

Entwicklung und Implementierung schneller MP2-R12-Methoden

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

Andreas Glöß

aus Berlin

Dekan:

Prof. Dr. H. Puchta

1. Gutachter:

Prof. Dr. W. Klopper

2. Gutachter:

Prof. Dr. R. Ahlrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 2007

Für Alexia und Anne.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Wim Klopper als meinem Doktorvater danke ich für die interessante Themenstellung und seine Geduld bei meinem Weg zum Ziel. Seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft werden mir in sehr guter Erinnerung bleiben.

Herrn Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs danke ich für die vielen erhellenden Diskussionen zur Integralberechnung und für die Übernahme des Korreferats.

Danken möchte ich Dr. Elena Kordel für die freundschaftliche und ruhige Arbeitsatmosphäre in „unserem“ Büro, die vielen netten Diskussionen und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Dr. David Tew, Florian Bischoff und Sebastian Höfener danke ich für das engagierte Korrekturlesen, die vielen Tipps zur Datenaufbereitung und die fortwährende Weiterentwicklung und Pflege des in dieser Arbeit entwickelten Quelltextes.

Dr. Heike Fliegl danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die stets erheiternden Gespräche.

Ein großer Dank gilt Dr. Marco Kattannek, von dem ich viel über Linux-Administration lernte. Auf seine Hilfe bei der Betreuung der Rechneranlagen und bei der \LaTeX -Formatierung von Dokumenten und Postern konnte ich immer zählen.

Allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise Ahlrichs und Klopper danke ich sowohl für die freundschaftliche und hilfsbereite Atmosphäre, als auch für die seelische und moralische Unterstützung zum Ende dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie. Meiner Frau Alexia danke ich für ihre Fürsorge und die große Unterstützung und Geduld. Meiner Tochter Anne danke ich für ihre unnachahmliche Art mal einen anderen Gedankengang zu wählen. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums bedanken. Meiner Mama, Hubert und Ulrike danke ich für die große Hilfe bei der Kinderbetreuung.

Für die finanzielle Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeit danke ich dem Zentrum für funktionale Nanostrukturen (CFN) und der Universität Karlsruhe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der MP2-R12 Theorie	5
2.1	Notation und Definitionen	5
2.2	Konventionelle MP2-Theorie	7
2.3	MP2-R12 Theorie	10
2.3.1	Der lineare r_{12} -Ansatz	10
2.3.2	Mehrelektronenintegrale	13
2.3.3	RI - ' <i>Resolution of the Identity</i> '	17
2.3.4	Die Standardnäherungen	21
2.3.5	Die MP2-R12 Arbeitsgleichungen	24
2.4	RI-MP2-R12 Theorie	26
2.4.1	Berechnung RI-genäherter Vierindexintegrale	26
2.4.2	Lokalisierte Molekülorbitale - LMOs	30
2.4.3	Die RI-MP2-R12 Arbeitsgleichungen	32
3	Implementierungen	35
3.1	Implementierungen von MP2-R12	35
3.1.1	Vorbereitende Implementierungen	35
3.1.2	Parallelisierung der Vierindexintegralberechnung	37
3.1.3	Implementierung von MP2-R12/A' und MP2-R12/B	40
3.2	Implementierung von RI-MP2-R12	43
3.2.1	Begriffserklärungen zur Analyse	44
3.2.2	Analyse der Arbeitsgleichungen	45
3.2.3	Implementierung von g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq}	48
3.2.4	Implementierung von $B_{kl,mn}^{ij}$ und v_{kl}^{ij}	53
3.2.5	Implementierung der Standardnäherung RI-MP2-R12/A'	58
3.2.6	Implementierung von $(ip r_{12} P)$	61

3.2.7	Alternative Implementierung von $\langle ij [\hat{T}_{12}, r_{12}] pq \rangle$	65
4	Ergebnisse mit den Implementierungen von MP2-R12	71
4.1	Untersuchung schwacher Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Aromaten	71
4.1.1	Vorgehensweise	72
4.1.2	Adsorptionspositionen von H ₂ an C ₆ H ₅ F	74
4.1.3	Wechselwirkungen von H ₂ mit unterschiedlich substituierten Benzolen	74
4.1.4	Vergleich von MP2, MP2-R12/A und CCSD(T)	76
4.1.5	Wechselwirkungen von H ₂ mit größeren aromatischen Systemen .	77
4.2	Untersuchungen zur Stabilität von Isomeren des C ₂₀ -Fullerens	80
4.2.1	Vorgehensweise	80
4.2.2	RI-MP2-Grundzustandsstrukturen	81
4.2.3	Energiedifferenzen	82
4.2.4	Effizienz der Parallelisierung von SORE	84
4.3	Zusammenfassung	85
5	Ergebnisse mit den Implementierungen von RI-MP2-R12	87
5.1	Allgemeine Vorbemerkungen	87
5.1.1	Testsysteme	89
5.1.2	Berechnung der Korrelationsenergien und Zeitmessungen	90
5.1.3	Statistische Auswertungen	92
5.2	Untersuchungen zur Implementierung von RI-MP2-R12/A	94
5.2.1	Genauigkeit von RI-MP2-R12/A	95
5.2.2	Effizienz von RI-MP2-R12/A	98
5.3	Untersuchungen zu den Näherungen von RI-MP2-R12/A	106
5.3.1	Genauigkeit der Näherungen von RI-MP2-R12/A	106
5.3.2	Effizienz der Näherungen von RI-MP2-R12/A	112
5.4	Berechnung von Reaktionsenthalpien	116
5.5	Zusammenfassung	122
6	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Tabellen zu Kapitel 4	125
B	Tabellen zu Kapitel 5	129

1 Einleitung

Im Jahre 1941 wurde die erste vollautomatische und mit binärer Gleitkommarechnung arbeitende Rechenmaschine (Z3) vorgestellt [1]. Seitdem wurden immer leistungsstärkere Rechner entwickelt, und wie von Moore vorhergesagt, verdoppelte sich die Rechengeschwindigkeit moderner Einprozessor-Rechnersysteme seit 1965 etwa alle 4 Jahre [2]. Erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts verlangsamte sich dieser Trend zugunsten der Entwicklung von Mehrprozessorsystemen.

Mit der steigenden Rechnerkapazität fand eine Revolution auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie statt. Konnten bis zur Entwicklung der ersten Computer die ausgearbeiteten theoretischen Modelle nur mühsam gelöst und überprüft werden, bot sich nun den Theoretikern ein neues Gebiet. Es folgte eine rasante Entwicklung unterschiedlichster quantenmechanischer Methoden. Zunächst wurden eine Reihe von semiempirischen Methoden entwickelt. Nachteil dieser Methoden ist jedoch die für bestimmte Eigenschaften von Molekülen durchgeführte Parametrisierung, was den Einsatz und die Genauigkeit auf diese Klasse von Molekülen beschränkt. Demgegenüber wurden die, auf dem Ansatz der Wellenfunktionen als Determinante basierenden, *ab-initio*-Methoden Hartree-Fock (HF) [3–5] und Dichtefunktionaltheorie (DFT) [6, 7] entwickelt, welche heute zu den am häufigsten verwendeten Methoden zählen. Mit Hilfe von Rechnern ließen sich nun auch Mehrelektronensysteme auf quantenmechanischem Niveau berechnen.

Bereits aus den Anfängen der Theoretischen Chemie war jedoch bekannt, dass die in HF vernachlässigte und in DFT nur genäherte Beschreibung der Elektronenkorrelation für die qualitativ richtige Beschreibung chemischer Systeme sehr wichtig ist. Die Elektronenkorrelation beschreibt die instantane, auf der Coulombabstoßung beruhende Reaktion eines Elektrons auf die Bewegung eines anderen Elektrons. Durch den Ansatz der Wellenfunktion als Linearkombination aus allen angeregten HF-Determinanten lässt sich die Elektronenkorrelation innerhalb einer gegebenen Basis exakt beschreiben. Dieses Verfahren wird als vollständige Konfigurationswechselwirkungsmethode (FCI) bezeichnet. Der damit verbundene Rechenaufwand steigt exponentiell mit der Systemgröße N an, wes-

halb FCI auf sehr kleine Systeme beschränkt ist. Durch Beschränkung der Entwicklung der Wellenfunktion in Determinanten bis zur n -ten Anregung wird eine Hierarchie von weniger aufwändigen CI-Methoden erhalten. Im Gegensatz zu den CI-Methoden wird für die Coupled-Cluster-Methoden (CC) [8] eine exponentielle Parametrisierung der Wellenfunktion gewählt. Der Aufwand beider Methoden ist dennoch sehr groß, so dass sogar die einfachsten Vertreter wie CISD, CISDT, CCSD und CCSDT keine breite Anwendung finden.

Einen guten Mittelweg zwischen HF und den CC-Methoden stellt die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) dar [9]. Mit einem formalen Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(N^5)$ können bei der derzeitigen Rechengeschwindigkeit auch größere quantenchemische Systeme von mehr als 100 Atomen berechnet werden. Die langsame Konvergenz der Grundzustandsenergie bezüglich der Größe einer gewählten Basis wirkt sich jedoch auch hier nachteilig aus. Grund dafür ist die unzureichende Beschreibung der Form des Coulombblochs durch die Wellenfunktion. Als Coulombloch wird die Umgebung um den Punkt bezeichnet, an dem sich zwei Elektronen sehr nahe kommen. Schon Hylleraas [10] erkannte dies, fügte seiner Helium-Wellenfunktion einen explizit vom interelektronischen Abstand abhängigen Term hinzu und erzielte eine bis dahin unübertroffene Genauigkeit bei der Berechnung des Heliumatoms. Die Berechnung größerer Systeme scheiterte jedoch an der rapide anwachsenden Anzahl und Komplexität der anfallenden Integrale. Auch weiterführende Entwicklungen konnten diese Probleme zunächst nicht lösen [11–16].

Erst im Jahre 1985 erlebte die Verwendung explizit korrelierter Wellenfunktionen durch Kutzelnigg eine Renaissance [17]. Wenig später entwickelten Kutzelnigg und Klopper die MP2-R12-Methode [18], wobei auftretende komplizierte Mehrelektronenintegrale durch die Verwendung von Näherungsverfahren vermieden wurden. Die Konvergenz berechneter Grundzustandsenergien bezüglich des Basissatzlimits konnte gegenüber der konventionellen MP2-Methode deutlich verbessert werden. Es folgten zahlreiche Weiterentwicklungen von MP2-R12, welche bis heute zu einer großen Ansammlung unterschiedlichster MP2-R12-Methoden geführt hat. Trotz der erzielten Erfolge waren die MP2-R12-Methoden wegen des relativ hohen Rechenaufwands von $\mathcal{O}(N^6)$ nur für kleine und mittlere Systeme von weniger als 20 Atomen einsetzbar. Gründe dafür sind die sehr aufwändige Berechnung von Zweielektronen-Vierzentrenintegralen und der sehr hohe Bedarf an dynamischem und statischem Speicher.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Anwendbarkeit der MP2-R12-Methode durch effiziente Verfahren auf quantenchemische Systeme mit bis zu 50 Atomen zu erhöhen. Dabei werden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. Zuerst werden die Methoden

MP2-R12/A' und MP2-R12/B in das bereits bestehende Programm SORE [19] implementiert. Durch die Kombination der Ergebnisse von MP2-R12/A und MP2-R12/B wird erwartet, dass hochgenaue Abschätzungen des MP2-Basissatzlimits möglich sind. Durch eine anschließende Parallelisierung der Integralberechnung soll eine effektive Steigerung der Rechengeschwindigkeit erreicht werden. Aufgrund des dennoch zu erwartenden hohen Rechenaufwands wird dieses Programm auf Anwendungen an kleinen bis mittleren Systemen beschränkt bleiben und dient somit als Vergleich für zukünftige Implementierungen. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die vorhandene Implementierung von RI-MP2-R12/A im Programm RICC2 [20] durch Anwendung effizienterer Algorithmen und Restrukturierung optimiert. Ziel ist es, die Rechenzeiten durch die verwendete RI-Näherung um mehr als eine Größenordnung gegenüber SORE zu verkürzen. Auch gegenüber der ursprünglichen Implementierung im RICC2-Programm werden Geschwindigkeitsunterschiede von bis zu einer Größenordnung erwartet. Neben der Reimplementierung von RI-MP2-R12/A wird auch die Standardnäherung RI-MP2-R12/A' implementiert. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Verwendung von lokalisierten Molekülorbitalen sowie genäherten Kommutatorintegralen den Rechenaufwand noch weiter zu senken. Qualitativ vergleichbare Berechnungen der RI-MP2-Grundzustandsenergie könnten somit aufwändiger sein und die hier implementierte RI-MP2-R12-Methode wäre für Fragestellungen, die eine besonders genaue Abschätzung des MP2-Basissatzlimits erfordern, kostengünstiger.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit einer ausführlichen Einführung in die zur Implementierung von MP2-R12 und RI-MP2-R12 notwendigen Notationen, Näherungen und Gleichungen. In Kapitel 3 werden die einzelnen Details der Implementierungen diskutiert. Im Kapitel 4 werden die mit der Implementierung von MP2-R12 im Programm SORE gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Anschließend, im Kapitel 5, werden die Methoden und deren Implementierungen sowohl auf deren Genauigkeit als auch Geschwindigkeit anhand ausgewählter Beispiele untersucht. Ein wichtiger Aspekt, die durch die Näherungen eingeführten Fehler, wird hier ebenfalls detailliert diskutiert. Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

2 Grundlagen der MP2-R12 Theorie

2.1 Notation und Definitionen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Notation, sowie häufig verwendete Integrale seien kurz vorangestellt.

Wie im Allgemeinen üblich, werden Mehrelektronen-Wellenfunktionen mit Ψ und Ein-elektronen-Spinorbitale, sogenannte Molekülorbitale (MOs), mit ϕ bezeichnet. Zur Unterscheidung der Elektronen kennzeichnen die Indizes i, j, k, \dots besetzte, a, b, c, \dots virtuelle MOs. Ist eine Unterscheidung nicht notwendig, werden die MOs mit p, q, r, \dots indiziert. Molekülorbitale, welche die endliche Orbitalbasis zu einer vollständigen Orbitalbasis erweitern, werden mit $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ bezeichnet. Abbildung 2.1 soll dies noch einmal verdeutlichen.

Zur Bezeichnung von Hilfsbasen, sogenannten Auxiliarbasen, werden neben den Symbolen p', q', r', \dots auch P, Q, R, \dots verwendet. In dieser Arbeit werden nur abgeschlossenschalige Systeme betrachtet. Die Mehrelektronen-Wellenfunktion Ψ wird als Slaterdeterminante aus Spinorbitalen ϕ formuliert. In Tabelle 2.1 sind äquivalente Schreibweisen für Überlappungs-, Ein- und Zweielektronenintegrale angegeben, wobei sich die Integrationsvariable \mathbf{x} aus dem Ortsvektor \mathbf{r} und einer Spinkoordinate σ zusammensetzt. Operatoren werden konsequent mit einem Zirkumflex gekennzeichnet.

Tabelle 2.1: Äquivalente Schreibweisen für Ein- und Zweielektronenintegrale.

Mulliken Notation	Dirac Notation	Integral
$(p q)$	$\langle p q\rangle$	$\int \phi_p^*(\mathbf{x}_1)\phi_q(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1$
$(p \hat{O} q)$	$\langle p \hat{O} q\rangle$	$\int \phi_p^*(\mathbf{x}_1)\hat{O}\phi_q(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1$
$(pq \hat{O} R)$	$\langle pR \hat{O} q\rangle$	$\int \phi_p^*(\mathbf{x}_1)\phi_R^*(\mathbf{x}_2)\hat{O}\phi_q(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2$
$(pq \hat{O} rs)$	$\langle pr \hat{O} qs\rangle$	$\int \phi_p^*(\mathbf{x}_1)\phi_r^*(\mathbf{x}_2)\hat{O}\phi_q(\mathbf{x}_1)\phi_s(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2$

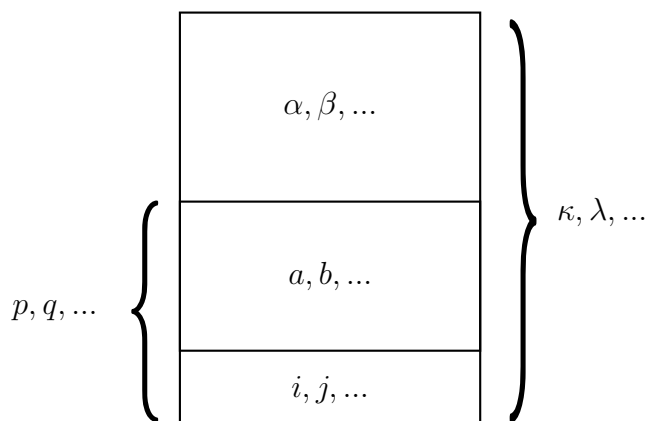


Abbildung 2.1: Zuordnung der MO-Indizes zur vollständigen Basis. i, j indizieren besetzte Orbitale, a, b bezeichnen virtuelle Orbitale und α, β kennzeichnen die Orbitale, welche die besetzten und virtuellen Orbitale zur vollständigen Orbitalbasis κ, λ erweitern. p, q stehen für beliebige MOs aus der Orbitalbasis.

Für Summen wird häufig die Einsteinsche Summenkonvention verwendet, bei der über wiederholte Indizes summiert wird. Somit sind die folgenden Schreibweisen äquivalent.

$$a_p^r b_r^q \equiv \sum_r a_p^r b_r^q \quad , \quad A_{pq}^{tu} B_{tu}^{rs} \equiv \sum_{tu} A_{pq}^{tu} B_{tu}^{rs} \quad (2.1)$$

Der zur Lösung der zeitunabhängigen stationären elektronischen Schrödingergleichung $\hat{H}_{el}\Psi = E\Psi$ verwendete elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} ist wie folgt definiert.

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}} + \underbrace{\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (2.2)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\hat{h}}$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen und wird mit dem Operatorsymbol \hat{T} bezeichnet. Der zweite Term beschreibt die potentielle Energie der Elektronen im Feld der N Atomkerne A mit deren Kernladungszahl Z_A und wird mit \hat{V} bezeichnet. Da sowohl der erste als auch der zweite Operator Einelektronen-Operatoren sind, werden sie häufig als Einelektronen-Hamiltonoperator \hat{h} zusammengefasst. Der letzte Term \hat{V}_{ee} beschreibt die potentielle Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander. Insbesondere dieser Term ist dafür verantwortlich, dass die elektronische Schrödingergleichung nur für Systeme mit einem Elektron und maximal zwei Atomkernen exakt lösbar ist. r_{ij} und r_{iA} bezeichnen den Abstand der Teilchen voneinander.

Auf eine ausführliche Herleitung der Hartree-Fock-Theorie (HF) [3–5, 21] wird hier verzichtet. Da jedoch die HF-Operatoren, HF-Orbitalenergien und kanonischen HF-Orbitale die Grundlage der MP2-Theorie [9] bilden, seien sie hier kurz skizziert. Der Fockoperator \hat{F} wird als Summe der effektiven Eielektronen-Fockoperatoren \hat{f}_i ausgedrückt.

$$\hat{F} = \sum_i^n \hat{f}_i = \sum_i^n (\hat{h}_i + \hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (2.3)$$

Dabei sind die Eielektronen-Hamiltonoperatoren \hat{h}_i , die Coulomboperatoren \hat{J}_i und die Austauschoperatoren \hat{K}_i wie folgt definiert.

$$\hat{h}_1 \phi_p(\mathbf{x}_1) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_p(\mathbf{x}_1) \quad (2.4)$$

$$\hat{J}_1 \phi_p(\mathbf{x}_1) = \sum_i^n \left(\langle \phi_i(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(\mathbf{x}_2) \rangle \right) \phi_p(\mathbf{x}_1) \quad (2.5)$$

$$\hat{K}_1 \phi_p(\mathbf{x}_1) = \sum_i^n \left(\langle \phi_i(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_p(\mathbf{x}_2) \rangle \phi_i(\mathbf{x}_1) \right) \quad (2.6)$$

Die Eigenfunktionen des Fockoperators sind die Molekülorbitale ϕ_i und deren dazugehörige Eigenwerte entsprechen den HF-Orbitalenergien ϵ_i . Durch unitäre Transformation der HF-Orbitale lassen sich prinzipiell unendlich viele äquivalente Sätze von Orbitalen und Orbitalenergien erzeugen. Das wird unter anderem bei der Lokalisierung von MOs zu sogenannten lokalisierten Molekülorbitalen (LMOs) ausgenutzt. Die zwei populärsten Verfahren, vorgestellt durch Boys [22, 23] und Pipek und Mezey [24], stellen einen Zugang zu LMOs dar.

2.2 Konventionelle MP2-Theorie

Die Møller-Plesset-Theorie [9] stellt eine störungstheoretische Behandlung des Hartree-Fock Grundzustandes dar. Dazu wird der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} in den ungestörten Hartree-Fock-Hamiltonoperator \hat{F} und einen Störoperator \hat{W} , im Weiteren auch als Fluktuationpotential bezeichnet, zerlegt und ein Störparameter λ eingeführt,

welcher später auf Eins gesetzt wird. \hat{H}_{el} lässt sich nun schreiben als:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^n \hat{h}_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

$$= \sum_i^n \hat{f}_i + \underbrace{\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n (\hat{J}_i - \hat{K}_i)}_{\hat{W}} \quad (2.8)$$

$$= \hat{F} + \lambda \hat{W} \Big|_{\lambda=1} \quad (2.9)$$

Ferner wird angenommen, dass sich sowohl die Wellenfunktion Ψ , als auch die Gesamtenergie E in Potenzen von λ entwickeln lassen.

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (2.10)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.9), (2.10) und (2.11) in die elektronische Schrödinger-Gleichung, mehrmaliges Differenzieren nach λ und Sortieren in Ordnungen von λ , werden die wohlbekanntenen Gleichungen der Störungstheorie erhalten.

$$(\hat{F} - E^{(0)})|\Psi^{(0)}\rangle = 0 \quad (2.12)$$

$$(\hat{F} - E^{(0)})|\Psi^{(1)}\rangle + (\hat{W} - E^{(1)})|\Psi^{(0)}\rangle = 0 \quad (2.13)$$

$$(\hat{F} - E^{(0)})|\Psi^{(2)}\rangle + (\hat{W} - E^{(1)})|\Psi^{(1)}\rangle - E^{(2)}|\Psi^{(0)}\rangle = 0 \quad (2.14)$$

Projiziert man die Gleichungen (2.12) und (2.13) auf $\langle \Psi^{(0)} |$ und addiert beide, erhält man die Hartree-Fock-Energie. Der erste Korrekturbeitrag zur Hartree-Fock-Energie ist die Störungsenergie $E^{(2)}$, die MP2-Energie, welche man durch Projektion von Gleichung (2.14) auf $\langle \Psi^{(0)} |$ erhält.

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | (\hat{W} - E^{(1)}) | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.15)$$

Zur Bestimmung der MP2-Energie wird die Wellenfunktion erster Ordnung $\Psi^{(1)}$ in der Störung \hat{W} benötigt. Das MP2-Hylleraas-Funktional $H[\Psi^{(1)}]^{MP2}$, gebildet aus Gleichung (2.13) und (2.14) durch Multiplikation mit $\langle \Psi^{(1)} |$ und $\langle \Psi^{(0)} |$, bietet durch Minimierung

frei wählbarer Koeffizienten in $\Psi^{(1)}$ einen Zugang zu dieser.

$$\begin{aligned}
 H[\Psi^{(1)}]^{MP2} &= \langle \Psi^{(1)} | (\hat{F} - E^{(0)}) | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | (\hat{W} - E^{(1)}) | \Psi^{(1)} \rangle \\
 &\quad + \langle \Psi^{(1)} | (\hat{W} - E^{(1)}) | \Psi^{(0)} \rangle
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Beschränkt man sich auf reelle Wellenfunktionen, so lassen sich die beiden letzten Terme von Gleichung (2.16) zusammenfassen und vereinfachen. Als Wellenfunktionsansatz für $\Psi^{(1)}$ wird üblicherweise ein CI-Wellenfunktionsansatz mit μ -fach angeregten Hartree-Fock-Slaterdeterminanten Ψ_μ und deren Anregungsamplituden t_μ der folgenden Art gewählt.

$$\Psi^{(1)} = \Psi^{(0)} + \sum_{ia} t_i^a \Psi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{iajb} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \tag{2.17}$$

Da verlangt wird, dass $\Psi^{(1)}$ zu $\Psi^{(0)}$ orthogonal ist, entfällt der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.17). Mit Hilfe des Brillouin-Theorems [25] kann gezeigt werden, dass in Ausdruck (2.16) nur Terme mit zweifach angeregten Slaterdeterminanten Ψ_{ij}^{ab} einen Wert ungleich Null haben können. Für die Wellenfunktion erster Ordnung ergibt sich demnach

$$\Psi^{(1)} = \frac{1}{4} \sum_{iajb} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \tag{2.18}$$

wobei die Anregungsamplituden t_{ij}^{ab} als Variationsparameter des Hylleraas-Funktional dienen. Definiert man die Paarfunktion $|ij\rangle$

$$|ij\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_i(\mathbf{x}_1)\phi_j(\mathbf{x}_2) - \phi_j(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_2)), \tag{2.19}$$

gebildet als antisymmetrisiertes Produkt (2x2 Slaterdeterminante) aus den Spinorbitalen ϕ_i und ϕ_j , und setzt diese in Gleichung (2.16) ein, folgt das sogenannte MP2-Hylleraas-Paar-Funktional $H[u_{ij}]^{MP2}$ [26],

$$H[u_{ij}]^{MP2} = \langle u_{ij} | (\hat{f}_1 + \hat{f}_2 - \epsilon_i - \epsilon_j) | u_{ij} \rangle + 2 \langle u_{ij} | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle \geq \epsilon_{ij}^{MP2, \text{exakt}} \tag{2.20}$$

welches für jede MP2-Paarenergie ϵ_{ij} eine obere Schranke darstellt. Für die konventionelle

MP2-Theorie ist die Paarfunktion u_{ij} wie folgt definiert.

$$|u_{ij}\rangle = |w_{ij}\rangle = \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} |ab\rangle \quad (2.21)$$

Zur Vereinfachung der Notation in den folgenden Schritten wird das Hylleraas-Funktional in die Matrixschreibweise überführt.

$$\begin{aligned} H[u_{ij}]^{\text{MP2}} &= t_{ij}^{ab} B_{ab,cd}^{ij} t_{ij}^{cd} + 2t_{ij}^{ab} v_{ab}^{ij} \\ &= (\mathbf{t}^{ij})^T \mathbf{B}^{ij} \mathbf{t}^{ij} + 2(\mathbf{t}^{ij})^T \mathbf{v}^{ij} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Dabei sind die Matrizen \mathbf{B}^{ij} und die Vektoren \mathbf{v}^{ij} wie folgt definiert.

$$B_{ab,cd}^{ij} = \langle ab | (\hat{f}_1 + \hat{f}_2 - \epsilon_i - \epsilon_j) | cd \rangle \quad (2.23)$$

$$v_{ab}^{ij} = \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle \quad (2.24)$$

Nach Minimierung des Hylleraas-Paar-Funktionals bezüglich der Anregungsamplituden \mathbf{t}^{ij} und Einsetzen in Gleichung (2.22) erhält man für die MP2-Paarenergien $\epsilon_{ij}^{\text{MP2}}$.

$$\left. \frac{\partial H[u_{ij}]}{\partial t_{ij}^{ab}} \right|_{\mathbf{v}^{ij}} = 2\mathbf{B}^{ij} \mathbf{t}^{ij} + 2\mathbf{v}^{ij} \stackrel{!}{=} \mathbf{0} \iff \mathbf{t}^{ij} = -(\mathbf{B}^{ij})^{-1} \mathbf{v}^{ij} \quad (2.25)$$

$$\epsilon_{ij}^{\text{MP2}} = -(\mathbf{v}^{ij})^T (\mathbf{B}^{ij})^{-1} \mathbf{v}^{ij} \quad (2.26)$$

Deren Summe ergibt die konventionelle MP2-Energie E^{MP2} .

$$E^{\text{MP2}} = \sum_{i<j} \epsilon_{ij}^{\text{MP2}} = - \sum_{i<j} \sum_{a<b} \frac{\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.27)$$

2.3 MP2-R12 Theorie

2.3.1 Der lineare r_{12} -Ansatz

Motiviert durch die schnelle Konvergenz der Korrelationsenergie am Heliumatom unter Verwendung explizit korrelierter Wellenfunktionen, stellte Kutzelnigg [17] den linearen MP2-R12 Ansatz vor. Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, führt das Hinzufügen einer einzigen, explizit vom Abstand der Elektronen r_{12} abhängigen Konfiguration, beim Helium-

matom zu einer deutlich verbesserten Konvergenz der Korrelationsenergie bezüglich des Basissatzlimits.

Im Folgenden werden einige der wichtigsten Beziehungen, aber auch alle im Zusammenhang mit dieser Arbeit verwendeten Näherungen beschrieben. In der heute üblichen Formulierung für Mehrelektronensysteme wird für die Entwicklung der R12-Paarfunktion $|v_{ij}\rangle$ erster Ordnung ein Satz von Zweifachanregungen verwendet, welche explizit vom interelektronischen Abstand abhängen.

$$|v_{ij}\rangle = \sum_{k<l} c_{ij}^{kl} \left(\sum_{\alpha<\beta} |\alpha\beta\rangle\langle\alpha\beta| \right) r_{12}|kl\rangle \quad (2.28)$$

Die eingeführte Projektion auf die Komplementärbasis (α, β) ist nötig, damit die Paarfunktionen $|v_{ij}\rangle$ streng orthogonal zur Referenzfunktion $|ij\rangle$ sowie zu den konventionellen MP2-Funktionen $|w_{ij}\rangle$ sind. Zugänglich wird die Komplementärbasis durch Zerlegung der Identität.

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \underbrace{\sum_{\kappa} |\kappa\rangle\langle\kappa|}_1 - \underbrace{\sum_p |p\rangle\langle p|}_{\hat{P}} = (1 - \hat{P}) \quad (2.29)$$

Mit Hilfe der Einteilchen-Projektions-Operatoren \hat{P}_1 und \hat{P}_2 lässt sich der Projektor in Gleichung (2.28) zu \hat{Q}_{12} , einem Paar-Projektions-Operator, umformen.

$$\hat{Q}_{12} = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2) = \sum_{\alpha\beta} |\alpha\beta\rangle\langle\alpha\beta| \quad (2.30)$$

Gleichung (2.28) lässt sich somit vereinfachen und durch Addition der MP2-Paarfunktion w_{ij} aus Gleichung (2.21) ergibt sich die MP2-R12-Paarfunktion u_{ij} .

$$\begin{aligned} |u_{ij}\rangle &= |w_{ij}\rangle + |v_{ij}\rangle \\ &= \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} |ab\rangle + \sum_{k<l} c_{ij}^{kl} \hat{Q}_{12} r_{12} |kl\rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

Da die hinzugefügten, explizit von r_{12} abhängigen Beiträge, durch den Projektor \hat{Q}_{12} streng orthogonal zu den konventionellen Beiträgen w_{ij} sind, ist das Hylleraas-Funktional separabel. Es ergeben sich getrennte Lösungen sowohl für die konventionelle MP2-Energie

als auch für eine r_{12} -abhängige Korrektur zu dieser.

$$H[u_{ij}] = H[w_{ij}, v_{ij}] = H[w_{ij}]^{\text{MP2}} + H[v_{ij}]^{\text{R12}} \quad (2.32)$$

Zur Lösung des R12-Hylleraas-Funktional

$$\begin{aligned} H[v_{ij}]^{\text{R12}} &= \langle v_{ij} | (\hat{f}_1 + \hat{f}_2 - \epsilon_i - \epsilon_j) | u_{ij} \rangle + 2 \langle v_{ij} | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle \geq \epsilon_{ij}^{\text{R12,exakt}} \\ &= c_{ij}^{kl} B_{kl,mn}^{ij} c_{ij}^{mn} + 2 c_{ij}^{kl} v_{kl}^{ij} \\ &= (\mathbf{c}^{ij})^T \mathbf{B}^{ij} \mathbf{c}^{ij} + 2 (\mathbf{c}^{ij})^T \mathbf{v}^{ij} \end{aligned} \quad (2.33)$$

geht man analog zu Abschnitt 2.2 vor. Die Definitionen der Matrizen \mathbf{B}^{ij} und der Vektoren \mathbf{v}^{ij} ändern sich wie folgt.

$$B_{kl,mn}^{ij} = \langle kl | r_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{f}_1 + \hat{f}_2 - \epsilon_i - \epsilon_j) \hat{Q}_{12} r_{12} | mn \rangle \quad (2.34)$$

$$v_{kl}^{ij} = \langle kl | r_{12} \hat{Q}_{12} \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle \quad (2.35)$$

Minimierung des R12-Hylleraas-Funktional bezüglich der Amplituden \mathbf{c}^{ij} liefert die R12-Paar-Energien.

$$\left. \frac{\partial H[v_{ij}]^{\text{R12}}}{\partial c_{ij}^{kl}} \right|_{\nabla c_{ij}^{kl}} = 2 \mathbf{B}^{ij} \mathbf{c}^{ij} + 2 \mathbf{v}^{ij} \stackrel{!}{=} \mathbf{0} \iff \mathbf{c}^{ij} = -(\mathbf{B}^{ij})^{-1} \mathbf{v}^{ij} \quad (2.36)$$

$$\epsilon_{ij}^{\text{R12}} = -(\mathbf{v}^{ij})^T (\mathbf{B}^{ij})^{-1} \mathbf{v}^{ij} \quad (2.37)$$

Der R12-Beitrag E^{R12} zur Korrelationsenergie ergibt sich aus der Summe der R12-Paar-energien.

$$E^{\text{R12}} = \sum_{i < j} \epsilon_{ij}^{\text{R12}} = - \sum_{i < j} (\mathbf{v}^{ij})^T (\mathbf{B}^{ij})^{-1} \mathbf{v}^{ij} \quad (2.38)$$

Die MP2-R12 Energie setzt sich additiv aus den zwei Beiträgen E^{MP2} und E^{R12} zusammen.

$$E^{\text{MP2-R12}} = E^{\text{MP2}} + E^{\text{R12}} \quad (2.39)$$

Bis zu diesem Punkt wurden keine außer den folgenden Näherungen zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung verwendet. Dazu zählen die Vernachlässigung re-

lativistischer Effekte, die Born-Oppenheimer-Näherung [27], der Ansatz der Referenzwellenfunktion als eine einzige Slaterdeterminante und die Annahme, dass der Korrelationsbeitrag klein ist, da sonst eine Störentwicklung nicht zulässig ist. Wie aus den nächsten Abschnitten ersichtlich wird, lassen sich die R12-Paarenergien jedoch nicht ohne weitergehende Näherungen lösen.

2.3.2 Mehrelektronenintegrale

Die zur Bestimmung der R12-Paarenergien benötigten Matrizen \mathbf{B}^{ij} und Vektoren \mathbf{v}^{ij} führen auf Zwei-, aber auch Drei- und Vierelektronenintegrale. Die zur Vermeidung der sehr aufwändig zu berechnenden Integrale benötigten Techniken werden in diesem und in den nächsten Abschnitten beschrieben. Dazu wird zunächst, aufgrund der Komplexität der resultierenden Gleichungen, in eine spinunabhängige Notation gewechselt. Dies bedeutet, dass im Folgenden $|ij\rangle$ keine aus Spinorbitalen gebildete 2x2-Determinante darstellt, sondern lediglich für das einfache Produkt $\phi_i\phi_j$ benutzt wird. Im Abschnitt 2.3.4 werden dann durch Spinadaptation die Singulett- und Triplett-Paarbeiträge zur R12-Energie erhalten.

Zunächst werden die Vektorelemente v_{kl}^{ij} ausgewertet.

$$\begin{aligned} v_{kl}^{ij} &= \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}^{-1}|ij\rangle \\ &= \langle kl|r_{12}(\hat{1} - \hat{P}_1 - \hat{P}_2 + \hat{P}_1\hat{P}_2)r_{12}^{-1}|ij\rangle \\ &= \delta_i^k\delta_j^l - \langle kl|r_{12}(\hat{P}_1 + \hat{P}_2)r_{12}^{-1}|ij\rangle + \langle kl|r_{12}\hat{P}_1\hat{P}_2r_{12}^{-1}|ij\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

Der erste Term liefert lediglich für die Diagonalelemente von v_{kl}^{ij} einen Beitrag. Betrachtet man die Wirkung eines Projektors \hat{P}_1 auf ein Orbital $\phi(1)$ und führt einen Permutationsoperator $\hat{\pi}_{pq}$ ein, welcher die Elektronen p und q vertauscht

$$\begin{aligned} \hat{P}_1\phi(1) &= \sum_p |p(1)\rangle\langle p|\phi\rangle = \sum_p \int \phi_p^*(3)\phi(3)\phi_p(1)d\mathbf{r}_3 \\ &= \sum_p \int \phi_p^*(3)\hat{\pi}_{13}\phi(1)\phi_p(3)d\mathbf{r}_3, \end{aligned} \quad (2.41)$$

lässt sich der letzte Term als Summe über Produkte von Zweielektronenintegralen um-

formen.

$$\begin{aligned}
 \langle kl|r_{12}\hat{P}_1\hat{P}_2r_{12}^{-1}|ij\rangle &= \sum_{pq} \langle klpq|r_{12}\hat{\pi}_{13}\hat{\pi}_{24}r_{12}^{-1}|ijpq\rangle \\
 &= \sum_{pq} \langle klpq|r_{12}r_{34}^{-1}|pqij\rangle \\
 &= \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|r_{12}^{-1}|ij\rangle
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

Der zweite Term aus Gleichung (2.40) führt auf eine Summe von Dreielektronenintegralen.

$$\begin{aligned}
 \langle kl|r_{12}(\hat{P}_1 + \hat{P}_2)r_{12}^{-1}|ij\rangle &= \sum_p (\langle klp|r_{12}\hat{\pi}_{13}r_{12}^{-1}|ijp\rangle + \langle klp|r_{12}\hat{\pi}_{23}r_{12}^{-1}|ijp\rangle) \\
 &= \sum_p (\langle klp|r_{12}r_{23}^{-1}|pji\rangle + \langle klp|r_{12}r_{13}^{-1}|ipj\rangle)
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

In Summe ergibt sich für die Vektorelemente v_{kl}^{ij} folgende Gleichung.

$$\begin{aligned}
 v_{kl}^{ij} &= \delta_i^k \delta_j^l + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|r_{12}^{-1}|ij\rangle \\
 &\quad - \sum_p (\langle klp|r_{12}r_{23}^{-1}|pji\rangle + \langle klp|r_{12}r_{13}^{-1}|ipj\rangle)
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Die zur Lösung der Dreielektronenintegrale benötigten Näherungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

Zunächst werden jedoch die Matrixelemente der Matrizen $B_{kl,mn}^{ij}$ ausgewertet. Einige der Beiträge aus Gleichung (2.34) führen auf Vierelektronenintegrale. Stellvertretend sei dies am Beispiel von $\langle kl|r_{12}\hat{P}_2\hat{K}_1r_{12}|mn\rangle$ demonstriert

$$\begin{aligned}
 \langle kl|r_{12}\hat{P}_2\hat{K}_1r_{12}|mn\rangle &= \sum_{pi} \langle klp_i|r_{12}\hat{\pi}_{23}r_{14}^{-1}\hat{\pi}_{14}r_{12}|mnp_i\rangle \\
 &= \sum_{pi} \langle klp_i|r_{12}r_{14}^{-1}r_{34}|ipnm\rangle,
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

wobei folgende Beziehung für den Austauschoperator \hat{K}_1 ausgenutzt wurde.

$$\begin{aligned}\hat{K}_1\phi(1) &= \sum_i \int r_{13}^{-1} \phi_i^*(3) \phi(3) \phi_i(1) d\mathbf{r}_3 \\ &= \sum_i \int r_{13}^{-1} \phi_i^*(3) \hat{\pi}_{13} \phi(1) \phi_i(3) d\mathbf{r}_3\end{aligned}\quad (2.46)$$

Zur Vermeidung dieser extrem aufwändig zu berechnenden Integrale wird die Matrix $B_{kl,mn}^{ij}$ aus Gleichung (2.34) zu

$$B_{kl,mn}^{ij} = \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}(\hat{f}_1 + \hat{f}_2)\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle - (\epsilon_i + \epsilon_j)\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle\quad (2.47)$$

umgestellt und die resultierenden Integrale einzeln berechnet. Hier, wie auch im Folgenden, wird von der Verwendung kanonischer HF-Orbitale ausgegangen und die Idempotenz ($\hat{Q}_{12}^2 = \hat{Q}_{12}$) des Projektors ausgenutzt. Die Einteilchen-Fockoperatoren \hat{f}_1 und \hat{f}_2 werden zu \hat{F}_{12} zusammengefasst. Der zweite Term lässt sich analog zu den in \mathbf{v}^{ij} auftretenden Termen berechnen, so dass nach Einsetzen des expliziten Ausdrucks für \hat{Q}_{12} folgender Term resultiert.

$$\begin{aligned}(\epsilon_i + \epsilon_j)\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle &= (\epsilon_i + \epsilon_j) \left[s_{kl}^{mn} + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|r_{12}^{-1}|mn\rangle \right. \\ &\quad \left. - \sum_p (\langle klp|r_{12}r_{23}|pnm\rangle + \langle klp|r_{12}r_{13}|mpn\rangle) \right] \\ &= (\epsilon_i + \epsilon_j) X_{kl}^{mn}\end{aligned}\quad (2.48)$$

Die in der eckigen Klammer auftretenden Zwei- und Dreielektronenintegrale wurden zu X_{kl}^{mn} zusammengefasst. X_{kl}^{mn} und der darin auftretende Term s_{kl}^{mn} sind wie folgt definiert.

$$\begin{aligned}X_{kl}^{mn} &= s_{kl}^{mn} + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|r_{12}^{-1}|mn\rangle \\ &\quad - \sum_p (\langle klp|r_{12}r_{23}|pnm\rangle + \langle klp|r_{12}r_{13}|mpn\rangle)\end{aligned}\quad (2.49)$$

$$s_{kl}^{mn} = \langle kl|r_{12}^2|mn\rangle\quad (2.50)$$

s_{kl}^{mn} faktorisiert zu Produkten aus Eielektronenintegralen. Zur Lösung des ersten Ausdrucks aus Gleichung (2.47) wird der Integralkern umgeschrieben. Zunächst zerlegt man

$r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}$ in Kommutatoren aus $r_{12}\hat{Q}_{12}$ mit \hat{F}_{12} sowie deren Reste und nutzt im anschließenden Schritt Kommutatorrelationen aus.

$$\begin{aligned}
 r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} &= \frac{1}{2} \left[r_{12}\hat{Q}_{12}, \hat{F}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12} + \frac{1}{2}r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12}r_{12} \right] \\
 &+ \frac{1}{2}\hat{F}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} + \frac{1}{2}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{F}_{12} \\
 &= \frac{1}{2} \left(r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{F}_{12}, r_{12} \right] + \left[r_{12}, \hat{F}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \left(r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{F}_{12} + \hat{F}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \left(r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12} \right] r_{12} + r_{12} \left[\hat{Q}_{12}, \hat{F}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12} \right) \quad (2.51)
 \end{aligned}$$

Die Operatoren \hat{T}_{12} und \hat{K}_{12} , die Summen der Einteilchen-Operatoren der kinetischen Energie sowie der Austauschenergie, sind die einzigen Komponenten in \hat{F}_{12} , welche nicht mit r_{12} vertauschen. Somit lassen sich die betrachteten Matrixelemente folgendermaßen formulieren.

$$\begin{aligned}
 \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle &= \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{T}_{12}, r_{12} \right] + \left[r_{12}, \hat{T}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &+ \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{K}_{12} + \hat{K}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &- \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{K}_{12}r_{12} + r_{12}\hat{K}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &+ \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n) \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &+ \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12} \right] r_{12} \\
 &\quad + r_{12} \left[\hat{Q}_{12}, \hat{F}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \quad (2.52)
 \end{aligned}$$

Mit den Definitionen

$$\bar{T}_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} (T_{kl}^{mn} + T_{mn}^{kl}) = \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{T}_{12}, r_{12} \right] + \left[r_{12}, \hat{T}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \quad (2.53)$$

$$\bar{Q}_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} (Q_{kl}^{mn} + Q_{mn}^{kl}) = \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{K}_{12} + \hat{K}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \quad (2.54)$$

$$\bar{P}_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} (P_{kl}^{mn} + P_{mn}^{kl}) = \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{K}_{12}r_{12} + r_{12}\hat{K}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned}
 \bar{R}_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} (R_{kl}^{mn} + R_{mn}^{kl}) &= \frac{1}{2}\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12} \left[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12} \right] r_{12} \\
 &\quad + r_{12} \left[\hat{Q}_{12}, \hat{F}_{12} \right] \hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle \quad (2.56)
 \end{aligned}$$

lassen sich diese kompakter formulieren.

$$\begin{aligned} \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle &= \bar{T}_{kl}^{mn} + \bar{Q}_{kl}^{mn} - \bar{P}_{kl}^{mn} + \bar{R}_{kl}^{mn} \\ &+ \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n) X_{kl}^{mn} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Unter Verwendung der Definitionen (2.49, 2.53-2.56) ergibt sich für die Matrixelemente $B_{kl,mn}^{ij}$ folgender Zusammenhang.

