. Als Referenz-Anzahl von Iterationen wurde dabei die maximale Anzahl von Iterationen genommen, die bei den Vergleichsrechnungen an einer Molekülklasse auftrat.

2.5.2 Vergleichsrechnungen

Tabelle 1: Rechenzeiten aus Vergleichsrechnungen an n -Alkanen

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von DFT-Grundzustandsenergien von n -Alkanen in C_1 Symmetrie, unter Verwendung des GGA-Funktional BP86 [3, 4], des Basissatzes def2-SVP [12] und des Quadraturgitters m3 [16]. Bei den Rechnungen wurde die Energie auf $10^{-7} E_h$ auskonvergiert, die Zeiten wurden auf 15 Iterationen umgerechnet. N^{BF} bezeichnet die Anzahl der Basisfunktionen (AO). Ein hochgestelltes DFT kennzeichnet, dass nur die Zeiten für den DFT-Teil gemessen wurden, ein hochgestelltes ridft kennzeichnet Gesamtrechnungen. Messungen mit einer Version des Programms ridft, welches den neuen (vorherigen) Algorithmus nutzt, sind mit neu (alt) gekennzeichnet. Der Wert für `ricore` betrug 5000 (vom RI- J -Programmteil genutzter Hauptspeicher in MB). Als Rechenplattform diente eine Hewlett-Packard j5000 (HP-PARISC 1.5 GHz), wobei nur ein Prozessor genutzt wurde.

System	N^{BF}	$t_{\text{DFT}^{\text{neu}}}$	$n_{\text{DFT}^{\text{neu}}}$	$t_{\text{ridft}^{\text{neu}}}$	$t_{\text{DFT}^{\text{alt}}}$	$n_{\text{DFT}^{\text{alt}}}$	$t_{\text{ridft}^{\text{alt}}}$
$C_{12}H_{26}$	298	64	–	112	109	–	182
$C_{24}H_{50}$	586	154	1.3	326	270	1.4	625
$C_{48}H_{98}$	1162	369	1.3	1214	736	1.5	2910
$C_{96}H_{194}$	2314	767	1.1	5410	2032	1.5	19885
$C_{192}H_{386}$	4618	1865	1.3	30232	5943	1.6	130474
$C_{384}H_{770}^*$	9226	4450	1.2	186937	–	–	–

*Mit der Version TURBOMOLE-V5.0 des Programms ridft brach die Rechnung mit einer Fehlermeldung ab. Es konnten daher keine Zeiten bestimmt werden.

Abbildung 1: **Grafische Darstellung der Rechenzeiten aus Vergleichsrechnungen an n -Alkanen**

Vergleich der Rechenzeiten des DFT-Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von DFT-Grundzustandsenergien von n -Alkanen. Messungen mit einer Version des Programms `ridft`, welches den neuen (vorherigen) Algorithmus nutzt, sind mit `neu` (`alt`) gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

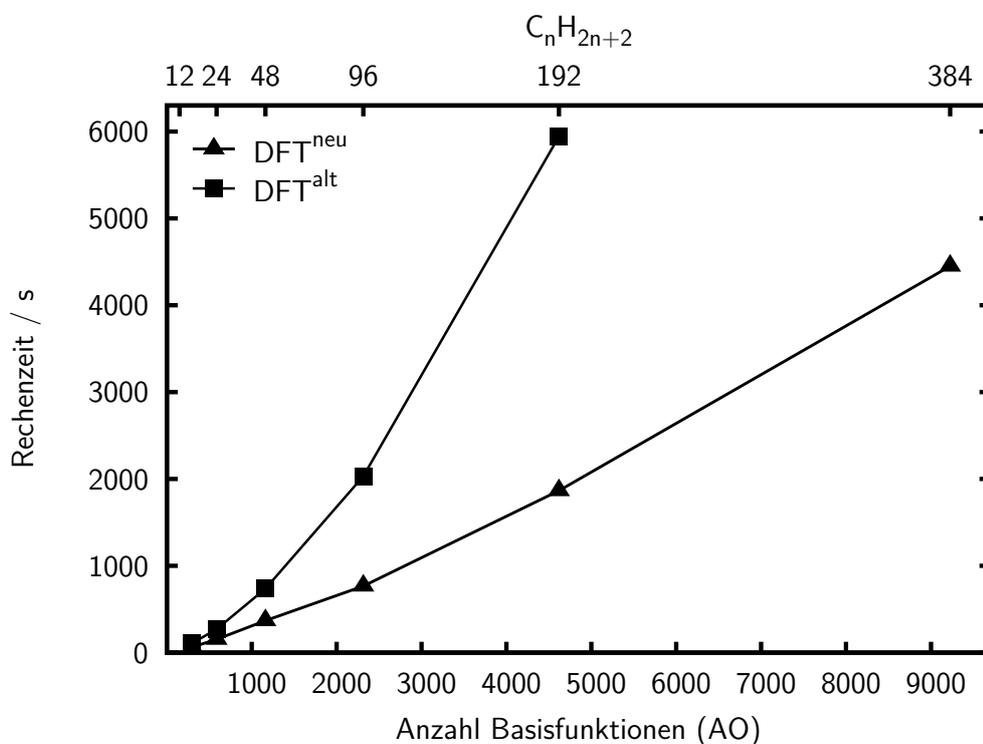


Tabelle 2: **Rechenzeiten aus Vergleichsrechnungen an Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs)**

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von DFT-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs in D_{4d} Symmetrie unter Verwendung des GGA-Funktional BP86 [3, 4], des Basissatzes `def2-SVP` [12] und des Quadraturgitters `m4` [16]. Bei den Rechnungen wurde die Energie auf $10^{-7} E_h$ auskonvergiert, die Zeiten wurden auf 50 Iterationen umgerechnet. Die weiteren Spezifikationen sind wie in Tabelle 1.

System	N^{BF}	$t^{\text{DFT}^{\text{neu}}}$	$n^{\text{DFT}^{\text{neu}}}$	$t^{\text{ridft}^{\text{neu}}}$	$t^{\text{DFT}^{\text{alt}}}$	$n^{\text{DFT}^{\text{alt}}}$	$t^{\text{ridft}^{\text{alt}}}$
$(C_{16})_2H_{16}$	528	145	–	229	245	–	326
$(C_{16})_4H_{16}$	976	426	1.7	732	744	1.8	1034
$(C_{16})_8H_{16}$	1872	1030	1.4	2149	1956	1.5	3154
$(C_{16})_{16}H_{16}$	3664	2673	1.4	8418	5081	1.4	17704
$(C_{16})_{32}H_{16}$	7248	6217	1.2	32013	14078	1.5	91724

Abbildung 2: Grafische Darstellung der Rechenzeiten aus DFT-Vergleichsrechnungen an Kohlenstoffnanoröhren (SW-CNTs)

Vergleich der Rechenzeiten des DFT-Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von DFT-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs. Messungen mit einer Version des Programms `ridft`, welches den neuen (vorherigen) Algorithmus nutzt, sind mit `neu` (`alt`) gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

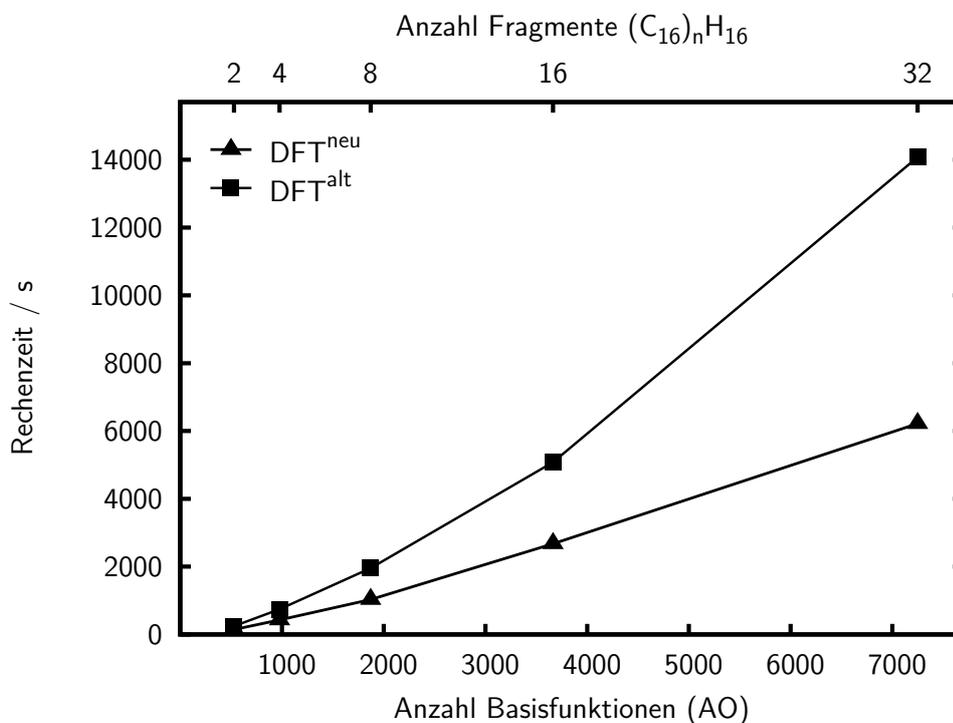


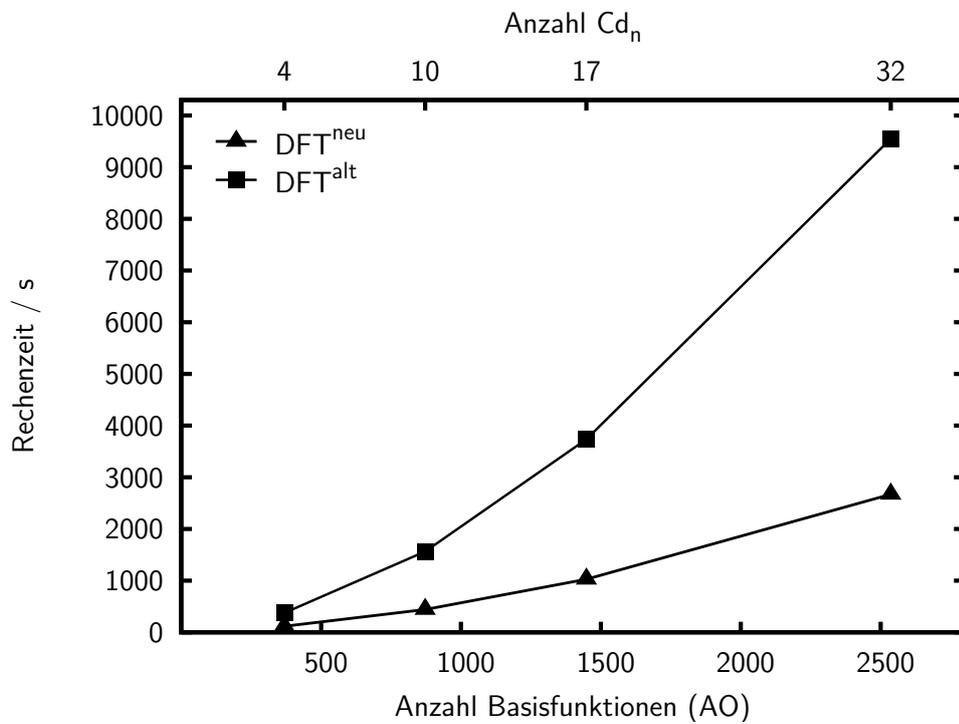
Tabelle 3: **Rechenzeiten der Vergleichsrechnungen an Cadmium-Selenid-Clustern**

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von DFT-Grundzustandsenergien von Cadmium-Selenid-Clustern in C_1 Symmetrie unter Verwendung des GGA-Funktional BP86 [3, 4], des Basissatzes `def-SV(P)` [13, 14] und des Quadraturgitters 2 [16]. Die globale Konvergenzschranke war `scfconv=7`. In die Messungen gingen nur die ersten vier Iterationen ein. N^{BF} bezeichnet die Anzahl der Basisfunktionen (AO). Ein hochgestelltes DFT kennzeichnet, dass nur die Zeiten für den DFT-Teil gemessen wurden, ein hochgestelltes `ridft` kennzeichnet Gesamtrechenzeiten. Messungen mit einer Version des Programms `ridft`, welches den neuen (vorherigen) Algorithmus nutzt, sind mit `neu` (`alt`) gekennzeichnet. Der Wert für `ricore` betrug 400 (vom RI- J -Programmteil genutzter Hauptspeicher in MB). Als Rechenplattform diente eine IBM RS6000 (POWER3 222 MHz), wobei nur ein Prozessor genutzt wurde.