$$\begin{aligned} B_{kl,mn}^{ij} &= \bar{T}_{kl}^{mn} + \bar{Q}_{kl}^{mn} - \bar{P}_{kl}^{mn} + \bar{R}_{kl}^{mn} \\ &+ \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j) X_{kl}^{mn} \end{aligned} \quad (2.58)$$

2.3.3 RI - 'Resolution of the Identity'

Die in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Drei- und Vierelektronenintegrale können mit Hilfe der RI-Näherung [28] (*engl.*: „resolution of the identity“) sehr effizient berechnet werden. Dazu wird mit Hilfe einer Auxiliärbasis die Einheit näherungsweise durch den Projektor \hat{P}' auf die orthonormale Auxiliärbasis p' beschrieben.

$$\hat{P}' = \sum_{p'} |p'\rangle\langle p'| \approx 1 \quad (2.59)$$

Üblicherweise werden für die Auxiliärbasisfunktionen atomzentrierte Gauß-Funktionen verwendet. Während in der vorliegenden Arbeit als Auxiliärbasis die Orbitalbasis gewählt wurde, lassen sich auch allgemeine Auxiliärbasen einsetzen. Die RI-Näherung wird umso genauer, desto größer der gewählte Hilfsbasissatz ist. Bei der sogenannten Auxiliärbasis-Methode (*engl.*: „auxiliary basis set method“ (ABS)) wird anstelle der Orbitalbasis eine separate Auxiliärbasis eingesetzt. Sie bietet den Vorteil, dass bei Wahl einer geeigneten (großen) Auxiliärbasis die Orbitalbasis kleiner gewählt werden kann. Somit lässt sich, insbesondere bei großen Molekülen, bei steigender Genauigkeit der RI-Näherung der Rechenaufwand für die Matrizen \mathbf{B}^{ij} und die Vektoren \mathbf{v}^{ij} senken. Die Sechsixindexintegrale aus Gleichung (2.44) lassen sich mit obiger Beziehung durch eine Summe von Produkten

von Zweielektronenintegralen ausdrücken.

$$\begin{aligned}
 & \sum_p (\langle klp|r_{12}r_{23}^{-1}|pji\rangle + \langle klp|r_{12}r_{13}^{-1}|ipj\rangle) \\
 &= \sum_{pq'} (\langle klpq'|r_{12}\hat{\pi}_{24}r_{23}^{-1}|pjiq'\rangle + \langle klpq'|r_{12}\hat{\pi}_{14}r_{13}^{-1}|ipjq'\rangle) \\
 &= \sum_{pq'} (\langle klpq'|r_{12}r_{34}^{-1}|pq'ij\rangle + \langle klpq'|r_{12}r_{34}^{-1}|q'pji\rangle) \\
 &= \sum_{pq'} (\langle kl|r_{12}|pq'\rangle \langle pq'|r_{12}^{-1}|ij\rangle + \langle kl|r_{12}|q'p\rangle \langle q'p|r_{12}^{-1}|ij\rangle) \quad (2.60)
 \end{aligned}$$

Für die Vektorelemente v_{kl}^{ij} resultiert folgende Gleichung.

$$\begin{aligned}
 v_{kl}^{ij} &= \delta_i^k \delta_j^l + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|r_{12}^{-1}|ij\rangle \\
 &\quad - \sum_{pq'} (\langle kl|r_{12}|pq'\rangle \langle pq'|r_{12}^{-1}|ij\rangle + \langle kl|r_{12}^{-1}|q'p\rangle \langle q'p|r_{12}^{-1}|ij\rangle) \quad (2.61)
 \end{aligned}$$

Die Matrixelemente T_{kl}^{mn} lassen sich auf ähnliche Weise vereinfachen. Dazu wird zunächst der Projektionsoperator \hat{Q}_{12} eingesetzt und nachfolgende Kommutatorrelation ausgenutzt.

$$\frac{1}{2} \left(r_{12}[\hat{T}_{12}, r_{12}] + [r_{12}, \hat{T}_{12}]r_{12} \right) = 1 \quad (2.62)$$

Nach Umformen erhält man folgende Terme

$$\begin{aligned}
 T_{kl}^{mn} &= \langle kl|mn\rangle - \sum_p (\langle klp|r_{12}[\hat{T}_{23}, r_{23}]|pnm\rangle + \langle klp|r_{12}[\hat{T}_{13}, r_{13}]|mpn\rangle) \\
 &\quad + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|mn\rangle, \quad (2.63)
 \end{aligned}$$

welche sich durch Einführung einer Auxiliärbasis weiter vereinfachen lassen.

$$\begin{aligned}
 T_{kl}^{mn} &= \delta_k^m \delta_l^n - \sum_{pq'} (\langle kl|r_{12}|pq'\rangle \langle pq'|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|mn\rangle + \langle kl|r_{12}|q'p\rangle \langle q'p|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|mn\rangle) \\
 &\quad + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|mn\rangle \quad (2.64)
 \end{aligned}$$

Mittels der RI-Näherung lassen sich auch die Matrixelemente Q_{kl}^{mn} , welche unter ande-

rem Achtindexintegrale umfassen, als Summen von Produkten von Zweielektronenintegralen ausdrücken. Exemplarisch sei dies hier an dem in Q_{kl}^{mn} auftretenden Matrixelement $\langle kl|r_{12}\hat{P}_2r_{12}\hat{K}_1|mn\rangle$ aus Gleichung (2.54) demonstriert.

$$\begin{aligned}
 \langle kl|r_{12}\hat{P}_2r_{12}\hat{K}_1|mn\rangle &= \sum_{pi} \langle klpi|r_{12}\hat{\pi}_{23}r_{12}r_{14}^{-1}\hat{\pi}_{14}|mnp_i\rangle \\
 &= \sum_{pi} \langle klpi|r_{12}r_{13}r_{14}^{-1}|ipnm\rangle \\
 &= \sum_{pip'q'} \langle klpi'q'|r_{12}\hat{\pi}_{15}r_{13}\hat{\pi}_{16}r_{14}^{-1}|ipnmp'q'\rangle \\
 &= \sum_{pip'q'} \langle kl|r_{12}|p'p\rangle \langle pp'|r_{12}|nq'\rangle \langle iq'|r_{12}^{-1}|mi\rangle \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

Die Berechnung bleibt aufgrund der vierfachen Kontraktion der Zweielektronenintegrale sehr aufwändig, weshalb für die Matrixelemente Q_{kl}^{mn} folgender Lösungsweg gewählt wird.

$$\begin{aligned}
 \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{K}_{12}|mn\rangle &= \sum_{p'} \langle klp'|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}(\hat{\pi}_{13}\hat{K}_1 + \hat{\pi}_{23}\hat{K}_2)|mnp'\rangle \\
 &= \sum_{p'} \underbrace{\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|p'n\rangle}_{X_{kl}^{p'n}} \underbrace{\langle p'|\hat{K}_1|m\rangle}_{K_{p'}^m} + \underbrace{\langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mp'\rangle}_{X_{kl}^{mp'}} \underbrace{\langle p'|\hat{K}_1|n\rangle}_{K_{p'}^n} \quad (2.66)
 \end{aligned}$$

Mit der Einführung der sogenannten austauschtransformierten Molekülorbitale ϕ_{m^*}

$$|m^*\rangle = \sum_{p'} |p'\rangle K_{p'}^m, \quad (2.67)$$

und der Definition aus Gleichung (2.49) lassen sich die Elemente der symmetrischen Matrix \bar{Q}_{kl}^{mn} wie folgt bestimmen.

$$\bar{Q}_{kl}^{mn} = \frac{1}{2}(X_{kl}^{m^*n} + X_{kl}^{mn^*} + X_{mn}^{k^*l} + X_{mn}^{kl^*}) \quad (2.68)$$

Die Berechnung der Matrixelemente P_{kl}^{mn} ist sehr aufwändig. Zunächst wird der explizite Ausdruck für \hat{Q}_{12} eingesetzt. Nach anschließender Anwendung der RI-Näherung ergibt

sich folgender Ausdruck.

$$\begin{aligned}
 P_{kl}^{mn} &= \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{K}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &= \sum_{p'q'} \langle kl|r_{12}|p'q'\rangle \langle p'q'|\hat{K}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &\quad - \sum_{pq'} \langle kl|r_{12}|pq'\rangle \langle pq'|\hat{K}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &\quad - \sum_{p'q} \langle kl|r_{12}|p'q\rangle \langle p'q|\hat{K}_{12}r_{12}|mn\rangle \\
 &\quad + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle \langle pq|\hat{K}_{12}r_{12}|mn\rangle
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Durch erneutes Einfügen der Einheit im rechten Teil der Produktterme lassen sich \hat{K}_{12} und r_{12} separieren. Mit Einführung des Intermediats p_{pq}^{mn}

$$p_{pq}^{mn} = \sum_{r'} (K_p^{r'} \langle r'q|r_{12}|mn\rangle + K_q^{r'} \langle pr'|r_{12}|mn\rangle), \tag{2.70}$$

erhält man für die Matrixelemente P_{kl}^{mn} .

$$\begin{aligned}
 P_{kl}^{mn} &= \sum_{p'q'} \langle kl|r_{12}|p'q'\rangle p_{p'q'}^{mn} - \sum_{pq'} \langle kl|r_{12}|pq'\rangle p_{pq'}^{mn} \\
 &\quad - \sum_{p'q} \langle kl|r_{12}|p'q\rangle p_{p'q}^{mn} + \sum_{pq} \langle kl|r_{12}|pq\rangle p_{pq}^{mn}
 \end{aligned} \tag{2.71}$$

Es ist leicht ersichtlich, dass alle Elemente von P_{kl}^{mn} und damit auch von \bar{P}_{kl}^{mn} verschwinden müssen, wenn für die Hilfsbasis der Orbitalbasissatz verwendet wird.

Auf die Matrix \bar{R}_{kl}^{mn} wird hier nicht weiter eingegangen. Ihre Berechnung lässt sich durch zusätzliche Annahmen, welche im nächsten Abschnitt eingeführt werden, vermeiden.

Abschließend sei erwähnt, dass bis zu diesem Punkt der Herleitung keine Näherungen gemacht wurden, welche sich nicht durch eine geeignete Wahl der Auxiliärbasis vermeiden lassen. Wählt man als Auxiliärbasis eine unendliche Basis, was aufgrund begrenzter Rechenkapazität nur hypothetisch denkbar ist, lösen die RI-genäherten Matrixelemente X_{kl}^{mn} , T_{kl}^{mn} , Q_{kl}^{mn} und P_{kl}^{mn} sowie die RI-genäherten Vektorelemente v_{kl}^{ij} das MP2-R12 Hylleraas-Funktional weiterhin exakt. Bei der Betrachtung der Gleichungen (2.50,2.61,2.64,2.66) fällt auf, dass nur vier Typen von Zweielektronenintegralen in die

Berechnung der MP2-R12-Energie eingehen, weshalb sich mit den Definitionen

$$s_{pq}^{rs} = \langle pq | r_{12}^2 | rs \rangle \quad (2.72)$$

$$g_{pq}^{rs} = \langle pq | r_{12}^{-1} | rs \rangle \quad (2.73)$$

$$r_{pq}^{rs} = \langle pq | r_{12} | rs \rangle \quad (2.74)$$

$$t_{pq}^{rs} = \langle pq | [\hat{T}_{12}, r_{12}] | rs \rangle \quad (2.75)$$

und einer verkürzten Schreibweise für die Matrizen X_{kl}^{mn} , T_{kl}^{mn} , P_{kl}^{mn} und Q_{kl}^{mn}

$$X_{kl}^{mn} \approx s_{kl}^{mn} - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + r_{kl}^{q'p} r_{q'p}^{mn}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \quad (2.76)$$

$$T_{kl}^{mn} \approx \delta_k^m \delta_l^n - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} t_{pq'}^{mn} + r_{kl}^{q'p} t_{q'p}^{mn}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} \quad (2.77)$$

$$P_{kl}^{mn} \approx \sum_{p'q'} r_{kl}^{p'q'} p_{p'q'}^{mn} - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} p_{pq'}^{mn} + r_{kl}^{q'p} p_{q'p}^{mn}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} p_{pq}^{mn} \quad (2.78)$$

$$Q_{kl}^{mn} \approx X_{kl}^{m*n} + X_{kl}^{mn*} \quad (2.79)$$

die Matrizen $B_{kl,mn}^{ij}$ und die Vektoren v_{kl}^{ij} wie folgt definieren lassen.

$$B_{kl,mn}^{ij} \approx \bar{T}_{kl}^{mn} + \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j) X_{kl}^{mn} + \bar{Q}_{kl}^{mn} - \bar{P}_{kl}^{mn} + \bar{R}_{kl}^{mn} \quad (2.80)$$

$$v_{kl}^{ij} \approx \delta_i^k \delta_j^l - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} g_{pq'}^{ij} + r_{kl}^{q'p} g_{q'p}^{ij}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{ij} \quad (2.81)$$

2.3.4 Die Standardnäherungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Gleichungen, welche zur Berechnung der MP2-R12-Energie benötigt werden, hergeleitet und diskutiert. Dabei konnte durch geschickte Umstellungen und Einführung einer Hilfsbasis eine kompakte Schreibweise für die R12-Korrelationsenergie gefunden werden. Es sei nochmals darauf verwiesen, dass durch die RI-Näherung eine skalierbare Fehlergröße eingeführt wurde. Würde man für die Auxiliarbasis eine vollständige Basis wählen, erhielte man immer noch die exakte MP2-R12 Energie. In der Praxis ist eine solche Wahl jedoch aus rechentechnischen Gründen nicht möglich.

Daher wird für die Hilfsbasis eine endliche Orbitalbasis gewählt. Dies kann durch eine separate Auxiliarbasis geschehen, was zur ABS Näherung führt. In dieser Arbeit wurde,

wie auch schon früh von Kutzelnigg und Klopper [18] vorgeschlagen, die Molekülorbitalbasis als Hilfsbasis verwendet. Der Vorteil liegt darin, dass sich die Gleichungen für die Matrizen \mathbf{B}^{ij} und die Vektoren \mathbf{v}^{ij} entscheidend vereinfachen lassen. Es werden nur noch die in Gleichung (2.72-2.75) definierten Zweielektronenintegrale, mit je zwei besetzten und zwei beliebigen Indizes aus der MO-Basis, benötigt. Diese Integraltypen sind in den Programmpaketen SORE [19], DALTON [29] und MOLPRO [30] bereits implementiert. Der entscheidende Nachteil der Wahl der Molekülorbitalbasis zur Auflösung der Identität liegt darin, dass der Fehler der RI-Näherung nun mit der Größe der MO-Basis skaliert. Deshalb sind zur Fehlerminimierung sehr große Basissätze notwendig.

Um die endgültigen „Arbeitsgleichungen“, welche in dieser Arbeit im Programmpaket SORE implementiert und verwendet wurden, zu erhalten, werden die R12-Paarbeiträge umsortiert. Es wird eine sogenannte *spinadaptierte* Form der Gleichung (2.38) formuliert. Durch Spinadaptation der zuvor spinunabhängig behandelten Matrizen $\mathbf{B}^{ij,s}$ und Vektoren $\mathbf{v}^{ij,s}$ resultieren für die Singulett- und Triplett-Paarbeiträge d_{ij}^s im abgeschlossenschaligen Fall folgende Bestimmungsgleichungen.

$$E^{R12} = \sum_{s=0}^1 (1 + 2s) \sum_{i \leq j} d_{ij}^s \quad (2.82)$$

$$d_{ij}^s = -(\mathbf{v}^{ij,s})^T (\mathbf{B}^{ij,s})^{-1} \mathbf{v}^{ij,s} \quad (2.83)$$

Dabei sind die spinadaptierten Matrizen $\mathbf{B}^{ij,s}$ und Vektoren $\mathbf{v}^{ij,s}$ wie folgt definiert.

$$B_{kl,mn}^{ij,s} = (1 + \delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (1 + \delta_m^n)^{-\frac{1}{2}} (B_{kl,mn}^{ij} + (1 - 2s) B_{lk,mn}^{ij}) \quad (2.84)$$

$$v_{kl}^{ij,s} = (1 + \delta_i^j)^{-\frac{1}{2}} (1 + \delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (v_{kl}^{ij} + (1 - 2s) v_{lk}^{ij}) \quad (2.85)$$

Für den Singulett-Fall gilt $i \leq j$, $k \leq l$ und $m \leq n$ und für den Triplett-Fall entfällt das Gleichheitszeichen. Die spinadaptierte Form der R12-Korrelationsgleichungen bietet gegenüber der Formulierung aus Gleichung (2.38) den Vorteil, dass sich damit ein Kriterium zur Qualitätsbeschreibung einer R12-Rechnung formulieren lässt. So sind die Singulett- und Triplett-R12-Amplituden im Falle des Basissatzlimits gleich $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{4}$ [31, 32]. Jede eingeführte Näherung wirkt sich jedoch auch auf die R12-Amplituden aus. Daraus lassen sich drei Kriterien

$$\text{Sp}(\mathbf{c}^{\text{Singulett}}) = \text{Sp}((\mathbf{B}^{\text{Singulett}})^{-1} \mathbf{v}^{\text{Singulett}}) \approx \frac{1}{2} \quad (2.86)$$

$$\text{Sp}(\mathbf{c}^{\text{Triplett}}) = \text{Sp}((\mathbf{B}^{\text{Triplett}})^{-1} \mathbf{v}^{\text{Triplett}}) \approx \frac{1}{4} \quad (2.87)$$

und

$$\frac{\text{Sp}(\mathbf{c}^{\text{Singulett}})}{\text{Sp}(\mathbf{c}^{\text{Triplett}})} \approx 2 \quad (2.88)$$

zur Überprüfung der gewählten Hilfsbasis gewinnen. Im Basissatz- und Hilfsbasissatzlimit sind obige Kriterien exakt erfüllt.

Kutzelnigg und Klopper [18] schlugen zur weiteren Vereinfachung die sogenannte Standardnäherung (*engl.: standard approximation (SA)*) vor. Sie umfasst im Wesentlichen drei Annahmen. Zunächst wird verlangt, dass die verallgemeinerte Brillouin-Bedingung (*engl.: generalized Brillouin condition (GBC)*) gilt, d.h. es wird angenommen, dass die besetzten kanonischen HF-Orbitale exakte Eigenfunktionen des Fockoperators sind. Somit gelten folgende zwei Beziehungen.

$$\hat{f}_1|i\rangle = \epsilon_i|i\rangle \quad , \quad f_i^\alpha = 0 \quad , \quad f_i^a = 0 \quad (2.89)$$

Des Weiteren wird verlangt, dass die erweiterte Brillouin-Bedingung (*engl.: extended Brillouin condition (EBC)*) gilt. Dies bedeutet, dass auch die virtuellen HF-Orbitale exakte Eigenfunktionen des Fockoperators sind, weshalb die auch die Außerdiagonalelemente f_a^α verschwinden müssen.

$$\hat{f}_1|a\rangle = \epsilon_a|a\rangle \quad , \quad f_a^\alpha = 0 \quad (2.90)$$

Mittels dieser zwei Bedingungen verschwindet der Kommutator $[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12}]$ und damit auch das Matrixelement \bar{R}_{kl}^{mn} aus Gleichung (2.56). Die dritte Annahme der Standardnäherung besteht in der Wahl der MO-Basis als Hilfsbasis ($p' \equiv p$). Dadurch lassen sich die Matrix- und Vektorelemente $B_{kl,mm}^{ij}$ und v_{kl}^{ij} aus Gleichung (2.80) und (2.81) weiter vereinfachen und der Term P_{kl}^{mn} verschwindet aus den genannten Gründen (siehe Abschnitt 2.3.3).

In der MP2-R12-Theorie wird zwischen drei verschiedenen Varianten der Standardnäherung unterschieden. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der vernachlässigten Terme bei der Berechnung der \mathbf{B} -Matrix. MP2-R12/A bezeichnet die einfachste Variante, bei der nur die Matrixelemente \bar{T}_{kl}^{mn} in die Berechnung von \mathbf{B} eingehen. Mit MP2-R12/A' wird die Variante bezeichnet, welche zusätzlich zu den in Näherung A auftretenden Matrixelementen das Produkt der Orbitalenergiedifferenzen mit X_{kl}^{mn} berücksichtigt. Näherung MP2-R12/B umfasst alle Terme zur Berechnung von \mathbf{B}^{ij} .

Das Skalierungsverhalten von MP2-R12/A und MP2-R12/A' ist bezüglich der Anzahl

der zu berechnenden Zweielektronenintegrale in der MO-Basis mit $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^4)$ identisch. Dabei wurden die in X_{kl}^{mn} auftretenden Integrale s_{kl}^{mn} nicht berücksichtigt, da sie sich in Summen aus Produkten von Einelektronenintegralen entwickeln lassen und somit nur mit $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^2)$ in die Berechnung eingehen. Für MP2-R12/B werden zusätzlich die Integrale $r_{k^*l}^{pq}$ und $r_{kl^*}^{pq}$ benötigt, was zu einem Anstieg des Aufwandes für die Berechnung der MO-Integrale um etwa $\frac{2}{3}$ führt. Der Aufwand zur Berechnung von v_{kl}^{ij} skaliert für alle drei Varianten der Standardnäherung mit $\mathcal{O}(n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2)$ gleich. Dabei gibt n_{ij} die Anzahl der Singulett (S) und Triplett (T) Spin-Paare an und ist wie folgt definiert.

$$n_{ij}^S = n(n+1)/2 \quad , \quad n_{ij}^T = n(n-1)/2 \quad (2.91)$$

Die Berechnung der Matrixelemente $B_{kl,mn}^{ij}$ skaliert mit $\mathcal{O}(n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2)$ für alle Standardnäherungen gleich, jedoch wird ein unterschiedlicher Vorfaktor ermittelt. Für MP2-R12/A findet man einen formalen Vorfaktor von zwei, was der Anzahl der unterschiedlichen Integral-Kontraktionen entspricht. Bei der Berechnung von MP2-R12/A' wird zum Aufbau der Matrix X_{kl}^{mn} eine zusätzliche Kontraktion von r_{kl}^{pq} Integralen benötigt, was zu einem formalen Vorfaktor von drei führt. MP2-R12/B benötigt zur Konstruktion der Matrixelemente \bar{Q}_{kl}^{mn} zusätzlich vier weitere Kontraktionen von r_{kl}^{pq} mit $r_{k^*l}^{pq}$ Integralen, bei denen je ein besetzter Index k, l austauschtransformiert wurde (k^*, l^*). Für MP2-R12/B ergibt sich für die Matrixelemente $B_{kl,mn}^{ij}$ somit ein formaler Vorfaktor von sieben. Deutlicher unterscheiden sich die drei Standardnäherungen bei der Berechnung der R12-Amplituden. Dazu muss die Matrix \mathbf{B}^{ij} invertiert werden, was üblicherweise kubisch $\mathcal{O}(n_{ij}^3)$ mit der Matrixdimension n_{ij} skaliert. Während für MP2-R12/A nur eine Matrix \mathbf{B} invertiert werden muss, werden für die Berechnung der R12-Paarenergien mittels MP2-R12/A' und MP2-R12/B n_{ij} Inverse benötigt. Das Skalierungsverhalten ist demnach $\mathcal{O}(n_{ij}^4)$ bzw. $\mathcal{O}(n^8)$. In der Praxis ist dieser hochskalierende Schritt jedoch erst bei sehr großen Molekülen spürbar.

2.3.5 Die MP2-R12 Arbeitsgleichungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, wie sich ausgehend vom Møller-Plesset-Störungsansatz sowohl die MP2- als auch die MP2-R12-Energien berechnen lassen. Dazu wurden Wellenfunktionen eingeführt, die explizit vom Abstand zweier Elektronen abhängen. Als Resultat werden komplizierte Drei- und Vierelektronenintegrale erhalten, welche durch die Einführung der RI-Näherung in Summen von Produkten aus

$$\begin{aligned}
E^{R12} &= \sum_{s=0}^1 (1+2s) \sum_{i \leq j} d_{ij}^s \quad ; \quad d_{ij}^s = -(\mathbf{v}^{ij,s})^T (\mathbf{B}^{ij,s})^{-1} \mathbf{v}^{ij,s} \\
v_{kl}^{ij,s} &= (1+\delta_i^j)^{-\frac{1}{2}} (1+\delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (v_{kl}^{ij} + (1-2s)v_{lk}^{ij}) \\
B_{kl,mn}^{ij,s} &= (1+\delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (1+\delta_m^n)^{-\frac{1}{2}} (B_{kl,mn}^{ij} + (1-2s)B_{lk,mn}^{ij}) \\
B_{kl,mn}^{ij}(A) &= \bar{T}_{kl}^{mn} \\
B_{kl,mn}^{ij}(A') &= \bar{T}_{kl}^{mn} + \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j) X_{kl}^{mn} \\
B_{kl,mn}^{ij}(B) &= \bar{T}_{kl}^{mn} + \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j) X_{kl}^{mn} + \bar{Q}_{kl}^{mn} \\
v_{kl}^{ij} &= \delta_i^k \delta_j^l - \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{ij} \\
\bar{T}_{kl}^{mn} &= \delta_k^m \delta_l^n - \frac{1}{2} \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{kl}) \\
X_{kl}^{mn} &= s_{kl}^{mn} - \sum_{pq} r_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \\
\bar{Q}_{kl}^{mn} &= \frac{1}{2} (X_{kl}^{m^*n} + X_{kl}^{mn^*} + X_{mn}^{k^*l} + X_{mn}^{kl^*}) \\
|m^*\rangle &= \sum_p |p\rangle \langle p | \hat{K}_1 |m\rangle \\
s_{kl}^{mn} &= \langle kl | r_{12}^2 | mn \rangle \\
g_{ij}^{pq} &= \langle ij | r_{12}^{-1} | pq \rangle \quad ; \quad r_{ij}^{pq} = \langle ij | r_{12} | pq \rangle \quad ; \quad t_{ij}^{pq} = \langle ij | [\hat{T}_{12}, r_{12}] | pq \rangle
\end{aligned}$$

Abbildung 2.2: Arbeitsgleichungen für die Implementierung von MP2-R12.

Zweielektronenintegralen überführt werden können. Ist die dazu notwendige Hilfsbasis vollständig, erhält man die exakte MP2-R12-Energie. Da dies in der Praxis jedoch nicht möglich ist, werden durch weitere Annahmen (GBC, EBC, Auxiliärbasis=Orbitalbasis) sehr teuer zu berechnende Terme der \mathbf{B} -Matrix vernachlässigt und man erhält die Standardnäherungen MP2-R12/A, MP2-R12/A' und MP2-R12/B. Im folgenden Kasten sind alle für eine Implementierung notwendigen Beiträge und Gleichungen, in dieser Arbeit auch als MP2-R12-Arbeitsgleichungen bezeichnet, nochmals aufgeführt. Die Details der Implementierung von MP2-R12/(A,A',B) werden in Abschnitt 3.1 erörtert. In Kapitel 4 werden Anwendungen der Implementierung diskutiert.

2.4 RI-MP2-R12 Theorie

Stellen die in Abschnitt 2.3 hergeleiteten Gleichungen einen praktikablen und systematischen Zugang zum R12-Korrelationsbeitrag dar, so musste doch schon früh festgestellt werden, dass die Standardnäherungen aufgrund der rasch ansteigenden Anzahl der zu berechnenden Zweielektronenintegrale nur für kleine bis mittelgroße quantenchemische Systeme (< 20 Atome) anwendbar sind. Insbesondere für MP2-R12-Rechnungen unter Verwendung sehr großer Basissätze übersteigt der Aufwand zur Berechnung der Zweielektronenintegrale den Restaufwand bei weitem. Abhilfe schafft hier die Näherung der Vierindexintegrale durch Produkte aus Dreiindexintegralen. Die Methode, auch als RI-Näherung oder *density fitting* bezeichnet, findet in vielen quantenchemischen Programmen Verwendung. Dazu zählen unter anderem Hartree-Fock [33], die Dichtefunktionaltheorie [34, 35], klassische Møller-Plesset-Störungstheorie [36] und Coupled-Cluster-Methoden [20]. Manby [37] schlug dies erstmals auch für MP2-R12 vor. Die RI-Näherung hat zwei entscheidende Vorteile. Auf der einen Seite umgeht man die sonst übliche Abspeicherung halbtransformierter Vierindexintegrale in der AO-Basis auf der Festplatte und ersetzt diese durch Dreiindexintegrale in der AO-Basis, bei denen zwei Indizes in die Molekülorbitalbasis transformiert wurden. Während die Anzahl halbtransformierter Vierindexintegrale mit $\mathcal{O}(nN_{\text{MO}}N_{\text{AO}}^2)$ wächst, steigt die Anzahl der Dreiindexgrößen nur mit $\mathcal{O}(nN_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$ an. Auf der anderen Seite schlägt der Aufwand für die Kontraktion von Drei- zu Vierindexintegralen nur mit $\mathcal{O}(n^2N_{\text{MO}}^2N_{\text{Aux}})$ zu Buche, während die allseits transformierten Vierindexintegrale der klassischen MP2-R12-Methode mit einem Aufwand von $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^4)$ skalieren. Typischerweise lassen sich so die Zweielektronenintegrale in $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ der sonst benötigten Zeit berechnen. Man beachte, dass das Skalierungsverhalten mit der Gesamtsystemgröße N durch die RI-Näherung nicht verändert wird. Lediglich der Vorfaktor wird kleiner.

Im folgenden Abschnitt werden die für die Näherung der Vierindexintegrale benötigten Beziehungen rekapituliert. Die erhaltenen RI-MP2-R12-Arbeitsgleichungen werden in Abschnitt 2.4.3 zusammengefasst.

2.4.1 Berechnung RI-genäherter Vierindexintegrale

Die in den vorangegangenen Abschnitten auftretenden Vierindexintegrale können sehr effizient durch Produkte aus Drei- und Zweiindexintegralen genähert werden. Zunächst

sei nur das Coulombintegral $(pq|rs)$ betrachtet. Es wird angenommen, dass sich ein Orbitalprodukt $|pq)$ mittels der Koeffizienten C_{pq}^P und den Auxiliärbasisfunktionen $|P)$ wie folgt nähern lässt.

$$|pq) \approx |\tilde{p}\tilde{q}) = \sum_P C_{pq}^P |P) \quad (2.92)$$

Prinzipiell ist es möglich, die Koeffizienten durch Minimierung der Fehlerquadrate zu bestimmen. Hier wird jedoch das Coulomb-Kriterium Δ_{pq} verwendet.

$$\Delta_{pq} = (pq - \tilde{p}\tilde{q}|pq - \tilde{p}\tilde{q}) \quad (2.93)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.92) in Gleichung (2.93) und Minimierung von Δ_{pq} bezüglich der Koeffizienten C_{pq}^P lassen sich letztere bestimmen.

$$\left. \frac{\partial \Delta_{pq}}{\partial C_{pq}^P} \right|_{\forall C_{pq}^P} = -2(P|pq) + 2 \sum_Q (P|Q) C_Q^{pq} \stackrel{!}{=} \mathbf{0} \quad (2.94)$$

$$C_Q^{pq} = \sum_P (Q|P)^{-1} (P|pq) \quad (2.95)$$

Das genäherte Coulombintegral lässt sich mit Hilfe der Intermediate G_{pq}^Q wie folgt ausdrücken.

$$\begin{aligned} (pq|rs) &\approx (\tilde{p}\tilde{q}|\tilde{r}\tilde{s}) = \sum_{PQ} C_{pq}^P (P|Q) C_Q^{rs} \\ &= \sum_{PQ} \sum_R (pq|R) (R|P)^{-1} (P|Q) \sum_S (Q|S)^{-1} (S|rs) \\ &= \sum_{PQ} (pq|P) (P|Q)^{-1} (Q|rs) \\ &= G_{pq}^Q G_Q^{rs} \end{aligned} \quad (2.96)$$

Die Dreindexintermediate wurden im Unterschied zu [37] so gewählt, dass symmetrische Gleichungen erhalten werden. G_{pq}^Q ist wie folgt definiert.

$$G_{pq}^Q = \sum_P (pq|P) (P|Q)^{-\frac{1}{2}} = (G_Q^{pq})^T \quad (2.97)$$

Aus der Differenz zwischen dem exakten und dem genäherten Coulombintegral und unter Ausnutzung von Gleichung (2.95) wird ersichtlich, dass nur die Terme, welche quadratisch

in den Näherungsfehler eingehen, nicht verschwinden.

$$(pq|rs) - (\tilde{p}q|\tilde{r}s) = (pq - \tilde{p}q|rs - \tilde{r}s) \quad (2.98)$$

Eine solche RI-Näherung wird auch als *robuste* Näherung bezeichnet.

Für die weiterhin benötigten Integrale mit den Operatoren r_{12} und $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ lässt sich nicht analog vorgehen, da die linear mit dem Fitfehler skalierenden Terme nicht verschwinden. Statt dessen wird die Coulomb-Metrik beibehalten und eine *robuste* Fehlerformel verwendet.

$$(pq|\hat{O}_{12}|rs) = (\tilde{p}q|\hat{O}_{12}|rs) + (pq|\hat{O}_{12}|\tilde{r}s) - (\tilde{p}q|\hat{O}_{12}|\tilde{r}s) \quad (2.99)$$

Die genäherten Vierindexintegrale mit dem Operator r_{12} erhält man durch Einsetzen

$$\begin{aligned} (pq|r_{12}|rs) &= \sum_P C_{pq}^P (P|r_{12}|rs) + \sum_Q (pq|r_{12}|Q) C_Q^{rs} - \sum_{PQ} C_{pq}^P (P|r_{12}|Q) C_Q^{rs} \\ &= \sum_{RP} (pq|R)(R|P)^{-1} (P|r_{12}|rs) + \sum_{QS} (pq|r_{12}|Q)(Q|S)^{-1} (S|rs) \\ &\quad - \sum_{PQRS} (pq|R)(R|P)^{-1} (P|r_{12}|Q)(Q|S)^{-1} (S|rs) \\ &= G_{pq}^P R_P^{rs} + R_{pq}^P G_P^{rs} - G_{pq}^P U_P^Q G_Q^{rs}, \end{aligned} \quad (2.100)$$

wobei die Intermediate R_P^{rs} und U_P^Q wie folgt definiert sind.

$$R_{pq}^P = \sum_Q (pq|r_{12}|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.101)$$

$$U_P^Q = \sum_{RS} (P|R)^{-\frac{1}{2}} (R|r_{12}|S)(S|Q)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.102)$$

Die Kommutatorintegrale $(pq|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|rs)$ beinhalten eine zusätzliche Komplikation. Der Differentialoperator \hat{T}_1 wirkt auf $|p\rangle$ und $|q\rangle$ einzeln, nicht aber auf $|pq\rangle$ als Ganzes. Man beachte, dass zunächst nur der Operator der kinetischen Energie des ersten Elektrons berücksichtigt wird. Durch Umstellen des Kommutatorintegrals ergibt sich,

$$\begin{aligned} (pq|[\hat{T}_1, r_{12}]|rs) &= ((\hat{T}_1 p)q - p(\hat{T}_1 q)|r_{12}|rs) \\ &= (\overline{p}q|r_{12}|rs) \end{aligned} \quad (2.103)$$

wobei \overline{pq} als modifiziertes Orbitalprodukt zu verstehen ist. Anwendung der robusten Fehlerformel aus Gleichung (2.99) liefert.

$$\begin{aligned}
 (pq|[\hat{T}_1, r_{12}]|rs) &= \sum_P \overline{C}_{pq}^P (P|r_{12}|rs) + \sum_Q (pq|[\hat{T}_1, r_{12}]|Q) C_Q^{rs} - \sum_{PQ} \overline{C}_{pq}^P (P|r_{12}|Q) C_Q^{rs} \\
 &= \sum_{RP} (pq|[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]|R) (R|P)^{-1} (P|r_{12}|rs) \\
 &+ \sum_{QS} (pq|[\hat{T}_1, r_{12}]|Q) (Q|S)^{-1} (S|rs) \\
 &- \sum_{PQRS} (pq|[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]|R) (R|P)^{-1} (P|r_{12}|Q) (Q|S)^{-1} (S|rs) \\
 &= Y_{pq}^P R_P^{rs} + Z_{pq}^P G_P^{rs} - Y_{pq}^P U_P^Q G_Q^{rs}
 \end{aligned} \tag{2.104}$$

Dabei sind die Intermediate Y_{pq}^P und Z_{pq}^P wie folgt definiert.

$$Y_{pq}^P = \sum_Q (pq|[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]|Q) (Q|P)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.105}$$

$$Z_{pq}^P = \sum_Q (pq|[\hat{T}_1, r_{12}]|Q) (Q|P)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.106}$$

Um den vollen Kommutator $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ zu erhalten, müssen lediglich die Elektronen, d.h. pq mit rs , vertauscht werden. Somit lässt sich das RI-genäherte Vierindexintegral schreiben als.

$$\begin{aligned}
 (pq|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|rs) &= Y_{pq}^P R_P^{rs} + Z_{pq}^P G_P^{rs} - Y_{pq}^P U_P^Q G_Q^{rs} \\
 &+ R_{pq}^P Y_P^{rs} + G_{pq}^P Z_P^{rs} - G_{pq}^P U_P^Q Y_Q^{rs}
 \end{aligned} \tag{2.107}$$

Der Geschwindigkeitsvorteil der Berechnung der RI-genäherten Integrale gegenüber den konventionellen Vierindexintegralen lässt sich leicht abschätzen. Während der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Berechnung der konventionellen Vierindexintegrale aus der Transformation eines AO-Index in die besetzte MO-Basis besteht und mit $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^4)$ skaliert, besteht er im Falle der RI-genäherten Integrale aus der Transformation der Dreindexintegrale. Das Skalierungsverhalten beläuft sich dabei auf $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^2 N_{\text{Aux}})$. Unter der Annahme, dass ein optimaler Auxiliarbasissatz maximal dreimal so groß ist wie der dazugehörige Orbitalbasissatz, lässt sich das Verhältnis $f = \frac{nN_{\text{AO}}^2 N_{\text{Aux}}}{nN_{\text{AO}}^4}$ zu $f = \frac{3}{N_{\text{AO}}}$ abschätzen. Für sehr große Moleküle kann die Berechnung der **B**-Matrix den Aufwand für die Berechnung der Integrale übertreffen.

2.4.2 Lokalisierte Molekülorbitale - LMOs

Die als Referenz-Wellenfunktion für MP2-Methoden verwendete HF-Slaterdeterminante wird aus den kanonischen HF-Molekülorbitalen gebildet. Diese sind in der Regel delokalisiert (siehe Abbildung 2.3(a)) und entsprechen nicht dem chemischen Verständnis einer Bindung, die dadurch zustande kommt, dass Elektronen zwischen den Atomkernen lokalisiert sind. Ebenso lassen sie weder eine Aussage über die Form freier Elektronenpaare noch über die Form von σ - und π -Bindungen zu. Durch unitäre Transformationen der HF-Orbitale lassen sich jedoch unendlich viele Sätze von MOs bilden, welche ebenfalls die HF-Gleichungen lösen. Durch paarweise Orbitalrotationen lassen sich somit MOs finden, welche eher dem chemischen Verständnis von lokalisierten Elektronen entsprechen. Für die Bestimmung der Rotationswinkel stehen verschiedene Methoden zu Verfügung. Boys stellte in einer ersten Arbeit eine Methode vor [22], welche die Änderung der Orbitale bezüglich der Änderung der Ladung auf entfernten Atomen als Kriterium zur Lokalisierung nutzt. Edminston und Ruedenberg [38] entwickelten ein Verfahren, bei dem die Maximierung der Selbstabstoßung der Elektronen ausgenutzt wird. Beide Methoden werden jedoch selten benutzt, letztere nicht zuletzt wegen des hohen Skalierungsverhaltens von $\mathcal{O}(N^5)$.

Die zwei populärsten und im Rahmen dieser Arbeit für RI-MP2-R12/A verfügbar gemachten Methoden zur Bestimmung von lokalisierten Molekülorbitalen (LMOs) wurden von Boys und Foster [23], üblicherweise als Boys-Methode bezeichnet, und Pipek und Mezey [24] entwickelt. Die Boys-Methode maximiert die Abstände der Ladungswolken. Pipek und Mezey wählten ein Kriterium, welches die Anzahl der an einem LMO beteiligten Atome minimiert. Beide Verfahren skalieren mit $\mathcal{O}(N^3)$, liefern jedoch LMOs unterschiedlicher Qualität. Insbesondere für Doppelbindungen, dargestellt am Beispiel des Ethens in Abbildung 2.3, werden deutlich unterschiedliche Formen der LMOs erhalten. Während die Pipek-Mezey-LMOs die Doppelbindung mit einer σ - und einer π -Bindung beschreiben, erzeugt die Boys-Methode zwei zueinander symmetrische τ -Bindungen. Einfachbindungen, wie sie am Beispiel des Dekans in Abbildung 2.4 dargestellt sind, werden dagegen von beiden Methoden vergleichbar beschrieben. Für Korrelationsmethoden bietet die Verwendung von LMOs einen großen Vorteil gegenüber der Verwendung der delokalisierten kanonischen HF-Orbitale. Kann davon ausgegangen werden, dass Elektronen, welche sich in weit voneinander entfernten Orbitalen (siehe Abbildungen 2.4(b) und 2.4(c)) befinden, einen sehr geringen Beitrag zur Korrelationsenergie liefern, so kann der Aufwand zur Berechnung der Paarenergien drastisch gesenkt werden. Die Auswahl der

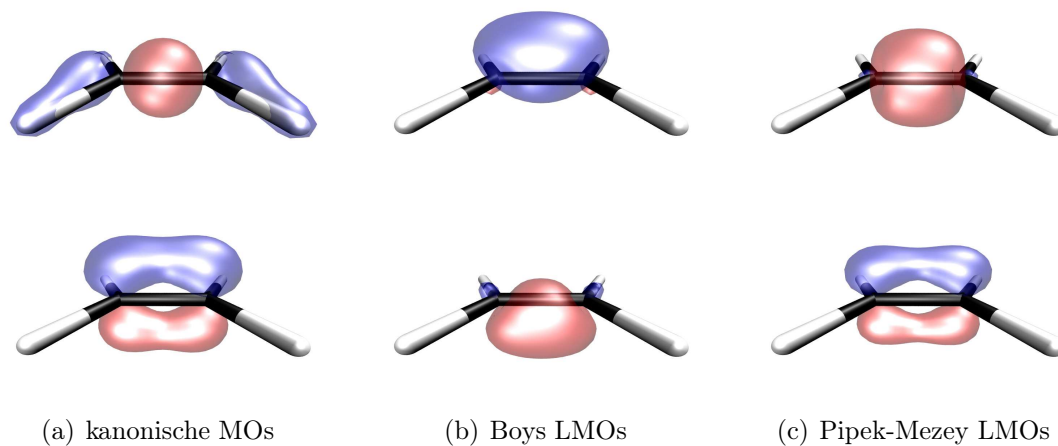


Abbildung 2.3: Darstellung der Isoflächen ausgewählter MOs und LMOs des Ethens.

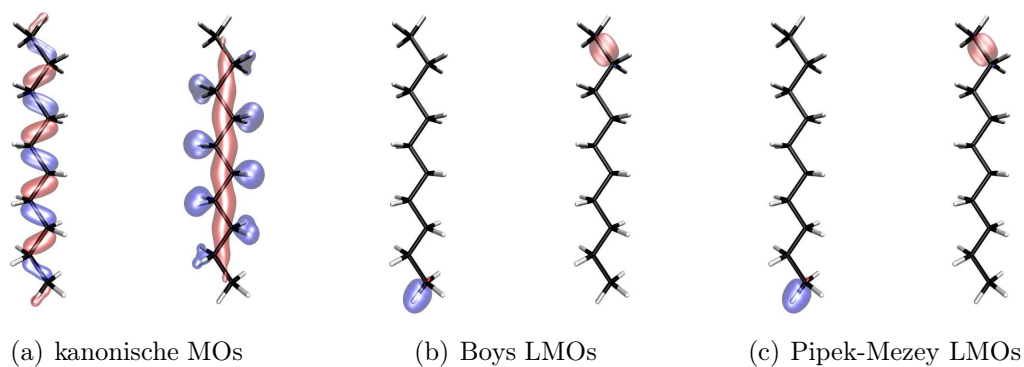


Abbildung 2.4: Darstellung der Isoflächen ausgewählter MOs und LMOs des Dekans.

Regionen, für die die Korrelationsbeiträge verschwinden, ist jedoch problematisch, da sie mit empirischen Parametern [39] festgelegt werden. In der vorliegenden Arbeit wird die sogenannte Diagonalnäherung verwendet, so dass nur die Matrixelemente $B_{kl,kl}^{ij,s}$ und $v_{kl}^{kl,s}$ zu berechnen sind. Für sehr große Moleküle lässt sich dadurch der Aufwand zur Berechnung von \mathbf{B} und \mathbf{v} um den Faktor n_{ij} reduzieren.

2.4.3 Die RI-MP2-R12 Arbeitsgleichungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, wie sich mittels der RI-Näherung die Berechnung der konventionellen Vierindexintegralen auf Produkte von Zwei- und Dreindexintegralen reduzieren lässt. Dabei wurde vorausgesetzt, dass sich die im Regelfall für Coulomb-Integrale optimierten Auxiliärbasen ohne Einschränkungen auch für die restlichen aus der R12-Theorie resultierenden Integraltypen anwenden lassen. Dies wird in Kapitel 5 untersucht. Alle für eine Implementierung der RI-MP2-R12-Methode in den Standardnäherungen A und A' benötigten Terme und Intermediate sind in Abbildung (2.5) nochmals zusammengefasst. Die effiziente Implementierung dieser Gleichungen als auch eine detaillierte Untersuchung der Stärken und Schwächen der verwendeten Algorithmen werden im Abschnitt 3.2 erläutert.

$$\begin{aligned}
 E^{R12} &= \sum_{s=0}^1 (1+2s) \sum_{i \leq j} d_{ij}^s \quad ; \quad d_{ij}^s = (\mathbf{v}^{ij,s})^T (\mathbf{B}^{ij,s})^{-1} \mathbf{v}^{ij,s} \\
 v_{kl}^{ij,s} &= (1+\delta_i^j)^{-\frac{1}{2}} (1+\delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (v_{kl}^{ij} + (1-2s)v_{lk}^{ij}) \\
 B_{kl,mn}^{ij,s} &= (1+\delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (1+\delta_m^n)^{-\frac{1}{2}} (B_{kl,mn}^{ij} + (1-2s)B_{lk,mn}^{ij}) \\
 B_{kl,mn}^{ij}(A) &= \bar{T}_{kl}^{mn} \\
 B_{kl,mn}^{ij}(A') &= \bar{T}_{kl}^{mn} + \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j) X_{kl}^{mn} \\
 v_{kl}^{ij} &= \delta_i^k \delta_j^l - \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{ij} \\
 \bar{T}_{kl}^{mn} &= \delta_k^m \delta_l^n - \frac{1}{2} \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{kl}) \\
 X_{kl}^{mn} &= s_{kl}^{mn} - \sum_{pq} r_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \\
 s_{kl}^{mn} &= \langle kl | r_{12}^2 | mn \rangle \\
 g_{ij}^{pq} &= G_{ip}^P G_P^{jq} \\
 r_{ij}^{pq} &= G_{ip}^P R_P^{jq} + R_{ip}^P G_P^{jq} - G_{ip}^P U_P^Q G_Q^{jq} \\
 t_{ij}^{pq} &= Y_{ip}^P R_P^{jq} + Z_{ip}^P G_P^{jq} - Y_{ip}^P U_P^Q G_Q^{jq} + R_{ip}^P Y_P^{jq} + G_{ip}^P Z_P^{jq} - G_{ip}^P U_P^Q Y_Q^{jq} \\
 U_P^Q &= \sum_{RS} (P|R)^{-\frac{1}{2}} (R|r_{12}|S)(S|Q)^{-\frac{1}{2}} \\
 G_{ip}^P &= \sum_Q (ip|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \\
 R_{ip}^P &= \sum_Q (ip|r_{12}|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \\
 Y_{ip}^P &= \sum_Q (ip|[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \\
 Z_{ip}^P &= \sum_Q (ip|[\hat{T}_1, r_{12}]|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

Abbildung 2.5: Arbeitsgleichungen für die konventionelle Implementierung von RI-MP2-R12.

3 Implementierungen

3.1 Implementierungen von MP2-R12

In den folgenden drei Abschnitten werden die in dieser Arbeit durchgeführten Implementierungen in das Programmpaket SORE [19, 40] vorgestellt. Zunächst wird kurz erläutert, welche Anpassungen notwendig waren, um ein möglichst schnelles und auch stabiles Programm zur Berechnung von MP2-R12/A-Grundzustandsenergien zu erhalten. Nachfolgend wird im Abschnitt 3.1.2 die Parallelisierung der Vierindexintegralberechnung beschrieben. Der letzte Abschnitt befasst sich mit der Implementierung der Standardnäherungen MP2-R12/A' und MP2-R12/B.

3.1.1 Vorbereitende Implementierungen

SORE, ein Programmpaket und gleichnamiges Programm zur Berechnung von MP2-R12-Grundzustandsenergien, wurde 1991 von Klopper entwickelt und basiert auf einer Kombination aus frühen nicht-kommerziellen Versionen von TURBOMOLE (Modul KORA) und dem HERMIT-Integralprogramm des DALTON-Programmpakets. Bei der Implementierung wurden innovative Techniken zur Reduktion des Massenspeicherbedarfs und zur Senkung der Anzahl der Schreib- und Leseschritte berücksichtigt. Dies wird kurz anhand der Funktionsweise des Programms erläutert.

Nachdem die zur Charakterisierung des zu berechnenden Systems notwendigen Informationen gelesen und verarbeitet wurden, beginnt die Berechnung der Vierindexintegrale über die Operatoren r_{12} , $\frac{1}{r_{12}}$ und $[\hat{T}_2, r_{12}]$. Dies stellt in der Regel den rechentechnisch aufwändigsten Schritt der Berechnung der MP2-R12-Grundzustandsenergie dar. Dabei werden die Vierindexintegrale in der AO-Basis *on-the-fly* berechnet und anschließend durch Kontraktion mit den Molekülorbitalkoeffizienten in die MO-Basis transformiert. Die Transformation wird in zwei Teilschritten, den sogenannten Halbtransformationen,

durchgeführt. Zusammen mit der AO-Integralberechnung wird ein AO-Index mit den Koeffizienten der besetzten und aktiven Molekülorbitale kontrahiert. Mit formalen Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(N_{AO}^4)$ und $\mathcal{O}(nN_{AO}^4)$ sind diese Schritte sehr zeitaufwändig und übertreffen durch große Vorfaktoren in der Regel auch den mit $\mathcal{O}(n_{ij}^2 N_{MO}^2)$ skalierenden Schritt zur Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} . Die Transformation des verbleibenden und zum selben Elektron gehörenden AO-Indexes in die MO-Basis schließt die erste Halbtransformation ab. Die Integrale werden auf der Festplatte abgespeichert. Von dort werden die halbtransformierten Integrale transponiert gelesen und in der zweiten Halbtransformation schließt sich die Transformation der übrigen AO-Indizes in die MO-Basis an. Danach erfolgt die Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} und in einem letzten Schritt werden die MP2-R12-Paarenergien berechnet.

Ist jedoch für die Speicherung der mit $\mathcal{O}(nN_{MO}N_{AO}^2)$ skalierenden halbtransformierten Integrale nicht genügend Speicherplatz vorhanden, wird ein sogenannter *multi-sweep*-Algorithmus angewandt. Dazu wird in der ersten Halbtransformation nur ein Teil der vierteltransformierten Vierindexintegrale berechnet. Der zweite Index wird wie bisher behandelt und die Integrale werden auf der Festplatte gespeichert. Nach Durchlaufen der zweiten Halbtransformation wird somit nur ein Teil der in die MO-Basis transformierten Vierindexintegrale erhalten. Durch Wiederholung der Prozedur werden die restlichen Integrale berechnet. Der Festplattenbedarf lässt sich dadurch deutlich senken, wodurch die Berechnung größerer Systeme zugänglich wird. Da die AO-Integrale im *multi-sweep*-Algorithmus mehrfach berechnet werden müssen, verlängern sich die Rechenzeiten in etwa um den Faktor der Anzahl der Neuberechnungen.

Die Anzahl der Schreibschritte in der ersten Halbtransformation skaliert quadratisch mit $\mathcal{O}(N_{AO}^2)$ und die der Leseschritte in der zweiten Halbtransformation mit $\mathcal{O}(nN_{MO}N_{AO}^2)$. Die zu transferierende Datenmenge ist für beide Schritte gleich groß. Im SORE-Programm wird die Anzahl der Schreib- und Leseschritte durch einen Speicherpuffer gesenkt. So werden zu schreibende Integrale zunächst im schnellen Datenpuffer abgelegt. Erst wenn der Puffer gefüllt ist, werden die Integrale in einem Schritt auf der Festplatte abgelegt. Das Lesen der Integrale erfolgt ebenfalls gepuffert, so dass bei einem Lesezugriff auf die Festplatte gleich mehrere Integralblöcke gelesen werden. Die Ein- und Ausgabezeiten werden dadurch stark gesenkt.

Das im SORE-Programmpaket integrierte Hartree-Fock-Programm DSCF war veraltet und die damit erreichte Rechengeschwindigkeit war gegenüber der modernen Version des DSCF-Programms deutlich kleiner. Auch der Aufbau der Ein- und Ausgabedateien unterschied sich sehr.

Daraus entstand die Idee, durch die Implementierung eines Interfaces zwischen SORE und dem modernen DSCF-Programm, dessen Geschwindigkeitsvorteile für die Berechnung der HF-Wellenfunktion auszunutzen. Im Wesentlichen galt es, die vom DSCF-Programm generierten Ausgabedateien auszulesen und in veränderter Form dem SORE-Programm zugänglich zu machen. Zu diesem Zweck wurde das Programm SOREINPUD entwickelt. Es bietet dem Benutzer die Möglichkeit ohne manuelle Änderungen die für SORE benötigten Dateien zu generieren. Später wurde dieses Programm auch um die nachfolgend beschriebene Implementierung der Näherungen MP2-R12/A' und MP2-R12/B erweitert. In einem weiteren Schritt wurde die Fortran77-Programmstruktur von SORE überarbeitet, um eine stabile und hochoptimierte Übersetzung des Quelltextes durch moderne Fortran95-Kompiler zu gewährleisten. Dadurch erhöhte sich auch die Flexibilität bezüglich weiterer Programmentwicklungen. Gegenüber der ursprünglichen Version konnte eine Geschwindigkeitssteigerung von etwa 20 % erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es in der vorliegenden Arbeit gelang, ein sehr leistungsfähiges Programm zur Berechnung von MP2-R12/A-Grundzustandsenergien zu erhalten. SORE kann die Punktgruppensymmetrie von Molekülen zur Reduktion der Rechenkosten ausnutzen und ist dabei, im Gegensatz zu DALTON, nicht auf abelsche Gruppen beschränkt. Eine Anwendung von SORE wird im Abschnitt 4.1 diskutiert.

3.1.2 Parallelisierung der Vierindexintegralberechnung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die sehr zeitaufwändige Berechnung der Vierindexintegrale im Programm SORE durch eine Parallel-Implementierung effektiv zu beschleunigen. Die Implementierung sollte zudem relativ einfach und plattformunabhängig sein. Zunächst wurde das Skalierungsverhalten der Einzelschritte der zwei Halbtransformationen untersucht. Dabei ist es sinnvoll, gleichzeitig auch die möglichen Anwendungen für dieses Programm zu berücksichtigen. Die im Kapitel 2 eingeführten RI-Näherungen zur Vermeidung von Mehrelektronenintegralen können große Fehler in der MP2-R12-Grundzustandsenergie bewirken. Der RI-Fehler wird umso größer, je kleiner der zur Darstellung der Identität verwendete Auxiliärbasisatz ist. In der vorliegenden Implementierung wird die Orbitalbasis als Auxiliärbasis verwendet. Zur Minimierung der Fehler müssen deshalb große Orbitalbasisätze verwendet werden. Demgegenüber skaliert der zur Speicherung der halbtransformierten Integrale benötigte Festplattenplatz mit $\mathcal{O}(nN_{MO}N_{AO}^2)$. Aufgrund des kubisch mit der Basis ansteigenden Speicherplatzbedarfs wird für chemisch relevante Systeme die

```

cpuid := 0 ... ncpu - 1
do  $\mu = 1, N_{shells}$ 
  do  $\nu = 1, \mu$ 
    ( $\mu\nu$ )  $\leftarrow \mu, \nu$ 
    with CPU(cpuid) do  $\leftarrow$  if  $mod((\mu\nu), ncpu) = cpuid$ 
      do  $\kappa = 1, N_{shells}$ 
        do  $\lambda = 1, \kappa$ 
          Berechne  $(ab|r_{12}^{-1}|cd)$ ,  $(ab|r_{12}|cd)$  und  $(ab|[\hat{T}_2, r_{12}]|cd)$ 
          do  $J = 1, n$ 
            Aktualisiere  $(ab|\hat{O}|Jd) = (ab|\hat{O}|Jd) + C_J^c(ab|\hat{O}|cd)$ 
            Aktualisiere  $(ab|\hat{O}|Jc) = (ab|\hat{O}|Jc) + C_J^d(ab|\hat{O}|dc)$ 
          end do
        end do
      end do
      Transformiere  $(ab|\hat{O}|Jd)$  und  $(ab|\hat{O}|Jc)$  nach  $(ab|\hat{O}|JQ)$ 
      Schreibe  $(ab|r_{12}^{-1}|JQ)$ ,  $(ab|r_{12}|JQ)$  und  $(ab|[\hat{T}_2, r_{12}]|JQ)$ 
    end do CPU(cpuid)
  end do
end do
    
```

Abbildung 3.1: Pseudocode der Parallelisierung der ersten Halbtransformation bei der Berechnung der benötigten Vierindexintegrale in der Molekülorbitalbasis. Die Indizes μ , ν , κ und λ bezeichnen Schalen aus kontrahierten kartesischen Gauß-Basisfunktionen a , b , c und d . N_{shells} gibt die Anzahl der Schalen an. n kennzeichnet die Anzahl der besetzten MOs und $ncpu$ gibt die Anzahl der verwendeten Prozessoren an.

Anzahl der besetzten und aktiven Molekülorbitale n sehr viel kleiner sein müssen als die Anzahl der Basisfunktionen. Wird n gegenüber N_{MO} und N_{AO} vernachlässigt, so wird die Rechenzeit der ersten Halbtransformation hauptsächlich durch die mit einem großen Vorfaktor versehene und mit $\mathcal{O}(N_{AO}^4)$ skalierende Berechnung der Vierindexintegrale in der AO-Basis bestimmt. Demgegenüber skaliert die zweite Halbtransformation, bei Vernachlässigung von n , nur kubisch mit der Basissatzgröße.

Da sich durch die Verwendung mehrerer Prozessoren der Vorfaktor, nicht jedoch das allgemeine Skalierungsverhalten senken lässt, ist vor allem eine Parallelisierung der ersten Halbtransformation sinnvoll.

Zur Implementierung der Parallelversion des SORE-Programms wurde MPICH [41] verwendet. MPICH ist für zahlreiche Computerplattformen verfügbar und für die hier beschriebene Implementierung reichen wenige Parallelinstruktionen aus. Der Quelltext bleibt somit übersichtlich und unterscheidet sich von der sequentiellen Implementierung (vgl. [42]) im Wesentlichen nur durch eine zusätzliche Abfrage der Prozessornummer (*cpu*id). In Abbildung (3.1) ist der schematische Ablauf bei der Berechnung der halbtransformierten Integrale in Form von Pseudocode angegeben. Die Parallelisierung in SORE erfolgt über die Schalenpaarindizes $(\mu\nu)$. So wird zunächst die Anzahl der Prozessoren ermittelt. Anschließend wird in der doppelten Schleife über μ und ν ein Paarindex $\mu\nu$ gebildet. Die zwei Schleifen über κ und λ mit der ersten und zweiten Vierteltransformation der AO-Integrale werden mittels $(\mu\nu)$ auf die Prozessoren verteilt. Dabei verwendet jeder Prozessor eigene Ausgabedateien für die halbtransformierten Integrale, welche auf einer globalen, von allen Prozessoren erreichbaren, Festplatte abgelegt werden. In der zweiten, nicht parallelisierten Halbtransformation, werden diese von einem Prozessor transponiert gelesen und in die MO-Basis transformiert.

Der erreichte sogenannte *speed-up*, der Quotient aus den *cpu*-Rechenzeiten für die sequentielle und die parallele Version, liegt insbesondere für eine kleine Anzahl von Prozessoren ($n_{cpu} \leq 4$) sehr nahe am idealen Wert. Die gleichmäßige Verteilung der $(\mu\nu)$ -Schalen auf die Prozessoren kann jedoch zu einer Abnahme der Effizienz führen. Berechnet beispielsweise ein Prozessor Vierindexintegrale mit $(\mu\nu)$ -Kombinationen, welche nur s-Funktionen enthalten und ein anderer $(\mu\nu)$ -Kombinationen mit höheren l -Quantenzahlen, so werden sich die Rechenzeiten deutlich unterscheiden. In diesem Fall wird der *speed-up* geringer sein, da die Gesamtrechenzeit für die erste Halbtransformation durch die längste Berechnung bestimmt wird. Das Problem könnte durch eine dynamische und mit der l -Quantenzahl gewichteten Verteilung der $(\mu\nu)$ -Paare umgangen werden, worauf in dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde.

```

do  $J = 1, n$ 
  do  $Q = 1, N$ 
    do  $a = 1, N_c$ 
      do  $b = 1, a$ 
        Lese  $(ab|r_{12}^{-1}|JQ)$ ,  $(ab|r_{12}|JQ)$  und  $(ab|[\hat{T}_2, r_{12}]|JQ)$ 
      end do
    end do
    do  $i = 1, 2n \quad i \in \{I, I^*\}$ 
      Aktualisiere  $(ib|\hat{O}|JQ) = (ib|\hat{O}|JQ) + C_i^a(ab|\hat{O}|JQ)$ 
      Aktualisiere  $(ia|\hat{O}|JQ) = (ia|\hat{O}|JQ) + C_i^b(ba|\hat{O}|JQ)$ 
    end do
    Transformiere  $(ib|\hat{O}|JQ)$  und  $(ia|\hat{O}|JQ)$  nach  $(iP|\hat{O}|JQ)$ 
    Schreibe  $(iP|r_{12}^{-1}|JQ)$ ,  $(iP|r_{12}|JQ)$  und  $(iP|[\hat{T}_2, r_{12}]|JQ)$ 
  end do
end do
    
```

Abbildung 3.2: Pseudocode der zweiten Halbtransformation bei der Vierindexintegralberechnung im Programm SORE. Gezeigt wird die für MP2-R12/A' und MP2-R12/B modifizierte Schleifenstruktur. Die Indizes a , b , c und d bezeichnen kartesische Gauß-Basisfunktionen. N_c gibt die Anzahl der kartesischen Basisfunktionen an und n kennzeichnet die Anzahl der besetzten MOs.

Durch die Analyse der Teilschritte bei der Berechnung der Vierindexintegrale und die anschließende Parallelisierung der ersten Halbtransformation ist es gelungen, die Rechenzeit für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in etwa um die Anzahl der verwendeten Prozessoren zu senken. In Abschnitt 4.2 wird dies, zusammen mit Ergebnissen der im nächsten Abschnitt vorgestellten Implementierung von MP2-R12/A' und MP2-R12/B, anhand durchgeführter MP2-R12-Berechnungen für das Fulleren C₂₀ demonstriert.

3.1.3 Implementierung von MP2-R12/A' und MP2-R12/B

Bereits aus frühen Arbeiten von Kutzelnigg und Klopper war bekannt [43, 44], dass die mit den Standardnäherungen MP2-R12/A und MP2-R12/B berechneten Grundzustandsenergien sehr schnell gegen das MP2-Basissatzlimit streben. In der Regel wird das MP2-Basissatzlimit dabei von MP2-R12/A über- und von MP2-R12/B unterschätzt. Unter der Annahme der allgemeinen Gültigkeit dieses empirisch gefundenen Zusammenhangs sollte

durch eine Linearkombination der Ergebnisse beider Näherungen bereits mit mittleren Basissätzen eine genaue Abschätzung des MP2-Basissatzlimits möglich sein.

Zu diesem Zweck sollte das Programm SORE um eine Implementierung von MP2-R12/B erweitert werden. Die Konstruktion der \mathbf{B} -Matrix erfordert für MP2-R12/B zwei zusätzliche Terme (siehe Abbildung (2.2)). Einerseits wird die Matrix $\bar{\mathbf{Q}}$ und andererseits die Matrix \mathbf{X} benötigt. Letztere würde auch für eine Implementierung der Standardnäherung MP2-R12/A' benötigt, welche hier als „Nebenprodukt“ anfällt. Ein Vergleich des Ausdrucks für $\bar{\mathbf{Q}}$ und \mathbf{X} ergibt, dass für die Implementierung von MP2-R12/B lediglich die Vierindexintegrale über die Operatoren r_{12} und r_{12}^2 in modifizierter Form zu berechnen sind. Neben den schon in MP2-R12/A implementierten R12-Integralen des Typs r_{ij}^{pq} werden zusätzlich Integrale des Typs $r_{i^*j}^{pq}$ und $r_{ij^*}^{pq}$ benötigt. Dabei wurde jeweils ein AO-Index mit den in Gleichung (2.67) definierten austauschtransformierten Molekülorbitalen transformiert. Gleiches gilt auch für die Vierindexintegrale des r_{12}^2 -Operators. Stehen die Matrizen \mathbf{X} und $\bar{\mathbf{Q}}$ zur Verfügung, so werden die ij \mathbf{B} -Matrizen sinnvollerweise *on-the-fly* berechnet. Dadurch wird eine mit $\mathcal{O}(n^6)$ skalierende Zwischenspeicherung vermieden.

Für die mit dieser Arbeit vorliegende Implementierung von MP2-R12/B werden austauschtransformierte Molekülorbitale benötigt, weshalb zunächst das DSCF-Programm erweitert wurde. Durch den Eintrag `$sore` in der Steuerungsdatei `control` werden die austauschtransformierten MOs am Ende der SCF-Iterationen berechnet und auf Festplatte abgespeichert. Die Implementierung im Programm SORE bedient sich eines einfachen Tricks und wird anhand der Funktionsweise von SORE erläutert.

Die Berechnung der MP2-R12/B-Grundzustandsenergie mit dem Programm SORE beginnt mit dem Lesen der MOs und der austauschtransformierten MOs. Diese werden nach ihrer Symmetrie sortiert und auf einem Feld vereint. So folgt einem jeden MO-Block jeweils ein Block mit austauschtransformierten Molekülorbitalen. Durch gleichzeitig erstellte Laufindizes wird sichergestellt, dass sich jedes MO eindeutig als besetzt/unbesetzt, aktiv/inaktiv und als kanonisches oder austauschtransformiertes Molekülorbital identifizieren lässt. Danach werden die Dimensionen der Schleifen verdoppelt. Die Berechnung nicht benötigter Integraltypen, wie beispielweise $(I^*P^*|r_{12}|JQ)$, wird innerhalb der folgenden Schleifen durch bedingte Sprünge vermieden. Die erste Halbtransformation der Vierindexintegrale in der AO-Basis wird wie zuvor, jetzt jedoch indexgesteuert, durchgeführt. Es werden die Integrale des Typs $(ab|\hat{O}|JQ)$ erhalten. Im zweiten Transformationsschritt, dargestellt anhand des Pseudocodes in Abbildung (3.2), läuft die erste Schleife nun über die vereinigte MO-Basis. Damit sowohl $r_{i^*j}^{pq}$ als auch $r_{ij^*}^{pq} = r_{j^*i}^{qp}$ berechnet werden können, muss jedoch die für MP2-R12/A geltende Einschränkung $i \leq j$ aufgehoben

werden. Die Berechnung des Blocks $r_{i^*j^*}^{pq}$ wird übersprungen. Die Rechenzeit für die zweite Halbtransformation wird in etwa verdreifacht.

Die Implementierung der Matrixelemente s_{kl}^{mn} , $s_{k^*l}^{mn}$ und $s_{kl^*}^{mn}$ ist trivial und wird hier nicht näher erläutert. Sie lassen sich durch Produkte aus Einelektronen-Zweizentrenintegralen darstellen, welche bereits zu Beginn dieser Arbeit implementiert waren. Im Anschluss an die Berechnung der Vierindexintegrale werden die Matrizen $\mathbf{B}(A)$, \mathbf{V} , \mathbf{X} und $\bar{\mathbf{Q}}$, unter Verwendung der Sortierungsindizes generiert.

Die Berechnung der Matrix \mathbf{B} für die Standardnäherungen MP2-R12/A' und MP2-R12/B erfolgt *on-the-fly*. So wird einerseits die Abspeicherung einer mit $\mathcal{O}(n^6)$ skalierenden Größe vermieden und andererseits die gegenüber dem statischen Speicher hohe Zugriffsgeschwindigkeit des dynamischen Speichers ausgenutzt. Dennoch ist die Generierung der \mathbf{B} -Matrizen für die Näherungen MP2-R12/A' und MP2-R12/B um zwei Größenordnungen in n aufwändiger als für Näherung MP2-R12/A. Die Lösung der n_{ij} Gleichungssysteme aus Gleichung (2.36) wird mit einem eigens für das Programm SORE implementierten Gleichungssystemlöser durchgeführt. Grund dafür ist, dass die \mathbf{B} -Matrizen der Näherung MP2-R12/B, und viel häufiger noch die der Näherung MP2-R12/A', oft nicht positiv definit waren. Die üblicherweise verwendeten Methoden zum Lösen der Gleichungssysteme, wie die Jacobi- und die Cholesky-Methode sowie die Lösung mittels Singularwertzerlegung (SVD) versagen in diesem Fall oder liefern unphysikalische Ergebnisse. Die Information, ob \mathbf{B} positiv definit ist, wird erst nach der Lösung des Gleichungssystems, welche in der Regel mit $\mathcal{O}(N^3)$ skaliert, erhalten. Ist die Matrix \mathbf{B} nicht positiv definit, ist die gewählte Basis zu klein und die berechnete R12-Paarenergie wertlos, da die Zerlegung der Einheit zu grob ist.

In der vorliegenden Implementierung wurden mehrere Methoden zur Lösung von Gleichungssystemen kombiniert. Zunächst wird mit Hilfe des Davidson-Algorithmus [45, 46] der kleinste Eigenwert von \mathbf{B} bestimmt. Ist dieser negativ, wird das Gleichungssystem nicht berechnet. Im anderen Falle wird versucht, das Gleichungssystem iterativ mit Hilfe des Gauß-Seidel-Verfahrens [47] zu lösen. Das Gauß-Seidel-Verfahren konvergiert in der Regel schneller als das Jacobi-Verfahren. Für \mathbf{B} -Matrizen mit großen Außerdiagonalelementen wird unter Umständen keine oder nur eine sehr langsame Konvergenz erhalten. In diesem nur selten vorkommenden Fall wird das Gleichungssystem durch das Gaußsche Eliminationsverfahren gelöst, welches mit $\mathcal{O}(N^3)$ skaliert.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Implementierungen von MP2-R12/A' und MP2-R12/B ist es gelungen, den Funktionsumfang und die Anwendbarkeit des Programms SORE deutlich zu vergrößern. Von Nachteil ist jedoch die Limitierung der maximalen

l -Quantenzahl. Mit SORE können maximal f -Funktionen verwendet werden. Dies engt die Wahl der Orbitalbasis auf Basissätze von *triple-zeta*-Qualität ein. Durch die Kombination von Ergebnissen mit den Methoden MP2-R12/A und MP2-R12/B wird jedoch erhofft, dennoch eine genauere Abschätzung des MP2-Basissatzlimits zu erreichen. Eine Anwendung dazu wird im Abschnitt 4.2 diskutiert.

3.2 Implementierung von RI-MP2-R12

In den folgenden Abschnitten wird eine effiziente und ressourcenschonende Implementierung von RI-MP2-R12 im Programmpaket TURBOMOLE beschrieben. Es konnte auf eine Erst-Implementierung im TURBOMOLE-Modul RICC2 zurückgegriffen werden. Diese wird im Folgenden als Referenzversion, Referenzimplementierung oder Referenzprogramm bezeichnet. Damit berechnete Energien und gemessene Rechenzeiten werden mit den tiefgestellten Index *ref* gekennzeichnet. Erste Ergebnisse mit diesem Programm wurden bereits 2005 veröffentlicht [48].

Ziel der in dieser Arbeit beschriebenen Implementierungen ist es, durch Effizienzsteigerung eine Methode zu entwickeln, welche sich auch für große quantenchemische Systeme bei gleichzeitig vertretbarem Aufwand anwenden lässt. Ebenso sollte es, aufgrund der schnelleren Basissatzkonvergenz von RI-MP2-R12 trotz gleichzeitig steigendem Aufwand für R12-Methoden, möglich sein, gegenüber RI-MP2 qualitativ höherwertige Ergebnisse zu erhalten. Neben den Standardvarianten A und A' wurden auch Modifikationen von RI-MP2-R12/A implementiert. Letztere nutzen lokalisierte Molekülorbitale oder RI-geäherte Kommutatorintegrale $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ und stellen sehr effiziente Methoden dar. Basierend auf dem in RICC2 verfügbaren Quelltext und der Verwendung spezieller Algorithmen konnte in dieser Arbeit eine deutliche Effizienzsteigerung erzielt werden. Insbesondere für Berechnungen unter Verwendung sehr großer Basissätze kann eine Geschwindigkeitssteigerung von bis zu einer halben Größenordnung gemessen werden. Der Aufwandsunterschied zwischen einer RI-MP2-R12- und einer RI-MP2-Rechnung lässt sich durch die in Abschnitt 3.2.7 vorgestellten Näherungen für $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ auf drei reduzieren.

Für eine effiziente Implementierung ist es notwendig, Analyse Kriterien zu definieren und einige häufig benutzte Begriffe zu erläutern. Dies erfolgt in Abschnitt 3.2.1. Um zeitkritische Schritte zu lokalisieren und eine effiziente Implementierung zu erreichen, werden im Abschnitt 3.2.2 zunächst die RI-MP2-R12-Arbeitsgleichungen analysiert. Aufbauend

auf dieser Analyse werden in den Abschnitten 3.2.3, 3.2.4 und 3.2.5 die Implementierungen der Einzelschritte für die Standardvarianten A und A' beschrieben. Während sich der Abschnitt 3.2.6 mit der optimierten Berechnung von Vierindexintegralen beschäftigt, wird in Abschnitt 3.2.7 eine Alternative zur Vermeidung sehr aufwändig zu berechnender Integrale diskutiert.

3.2.1 Begriffserklärungen zur Analyse

Für eine effiziente Implementierung ist ein gutes Verständnis des Aufbaus von Computern notwendig. Abgesehen von Vektorrechnern sind sie alle ähnlich aufgebaut. Zentrales Herzstück bildet die sogenannte CPU (*engl.: „central processing unit“*), welche Programmcode verarbeitet. Die CPU kann heutzutage aus mehreren Einheiten, den sogenannten „core's“ bestehen. Sie besitzt zwei bis drei kleine und extrem schnelle Zwischenspeicher. Zur Verwaltung größerer Datenmengen stehen normalerweise dynamische und statische Speicher zur Verfügung. Der dynamische Speicher, auch Hauptspeicher genannt, ist über einen schnellen Datenbus an die CPU gekoppelt. Verglichen mit der Zugriffsgeschwindigkeit auf den dynamischen Speicher ist der statische Speicher, meist aus Festplatten bestehend, oft um den Faktor 100 langsamer. Die Geschwindigkeit der CPU und die der zwei verschiedenen Speicherarten bilden drei entscheidende Größen, welche angeben, ob ein Programmcode schnell oder langsam abgearbeitet werden kann. Die maximal erreichbare Geschwindigkeit ist direkt proportional zur Geschwindigkeit der CPU. Je nach Bandbreite des Datenbusses wird diese durch externe Speicherzugriffe auf den Hauptspeicher gesenkt. Da die meisten Programmiersprachen mehrdimensionale Felder als aneinander gereihete Vektoren speichern, ist es optimal, wenn darauf linear zugegriffen wird. Ein chaotischer oder nichtlinear-springender Zugriff ist um bis zu einer Größenordnung langsamer.

Um die Effizienz eines Programms plattformunabhängig beschreiben zu können, wird das relative Skalierungsverhalten bezüglich festgelegter Parameter verwendet. So beschreibt beispielsweise ein Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(N^3)$ einen Prozess, welcher kubisch skaliert und somit bei der Verdopplung des angegebenen Parameters N achtmal mehr Zeit benötigt. Dabei ist es sehr wichtig, zwischen Datenzugriffen auf den Hauptspeicher und auf den statischen Speicher zu unterscheiden. Ist es möglich, eine momentan benötigte Datenmenge im Hauptspeicher zu halten und von dort zu lesen, anstatt die Daten von einer Festplatte lesen zu müssen, so kann ein Faktor von etwa 100 für diesen Leseschritt eingespart werden. Lese- und Schreibschritte werden als I/O-Schritte bezeichnet.

Misst man die vom verwendeten Computersystem abhängigen absoluten Zeiten, die für eine Abarbeitung eines Prozesses benötigt werden, so lässt sich zwischen zwei Typen von Zeiten unterscheiden. Einerseits lässt sich die sogenannte *cpu*-Zeit messen, welche proportional mit dem Skalierungsverhalten des Prozesses ansteigt. Sie gibt an, wie lange ein Prozess tatsächlich vom Zentralprozessor bearbeitet wurde. Andererseits lässt sich die sogenannte *wall*-Zeit messen, welche angibt, wieviel Zeit insgesamt zur Abarbeitung eines Prozesses, inklusive eventueller Wartezeiten auf Daten beim Lesen von einer Festplatte, benötigt wurde. Idealerweise sind diese Zeiten identisch. Wird jedoch eine CPU-intensive Berechnung von einem I/O-intensiven Schritt überlagert, so können diese Zeiten deutlich voneinander abweichen. Sowohl die *wall*-Zeit, als auch das Verhältnis von *cpu*-Zeit zu *wall*-Zeit, in dieser Arbeit mit $\Theta_{\text{wall}}^{\text{cpu}}$ bezeichnet, stellen ein gutes Maß zur Beschreibung der Effizienz einer Implementierung dar. Ziel der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Implementierung der RI-MP2-R12 Methode ist es, sowohl den Rechenaufwand (*cpu*-Zeit) als auch die Gesamtzeit (*wall*-Zeit), welche für die Berechnung eines quantenchemischen Systems benötigt wird, deutlich zu senken. Durch geeignete Umstellung der Arbeitsgleichungen aus Abbildung 2.5 und Wahl besonderer Algorithmen ließ sich dies realisieren.

3.2.2 Analyse der Arbeitsgleichungen

Die Berechnung der RI-MP2-R12 Energie lässt sich im Wesentlichen auf fünf aufeinander aufbauende Teilschritte reduzieren. Dazu gehören:

1. Berechnung der Zweiindexintermediate $(P|Q)$, $(P|r_{12}|Q)$, $(P|Q)^{-\frac{1}{2}}$ und U_P^Q .
2. Berechnung der Dreiindexintermediate G_{ip}^P , R_{ip}^P , Y_{ip}^P und Z_{ip}^P .
3. Berechnung der Vierindexintegrale s_{kl}^{mn} , g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq} .
4. Berechnung von $B_{kl,mn}^{ij}$ und v_{kl}^{ij} .
5. Berechnung der R12-Amplituden \mathbf{c}^{ij} und der R12-Paarenergien d_{ij}^s .

Diese Schritte zeigen ein unterschiedliches Skalierungsverhalten mit der Größe des gewählten Basissatzes N_{AO} , der Anzahl der Molekülorbitale N_{MO} , der Anzahl der Hilfsbasisfunktionen N_{Aux} und der Anzahl der besetzten und aktiven Molekülorbitale n . N_{AO} und N_{MO} unterscheiden sich nur darin, dass N_{AO} die Anzahl der kartesischen Basisfunktionen bezeichnet, während N_{MO} die Anzahl der sphärischen Basisfunktionen angibt. Für

Basissätze, welche nur s- und p-Funktionen enthalten, sind diese gleich. Sind Basisfunktionen mit höherer Drehimpulsquantenzahl enthalten, so ist N_{MO} kleiner als N_{AO} . n_{ij} bezeichnet die Anzahl der besetzten und aktiven Molekülorbitalpaare.

Der Aufwand des ersten Schrittes, die Berechnung der Zweiindexintermediate, fällt im Allgemeinen nicht ins Gewicht. Während die Berechnung der Zweiindexintegrale mit den Operatoren $\frac{1}{r_{12}}$ und r_{12} mit $\mathcal{O}(N_{\text{Aux}}^2)$ skalieren, kann der Aufwand für $(P|Q)^{-\frac{1}{2}}$ und U_P^Q mit $\mathcal{O}(N_{\text{Aux}}^3)$ angegeben werden. Die Implementierung der Zweiindexintermediate wurde bereits optimal gelöst. Lediglich durch eine verbesserte Implementierung der AO-Integralberechnung über den Operator r_{12} , beschrieben in Abschnitt 3.2.6, ließ sich eine Geschwindigkeitssteigerung erzielen.

Der zweite Schritt zur Berechnung der R12-Energie, die Berechnung der Dreiindexintermediate, umfasst die Berechnung der Dreiindexintegrale in der AO-Basis und deren Transformation in die Molekülorbitalbasis, sowie der anschließenden Kontraktion mit der inversen Wurzel der Metrik $(P|Q)^{-\frac{1}{2}}$. Die Berechnung der Dreiindexintegrale in der MO-Basis skaliert mit $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^2N_{\text{Aux}})$, während der Aufwand für die Kontraktion mit $(P|Q)^{-\frac{1}{2}}$ mit $\mathcal{O}(nN_{\text{MO}}N_{\text{Aux}}^2)$ ansteigt. In Summe sind diese Teilschritte für kleine bis mittlere Systeme unter Verwendung großer Basis- und Auxiliärbasisätze zeitbestimmend. Die Implementierung dieser Schritte war optimal gelöst. Ein Vergleich der benötigten Rechenzeiten für die vier verschiedenen Operatoren r_{12}^{-1} , r_{12} , $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ und $[\hat{T}_{12}, r_{12}^{-1}]$, sollte ein Verhältnis von etwa 1 : 1 : 2 : 2 liefern. Praktisch wurde jedoch, abhängig vom betrachteten System, und unter Verwendung der Referenzimplementierung, ein Verhältnis von bis zu 1 : 9 : 30 : 30 beobachtet ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, aug-cc-pVQZ/aug-cc-pVQZ). Die Diskrepanz lässt sich mittels der verwendeten Algorithmen zur Integralberechnung erklären. Die AO-Integrale über r_{12}^{-1} werden mit Hilfe eines hochoptimierten Obara-Saika-Algorithmus [49, 50] berechnet. Die restlichen Integraltypen werden über ein Interface zu Unterprogrammen des DALTON-Pakets, welche den McMurchie-Davidson-Algorithmus [51] verwenden, berechnet. Da sich diese beiden Algorithmen theoretisch in nichts nachstehen, muss die Zeitdifferenz von einer unterschiedlich effizienten Implementierung herrühren. Die AO-Integrale über r_{12} wurden daher mit Hilfe des Obara-Saika-Algorithmus neu implementiert und werden im Abschnitt 3.2.6 erläutert. Für die Kommutatorintegrale $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ und $[\hat{T}_{12}, r_{12}^{-1}]$ konnte keine praktikable Lösung im Sinne des Obara-Saika-Algorithmus gefunden werden, da die Anzahl der zu berücksichtigenden Terme rapide anwächst und somit eine rekursive Berechnung nicht erlaubt.

Im dritten Schritt werden die zuvor berechneten Dreiindexintermediate zu den RI-genäherten Vierindexintegralen kontrahiert. In der zu Beginn dieser Arbeit vorliegenden Programmversion wurde dies durch eine direkte Übersetzung der Formeln für g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq} aus Abschnitt 2.4.3 in Quellcode erreicht. Zählt man die Anzahl der benötigten Matrixmultiplikationen, so findet man zehn mit $\mathcal{O}(n_{ij}N_{\text{MO}}^2N_{\text{Aux}})$ und drei mit einem Vorfaktor von $\frac{1}{2}$ versehene und mit $\mathcal{O}(n_{ij}N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}}^2)$ skalierende Multiplikationen. Dabei wurde berücksichtigt, dass für drei der insgesamt 13 Matrixmultiplikationen die Symmetrie der Matrix U_P^Q ausgenutzt werden kann. Durch geeignete Umstellung der Arbeitsgleichungen und Verwendung eines *geblockten* Schleifen-Schemas lässt sich die Anzahl der benötigten Matrixmultiplikationen auf etwa die Hälfte reduzieren. Die dabei benötigten Intermediate sowie der geblockte Schleifen-Algorithmus werden in Abschnitt 3.2.3 diskutiert.

Im vierten Schritt werden die Matrizen \mathbf{B}^{ij} und die Vektoren \mathbf{v}^{ij} berechnet. Die dafür notwendige Kontraktion der Vierindexintegrale bildet den rechentechnisch teuersten Schritt der RI-MP2-R12 Rechnung. Sie geht mit einem Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(n_{ij}^2N_{\text{MO}}^2)$ in die insgesamt benötigte Rechenzeit ein. Man beachte dabei, dass n_{ij}^2 proportional zu $\frac{1}{4}n^4$ ist und sich somit eine asymptotische Skalierung von $\mathcal{O}(N^6)$ mit der Systemgröße ergibt. Verglichen mit dem Aufwand zur Berechnung der Dreiindexspezies ist dies um eine Größenordnung aufwändiger. In der Praxis findet man dies jedoch erst bei der Berechnung großer Systeme, in denen die Korrelation sehr vieler Elektronen zu berücksichtigen ist. In der Referenzimplementierung wurden die Matrixelemente $B_{kl,mn}^{ij}$ und die Vektorelemente v_{kl}^{ij} direkt in einer doppelten Schleife über Paar-Indizes mit Hilfe der Arbeitsgleichungen aus Abschnitt 2.4.3 ermittelt. Für die Entwicklung eines effizienteren Algorithmus muss neben dem Skalierungsverhalten für die Rechenzeit auch auf ein ausgewogenes Verhältnis von statischem und dynamischem Speicher geachtet werden. Berechnet man z.B. die *frozen-core*-RI-MP2-R12 Energie eines Dekan-Moleküls unter Verwendung einer aug-cc-pVQZ Basis, so beträgt der Speicherbedarf für jede der Vierindexintegraldateien ca. 13 GByte. Muss eine solche Datei nun innerhalb einer quadratisch mit der Anzahl der korrelierten Paare skalierenden Schleife gelesen werden, erhält man ein Datenaufkommen von mehr als 6 TByte. Bei der aktuellen Festplattengeschwindigkeit von etwa 40 MByte/s entspricht dies einer theoretischen Lesezeit von mehr als 42 Stunden pro Datei¹. Bei optimaler Ausnutzung des dynamischen Speichers lässt sich dies vermeiden. In Abschnitt 3.2.4 wird der dazu notwendige Algorithmus beschrieben.

¹In der Praxis findet man abhängig vom Betriebssystem etwas kleinere Lesezeiten, da ein optimales Betriebssystem diese Dateizugriffe im Hauptspeicher zwischenspeichert.

Auf den letzten Schritt, die Berechnung der Amplituden \mathbf{c}^{ij} und der R12-Paarenergien d_{ij}^s wird hier nicht näher eingegangen. Dieser Schritt skaliert für die Standardnäherung A mit $\mathcal{O}(n_{ij}^3)$ und für A' mit $\mathcal{O}(n_{ij}^4)$. Dieses extreme Skalierungsverhalten tritt jedoch erst in sehr großen quantenchemischen Systemen auf.

3.2.3 Implementierung von g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq}

Die Berechnung der RI-genäherten Vierindexintegrale erfolgte in der Referenzversion des RICC2-Programms durch direkte Matrixmultiplikationen der entsprechenden Dreiindexintermediate innerhalb einer Schleife über alle Molekülorbitalpaare. Der Aufwand für die Kontraktion der Dreiindexgrößen lässt sich durch zwei Modifikationen reduzieren. Zunächst werden die Dreiindexintermediate, welche zur Berechnung von r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq} benötigt werden, umsortiert.

$$\begin{aligned} r_{ij}^{pq} &= G_{ip}^P R_P^{jq} + R_{ip}^P G_P^{jq} - G_{ip}^P U_P^Q G_Q^{jq} \\ &= G_{ip}^P (R_P^{jq} - \frac{1}{2} U_P^Q G_Q^{jq}) + (R_{ip}^P - \frac{1}{2} G_{ip}^Q U_Q^P) G_Q^{jq} \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} t_{ij}^{pq} &= Y_{ip}^P R_P^{jq} + Z_{ip}^P G_P^{jq} - Y_{ip}^P U_P^Q G_Q^{jq} + R_{ip}^P Y_P^{jq} + G_{ip}^P Z_P^{jq} - G_{ip}^P U_P^Q Y_Q^{jq} \\ &= Y_{ip}^P R_P^{jq} + (Z_{ip}^P - Y_{ip}^Q U_Q^P) G_P^{jq} + R_{ip}^P Y_P^{jq} + G_{ip}^P (Z_P^{jq} - U_P^Q Y_Q^{jq}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Durch die Definition zweier neuer Dreiindexintermediate, deren Berechnung mit $\mathcal{O}(nN_{\text{MO}}N_{\text{Aux}}^2)$ skaliert,

$$\tilde{R}_{ip}^P = R_{ip}^P - \frac{1}{2} G_{ip}^Q U_Q^P \quad (3.3)$$

$$\tilde{Z}_{ip}^P = Z_{ip}^P - Y_{ip}^Q U_Q^P \quad (3.4)$$

lässt sich die Anzahl der benötigten Matrixmultiplikationen zur Bildung von g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq} von 13 auf sieben senken.

$$g_{ij}^{pq} = G_{ip}^P G_P^{jq} \quad (3.5)$$

$$r_{ij}^{pq} = G_{ip}^P \tilde{R}_{ip}^{jq} + \tilde{R}_{ip}^P G_P^{jq} \quad (3.6)$$

$$t_{ij}^{pq} = Y_{ip}^P R_P^{jq} + R_{ip}^P Y_P^{jq} + \tilde{Z}_{ip}^P G_P^{jq} + G_{ip}^P \tilde{Z}_P^{jq} \quad (3.7)$$

Wird der Aufwand zur Berechnung der Matrixmultiplikationen in gewöhnliche und in solche unterteilt, in die symmetrische Matrizen involviert sind, so lässt sich der theoretische Aufwandsquotient $\Delta_{4\text{idx}}^{\text{CPU}} = \frac{\mathcal{N}_{\text{konv.}}}{\mathcal{N}_{\text{effiz.}}}$ ermitteln.

$$\Delta_{4\text{idx}}^{\text{CPU}} = \frac{10n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2 N_{\text{Aux}} + \frac{3}{2}n_{ij}^2 N_{\text{MO}} N_{\text{Aux}}^2}{7n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2 N_{\text{Aux}} + n N_{\text{MO}} N_{\text{Aux}}^2} \approx 1.8 \quad (3.8)$$

$\mathcal{N}_{\text{konv.}}$ und $\mathcal{N}_{\text{effiz.}}$ bezeichnen die während einer Matrixmultiplikation benötigten einfachen Multiplikationen. Dabei wurde angenommen, dass die Anzahl der Auxiliärbasisfunktionen N_{Aux} in etwa zweieinhalbfach so groß wie die Anzahl der Molekülorbitalfunktionen N_{MO} ist und ein System mit mehr als zehn korrelierten Molekülorbitalen betrachtet wird.