System	N^{BF}	$t^{\text{DFT}^{\text{neu}}}$	$n^{\text{DFT}^{\text{neu}}}$	$t^{\text{ridft}^{\text{neu}}}$	$t^{\text{DFT}^{\text{alt}}}$	$n^{\text{DFT}^{\text{alt}}}$	$t^{\text{ridft}^{\text{alt}}}$
$\text{Cd}_4(\text{SeH})_6(\text{PH}_3)_4$	369	118	–	200	377	–	476
$\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SeH})_{12}(\text{PH}_3)_4$	872	441	1.5	1548	1563	1.7	2902
$\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SeH})_{24}(\text{PH}_3)_4$	1448	1028	1.7	5356	3735	1.7	9106
$\text{Cd}_{32}\text{Se}_{12}(\text{SeH})_{36}(\text{PH}_3)_4$	2536	2670	1.7	20307	9552	1.7	31847

Abbildung 3: **Grafische Darstellung der Rechenzeiten der Vergleichsrechnungen an Cadmium-Selenid-Clustern**

Vergleich der Rechenzeiten des DFT-Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von DFT-Grundzustandsenergien von Cadmium-Selenid-Clustern. Messungen mit einer Version des Programms `ridft`, welches den neuen (vorherigen) Algorithmus nutzt, sind mit `neu` (`alt`) gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 3 zu entnehmen.



2.5.3 Diskussion der Testrechnungen

Das neue DFT-Programm zeigt in allen untersuchten Fällen ein niedrigeres Skalenverhalten und einen niedrigeren algorithmischen Vorfaktor als das vorherige. Ein besseres Skalenverhalten wurde also nicht mit längeren Laufzeiten der Programme bei kleineren Systemen erkauft. Auch wenn berücksichtigt wird, dass die Rechenzeiten des vorherige Algorithmus durch die Sortierung der Gitterpunkte um ca. $\frac{1}{10} - \frac{1}{5}$ verkürzt werden könnte, sind die Rechenzeiten des neuen DFT-Programms zumindest für die größeren Moleküle signifikant kürzer.

Bei den Vergleichsrechnungen an den n -Alkanen (Tabelle 1, Abbildung 1) und an den Kohlenstoffnanoröhren (Tabelle 2, Abbildung 2) ist zu erkennen, wie sich die Skalierungsexponenten dem Skalenverhalten des Algorithmus annähern. Aus den Skalierungsexponenten der Vergleichsrechnungen ist aber auch abzulesen, dass Vergleichsrechnungen an noch größeren Moleküle nötig wären, um das Skalenverhalten des Quadratur-Algorithmus exakter bestimmen zu können. Dies gilt im Besonderen für die Cadmium-Selenid-Cluster (Tabelle 3, Abbildung 3), da hier dreidimensional gepackte Systeme vorliegen. Wie aus den Skalierungsexponenten abzulesen ist, sind die Systeme noch nicht groß genug, um Aussagen über das Skalenverhalten des Algorithmus bei dieser Molekülklasse zu treffen. Für das Minimum der Skalierungsexponenten bei den Vergleichsrechnungen an den n -Alkanen (Tabelle 1), welches sich beim $C_{96}H_{194}$ befindet, konnte keine überzeugende Erklärung gefunden werden. Es ist aber anzunehmen, dass dieses Verhalten auf einen Einfluss der Rechner-Architektur zurückzuführen ist, wie die Cache-Speicher-Größe der Prozessoren.

3 HF-Austausch

3.1 Motivation

Bei DFT-Rechnungen mit nicht-Hybrid-Funktionalen wird der Austauschkorrelationsbeitrag getrennt vom Coulomb-Beitrag zur Fock-Matrix berechnet (siehe Abschnitt 2). Zur Behandlung des Coulomb-Beitrages stehen spezielle Methoden wie die RI- J -Näherung zur Verfügung, die in Abschnitt 3.4 beschrieben werden und mit denen die zeitaufwändige Berechnung von Vierzentrenintegralen $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ vermieden werden kann. Hartree-Fock-Rechnungen sowie DFT-Rechnungen mit Hybrid-Funktionalen sind im Vergleich dazu weitaus zeitaufwändiger, da zusätzlich HF-Austausch benötigt wird. In diesem Fall kann die Berechnung von Vierzentrenintegralen nur schwer umgangen werden. Deshalb werden in konventionellen Hybrid-Dichtefunktional-Programmen und HF-Programmen Coulomb-Beiträge und HF-Austauschbeiträge meist gemeinsam unter Berechnung von Vierzentrenintegralen ausgewertet.

Hybrid-Funktionale werden für Eigenschaften benötigt, die empfindlich sind für Selbstwechselwirkungsfehler der (M)GGA-Funktionale, wie zum Beispiel Anregungsenergien [26] oder Reaktionsbarrieren [27]. HF-Rechnungen sind für Vergleichszwecke sowie als Ausgangspunkt für korrelierte Rechnungen nach wie vor unverzichtbar.

Wenn der HF-Austausch getrennt vom Coulomb-Beitrag berechnet wird, könnte ein speziell für dieses Problem angepasster Algorithmus Rechnungen mit Hybrid-Funktionalen, aber auch HF-SCF-Rechnungen beschleunigen [28–30]. In den folgenden Abschnitten wird ein Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches und dessen Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE vorgestellt. Ziel war es, die vorhandenen effizienten Verfahren zur Berechnung des Coulomb-Beitrages mit einem verbesserten Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches zu kombinieren, in der Hoffnung, den Zeitaufwand von DFT-Rechnungen mit Hybrid-Funktionalen und Hartree-Fock-SCF-Rechnungen zu verringern.

3.2 Das direkte HF-SCF-Verfahren

Das Verfahren der selbstkonsistenten Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen im finiten Basissatz war eines der ersten in der Quantenchemie verwendeten *ab-initio*-Methoden zur Berechnung der Grundzustandsenergie chemisch relevanter Systeme. Wegen seiner Bedeutung wurden immer effizientere Algorithmen entwickelt, um immer größere und komplexere Systeme behandeln zu können. Die ersten Programme, bedingt durch die zu dieser Zeit zur Verfügung stehenden Rechnerressourcen, berechneten noch alle benötigten Zweielektronen-

integrale $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ und schrieben sie dann auf ein permanentes Speichermedium, von dem sie dann für die weiteren Rechenschritte wieder eingelesen werden konnten.

Durch die noch immer anhaltende Entwicklung der Rechnerarchitekturen wurden die Rechenwerke der Prozessoren im Verhältnis sehr viel schneller, als dies für die Eingabe-Ausgabe-Einheiten möglich war. Diese modernen Rechnerarchitekturen verhalfen den direkten, beziehungsweise semidirekten Algorithmen zum Durchbruch, bei denen die Integrale nur bei Bedarf berechnet werden und nur zum Teil oder gar nicht für die nächsten Iterationen zwischengespeichert werden [5, 31, 32].

Es ist schon lange bekannt [33, 34], dass mit Hilfe von Abschätzungen und Schranken ein quadratisch skalierender Algorithmus möglich ist. Als beste Abschätzung für diese Vorauswahl von Integralen (englisch *integral pre-screening*) hat sich die folgende Schwarzsche Ungleichung bewährt

$$|(\mu\nu|\kappa\lambda)| \leq \sqrt{(\mu\nu|\mu\nu)} \sqrt{(\kappa\lambda|\kappa\lambda)} = Q_{\mu\nu} Q_{\kappa\lambda} . \quad (72)$$

Weitere Optimierungen, wie die rekursive Konstruktion der Fock-Matrix [5, 32], Ausnutzung der Symmetrie des Systems [35], effiziente Algorithmen zur Integralberechnung [36], sowie Konvergenzbeschleunigungsverfahren [37] führten zur Verringerung des algorithmischen Vorfaktors und damit zu immer schnelleren Programmen.

3.3 Gemeinsame Berechnung von J und K

In integraldirekten und semidirekten Algorithmen kann eine weitere Optimierung erreicht werden, wenn in den Abschätzungen und Schranken die Dichtematrix berücksichtigt wird. Die Fock-Matrix besteht aus folgenden Beiträgen (siehe Gleichung 33)

$$F_{\mu\nu\sigma} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - c^x K_{\mu\nu\sigma} + v_{\mu\nu\sigma}^{xc} . \quad (73)$$

Wie schon erwähnt wurde, ist in der Hartree-Fock Näherung $c^x = 1$ und $v_{\mu\nu\sigma}^{xc} = 0$. Die Matrixelemente für den HF-Austausch und die Elemente der Coulomb-Matrix sind dabei wie in den Gleichungen 35 und 36 gegeben als

$$K_{\mu\nu\sigma} = \sum_{\kappa,\lambda=1}^N D_{\kappa\lambda\sigma} (\mu\kappa|\nu\lambda) , \quad (74)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\kappa,\lambda=1}^N (D_{\kappa\lambda\alpha} + D_{\kappa\lambda\beta}) (\mu\nu|\kappa\lambda) . \quad (75)$$

Für die Coulomb-Beiträge zur Fock-Matrix und für die HF-Austauschbeiträge zur Fock-Matrix müssen also dieselben Zweielektronenintegrale berechnet werden.