Insbesondere für Systeme, welche mit sehr großen Basis- und Auxiliärbasisätzen berechnet werden, kann das Lesen der Dreiindexintermediate einen nicht unerheblichen Anteil an der *wall*-Zeit einnehmen. Die zur Berechnung der Vierindexintegrale notwendigen Dreiindexintermediate werden aus den jeweiligen Dateien von der Festplatte gelesen und die erhaltenen Vierindexintegrale werden dorthin zurück geschrieben. Der zweite Vorgang lässt sich nicht vermeiden, da die anfallende Datenmenge für g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq} mit $\mathcal{O}(n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2)$ skaliert und somit schon für mittlere Systeme nicht mehr vollständig im dynamischen Speicher gehalten werden kann. Der Leseschritt lässt sich jedoch optimieren. In der Referenzimplementierung werden die Vierindexintegrale in einer doppelten Schleife über besetzte und aktive Indizes i und j aufgebaut. Das Lesen der benötigten Dreiindexintermediate erfolgte dabei in der innersten Schleife über den Index i . Dies ist ineffizient, da die Dreiindexintermediate, welche einen Index j tragen, bereits in der äußeren Schleife gelesen werden könnten, wodurch die Anzahl der zu lesenden Intermediate von n^2 auf n_{ij} sinken würde. Im Weiteren wird deshalb der Unterschied zwischen dem in dieser Arbeit gewählten und einem konventionellen Algorithmus, in welchem in beiden Schleifen die jeweiligen Intermediate gelesen werden, diskutiert. Im konventionellen Algorithmus werden in der äußeren Schleife die jeweils benötigten Dreiindexintermediate für den Index j und in der inneren Schleife die momentan benötigten Dreiindexintermediate für den Index i , mit $i < j$, gelesen. Anschließend wird das Ergebnis für den Paarindex ij berechnet und auf Festplatte zurückgeschrieben. Es ist leicht ersichtlich, dass auf diese Art und Weise die Matrizen in der inneren Schleife mehrmals gelesen werden müssen. In Tabelle 3.1 sind die berechneten Datendurchsätze zum Lesen und Schreiben aufgeführt. Unter der Annahme, dass das Verhältnis von Auxiliärbasis- zu Basisfunktionen in etwa

Tabelle 3.1: I/O-Durchsatz [8 Byte] bei der Berechnung von Vierindexintegralen mit dem klassischen Algorithmus.

Vierindexintegral	Lesen	Schreiben
g_{ij}^{pq}	$(\frac{1}{2}n(n+1)N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$	$n_{ij}N_{\text{MO}}^2$
r_{ij}^{pq}	$2(\frac{1}{2}n(n+1)N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$	$n_{ij}N_{\text{MO}}^2$
t_{ij}^{pq}	$4(\frac{1}{2}n(n+1)N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$	$n_{ij}N_{\text{MO}}^2$

Tabelle 3.2: I/O-Durchsatz [8 Byte] bei der Berechnung von Vierindexintegralen mit dem Blockalgorithmus. N_b bezeichnet die Anzahl der Blöcke.

Vierindexintegral	Lesen	Schreiben
g_{ij}^{pq}	$(\frac{1}{2}n(N_b+1)N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$	$n_{ij}N_{\text{MO}}^2$
r_{ij}^{pq}	$2(\frac{1}{2}n(N_b+1)N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$	$n_{ij}N_{\text{MO}}^2$
t_{ij}^{pq}	$4(\frac{1}{2}n(N_b+1)N_{\text{MO}}N_{\text{Aux}})$	$n_{ij}N_{\text{MO}}^2$

bei zweieinhalb liegt, findet man, dass für das Lesen der Dreindexgrößen ein zehnmal höheres Datenvolumen benötigt wird, als später für das Schreiben notwendig ist. Durch geeignete Umstellung der Schleifenstruktur lässt sich dies vermeiden.

Dazu wird eine dreifach verschachtelte Schleife benötigt. In der äußersten Schleife über Blöcke I werden so viele Dreindexintermediate von der Festplatte gelesen, wie in einen zur Verfügung gestellten dynamischen Speicherblock passen. In der nächsten Schleife werden die Dreindexintermediate für den Index j nur dann gelesen, wenn sie noch nicht im Block I enthalten sind und zudem der Index j nicht kleiner als der Startindex des Blockes I ist. In der innersten Schleife, welche über die im Block I enthaltenen Dreindexintermediate i läuft, werden die Vierindexintegrale berechnet und auf Festplatte geschrieben. Dieser Algorithmus wird im Folgenden auch als Blockalgorithmus bezeichnet. Der damit verbundene Datendurchsatz wird in Tabelle 3.2 wiedergegeben. Sowohl der Blockalgorithmus, als auch die oben beschriebene Einführung neuer Intermediate, wurden im Quelltext des RICC2-Programms in den Unterprogrammen `rir12imed`, `rir12grt` und `cc4idxint` implementiert.

Der in den Tabellen 3.2 und 3.3 verwendete Faktor N_b gibt die Anzahl der Blöcke I an und ist durch den Quotienten aus der Anzahl aller n und der Anzahl der im dynamischen Speicher gehaltenen Dreindexgrößen n_b bestimmt. In Tabelle 3.3 sind die Skalierungen und deren Vorfaktoren bezüglich der CPU-Belastung und des Datendurchsatzes für die konventionelle und für die in dieser Arbeit verwendete Implementierung angegeben. Dabei

Tabelle 3.3: Übersicht des Skalierungsverhaltens bei der Berechnung der Vierindexintegrale.

Typ	konventionell	in dieser Arbeit
CPU	$\frac{10}{2}n(n+1)N_{MO}^2N_{Aux}$	$\frac{7}{2}n(n+1)N_{MO}^2N_{Aux}$
	$+\frac{3}{4}n(n+1)N_{MO}N_{Aux}^2$	$+2nN_{MO}N_{Aux}^2$
I/O	$\frac{7}{2}n(n+1)N_{MO}N_{Aux}$	$\frac{7}{2}n(N_b+1)N_{MO}N_{Aux}$
		$+6nN_{MO}N_{Aux}$
	$+\frac{3}{2}n(n+1)N_{MO}^2$	$+\frac{3}{2}n(n+1)N_{MO}^2$

wurde auch der zusätzliche I/O-Aufwand zur Berechnung der zwei Intermediate \tilde{R}_{ip}^P und \tilde{Z}_{ip}^P berücksichtigt. In der Praxis findet man erst bei großen Systemen $\Theta_{\text{wall}}^{\text{cpu}} < 1$. Die Effizienzsteigerung wird anhand von Beispielen im Abschnitt 5 untersucht und diskutiert. In Abbildung 3.3 sind die Abläufe zur Berechnung von r_{ij}^{pq} mittels des konventionellen Algorithmus und des Blockalgorithmus schematisch in Form von Pseudocode einander gegenübergestellt.

<pre> read U_P^Q do $j = 1, n$ read G_{jq}^P, R_{jq}^P do $i = 1, j$ read $G_{ip}^P, R_{ip}^P, \quad \forall i \neq j$ $r_{ij}^{pq} \leftarrow \sum_{PQ} (G_{ip}^P R_{jq}^P + R_{ip}^P G_{jq}^P - G_{ip}^P U_P^Q G_{jq}^P)$ write r_{ij}^{pq} end do end do </pre>	<pre> read U_P^Q do $i = 1, n$ read G_{ip}^P, R_{ip}^P $\tilde{R}_{ip}^P \leftarrow (R_{ip}^P - \frac{1}{2} G_{ip}^Q U_P^Q)$ write \tilde{R}_{ip}^P end do do $I = 1, N_b$ read $G_{ip}^P, \tilde{R}_{ip}^P, \quad \forall i \in I$ do $j = N_s, n$ read $G_{jq}^P, \tilde{R}_{jq}^P, \quad \forall j \notin I$ do $i = N_s, N_e$ $r_{ij}^{pq} \leftarrow \sum_P (G_{ip}^P \tilde{R}_{jq}^P + \tilde{R}_{ip}^P G_{jq}^P)$ write^a r_{ij}^{pq} end do end do end do </pre>
<hr style="width: 20%; margin: auto;"/> <p>^aDieser Schritt wird für B und v in Abschnitt 3.2.4 modifiziert.</p>	

Abbildung 3.3: Pseudocode der Implementierung von r_{ij}^{pq} . Links der konventionelle und rechts der in dieser Arbeit verwendete Blockalgorithmus. n bezeichnet die Anzahl der besetzten und aktiven Molekülorbitale. N_b gibt die Anzahl der Blöcke an und N_s und N_e bezeichnen den Start- und Endindex des aktuellen Blockes I .

3.2.4 Implementierung von $B_{kl,mn}^{ij}$ und v_{kl}^{ij}

Die effiziente Berechnung der Matrizen \mathbf{B}^{ij} und der Vektoren \mathbf{v}^{ij} ist eines der Hauptanliegen dieser Arbeit. Schon für mittlere Systemgrößen kann dieser Schritt den Aufwand zur Berechnung der Dreiindexintegrale überschreiten. Beispielsweise findet man bei der Berechnung der RI-MP2-R12/A Energie für ein Nonanmolekül, unter Verwendung des Referenzprogramms und einer aug-cc-pVQZ Basis sowie deren dazugehöriger Auxiliärbasis, ein Verhältnis von etwa 1 : 2 zwischen den *wall*-Zeiten. Einer der Gründe dafür ist ein Θ_{wall}^{cpu} von etwa 0,5. Dies deutet auf einen sehr I/O intensiven Schritt hin.

Wie im Abschnitt 3.2.2 bereits vermerkt, wurden sowohl die \mathbf{B} -Matrix als auch die Matrix $\mathbf{V} = \{\mathbf{v}^1 \dots \mathbf{v}^{ij}\}$ in der Referenzimplementierung zusammen berechnet. Dazu wurde eine vierfach verschachtelte Schleife mit den Indizes k, l, m und n verwendet. Aus k und l , sowie aus m und n werden Paarindizes kl und mn gebildet. Zur Erklärung der Vorzüge des in dieser Arbeit gewählten Algorithmus ist es zweckmäßig, die Matrixelemente der \mathbf{B} -Matrix mit den Gleichungen aus Abbildung 2.5 auszuformulieren. Zur Vereinfachung wird zunächst nur die mit S indizierte Singulett-Matrix verwendet und die zwei Faktoren Δ_{kl}^{mn} und Γ_{kl}^{mn} eingeführt.

$$\begin{aligned}
 B_{kl,mn}^S &= \underbrace{(1 + \delta_k^l)^{-\frac{1}{2}} (1 + \delta_m^n)^{-\frac{1}{2}}}_{\Delta_{kl}^{mn}} (B_{kl,mn} + B_{lk,mn}) \\
 &= \Delta_{kl}^{mn} \underbrace{(\delta_k^m \delta_l^n + \delta_l^m \delta_k^n)}_{\Gamma_{kl}^{mn}} - \frac{1}{2} \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{kl}) - \frac{1}{2} \sum_{pq} (r_{lk}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{lk}) \\
 &= \frac{1}{2} \Delta_{kl}^{mn} (2\Gamma_{kl}^{mn} - \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{lk}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{kl} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{lk})) \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Definiert man zwei aus den Vierindexintegralen gebildete Zwischengrößen \bar{h}_{kl}^{pq} und $\bar{\bar{h}}_{kl}^{pq}$

$$\bar{h}_{kl}^{pq} = h_{kl}^{pq} + h_{lk}^{pq} = h_{kl}^{pq} + h_{kl}^{qp} = \bar{h}_{kl}^{qp} \quad (3.10)$$

$$\bar{\bar{h}}_{kl}^{pq} = h_{kl}^{pq} - h_{lk}^{pq} = h_{kl}^{pq} - h_{kl}^{qp} = -\bar{\bar{h}}_{kl}^{qp}, \quad (3.11)$$

lässt sich der Ausdruck in der Klammer wie folgt umformen.

$$\sum_{pq} (r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{lk}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{kl} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{lk}) = \sum_{pq} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + \sum_{pq} r_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} \quad (3.12)$$

Unter Ausnutzung der Gleichung (3.10) lassen sich die Indizes in den Zwischengrößen

vertauschen.

$$\begin{aligned}
 \sum_{pq} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + \sum_{pq} r_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} &= \sum_q \left(\sum_{p<q} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + \sum_{p>q} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + 2r_{kl}^{qq} t_{qq}^{mn} \right) \\
 &\quad + \sum_q \left(\sum_{p<q} r_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} + \sum_{p>q} r_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} + 2r_{mn}^{qq} \bar{t}_{qq}^{kl} \right) \\
 &= \sum_q \left(\sum_{p<q} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + \sum_{p<q} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{qp}^{mn} + 2r_{kl}^{qq} t_{qq}^{mn} \right) \\
 &\quad + \sum_q \left(\sum_{p<q} r_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} + \sum_{p<q} r_{mn}^{qp} \bar{t}_{pq}^{kl} + 2r_{mn}^{qq} \bar{t}_{qq}^{kl} \right) \tag{3.13}
 \end{aligned}$$

Wendet man Gleichung (3.10) erneut an, können die Summenterme zusammengefasst werden.

$$\begin{aligned}
 \sum_{pq} \bar{r}_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + \sum_{pq} r_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} &= \sum_q \left(\sum_{p<q} \bar{r}_{kl}^{pq} \bar{t}_{pq}^{mn} + \sqrt{2} r_{kl}^{qq} \sqrt{2} t_{qq}^{mn} \right) \\
 &\quad + \sum_q \left(\sum_{p<q} \bar{r}_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl} + \sqrt{2} r_{mn}^{qq} \sqrt{2} \bar{t}_{qq}^{kl} \right) \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

Mit der Definition eines beliebigen Vierindexintegrals \tilde{h}_{kl}^{pq}

$$\tilde{h}_{kl}^{pq} = \begin{cases} \bar{h}_{kl}^{pq} = h_{kl}^{pq} + h_{kl}^{qp} & , p < q \\ \sqrt{2} h_{kl}^{pp} & , p = q \\ \bar{h}_{kl}^{pq} = h_{kl}^{pq} - h_{kl}^{qp} & , p > q \end{cases} \tag{3.15}$$

und der vom Spinzustand abhängigen Größe $\Gamma_{kl}^{mn,s}$

$$\Gamma_{kl}^{mn,s} = \delta_k^m \delta_l^n + (1 - 2s) \delta_l^m \delta_k^n, \tag{3.16}$$

lassen sich sowohl die Singulett-Matrizen \mathbf{B}^S und \mathbf{V}^S , als auch die Triplett-Matrizen \mathbf{B}^T und \mathbf{V}^T wie folgt ausdrücken.

$$B_{kl,mn}^S = \Delta_{kl}^{mn} (\Gamma_{kl}^{mn,S} - \frac{1}{2} (\sum_q \sum_{p \leq q} \bar{r}_{kl}^{pq} \bar{t}_{pq}^{mn} + \sum_q \sum_{p \leq q} \bar{r}_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl})) \tag{3.17}$$

$$B_{kl,mn}^T = \Delta_{kl}^{mn} (\Gamma_{kl}^{mn,T} - \frac{1}{2} (\sum_q \sum_{p > q} \bar{r}_{kl}^{pq} \bar{t}_{pq}^{mn} + \sum_q \sum_{p > q} \bar{r}_{mn}^{pq} \bar{t}_{pq}^{kl})) \tag{3.18}$$

$$v_{kl}^{ij,S} = \Delta_{ij}^{kl}(\Gamma_{ij}^{kl,S} - \sum_q \sum_{p \leq q} \tilde{r}_{kl}^{pq} \tilde{g}_{pq}^{ij}) \quad (3.19)$$

$$v_{kl}^{ij,T} = \Delta_{ij}^{kl}(\Gamma_{ij}^{kl,T} - \sum_q \sum_{p > q} \tilde{r}_{kl}^{pq} \tilde{g}_{pq}^{ij}) \quad (3.20)$$

Während in der Ausgangsgleichung (3.9) vier Integralkontraktionen zu berechnen sind, reduziert sich deren Anzahl unter Verwendung der modifizierten Vierindexintegrale \tilde{g}_{kl}^{mn} , \tilde{r}_{kl}^{mn} und \tilde{t}_{kl}^{mn} auf zwei. Bei der gemeinsamen Berechnung der Singulett- und Triplett-Matrizen stellt man jedoch fest, dass im konventionellen Algorithmus bereits alle Integralkontraktionen bei der Bildung der Singulett-Matrizen berechnet wurden. In dem in dieser Arbeit verwendeten Algorithmus müssen für die Bildung der Triplett-Matrizen zwei zusätzliche Kontraktionen berechnet werden, woraus sich also keine Geschwindigkeitsänderung ergibt. Die Gleichungen (3.17-3.20) bieten gegenüber der Direktimplementierung der Gleichungen aus Abbildung (2.5), wie sie für die Referenzimplementierung verwendet wurden, jedoch zwei Vorteile. Der erste Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass die Doppelsummen nicht mehr über die vollen Indizes p und q laufen, sondern lediglich über ein aus p und q gebildetes Dreieck und somit eine um den Faktor zwei kürzere Rechenzeit resultiert. Der zweite Vorteil wird erst ersichtlich, wenn man das Konzept des linearen Zugriffs auf einen dynamischen Speicherblock berücksichtigt. Dazu werden die zwei Doppelsummen a und b betrachtet.

$$a_{kl}^{mn} = \sum_q \sum_p r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} \equiv \sum_q \sum_p r_{kl}(p, q) t_{mn}(p, q) \quad (3.21)$$

$$b_{kl}^{mn} = \sum_q \sum_p r_{kl}^{pq} t_{qp}^{mn} \equiv \sum_q \sum_p r_{kl}(p, q) t_{mn}(q, p) \quad (3.22)$$

Für a_{kl}^{mn} ist die Reihenfolge der Indizes p und q in beiden Intermediaten identisch und es wird somit linear zugegriffen. Bei der Berechnung von b_{kl}^{mn} wird für ein Intermediat linear, für das andere jedoch nicht-linear zugegriffen. Beim Vergleich mit Gleichung (3.9) fällt auf, dass zwei der darin auftretenden Kontraktionen mit einem linearen und die anderen mit einem nichtlinearen Speicherzugriff einhergehen. Die Speicherzugriffe in den Gleichungen (3.17-3.20) erfolgen linear, wenn auch mit unterschiedlichen Blocklängen, da nur über ein Dreieck zu summieren ist. Für die Implementierung von \mathbf{B} und \mathbf{V} wurde in dieser Arbeit ebenfalls ein Blockalgorithmus gewählt. Er unterscheidet sich von dem in Abbildung 3.3 vorgestellten Algorithmus nur wenig. Einerseits sind die Schleifen nun von den Paarindizes kl und mn abhängig und andererseits läuft die zweit-innerste Schleife nun über die volle Anzahl der Molekülorbitalpaarindizes. Dies ist notwendig, da

Tabelle 3.4: Übersicht des Skalierungsverhaltens bei der Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} . N_b bezeichnet die Anzahl der Blöcke.

Typ	konventionell	in dieser Arbeit
CPU	$(4 + 2)n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2$	$(2 + 1)n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2$
I/O	$\frac{7}{2}n_{ij} N_{\text{MO}}^2$ $+ \frac{3}{2}n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2$	$n_{ij} N_{\text{MO}}^2$ $+ 2N_b n_{ij} N_{\text{MO}}^2$

die Matrix \mathbf{V} nicht symmetrisch ist und somit vollständig aufgestellt werden muss. Der verwendete Blockalgorithmus ist dem konventionellen Algorithmus in Abbildung 3.4 gegenübergestellt. Man beachte, dass die \mathbf{V} -Matrix in transponierter Form aufgestellt wird, um ein Lesen von g_{mn}^{pq} in der mn -Schleife zu vermeiden.

Eine weitere Leistungssteigerung des in Abbildung 3.4 dargestellten Blockalgorithmus ist möglich, wenn die Integrale \tilde{t}_{mn}^{pq} nur für $mn < N_s$ eingelesen werden. Dieses Einsparpotential wurde jedoch erst nachträglich, d.h. nachdem die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen durchgeführt wurden, implementiert. Es zeigt sich, dass der dadurch erhöhte Leseaufwand erst für sehr große Systeme einen signifikanten Beitrag zur Gesamtzeit leistet. Können alle Integrale im Hauptspeicher gehalten werden, so sind beide Varianten des Blockalgorithmus identisch. Erst wenn die Anzahl der Blöcke gegen die Anzahl der Paare strebt, resultiert ein Geschwindigkeitsunterschied von etwa $\frac{3}{4}$.

Der Blockalgorithmus führt, wie auch bei der Berechnung der Vierindexintegrale, zu einem deutlich verringerten Leseaufwand. Da die Schleifen über Paarindizes laufen, kann durch diese Implementierung bis zu zwei Größenordnungen des I/O-Aufkommens bezüglich der Anzahl der besetzten und aktiven Molekülorbitale eingespart werden. Während im konventionellen Algorithmus, wie er in der Referenzimplementierung verwendet wird, in der inneren Schleife $(\frac{3}{2}n_{ij} + \frac{1}{2})n_{ij}$ Integralmatrizen der Dimension N_{MO}^2 zu lesen sind, werden durch den in dieser Arbeit verwendeten Blockalgorithmus nur $(2N_b - 1)n_{ij}$ Integralmatrizen benötigt. Die Anzahl der in der äußeren Schleife zu lesenden Integralmatrizen ist in beiden Algorithmen gleich. Die Singulett- und Triplett-Matrizen werden gleichzeitig aufgebaut. Der Unterschied im CPU-Aufwand erklärt sich aus der Tatsache, dass im konventionellen Algorithmus über pq summiert wird, während in dieser Arbeit nur über $p \leq q$ bzw. $p > q$ zu summieren ist. In Tabelle 3.4 sind die Skalierungen und deren Vorfaktoren für die beiden diskutierten Algorithmen zusammengefasst. Die in diesem Abschnitt diskutierten Gleichungen wurden in die Unterprogramme `rir12grt` und `rir12mat` implementiert.


```

do  $mn = 1, n_{ij}$ 
  read  $g_{mn}^{pq}, r_{mn}^{pq}, t_{mn}^{pq}$ 
  do  $kl = 1, n_{ij}$ 
    read  $r_{kl}^{pq}$ 
     $v_{kl}^{mn,S} \leftarrow \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} g_{pq}^{mn} + r_{kl}^{qp} g_{pq}^{mn})$ 
    if  $kl \leq mn$  then
      read  $t_{kl}^{pq}$ 
       $B_{kl,mn}^S \leftarrow \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + r_{kl}^{qp} t_{pq}^{mn} + r_{mn}^{pq} t_{pq}^{kl} + r_{mn}^{qp} t_{pq}^{kl})$ 
    end if
  end do
end do
write  $\mathbf{B}^S, \mathbf{V}^S$ 

```

```

do  $KL = 1, N_b$ 
  read  $\tilde{g}_{kl}^{pq}, \tilde{r}_{kl}^{pq}, \tilde{t}_{kl}^{pq}$  ,  $\forall kl \in KL$ 
  do  $mn = 1, n_{ij}$ 
    read  $\tilde{r}_{mn}^{pq}, \tilde{t}_{mn}^{pq}$  ,  $\forall mn \notin KL$ 
    do  $kl = N_s, N_e$ 
       $v_{mn}^{kl,S} \leftarrow \sum_{p \leq q} (\tilde{r}_{mn}^{pq} \tilde{g}_{pq}^{kl})$ 
      if  $mn \leq kl$  then
         $B_{mn,kl}^S \leftarrow \sum_{p \leq q} (\tilde{r}_{kl}^{pq} \tilde{t}_{pq}^{mn} + \tilde{r}_{mn}^{pq} \tilde{t}_{pq}^{kl})$ 
      end if
    end do
  end do
end do
write  $\mathbf{B}^S, \mathbf{V}^S$ 

```

Abbildung 3.4: Pseudocode der Implementierung von \mathbf{B}^S und \mathbf{V}^S . Links der konventionelle und rechts der in dieser Arbeit verwendete Blockalgorithmus. n_{ij} bezeichnet die Anzahl der besetzten und aktiven Molekülorbitalpaare. N_b gibt die Anzahl der Blöcke an und N_s und N_e bezeichnen den Start- und Endindex des aktuellen Blockes KL .

3.2.5 Implementierung der Standardnäherung RI-MP2-R12/A'

Für die Berechnung der RI-MP2-R12/A' Energie werden die ij spinadaptierten Matrizen $\mathbf{B}^{ij,s}$ benötigt. Zweckmäßigerweise werden diese *on-the-fly* aus den für die Standardnäherung A berechneten spinadaptierten \mathbf{B}^s -Matrizen und der orbitalenergiegewichteten \mathbf{X} -Matrix berechnet. Für eine effiziente Implementierung vereinfacht man zunächst die Bestimmungsgleichung für $B_{kl,mn}^{ij}(A')$ durch Einsetzen der in Abbildung 2.5 angegebenen $B_{kl,mn}^{ij}(A)$ Matrixelemente und führt ein orbitalenergieabhängiges Intermediat $E_{kl,mn}^{ij}$ ein.

$$B_{kl,mn}^{ij}(A') = \bar{T}_{kl}^{mn} + \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j)X_{kl}^{mn} \quad (3.23)$$

$$= B_{kl,mn}^{ij}(A) + \frac{1}{2}E_{kl,mn}^{ij}X_{kl}^{mn} \quad (3.24)$$

Die Definition von $B_{kl,mn}^{ij}(A)$ ist in Abbildung 2.5 angegeben und $E_{kl,mn}^{ij}$ ist wie folgt definiert.

$$E_{kl,mn}^{ij} = (\epsilon_k + \epsilon_l) + (\epsilon_m + \epsilon_n) - 2(\epsilon_i + \epsilon_j) \quad (3.25)$$

Das Intermediat $E_{kl,mn}^{ij}$ ist bezüglich der Vertauschung von Paarindizes invariant. Durch Einsetzen von Gleichung (3.24) in die Bestimmungsgleichung für die spinadaptierte $\mathbf{B}^{ij,s}$ -Matrix und Einführung des in Gleichung (3.9) definierten Vorfaktors Δ_{kl}^{mn} , lässt sich $B_{kl,mn}^{ij,s}(A')$ in die spinadaptierte $\mathbf{B}^{ij,s}(A)$ -Matrix und einen zusätzlichen Term zerlegen.

$$\begin{aligned} B_{kl,mn}^{ij,s}(A') &= (1 + \delta_k^l)^{-\frac{1}{2}}(1 + \delta_m^n)^{-\frac{1}{2}} (B_{kl,mn}^{ij}(A') + (1 - 2s)B_{lk,mn}^{ij}(A')) \\ &= \Delta_{kl}^{mn} \left(B_{kl,mn}^{ij}(A) + \frac{1}{2}E_{kl,mn}^{ij}X_{kl}^{mn} \right. \\ &\quad \left. + (1 - 2s)(B_{lk,mn}^{ij}(A) + \frac{1}{2}E_{lk,mn}^{ij}X_{lk}^{mn}) \right) \\ &= B_{kl,mn}^{ij,s}(A) + E_{kl,mn}^{ij} \underbrace{\Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2}(X_{kl}^{mn} + (1 - 2s)X_{lk}^{mn})}_{X_{kl,mn}^s} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die spinadaptierten $\mathbf{B}^s(A')$ -Matrizen lassen sich somit als Summe aus den spinadaptierten $\mathbf{B}^s(A)$ -Matrizen und den mit $E_{kl,mn}^{ij}$ gewichteten spinadaptierten \mathbf{X}^s -Matrizen darstellen. Prinzipiell lassen sich auch die Orbitalenergien ϵ_k , ϵ_l , ϵ_m und ϵ_n in die Definition für $X_{kl,mn}^s$ integrieren, worauf jedoch im Hinblick auf eine eventuelle Implementierung

der Standardnäherung B verzichtet wurde. Für RI-MP2-R12/B würden die \mathbf{X}^S -Matrizen mit je einem austauschtransformierten Index benötigt. Eine vorherige Orbitalenergie-
 wichtung wäre hinderlich. In Analogie zu Abschnitt 3.2.4 wird im Folgenden zunächst
 die Singulett-Matrix \mathbf{X}^S betrachtet.

$$X_{kl,mn}^S = \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} (X_{kl}^{mn} + X_{lk}^{mn}) \quad (3.27)$$

Einsetzen der Definition für X_{kl}^{mn} aus Abbildung 2.5 ergibt folgenden Ausdruck.

$$X_{kl,mn}^S = \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} \left(\underbrace{s_{kl}^{mn} + s_{lk}^{mn}}_{\bar{s}_{kl}^{mn}} - \sum_{pq} (r_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} + r_{lk}^{pq} r_{pq}^{mn}) \right) \quad (3.28)$$

Vergleicht man den Ausdruck in der Klammer von Gleichung (3.28) mit der Definition
 von \bar{r}_{kl} aus Gleichung (3.10), adaptiert dies auch für die Vierindexintegrale s_{kl}^{mn} und
 verwendet die Definition (3.15) für \tilde{r} , so lässt sich Gleichung (3.28) vereinfachen.

$$\begin{aligned} X_{kl,mn}^S &= \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} \left(\bar{s}_{kl}^{mn} - \sum_{pq} \tilde{r}_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \right) \\ &= \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} \left(\bar{s}_{kl}^{mn} - \sum_q \left(\sum_{p < q} \tilde{r}_{kl}^{pq} \bar{r}_{pq}^{mn} + \sqrt{2} r_{kl}^{qq} \sqrt{2} r_{qq}^{mn} \right) \right) \\ &= \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} \left(\bar{s}_{kl}^{mn} - \sum_q \sum_{p \leq q} \tilde{r}_{kl}^{pq} \tilde{r}_{pq}^{mn} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Für die Triplett-Matrix \mathbf{X}^T wird analog vorgegangen. Man erhält somit für \mathbf{X}^S und \mathbf{X}^T
 folgende Arbeitsgleichungen.

$$X_{kl,mn}^S = \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} \left(\bar{s}_{kl}^{mn} - \sum_q \sum_{p \leq q} \tilde{r}_{kl}^{pq} \tilde{r}_{pq}^{mn} \right) \quad (3.30)$$

$$X_{kl,mn}^T = \Delta_{kl}^{mn} \frac{1}{2} \left(\bar{s}_{kl}^{mn} - \sum_q \sum_{p > q} \tilde{r}_{kl}^{pq} \tilde{r}_{pq}^{mn} \right) \quad (3.31)$$

Zum Aufbau der symmetrischen Matrizen \mathbf{X}^S und \mathbf{X}^T wurde der in Abbildung 3.4 vor-
 gestellte und im Unterprogramm `rir12mat` implementierte Blockalgorithmus verwendet.
 In der innersten Schleife bei der Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} liegen bereits alle
 zur Berechnung der \mathbf{X} -Matrizen benötigten Vierindexintegrale \tilde{r}_{kl}^{pq} vor, so dass kein zu-
 sätzlicher Leseaufwand entsteht. Der zusätzliche Aufwand zur Berechnung der Matrizen
 \mathbf{X} skaliert mit $n_{ij}^2 N_{\text{MO}}^2$ und erhöht somit den Gesamtaufwand um etwa ein Drittel.

Die zum Aufbau der \mathbf{X} -Matrizen benötigten Vierindexintegrale \bar{s}_{kl}^{mn} und $\bar{\bar{s}}_{kl}^{mn}$ werden in einem vorangestellten Schritt im Unterprogramm `rir12s` berechnet. Dazu wird ausgenutzt, dass sich die Zweielektronen-Vierzentrenintegrale s_{kl}^{mn} mit dem Operator r_{12}^2 in Produkte aus Einelektronen-Zweizentrenintegrale mit den Operatoren $1, x, y, z, x^2, y^2$ und z^2 zerlegen lassen. Für s_{kl}^{mn} und s_{lk}^{mn} resultieren folgende Faktorisierungen.

$$s_{kl}^{mn} = \sum_{i=x,y,z} (\langle k|i^2|m\rangle\langle l|n\rangle + \langle k|m\rangle\langle l|i^2|n\rangle - 2\langle k|i|m\rangle\langle l|i|n\rangle) \quad (3.32)$$

$$s_{lk}^{mn} = \sum_{i=x,y,z} (\langle l|i^2|m\rangle\langle k|n\rangle + \langle l|m\rangle\langle k|i^2|n\rangle - 2\langle l|i|m\rangle\langle k|i|n\rangle) \quad (3.33)$$

Die Implementierung beinhaltet zwei Schritte. Zunächst werden die Einelektronenintegrale in der Atomorbitalbasis berechnet und in die Molekülorbitalbasis transformiert. Dieser Schritt skaliert formal mit $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^2)$. Im zweiten Schritt, einer Zweifachschleife über die Paare kl und mn , werden die Vierindexintegrale durch Kontraktion der entsprechenden Zweiindexintegrale berechnet. In der mit dieser Arbeit vorliegenden Implementierung werden alle in den Gleichungen (3.32) und (3.33) auftretenden Kontraktionen gleichzeitig berechnet, so dass durch Addition und Subtraktion die Intermediate \bar{s}_{kl}^{mn} und $\bar{\bar{s}}_{kl}^{mn}$ erhalten werden.

$$\begin{aligned} s_{kl}^{mn} \pm s_{lk}^{mn} &= \sum_{i=x,y,z} (\langle k|i^2|m\rangle\langle l|n\rangle + \langle k|m\rangle\langle l|i^2|n\rangle) \\ &\pm \sum_{i=x,y,z} (\langle l|i^2|m\rangle\langle k|n\rangle + \langle l|m\rangle\langle k|i^2|n\rangle) \\ &- 2 \sum_{i=x,y,z} (\langle k|i|m\rangle\langle l|i|n\rangle) \\ &\pm 2 \sum_{i=x,y,z} (\langle l|i|m\rangle\langle k|i|n\rangle) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Der Rechenaufwand des zweiten Schrittes ist mit einem formalen Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(n_{ij}^2)$ für chemisch relevante Systeme vernachlässigbar.

Die zur Berechnung der RI-MP2-R12/A' Paarenergien benötigten ij spinadaptierten Matrizen $\mathbf{B}^{ij,s}(A')$ werden im Unterprogramm `rir12pair on-the-fly` aus den spinadaptierten Matrizen der Standardnäherung RI-MP2-R12/A $\mathbf{B}^{ij,s}(A)$ und den mit $E_{kl,mn}^{ij}$ gewichteten spinadaptierten Matrizen \mathbf{X}^s gebildet. Der Aufwand zur Berechnung der RI-MP2-R12/A' Paarenergien ist gegenüber dem Aufwand zur Berechnung der RI-MP2-R12/A

Paarenergien um n_{ij} höher. In der Praxis fällt jedoch dieser quadratisch mit der Anzahl der korrelierten Elektronen skalierende Mehraufwand selbst für große quantenchemische Systeme gegenüber den deutlich teureren Schritten zur Berechnung der Matrizen \mathbf{B}^s , \mathbf{V}^s und \mathbf{X}^s nicht ins Gewicht.

3.2.6 Implementierung von $(ip|r_{12}|P)$

Die zur Berechnung der Vierindexintegrale r_{ij}^{pq} benötigten Dreiindexintegrale $(ip|r_{12}|P)$ werden in der Referenzimplementierung von RICC2 mit Hilfe des McMurchie-Davidson-Verfahrens [51] berechnet. Demgegenüber werden die Dreiindexintegrale des Coulomboperators mittels hoch optimierter Unterprogramme des TURBOMOLE Programmpaketes unter Ausnutzung des Obara-Saika-Verfahrens [49] berechnet. Zur Berechnung ersterer wurde eine Schnittstelle zu Unterprogrammen der HERMIT-Bibliothek des DALTON-Programms benutzt. Obwohl der McMurchie-Davidson-Algorithmus dem Obara-Saika-Verfahren theoretisch in nichts nachsteht, konnte anhand von Zeitmessungen festgestellt werden, dass die Implementierung der r_{12} -Integrale in der HERMIT-Bibliothek weniger optimiert wurde. Während für die Zeiten, welche für die Berechnung der Dreiindexintegrale über die Operatoren $\frac{1}{r_{12}}$ und r_{12} benötigt werden, ein Verhältnis von etwa 1 : 1 erwartet wird, findet man beispielsweise bei der Berechnung der RI-MP2-R12/A Energie eines Dekan-Moleküls ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, aug-cc-pVQZ/aug-cc-pVQZ) unter Verwendung der Referenzimplementierung ein Verhältnis von etwa 1 : 9. Aus diesem Grund wurde eine Neu-Implementierung von $(ip|r_{12}|P)$ unter Ausnutzung des Obara-Saika-Algorithmus vorgenommen. Die folgende Aufstellung der zu implementierenden Gleichungen folgt im Wesentlichen den Publikationen [50, 52] und wird für eine Diskussion der Unterschiede bei der Berechnung der Dreiindexintegrale über $\frac{1}{r_{12}}$ und r_{12} benötigt.

Zur Berechnung der Integrale vom Typ $(ab|\hat{O}|c)$ über den an dieser Stelle noch nicht genauer spezifizierten Operator \hat{O} , werden atomzentrierte Gauß-Funktionen (*engl.*: *gaussian type orbitals* (GTO)) verwendet. Ein beliebiges GTO $|\mathbf{a}\rangle$ mit dem Atomzentrum \mathbf{A} , dem Exponenten α , dem Drehimpulsvektor $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ und der Summe der Komponenten des Drehimpulsvektors $a = \sum_{i=x,y,z} a_i$ wird wie folgt definiert.

$$|\mathbf{a}\rangle = (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2} \quad (3.35)$$

Mit obiger Definition und Adaption für die GTO's $|\mathbf{b}\rangle$ und $|\mathbf{c}\rangle$ lässt sich $(ab|\hat{O}|c)$ in einer

für Obara-Saika praktikablen Kurzschreibweise notieren.

$$(ab|\hat{O}|c) = (\mathbf{a}\mathbf{b}|\hat{O}|\mathbf{c}) \quad (3.36)$$

Die Indizes für die Atomzentren, als auch der Ortsvektor r werden dabei nicht explizit ausgeschrieben. Mit Hilfe der horizontalen Rekursionsbeziehung

$$(\mathbf{a}(\mathbf{b} + \mathbf{1}_i)|\hat{O}|\mathbf{c}) = ((\mathbf{a} + \mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\hat{O}|\mathbf{c}) + (A_i - B_i)(\mathbf{a}\mathbf{b}|\hat{O}|\mathbf{c}), \quad i = \{x, y, z\} \quad (3.37)$$

und $\mathbf{1}_i = (\delta_{ix}, \delta_{iy}, \delta_{iz})$ lässt sich zeigen, dass nur Integrale des Typs $(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c})$ explizit zu berechnen sind. Zur weiteren Vereinfachung der Notation werden folgende Abkürzungen eingeführt.

$$\zeta = \alpha + \beta, \quad \rho = \frac{\zeta\gamma}{\zeta + \gamma}, \quad \mathbf{P} = \frac{\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B}}{\zeta}, \quad T = \rho|\mathbf{P} - \mathbf{C}|^2$$

Die Berechnung von $(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c})$ erfolgt, teilweise rekursiv, in drei Schritten. Dabei werden Dreiindexintermediate der Ordnung m verwendet. Für $m = 0$ wird das eigentliche Integral erhalten. Zunächst werden alle Intermediate $(\mathbf{0}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m)}$ für $m = 0, \dots, (a + b + c)$ wie folgt berechnet.

$$(\mathbf{0}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m)} = \left(\frac{\pi}{\zeta + \gamma}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha\beta}{\zeta}|\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2} G_m(\rho, T) \quad (3.38)$$

$$G_m(\rho, T) = \left(-\frac{\partial}{\partial T}\right)^m G_0(\rho, T) = \left(-\frac{\partial}{\partial T}\right)^m \int e^{-\rho|\mathbf{r}-\mathbf{P}+\mathbf{C}|^2} g(r) d^3\mathbf{r} \quad (3.39)$$

Die Gleichungen (3.38) und (3.39) werden mit den Koordinatentransformationen $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ und $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, sowie Integration über \mathbf{R} erhalten. $g(r)$ ist eine Funktion der skalaren Größe r . Das Integral aus Gleichung (3.39) lässt sich für verschiedene $g(r)$ analytisch auswerten und wird später diskutiert. Im nächsten Schritt werden die Drehimpulskomponenten $a_{x,y,z}$ für die erste Gauß-Funktion mit folgender Rekursionsbeziehung erhöht.

$$\begin{aligned} ((\mathbf{a} + \mathbf{1}_i)\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m)} &= (P_i - A_i)(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m)} - \frac{\rho}{\zeta}(P_i - C_i)(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m+1)} \\ &+ \frac{a_i}{2\zeta} \left[((\mathbf{a} - \mathbf{1}_i)\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m)} - \frac{\rho}{\zeta}((\mathbf{a} - \mathbf{1}_i)\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{0})^{(m+1)} \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Zuletzt werden die in Gleichung (3.37) auftretenden Integrale vom Typ $(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c})^{(0)}$ berechnet. Dazu wird folgende Rekursionsbeziehung ausgenutzt, mit welcher sich die Drehimpulskomponenten von \mathbf{c} erhöhen lassen.

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c} + \mathbf{1}_i)^{(m)} &= \frac{\rho}{\gamma}(P_i - C_i)(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c})^{(m+1)} \\
 &+ \frac{c_i}{2\gamma} \left[(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c} - \mathbf{1}_i)^{(m)} - \frac{\rho}{\gamma}(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c} - \mathbf{1}_i)^{(m+1)} \right] \\
 &+ \frac{a_i}{2(\zeta + \gamma)}((\mathbf{a} - \mathbf{1}_i)\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c})^{(m)}
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Für den Operator $\hat{O} = \frac{1}{r}$ lässt sich Gleichung (3.41) weiter vereinfachen. Es wurde gezeigt [50], dass sich die Beiträge des zweiten und dritten Terms beim Übergang zu sphärischen Kugelflächenfunktionen gegenseitig aufheben. In diesem Fall lässt sich die Viertermrekursionsformel aus Gleichung (3.41) durch eine Zweitermrekursionsformel ersetzen.

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{a}\mathbf{0}|\mathbf{c} + \mathbf{1}_i)^{(m)} &= \frac{\rho}{\gamma}(P_i - C_i)(\mathbf{a}\mathbf{0}|\mathbf{c})^{(m+1)} \\
 &+ \frac{a_i}{2(\zeta + \gamma)}((\mathbf{a} - \mathbf{1}_i)\mathbf{0}|\mathbf{c})^{(m)}
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

In Referenz [50] wurde zum Abschätzen des Konvergenzverhaltens der Integrale bezüglich des Drehimpulses c eine Multipolentwicklung [53] verwendet. Da eine solche Entwicklung für die Integrale über den Operator $\hat{O} = r$ nicht möglich ist, konnten keine Aussagen über das Konvergenz- und Transformationsverhalten der Integrale $(\mathbf{a}\mathbf{b}|r|\mathbf{c})$ getroffen werden. Auch wenn es Hinweise auf die Gültigkeit von Gleichung (3.42) für beliebige multiplikative Operatoren gibt [50], wurde aus zuvor genannten Gründen die Viertermrekursionsformel aus Gleichung (3.41) für die Implementierung verwendet.