Eine erhebliche Vereinfachung ergibt sich durch Ausnutzung der Permutationssymmetrie der Zweielektronenintegrale. So sind die folgenden acht Integrale, wenn reelle Basisfunktionen (zum Beispiel Gaußfunktionen) benutzt werden, identisch:

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\kappa\lambda) &= (\kappa\lambda|\mu\nu) = (\nu\mu|\lambda\kappa) = (\lambda\kappa|\nu\mu) = \\ (\nu\mu|\kappa\lambda) &= (\kappa\lambda|\nu\mu) = (\mu\nu|\lambda\kappa) = (\lambda\kappa|\mu\nu) . \end{aligned} \quad (76)$$

Ein Integral liefert daher Beiträge zu den folgenden sechs Elementen der Fock-Matrix einer Spinkomponente, wobei zwei Beiträge von Elementen der Coulomb-Matrix $J_{\mu\nu}$ stammen,

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu\sigma} &\leftarrow F_{\mu\nu\sigma} + 2(D_{\kappa\lambda\alpha} + D_{\kappa\lambda\beta})(\mu\nu|\kappa\lambda) , \\ F_{\kappa\lambda\sigma} &\leftarrow F_{\kappa\lambda\sigma} + 2(D_{\mu\nu\alpha} + D_{\mu\nu\beta})(\mu\nu|\kappa\lambda) , \end{aligned} \quad (77)$$

und vier Beiträge von Elementen der Austauschmatrix $K_{\mu\nu\sigma}$ stammen,

$$\begin{aligned} F_{\mu\kappa\sigma} &\leftarrow F_{\mu\kappa\sigma} - c^x D_{\nu\lambda\sigma}(\mu\nu|\kappa\lambda) , \\ F_{\mu\lambda\sigma} &\leftarrow F_{\mu\lambda\sigma} - c^x D_{\nu\kappa\sigma}(\mu\nu|\kappa\lambda) , \\ F_{\nu\kappa\sigma} &\leftarrow F_{\nu\kappa\sigma} - c^x D_{\mu\lambda\sigma}(\mu\nu|\kappa\lambda) , \\ F_{\nu\lambda\sigma} &\leftarrow F_{\nu\lambda\sigma} - c^x D_{\mu\kappa\sigma}(\mu\nu|\kappa\lambda) . \end{aligned} \quad (78)$$

Ein Integral muss nur dann berechnet werden, wenn es einen signifikanten Beitrag zu einer der Fock-Matrizen der beiden Spinkomponenten liefert. Daraus folgt, dass in einem konventionellen Algorithmus *ein* Integral berechnet werden muss, wenn einer von *zwei* Termen der Columb-Matrix oder einer von *acht* Termen der Austausch-Matrizen nicht vernachlässigbar ist. Da die Dichtematrix vor der Integralberechnung bekannt ist, lässt sich mit der Integralabschätzung Gleichung 72 eine Abfrage konstruieren, in der diese zehn Terme berücksichtigt werden. Mit dieser Abfrage

$$Q_{\mu\nu} Q_{\kappa\lambda} \max\{D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max J}, D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max K}\} \geq thr \quad (79)$$

kann dann verhindert werden, dass Integrale $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ berechnet werden, die vernachlässigbare Beiträge zur Fock-Matrix liefern, wobei die zehn Elemente der Dichtematrix durch die Maxima $D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max J}$ und $D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max K}$ berücksichtigt werden,

die gegeben sind durch

$$D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max J} = \max\{2|D_{\kappa\lambda\alpha} + D_{\kappa\lambda\beta}|, 2|D_{\mu\nu\alpha} + D_{\mu\nu\beta}|\} \quad (80)$$

$$= \max\{2|D_{\kappa\lambda}^{\text{tot}}|, 2|D_{\mu\nu}^{\text{tot}}|\},$$

$$D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max K} = \max\{D_{\mu\nu\kappa\lambda\alpha}^{\max K}, D_{\mu\nu\kappa\lambda\beta}^{\max K}\}, \quad (81)$$

$$D_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma}^{\max K} = \max\{|c^x D_{\nu\lambda\sigma}|, |c^x D_{\nu\kappa\sigma}|, |c^x D_{\mu\lambda\sigma}|, |c^x D_{\mu\kappa\sigma}|\}. \quad (82)$$

Der Nutzen der obigen Abfrage wird allerdings dadurch gemindert, dass die Wechselwirkungsintegrale $Q_{\mu\nu}$ bei den meisten Systemen ein ähnliches Verhalten zeigen wie die Dichtematrixelemente $D_{\mu\nu}$. Betrachtet man speziell die Abschätzungen für die Coulomb-Beiträge, so müssten bei nicht verschwindenden Werten für $Q_{\mu\nu}$ ($Q_{\kappa\lambda}$) die Werte für $D_{\mu\nu}^{\text{tot}}$ ($D_{\kappa\lambda}^{\text{tot}}$) sehr klein werden, wie auch im umgekehrten Fall bei nicht verschwindenden Werten der Dichtematrixelemente die Integrale sehr kleine Werte liefern müssten, um zusätzliche Integrale vernachlässigen zu können.

Dies wird besonders offensichtlich, wenn man die Coulomb-Beiträge zur Fock-Matrix $J_{\mu\nu}$ mit der Abschätzung für die Integrale aus Gleichung 72 in folgender Form schreibt

$$|J_{\mu\nu}| \leq \sum_{\kappa, \lambda=1}^N |D_{\kappa\lambda}^{\text{tot}}| Q_{\mu\nu} Q_{\kappa\lambda} = Q_{\mu\nu} \sum_{\kappa, \lambda=1}^N |D_{\kappa\lambda}^{\text{tot}}| Q_{\kappa\lambda}. \quad (83)$$

Die Abschätzung für $|J_{\mu\nu}|$ wird hauptsächlich durch die Wechselwirkungsintegrale $Q_{\mu\nu}$ begrenzt. Daher ergibt sich, selbst unter der Annahme eines günstigen Verlaufs der Dichtematrix, ein $\mathcal{O}(N^2)$ Skalenverhalten für die Berechnung der Coulomb-Matrix \mathbf{J} .

In einem Algorithmus, der die Coulomb-Beiträge zusammen mit den Austauschbeiträgen über die Zweielektronenintegrale berechnet, ist daher kein besseres Skalenverhalten als $\mathcal{O}(N^2)$ zu erwarten. Eine naheliegende Möglichkeit ist, die Austauschbeiträge getrennt von den Coulomb-Beiträgen zu berechnen. Ein auf das jeweilige Verhalten dieser beider Beiträge speziell angepasster Algorithmus könnte zu einem niedrigen Skalenverhalten und zu einer Effizienzsteigerung führen.

3.4 Effiziente Verfahren zur Berechnung von J

Es gibt mehrere Methoden bei denen nur der Coulomb-Beitrag benötigt wird. Werden zum Beispiel im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie keine Hybrid-Funktionale benutzt, so wird der Hartree-Fock-Austausch nicht benötigt. Für diese Methoden wurden verbesserte Algorithmen zur Berechnung des Coulomb-Beitrag entwickelt, von denen einige wenige wichtige kurz erwähnt werden.

Die Effizienz der Berechnung des Coulomb-Beitrages wurde durch die RI- J Näherung (*resolution of the identity*) drastisch verbessert (Turbomole RI- J [38–40]). Durch Algorithmen, die auf einer Multipolentwicklung basieren (*fast multipole methods*), konnte auch das Skalenverhalten verringert werden [41, 42]. Die im Programmpaket TURBOMOLE implementierte MARI- J Näherung (*multipole-accelerated-RI-J*) kombiniert beide Methoden zu einem äußerst effektiven Verfahren [43].

3.5 Verfahren zur Berechnung von K

Wird J getrennt von K berechnet, können genauere Abschätzungen in einem optimierten Algorithmus verwandt werden. Schreibt man die Austauschbeiträge zur Fock-Matrix $K_{\mu\nu}$ mit der Abschätzung für die Integrale, analog wie in Gleichung 83, in folgender Form

$$|K_{\mu\nu\sigma}| \leq \sum_{\kappa, \lambda} Q_{\mu\kappa} |D_{\kappa\lambda\sigma}| Q_{\nu\lambda} , \quad (84)$$

so wird die unterschiedliche Struktur der Beiträge von J und K offensichtlich. Ein Algorithmus mit strengem $\mathcal{O}(N)$ Verhalten sollte dann möglich sein, wenn der Kern der Dichtematrix ein exponentiell abfallendes Verhalten zeigen würde, was zu einer dünn besetzten Dichtematrix führen würde.

Es wurden Versuche unternommen, das asymptotische Verhalten des Kerns der Dichtematrix $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \chi_{\kappa}(\mathbf{r}) \chi_{\lambda}(\mathbf{r}')$ für idealisierte Festkörper abzuschätzen. Für leitende Festkörper konnte folgendes asymptotisches Verhalten für den Kern der Dichtematrix hergeleitet werden

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-d} , \quad (85)$$

dabei nimmt d die Werte 1.0, 1.5, 2.0 für eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale Leiter an [44]. In einer Arbeit von Kohn [45] wurde für ideale Isolatoren folgender exponentieller Abfall vorausgesagt

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim e^{-\sqrt{G}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} . \quad (86)$$

Dabei ist G proportional zur Bandlücke des Systems. Die Aussagekraft dieser Arbeit für molekulare Systeme ist allerdings nicht unumstritten [46]. Es ist davon auszugehen, dass endliche leitende Systeme ein polynomial abfallendes asymptotisches Verhalten der Dichte wie leitende Festkörper zeigen. Nicht bekannt ist, ob endliche nichtleitende System ein exponentiell abfallendes Verhalten der Dichte zeigen. Mehrere Autoren [47–50] haben die Dichtematrix mehrerer Moleküle mit *großer* HOMO-LUMO Separation untersucht und Hinweise auf ein mögliches exponentiell abfallendes Verhalten gefunden.

Um zu einem niedrigeren Skalenverhalten zu gelangen, ist es zwingend erforderlich, das Durchlaufen der vier verschachtelten Schleifen des Algorithmus über die Indizes der Zweielektronenintegrale $(\mu, \nu, \kappa, \lambda)$ zu verhindern. Würde nur in der innersten der vier Schleifen eine Abfrage die Berechnung vernachlässigbarer Integrale verhindern, würden immer noch $\mathcal{O}(N^4)$ Rechenoptionen ausgeführt werden, allerdings mit einem niedrigen Vorfaktor dieser Operationen. Das Ziel aller Algorithmen, die mit normalen Zweielektronenintegralen den HF-Austausch berechnen, ist es daher, frühestmöglich diejenigen Integrale zu identifizieren, die signifikante Beiträge zur Fock-Matrix liefern werden.

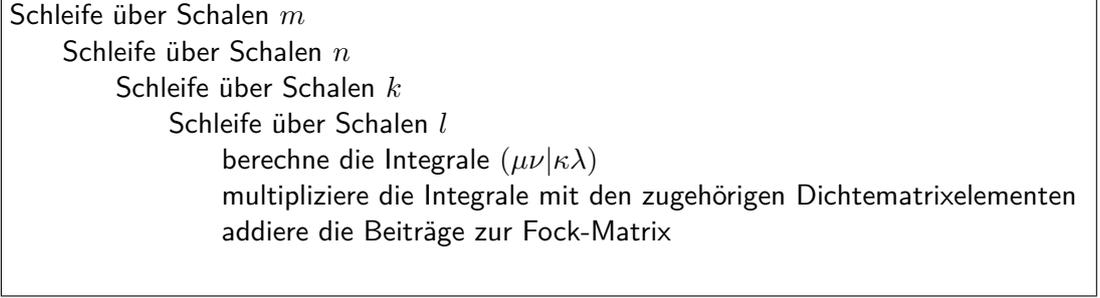
Eine Möglichkeit, diesen Punkt zu berücksichtigen, ist, Listen der zu berechnenden Integrale aufzustellen, was durch spezielle Schleifenprozeduren vor der eigentlichen Integralberechnung erfolgt. Diese Listen müssen dann zu einer einheitlichen Liste unter Eliminierung doppelter Einträge vereinigt werden. Diese Vorgehensweise ist von mehreren Autoren verwirklicht worden (siehe [28–30]). Unter der Voraussetzung eines exponentiell abfallenden Verhaltens der Dichte führt der oben skizzierte Algorithmus zu einem strengen $\mathcal{O}(N)$ Skalenverhalten. Durch die zusätzlich nötigen Rechenoperationen, obgleich $\mathcal{O}(N)$ skalierend, erhöht sich allerdings der algorithmische Vorfaktor.