Zu Beginn dieser Arbeit waren die Dreindexintegrale $(\mathbf{a}\mathbf{0}|\hat{O}|\mathbf{c})$ unter Ausnutzung des Obara-Saika-Algorithmus lediglich für den Coulomboperator $\hat{O} = \frac{1}{r}$ im Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Dabei wurden die Zweitermrekursionsformel (3.42) als auch handoptimierte Unterprogramme für die Spezialfälle $a+b+c \leq 4$ verwendet. Für die Implementierung von $\hat{O} = r$ sind aufgrund der analogen Struktur der Rekursionsbeziehungen nur wenige Änderungen nötig. Wertet man das Integral aus Gleichung (3.39) für $g(r) = \frac{1}{r}$ und $g(r) = r$ aus, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen $g(r)$, $G_0(\rho, T)$

und der Boys-Funktion $F_m(T) = \int_0^1 s^{2m} e^{-Ts^2} ds$.

$$g(r) = \frac{1}{r} \longrightarrow G_0(\rho, T) = \frac{2\pi}{\rho} F_0(T) \quad (3.43)$$

$$g(r) = r \longrightarrow G_0(\rho, T) = \frac{2\pi}{\rho^2} [(1+T)F_0(T) - TF_1(T)] \quad (3.44)$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass die für den Coulomboperator in Gleichung (3.38) benötigten m -fachen Ableitungen $G_m(\rho, T)$ jeweils nur die Berechnung der Boys-Funktion m -ter Ordnung erfordern. Die allgemeine Formel zur Berechnung von $G_m(\rho, T)$ lautet in diesem Fall wie folgt.

$$G_m(\rho, T) = \frac{2\pi}{\rho} F_m(T) \quad , \quad m \geq 0 \quad (3.45)$$

Diese werden in einem separaten Schritt berechnet und dann mittels Gleichung (3.38) zu $(\mathbf{00}|\mathbf{0})^{(m)}$ verarbeitet. Für den Operator des interelektronischen Abstands r ergibt sich ein anderer Zusammenhang. Durch explizites Differenzieren von Gleichung (3.44) nach T ergibt sich folgende allgemeine Formel zur Berechnung von $G_m(\rho, T)$ für die Integrale über den Operator $\hat{O} = r$.

$$G_m(\rho, T) = \frac{2\pi}{\rho^2} [-mF_{m-1}(T) + ((m+1)+T)F_m(T) - TF_{m+1}(T)] \quad (3.46)$$

Eine direkte Implementierung obiger Gleichung wäre ineffizient, da neben den Boys-Funktionen $(m-1)$ -ter und m -ter Ordnung auch die $(m+1)$ -ter Ordnung benötigt wird. Mit Hilfe der folgenden Rekursionsbeziehung, welche durch partielle Integration der Boys-Funktion erhalten wird

$$TF_{m+1}(T) = \frac{1}{2} [(2m+1)F_m(T) - e^{-T}] \quad , \quad (3.47)$$

lässt sich Gleichung (3.46) umformen.

$$G_m(\rho, T) = \frac{2\pi}{\rho^2} \begin{cases} [(1+T)F_0(T) - TF_1(T)] & , \quad m = 0 \\ \frac{1}{2} [F_m(T) - F_{m-1}(T)] & , \quad m > 0 \end{cases} \quad (3.48)$$

Dadurch wird erreicht, dass lediglich für die wahren Integrale $(\mathbf{00}|r|\mathbf{0})^{(0)}$ die Boys-Funktion der Ordnung $(m+1)$ benötigt wird. Für alle restlichen Intermediate $(\mathbf{00}|r|\mathbf{0})^{(m)}$ ist es ausreichend, die Boys-Funktionen bis zur Ordnung m zu berechnen. Durch Vergleich der

Gleichungen (3.48) und (3.45) lassen sich die zu implementierenden Änderungen gegenüber den Dreindexintegralen des Coulomboperators ermitteln. Die in dieser Arbeit implementierten Dreindexintegrale über den interelektronischen Abstand erforderten drei wesentliche Änderungen des bestehenden Programm-Quelltextes. Zunächst wird an das Unterprogramm zur Berechnung von $(\mathbf{00}|r|\mathbf{0})^{(m)}$ der modifizierte Vorfaktor $\frac{2\pi}{\rho^2}$ übergeben. Im Anschluss an die Berechnung der mit dem Vorfaktor gewichteten Boysfunktionen bis zur Ordnung m (bzw. $(m+1)$), werden die $G_m(\rho, T)$ mittels Gleichung (3.48) berechnet. Wie eingangs erwähnt, wurde aufgrund des ungeklärten Konvergenzverhaltens der Integrale $(\mathbf{ab}|r|\mathbf{c})$ die Viertermrekursionsbeziehung aus Gleichung (3.41) verwendet, was die dritte Änderung darstellt.

Die numerische Genauigkeit der mit Hilfe des Obara-Saika-Algorithmus implementierten Dreindexintegrale R_{ip}^Q wurde exemplarisch an kleinen und mittleren Systemen überprüft. In keinem der untersuchten Fälle wurde eine Abweichung der damit berechneten RI-MP2-R12 Energie von mehr als $10^{-12} E_h$ festgestellt. Dies entspricht der vom Programm verwendeten Genauigkeit zur Darstellung der Ergebnisse. Durch die Neu-Implementierung konnte die Zeit zur Berechnung von R_{ip}^Q gegenüber der Referenzimplementierung um einen Faktor von etwa 9 gesenkt werden. Im Abschnitt 5.2.2 wird dies anhand eines skalierbaren Systems, den Grundzustandsenergien der Alkane, genauer untersucht. Die zur Implementierung notwendigen Modifikationen wurden in den Unterprogrammen `asram` und `first1` des TURBOMOLE Programmpakets vorgenommen. Für die Implementierung von $(\mathbf{ab}|r|\mathbf{c})$, als auch weiterer explizit vom interelektronischen Abstand abhängiger Operatoren, wie zum Beispiel dem derzeit sehr populären f_{12} Operator [54], wurde mit dem Unterprogramm `triintr12` eine Programmstruktur für zukünftige Entwicklungen vorgegeben.

3.2.7 Alternative Implementierung von $\langle ij|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|pq\rangle$

Motiviert durch den insbesondere für große Systeme extrem großen Aufwand zur Berechnung der Dreindexintermediate für die Operatoren $[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]$ und $[\hat{T}_1, r_{12}]$, wurde nach einem Weg gesucht, deren Berechnung zu umgehen. Durch Einführung einer Vollständigkeitsrelation zwischen die über einen Index gekoppelten Operatoren \hat{T}_1 und r_{12}^{-1} lässt sich Y_{ip}^P näherungsweise berechnen.

Dazu wird zunächst nur das innere Dreindexintegral y_{ip}^P betrachtet.

$$\begin{aligned} Y_{ip}^P &= \sum_Q (ip|[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \sum_Q y_{ip}^Q (Q|P)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Überführung von y_{ip}^Q in die Dirac Notation, wobei 0 eine Basisfunktion mit einem Exponenten von Null entspricht, liefert folgende Gleichung.

$$y_{ip}^Q = (ip|[\hat{T}_1, r_{12}^{-1}]|Q) = \langle i0|\hat{T}_1 r_{12}^{-1} - r_{12}^{-1} \hat{T}_1|pQ\rangle \quad (3.50)$$

Mittels einer Hilfsbasis s , wofür in dieser Arbeit die Orbitalbasis verwendet wurde, wird nun eine Vollständigkeitsrelation eingeführt.

$$\begin{aligned} \langle i0|\hat{T}_1 r_{12}^{-1} - r_{12}^{-1} \hat{T}_1|pQ\rangle &\approx \langle i0s|\hat{T}_1 \hat{\pi}_{13} r_{12}^{-1} - r_{12}^{-1} \hat{\pi}_{13} \hat{T}_1|pQs\rangle \\ &\approx \langle i|\hat{T}_1|s\rangle \langle 0s|r_{12}^{-1}|Qp\rangle - \langle i0|r_{12}^{-1}|sQ\rangle \langle s|\hat{T}_1|p\rangle \end{aligned} \quad (3.51)$$

Definiert man folgende intermediäre Molekülorbitale p^* ,

$$|p^*\rangle = - \sum_s |s\rangle T_s^p \quad (3.52)$$

und wechselt zurück in die Mulliken Notation, so resultiert folgender Ausdruck.

$$y_{ip}^Q \approx \langle i0|r_{12}^{-1}|p^*Q\rangle - \langle 0i^*|r_{12}^{-1}|Qp\rangle = (ip^*|r_{12}^{-1}|Q) - (i^*p|r_{12}^{-1}|Q) \quad (3.53)$$

Rücksubstitution in Gleichung (3.49) ergibt eine genäherte Beschreibung des Kommutatorintegrals Y_{ip}^P mittels modifizierter Dreindexintegrale des Coulomboperators.

$$\begin{aligned} Y_{ip}^P &\approx \sum_Q (ip^*|r_{12}^{-1}|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} - \sum_Q (i^*p|r_{12}^{-1}|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \\ &\approx G_{ip^*}^P - G_{i^*p}^P \end{aligned} \quad (3.54)$$

Für die Dreindexintermediate Z_{ip}^P lässt sich analog vorgehen. Dabei ist lediglich der Coulomboperator durch r_{12} auszutauschen, wodurch folgende Näherung für Z_{ip}^P erhalten

wird.

$$\begin{aligned} Z_{ip}^P &\approx \sum_Q (ip^*|r_{12}|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} - \sum_Q (i^*p|r_{12}|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}} \\ &\approx R_{ip^*}^P - R_{i^*p}^P \end{aligned} \quad (3.55)$$

Mit der Definition zweier neuer Intermediate \bar{G}_{ip}^P und \bar{R}_{ip}^P

$$\bar{G}_{ip}^P = G_{ip^*}^P - G_{i^*p}^P, \quad \bar{R}_{ip}^P = R_{ip^*}^P - R_{i^*p}^P, \quad (3.56)$$

lassen sich die Terme zur Berechnung der Vierindexintegrale t_{ij}^{pq} aus Gleichung (3.2) wie folgt umformen.

$$\begin{aligned} t_{ij}^{pq} &= Y_{ip}^P R_P^{jq} + Z_{ip}^P G_P^{jq} - Y_{ip}^P U_P^Q G_Q^{jq} + R_{ip}^P Y_P^{jq} + G_{ip}^P Z_P^{jq} - G_{ip}^P U_P^Q Y_Q^{jq} \\ &\approx \bar{G}_{ip}^P R_P^{jq} + \bar{R}_{ip}^P G_P^{jq} - \bar{G}_{ip}^P U_P^Q G_Q^{jq} + R_{ip}^P \bar{G}_P^{jq} + G_{ip}^P \bar{R}_P^{jq} - G_{ip}^P U_P^Q \bar{G}_Q^{jq} \\ &\approx \bar{G}_{ip}^P (R_P^{jq} - \frac{1}{2} U_P^Q G_Q^{jq}) + (\bar{R}_{ip}^P - \frac{1}{2} \bar{G}_{ip}^P U_P^Q) G_P^{jq} \\ &\quad + (R_{ip}^P - \frac{1}{2} G_{ip}^P U_P^Q) \bar{G}_P^{jq} + G_{ip}^P (\bar{R}_P^{jq} - \frac{1}{2} U_P^Q \bar{G}_Q^{jq}) \end{aligned} \quad (3.57)$$

Analog zu den in Abschnitt 3.2.4 definierten Intermediaten \tilde{R}_{ip}^P und \tilde{Z}_{ip}^P , lässt sich der Rechenaufwand für t_{ij}^{pq} durch Einführung der Dreindexintermediate \tilde{R}_{ip}^P und $\tilde{\bar{R}}_{ip}^P$, gegenüber der Direktimplementierung der Gleichungen aus Abbildung 2.4.3 in etwa halbieren. \tilde{R}_{ip}^P und $\tilde{\bar{R}}_{ip}^P$ sind dabei wie folgt definiert.

$$\tilde{R}_{ip}^P = R_{ip}^P - \frac{1}{2} G_{ip}^P U_P^Q \quad (3.58)$$

$$\tilde{\bar{R}}_{ip}^P = \bar{R}_{ip}^P - \frac{1}{2} \bar{G}_{ip}^P U_P^Q \quad (3.59)$$

Die genäherten Vierindexintegrale t_{ij}^{pq} bestimmen sich demnach wie folgt.

$$t_{ij}^{pq} \approx \bar{G}_{ip}^P \tilde{R}_P^{jq} + \tilde{\bar{R}}_{ip}^P G_P^{jq} + \tilde{R}_{ip}^P \bar{G}_P^{jq} + G_{ip}^P \tilde{\bar{R}}_P^{jq} \quad (3.60)$$

Würde man für die zur Herleitung verwendete Hilfsbasis s eine vollständige Basis wählen, wären Gleichung (3.7) und (3.60) äquivalent.

Der Vorteil der Berechnung von t_{ij}^{pq} mittels Gleichung (3.60) gegenüber der Verwendung von Gleichung (3.7) liegt auf der Hand. Einerseits können die Kommutatorintegrale komplett vermieden werden, andererseits hält sich der Mehraufwand zur Berechnung

der zusätzlich benötigten Dreieindexintermediate in Grenzen. In der vorliegenden Arbeit werden die Intermediate \bar{G}_{ip}^P und \bar{R}_{ip}^P in zwei Schritten gebildet. Im ersten Schritt werden die Indizes μ und ν der *on-the-fly* berechneten Dreieindexintegrale in der AO-Basis $(\mu\nu|r_{12}^{-1}|P)$ und $(\mu\nu|r_{12}|P)$ mittels zweier verschiedener Transformationsmatrizen in die MO-Basis transformiert. Während die erste Transformationsmatrix der gewöhnlichen AO-MO-Transformationsmatrix entspricht, werden für die zweite Transformationsmatrix die Koeffizienten der intermediären Molekülorbitale verwendet. Eine mehrfache Berechnung der AO-Integrale ist somit nicht nötig und man erhält die Intermediate G_{ip}^P , $-G_{i^*p}^P$, R_{ip}^P und $-R_{i^*p}^P$. In einem zweiten Schritt wird der MO-Index p der Intermediate G_{ip}^P und R_{ip}^P mit der in die MO-Basis transformierten Matrixdarstellung von T_p^q kontrahiert und auf die Intermediate $-G_{i^*p}^P$ und $-R_{i^*p}^P$ aufaddiert.

Der asymptotische Mehraufwand zur Berechnung der zusätzlichen Intermediate \bar{G}_{ip}^P und \bar{R}_{ip}^P ist in etwa doppelt so groß wie für die Berechnung von \bar{G}_{ip}^P und \bar{R}_{ip}^P und skaliert mit $\mathcal{O}(nN_{\text{AO}}^2N_{\text{Aux}})$ für den ersten und mit $\mathcal{O}(nN_{\text{MO}}^2N_{\text{Aux}})$ für den zweiten Teilschritt. Ersterer trägt jedoch, aufgrund der zu berechnenden AO-Integrale, einen wesentlich größeren Vorfaktor. Die Berechnung der MO-Darstellung des Einelektronen-Operators \hat{T}_1 skaliert mit $\mathcal{O}(N_{\text{MO}}N_{\text{AO}}^2)$ und fällt aufgrund eines kleinen Vorfaktors nicht weiter ins Gewicht. Demgegenüber steht ein enormer Rechenzeitgewinn, da die um bis zu einem Faktor 30 teureren Kommutatorintegrale vermieden werden.

In der Praxis wurde jedoch festgestellt, dass die Matrixdarstellung des Operators der kinetischen Energie zu keiner stabilen Beschreibung der Kommutatorintegrale führt. Selbst für sehr große Basissätze, was zu einer verbesserten Beschreibung der Vollständigkeitsrelation führt, ist die damit berechnete \mathbf{B} -Matrix oft nicht positiv definit. Formt man jedoch \hat{T}_1 wie folgt um,

$$\hat{T}_1 = \hat{f}_1 - \hat{J}_1 + \hat{K}_1 - \hat{V} \quad (3.61)$$

und beachtet, dass \hat{T}_1 und \hat{K}_1 die einzigen Komponenten des Einteilchen-Fockoperators \hat{f}_1 sind, welche nicht mit r_{12} und r_{12}^{-1} vertauschen, so lassen sich alternative Formulierungen der Kommutatorintegrale bilden.

$$\left[\hat{T}_1, r_{12} \right] \approx \left[(\hat{f}_1 + \hat{K}_1), r_{12} \right] \quad (3.62)$$

$$\left[\hat{T}_1, r_{12}^{-1} \right] \approx \left[(\hat{f}_1 + \hat{K}_1), r_{12}^{-1} \right] \quad (3.63)$$

Der zu Beginn des Abschnitts hergeleitete Formalismus kann, bis auf die Definition der

intermediären Molekülorbitale p^* , ohne Änderungen übernommen werden. Unter Verwendung kanonischer Hartree-Fock-Orbitale ergibt sich für diese.

$$|p^*\rangle = - \sum_s |s\rangle [f + K]_s^p = - \sum_s |s\rangle (\delta_s^p \epsilon_p + K_s^p) \quad (3.64)$$

Da die explizite Berechnung der Matrixdarstellung des Austauschoperators mit $\mathcal{O}(oN_{\text{AO}}^4)$ skaliert, wobei o die Anzahl aller besetzten Molekülorbitale angibt, kann dieser Ansatz nur für kleine Basissätze von Nutzen sein. Für große Basissätze übersteigt die Zeit zur Berechnung von K_s^p die Zeit zur Berechnung der herkömmlichen Vierindexkommutatorintegrale, welche mit $n^2 N_{\text{MO}}^2 N_{\text{Aux}}$ skalieren.

Wie im Abschnitt 5.3 diskutiert wird, lässt sich diese Näherung unter bestimmten Anforderungen an den Basissatz stabil anwenden. In der Regel erhält man, vermutlich durch Fehlerkompensation, bereits für einen Basissatz von *quadruple*- ζ -Qualität RI-MP2-R12/A Grundzustandsenergien, welche näher am Basissatzlimit liegen, als die konventionell berechneten RI-MP2 und RI-MP2-R12/A Grundzustandsenergien in den Basissätzen mit *quintuple*- ζ - oder sogar *sextuple*- ζ -Qualität. Zur Unterscheidung der konventionell berechneten RI-MP2-R12/A Energien von den auf diese Weise genäherten Energien, werden letztere in dieser Arbeit mit RI-MP2-R12/A_K bezeichnet.

Motiviert durch die erzielte Geschwindigkeitssteigerung bei kleineren Basissätzen wurde versucht, auch die Berechnung von \mathbf{K} zu umgehen, welche insbesondere für große Basissätze zum zeitbestimmenden Schritt der Dreindexintegralberechnung wird. Schlüsselidee hierfür ist wiederum die RI-Näherung. Formuliert man \mathbf{K} in der Mullikenschen Notation und beschränkt sich auf reelle Wellenfunktionen, so ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\langle p | \hat{K}_1 | q \rangle = \sum_o \langle op | r_{12}^{-1} | qo \rangle = \sum_o \langle op | r_{12}^{-1} | oq \rangle \quad (3.65)$$

Letzteres Integral lässt sich mittels RI-Näherung, ähnlich wie im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, approximieren.

$$\langle p | \hat{K}_1 | q \rangle \approx \sum_o \sum_P G_{op}^P G_P^{oq} \quad (3.66)$$

Die Berechnung der zusätzlich benötigten Dreindexintermediate G_{op}^P skaliert mit $\mathcal{O}(oN_{\text{AO}}^2 N_{\text{Aux}})$. Sofern die *frozen-core*-Näherung verwendet wird, bei der

die Elektronenkorrelation der innersten Elektronen nicht berücksichtigt wird, ist die Berechnung teurer als die für das herkömmliche Intermediat G_{ip}^P . Jedoch ist die Kontraktion zu den Vierindexintegralen g_{op}^{oq} , welche mit $\mathcal{O}(oN_{\text{MO}}^2 N_{\text{Aux}})$ skaliert, um eine Größenordnung weniger aufwändig als die der für die Vierindexintegrale g_{ij}^{pq} benötigten Kontraktionen. Energien, welche mit dieser letzten Näherung erhalten wurden, werden in dieser Arbeit mit RI-MP2-R12/ A_{RI-K} bezeichnet. Die Gleichungen für die RI-genäherten Kommutatorintegrale wurden in den Unterprogrammen `rir12trf`, `rir12rik` und `rir12grt` implementiert. Die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse werden in Abschnitt 5.3 diskutiert.

4 Ergebnisse mit den Implementierungen von MP2-R12

4.1 Untersuchung schwacher Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Aromaten

Wasserstoff ist ein Hoffnungsträger zur Speicherung und emissionsarmen Nutzung von Energie. Es wurden einige Methoden zur Speicherung von Wasserstoff entwickelt. Dazu zählen Hochdrucktanks, Wasserstoffverflüssigung und Speicherung in Feststoffen [55]. Die Speicherung in Feststoffen basiert einerseits auf Chemisorption, wie es in den intensiv erforschten Metallhydriden der Fall ist, und andererseits auf Physisorption an großen internen Flächen, wie zum Beispiel bei Aktivkohle oder Zeolithen. Während die bisher untersuchten Materialien nur relativ kleine Speicherkapazitäten für molekularen Wasserstoff bieten, sind die von Yaghi *et al.* [56, 57] synthetisierten, netzartigen metallorganischen Gerüststrukturen (*engl.: metal organic framework* (MOF)) erfolgversprechender. Bei Raumtemperatur und einem Druck von 20 bar werden Beladungen von einem Gewichtsprozent gefunden [57]. Die kubische Struktur der MOFs ist aus ZnO_4 -Tetraedern aufgebaut, welche über jeweils sechs aromatische Dicarbonsäuren miteinander verknüpft sind.

Die neuen Entwicklungen der adsorptiven Wasserstoffspeicherung sind die Motivation für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Wechselwirkungen von molekularem Wasserstoff mit aromatischen Systemen [58]. Ein möglicher Weg, die Speicherkapazität der MOFs zu erhöhen, ist, die die ZnO_4 -Tetraeder verbindenden aromatischen Systeme zu modifizieren. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten von H_2 an unterschiedlich substituierte Aromaten untersucht. Eine effiziente und ökonomische Speicherung ist nur bei hohen Beladungsdichten möglich. Aus diesem Grund beschränkt sich die Arbeit auf Untersuchungen von Benzolderivaten bestehend aus Ato-

men der ersten zwei Perioden des Periodensystems. In einem ersten Schritt wurde am Beispiel von Fluorbenzol der Effekt einer großen Anzahl verschiedener Adsorptionspositionen auf die Wechselwirkungsenergien untersucht. Unter Verwendung der von H_2 am $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ favorisierten Bindungsposition wurden unterschiedlich substituierte Benzolderivate $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{H},\text{F},\text{OH},\text{NH}_2,\text{CH}_3,\text{CN}$) untersucht. Um auch die durch die Vergrößerung des aromatischen Systems veränderten Adsorptionsverhältnisse zu berücksichtigen, wurden auch Rechnungen an Naphthalin, Azulen, Anthracen und Coronen durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass die realen MOFs Carboxylgruppen enthalten, wurde versucht, durch Berechnung der Wechselwirkungsenergie von H_2 mit Terephthalsäure und dem Dilithiumsalz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOLi})_2$ eine bessere Abschätzung zu bekommen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen basieren hauptsächlich auf RI-MP2 Rechnungen. Für die Untersuchungen der Effekte von höheren Anregungen und Basissatzeffekte wurden Coupled-Cluster-Berechnungen angestellt. Es wurden sowohl die Ein- und Zweifachanregungen (CCSD) als auch die durch Störungstheorie ermittelten Dreifachanregungen (CCSD(T)) verwendet [59, 60]. Zur Untersuchung der Basissatzabhängigkeit wurden Basissätze von mehr als TZVPP-Qualität untersucht. In Anbetracht der Größe der Systeme war die Wahl der Größe der Basis jedoch beschränkt. Stattdessen wurde ausgenutzt, dass die mit MP2-R12/A berechneten Grundzustandsenergien von Molekülen in einer gewählten Basis in der Regel näher am MP2-Basissatzlimit liegen, als die mit MP2 berechneten in der nächst größeren Basis.

Im Folgenden wird zunächst die Vorgehensweise beschrieben. Die anschließende Diskussion der Ergebnisse untergliedert sich in vier Abschnitte, wobei zunächst die optimale Bindungsposition von H_2 an die Aromaten diskutiert wird. Danach wird die Wirkung von verschiedenen Substituenten, die Verwendung höherkorrelierter Methoden und auch die Vergrößerung der aromatischen Systeme auf die Wechselwirkungsenergie diskutiert.

4.1.1 Vorgehensweise

Alle hier untersuchten Strukturen wurden auf RI-MP2-Niveau unter Verwendung von TZVPP Basissätzen [61, 62] und den dafür entwickelten Auxiliarbasissätzen [36] optimiert. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [63, 64] durchgeführt. Die Korrelation der 1s Orbitale von C, N, O, und F wurde in den RI-MP2-Berechnungen nicht berücksichtigt (*frozen-core-Näherung*). Die Coupled-Cluster-Berechnungen (CCSD(T)) wurden mit dem Programmpaket MOLPRO [30,65,66] unter Verwendung der gleichen Basissätze und der *frozen-core*-Näherung durchgeführt. MP2-R12/A-

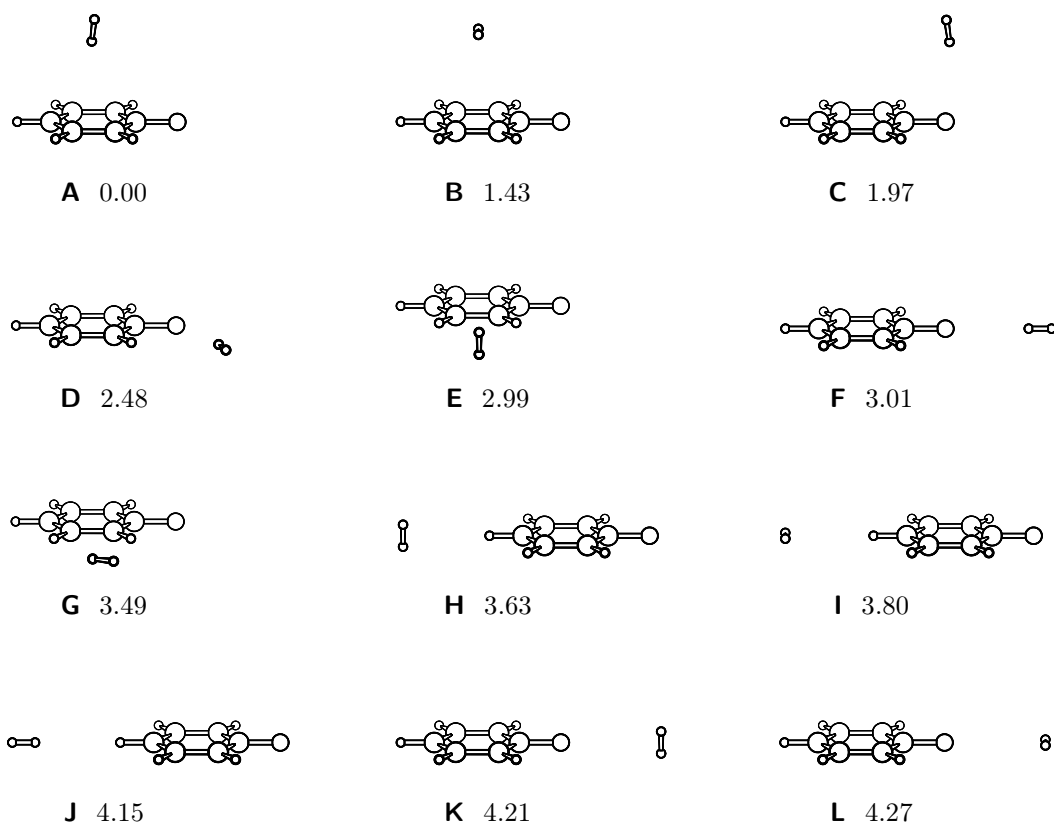


Abbildung 4.1: Strukturen stationärer Punkte von $\text{H}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ und relative RI-MP2/TZVPP Wechselwirkungsenergien in kJ/mol.

Korrelationsenergien wurden mit dem in dieser Arbeit weiterentwickelten Programmpaket SORE berechnet. Als Basissatz für diese Berechnungen wurden aug-cc-pVTZ' und aug-cc-pVQZ' verwendet, die aus den Dunning'schen Basissätzen [62] durch Entfernen der Basisfunktionen mit der höchsten l -Quantenzahl erhalten wurden. Ein Grund für diese Wahl ist die Limitierung von SORE auf f-Basisfunktionen. Für alle Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome am Aromaten, wird die aug-cc-pVQZ' Basis verwendet, für die übrigen die aug-cc-pVTZ'. Alle Wechselwirkungsenergien wurden um den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) durch Anwendung der *counterpoise*-Methode [67] korrigiert. Für einige der Strukturen wurde die Ordnung der stationären Punkte durch Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen mittels numerischer Differentiation analytischer Gradienten bestimmt.

4.1.2 Adsorptionspositionen von H_2 an C_6H_5F

In Abbildung (4.1) sind die berechneten stationären Punkte für die Adsorption von H_2 an C_6H_5F und deren Energiedifferenz zur energetisch stabilsten Struktur **A** dargestellt. Struktur **A** stellt ein Minimum auf der Potentialhyperfläche dar. Die Achse der Wasserstoffbindung des H_2 -Moleküls zeigt nahezu direkt in die Mitte des Rings. Struktur **B** liegt um 1,43 kJ/mol höher in der Energie und stellt einen Übergangszustand dar. Die Strukturen **C** (Minimum) und **D** (Übergangszustand) sind um 1,97 kJ/mol und 2,48 kJ/mol gegenüber **A** destabilisiert. Die erste Struktur (**C**), in der die Achse des Wasserstoffmoleküls in der Ebene des Aromaten liegt, ist somit um mehr als 2 kJ/mol weniger stabil als **A**. Alle darüber hinaus gefundenen Strukturen (**D-L**) weisen eine um mehr als 3 kJ/mol gegenüber **A** abweichende Bindungsenergie auf. Allen diesen Strukturen gemein ist die Anordnung des Wasserstoffmoleküls bezüglich der Ebene des Aromaten. In den Strukturen **E**, **H** und **K** liegt das H_2 -Zentrum in der Aromatenebene, die Achse steht senkrecht dazu. Demgegenüber liegt das H_2 -Molekül in den Strukturen **D**, **F**, **G**, **I**, **J** und **L** in der durch die Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene.

Die stabilsten Anordnungen des Wasserstoffmoleküls gegenüber dem Fluorbenzolmolekül sind somit solche, in denen sich das H_2 -Molekül über der Aromatenebene befindet. Die bevorzugte Orientierung der H_2 -Bindungsachse steht fast senkrecht zur Fluorbenzolebene und zeigt in die Mitte des Rings. Die Minimumsstruktur **C**, in der die H_2 -Bindungsachse in Richtung Fluoratom zeigt, ist wie gesagt um 1,97 kJ/mol weniger stabil. Dies entspricht in etwa der Hälfte der berechneten Wechselwirkungsenergie der Struktur **A**. Für die folgenden Untersuchungen an Benzolderivaten wurden deshalb Strukturen des Typs **A** untersucht. Unterschiedliche Substituenten, wie zum Beispiel eine NH_2 -Gruppe, werden sicherlich stärker mit dem Wasserstoffmolekül wechselwirken, als es ein kleines und hartes Fluoratom vermag. Die Wechselwirkung von H_2 mit der hohen π -Elektronendichte des Aromaten wird jedoch als dominant angesehen.

4.1.3 Wechselwirkungen von H_2 mit unterschiedlich substituierten Benzolen

Die optimierten Adsorbatstrukturen von H_2 mit verschiedenen substituierten Benzolderivaten sind in Abbildung (4.2) aufgeführt. Die angegebenen Wechselwirkungsenergien wurden um den Basissatzsuperpositionsfehler korrigiert und stellen Minima auf der Potentialhyperfläche dar. Die MP2/TZVPP-Wechselwirkungsenergie von H_2 mit Benzol wurde

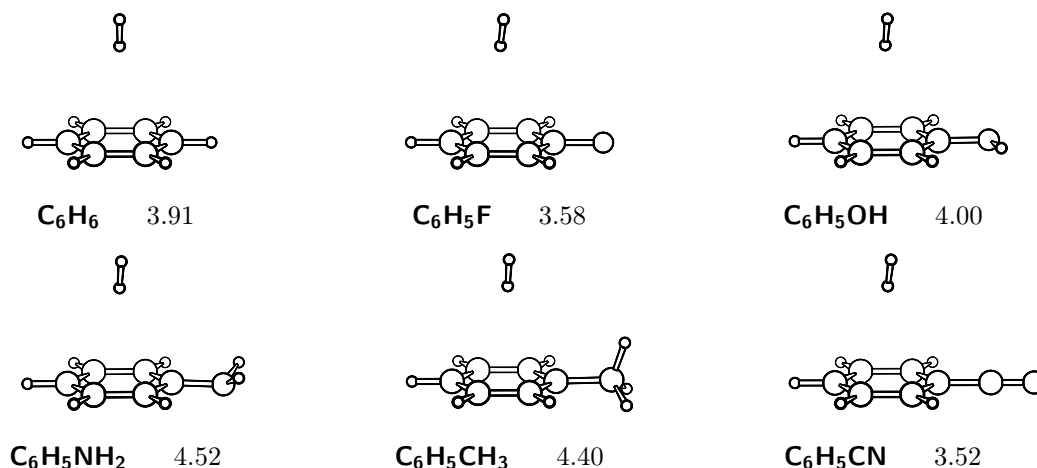


Abbildung 4.2: Strukturen der Adsorbatkomplexe von Wasserstoff an verschieden substituierte Benzol-derivate $\text{H}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ und um BSSE korrigierte RI-MP2/TZVPP Wechselwirkungsenergien in kJ/mol.

zu 3,91 kJ/mol berechnet und ist somit um 0,33 kJ/mol größer als beim Fluorbenzol. Die Energie der Wechselwirkung steigt ausgehend vom Fluorbenzol über Phenol zu Anilin jeweils um 0,5 kJ/mol auf 4,00 kJ/mol und 4,52 kJ/mol an. Der berechnete Wert für Toluol ist mit 4,40 kJ/mol nur wenig kleiner als für Anilin. Die geringste Wechselwirkungsenergie wird für das Benzonitriladdukt erhalten.

Die Unterschiede in den Wechselwirkungsenergien ergeben sich aus dem Zusammenspiel von elektrostatischen, sterischen (Pauli-Prinzip) und Dispersionswechselwirkungen und korrelieren mit der Fähigkeit des Substituenten, das aromatische System elektronisch anzureichern. Mit nur einem einsamen Elektronenpaar und einer wenig größeren Elektronegativität als Kohlenstoff scheint Stickstoff dafür die optimalen Eigenschaften zu besitzen. Die größere Elektronegativität von Sauerstoff und Fluor senkt die Elektronendichte des Aromaten und führt somit zu einer schwächeren Wechselwirkung. Für eine Ausweitung des delokalisierten π -Elektronensystems auf den Substituenten fehlen dem Toluol einsame Elektronenpaare, worauf der Energieunterschied zum Anilin beruht. Die elektronenziehende Wirkung der CN-Gruppe senkt ebenfalls die Elektronendichte des Aromaten.

Die Unterschiede in den berechneten Wechselwirkungsenergien gehen mit einer Änderung der Abstände von H_2 zur Aromatenebene einher und sind in Tabelle (A.1) aufgeführt. Mit steigender Wechselwirkungsenergie werden kürzere Abstände gefunden und vice versa. Die größte Distanz von 271 pm wird für Benzonitril ermittelt und der kürzeste Abstand wird für das am stärksten wechselwirkende Anilin- H_2 -System mit 266 pm gefunden.

4.1.4 Vergleich von MP2, MP2-R12/A und CCSD(T)

Um die Qualität der mit RI-MP2/TZVPP erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren, wurden für ausgewählte Systeme MP2-R12/A- und CCSD(T)-*single-point*-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden für CCSD(T) TZVPP- und für MP2-R12/A die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen aug-cc-pVQZ'-Basissätze verwendet. Die berechneten Wechselwirkungsenergien sind in Tabelle (A.2) angegeben. Die Größe der einzelnen Beiträge, welche auf einer Vergrößerung der verwendeten Basissätze, die Einbeziehung von linear von interelektro-nischen Abstand abhängenden Termen, sowie Termen höherer Anregungen beruhen, sind für die verschiedenen System sehr ähnlich. Die Vergrößerung der Einelektronenbasis von TZVPP auf aug-cc-pVQZ' erhöht die RI-MP2 Wechselwirkungsenergie für das H₂-Benzol-System um 0,89 kJ/mol. Werden die R12-Terme mit einbezogen, wird ein weiterer Anstieg um 0,11 kJ/mol festgestellt. Für alle in Tabelle (A.2) angegebenen Systeme ergibt sich in etwa derselbe Zusammenhang. Demnach steigt die RI-MP2-Wechselwirkungsenergie durch die Vergrößerung der Basis um 0,89 bis 0,95 kJ/mol und die Beiträge der R12-Terme ergeben einen weiteren Anstieg um 0,08 bis 0,12 kJ/mol.

Werden jedoch die berechneten RI-MP2-Ergebnisse mit denen von CCSD(T) verglichen, so wird eine Abnahme der Wechselwirkungsenergie festgestellt. Für Benzol liefert die CCSD(T)-Berechnung einen um 0,85 kJ/mol niedrigeren Wert. Etwas größere Differenzen werden für die Adsorbate von H₂ an Anilin und Toluol ermittelt. Werden für Anilin die CCSD(T)/TZVPP- und die RI-MP2/TZVPP-Werte von den MP2-R12/A-Werten in der aug-cc-pVQZ' subtrahiert, so wird eine Abschätzung für die Wechselwirkungsenergie von 4,64 kJ/mol gefunden. Dieser Wert unterscheidet sich nur um 0,12 kJ/mol vom RI-MP2/TZVPP-Wert. Während die Vergrößerung der Einelektronenbasis und die Berücksichtigung der R12-Terme die Wechselwirkungsenergien erhöhen, werden sie durch die Berücksichtigung von höheren Anregungen durch Verwendung von CCSD(T) in etwa um den gleichen Betrag gesenkt. Daher stellt RI-MP2/TZVPP für die betrachteten Systeme eine gute Methode dar. Die Qualität der berechneten Wechselwirkungsenergien beruht jedoch auf einer Fehlerkompensation, da RI-MP2/TZVPP Ergebnisse liefert, welche weder am Einelektronenbasissatzlimit noch am Limit in Hinblick auf die Mehrteilchenbasis liegen. Die Fehler tragen jedoch ein unterschiedliches Vorzeichen. Die Fehlerkompensation wird beim Übergang zu größeren Basissätzen teilweise aufgehoben. Dennoch ist davon auszugehen, dass die um den *Triples*-Beitrag von CCSD(T) korrigierten MP2-R12/A-Wechselwirkungsenergien genauer sind, da sie die Fehler in der Ein- und Mehrelektronenbasis reduzieren. Sie sind in Tabelle (A.2) unter MP2-R12-T aufgeführt.

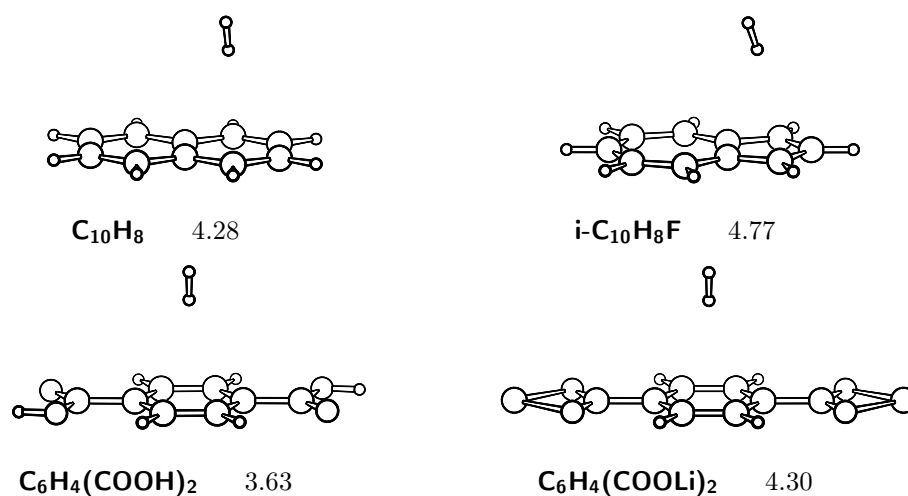


Abbildung 4.3: Strukturen der Adsorbatkomplexe von Wasserstoff an ausgewählte aromatische Systeme und um BSSE korrigierte RI-MP2/TZVPP Wechselwirkungsenergien in kJ/mol.

4.1.5 Wechselwirkungen von H_2 mit größeren aromatischen Systemen

Die für die größeren Adsorbatkomplexe berechneten Wechselwirkungsenergien von Naphthalin, Anthracen und Coronen mit H_2 sind in Tabelle (A.2) aufgeführt. Die Adsorption von H_2 an Anthracen und Coronen wurde für die Konfiguration, in der die H_2 -Bindungsachse auf die Mitte des zentralen Rings zeigt, berechnet. In Abbildung (4.3) sind die Minimumstrukturen der Adsorbatkomplexe von H_2 an Naphthalin, Anthracen, Terephthalsäure und Dilithiumterephthalat dargestellt. Die Wechselwirkungsenergien von Naphthalin und Anthracen mit H_2 betragen 4,28 und 4,70 kJ/mol und sind um 0,4 und 0,8 kJ/mol größer als für das H_2 -Benzolsystem. Die Erweiterung des aromatischen Ringsystems um jeweils einen Ring von unterschiedlichen Seiten erhöht die Wechselwirkungsenergie in jedem Schritt um etwa 0,4 kJ/mol. Wird der zentrale Ring von insgesamt sechs aromatischen Kohlenstoffringen komplett umschlossen, wie es für das Coronen der Fall ist, berechnet sich die Wechselwirkungsenergie zu 5,4 kJ/mol. Demnach führt die Erweiterung des π -Elektronensystems zu einem Anstieg der Wechselwirkungsenergie. Die berechnete Wechselwirkungsenergie von Azulen ist mit 4,77 kJ/mol um 0,5 kJ/mol größer als beim Isomer Naphthalin. Das Wasserstoffmolekül ist im H_2 -Azulen-Komplex über dem Fünfring angeordnet, was vermutlich durch die gegenüber dem Siebenring erhöhte Elektronendichte verursacht wird. Die Achse der H_2 -Bindung ist um $18,2^\circ$ gegen die Senkrechte zur Aromatenebene verkippt, was durch das Dipolmoment des Aromaten ver-

ursacht wird. Obwohl sich die Wechselwirkungsenergien zwischen dem H₂-Naphthalin- und dem H₂-Azulen-System unterscheiden, ist der Abstand des Wasserstoffmoleküls zur Aromatenebene mit 267 pm gleich groß. Der in Abschnitt 4.1.3 gefundene Zusammenhang zwischen Wechselwirkungsenergie und Abstand lässt sich hier nur erklären, wenn der effektive Abstand des H₂-Moleküls von den nächsten Kohlenstoffatomen betrachtet wird. Dieser ist im Azulen-Komplex um 9 pm kürzer. Dennoch ist fraglich, ob die gegenüber Naphthalin größere Wechselwirkungsenergie mit einem einzelnen Wasserstoffmolekül mit einer Steigerung des H₂-Bedeckungsgrades gleichzusetzen ist, da Naphthalin zwei gleiche Koordinationszentren aufweist. Die Berechnung (ohne BSSE-Korrektur) für ein H₂-Molekül mit dem Siebenring des Azulens ergibt eine um 0,76 kJ/mol geringere Wechselwirkungsenergie. Werden mehrere Wasserstoffmoleküle adsorbiert, so ist der Unterschied in den Wechselwirkungsenergien zwischen H₂-Naphthalin und H₂-Azulen nur gering.

Die hier gefundene Steigerung der Wechselwirkungsenergien mit der Vergrößerung des aromatischen Systems stimmen gut mit den Ergebnissen von Heine *et al.* [68] überein. Die dort berechneten Energien sind größer, was jedoch auf eine fehlende BSSE-Korrektur zurückgeht. Es wird behauptet, auf diese Weise MP2-Energien zu erhalten, welche näher am Basissatzlimit liegen. Allerdings würde die Einbeziehung von Korrelationstermen für höhere Anregungen diese Werte erniedrigen, weshalb dem Argument der Autoren, dass deren berechnete Energien zu klein sind, widersprochen wird.

Während die hier berechneten Energien gut mit denen von Heine *et al.* [68] übereinstimmen, stehen sie jedoch im Konflikt zu den Ergebnissen von Tran *et al.* [69], welche nur eine geringe Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie mit der Größe des aromatischen Systems fanden. Tran *et al.* berechneten die Wechselwirkungsenergie von H₂ mit Anthracen zu 5,15 kJ/mol und mit Coronen zu 5,27 kJ/mol, was gegenüber der H₂-Benzolwechselwirkungsenergie von 4,94 kJ/mol nur einer geringen Steigerung entspricht. Weiterhin ist das Wasserstoffmolekül in ihren Rechnungen parallel zur Aromatenebene angeordnet und die senkrechte Ausrichtung führt zur einer Absenkung auf 4,18 kJ/mol für Anthracen und 3,85 kJ/mol für Coronen. Grund dafür ist der von Tran *et al.* verwendete Bifunktionalansatz, welcher für beide Orientierungen des H₂-Moleküls gegenüber Benzol nur einen Energieunterschied von 0,04 kJ/mol vorhersagt. Mit MP2 wird die senkrecht zur Benzolebene ausgerichtete Konfiguration mit 1,46 kJ/mol favorisiert. Dies stimmt gut mit den in dieser Arbeit berechneten Strukturen des H₂-Fluorbenzolkomplexes überein (vgl. Abbildung (4.1)).