Analog zum RI-*J*-Algorithmus wurde auch ein RI-*K*-Algorithmus entwickelt, der die RI-Näherung auf den HF-Austausch anwendet [51]. Dieser Algorithmus skaliert allerdings wie $\mathcal{O}(N^4)$ mit einem niedrigen algorithmischen Vorfaktor. Speziell bei *großen* Basissätzen und *kleinen* Systemen, zum Beispiel wenn eine Hartree-Fock-Rechnung als Startpunkt für eine korrelierte *ab-initio*-Rechnung benötigt wird, ist dieser Algorithmus sinnvoll zu verwenden. Bei Basissätzen, wie sie typischerweise für Hartree-Fock-Rechnungen und DFT-Rechnungen benutzt werden, macht das Skalenverhalten diesen Algorithmus ineffizient. Der RI-*K*-Algorithmus und der Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches, wie er in den nächsten Abschnitten beschrieben wird, ergänzen sich daher.

3.6 Der modifizierte Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und implementierte Algorithmus ist anders aufgebaut, als die im letzten Abschnitt erwähnten mit Integrallisten arbeitenden Algorithmen, um auch den Vorfaktor klein zu halten. Ausgangspunkt des neuen Algorithmus ist die Standard-Schleifenstruktur zur Verarbeitung von Vierzentrenintegralen, die in Schema 3 skizziert ist. Die Schleifen des Algorithmus laufen über Schalen (m, n, k, l) von Basisfunktionen, was bei Algorithmen, die Integrale von Basisfunktionen berechnen, vorteilhaft ist. Die Basis für das Vernachlässigen von Integralen mit insignifikanten Beiträgen ist

die folgende Ungleichung $Q_{\mu\nu} Q_{\kappa\lambda} D_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\max_K} \geq thr$, die aus Gleichung 79 folgt, wenn ausschließlich HF-Austausch berechnet wird.



Schema 3: Die vier Schleifen des Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches in vereinfachter Form.

Der neue Algorithmus ist in Schema 4 skizziert und wird im Folgenden erläutert. Vor den Schleifendurchläufen wird ein Sortierindex berechnet, der die Q_{mn} in abfallender Reihenfolge sortiert. Die Werte Q_{mn} sind dabei gegeben durch

$$Q_{mn} = \max_{\substack{\mu \in m \\ \nu \in n}} |Q_{\mu\nu}| . \quad (87)$$

Des Weiteren werden in dem neuen Algorithmus vor den Schleifendurchläufen die Zwischengrößen $(QD)^{\max}$ berechnet

$$(QD)_{nk}^{\max} = \max_l Q_{kl} D_{nl} , \quad (88)$$

um eine, im vorherigen Algorithmus nicht vorhandene, zusätzliche Abfrage in der Schleife über die Schalen k zu ermöglichen. Die Werte D_{mn} bezeichnen Maximalwerte der Dichtematrix, welche gegeben sind durch

$$D_{mn} = \max_{\substack{\mu \in m \\ \nu \in n \\ \sigma \in \{\alpha, \beta\}}} |D_{\mu\nu\sigma}| . \quad (89)$$

Der zeitbestimmende Teil des Algorithmus ist das Durchlaufen der vier verschachtelten Schleifen über die Schalen m, n, k, l . In der ersten Schleife ist keine Abfrage möglich. Die zweite Schleife läuft, unter Verwendung des Sortierindex, über die sortierten Schalen n . Greift die Abfrage

$$Q_{mn} Q^{\max} D^{\max} < \frac{thr}{c^x} \quad (90)$$

zum ersten Mal, kann die Schleife daher beendet werden, was einem Sprung zurück in die Schleife über die Schalen m entspricht. D^{\max} ist das Maximum

erzeuge Sortierindex über die Q_{mn}
erzeuge das Feld $(QD)^{\max}$
Schleife über Schalen m
 Schleife über sortierte Schalen n
 Wenn $Q_{mn} Q^{\max} D^{\max} < \frac{thr}{c^x}$ springe zurück in Schleife m
 berechne $D_u^{\max mn} = \max(D_{mu}, D_{nu})$
 berechne $D^{\max mn} = \max_u D_u^{\max mn}$
 Schleife über Schalen k
 Wenn $Q_{mn} \max((QD)_{nk}^{\max}, (QD)_{mk}^{\max}) < \frac{thr}{c^x}$ nächstes k
 Schleife über sortierte Schalen l
 Wenn $Q_{mn} Q_{kl} D^{\max mu} < \frac{thr}{c^x}$ springe zurück in Schleife k
 Wenn $Q_{mn} Q_{kl} \max(D_l^{\max mn}, D_k^{\max mn}) < \frac{thr}{c^x}$ nächstes l
 berechne die Integrale $(\mu\nu|\kappa\lambda)$
 multipliziere die Integrale mit den zugehörigen Dichtematrixelementen
 addiere die Beiträge zur Fock-Matrix

Schema 4: Die wichtigsten Schritte des neuen Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches, wie in Abschnitt 3.6 erklärt.

aller Dichtematrixelemente und Q^{\max} das Maximum aller Q_{kl} . Um in den innersten Schleifen so wenige Rechenoperationen wie möglich ausführen zu müssen, wurde die Berechnung von Maximalwerten der Dichtematrix, die für weitere Abschätzungen benötigt werden, in diese zweite Schleife vorgezogen. Die wie folgt gebildeten Werte

$$D_u^{\max mn} = \max(D_{mu}, D_{nu}), \quad (91)$$

werden für alle Schalen u auf einem Feld zwischengespeichert. Die Berechnung dieser Maximalwerte erlaubt zusätzlich das Maximum dieser Werte über alle Schalen zu bilden

$$D^{\max mn} = \max_u D_u^{\max mn}. \quad (92)$$

Dieses Maximum bilden zu können ist der Hauptgrund die Maximalwerte $D_u^{\max mn}$ zu berechnen, denn da das Maximum über alle Schalen gebildet wird (hier mit u bezeichnet als Platzhalter für k oder l), enthält $D^{\max mn}$ bei bekannten m und n das Maximum der folgenden Schalen-Dichtemaxima $\max_l D_{nl}, \max_k D_{nk}, \max_l D_{ml}, \max_k D_{mk}$.

Die dritte Schleife läuft über die Schalen k . Ist die Abfrage

$$Q_{mn} \max((QD)_{nk}^{\max}, (QD)_{mk}^{\max}) < \frac{thr}{c^x} \quad (93)$$

erfüllt, kann ein Schleifendurchlauf der Schleife über die Schalen k beendet werden. Für diese Abfrage werden die vor den Schleifendurchläufen errechneten Zwischengrößen $(QD)^{\max}$ (siehe Gleichungen 88) verwendet. Mit diesen Zwischengrößen $(QD)^{\max}$ können die für diese Abfrage benötigten vier Beiträge zur Fock-Matrix (siehe Gleichungen 78, 81, 82) wie folgt abgeschätzt werden

$$\begin{aligned}
Q_{mn} Q_{kl} D_{nl} &\leq Q_{mn} (QD)_{nk}^{\max} , \\
Q_{mn} Q_{kl} D_{ml} &\leq Q_{mn} (QD)_{mk}^{\max} , \\
Q_{mn} Q_{kl} D_{nk} &\leq Q_{mn} Q_k^{\max} D_{nk} , \\
Q_{mn} Q_{kl} D_{mk} &\leq Q_{mn} Q_k^{\max} D_{mk} .
\end{aligned} \tag{94}$$

Aus der Relation

$$(QD)_{nk}^{\max} = \max_l Q_{kl} D_{nl} \geq Q_{kk} D_{nk} = Q_k^{\max} D_{nk} \tag{95}$$

ist ersichtlich, dass die zwei letzten Abschätzungen in Gleichung 95 überflüssig sind und daher in der Abfrage nicht berücksichtigt werden müssen.

Die innerste Schleife läuft über die sortierten Schalen l . Dadurch, dass die Werte Q_{kl} mit jedem Schleifendurchlauf kleiner werden, ist es möglich, eine Abfrage zu konstruieren, um aus der innersten Schleife über l direkt in die Schleife über k zurückzuspringen. Diese Abfrage

$$Q_{mn} Q_{kl} D^{\max_{mn}} < \frac{thr}{c^x} \tag{96}$$

nutzt dafür die zuvor berechneten Maximalwerte der Dichtematrix $D^{\max_{mn}}$ (siehe Gleichung 92). Dieser ersten Abfrage in der innersten Schleife folgt eine zweite Abfrage

$$Q_{mn} Q_{kl} \max(D_l^{\max_{mn}}, D_k^{\max_{mn}}) < \frac{thr}{c^x} \tag{97}$$

die, falls sie erfüllt ist, eine Schleifendurchlauf der innersten Schleife beendet. Im anderen Fall werden die Zweielektronenintegrale dieser Schalen berechnet, mit den zugehörigen Elementen der Dichtematrix multipliziert und diese Beiträge zur Fock-Matrix addiert.

3.7 Implementierung in das Programmpaket Turbomole

Der im letzten Abschnitt beschriebene Algorithmus zur Berechnung der HF-Austauschbeiträge wurde im Rahmen des spin-restricted-Formalismus und des spin-unrestricted-Formalismus in das Programm `ridft` des Programmpaketes TURBOMOLE implementiert. Dazu war es notwendig, mehrere Teile des Programms umzustrukturieren. Um zu niedrigen Laufzeiten zu gelangen, erwies es

sich als zwingend erforderlich zusätzlich das Verfahren der rekursiven Konstruktion der Fock-Matrix zu implementieren [32]. Da der Coulomb-Beitrag und der Austausch-Beitrag zur Fock-Matrix linear von der Dichtematrix abhängen, können sie aus Differenzdichtematrizen berechnet werden. Die Vorgehensweise wird im Folgenden exemplarisch für den HF-Austausch erläutert. Am Anfang der n -ten Iteration wird bei diesem Verfahren eine Differenzdichtematrix aus den Differenzdichtematrizen der vorhergegangenen Iterationen berechnet

$$\Delta \mathbf{D}_\sigma^{(n)} = \mathbf{D}_\sigma^{(n)} - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \Delta \mathbf{D}_\sigma^{(i)}. \quad (98)$$

Gleichung 98 ist so zu verstehen, dass $\Delta \mathbf{D}_\sigma^{(1)} = \mathbf{D}_\sigma^{(1)}$ gesetzt wird. Nach einem Verfahren von M. Häser [32] werden die x_i dabei so bestimmt, dass die Norm der Restdichte $\|\Delta \mathbf{D}_\sigma^{(n)}\|$ minimal wird unter gleichzeitiger Kontrolle der Fehlerfortpflanzung. Mit dieser Differenzdichtematrix wird der Austausch-Beitrag zur Differenz-Fock-Matrix berechnet

$$\Delta K_{\mu\nu\sigma}^{(n)} = \sum_{\kappa,\lambda=1}^N \Delta D_{\kappa\lambda\sigma}^{(n)} (\mu\kappa|\nu\lambda). \quad (99)$$