Okamoto und Miyamoto [70] berechneten die MP2-Wechselwirkungsenergie von H₂ mit

Coronen zu 8,4 kJ/mol. Dies ist etwa 50 % größer als der hier berechnete Wert. Es ist nicht klar ersichtlich, ob diese Autoren eine BSSE-Korrektur durchgeführt haben. Ohne diese und in Anbetracht des sehr klein gewählten Basissatzes von *split-valence*-Qualität werden große Abweichungen erwartet.

In den MOFs sind die ZnO_4 -Tetraeder über die Carboxylgruppen von Dicarboxylsäuren verbunden. Die von Yagi *et al.* synthetisierten MOFs sind mittels Terephthalaten verknüpft. Deshalb wurde in diesem ersten Ansatz die freie Terephthalsäure und deren Dilithiumsalz untersucht. Für den H_2 -Terephthalsäurekomplex wird eine BSSE-korrigierte Wechselwirkungsenergie von 3,63 kJ/mol gefunden. Der Wert ist um 0,3 kJ/mol kleiner als der für Benzol und lässt sich mit der elektronenziehenden Wirkung der Carboxylgruppen erklären. Werden die beiden Protonen der Säure durch Lithiumionen ersetzt, steigt die Wechselwirkungsenergie auf 4,30 kJ/mol an und ist somit um 0,4 kJ/mol größer als für das H_2 -Benzoladdukt. Der Einfluss der Zinkzentren auf die Terephthalate wird geringer sein als der für das Lithiumion. Dennoch wird erwartet, dass die H_2 -Dicarboxylat-Wechselwirkungsenergie in Bezug auf das zugrundeliegende aromatische System nicht abnimmt.

Um zu bestimmen, ob die Energie bei der Adsorption von ein oder zwei Wasserstoffmolekülen additiv ist, wurden Berechnungen am Benzol mit je einem H_2 -Molekül auf jeder Seite durchgeführt. Die Dissoziationsenergie für das erste H_2 -Molekül ist mit 3,87 kJ/mol nur um 0,04 kJ/mol kleiner als die für das Entfernen des zweiten H_2 -Moleküls. Die Energien für die Adsorption von H_2 an gegenüberliegende Seiten der Aromatenebene ist demnach additiv.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es gelang, die Wechselwirkungsenergien von H_2 mit verschiedenen substituierten Benzolderivaten und größeren aromatischen Systemen mittels RI-MP2 zu berechnen. Es konnten zwei wesentliche Trends festgestellt werden: Einerseits führen elektronenziehende Substituenten zu einer Abnahme der Wechselwirkungsenergien und andererseits steigt die Wechselwirkungsenergie mit der Ausdehnung des π -Elektronensystems an. Die Ergebnisse wurden mit den höherkorrelierten Methoden MP2-R12 und CCSD(T) verifiziert. Die MP2-R12/A-Methode liefert für die Grundzustandsenergien Werte, welche näher am MP2-Basissatzlimit liegen, als die in der gleichen Basis berechneten RI-MP2-Werte. Dennoch werden mit RI-MP2/TZVPP sehr gute Relativenergien erhalten. Dies ist auf eine Fehlerkompensation des Ein- und Mehrelektronenbasissatzfehlers zurückzuführen und sollte stets durch Kalibrierungsrechnungen überprüft werden. Mit der in SORE implementierten MP2-R12/A-Methode und den in einer kleineren Basis berechneten *Triples*-Korrekturen ist dies nun ressourcenschonend möglich.

4.2 Untersuchungen zur Stabilität von Isomeren des C₂₀-Fullerens

Das kleinste aus Kohlenstoffatomen gebildete geschlossene Fulleren besteht aus 20 Atomen. Neben dieser Käfigstruktur sind auch andere Strukturen, wie zum Beispiel eine Schalen- oder Ringstruktur denkbar. Die Existenz dieser drei Strukturen konnte von Prinzbach *et al.* nachgewiesen werden [71, 72]. Unter theoretischen Gesichtspunkten ist die Bestimmung der Minimumsstruktur und die Berechnung der relativen Energien eine Herausforderung. Einerseits wird erwartet, dass zu einer genauen Beschreibung des Systems dynamische Korrelationseffekte nicht vernachlässigbar sind und andererseits ist durch die Größe der Systeme die Auswahl der möglichen quantenchemischen Methoden limitiert. In der Literatur werden teilweise sehr widersprüchliche Aussagen zur Stabilität der Isomere gefunden. Sokolova *et al.* zeigen [73], dass die publizierten und auf unterschiedlichem quantenmechanischem Niveau berechneten Energiedifferenzen um bis zu 400 kJ/mol variieren. Gründe dafür sind in der Verwendung von unterschiedlichen Grundzustandsgeometrien, Basissätzen und der unzureichenden Beschreibung der dynamischen Korrelationseffekte zu suchen.

Während die MP2- und auch die Coupled-Cluster-Methode übereinstimmende Ergebnisse zur Stabilität des ringförmigen Isomers liefern [74–78], bleibt ungeklärt, ob die Käfig- oder die Schalenstruktur von C₂₀ energetisch stabiler ist. In dieser Arbeit wurden daher die Strukturen und der energetische Unterschied zwischen der Käfig- und der Schalenstruktur mit der RI-MP2- und der im SORE-Programm implementierten MP2-R12-Methode untersucht. Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Methoden und Basissätze erörtert. Anschließend wird in Abschnitt 4.2.2 die RI-MP2-Grundzustandsgeometrie der C₂₀-Isomere untersucht, worauf in Abschnitt 4.2.3 eine Diskussion der MP2-R12-Ergebnisse folgt. Der letzte Abschnitt befasst sich mit der Untersuchung der Effizienz der in dieser Arbeit entwickelten Parallelimplementierung von SORE.

4.2.1 Vorgehensweise

Die untersuchten Strukturen von C₂₀ wurden auf RI-MP2-Niveau unter Verwendung von TZVP- und TZVPP-Basissätzen [61, 62] und den dafür entwickelten Auxiliarbasissätzen [36] optimiert. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [63, 64] durchgeführt. Die Ordnung der gefundenen stationären Punkte auf der Poten-

tialhyperfläche wurde für alle Strukturen durch numerische Differentiation analytischer Gradienten überprüft.

Durch auf die Minimumsstrukturen aufbauenden *single-point*-Rechnungen wurden die MP2-, MP2-R12/A- und MP2-R12/B-Grundzustandsenergien mit dem Programm SORE berechnet. Dafür wurden die Basissätze TZVP, TZVPP und bc20, ein um steile und diffuse Funktionen erweiterter TZVPP-Basissatz, verwendet. Die Konstruktion der bc20-Basis für Kohlenstoff wird kurz erläutert. Ausgehend von TZVPP wird zunächst der kleinste Exponent der ersten kontrahierten s-Schale (15,584185766) dekontrahiert. Die zweite s-Schale mit den Exponenten 6,2067138508 sowie 2,5764896527 und die zwei kleinsten Exponenten der p-Schale (2,3780826883, 0,81433208183) werden ebenfalls dekontrahiert. Zusätzlich werden je eine steile d- und f-Funktion mit den Exponenten 3,8 und 2,2 zur Basis hinzugefügt. Grund dafür ist, dass die in MP2-R12 verwendete Orbitalbasis gleichzeitig zur Darstellung der Identität verwendet wird. Der intrinsische RI-Fehler lässt sich so minimieren. Für eine verbesserte Beschreibung der Wechselwirkung weit entfernter Kohlenstoffatome werden der Basis die diffusen Funktionen der Dunningischen aug-cc-pVTZ-Basis [62] (s: 0,04402, p: 0,03569, d: 0,10000) hinzugefügt. Das Kontraktionsschema ist demnach (12s7p4d2f) / [8s6p4d2f].

4.2.2 RI-MP2-Grundzustandsstrukturen

Die Grundzustandsstrukturen der C_{20} -Isomere wurden mit RI-MP2 auf TZVP- und TZVPP-Niveau berechnet. Abbildung (4.4) zeigt die mit TZVPP geometrieoptimierten D_{3d} - und C_{5v} -Strukturen. Als Startgeometrie wurde jeweils die höchste dem idealisierten Molekül zugrunde liegende Punktgruppensymmetrie gewählt. Aufgrund von Jahn-Teller-Verzerrung stellt die I_h -symmetrische Käfigstruktur kein Minimum auf der Potentialhyperfläche dar. Stattdessen wurden für die Käfigstruktur sowohl für TZVP als auch TZVPP zwei stationäre Punkte (D_{3d} , D_{2h}) gefunden. Durch die Analyse der auf RI-MP2/TZVP- beziehungsweise RI-MP2/TZVPP-Niveau berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen kann die D_{3d} -Struktur einem Minimum auf der Potentialhyperfläche zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu stellt die D_{2h} -Struktur des Käfigs nur einen Sattelpunkt dar und ist um 3,3 kJ/mol gegenüber der D_{3d} -Struktur destabilisiert. Wird die D_{2h} -Struktur entlang der imaginären Mode verzerrt, so konvergiert die Struktur ebenfalls in die D_{3d} -Struktur. Dies steht im Widerspruch zu den von Grimme *et al.* auf gleichem quantenmechanischem Niveau optimierten Strukturen [74]. Die Autoren berichten, durch die Konvergenz der C_2 -symmetrischen HF-Grundzustandsstruktur in eine

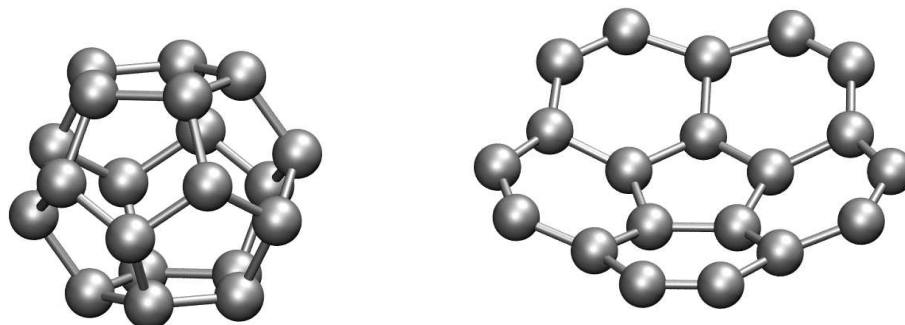


Abbildung 4.4: Mit RI-MP2/TZVPP berechnete Grundzustandsstrukturen von C_{20} . Die Käfigstruktur besitzt D_{3d} - und die Schalenstruktur C_{5v} -Symmetrie.

D_{2h} -Struktur (beim Wechsel der Methode zu RI-MP2) ein D_{2h} -Minimum gefunden zu haben.

Die Grundzustandsgeometrie der C_{20} -Schale hat in den verwendeten Basissätzen eine unterschiedliche Symmetrie. So wird mit TZVP eine C_s - und mit TZVPP eine C_{5v} -symmetrische Grundzustandsgeometrie gefunden. Die mit dem Basissatz TZVP berechnete C_{5v} -Geometrie ist ein stationärer Punkt höherer Ordnung (zwei imaginäre Frequenzen) und ist gegenüber der C_s -Struktur nur um 0,3 kJ/mol weniger stabil. Auch dies steht im Widerspruch zu Grimme *et al.*, welche generell von einer C_{5v} -symmetrischen Grundzustandsgeometrie für die C_{20} -Schale ausgehen.

Aufgrund der unzureichenden Flexibilität zur Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen durch die TZVP-Basis, basieren die nachfolgend vorgestellten MP2- und MP2-R12-Berechnungen auf den TZVPP-Geometrien.

4.2.3 Energiedifferenzen

Die mit den Programmen DSCF und SORE unter Verwendung von TZVP-, TZVPP- und bc20-Basissätzen berechneten HF-Energien, sowie die MP2- und MP2-R12-Korrelationsenergiebeiträge sind in Tabelle (A.3) aufgeführt. Daraus berechnete relative Energien

Tabelle 4.1: Relative Energien der Isomere von C_{20} in kJ/mol. Angegeben sind die berechneten Energiedifferenzen bezüglich der D_{3d} -Käfigstruktur unter Verwendung von *triple- ζ* -Basissätzen. Die Geometrien wurden auf RI-MP2/TZVPP-Niveau ermittelt. Die bc20-Basis wird in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Symmetrie	Basis	HF	MP2	R12/A	R12/B
D_{2h}^a (Käfig)	TZVP	-1,08	3,36	3,87	3,40
	TZVPP	-1,19	3,30	3,22	3,23
	bc20	-1,20	3,27	3,19	3,19
C_{5v} (Schale)	TZVP	-247,13	1,59	146,47	52,64
	TZVPP	-244,02	56,31	74,87	73,34
	bc20	-242,00	48,01	70,02	54,96

^aStationärer Punkt erster Ordnung.

sind in Tabelle (4.1) angegeben. Auf HF-Niveau ist die schalenförmige C_{5v} -Struktur gegenüber der D_{3d} -Käfigstruktur energetisch begünstigt, während durch Hinzunahme von dynamischer Korrelation eine umgekehrte energetische Reihenfolge gefunden wird. Ebenso zeigen die negativen HF-Energien für die D_{2h} -Struktur an, dass auf HF-Niveau eine niedersymmetrische Käfigstruktur bevorzugt wird. Dies deckt sich mit dem von Grimme *et al.* [74] gefundenen HF-Minimum, welches C_2 -Symmetrie besitzt. Durch die Vergrößerung der Basis von TZVP nach bc20 ist für die D_{2h} -Struktur nur eine kleine Änderung von 0,11 kJ/mol in den HF-Relativenergien festzustellen. Demgegenüber wird durch das Hinzufügen zusätzlicher Basisfunktionen eine Stabilisierung der D_{3d} -Struktur von 5,13 kJ/mol gefunden. Grund dafür sind die für ein Kohlenstoffatom verfügbaren Basisfunktionen anderer Kohlenstoffatome. Durch diffuse Funktionen wird die Basis eines Käfig- oder Schalenatoms scheinbar vergrößert und die Beschreibung der Wellenfunktion verbessert. Dieser Effekt ist für die weitaus weniger ausgedehnte Käfigstruktur größer. Ein Vergleich der relativen MP2-Energien zeigt, dass die TZVP-Basis nicht geeignet ist, die energetische Reihenfolge der C_{20} -Strukturen sicher zu beschreiben. Mit MP2/TZVP wird nur ein Unterschied von 1,59 kJ/mol zwischen der D_{3d} - und der C_{5v} -Struktur gefunden. Wird die Basis um diffuse Funktionen erweitert, steigt der Energieunterschied auf 56,31 kJ/mol an. Durch die Verwendung der bc20-Basis sinkt der Energieunterschied um 8,30 kJ/mol auf 48,01 kJ/mol. Die Vergrößerung der Basis hat für die berechnete Relativenergie des D_{2h} -symmetrischen Käfigs praktisch keine Bedeutung. Mit den MP2-R12-Methoden wird die D_{3d} -Struktur energetisch bevorzugt. Bei der Verwendung von MP2-R12/A und einer TZVP-Basis wird der Energieunterschied zwischen

der Schalen- und der Käfigstruktur stark überschätzt. Wird ein weiterer Satz von Polarisationsfunktionen hinzugefügt, halbiert sich dieser Wert. Grund dafür ist die bessere Beschreibung der Vollständigkeitsrelationen, welche zur Vermeidung von Mehrelektronenintegralen in den MP2-R12-Methoden verwendet wird. Für MP2-R12/B trägt dieser Effekt ein umgekehrtes Vorzeichen, so dass bei der Vergrößerung der Basis von TZVP nach TZVPP ein Anstieg in den Relativenergien zu verzeichnen ist.

Der empirisch gefundene Zusammenhang, dass der R12-Korrelationsbeitrag der Methoden MP2-R12/A und MP2-R12/B von verschiedenen Seiten gegen das MP2-Basissatzlimit strebt, lässt sich für eine näherungsweise Bestimmung des MP2-Basissatzlimits ausnutzen. Im vorliegenden Fall gelingt dies nur bedingt. Für die zwei geometrisch sehr ähnlichen Käfigstrukturen (D_{2d} , D_{3h}) sind die mit MP2-R12/A und MP2-R12/B berechneten Relativenergien identisch. Aufgrund dieser Tatsache und dem geringen Absinken der Energiedifferenzen bei der Vergrößerung der Basis ist eine Abschätzung des MP2-Basissatzlimits zu 3,1 kJ/mol möglich. Die Energiedifferenz zwischen dem Schalen- und Käfigisomer lässt sich nicht genau abschätzen, da alle verwendeten Methoden Abweichungen von mehr als 2 kJ/mol bei Basissatzvergrößerung aufweisen. Der Gang der Werte aus Tabelle (A.3) zeigt weiterhin, dass mit der bc20-Basis das MP2-Basissatzlimit noch weit entfernt ist. Der Trend von MP2-R12/A weist jedoch auf eine gegenüber MP2 um etwa 20 kJ/mol größere Stabilisierung der Käfigstruktur hin.

4.2.4 Effizienz der Parallelisierung von SORE

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte parallele Implementierung der Vierindexintegralberechnung wurde für die Berechnungen der C₂₀-Isomere intensiv genutzt. Die effektive Rechenzeit verkürzte sich dadurch um ein Vielfaches. Für eine Überprüfung der Skalierung der Rechenzeit mit der Anzahl der verwendeten Prozessoren wurde die MP2-R12/B-Grundzustandsenergie des D_{3d} -Isomers unter Verwendung einer TZVPP-Basis auf bis zu acht Prozessoren berechnet. In Abbildung (4.5) sind die *speed-up*-Werte für die Berechnung der halbtransformierten Vierindexintegrale gegenüber der Anzahl der verwendeten Prozessoren aufgetragen. Für die Verwendung von ein bis vier Prozessoren wird ein nahezu ideales Skalierungsverhalten ermittelt. Werden mehr als vier Prozessoren verwendet, weichen die berechneten *speed-up*-Werte stärker vom theoretisch möglichen Wert ab. Grund dafür ist die in Abschnitt 3.1.2 diskutierte gleichmäßige Verteilung der Berechnungsaufgaben auf alle zur Verfügung stehenden Prozessoren. In Tabelle (A.4) sind die

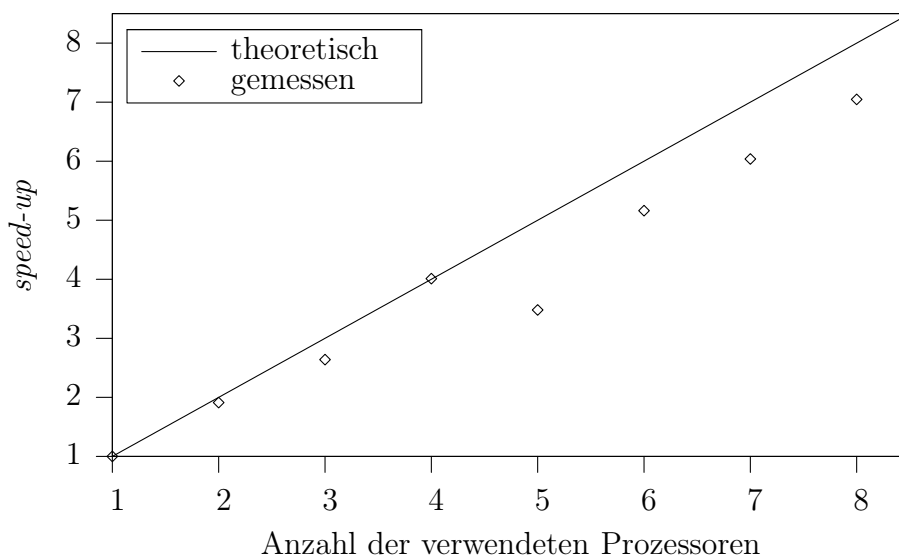


Abbildung 4.5: Steigerung der effektiven Rechengeschwindigkeit durch die Parallelisierung der ersten Halbtransformation bei der Berechnung von Vierelektronenintegralen.

gemessenen Zeiten pro Prozessor angegeben. Die Parallelimplementierung lässt sich sehr effizient auf modernen zwei- und vierkernigen Prozessorsystemen einsetzen.

4.3 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass mit der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung der MP2-R12/A-, MP2-R12/A'- und MP2-R12/B-Methode in das Programm SORE eine Kalibrierung von MP2-Ergebnissen möglich ist. Durch die Kombination von MP2-R12/A- und CCSD(T)-Ergebnissen werden hochgenaue Abschätzungen für die Größe von schwachen Wechselwirkungsenergien erhalten [79–81]. Anhand der im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellten Berechnungen, die Berechnung der Wechselwirkung von Aromaten mit molekularem Wasserstoff, konnten Strukturprinzipien zur Steuerung der Größe der attraktiven Wechselwirkungsenergien abgeleitet werden. So führt eine Vergrößerung des mit H_2 wechselwirkenden aromatischen Systems zu einer stärkeren Bindung. Elektronenziehende Substituenten hingegen verringern die Wechselwirkungsenergie.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden die Energieunterschiede zwischen C_{20} -Isomeren untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass zur genauen Beschreibung der MP2-Grundzustandsgeometrien von großen Molekülen mindestens Basissätze von TZVPP-Qualität benötigt werden. Die Kombination von MP2-R12/A- und MP2-R12/B-Ergebnissen erlaubt

für Systeme, welche sich in ihrer Geometrie nur wenig voneinander unterscheiden, eine genaue Abschätzung des MP2-Basissatzlimits von Energiedifferenzen. Zur Berechnung von Energiedifferenzen unterschiedlich großer Moleküle werden jedoch Basisfunktionen höherer l -Quantenzahlen benötigt. Der damit einhergehende Anstieg der Rechenzeiten stellte die Motivation zur Implementierung der effizienten RI-MP2-R12-Methoden dar, welche im folgenden Kapitel untersucht wird.

Durch die Optimierung der Programmstruktur und die Parallelisierung der Vierindexintegralberechnung ist es gelungen, die effektiven Rechenzeiten zu senken. Die Berechnung quantenmechanischer Systeme von mehr als 20 Atomen wurde dadurch zugänglich.

5 Ergebnisse mit den Implementierungen von RI-MP2-R12

In diesem Kapitel werden die Implementierung von RI-MP2-R12/A und die Näherungen RI-MP2-R12/A_K, RI-MP2-R12/A_{RI-K} und RI-MP2-R12/A_{loc} anhand von Beispielen untersucht. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Definition von Kriterien zur Untersuchung von Effizienz und Genauigkeit einer Methode bzw. deren Implementierung. Ebenso werden die für die folgenden Abschnitte benötigten Testsysteme und Basissätze festgelegt. Im zweiten Abschnitt wird die verbesserte Implementierung von RI-MP2-R12/A im Vergleich zur Referenzimplementierung und zu anderen MP2-Methoden untersucht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Näherungen, welche einerseits lokalisierte Molekülorbitale und andererseits Näherungen für die Kommutatorintegrale ($ip[[\hat{T}_1, r_{12}]]jq$) verwenden, werden im dritten Abschnitt betrachtet. Der letzte Abschnitt befasst sich mit der Berechnung der Grundzustandsenergien einer Reihe kleinerer Moleküle und der daraus berechneten Reaktionsenthalpien.

5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Für die Beurteilung der Qualität und Effizienz einer Methode bzw. Implementierung lassen sich mehrere Kriterien festlegen. Dabei ist stets zwischen der Qualität der mit einer Methode gewonnenen Ergebnisse und der Effizienz der gewählten Implementierung zu unterscheiden. So wird zum Beispiel aufgrund der schnelleren Basissatzkonvergenz erwartet, dass Ergebnisse einer MP2-R12-Rechnung näher am MP2-Basissatzlimit liegen, als die im selben Basissatz berechneten MP2-Ergebnisse. Werden korrelationskonsistente Basissätze verwendet, deren Größe und maximale l -Quantenzahlen mit der

Tabelle 5.1: Hierarchie der verwendeten Näherungen und Angabe der für RI-Näherungen verwendeten Auxiliärbasen. In der Spalte RI-Basis ist der verwendete Auxiliärbasistyp angegeben. MO kennzeichnet die Molekülorbitalbasis und Aux kennzeichnet die für RI-MP2 optimierte separate Auxiliärbasis.

Näherung	RI-Basis	MP2	RI-MP2	MP2-R12/A	RI-MP2-R12/			
					A	A _K	A _{RI-K}	A _{loc}
n-e ⁻ -Integrale ^a	MO	—	—	ja	ja	ja	ja	ja
2-e ⁻ -Integrale	Aux	nein	ja	nein	ja	ja	ja	ja
$[(\hat{f}_1 + \hat{K}_1), r_{12}]^b$	MO	nein	nein	nein	nein	ja	ja	nein
$[(\hat{f}_1 + \hat{K}_1), r_{12}]^{RIc}$	Aux	nein	nein	nein	nein	nein	ja	nein
nicht-invariant	-	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja

^a $n = \{3, 4\}$

^bDie Kommutatorintegrale $[\hat{T}_1, r_{12}]$ werden durch die Matrixdarstellungen von \hat{f}_1 und \hat{K}_1 vermieden.

^cDie Kommutatorintegrale $[\hat{T}_1, r_{12}]$ werden durch die Matrixdarstellung von \hat{f}_1 und die RI-genäherte Matrixdarstellung von \hat{K}_1 vermieden.

Kardinalzahl X steigt, so findet man, dass die in einer Basis mit der Qualität X berechneten MP2-R12-Grundzustandsenergien in etwa denen in $(X + 1)$ berechneten MP2-Grundzustandsenergien entsprechen. Ziel ist es, den Mehraufwand zum Erreichen dieses Qualitätsgewinns so gering zu halten, dass diese Ergebnisse auch mit einer Ersparnis an Rechenzeit erhalten werden können. Zur Steigerung der Effizienz werden mehrere RI-Näherungen verwendet und somit Fehlerquellen eingeführt, die es zu untersuchen gilt. In Tabelle (5.1) sind alle getroffenen Näherungen aufgeführt. Der in der ersten Zeile aufgeführte RI-Fehler zur Vermeidung von Mehrelektronenintegralen wird hier nicht bestimmt, da für die Berechnung der exakten MP2-R12/A-Energie von Molekülen kein Programm existiert. Der eingeführte RI-Fehler lässt sich jedoch durch die Wahl einer ausreichend großen Orbitalbasis, welche ihrerseits zur Darstellung der Identität genutzt wird, minimieren. Prinzipiell würden sich die exakten MP2-R12/A-Energien von Molekülen durch Extrapolation aus mit der ABS-Näherung [82] berechneten Energien nähern lassen. Hier auf wurde jedoch aufgrund des Fehlens geeigneter Extrapolationsfunktionen verzichtet.

Für die übrigen Fehler resultieren folgende Kriterien zur Beurteilung der Qualität.

- Abweichung von RI-MP2 und RI-MP2-R12/A bezüglich des RI-MP2-Basissatzlimits (methodischer Fehler).
- Unterschied der RI-Fehler von RI-MP2 und RI-MP2-R12/A (Näherungsfehler).
- Abweichungen von RI-MP2-R12/A, RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} be-

züglich des RI-MP2-Basisatzlimits (Näherungsfehler).

- Abweichung von RI-MP2-R12/ A_{loc} bezüglich RI-MP2-R12/A (Näherungsfehler).

Zur Beurteilung der Effizienz werden folgende Fragestellungen untersucht.

- Vergleich der Rechenzeiten für MP2-R12/A, RI-MP2-R12/A und RI-MP2.
- Vergleich der Rechenzeiten zwischen der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung (RI-MP2-R12/A) und der Referenzimplementierung (RI-MP2-R12/ A_{ref}).
- Vergleich der Rechenzeiten für RI-MP2-R12/A, RI-MP2-R12/ A_K , RI-MP2-R12/ A_{RI-K} und RI-MP2-R12/ A_{loc} .

5.1.1 Testsysteme

Die Untersuchungen zur Effizienz und Qualität der mit der in dieser Arbeit vorliegenden Implementierung in das Programm RICC2 wurde an zwei Testsystemen vorgenommen.

Für die statistische Auswertung des Konvergenzverhaltens sowie der eingeführten Fehler wurde ein Satz (im Folgenden auch als Testsatz bezeichnet) von 14 kleineren Molekülen (BF_3 , BH_3 , CH_4 , CH_2O , CH_3OH , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CO_2 , HF , H_2O , HNO_3 , NH_3) verwendet. Die Beschränkung auf die Elemente der ersten beiden Perioden wurde getroffen, da zur statistischen Auswertung der Ergebnisse korrelations-konsistente Basisätze verwendet werden. Für die „schwereren“ Elemente werden zur richtigen Beschreibung der Elektronenkorrelation zusätzliche steile und diffuse Funktionen benötigt, was die Vergleichbarkeit und damit die statistische Aussage verfälscht. Dass die Berechnung von Molekülen mit „schwereren“ Elementen kein generelles Problem der R12-Theorie darstellt, wurde unter anderem in [48, 83] gezeigt.

Die Effizienz der Implementierung von RI-MP2-R12/A und deren Näherungen RI-MP2-R12/ A_K , RI-MP2-R12/ A_{RI-K} und RI-MP2-R12/ A_{loc} wurde anhand des skalierbaren Systems der n-Alkane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n = 1 \dots 10, 12, 14, 16, 20$) untersucht. Die Kettenlänge n der Alkane kann, zumindest asymptotisch, direkt als Systemgröße N angesehen werden, da bei deren Verdopplung die Anzahl der Basisfunktionen und der korrelierten Elektronen in etwa um den Faktor zwei wächst. Durch doppelt logarithmische Auftragung von n gegen die benötigte Rechenzeit lassen sich so Aussagen über das Skalierungsverhalten und die Effizienz einer Methode treffen.

Die Grundzustandsgeometrien der Moleküle des Testsatzes sowie die der n-Alkane wurden mit den Programmen DSCF, RICC2 und RELAX des TURBOMOLE-Programmpaketes auf dem Niveau von RI-MP2 berechnet. Für die Geometrieoptimierungen wurde der Basissatz QZVPP [84] und der dafür optimierte Auxiliärbasissatz [85] verwendet. Die Konvergenzkriterien für das HF-SCF Verfahren wurden mit einer maximalen Änderung der HF-Energie von kleiner als $10^{-8} E_h$ und eine maximalen Änderung der Dichte von kleiner als $10^{-8} a_0^{-3}$ relativ hoch gewählt. Dies ist notwendig, da für die Berechnung der auf die HF-Wellenfunktion aufbauenden RI-MP2-Energie und -Gradienten eine möglichst gut konvergierte Wellenfunktion benötigt wird. Als Konvergenzkriterien für die Grundzustandsgeometrien wurden eine maximale Gradientennorm von kleiner als $5 \cdot 10^{-5} E_h/a_0$ in Verbindung mit einer maximalen Änderung der RI-MP2-Energie von kleiner als $10^{-7} E_h$ verwendet. Die berechneten Grundzustandsgeometrien sind in den Tabellen (B.2), (B.3), (B.4-B.8) angegeben.

5.1.2 Berechnung der Korrelationsenergien und Zeitmessungen

Für die Berechnung der verschiedenen MP2-Korrelationsenergien wurden die Programme RICC2, SORE und DALTON verwendet. Während für die Berechnungen mit RICC2 und SORE die mit dem Programm DSCF berechnete HF-Wellenfunktion verwendet wird, benutzt DALTON ein eigenes Unterprogramm namens SIRIUS. Die unterschiedliche Effizienz der Implementierungen wird hier nicht diskutiert, muss jedoch im Hinblick auf die Messung der Gesamtzeit, welche für die Berechnung der Korrelationsenergie eines Moleküls benötigt wird, mit einbezogen werden. Das Konvergenzkriterium, die maximale Änderung der HF-Energie, wurde in beiden Programmen auf $10^{-9} E_h$ gesetzt, obwohl dies in der Praxis auch größer gewählt werden könnte. Für DSCF galt zusätzlich, dass die maximale Änderung der Dichte kleiner als $10^{-9} a_0^{-3}$ sein muss. Um statistisch auswertbare Ergebnisse zu erhalten, wurden für alle Berechnungen die um einen Satz von diffusen Basisfunktionen erweiterten korrelations-konsistenten Basissätze von Dunning *et al.* [86,87] verwendet. Die Berechnung einzelner Moleküle ließe sich auch ohne die diffusen Basisfunktionen durchführen, für die Berechnung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen, einem wichtigen Einsatzgebiet der MP2-Methoden, werden sie jedoch benötigt. Aufbauend auf die berechnete HF-Wellenfunktion wurden die für die verschiedenen Fragestellungen benötigten Korrelationsenergien berechnet. Die MP2- und MP2-R12/A-Energien für die Moleküle des Testsatzes wurden mit den Programmen SORE (aug-cc-pVTZ) und DALTON (aug-cc-pVXZ, $X = Q, 5$) berechnet. Der Grund für den Wechsel von SORE zu

DALTON liegt in der Beschränkung der maximal erlaubten l -Quantenzahl von $l = 3$ für SORE. SORE bietet jedoch gegenüber DALTON den Vorteil, dass auch nicht-abelsche Punktgruppensymmetrien verwendet werden können und das Programm im Allgemeinen etwa doppelt so schnell ist. Die RI-MP2- und RI-MP2-R12/A-Energien sowie die Energien der Näherungen RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} wurden für den Testsatz mit der in dieser Arbeit entwickelten Version des RICC2-Programms berechnet.

Die Berechnung der Korrelationsenergien der n-Alkane dient der Demonstration der Effizienz der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung. Aufgrund der großen Anzahl der durchzuführenden Rechnungen wurde auf exakte Zeitmessungen (Benchmarks) unter Verwendung eines isolierten Rechnersystems verzichtet. Stattdessen wurde ein Rechnerverbundsystem (Cluster) unter Realbedingungen verwendet. Die gemessenen *wall*-Zeiten sind somit fehlerbehaftet und verstehen sich als Richtwerte. Empirisch wurde jedoch gefunden, dass der Fehler der auf diese Weise ermittelten *wall*-Zeiten für die meisten Teilschritte einer R12-Berechnung kleiner als 5 % ist. Lediglich für die I/O-intensive Berechnung der Matrizen **B** und **V** werden bei gleichzeitiger Benutzung der Festplatte durch zwei laufende Prozesse Abweichungen von bis zu 20 % beobachtet. Das verwendete Rechnerverbundsystem besteht aus 16 Knoten. Jeder Knoten verfügt über zwei 3,06 GHz IntelTMXeon Prozessoren, 6 GByte Hauptspeicher und insgesamt 121 GByte Festplattenspeicher. In den Berechnungen wurde der durch die Programme RICC2, SORE und DALTON genutzte Arbeitsspeicher auf 1,8 GByte beschränkt. Für RICC2 wurde der maximale dynamisch allozierbare Speicher auf 1,4 GByte beschränkt. Die Größe des statischen Speichers wurde nur durch die Speicherkapazität der Festplatte limitiert.

Zur Übersicht sind in den Tabellen (5.2) und (5.3) alle durchgeführten Berechnungen und die dabei verwendeten Programme aufgeführt. Einige Berechnungen konnten aufgrund von unzureichendem dynamischem und/oder statischem Speicher nicht durchgeführt werden. Für die Interpretation der Effizienz der vorliegenden Implementierung ist dies jedoch nicht weiter von belang. Während bei der Implementierung der R12-Methoden in das Programm RICC2 auf die Ausnutzung der Molekülsymmetrie verzichtet wurde, werden bei der Berechnung der HF-Energien und der MP2-R12-Energien mit den Programmen DSCF und SORE die volle Punktgruppensymmetrie der Moleküle und bei den Berechnungen mit dem Programm DALTON nur D_{2h} und Untergruppen verwendet. Durch die Ausnutzung der Punktgruppensymmetrien lässt sich der Aufwand zur Berechnung in etwa um den Faktor der Anzahl der Symmetrieoperationen senken. Im Hinblick auf die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung wurde beim Vergleich mit anderen

Tabelle 5.2: Übersicht der für den Testsatz durchgeführten Berechnungen. X bezeichnet die Kardinalzahl des verwendeten aug-cc-pVXZ Basissatzes. Jeder positive Eintrag (+) bezeichnet durchgeführte Berechnungen für ein jedes der 14 Moleküle des Testsatzes.

Programm	Methode	X				
		D	T	Q	5	6
DSCF	HF	+	+	+	+	+
RIcc2	RI-MP2, RI-MP2-R12/A	+	+	+	+	+
RIcc2	RI-MP2-R12/A _K	+	+	+	+	+
RIcc2	RI-MP2-R12/A _{RI-K}	+	+	+	+	+
SORE	MP2-R12/A	+	+	-	-	-
DALTON	HF, MP2-R12/A	-	-	+	+	- ^a

^aDiese Berechnungen wurden als zu aufwändig eingestuft.

Programmen dennoch nicht darauf verzichtet, deren Geschwindigkeitsvorteile durch die Ausnutzung von Punktgruppensymmetrien zu negieren.

5.1.3 Statistische Auswertungen

Basissatzextrapolation

Um eine Aussage über die durch die Wahl der Einelektronenbasis eingeführten Fehler bezüglich des Basissatzlimits zu erhalten, wurden Extrapolationen durchgeführt, welche mit den in einer gewählten Basis erhaltenen Energien verglichen und statistisch ausgewertet wurden.

Die HF-Energie konvergiert exponentiell und somit sehr schnell mit wachsender Basissatzgröße zum Basissatzlimit. Für eine Extrapolation der HF-Energie kann folgende Gleichung verwendet werden [88].

$$E_X^{\text{HF}} = E_\infty^{\text{HF}} + Be^{-\alpha X} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet E_X^{HF} die mit einem Basissatz der Kardinalzahl X erhaltenen HF-Energien und E_∞^{HF} die HF-Energie im Basissatzlimit. Nachteil dieser Gleichung ist, dass zu deren Lösung (drei unbekannte Variablen) drei in unterschiedlichen Basissätzen der Kardinalzahl X berechnete HF-Energien benötigt werden. Halkier *et al.* [88] führten statistische Untersuchungen der auf diese Weise extrapolierten HF-Energien kleinerer Moleküle durch

Tabelle 5.3: Übersicht der für die n-Alkane (C_nH_{2n+2} , $n = 1 \dots 10, 12, 14, 16, 20$) durchgeführten Berechnungen. Die Spalte Symmetrie gibt an, ob die Punktgruppensymmetrie der Moleküle ausgenutzt wurde. X bezeichnet die Kardinalzahl des verwendeten aug-cc-pVXZ Basissatzes. Jeder Eintrag in der Spalte X gibt an, bis zu welcher Kettenlänge n die jeweiligen Berechnungen durchgeführt wurden.

Programm	Methode	Symmetrie	X	
			T	Q
DSCF	HF	ja	20	12
RICC2	RI-MP2	ja	20	12
RICC2	RI-MP2, RI-MP2-R12/A	nein	20	12
RICC2	RI-MP2-R12/ A_{ref}	nein	16	10
RICC2	RI-MP2-R12/ A_K	nein	16	12
RICC2	RI-MP2-R12/ A_{RI-K}	nein	20	12
RICC2	RI-MP2-R12/ A_{loc}	nein	20	12
SORE	MP2-R12/A	ja	10	-
DALTON	HF, MP2-R12/A	ja ^a	6	3

^aAufgrund der Beschränkung auf D_{2h} und Untergruppen: CH_4 (C_{2v}) und C_2H_6 (C_{2h})

und stellten fest, dass die mit $X = \{4, 5, 6\}$ extrapolierten Energien schlechtere Ergebnisse darstellten, als die mit $X = 6$ berechneten an sich. Aus diesem Grund wird die HF-Energie in dieser Arbeit nicht extrapoliert. Stattdessen wird die Näherung $E_\infty^{HF} \approx E_6^{HF}$ verwendet.

Die MP2-Korrelationsenergien lassen sich dagegen sehr gut mit folgender von Helgaker *et al.* [89, 90] vorgeschlagenen Gleichung extrapolieren.

$$E_X^{MP2} = E_\infty^{MP2} + AX^{-3} \quad (5.2)$$

Die extrapolierte MP2-Energie des Basissatzlimits bestimmt sich demnach mit folgender Zweipunktformel.

$$E_\infty^{MP2} = \frac{(X-1)^3 E_{X-1}^{MP2} - X^3 E_X^{MP2}}{(X-1)^3 - X^3} \quad (5.3)$$

In dieser Arbeit wurde anstatt der MP2-Energien die RI-MP2-Energien in den Basissätzen aug-cc-pV5Z und aug-cc-pV6Z zur Extrapolation verwendet. Der dadurch eingeführte Fehler ist sehr gering. Eine statistische Untersuchung ergab, dass bereits für die Basis aug-cc-pV5Z und deren optimierter Auxiliarbasis für Moleküle, welche aus den Haupt-

gruppenelementen der ersten zwei Perioden zusammengesetzt sind, ein Fehler von kleiner als 0,0009 % in der Korrelationsenergie resultiert [85]. Für die Basis aug-cc-pV6Z wird ein noch kleinerer Wert erwartet. Mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung lässt sich leicht zeigen, dass die (56)-extrapolierte MP2-Energie in diesem Fall einen Fehler von $<0,0009$ % aufweist.

Fehlergrößen

Die Genauigkeit der in dieser Arbeit implementierten Methoden wurde anhand von statistischen Auswertungen der erhaltenen Ergebnisse untersucht. Dazu wurden die in Tabelle (B.1) aufgeführten Fehlergrößen berechnet. Am aussagekräftigsten für die Qualität einer Methode ist die Standardabweichung Δ_{std} und der mittlere Fehler $\bar{\Delta}$. Beide zusammen definieren, im Falle der Normalverteilung der Fehler, die sogenannte Dichte der Fehlernormalverteilung $f(\Delta_i)$. Die Funktion $f(\Delta_i)$ entspricht einer um den mittleren Fehler zentrierten Gauß-Funktion. Die Standardabweichung gibt dabei den Wendepunkt der Funktion bezüglich des mittleren Fehlers an und definiert somit die Breite der Dichte der Fehlernormalverteilung. Das Maximum von $f(\Delta_i)$ im Punkt $\bar{\Delta}$ resultiert aus deren Normierung. Die Wahrscheinlichkeit, dass der wahre Fehler betragsmäßig den Wert $|\Delta_{std} + \bar{\Delta}|$ überschreitet, liegt bei etwa 68 % [47]. Mit Hilfe des maximalen absoluten Fehlers lassen sich starke Abweichungen einzelner Werte eines Ensembles feststellen. Der mittlere absolute Fehler ist immer größer oder gleich dem Betrag des mittleren Fehlers. Er dient dazu, die Gleichmäßigkeit der Messwerte um den Mittelwert zu ermitteln. Je größer $\bar{\Delta}_{abs}$ ist, desto ungleichmäßiger sind die Ergebnisse verteilt.

5.2 Untersuchungen zur Implementierung von RI-MP2-R12/A

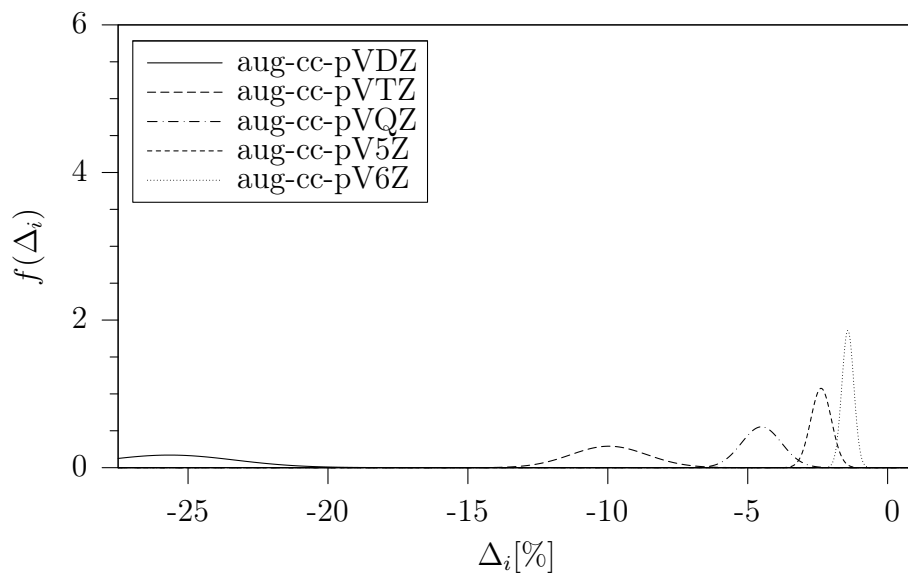
Im ersten Teil dieses Abschnitts wird die Genauigkeit der mit dieser Arbeit vorliegenden Implementierung von RI-MP2-R12/A untersucht. Dazu wird die unterschiedliche Basissatzkonvergenz von RI-MP2-R12/A gegenüber RI-MP2 am Beispiel des Testsatzes betrachtet. Ebenso werden die eingeführten RI-Fehler bestimmt und verglichen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit einem Vergleich der zur Berechnung der Korrelationsenergien benötigten Rechenzeiten am Beispiel der n-Alkane.