Die Differenzdichtematrix hat nur noch an den Stellen nicht zu vernachlässigende Werte, an denen sich die Dichtematrix von einer Iteration zu nächsten signifikant geändert hat. Die Anzahl der zu berechnenden Zweielektronenintegrale wird weiter reduziert, weil die Abfragen (Gleichungen 90, 93, 96, 97), die alle auch die Dichtematrixelemente berücksichtigen, häufiger greifen. Der vollständige Beitrag zur Fock-Matrix ergibt sich aus den Differenz-Fock-Matrizen der letzten Iterationen

$$\mathbf{K}_\sigma^{(n)} = \Delta \mathbf{K}_\sigma^{(n)} + \sum_{i=1}^{n-1} x_i \Delta \mathbf{K}_\sigma^{(i)}. \quad (100)$$

Nur die Coulomb-Beiträge und die Beiträge des HF-Austausches hängen linear von der Dichtematrix ab, nicht aber der DFT-Beitrag $v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}}$. Bevor die DFT-Beiträge zur Fock-Matrix berechnet werden, muss daher zuerst eine vollständige Fock-Matrix generiert werden. Das Programm `ridft` enthält auch eine Implementierung des RI- K -Algorithmus, bei dem der HF-Austausch über eine RI-Näherung berechnet wird [51]. So wie dieser Algorithmus implementiert ist, kann auch dieser Beitrag nicht mit Differenzdichtematrizen berechnet werden.

Mit Testrechnungen wurden die Schranken, die im neuen Algorithmus des HF-Austausches benutzt werden, an die globale Konvergenzschranke des Programms `ridft` angepasst. Zudem wurde mit Testrechnungen festgelegt, bei

welchen Rechenmethoden standardmäßig das Differenzdichtematrixverfahren aktiviert wird. Das Ergebnis dieser Testrechnungen war, dass es nur dann sinnvoll ist Differenzdichtematrizen zu benutzen, wenn auch HF-Austausch berechnet wird. Zwar beschleunigt das Differenzdichtematrixverfahren auch ein wenig den RI- J -Algorithmus beziehungsweise den MARI- J -Algorithmus, welchen das Programm `ridft` zur Berechnung des Coulomb-Beitrages benutzt, aber diese kleine Ersparnis wird durch die zusätzlich nötigen Operationen zur Berechnung der Differenzmatrizen wieder egalisiert.

Mit dem TURBOMOLE Programm `ridft` kann, nach der Implementierung des HF-Austausches und der damit verbunden nötigen Umstrukturierungen, die Grundzustandsenergie molekularer Systeme mit den folgenden Methoden berechnet werden:

- DFT mit und ohne Differenzdichtematrixverfahren für den RI- J -Teil (Die Standardeinstellung ist ohne Differenzdichtematrixverfahren),
- Hybrid-DFT mit HF-Austausch, mit und ohne Differenzdichtematrixverfahren für den RI- J -Teil und den HF-Austausch-Teil (Die Standardeinstellung ist mit Differenzdichtematrixverfahren),
- Hybrid-DFT mit RI-Austausch (RI- K)* (Das Differenzdichtematrixverfahren kann für den RI- J -Teil benutzt werden. Die Standardeinstellung ist ohne Differenzdichtematrixverfahren, da diese Methode nicht für die Berechnung des RI-Austausches genutzt werden kann.).

Alle Methoden können im Rahmen des spin-restricted-Formalismus oder des spin-unrestricted-Formalismus berechnet werden. Zur Berechnung des Coulomb-Beitrages stehen im Programm `ridft` die RI- J -Näherung und MARI- J -Näherung zur Verfügung (siehe Abschnitt 3.4).

3.8 Ergebnisse der Testrechnungen

3.8.1 Vorbemerkungen

Mit vielen Hybrid-Dichtefunktional-Rechnungen und HF-SCF-Rechnungen wurde der neu in das Programm `ridft` implementierte HF-Austausch-Programmteil geprüft und dabei die Schranken des Algorithmus an das globale Konvergenzkriterium des Programms angepasst. Um die Effizienz des neuen Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches zu ermitteln, wurden

*Die Routinen zur Berechnung des RI-Austausches wurden von F. Weigend implementiert [51]. Durch die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Umstrukturierung des Programms sind nun auch Hybrid-DFT-Rechnungen mit RI-Austausch möglich.

Vergleichsrechnungen mit dem Programm `dscf` durchgeführt, und die Rechenzeiten der einzelnen Programmteile bestimmt. Die Rechenzeiten wurden auf eine Referenz-Anzahl von Iterationen umgerechnet, wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben. Um einen Anhaltspunkt über das Skalenverhalten der Algorithmen zu bekommen, wurden Skalierungsexponenten n zwischen zwei Molekülen einer homologen Klasse von Molekülen berechnet (siehe Gleichung 71).

Die Vergleichsrechnungen wurden an zwei homologen Klassen von Molekülen durchgeführt, den n -Alkanen und den (4,4) Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs). Es handelt sich dabei um dieselbe homologe Klasse von Molekülen, wie sie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben sind. Bei allen Rechnungen mit dem Programm `ridft` wird die Implementierung des neuen HF-Austausch-Algorithmus benutzt. Bei allen Rechnungen mit dem Programm `dscf` wird der konventionelle Algorithmus benutzt, bei dem der HF-Austausch zusammen mit den Coulomb-Beiträgen berechnet wird [5].

3.8.2 Vergleichsrechnungen

Tabelle 4: **Rechenzeiten des HF-Austausches und des Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen**

Vergleich der Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien an n -Alkanen in C_1 Symmetrie unter Verwendung des MGGA-Funktional TPSSh [52], des Basissatzes `def2-SVP` [12] und des Quadraturgitters `m3` [16]. Bei den Rechnungen wurde die Energie auf $10^{-7} E_h$ auskonvergiert, die Zeiten wurden auf 15 Iterationen umgerechnet. N^{BF} bezeichnet die Anzahl der Basisfunktionen (AO). Ein hochgestelltes K^{HF} kennzeichnet, dass nur die Zeiten für den HF-Austausch gemessen wurden, ein hochgestelltes $J^{RI}K^{HF}$ kennzeichnet, dass die Zeiten für den HF-Austausch und den RI- J -Teil gemessen wurden unter Verwendung des Programms `ridft`. Ein hochgestelltes JK kennzeichnet, dass nur die Zeiten für HF-Austausch und den Coulomb-Teil zusammen gemessen wurden unter Verwendung des Programms `dscf`. Der Wert für `ricore` betrug 5000 (vom RI- J -Programmteil genutzter Hauptspeicher in MB). Als Rechenplattform diente eine Hewlett-Packard j5000 (HP-PARISC 1.5 GHz), wobei nur ein Prozessor genutzt wurde.

System	N^{BF}	$t^{K^{HF}}$	$n^{K^{HF}}$	$t^{J^{RI}K^{HF}}$	$n^{J^{RI}K^{HF}}$	t^{JK}	n^{JK}
$C_{12}H_{26}$	298	465	–	487	–	791	–
$C_{24}H_{50}$	586	1460	1.7	1526	1.7	3514	2.2
$C_{48}H_{98}$	1162	4081	1.5	4297	1.5	16368	2.3
$C_{96}H_{194}$	2314	9021	1.2	10130	1.2	69452	2.1
$C_{192}H_{386}$	4618	28250	1.7	32057	1.7	340228	2.3
$C_{384}H_{770}$	9226	97102	1.8	110900	1.8	2002504	2.6

Abbildung 4: Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen

Vergleich der Rechenzeiten des HF-Austausches und des RI- J -Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien von n -Alkanen mit den Rechenzeiten des HF-Austausches und des Coulomb-Teils des Programms `dscf`. Messungen mit dem Programm `ridft` sind mit $J^{\text{RI}}K^{\text{HF}}$ gekennzeichnet. Messungen mit dem Programm `dscf` sind mit JK gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

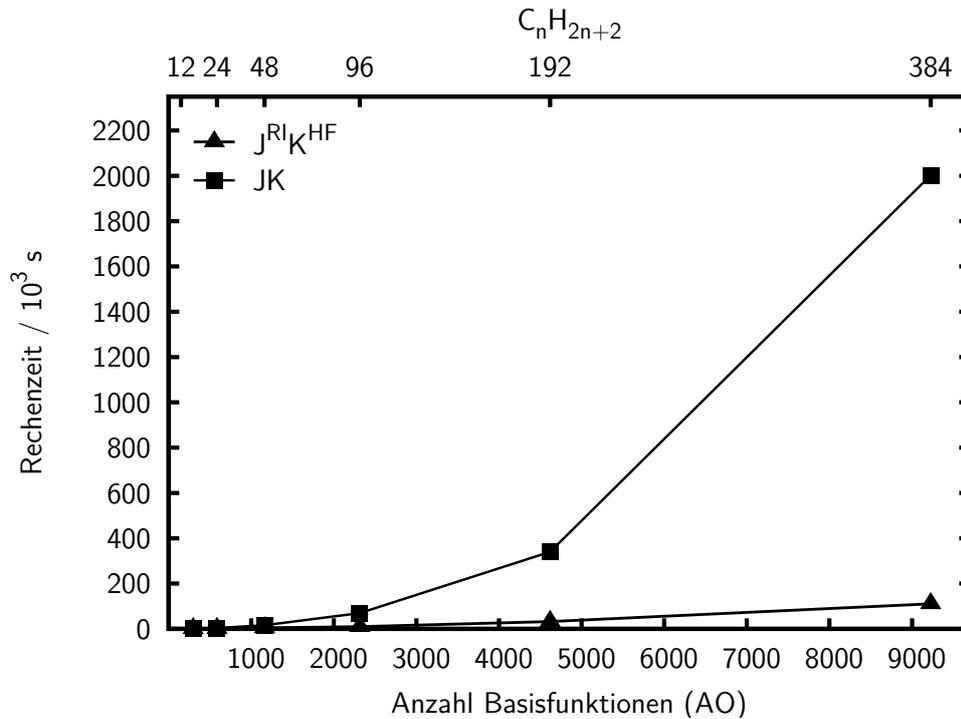


Tabelle 5: **Gesamtrechenzeiten und Rechenzeiten des DFT-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen**

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien von n -Alkanen. Ein hochgestelltes DFT kennzeichnet, dass nur die Zeiten für den v^{xc} -Teil gemessen wurden unter Verwendung des Programms `ridft`. Ein hochgestelltes `ridft` oder `dscf` kennzeichnet Gesamtrechenzeiten und die dazugehörigen Skalierungsexponenten mit den jeweiligen Programmen. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 4 zu entnehmen.

System	N^{BF}	t^{DFT}	n^{DFT}	t^{ridft}	n^{ridft}	t^{dscf}	n^{dscf}	$\frac{t^{\text{dscf}}}{t^{\text{ridft}}}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	298	165	–	680	–	968	–	1.4
$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	586	372	1.2	2012	1.6	3957	2.1	2.0
$\text{C}_{48}\text{H}_{98}$	1162	844	1.2	5771	1.5	17637	2.2	3.0
$\text{C}_{96}\text{H}_{194}$	2314	1768	1.1	15610	1.4	74109	2.1	4.8
$\text{C}_{192}\text{H}_{386}$	4618	3879	1.1	61950	2.0	364206	2.3	5.9
$\text{C}_{384}\text{H}_{770}$	9226	8334	1.1	290368	2.2	2171340	2.6	7.5

Tabelle 6: **Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen**

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von HF-SCF-Grundzustandsenergien von n -Alkanen in C_1 Symmetrie unter Verwendung des Basissatzes `def2-SVP` [12]. Bei den Rechnungen wurde die Energie auf $10^{-7} E_h$ auskonvergiert, die Zeiten wurden auf 15 Iterationen umgerechnet. N^{BF} bezeichnet die Anzahl der Basisfunktionen (AO). Die weiteren Spezifikationen sind wie in Tabelle 4.

System	N^{BF}	$t^{K^{\text{HF}}}$	$n^{K^{\text{HF}}}$	$t^{J^{\text{RI}K^{\text{HF}}}}$	$n^{J^{\text{RI}K^{\text{HF}}}}$	t^{JK}	n^{JK}
$C_{12}H_{26}$	298	612	–	634	–	819	–
$C_{24}H_{50}$	586	2133	1.9	2199	1.8	3719	2.2
$C_{48}H_{98}$	1162	6356	1.6	6574	1.6	16435	2.2
$C_{96}H_{194}$	2314	13756	1.1	14873	1.2	73538	2.2
$C_{192}H_{386}$	4618	36920	1.4	40706	1.5	361277	2.3
$C_{384}H_{770}$	9226	102897	1.5	115939	1.5	1965415	2.5

Tabelle 7: **Gesamtrechenzeiten der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen**

Gesamtrechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von HF-SCF-Grundzustandsenergien von n -Alkanen. Ein hochgestelltes `ridft` oder `dscf` kennzeichnet Gesamtrechenzeiten und die dazugehörigen Skalierungsexponenten mit den jeweiligen Programmen. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 6 zu entnehmen.

System	N^{BF}	t^{ridft}	n^{ridft}	t^{dscf}	n^{dscf}	$\frac{t^{\text{dscf}}}{t^{\text{ridft}}}$
$C_{12}H_{26}$	298	680	–	968	–	1.4
$C_{24}H_{50}$	586	2012	1.9	3957	2.2	2.0
$C_{48}H_{98}$	1162	5771	1.7	17637	2.2	3.0
$C_{96}H_{194}$	2314	15610	1.4	74109	2.2	4.8
$C_{192}H_{386}$	4618	61950	1.8	364206	2.3	5.9
$C_{384}H_{770}$	9226	290368	2.1	2171340	2.5	7.5

Abbildung 5: **Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen**

Vergleich der Rechenzeiten des HF-Austausches und des RI- J -Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von HF-SCF-Grundzustandsenergien von n -Alkanen mit den Rechenzeiten des HF-Austausches und des Coulomb-Teils des Programms `dscf`. Messungen mit dem Programm `ridft` sind mit $J^{\text{RI}K^{\text{HF}}}$ gekennzeichnet. Messungen mit dem Programm `dscf` sind mit JK gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 6 zu entnehmen.

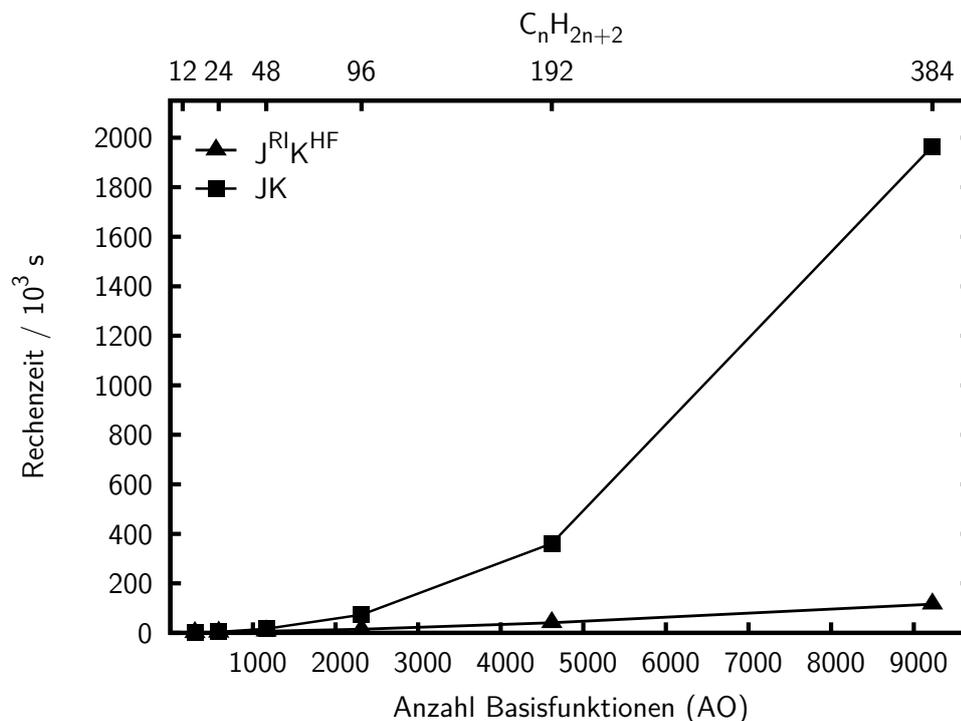


Tabelle 8: **Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an SWCNTs**

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs in D_{4d} Symmetrie unter Verwendung des MGGA-Funktional TPSSH [52], des Basissatzes `def2-SVP` [12] und des Quadraturgitters `m4` [16]. Bei den Rechnungen wurde die Energie auf $10^{-7} E_h$ auskonvergiert, die Zeiten wurden auf 50 Iterationen umgerechnet. Die weiteren Spezifikationen sind wie in Tabelle 4.

System	N^{BF}	$t^{K^{\text{HF}}}$	$n^{K^{\text{HF}}}$	$t^{J^{\text{RI}}K^{\text{HF}}}$	$n^{J^{\text{RI}}K^{\text{HF}}}$	t^{JK}	n^{JK}
$(C_{16})_2H_{16}$	528	853	–	901	–	1668	–
$(C_{16})_4H_{16}$	976	4210	2.6	4397	2.6	9922	2.9
$(C_{16})_8H_{16}$	1872	15930	2.0	16551	2.0	47634	2.4
$(C_{16})_{16}H_{16}$	3664	80803	2.4	83627	2.4	231343	2.4
$(C_{16})_{32}H_{16}$	7248	219514	1.5	256546	1.6	1042735	2.2

Tabelle 9: **Gesamt-rechenzeiten und Rechenzeiten des DFT-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an SWCNTs.**

Gesamt-rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs. Ein hochgestelltes DFT kennzeichnet, dass nur die Zeiten für den v^{xc} -Teil gemessen wurden unter Verwendung des Programms `ridft`. Ein hochgestelltes `ridft` oder `dscf` kennzeichnet Gesamt-rechenzeiten und die dazugehörigen Skalierungsexponenten mit den jeweiligen Programmen. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 8 zu entnehmen.

System	N^{BF}	t^{DFT}	n^{DFT}	t^{ridft}	n^{ridft}	t^{dscf}	n^{dscf}	$\frac{t^{\text{dscf}}}{t^{\text{ridft}}}$
$(C_{16})_2H_{16}$	528	384	–	1329	–	2078	–	1.6
$(C_{16})_4H_{16}$	976	1141	1.8	5708	2.4	11149	2.7	2.0
$(C_{16})_8H_{16}$	1872	2738	1.3	20050	1.9	50801	2.3	2.5
$(C_{16})_{16}H_{16}$	3664	6652	1.3	94805	2.3	239483	2.3	2.5
$(C_{16})_{32}H_{16}$	7248	13000	1.0	288805	1.6	1065867	2.2	3.7

Abbildung 6: **Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der Hybrid-DFT-Vergleichsrechnungen an SWCNTs**

Vergleich der Rechenzeiten des HF-Austausches und des RI- J -Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs mit den Rechenzeiten des HF-Austausches und des Coulomb-Teils des Programms `dscf`. Messungen mit dem Programm `ridft` sind mit $J^{RI}K^{HF}$ gekennzeichnet. Messungen mit dem Programm `dscf` sind mit JK gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 8 zu entnehmen.

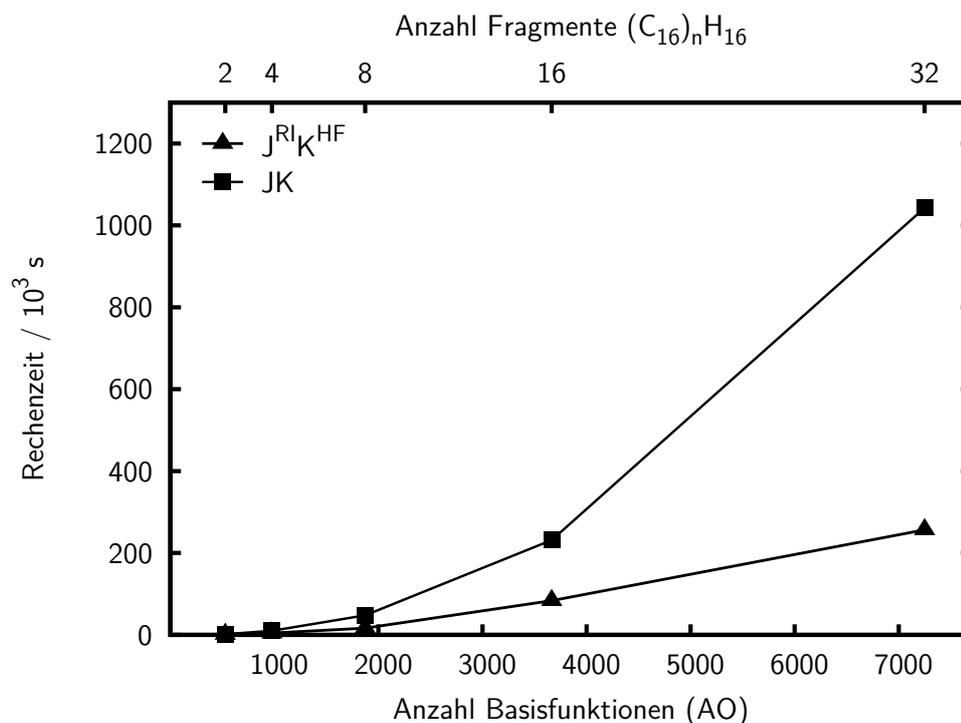


Tabelle 10: **Einfluss der Schranken auf die Gesamtenergien E von Hybrid-DFT-Rechnungen an SWCNTs**

Gesamtenergien $\frac{E}{E_h}$ für die Berechnung von Hybrid-DFT-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs mit dem Programm `ridft`. Ein hochgestelltes `ridftref` kennzeichnet Rechnungen, bei denen die globale TURBOMOLE Schranke (`scftol`) auf 10^{-66} gesetzt wurde. Ein hochgestelltes `ridft` kennzeichnet Rechnungen mit dem Standardwert für die Integralabschneidekriterien. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 8 zu entnehmen.