5.2.1 Genauigkeit von RI-MP2-R12/A

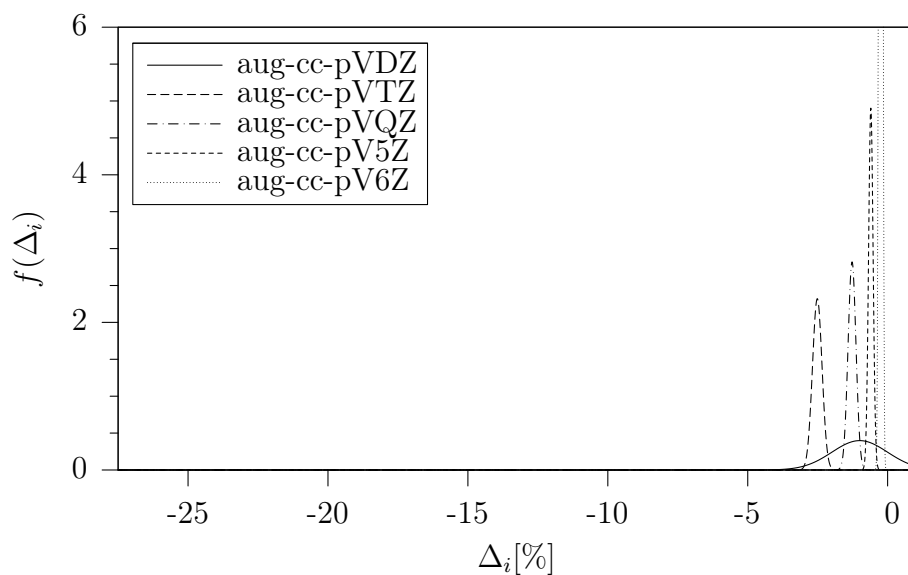
Die Genauigkeit der RI-MP2-R12/A-Methode wird auf zwei verschiedene Arten von Fehlern untersucht. Zunächst wird der Einelektronenbasissatzfehler bestimmt. Anschließend werden die RI-Fehler der eingeführten RI-Näherungen berechnet. Ziel ist es, die RI-Fehler kleiner als die Fehler der Methoden zu halten.

Basissatz-Konvergenzverhalten von RI-MP2-R12/A

Für die Moleküle des Testsatzes wurden die RI-MP2- und RI-MP2-R12/A-Grundzustandsenergien berechnet. Die verwendeten Basis- und Auxiliärbasissätze (aug-cc-pVXZ, $X = \{D, T, Q, 5, 6\}$) lassen eine Extrapolation der RI-MP2-Energien nach Gleichung (5.3) zu. Die für RI-MP2 berechneten relativen Fehler sind in Tabelle (B.9) angegeben und stimmen trotz der sehr kleinen Anzahl ausgewählter Moleküle sehr gut mit denen aus [85] überein. Die Standardabweichungen Δ_{std} werden mit steigender Kardinalzahl in etwa halbiert. Gleichzeitig sinken der Mittelwert und der mittlere Absolutfehler stetig um den gleichen Faktor. Die für RI-MP2-R12/A in Tabelle (B.10) aufgelisteten Fehlergrößen ergeben ein anderes Bild. Insbesondere für den relativ kleinen Basissatz aug-cc-pVDZ liegt der berechnete Mittelwert der relativen Korrelationsenergien näher am Basissatzlimit als der mit dem wesentlich größeren Basissatz aug-cc-pVQZ ermittelte. Der mittlere Absolutfehler weicht nur um 0,01 % von dem mit aug-cc-pVQZ berechneten ab. Anhand der unterschiedlichen Standardabweichungen zwischen aug-cc-pVDZ und aug-cc-pVQZ lässt sich jedoch erkennen, dass dies auf eine Fehlerkompensation zurückzuführen ist. Vermutlich werden die in der R12-Theorie mittels RI vermiedenen Drei- und Vier-Elektronenintegrale nur unzureichend durch eine *double- ζ* -Basis beschrieben. Ein Indiz dafür ist der gleichzeitig kleine RI-Fehler, welcher bei der Vermeidung der Zwei-Elektronen-Vierzentrenintegrale eingeführt wird. Dies wird im nächsten Abschnitt näher diskutiert. Ab dem *triple- ζ* -Basissatz wird jedoch eine rasche und stetige Konvergenz zum Basissatzlimit gefunden. Ein Vergleich zwischen den Methoden zeigt, dass die für RI-MP2-R12/A mit der Basis aug-cc-pVQZ berechneten Grundzustandsenergien eine höhere Genauigkeit aufweisen, als die mit RI-MP2 in der aug-cc-pVQZ Basis berechneten. Abbildungen 5.1(a) und 5.1(b) verdeutlichen dies anhand der gegen den relativen Fehler aufgetragenen Dichte der Normalverteilungen.



(a) RI-MP2



(b) RI-MP2-R12/A

Abbildung 5.1: Relativer Einelektronenbasissatzfehler der Elektronenkorrelation [%] der für den Test-satz berechneten RI-MP2- und RI-MP2-R12/A-Korrelationsenergien. Die Form und Lage der Dichten der Fehlernormalverteilungsfunktion wurde mittels $\bar{\Delta}$ und Δ_{std} aus den Tabellen (B.9) und (B.10) berechnet.

RI-Fehler

Es gilt zu klären, inwieweit die Genauigkeit der RI-MP2- und RI-MP2-R12/A-Grundzustandsenergien der Moleküle des Testsatzes durch RI-Fehler beeinflusst wird, der durch die Vermeidung der Vierzentrenintegrale über die Operatoren $\frac{1}{r_{12}}, r_{12}, [\hat{T}_1, r_{12}]$ und $[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$ eingeführt wird. Dabei ist eine getrennte Untersuchung der RI-Fehler für den konventionellen Korrelationsbeitrag und den R12-Beitrag notwendig, da der verwendete Auxiliärbasissatz in den beiden Beiträgen zur Abbildung unterschiedlicher Orbitalprodukte verwendet wird. Während die für MP2 optimierte Auxiliärbasis zur näherungsweisen Beschreibung des Orbitalprodukts $|ia\rangle$ aus einem besetzt-aktiven Orbital i und einem virtuellen Orbital a verwendet wird, werden für die R12-Operatoren Orbitalprodukte $|ip\rangle$ mit einem besetzten Orbital i und einem beliebigen Orbital p der MO-Basis genähert. Dies kann weitreichende Folgen haben, denn die MP2-Auxiliärbasis bietet nicht genügend Flexibilität für die Beschreibung der steilen kernnahen Orbitalprodukte $|io\rangle$ aus einem besetzt-aktiven und einem tief liegenden besetzten Orbital o . Insbesondere für die schwereren Elemente mit vielen, und durch die *frozen-core*-Näherung in der Korrelationsrechnung nicht berücksichtigten, Elektronen wird deshalb ein großer Fehler erwartet. Für die Kommutatorintegrale tritt ein zweites Problem auf. Aufgrund der Wirkung des Differentialoperators \hat{T}_1 auf ein Orbital müssen Orbitalprodukte mit einer weitaus diffuseren Ausdehnung berechnet werden. Auch dies kann zu einem großen RI-Fehler führen, da der MP2-Auxiliärbasis dadurch Funktionen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen zur Abbildung der Orbitalprodukte fehlen. Für die hier betrachteten Moleküle ist es ausreichend, den zuletzt genannten Fehler durch das Hinzufügen von diffusen Auxiliär-Funktionen zu verkleinern. Eben Genanntes gilt in abgewandelter Weise auch für die Wahl der Orbitalbasis, da mit ihr, zur Vermeidung von Mehrelektronenintegralen, Orbitalprodukte der Form $|ij\rangle$ genähert werden.

Zur Untersuchung der RI-Fehler für MP2 und MP2-R12 wurden mit den Programmen SORE und DALTON Grundzustandsenergien für die Basissätze aug-cc-pVXZ mit $X = \{T, Q, 5\}$ berechnet und damit die relativen RI-Fehler $\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$, $\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$ und $\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (B.13), (B.14), (B.15), (B.16) angegeben. Die relativen RI-Fehler der MP2-Beiträge sinken wie erwartet mit steigender Kardinalzahl X und entsprechen in etwa denen von Hättig [85] für einen wesentlich größeren Molekülsatz (42 Moleküle) gefundenen Werten. Die Mittelwerte und Standardabweichungen zeigen, dass der RI-Fehler selbst für den relativ kleinen Basissatz aug-cc-pVDZ um drei bis vier Größenordnungen kleiner ist (vgl. Tabelle (B.9)) als der MP2-Basissatzfehler

und somit vernachlässigt werden kann. Für die R12-Beiträge wird ein um ein bis zwei Größenordnungen größerer RI-Fehler gefunden. Im Gegensatz zu MP2 steigen die relativen Fehler für die R12-Beiträge mit wachsender Kardinalzahl an. Gleichzeitig sinkt der Absolutwert des R12-Beitrags mit größer werdendem X . Betrachtet man die absoluten Fehler, so stellt sich heraus, dass der Betrag des RI-Fehlers des R12-Beitrags in etwa um den Faktor zwei größer ist als der RI-Fehler des MP2-Beitrags und zudem ein entgegengesetztes Vorzeichen trägt. Durch Fehlerkompensation werden somit, mit Ausnahme von aug-cc-pVDZ, etwas kleinere Gesamt-RI-Fehler gefunden als für MP2 an sich. Somit lässt sich begründen, dass die im Abschnitt 5.2.1 angesprochenen Abweichungen für den aug-cc-pVDZ Basissatz ausschließlich von der unzureichenden Näherung der Mehrelektronenintegrale mittels der MO-Basis herrühren und somit durch die Wahl einer ausreichend großen Orbitalbasis umgangen werden können.

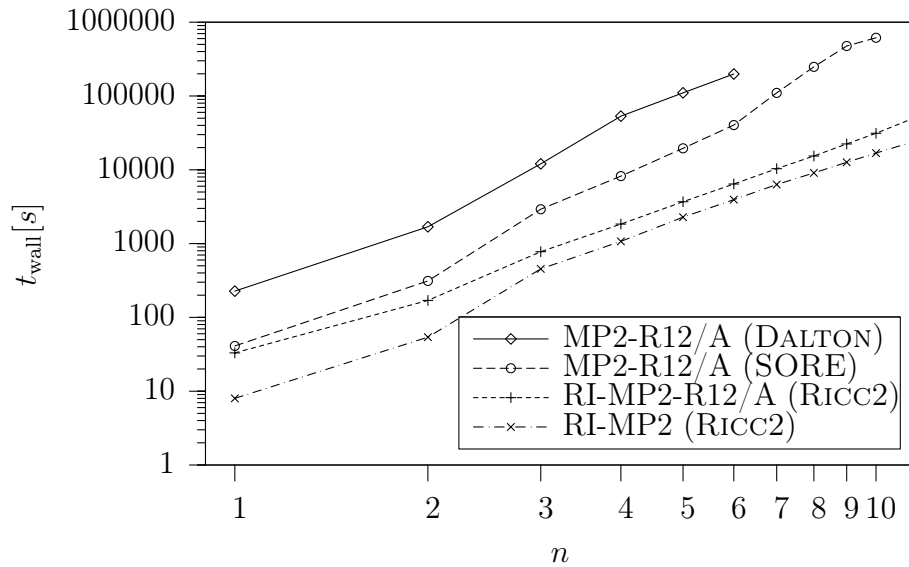
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der Implementierung der RI-MP2-R12/A Methode ein hochgenaues Werkzeug zur Berechnung des MP2-Limits von Grundzustandsenergien zur Verfügung steht.

5.2.2 Effizienz von RI-MP2-R12/A

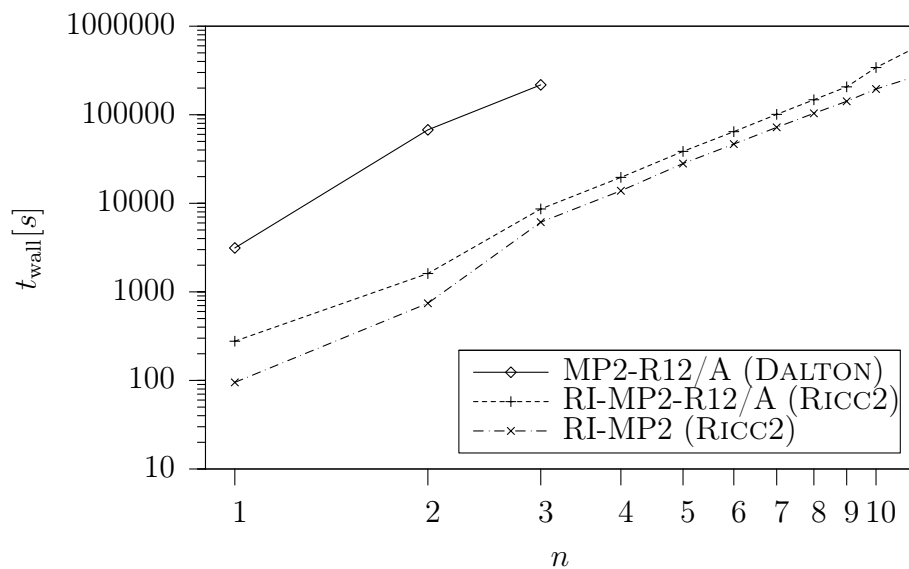
In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Rechenzeiten bestimmt und verglichen, welche zur Berechnung der konventionellen MP2-R12/A-Energien im Vergleich zu den RI-genäherten RI-MP2- und RI-MP2-R12/A-Energien der n -Alkane benötigt werden. Anschließend wird die Effizienz der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung von RI-MP2-R12/A mit der Referenzimplementierung RI-MP2-R12/A_{ref} und der Implementierung von RI-MP2 verglichen.

Vergleich von Ricc2 mit SORE und DALTON

Ziel der optimierten Implementierung der RI-MP2-R12/A-Methode im Programm RICC2 ist es, mit relativ wenig Mehraufwand gegenüber der Verwendung der RI-MP2-Methode, RI-MP2-R12/A-Energien berechnen zu können und dem Benutzer somit ein effizientes Werkzeug zur Berechnung hochgenauer MP2-Grundzustandsenergien zur Verfügung zu stellen. Dabei reicht es nicht aus, nur die für die Berechnung der Korrelationsenergie benötigten Zeiten zu vergleichen, denn der vorgelagerte Schritt, die Berechnung der HF-Energie und -Wellenfunktion, kann unter Umständen zeitbestimmend sein. Entscheidend für die Anwendbarkeit dieser Methode ist somit die benötigte Gesamtzeit, gebildet aus



(a) aug-cc-pVTZ



(b) aug-cc-pVQZ

Abbildung 5.2: Vergleich der für die Berechnung der Grundzustandsenergien in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ mit den Programmen DALTON, SORE und RICC2 benötigten *wall*-Rechenzeiten. In die Auftragsungen wurden die *wall*-Zeiten zur Berechnung der HF-Wellenfunktionen mit einbezogen. Sofern implementiert, wurde die Punktgruppensymmetrie der Moleküle ausgenutzt. Das verwendete Computersystem wird im Text beschrieben.

der Zeit für die HF-Berechnung und der Zeit für die Korrelationsrechnung, sowie die damit erzielte Genauigkeit. In Abbildung (5.2) sind die für die Berechnung der Korrelationsenergien der n-Alkane benötigten Gesamtzeiten (*wall*) doppelt-logarithmisch gegen die Kettenlänge n aufgetragen. Die aufgetragenen Zeiten für RI-MP2 und RI-MP2-R12/A zeigen über einen weiten Verlauf ein ähnliches Skalierungsverhalten mit der Systemgröße. Dies liegt daran, dass die HF-Rechnung im betrachteten Systemgrößenintervall den teuersten Schritt der Korrelationsrechnung darstellt und somit nur ein konstanter Zeitunterschied zwischen RI-MP2 und RI-MP2-R12/A beobachtet werden kann. Die Berechnung von RI-MP2-R12/A-Energien ist durchschnittlich anderthalbmal aufwändiger als die Berechnung von RI-MP2-Energien. Für die größeren n-Alkane ($n > 10$) dominiert jedoch der R12-Schritt und es wird ein steiler Anstieg des Rechenaufwandes mit der Systemgröße von $\mathcal{O}(N^6)$ festgestellt.

In Abschnitt 5.2.1 konnte gezeigt werden, dass die Genauigkeit von Grundzustandsenergien, welche mit der RI-MP2-R12/A-Methode erhalten werden, in der Regel der Genauigkeit der RI-MP2 Grundzustandsenergien in der Basis mit der nächsten oder sogar übernächsten Kardinalzahl entspricht. Vergleicht man Abbildung (5.2(a)) mit (5.2(b)) so lässt sich feststellen, dass der Gesamtaufwand zur Berechnung der RI-MP2-R12/A-Grundzustandsenergien in der Basis aug-cc-pVTZ in etwa einem Siebtel des Gesamtaufwandes für die RI-MP2 Grundzustandsenergien in der Basis aug-cc-pVQZ entspricht. Der berechnete Aufwandsquotient für die n-Alkane ($n \leq 12$) ist in Tabelle (B.21) angegeben.

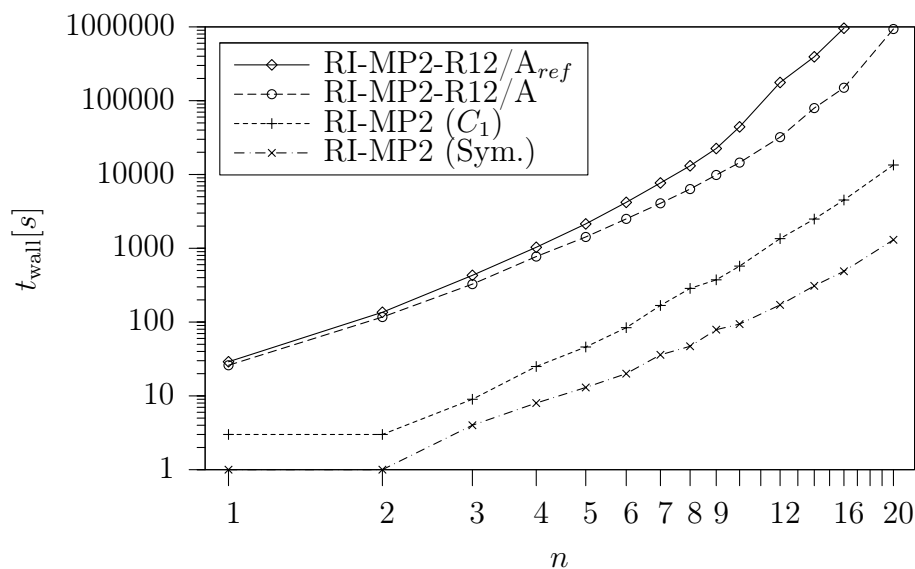
Um die Geschwindigkeit des in dieser Arbeit entwickelten Programms gegenüber Programmen mit einer konventionellen Implementierung der R12-Methode vergleichen zu können, wurden mit den Programmen SORE und DALTON MP2-R12/A-Grundzustandsenergieberechnungen durchgeführt. In beiden Programmen werden die Zwei-Elektronen-Vierzentrenintegrale ohne RI-Näherung berechnet. Dieser Schritt stellt nun den rechentechnisch teuersten Schritt in der Gesamtbilanz dar. Für Berechnungen mit der Basis aug-cc-pVTZ zeigen SORE und DALTON qualitativ das gleiche Skalierungsverhalten, jedoch wird für die DALTON-Rechnungen in Summe durchschnittlich fünfmal mehr Zeit benötigt. Dies liegt einerseits am Mehraufwand, welcher durch die unterschiedlich effiziente Implementierung der HF-Methode in den Programmen DSCF und SIRIUS entsteht, und andererseits an einer offensichtlich unterschiedlich effizienten Verwendung der auf der Festplatte gespeicherten und von dort gelesenen Integrale. Beispielsweise findet man für den HF-Schritt bei der Berechnung des C_6H_{14} unter Verwendung einer aug-cc-pVTZ

Basis ein Verhältnis von 5,4 zwischen den mit DALTON und DSCF gemessenen *wall*-Zeiten für den HF-Schritt. Die gemessene Differenz zwischen *cpu*- und *wall*-Zeit ist in beiden Programmen vernachlässigbar. Anders verhält es sich mit dem Zeitaufwand für die Berechnung der MP2-R12/A-Energien. Aus dem Verhältnis von *cpu*- zu *wall*-Zeit Θ (siehe Abschnitt 3.2.1) für SORE mit 0,92 und für DALTON mit 0,39 wird ersichtlich, dass die I/O-intensiven Schritte in den beiden Implementierungen unterschiedlich (gut) gelöst wurden.

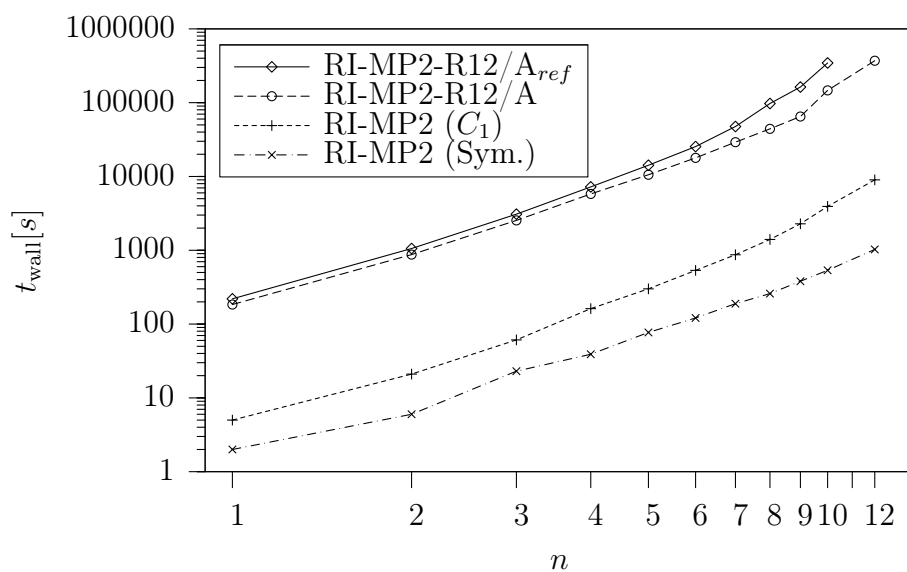
Zusammenfassend wird festgestellt, dass, wenn die Zeiten des HF- und Korrelations-schritts bei der Berechnung von n-Alkanen addiert werden, die Implementierung von RI-MP2-R12/A im RICC2-Programm gegenüber der Implementierung von MP2-R12/A in den Programmen DALTON und SORE die Möglichkeit bietet, in bis zu 30-mal kürzerer Zeit MP2-R12-Grundzustandsenergien zu berechnen. Darüber hinaus können, aufgrund der schnelleren Konvergenz von RI-MP2-R12/A mit der gewählten Einelektronenbasis, in weniger als einem Siebtel der Zeit RI-MP2-Korrelationsenergien der nächstgrößeren Kardinalzahl berechnet werden. Letzterer Zusammenhang ist jedoch nur gegeben, wenn die HF-Rechnung den größten Zeitanteil am Gesamtaufwand bildet.

Beurteilung der Effizienzsteigerung

Zur Beurteilung der Effizienz der in dieser Arbeit eingeführten Veränderungen am Programm RICC2 wurden Vergleichsrechnungen zur Messung der Gesamtzeit sowie der Teilschritte durchgeführt. Erneut dienen die Alkane in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ als Vergleichssystem. Des Weiteren wurden die Grundzustandsenergien auf RI-MP2-Niveau mit dem Programm RICC2 unter Ausnutzung der Molekülsymmetrie berechnet. In Abbildung (5.3(a)) und (5.3(b)) sind die ermittelten Rechenzeiten für den Korrelationsanteil zur Gesamtenergie doppelt-logarithmisch gegen die Alkankettenlänge aufgetragen. Vergleicht man die Rechenzeiten für RI-MP2 und RI-MP2-R12/A für die kleineren Alkane ($n \leq 8$), so findet man für beide Methoden einen mit $\mathcal{O}(N^3)$ skalierenden Anstieg, welcher im Wesentlichen durch die Berechnung der Dreiindexintegrale bestimmt wird. Der Aufwand einer RI-MP2-R12/A-Rechnung ist dabei in etwa um zwei bis drei Größenordnungen größer als der für eine RI-MP2-Rechnung in der gleichen Basis. Ein Grund dafür ist die größere Anzahl der zu berechnenden Integraltypen. Während für RI-MP2 nur Dreiindexintegrale des Coulomboperators auszuwerten sind, werden für RI-MP2-R12/A insgesamt vier Dreiindexintegraltypen benötigt. Aufgrund der Programmstruktur werden die Dreiindexintegrale des Coulomboperators zweimal berechnet. Für



(a) aug-cc-pVTZ



(b) aug-cc-pVQZ

Abbildung 5.3: Vergleich der für die Berechnung des Korrelationsbeitrags in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ benötigten *wall*-Rechenzeiten. Das verwendete Computersystem wird im Text beschrieben.

die konventionelle RI-MP2-Energie werden Coulombintegrale des Typs $(ia|\frac{1}{r_{12}}|P)$ benötigt. Bei der Berechnung des R12-Beitrags zur Korrelationsenergie werden Integrale des Typs $(ip|\frac{1}{r_{12}}|P)$ berechnet. Unter Vernachlässigung des für die Kommutator-Operatoren $[\hat{T}_1, r_{12}]$ und $[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$ unterschiedlich hohen Rechenaufwands, sollte in etwa fünfmal mehr Zeit zur Berechnung der Dreindexintegrale benötigt werden. Berücksichtigt man weiterhin, dass bei der Implementierung von RI-MP2-R12/A auf eine Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie von Molekülen verzichtet wurde und sich die Rechenzeit üblicherweise um die Anzahl der Symmetrieelemente senken lässt, so sollte für die Alkane ein weiterer Geschwindigkeitsunterschied von etwa vier (für $n > 2$) resultieren. Somit wird zwischen RI-MP2, unter Verwendung der Punktgruppensymmetrie, und RI-MP2-R12/A in der vorliegenden Implementierung ein Aufwandsunterschied von etwa 20 erwartet. Gemessen wurden jedoch Faktoren von mehr als 100. Selbst für C_1 -symmetrische Systeme wird der Aufwand zur Berechnung des R12-Korrelationsanteils der Grundzustandsenergie mehr als 20-mal so groß sein, was in den Abbildungen (5.3(a)) und (5.3(b)) als RI-MP2(C_1)-Kurve dargestellt ist und durch einfache Subtraktion der *wall*-Zeiten aller nur für den R12-Anteil benötigten Teilschritte simuliert wurde. Der qualitative Verlauf dieser Kurve wurde durch einige Kontrollrechnungen validiert.

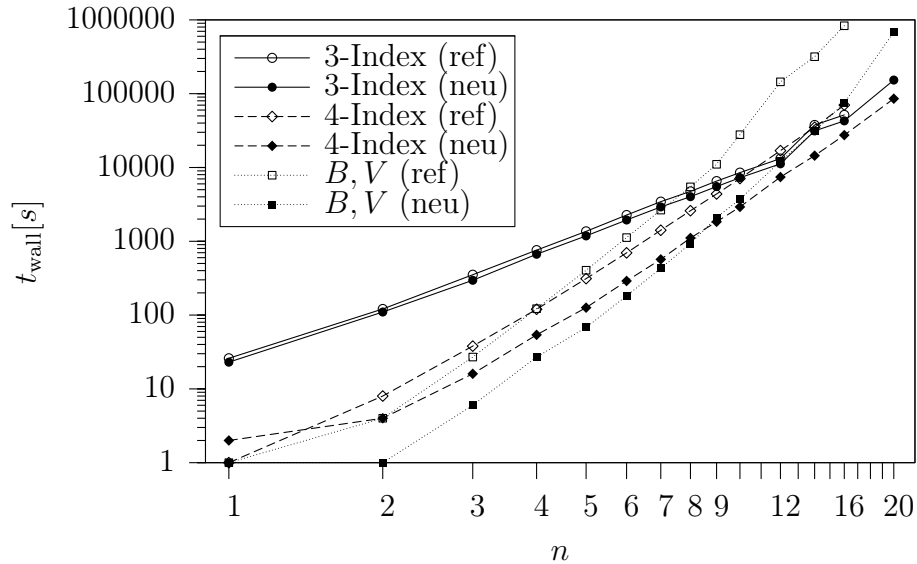
Der Grund für die große Diskrepanz zwischen dem erwarteten und dem tatsächlich gemessenen Verhältnis der *wall*-Zeiten liegt in der Implementierung der Dreindexintegrale der Kommutatoren in der AO-Basis. Insbesondere für die kleineren Alkane, sowie beim Übergang von aug-cc-pVTZ zu aug-cc-pVQZ, wird ein starker Anstieg der *wall*-Zeiten für die Berechnung von $(\mu\nu|[\hat{T}_1, r_{12}]|P)$ und $(\mu\nu|[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]|P)$ gegenüber den *wall*-Zeiten für die Berechnung der Dreindexintegrale des Coulomboperators beobachtet. Die anschließende Transformation der AO-Indizes in die MO-Basis erfolgt auf der gleichen Zeitskala wie für die Coulombintegrale. In den Tabellen (B.19) und (B.20) sind die gemessenen Aufwandsquotienten angegeben. Es wird deutlich, dass für die Berechnung der Dreindexintegrale der Operatoren $[\hat{T}_1, r_{12}]$ und $[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$ in der MO-Basis über eine Größenordnung mehr Rechenzeit benötigt wird. Es wurden Quotienten von bis zu 37 gemessen. Die Implementierung der Dreindexintegrale der Kommutatoren in der AO-Basis wurde dem DALTON-Programm entnommen und wird über ein Interface vom RICC2-Programm genutzt. Das Problem scheint weniger am zusätzlichen Aufwand für das Interface zu liegen, welcher z.B. durch die unterschiedliche Reihenfolge von AO-Integralblöcken in den Programmen und die damit notwendige Umsortierung entsteht, als vielmehr an der Implementierung der Integrale mit Hilfe des McMurchie-Davidson-Algorithmus an sich. Einen Indiz dafür geben die in dieser Arbeit neu implementierten Dreindexintegrale des Operators r_{12} . Während

in der Referenzimplementierung die Integrale $(ip|r_{12}|P)$ ebenfalls über das Interface mit den DALTON-Unterprogrammen berechnet werden, nutzt die neue Implementierung modifizierte TURBOMOLE-Integral-Unterprogramme, welche den Obara-Saika-Algorithmus verwenden. Der Rechenaufwand sinkt dadurch für diesen Operortyp um einen Faktor von bis zu zehn. Die gemessenen Aufwandsunterschiede sind in den Tabellen (B.19) und (B.20) angegeben. Die scheinbare Zunahme des Rechenzeitbedarfs für die Kommutatorintegrale zwischen der Referenz- und der hier erarbeiteten Implementierung liegt an einer geringfügigen Steigerung der Effizienz bei der Berechnung der Coulombintegrale.

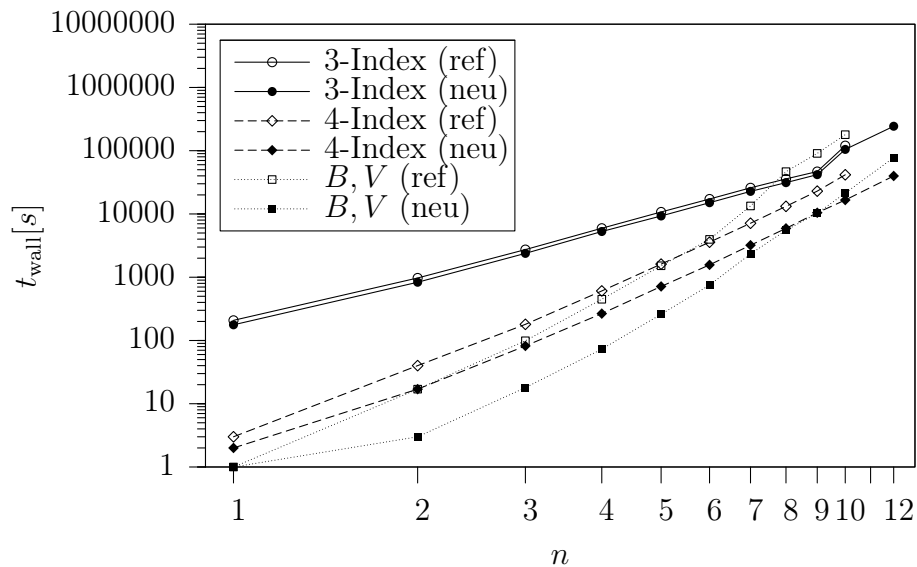
In den Abbildungen (5.3(a)) und (5.3(b)) sind die Gesamtrechenzeiten für die Berechnung der Korrelationsenergie der n-Alkane mit dem Referenzprogramm aufgetragen. Bildet man den Aufwandsquotienten zwischen den Gesamtrechenzeiten der Referenz- und der hier entwickelten Implementierung, so wird ein mit der Molekülgröße ansteigender Aufwand ermittelt. Für das größte mit RI-MP2-R12/ A_{ref} berechnete n-Alkan ($n = 16$) kann ein Geschwindigkeitsunterschied von 6,4 gemessen werden. Die für die kleineren n-Alkane ermittelten Faktoren sind kleiner und in den Tabellen (B.22) und (B.23) angegeben. Der Grund für die geringe Effizienzsteigerung bei den kürzeren Alkanketten wird erst ersichtlich, wenn die drei zeitbestimmenden Schritte der R12-Berechnung ($(ip|\hat{O}|P)$, $(ip|\hat{O}|jq)$, $\{B, V\}$) einzeln betrachtet werden. In den Abbildungen (5.4(a)) und (5.4(b)) sind die ermittelten *wall*-Zeiten für diese drei Rechenschritte unter Verwendung beider Programmversionen doppelt-logarithmisch gegen die n-Alkankettenlänge aufgetragen. Die Zeiten für die Berechnung der Vierindexintegrale beinhalten bei der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung die Zeiten für die Berechnung der zusätzlich benötigten Dreiindexintermediate \tilde{R}_{ip}^P und \tilde{Z}_{ip}^P . Die Gesamtrechenzeit der n-Alkane mit $n \leq 8$ wird im Wesentlichen durch die Berechnung der Dreiindexintegrale bestimmt. Erst für die längeren Alkanketten wird die mit $\mathcal{O}(N^6)$ skalierende Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} zeitbestimmend. Die für die längeren Alkanketten auftretenden Sprünge bei der Dreiindexintegralberechnung lassen sich auf die Limitierung des dynamischen Speichers zurückführen, wodurch die AO-Integralberechnung mehrmals ausgeführt werden muss.

Die Verbesserung der Implementierung der Dreiindexintegralberechnung für den Operator r_{12} wirkt sich in der Gesamtbilanz nur minimal aus (vgl. Tabellen (B.22) und (B.23)). Die Rechenzeiten der Implementierung der Vierindexintegrale konnten um den Faktor zwei verkürzt werden. Insbesondere bei der Verwendung kleiner Basissätze stellt dies eine wesentliche, wenn auch nicht zeitbestimmende, Veränderung dar.

Der wesentliche Geschwindigkeitszuwachs wird durch die effizientere Implementierung



(a) aug-cc-pVTZ



(b) aug-cc-pVQZ

Abbildung 5.4: Vergleich der für die Berechnung der drei wichtigsten Teilschritte zur Berechnung der Korrelationsenergie in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ mit der Referenzimplementierung und der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung benötigten *wall*-Rechenzeiten. Das verwendete Computersystem wird im Text beschrieben.

der Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} verursacht. Für diesen Schritt wurde der maximal verfügbare dynamische Speicher auf 1,4 GByte begrenzt. Es konnte eine Senkung der Rechenzeit um etwa eine Größenordnung erreicht werden. Ein größerer dynamischer Speicher könnte die Rechengeschwindigkeit weiter steigern (vgl. Abschnitt 3.2.4). Insbesondere für die Berechnung der beiden längsten Alkanketten war deshalb ein deutlicher Abfall der Anzahl der im Speicher gehaltenen Integralblöcke zu verzeichnen, was im Umkehrschluss einem wesentlich höheren I/O-Aufkommen entspricht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es durch die in dieser Arbeit entwickelte Implementierung von RI-MP2-R12/A gelungen ist, den Aufwand zur Berechnung von sehr großen quantenchemischen Systemen gegenüber dem Aufwand bei der Verwendung der Referenzimplementierung drastisch zu senken und somit zugänglich zu machen. Es ist nun in vertretbarer Zeit möglich, die R12-Korrelationsbeiträge von Molekülen mit mehr als 50 Atomen und mehr als 2000 Basisfunktionen zu berechnen.

5.3 Untersuchungen zu den Näherungen von RI-MP2-R12/A

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Implementierung von RI-MP2-R12/A hochgenaue Korrelationsenergien erhalten werden können. Für große Moleküle geht dies mit einer gegenüber der Referenzimplementierung signifikanten Effizienzsteigerung einher. Für kleine und mittlere Moleküle konnte keine wesentliche Verbesserung erreicht werden, da für diese die Berechnung der Dreiindexintegrale dominiert. Für extrem große Moleküle wird ebenfalls ein Abfallen des Aufwandsquotienten erwartet, da dann die Größe der für die Berechnung von \mathbf{B} und \mathbf{V} benötigten Speicherblöcke nur noch für wenige Integrale ausreicht. In den folgenden Abschnitten werden die für die Lösung dieser Probleme entwickelten Implementierungen RI-MP2-R12/A_K, RI-MP2-R12/A_{RI-K} und RI-MP2-R12/A_{loc} näher untersucht.

5.3.1 Genauigkeit der Näherungen von RI-MP2-R12/A

In diesem Abschnitt wird die Genauigkeit der Näherungen RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} bezüglich des RI-MP2-Basissatzlimits untersucht. Des Weiteren wird

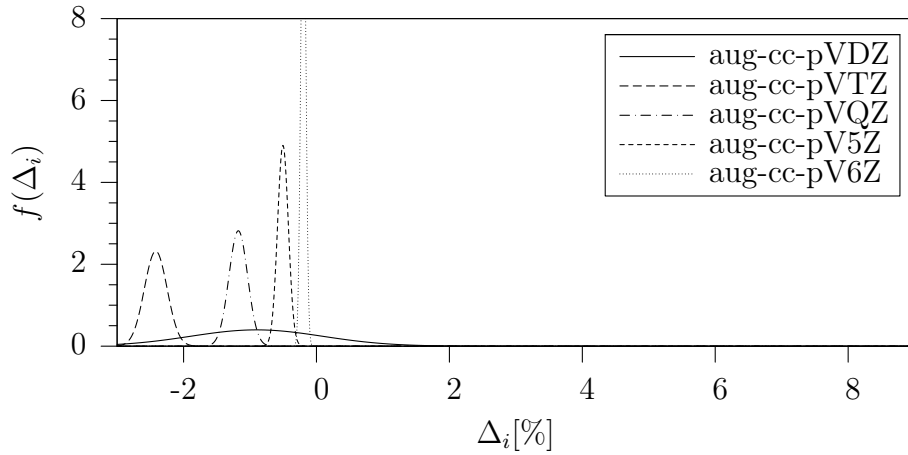
die Abhängigkeit der mit der nicht-invarianten Näherung RI-MP2-R12/A_{loc} berechneten Korrelationsenergien von der Systemgröße untersucht.

Basissatz-Konvergenzverhalten von RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K}

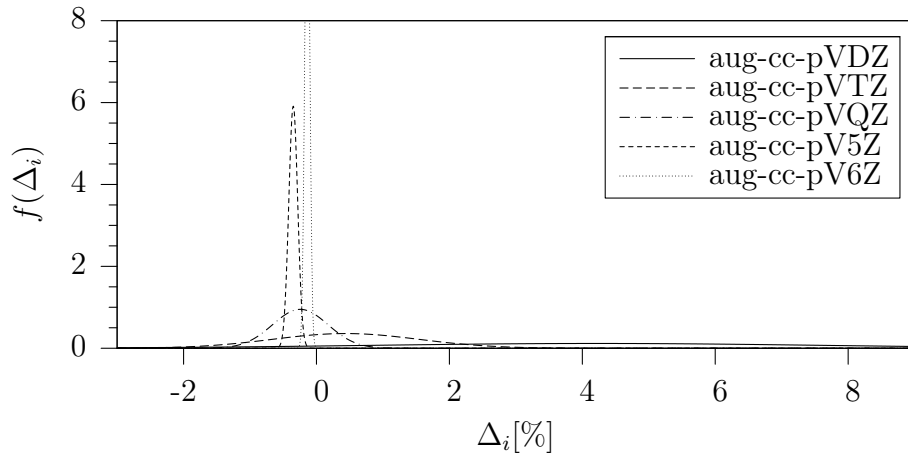
Die Zeiten zur Berechnung der R12-Korrelationsenergien für kleinere und mittlere quantenchemische Systeme wird im Wesentlichen durch die Dreiindexintegral-Berechnung dominiert. Wie bereits in Abschnitt 3.2.7 diskutiert, wurden die Näherungen RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} entwickelt und implementiert, um die Berechnung der Integrale des Typs $(ip|[\hat{T}_1, r_{12}]|P)$ und $(ip|[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]|P)$ zu umgehen. Durch die Einführung einer Vollständigkeitsrelation, zu deren näherungsweise Darstellung die Orbitalbasis verwendet wird, kann die aufwändige Berechnung der Kommutatorintegrale vermieden werden. Die auf diese Weise erhaltenen genäherten R12-Korrelationsenergien sind somit zusätzlich mit einem Fehler behaftet. Für RI-MP2-R12/A_{RI-K} kann ein weiterer Fehler auftreten. Dieser resultiert aus der Vermeidung der Berechnung der Matrixdarstellung des Austauschoperators unter Verwendung von Dreiindexintegralen des Typs G_{op}^P (siehe Gleichung (3.66)), da die im Programm verwendete Auxiliärbasis P für Integrale des Typs G_{ip}^P optimiert wurde. Zur Untersuchung obiger zusätzlich eingeführter Fehler wurden für die im Abschnitt 5.2.1 verwendeten Testsatz-Moleküle mit den Implementierungen von RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} Grundzustandsenergien berechnet. Bei der Wahl des Basissatzes stellte sich heraus, dass sowohl für RI-MP2-R12/A_K als auch für RI-MP2-R12/A_{RI-K} Probleme mit nicht positiv definiten \mathbf{B} -Matrizen auftreten können. Offensichtlich werden zur stabilen Beschreibung der in die Kommutatorintegrale eingeführten Identität sehr diffuse Basisfunktionen benötigt. Analog zu den Ausführungen in Abschnitt 5.2.1 wurden deshalb die um einen Satz von diffusen Funktionen erweiterten Dunning'schen Basissätze (aug-cc-pVXZ) und die für RI-MP2 optimierten Auxiliärbasisätze [85, 91] verwendet.

Die Auswertung der relativen Fehler bezüglich des RI-MP2-Basissatzlimits ist in den Tabellen (B.11) und (B.12) angegeben. Ein Vergleich mit der RI-MP2-R12/A-Statistik aus Tabelle (B.10) ergibt, dass insbesondere mit dem Basissatz aug-cc-pVDZ wesentlich schlechtere Ergebnisse erhalten werden. Die Standardabweichung der relativen Fehler sind hier sogar größer als die von RI-MP2. Für den Basissatz aug-cc-pVTZ liegt der Mittelwert der relativen Fehler bereits unterhalb von 1 %, jedoch ist die Standardabweichung um etwa eine Größenordnung höher.

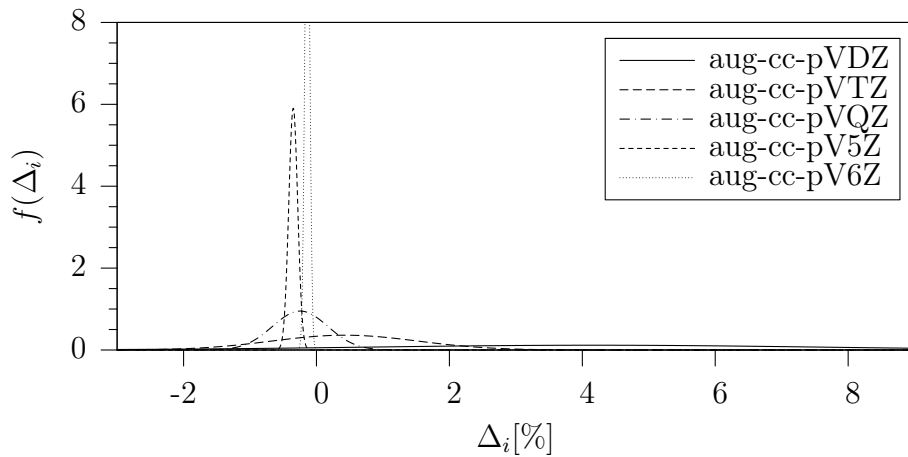
Bemerkenswert sind jedoch die Ergebnisse, welche mit den größeren Basissätzen erhalten



(a) RI-MP2-R12/A



(b) RI-MP2-R12/A_K



(c) RI-MP2-R12/A_{RI-K}

Abbildung 5.5: Relativer Eielektronenbasissatzfehler der Elektronenkorrelation Δ_i [%] der für den Testsatz berechneten RI-MP2-R12/A-, RI-MP2-R12/A_K- und RI-MP2-R12/A_{RI-K}-Korrelationsenergien. Die Form und Lage der Dichten der Fehlernormalverteilungsfunktion wurde mittels $\bar{\Delta}$ und Δ_{std} aus den Tabellen (B.10), (B.11) und (B.12) berechnet.