System	N^{BF}	$\frac{E^{\text{ridft}}}{E_h}$	$\frac{E^{\text{ridft}^{\text{ref}}}}{E_h}$	$E^{\text{ridft}} - E^{\text{ridft}^{\text{ref}}}$
$(\text{C}_{16})_2\text{H}_{16}$	528	-1228.11726971502	-1228.11726973739	$2.2 * 10^{-8}$
$(\text{C}_{16})_4\text{H}_{16}$	976	-2446.79817758068	-2446.79817766040	$8.0 * 10^{-8}$
$(\text{C}_{16})_8\text{H}_{16}$	1872	-4884.23369395213	-4884.23369408665	$1.3 * 10^{-7}$
$(\text{C}_{16})_{16}\text{H}_{16}$	3664	-9759.04726128042	-9759.04726147824	$2.0 * 10^{-7}$
$(\text{C}_{16})_{32}\text{H}_{16}$	7248	-19508.67191698400	-19508.6719170433	$5.9 * 10^{-8}$

Tabelle 11: **Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an SWCNTs**

Rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von HF-SCF-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs in D_{4d} Symmetrie unter Verwendung des Basissatzes def2-SVP [12]. Bei den Rechnungen wurde die Energie auf $10^{-7} E_h$ auskonvergiert, die Zeiten wurden auf 50 Iterationen umgerechnet. Die weiteren Spezifikationen sind wie in Tabelle 4.

System	N^{BF}	$t^{K^{\text{HF}}}$	$n^{K^{\text{HF}}}$	$t^{J^{\text{RI}K^{\text{HF}}}}$	$n^{J^{\text{RI}K^{\text{HF}}}}$	t^{JK}	n^{JK}
$(C_{16})_2H_{16}$	528	1178	–	1226	–	1727	–
$(C_{16})_4H_{16}$	976	5474	2.5	5661	2.5	9500	2.8
$(C_{16})_8H_{16}$	1872	22967	2.2	23604	2.2	46369	2.4
$(C_{16})_{16}H_{16}$	3664	109749	2.3	112559	2.3	235619	2.4
$(C_{16})_{32}H_{16}$	7248	365591	1.8	397783	1.9	1105462	2.3

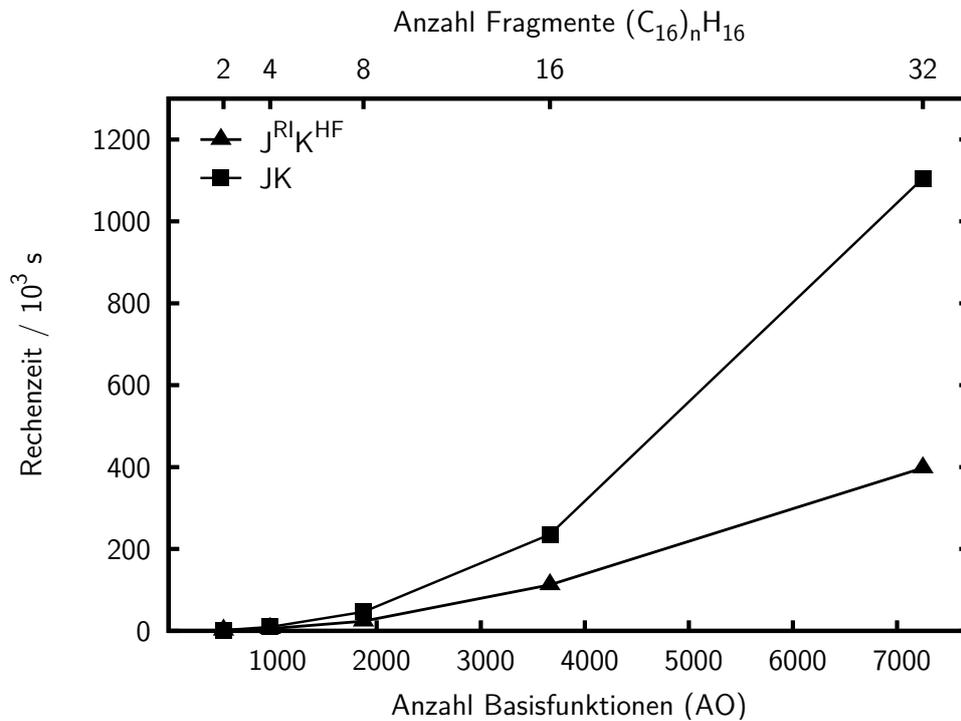
Tabelle 12: **Gesamt-rechenzeiten der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an SWCNTs**

Gesamt-rechenzeiten t (s) und Skalierungsexponenten n für die Berechnung von HF-SCF-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs. Ein hochgestelltes `ridft` oder `dscf` kennzeichnet Gesamt-rechenzeiten und die dazugehörigen Skalierungsexponenten mit den jeweiligen Programmen. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 11 zu entnehmen.

System	N^{BF}	t^{ridft}	n^{ridft}	t^{dscf}	n^{dscf}	$\frac{t^{\text{dscf}}}{t^{\text{ridft}}}$
$(C_{16})_2H_{16}$	528	1256	–	1750	–	1.4
$(C_{16})_4H_{16}$	976	5764	2.5	9571	2.8	1.7
$(C_{16})_8H_{16}$	1872	24070	2.2	46661	2.4	1.9
$(C_{16})_{16}H_{16}$	3664	115087	2.3	236988	2.4	2.0
$(C_{16})_{32}H_{16}$	7248	408899	1.9	1112056	2.3	2.7

Abbildung 7: Grafische Darstellung der Rechenzeiten des HF-Austausches und Coulomb-Teils der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an SWCNTs

Vergleich der Rechenzeiten des HF-Austausches und des RI- J -Teils des Programms `ridft` für die Berechnung von HF-SCF-Grundzustandsenergien von (4,4) SWCNTs mit den Rechenzeiten des HF-Austausches und des Coulomb-Teils des Programms `dscf`. Messungen mit dem Programm `ridft` sind mit $J^{RI}K^{HF}$ gekennzeichnet. Messungen mit dem Programm `dscf` sind mit JK gekennzeichnet. Die genaue Spezifikation der Rechnungen ist der Tabelle 11 zu entnehmen.



3.8.3 Diskussion der Testrechnungen

Da es nicht möglich ist, die Rechenzeit für die Auswertung des HF-Austausches im Programm `dscf` separat zu messen, müssen die Summe der Rechenzeiten aus HF-Austausch und Coulomb miteinander verglichen werden. In allen Vergleichsrechnungen zeigen die Rechnungen mit dem Programm `ridft`, also die Rechnung bei denen der neue HF-Austausch-Algorithmus zur Anwendung kommt, ein niedrigeres Skalenverhalten als die mit dem Programm `dscf` durchgeführten. Auch sind die Rechenzeiten mit dem Programm `ridft` in allen Fällen kürzer als die Rechenzeiten mit dem Programm `dscf`. Ein großer Teil dieses Rechenzeitersparnis ist auf die viel effizientere Behandlung der Coulomb-Energie im Programm `ridft` zurückzuführen. So ist der rechenzeitdominierende Programmteil bei allen Vergleichsrechnungen mit dem Programm `ridft` der HF-Austausch. Auch ist das Skalenverhalten des neuen HF-Austausch-Algorithmus nicht linear. Die Gesamtrechenzeit skaliert für die größeren Moleküle höher als die Rechenzeiten für den HF-Austausch, den DFT-Teil oder den Coulomb-Teil allein. Dies beruht hauptsächlich auf der Diagonalisierung der Fock-Matrix, die wie $\mathcal{O}(N^3)$ skaliert. Bei großen Molekülen und niedriger Symmetrie kann die Rechenzeit für die Diagonalisierung einen erheblichen Teil der Gesamtrechenzeit ausmachen.

Für die Aussagekraft der Skalierungsexponenten der Vergleichsrechnungen gilt das in Abschnitt 2.5.3 gesagte. Es wäre nötig, weitaus größere Systeme zu untersuchen, was durch die dann erheblichen Rechenzeiten allerdings einen enormen Aufwand darstellen würde. Auffällig bei der Analyse der Testrechnungen ist wiederum das Minimum der Skalierungsexponenten bei den Vergleichsrechnungen an den n -Alkanen bei $C_{96}H_{194}$ (Tabelle 4 und 6, Grafik 4 und 5). Zusätzlich ergibt sich ein Minimum bei den Vergleichsrechnungen an den Kohlenstoffnanoröhren bei $(C_{16})_8H_{16}$ (Tabelle 8 und 11, Grafik 6 und 7). Für dieses Verhalten konnte keine überzeugende Erklärung gefunden werden. Wie in Abschnitt 2.5.3 ist die plausibelste Erklärung der Einfluss der Rechner-Architektur.

Vergleicht man die Ergebnisse der HF-SCF-Vergleichsrechnungen an n -Alkanen mit den HF-SCF-LinK-Vergleichsrechnungen von C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon [28], so zeigt sich ein ähnliches Skalenverhalten des HF-Austausches beider Algorithmen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in [28], sind die Rechenzeiten aber für alle Moleküle mit dem optimierten HF-Austausch-Algorithmus kürzer als mit dem konventionellen Algorithmus, bei dem Coulomb und Austausch gemeinsam berechnet werden. Ein besseres Skalenverhalten wurde auch im Fall des HF-Austausches nicht mit längeren Laufzeiten der Programme bei kleineren Systemen erkauft.

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und implementierten Algorithmen zur selbstkonsistenten Berechnung der Dichtefunktional-Austauschkorrelationsenergie sowie der Hartree-Fock-Austauschenergie haben die Rechenzeiten von DFT-Rechnungen wesentlich verkürzt, ohne die Anforderungen an die Rechnerressourcen wie Hauptspeicherbedarf oder Festplattenkapazität zu erhöhen. Dadurch können DFT-Rechnungen an großen Systemen mit mehr als 10000 Basisfunktionen auf handelsüblichen PCs routinemäßig durchgeführt werden. So benötigte zum Beispiel die Berechnung der Grundzustandsenergie der (4,4) Kohlenstoffnanoröhre ($(C_{16})_{32}H_{16}$) mit 7248 Basisfunktionen bei 50 SCF-Iterationen (Tabelle 2) ca. 9 h, gegenüber ca. 26 h mit der vorherigen Version des Programms `ridft`.

Durch das günstige Skalenverhalten dieser Algorithmen werden bei Dichtefunktional-Rechnungen an großen Systemen Programmteile rechenzeitbestimmend, deren Ausführungszeiten vorher nur einen kleinen Teil der Gesamtrechenzeit ausmachten. Es ist schon seit langem bekannt, dass vor allem die Diagonalisierung der Fock-Matrix wegen ihres ungünstigen Skalenverhaltens ($\mathcal{O}(N^3)$) rechenzeitbestimmend werden kann, insbesondere bei der Berechnung der Grundzustandsenergie von Molekülen mit niedriger Punktgruppensymmetrie. Aber auch Transformationen der Dichtematrix und der Fock-Matrix können wegen ihres ungünstigen Skalenverhaltens ($\mathcal{O}(N^3)$) kritisch werden. Da sich diese Programmteile bekanntermaßen nicht einfach parallelisieren lassen, werden Rechnungen, die parallel auf mehreren Prozessoren durchgeführt werden, schon bei geringer Knotenzahl ineffizient, weil dann die sequentiellen Programmteile die Rechenzeit dominieren. Es wird in Zukunft notwendig werden, diese Programmteile im Programmpaket TURBOMOLE effizienter zu gestalten oder die gesamte Programmstruktur so umzustellen, dass diese Schritte überflüssig werden.

Die Rechenzeiten für Hybrid-Dichtefunktional-Methoden konnten durch die Implementierung des in dieser Arbeit vorgestellten verbesserten Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches gesenkt werden. Sie liegen aber immer noch weit über den Rechenzeiten von nicht Hybrid-Dichtefunktional-Rechnungen. Der zeitbestimmende Programmteil bleibt die Berechnung des HF-Austausches. Es erscheint fraglich, ob bei Rechnungen an realistischen molekularen Systemen ein lineares Skalenverhalten bei der Berechnung des HF-Austausches nur durch Abfragen erreicht werden kann, welche die Beiträge zur Fock-Matrix berücksichtigen. Eine Möglichkeit wäre es, den HF-Austausch zu dämpfen. Aufbauend auf einer frühen, unvollständigen Version der Implementierung des neuen Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches, wurde von U. Huniar ein Algorithmus zur Berechnung des sogenannten gedämpften

HF-Austausches entwickelt und teilweise implementiert [53]. Wegen der erheblichen Abweichungen, die sich zwischen Rechnungen mit gedämpften und ungedämpften HF-Austausch ergeben, erscheinen HF-SCF-Rechnungen mit dieser Methode jedoch problematisch. Definiert man die Methode, die aus der Kombination eines Hybrid-Funktional mit dem gedämpften HF-Austausch entsteht, als ein *neues* Hybrid-Funktional, so sind für dieses neue Hybrid-Funktional jedoch durchaus sinnvolle Anwendungen denkbar [54].

Momentan sind nur Hybrid-Funktional-Rechnungen der Grundzustandsenergie mit dem Programm `ridft` möglich, das heißt unter Verwendung des effizienteren Algorithmus zur Berechnung des HF-Austausches. Um Strukturoptimierungen durchführen zu können, sowie weitere Eigenschaften wie zum Beispiel Polarisierbarkeiten mit dem neuen Algorithmus zeitsparend berechnen zu können, sind analytische Ableitungen der hier implementierten Energieausdrücke erforderlich. Dies bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Literatur

- [1] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), 146401.
- [2] Perdew, J. P., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 6898.
- [3] Perdew, J. P., *Phys. Rev. B* **33** (1986), 8822.
- [4] Becke, A. D., *Phys. Rev. A* **38** (1988), 3098.
- [5] Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H., Kölmel, C., *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989), 165.
- [6] Parr, R. G., Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [7] Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev.* **136** (1964), B864.
- [8] Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76** (1979), 6062.
- [9] Kohn, W., Sham, L. J., *Phys. Rev.* **140** (1965), A 1133.
- [10] Levy, M., Perdew, J. P., in *Density Functional Methods in Physics*, Hg. R. M. Dreizler, J. da Providencia, Bd. 123 von *NATO ASI Series, Series B: Physics*, Plenum, New York, 1985, S. 11.
- [11] Furche, F., Perdew, J. P., *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 044103.
- [12] Weigend, F., Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005), 3297.
- [13] Schäfer, A., Huber, C., Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 5829.
- [14] Schäfer, A., Horn, H., Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 2571.
- [15] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 2547.
- [16] Treutler, O., Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 346.
- [17] van Wüllen, C., *Chem. Phys. Lett.* **219** (1994), 8.
- [18] Treutler, O., Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1995.
- [19] Furche, F., Rappoport, D., in *Computational Photochemistry*, Hg. M. Olivucci, Bd. 16 von *Computational and Theoretical Chemistry*, Kap. III, Elsevier, Amsterdam, 2005.

- [20] Furche, F., Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 7433, **121** (2004), 12772 (E).
- [21] Rappoport, D., Furche, F., *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 064105.
- [22] Deglmann, P., Furche, F., Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002), 511.
- [23] White, C. T., Mintmire, J. W., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 52.
- [24] Pankewitz, T., persönliche Mitteilung.
- [25] Eichkorn, K., Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **288** (1998), 235.
- [26] Furche, F., Habilitationsschrift, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [27] Gruner, V., Khuong, K. S., Leach, A. G., Lee, P. S., Bartberger, M. D., Houk, K. N., *J. Phys. Chem. A* **107** (2003), 11445.
- [28] Ochsenfeld, C., White, C. A., Head-Gordon, M., *J. Chem. Phys.* **109** (1998)(5), 1663.
- [29] Schwegler, E., Challacombe, M., *J. Chem. Phys.* **111** (1999)(14), 6223.
- [30] Challacombe, M., *J. Chem. Phys.* **113** (2000)(22), 10037.
- [31] Almlöf, J., Faegri, K., Korsell, K., *J. Comput. Chem.* **3** (1982), 385.
- [32] Häser, M., Ahlrichs, R., *J. Comput. Chem.* **10** (1989), 104.
- [33] Dyczmons, V., *Theor. Chim. Acta* **28** (1973), 307.
- [34] Ahlrichs, R., *Theor. Chim. Acta* **33** (1974), 157.
- [35] Häser, M., Almlöf, J., Feyereisen, W., *Theor. Chim. Acta* **79** (1991), 115.
- [36] Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2006).
- [37] Pulay, P., *Chem. Phys. Lett.* **23** (1980), 393.
- [38] Eichkorn, K., Treutler, O., Öhm, H., Häser, M., Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995), 652.
- [39] Eichkorn, K., Weigend, F., Treutler, O., Ahlrichs, R., *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997), 119.

- [40] Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** (2004), 5119.
- [41] White, C. A., Head-Gordon, M., *J. Chem. Phys.* **105** (1996)(12), 5061.
- [42] Strain, M. C., Scuseria, G. E., Frisch, M. J., *Science* **271** (1996)(5245), 51.
- [43] Sierka, M., Hogekamp, A., Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **118** (2003), 9136.
- [44] Pisani, C., Aprà, E., Causà, M., *Int. J. Quantum Chem.* **38** (1990), 395.
- [45] Kohn, W., *Phys. Rev.* **115** (1959), 809.
- [46] Ahlrichs, R., Furche, F., persönliche Mitteilung.
- [47] Schwegler, E., Challacombe, M., *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 2726.
- [48] Challacombe, M., Schwegler, E., *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 5526.
- [49] Schwegler, E., Challacombe, M., Head-Gordon, M. J., *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 9708.
- [50] Maslen, P. E., Ochsenfeld, C., White, C. A., Lee, M. S., Head-Gordon, M., *J. Chem. Phys.* **102** (1998), 2215.
- [51] Weigend, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002), 4285.
- [52] Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., Perdew, J. P., *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 12129, **121** (2004), 11507(E).
- [53] Huniar, U., Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [54] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M., *J. Chem. Phys.* **118** (2003)(18), 8207.

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs bedanken, der es mir ermöglichte diese Arbeit in seinem Lehrstuhl durchzuführen. Es wird mir immer in Erinnerung bleiben, wie es ihm immer wieder gelang auf seine unnachahmliche Weise seinen Standpunkt über ein Thema prägnant und klar zu formulieren. Leider deckte sich meine Meinung all zu oft mit seiner, so dass ich selten die Gelegenheit hatte, meine Argumentationsfähigkeiten in einer kontrovers geführten Diskussion aufzupolieren. Herrn Prof. Wim Klopper danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Ahlrichs, Furche und Klopper (also allen *Wimlets*) danke ich für die herzliche und gute Zusammenarbeit. Alle Fußballspieler wissen, eine gute Mannschaft kann viel mehr erreichen als ein Einzelner.

Bei Filipp möchte ich mich für die exzellente Zusammenarbeit bedanken. Er war eine unersetzliche Hilfe nicht nur beim Verfassen dieser Arbeit. Er hat es immer wieder vollbracht, sich auf meinen Kenntnisstand herabzugeben, um mir die Welt der Dichtfunktionale, und nicht nur die, verständlicher zu machen. Ich muss leider im nachhinein eingestehen, dass er bei wissenschaftlichen Diskussionen fast immer recht hatte. Und ich glaube, er muss zugeben, dass man einiges bei einem Glas Wein gelassener sieht.

Auch wenn es vielleicht anderen manchmal auf die Nerven gegangen ist, ich habe die vielen Diskussionen mit dem zweiten Teil des *alten Ehepaars* über alle Themen dieser Welt genossen. Als ich dachte, ich käme alleine weiter, stand Dmitrij unterstützend zur Seite. Vielen Dank für die vielen wertvollen Anregungen und die viele Hilfe.

Agnieszka, Marek und Paola gilt ein herzlicher Dank dafür, wieder frisches Leben in den zu diesem Zeitpunkt etwas angestaubten Arbeitskreis gebracht zu haben. Claudia hat mir bewiesen, dass auch Frauen wissen wie herum ein Schraubendreher zu halten ist. Für ihre und Paolas Tatkraft und Einsatz für den gesamten Arbeitskreis gebührt ihnen Dank, nicht nur von meiner Seite. Paolas Fähigkeiten Sprachen zu erlernen sollte mir vielleicht als Ansporn dienen.

Bei den Versuchen die Rechner, die Betriebssysteme und die Warteschlangensysteme am laufen zu halten, was auch fast immer gelang, war die Zusammenarbeit mit Andreas, Frank, Nate und Andrea eine Freude für mich. Für die vorbildliche Hilfsbereitschaft möchte ich mich herzlichst bedanken.

Nate joined our office and after a few days it was as if he had always been here. He was always open for discussion, always ready to help, always willing

to prepare a coffee for the group on his *bella macchina*, and always ready to prepare one of those legendary barbecues. I have had a great time with him in 109. Thanks to him and David for improving my English. I have to admit that they were more successful in this task, than I have been in improving their German.

Gracias a Jorge por traernos la despreocupación del Sur a nuestro grupo de químicos teóricos. Jorge sacó adelante la forma de programar guiones de shell o perl, y gracias a él tuve la posibilidad de mejorar mi habilidad para proteger los códigos de programación contra el abuso del usuario.

Auch erinnere ich mich gerne zurück an die *Anfänge* in Raum 125 mit Klaus und Uwe.

Besonderer Dank gilt allen, mit denen ich das Vergnügen hatte ein wenig Fußball spielen zu dürfen, auch wenn das Vergnügen wegen vieler blauer Flecken und kleinerer Blessuren nicht immer vorbehaltlos geteilt wurde.

Ein Dank gilt allen meinen Freunden die den *elenden Schüler* auch dann ertragen haben, wenn dieser mal wieder länger brauchte, um zu einem normal handelnden und reagierenden Menschen zu werden. Die Gelassenheit der Pfalz war dabei mehr als nützlich.

Ein spezieller Dank geht an meinen Fahrlehrer. Versprochen ist versprochen, auch wenn es lange her ist.

Mi mas profundo agradecimiento a Mari y a Luis. A Luis por enseñarme que la vida puede ser simple, alegre y feliz. A Mari por apoyarme y estar siempre conmigo, gracias querida.