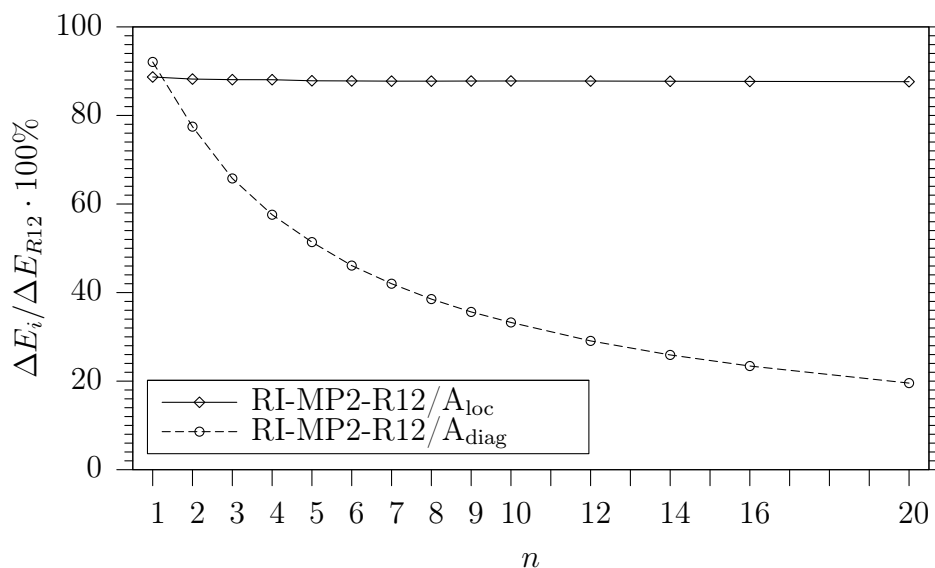
werden. Ab dem Basissatz aug-cc-pVQZ zeigen die Mittelwerte, die mittleren absoluten und die maximalen absoluten Fehler ein schnelleres Konvergenzverhalten beider Näherungen mit der gewählten Einelektronenbasis an. Dies wird auf eine Fehlerkompensation zurückgeführt. Für die *quintuple*- ζ - und *sextuple*- ζ -Basissätze sind die Standardabweichungen mit denen aus den RI-MP2-R12/A-Rechnungen vergleichbar.

Die Dichten der Fehlernormalverteilungsfunktionen sind in Abbildung (5.5) den Ergebnissen aus den RI-MP2-R12/A-Rechnungen gegenüber gestellt. Die bei der Vermeidung der Kommutatorintegrale verwendete Orbitalbasis zur Darstellung der Identität bewirkt einen, insbesondere bei kleinen Basissätzen sehr großen Fehler. Die Dichten der Fehlernormalverteilungsfunktionen werden zu positiven Zahlenwerten verschoben und sind sehr flach. Somit nähern sich die mit RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} berechneten Grundzustandsenergien in diesem Bereich von unten an das RI-MP2-Basissatzlimit an. Ab dem *quadruple*- ζ -Basissatz wird das Basissatzlimit überschritten und durch Konvergenz der Näherungen gegen RI-MP2-R12/A von unten stets kleinere Fehler bezüglich des Basissatzlimits erhalten. Die Unterschiede zwischen den Fehlergrößen für RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} sind sehr gering und verschwinden für große Basis- bzw. Auxiliärbasissätze, was auf einen sehr kleinen RI-Fehler bei der Näherung der Matrixdarstellung des Austauschoperators schließen lässt.

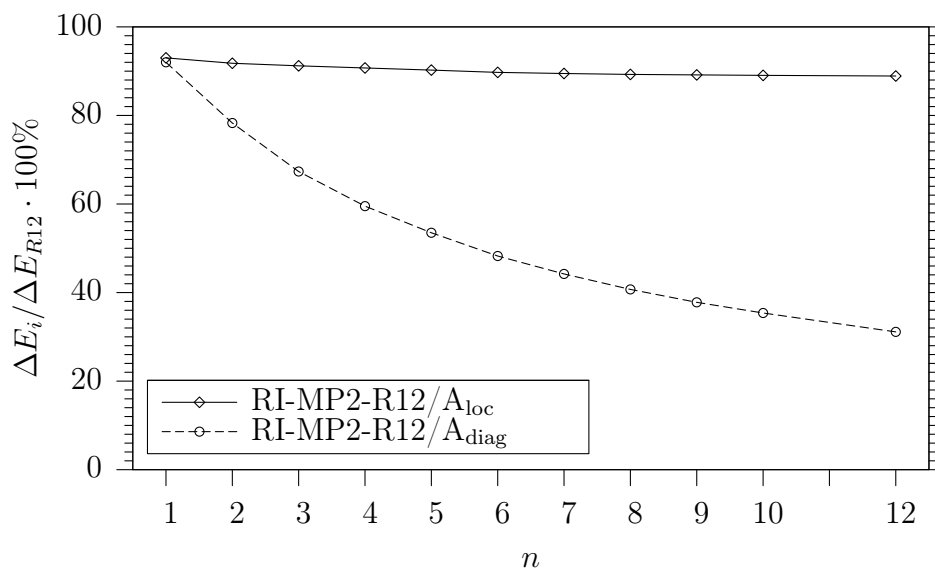
Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Näherungen RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} momentan nur für große bis sehr große Basissätze mit RI-MP2-R12/A vergleichbare und konsistente Ergebnisse liefern. Die Näherungen eignen sich somit besonders für die hochgenaue Berechnung des MP2-Basissatzlimits kleinerer bis mittlerer Moleküle. Durch Vergrößerung und Optimierung der zur Darstellung der Identität verwendeten Basis sollten sich auch die großen Fehler für kleine Orbitalbasissätze minimieren lassen. Die großen Vorzüge der Näherungen, der Geschwindigkeitszuwachs, wird in Abschnitt 5.3.2 diskutiert.

Verwendung von lokalisierten Molekülorbitalen

In Abschnitt 5.2.2 wurde diskutiert, dass die Berechnung des R12-Anteils zur Korrelationsenergie sehr großer quantenchemischer Systeme mit einem sprunghaften Anstieg der Rechenzeit einhergeht. Der Grund dafür ist die mit $\mathcal{O}(N^6)$ skalierende Berechnung der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} . Eine einfache Möglichkeit zur Verringerung des Rechenaufwandes besteht darin, nur die Diagonalelemente beider Matrizen zu berechnen (Diagonalnäherung). Dadurch lässt sich die Skalierung der Rechenzeit auf $\mathcal{O}(N^4)$ senken. Normalerweise sind



(a) aug-cc-pVTZ



(b) aug-cc-pVQZ

Abbildung 5.6: Vergleich des mit den Näherungen RI-MP2-R12/A_{loc} und RI-MP2-R12/A_{diag} berechneten prozentualen Anteils am R12-Gesamtbeitrag.

Molekülorbitale über das gesamte Molekül delokalisiert. Durch die Diagonalnäherung, nachfolgend mit RI-MP2-R12/ A_{diag} bezeichnet, werden wichtige Korrelationen von Elektronen aufgrund der diffusen Molekülorbitale nur unzureichend beschrieben. Einen besseren Ansatz stellt die Verwendung von lokalisierten Molekülorbitalen dar. Wird von der empirischen Wahl der Methode zur Lokalisierung der Molekülorbitale abgesehen, stellt die Methode RI-MP2-R12/ A_{loc} einen wesentlich systematischeren Weg zur Senkung der Rechenzeit für große Systeme dar. Die durch die Lokalisierung der MOs erhaltenen LMOs sind räumlich besser getrennt, so dass davon auszugehen ist, dass lediglich die MO-Paare einen großen Beitrag zur Korrelationsenergie liefern, welche räumlich dicht beieinander liegen. Dies entspricht auch eher dem chemischen Verständnis von Elektronenkorrelation. Auch in RI-MP2-R12/ A_{loc} werden nur die Diagonalelemente von \mathbf{B} und \mathbf{V} berechnet. Das formale Skalierungsverhalten beträgt $\mathcal{O}(N^4)$. Nachteil beider Lösungsansätze besteht in der Nichtinvarianz der Ergebnisse unter Orbitalrotation für entartete Molekülorbitale. Näherung RI-MP2-R12/ A_{loc} ist davon jedoch nicht betroffen.

In den Abbildungen (5.6(a)) und (5.6(b)) sind die berechneten prozentualen Anteile am Gesamt-R12-Korrelationsbeitrag für die Näherungen RI-MP2-R12/ A_{diag} und RI-MP2-R12/ A_{loc} abgebildet. Für RI-MP2-R12/ A_{loc} werden nahezu konstante Werte ermittelt. Insbesondere für die sehr großen Alkane nimmt der berechnete prozentuale Anteil am Gesamt-R12-Korrelationsbeitrag einen auch über die untersuchten Basissätze hinweg stabilen Wert von etwa 88 % an. Demgegenüber nimmt der mit RI-MP2-R12/ A_{diag} berechnete R12-Korrelationsbeitrag stetig und nicht-linear ab, um im theoretischen Limit unendlicher Molekülgröße zu verschwinden. Daraus resultiert ein gravierendes Problem auch neuerer R12-Methoden, in denen sich auf die Berechnung der Diagonalelemente \mathbf{B} und \mathbf{V} beschränkt wird. Aufgrund der unterschiedlich guten Beschreibung von kleinen und großen Molekülen ist die Größenkonsistenz nicht mehr gegeben. Der R12-Beitrag und daraus berechnete R12-Energiedifferenzen, wie z.B. R12-Beiträge zu Reaktionsenergien, sind sehr stark fehlerbehaftet. Durch die Wahl von festen R12-Amplituden (Singulett:1/2, Triplett:1/4) lässt sich dies umgehen.

Bei der Verwendung von RI-MP2-R12/ A_{loc} für große Systeme treten diese Probleme nicht auf. Jedoch wird bei der Vergrößerung der Orbitalbasis der Bereich konstanter prozentualer Anteile am Gesamt-R12-Korrelationsbeitrag weiter in Richtung sehr großer Moleküle verschoben.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Näherung RI-MP2-R12/ A_{loc} eine gute Lösung des $\mathcal{O}(N^6)$ -Problems der MP2-R12-Methoden für sehr große Moleküle darstellen wird, da sie bis auf die Wahl der Lokalisierungsmethode keine empirischen Parameter

oder gar Festlegung von Domänen verwendet. Jedoch ist mit den heute zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten keine routinemäßige Untersuchung von großen Molekülen sinnvoll.

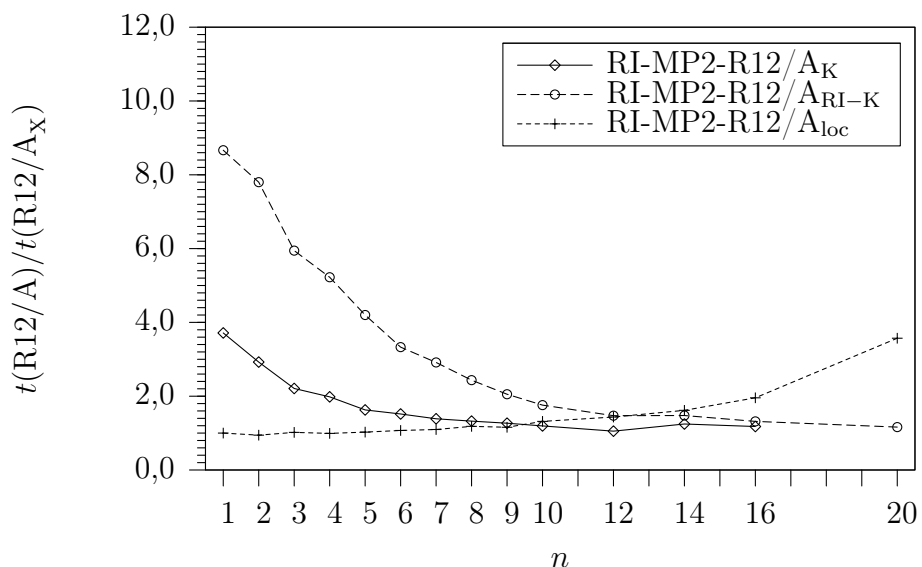
5.3.2 Effizienz der Näherungen von RI-MP2-R12/A

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} unter Verwendung von *quintuple*- und *sextuple*- ζ -Basissätzen sehr gute Näherungen für RI-MP2-R12/A darstellen. Ebenso wurde diskutiert, dass die Näherung RI-MP2-R12/A_{loc} für sehr große Moleküle einen konstanten prozentualen Anteil der R12-Korrelationsenergie erfasst und sich somit im Unterschied zu RI-MP2-R12/A_{diag} für die Berechnung von Energiedifferenzen eignet. Im Folgenden wird untersucht, inwieweit sich dadurch Rechenzeit einsparen lässt.

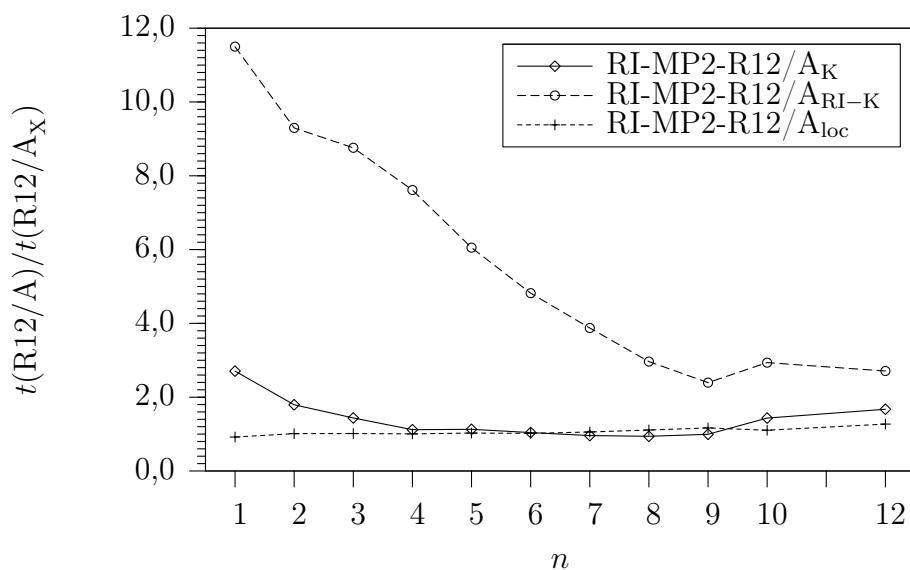
Vergleich der Effizienz bei steigender Systemgröße

Die drei entwickelten Näherungen zu RI-MP2-R12/A lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Einerseits in RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K}, in welchen die Berechnung von Dreindexintegralen über die Kommutatoren ($ip|[\hat{T}_1, r_{12}]|P$) und ($ip|[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]|P$) vermieden wird, und andererseits in RI-MP2-R12/A_{loc}, in welcher die Berechnung von **B** und **V** durch Beschränkung auf die Diagonale effizienter gestaltet wird.

In den Abbildungen (5.7(a)) und (5.7(b)) sind die zur Berechnung der RI-MP2-R12-Korrelationsbeiträge von n-Alkanen für die Näherungen bestimmten Aufwandsquotienten bezüglich RI-MP2-R12/A gegenüber der Alkankettenlänge aufgetragen. Die Tabellen (B.22) und (B.23) beinhalten die ermittelten Aufwandsquotienten für die Berechnung der RI-MP2-R12-Korrelationsbeiträge von n-Alkanen für alle in dieser Arbeit entwickelten Methoden bezüglich der Referenzimplementierung. Deutlich ersichtlich ist der große Geschwindigkeitsgewinn für RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} bei der Berechnung der kleineren n-Alkane, während für die großen n-Alkane keine signifikanten Effizienzverbesserungen zu verzeichnen sind. Grund dafür ist, dass die vermiedene Berechnung der Dreindexintegrale nur für kleine und mittlere Systeme die Rechenzeit dominiert. Für die großen n-Alkane stellt die Berechnung der Matrizen **B** und **V** den aufwändigsten Schritt



(a) aug-cc-pVTZ



(b) aug-cc-pVQZ

Abbildung 5.7: Vergleich der für die Berechnung der Korrelationsenergien in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ bestimmten Aufwandsquotienten. Die bei der Berechnung der größeren n -Alkane sprunghaft ansteigenden Aufwandsquotienten für RI-MP2-R12/ A_K und RI-MP2-R12/ A_{RI-K} , sowie die Erniedrigung des Aufwandsquotienten für RI-MP2-R12/ A_{loc} sind auf eine Mehrfachberechnung der Dreiindexintegrale in der AO-Basis zurückzuführen (vgl. Abbildung 5.4). Das verwendete Computersystem wird im Text beschrieben.

dar und die Aufwandsquotienten streben somit gegen Eins. Aufgrund der stark anwachsenden Rechenzeiten für die Kommutatorintegrale bei der Vergrößerung des Orbitalbasissatzes (vgl. Tabelle (B.19) und (B.20)) ist für RI-MP2-R12/ A_{RI-K} bezüglich RI-MP2-R12/A eine Geschwindigkeitszunahme mit steigender Basissatzgröße zu verzeichnen. Für RI-MP2-R12/ A_K wird ein gegenteiliges Verhalten gefunden, denn je größer die gewählte Orbitalbasis ist, desto weniger Rechenzeit lässt sich einsparen und Berechnungen mit *quintuple*- ζ -Basissätzen sind bereits aufwändiger als die entsprechenden RI-MP2-R12/A-Berechnungen. Grund dafür ist die mit $\mathcal{O}(oN_{AO}^4)$ skalierende Berechnung der Matrixdarstellung des Austauschoperators, welche um eine Größenordnung aufwändiger ist als die Berechnung der Dreiindexintegrale der Kommutatoren, jedoch einen kleineren Vorfaktor trägt. Für die hochgenaue Berechnung des MP2-Basissatzlimits unter Verwendung sehr großer Basissätze eignet sich RI-MP2-R12/ A_K im Gegensatz zu RI-MP2-R12/ A_{RI-K} somit nicht.

Die mit der Näherung RI-MP2-R12/ A_{loc} bestimmten Rechenzeiten zeigen erst für sehr große Systeme einen messbaren Rechenzeitgewinn gegenüber RI-MP2-R12/A an, da erst für diese der Rechenaufwand für \mathbf{B} und \mathbf{V} die Gesamtrechenzeit dominiert. Dies passt gut zu den Ausführungen aus Abschnitt 5.3.1, wonach auch erst für mittlere und sehr große Systeme ein konstanter Anteil des R12-Korrelationsbeitrags erfasst wird und somit die Größenkonsistenz erhalten bleibt. Bei stetig wachsenden Rechnerkapazitäten wird RI-MP2-R12/ A_{loc} eine effiziente Methode zur Berechnung von MP2-R12-Korrelationsenergien sehr großer Systeme darstellen.

Ideal wäre eine Kombination der Vorteile der Methoden RI-MP2-R12/ A_{RI-K} und RI-MP2-R12/ A_{loc} . Eine effiziente Implementierung scheitert jedoch daran, dass RI-MP2-R12/ A_{RI-K} kanonische Molekülorbitale voraussetzt (siehe Gleichung (3.64)), während RI-MP2-R12/ A_{loc} durch die Lokalisierung die Kanonizität der Molekülorbitale aufhebt. Prinzipiell ließen sich die Amplitudengleichungen lösen, jedoch nur noch iterativ und somit deutlich aufwändiger.

Vergleich der Optimierung der Einzelschritte

Für einen Vergleich der Effizienz der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung von RI-MP2-R12/A und deren Näherungen mit der Referenzimplementierung wurden die *wall*-Rechenzeiten für die drei wichtigsten Teilschritte am Beispiel des C_9H_{20} unter Verwendung der Basissätze aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ bestimmt und in den Abbildungen (5.8(a)) und (5.8(b)) gegen die verwendete Methode aufgetragen. Die Berechnung der

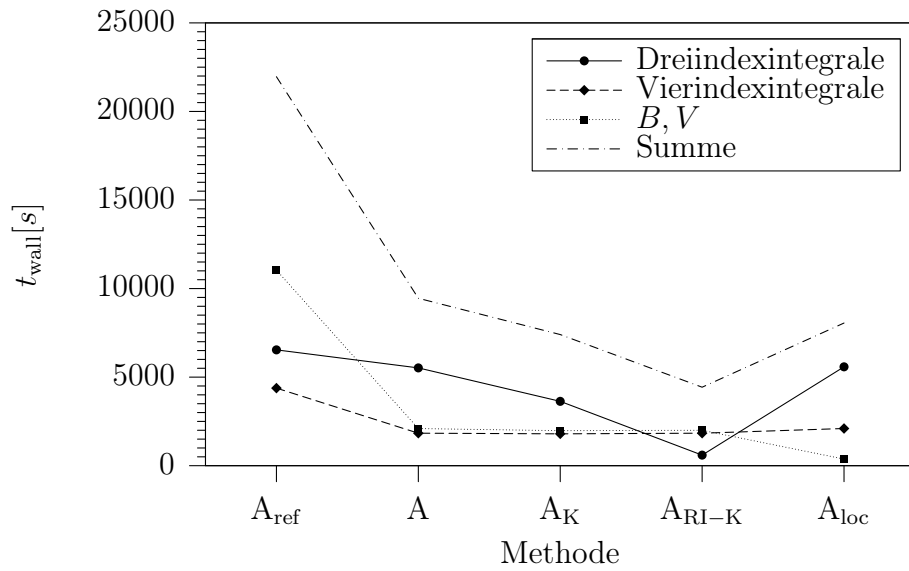
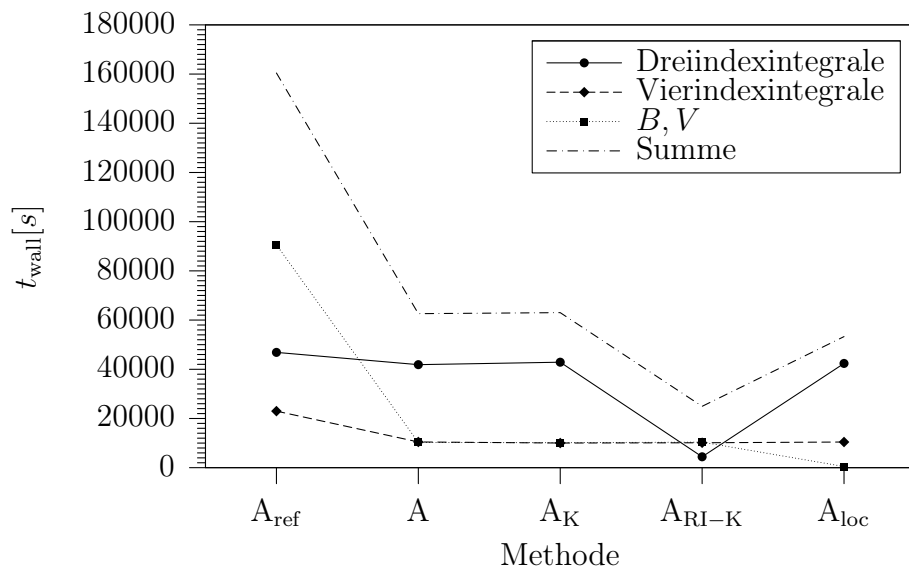
(a) C₉H₂₀, aug-cc-pVTZ(b) C₉H₂₀, aug-cc-pVQZ

Abbildung 5.8: Vergleich der Rechenzeiten für die drei wichtigsten Teilschritte bei der Berechnung der R12-Korrelationsenergie des C₉H₂₀ in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ. Das verwendete Computersystem wird im Text beschrieben.

Vierindexintegrale konnte für alle Methoden gegenüber der Referenzimplementierung in etwa um den Faktor zwei beschleunigt werden. Für die Berechnung der Dreiindexintegrale bei RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A_{loc} wird nur ein kleiner Zeitgewinn gegenüber RI-MP2-R12/A_{ref} verzeichnet. Dieser lässt sich ausschließlich auf die verbesserte Implementierung der Dreiindexintegrale des Operators r_{12} zurückführen. RI-MP2-R12/A_K und RI-MP2-R12/A_{RI-K} weisen dagegen für diesen Schritt einen deutlichen Zeitgewinn auf. Durch die Vermeidung der Dreiindexintegralberechnung für die Kommutatoren $[\hat{T}_1, r_{12}]$ und $[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$ sinkt die zur Berechnung der restlichen Dreiindexintegrale benötigte Rechenzeit für RI-MP2-R12/A_{RI-K} sogar unter die Zeit zur Berechnung der Vierindexintegrale. Bei der Vergrößerung der Orbitalbasis ist für RI-MP2-R12/A_K ein sehr starker Anstieg der *wall*-Zeit zur Berechnung der Dreiindexintegrale festzustellen, da die explizite Berechnung der Matrixdarstellung des Austauschoperators die Zeiten zur Berechnung der Dreiindexintegrale der Kommutatoren übersteigt. Die meiste Rechenzeit konnte bei der Berechnung von \mathbf{B} und \mathbf{V} eingespart werden. Durch den effizienten Blockalgorithmus werden die Rechenzeiten um den Faktor 5 beziehungsweise 9 verkürzt. Durch die Anwendung der Diagonálnäherung bei RI-MP2-R12/A_{loc} wird dieser Schritt erneut 5- beziehungsweise 21-mal schneller.

Die in dieser Arbeit entwickelten Näherungen RI-MP2-R12/A_{RI-K} und RI-MP2-R12/A_{loc} stellen wegen des gegenüber RI-MP2-R12/A geringeren Rechenaufwands effiziente Methoden zur Berechnung des MP2-Basissatzlimits dar. Die Auswahl der zu verwendenden Methode richtet sich nach der zu berechnenden Systemgröße. Für kleine und mittlere Systeme können sehr große Orbitalbasissätze verwendet werden und damit berechnete RI-MP2-R12/A_{RI-K}-Energien tragen einen sehr kleinen Fehler. Große bis sehr große Systeme können mit RI-MP2-R12/A_{loc} sehr effizient berechnet werden.

5.4 Berechnung von Reaktionsenthalpien

Im Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, dass die mit RI-MP2-R12/A berechneten Korrelationsenergien mit einem kleineren Eielektronen-Basissatzfehler und einer geringeren Streuung behaftet sind als die mit RI-MP2 berechneten. Ferner wurde gefunden, dass die Qualität der in einer korrelationskonsistenten Orbitalbasis mit der Kardinalzahl X berechneten RI-MP2-R12/A-Energie mit der Qualität der in der Orbitalbasis $X + 1$ oder sogar $X + 2$ berechneten RI-MP2-Energie übereinstimmen. Beschränkt man sich auf sehr große Basissätze ($X \geq 5$), so gilt dies auch für die Näherung RI-MP2-R12/A_{RI-K}.

Tabelle 5.4: Reaktionsnummern i der berechneten Reaktionen.

i	Reaktion
1	$\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCONH}_2$
2	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CO}$
3	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$
4	$\text{HNCO} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$
5	$\text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$
7	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCHO}$
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
10	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_4$
11	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
12	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
13	$\text{CH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
14	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Es ist somit anzunehmen, dass berechnete Energiedifferenzen für RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A_{RI-K} gegenüber RI-MP2 ebenfalls eine höhere Genauigkeit bezüglich des Basissatzlimits besitzen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Reaktionsenergien von insgesamt 15 Reaktionen aus 20 Molekülen berechnet und statistisch ausgewertet. In Tabelle (5.4) ist jeder Reaktion eine Reaktionsnummer zugeordnet. Die auf MP2-Niveau mit aug-cc-pVTZ Basissätzen bestimmten Grundzustandsgeometrien der an den Reaktionen beteiligten Moleküle sind [39, 92] entnommen.

Bei einer Untersuchung eines Teils der hier betrachteten Reaktionen konnte gezeigt werden [92], dass sowohl die mit MP2 als auch die mit MP2-R12 berechneten Reaktionsenergien teilweise sehr große Abweichungen gegenüber dem Experiment aufweisen. Weiterhin wurde argumentiert, dass sich diese Fehler durch die Berücksichtigung von Dreifachanregungen reduzieren lassen. Diese *Triples*-Korrekturbeiträge lassen sich zum Beispiel auf CCSD(T)-Niveau unter Verwendung relativ kleiner Basissätze bestimmen. Durch Addition der Korrelationsenergiebeiträge des abgeschätzten MP2-Basissatzlimits und der *Triples*-Korrekturen können somit sehr genaue Resultate erzielt werden. Für eine solche Vorgehensweise ist die Kenntnis des MP2-Basissatzlimits jedoch unabdingbar. Die Diskussion der in dieser Arbeit berechneten Reaktionsenergien beschränkt sich daher ausschließlich auf die möglichst genaue Beschreibung des MP2-Basissatzlimits. Die Fehler bezüglich des Basissatzlimits sollen dabei deutlich kleiner sein als die für Experimentatoren wichtige sogenannte „chemische Genauigkeit bei Raumtemperatur“ von $RT = 2,48$ kJ/mol.

Zur Berechnung des MP2-Basissatzlimits der an den Reaktionen beteiligten Moleküle wurden die Grundzustandsenergien auf dem Niveau von HF, RI-MP2, RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A_{RI-K} berechnet. Es wurde nur die Korrelation der Valenzelektronen berücksichtigt. Als Basissätze wurden die um einen Satz von diffusen Basisfunktionen erweiterten korrelations-konsistenten Basissätze von Dunning *et al.* [86, 87] (aug-cc-pVXZ, X = {Q, 5, 6}) verwendet. Als Auxiliarbasissätze wurden die für RI-MP2 optimierten Hilfsbasissätze mit jeweils der gleichen Kardinalzahl verwendet [85, 91].

Die für die betrachteten Moleküle berechneten HF-Grundzustandsenergien und die Korrelationsbeiträge zur RI-MP2- und RI-MP2-R12-Grundzustandsenergie sind in den Tabellen (B.27, B.28, B.29) angegeben. Analog zu den Ausführungen aus Abschnitt 5.1.3 wird die mit aug-cc-pV6Z berechnete HF-Grundzustandsenergie als konvergiert angesehen und dem HF-Basissatzlimit gleichgesetzt. In Abbildung (5.9) sind die berechneten absoluten Fehler in den HF-Reaktionsenergien bezüglich des HF-Basissatzlimits für die Reaktionen aufgetragen. Es zeigt sich, dass bereits für den kleinsten der hier verwendeten Basissätze die Fehler kleiner als 0,2 kJ/mol sind und somit auch die chemische Genauigkeit erreicht

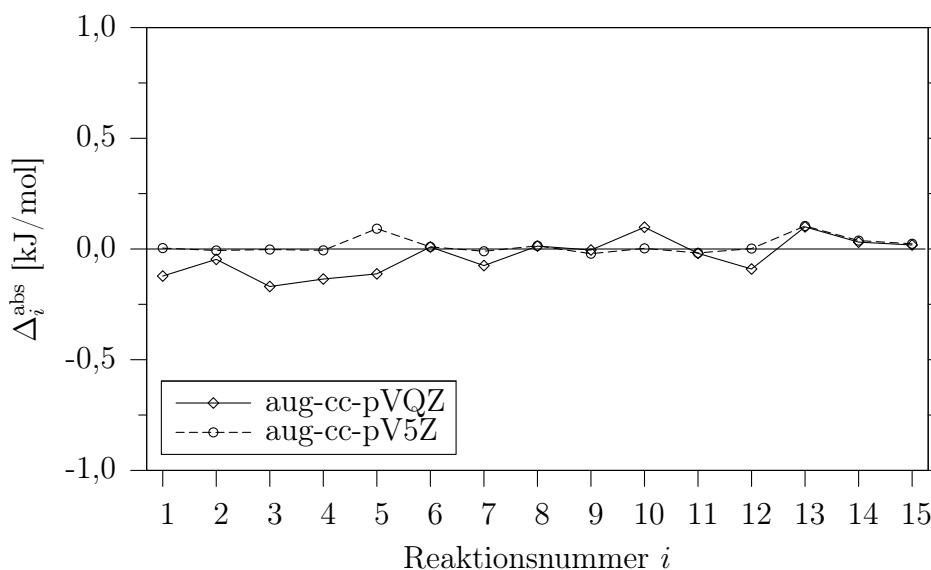


Abbildung 5.9: Absolute Einelektronenbasissatzfehler Δ_i^{abs} [kJ/mol] der HF-Reaktionsenergien bezüglich des genäherten HF-Basissatzlimits (HF/aug-cc-pV6Z).

wird. Die Korrelationsbeiträge zur Reaktionsenergie hingegen konvergieren nur sehr langsam. In Abbildung (5.10) sind die bezüglich des extrapolierten MP2-Basissatzlimits ermittelten absoluten Fehler der unterschiedlichen Korrelationsbeiträge zur Reaktionsenergie für die Reaktionen aufgetragen. Zur Bestimmung des MP2-Basissatzlimits wurden die mit aug-cc-pVXZ $X = \{5, 6\}$ berechneten RI-MP2-Korrelationsenergiebeiträge unter Verwendung von Gleichung (5.3) extrapoliert. Ein Vergleich der Ergebnisse für RI-MP2 und RI-MP2-R12/A zeigt keinen signifikanten Unterschied. Insbesondere für die Reaktion 13, der Oxidation von Methan mittels Wasserstoffperoxid, werden große Fehler von 3,0 kJ/mol für RI-MP2 beziehungsweise 3,9 kJ/mol für RI-MP2-R12/A bei Verwendung der *quadruple- ζ* -Basis gefunden. Wird der Basissatz vergrößert so liegen die mit RI-MP2-R12/A berechneten Reaktionsenergien qualitativ etwas näher am extrapolierten Basissatzlimit. Reaktionsenergien, welche mit RI-MP2-R12/A_{RI-K} berechnet wurden, weisen für die *quadruple- ζ* -Basis besonders große maximale Absolutfehler von bis zu 6,2 kJ/mol auf. Wird die Kardinalzahl der Basis erhöht, liegen die Abweichungen vom MP2-Basissatzlimit in der gleichen Größenordnung wie die für RI-MP2-R12/A. Die Berechnung der RI-MP2-R12/A_{RI-K}-Grundzustandsenergie des Wasserstoffperoxid-Moleküls mit dem Basissatz aug-cc-pV6Z konnte nicht durchgeführt werden, da die Matrix \mathbf{B} nicht positiv definit war. Grund dafür sind wahrscheinlich eine schwache lineare Abhängigkeit der MO-Vektoren oder eine unzureichende Darstellung der Identität in Gleichung (3.51). Dies stellt kein generelles Problem für RI-MP2-R12/A_{RI-K} dar, da durch eine Optimierung der dort ver-

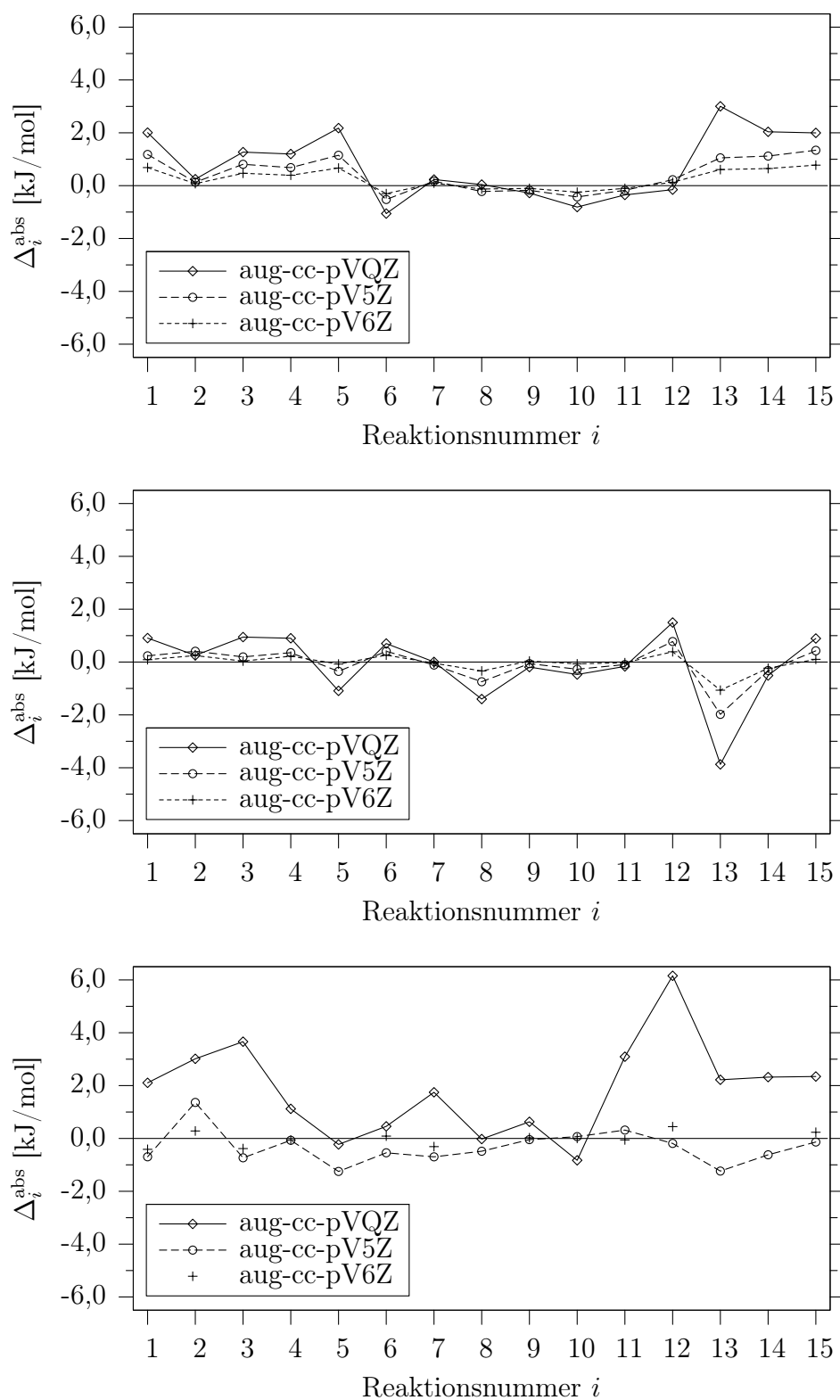


Abbildung 5.10: Absolute Einelektronenbasissatzfehler Δ_i^{abs} [kJ/mol] der RI-MP2-, RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A_{RI-K}-Reaktionsenergien (von oben nach unten) bezüglich des RI-MP2-Basissatzlimits.

wendeten Auxiliärbasis die eingeführten Fehler minimierbar sind. Die Reaktionsenergien der Reaktionen 5, 8, 13 und 14 konnten somit nicht berechnet werden. Sie wurden beim statistischen Vergleich nicht berücksichtigt.

Die statistischen Auswertungen der mit den Methoden RI-MP2, RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A_{RI-K} berechneten Reaktionsenergien sind in den Tabellen (B.24), (B.25) und (B.26) angegeben. Die mittleren Fehler für RI-MP2-R12/A sind in etwa um eine Größenordnung kleiner als die mit RI-MP2 bestimmten. Ein Vergleich der mittleren absoluten Fehler und der maximalen absoluten Fehler beider Methoden zeigt jedoch deutlich, dass durch die Verwendung von RI-MP2-R12/A keine quantitative Verbesserung der berechneten Reaktionsenergien gegenüber RI-MP2 erreicht werden kann. Ebenso unterscheiden sich die Standardabweichungen nur wenig voneinander. Dieses Ergebnis lässt sich nur durch eine starke Fehlerkompensation bei der Berechnung der Reaktionsenergien mit RI-MP2 erklären. RI-MP2 beschreibt den Korrelationsanteil unterschiedlicher Moleküle verschieden gut, was zu einer Verbreiterung der Dichten der Fehlernormalverteilungsfunktion (siehe Abschnitt 5.2.1) führt. Gleichzeitig mitteln sich die Fehler bei der Bildung von Differenzen heraus. Für offenschalige Systeme werden jedoch bessere Ergebnisse erwartet, denn wenn ein Molekül aus Radikalen gebildet wird bilden sich neue Elektronenpaare und folglich ändert sich die Korrelationsenergie relativ stark. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Bildung von Distickstoff aus den Atomen [93].

Die mit RI-MP2-R12/A_{RI-K} berechneten Reaktionsenergien weichen, besonders für den *quadruple- ζ* -Basissatz, stark vom MP2-Basissatzlimit ab. Mit einer Standardabweichung von mehr als 2,6 kJ/mol wird hier keine chemische Genauigkeit mehr erreicht. Sollen mit RI-MP2-R12/A vergleichbare Ergebnisse erzielt werden, muss mindestens ein *quintuple- ζ* -Basissatz verwendet werden. Eine vergleichende Aussage über die mit aug-cc-pV6Z berechneten Reaktionsenergien ist nicht möglich, da wie oben beschrieben eine Berechnung des Wasserstoffperoxid-Moleküls mit der Methode RI-MP2-R12/A_{RI-K} nicht möglich war. Jedoch ist aufgrund des in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Trends der Fehler für RI-MP2-R12/A_{RI-K} davon auszugehen, dass die mit einer *septuple- ζ* -Basis berechneten Reaktionsenergien denen von RI-MP2-R12/A gleichen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich mit den in dieser Arbeit entwickelten Implementierungen von RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A_{RI-K}, viel schneller als mit RI-MP2, die Korrelationsbeiträge zur Grundzustandsenergie bis auf über 99,8 % des MP2-Basissatzlimits berechnen lassen. Für die Berechnung von Energiedifferenzen, welche im Allgemeinen auf einer kleineren Energieskala liegen, werden jedoch keine genaueren Ergebnisse erhalten.

5.5 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Genauigkeit und Effizienz der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung von RI-MP2-R12/A im Programm RICC2 untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die durch die Verwendung der RI-Näherung eingeführten Fehler klein sind. Die Rechengeschwindigkeit konnte durch die Anwendung effizienter Algorithmen und die Restrukturierung des RICC2-Programms um bis zu einer Größenordnung gesteigert werden. Große Systeme mit mehr als 50 Atomen sind dadurch zugänglich geworden.

Durch die Entwicklung der MP2-R12/ A_{RI-K} -Methode ist es gelungen, kompliziert zu berechnende Kommutatorintegrale zu vermeiden. Die Rechenzeiten lassen sich dadurch um einen weiteren Faktor von bis zu 12 senken. Da zur Minimierung der in MP2-R12/ A_{RI-K} eingeführter Fehler eine große Orbitalbasis verwendet werden muss, stellt diese Implementierung ein effizientes Werkzeug zur hochgenauen Berechnung des MP2-Basissatzlimits für kleine und mittlere Systeme dar. Demgegenüber ist die ebenfalls implementierte MP2-R12/ A_{loc} -Methode in der Lage, den Rechenaufwand für sehr große Systeme zu senken.

Während die mit den RI-MP2-R12/A-Methoden berechneten Grundzustandsenergien sehr schnell mit steigender Größe der Basis zum Basissatzlimit streben, wird für die Berechnung von Energiedifferenzen nur ein geringer Qualitätsgewinn gegenüber RI-MP2 sichtbar. Grund dafür ist eine gute Fehlerkompensation im RI-MP2.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie sich durch die Anwendung effizienter Algorithmen die Anwendbarkeit der MP2-R12-Methode steigern lässt. Dazu wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt.

Zum Einen konnte durch die Implementierung einer parallelisierten Vierindexintegralberechnung der MP2-R12-Methode im Programm SORE die effektive Rechengeschwindigkeit deutlich gesteigert werden. Die Implementierung der Standardnäherungen MP2-R12/A' und MP2-R12/B vergrößert das Spektrum der zur Verfügung stehenden Methoden. Die durch die Linearkombination von MP2-R12/A- und MP2-R12/B-Ergebnissen erhoffte Erhöhung der Genauigkeit bezüglich des MP2-Basissatzlimits konnte jedoch nur bedingt erreicht werden. Wie am Beispiel der Isomere des C₂₀ gezeigt werden konnte, ist dieser Ansatz dann sehr geeignet, wenn sich die Geometrien der betrachteten Systeme nur wenig voneinander unterscheiden. Anderenfalls ist jedoch keine qualitative Verbesserung gegenüber MP2 festzustellen. Grund dafür ist eine unzureichende Beschreibung der Wellenfunktion auf dem Niveau von *triple- ζ* -Basissätzen. Die Beschränkung der maximalen *l*-Quantenzahl in SORE lässt jedoch die Nutzung größerer Basissätze nicht zu. Die in dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der Programmstruktur und die Implementierungen in das Programm SORE haben dazu geführt, dass nun mittelgroße Systeme von etwa 30 Atomen in verkürzter Zeit berechnet werden können. SORE kann somit zur Kalibrierung von genäherten MP2-R12/A-Methoden eingesetzt werden.

Ein zweiter Weg, die Anwendbarkeit der MP2-R12-Methode zu erhöhen, wurde durch die effiziente Implementierung von RI-MP2-R12/A beschrritten. Dabei konnte auf eine bestehende Implementierung im Programm RICC2 zurückgegriffen werden. Die in dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der Programmstruktur, die Restrukturierung der Berechnung von Dreindexintermediaten und die Einführung effizienter Algorithmen zur Vermeidung von zeitaufwändigen I/O-Schritten senken den mit der Berechnung von RI-MP2-R12/A-Grundzustandsenergien einhergehenden Rechenaufwand um bis zu eine Größenordnung. Die Fehler, die durch die Verwendung der RI-Näherung gegenüber der Methode MP2-

R12/A eingeführt wurden, sind klein und liegen in der gleichen Größenordnung wie für RI-MP2. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung von RI-MP2-R12/A im Programm RICC2 lassen sich Systeme von mehr als 50 Atomen und mehr als 2000 Basisfunktionen effizient berechnen.

Des Weiteren wurden die zwei Näherungen RI-MP2-R12/A_{RI-K} und RI-MP2-R12/A_{loc} entwickelt, implementiert und untersucht. Sie stellen effiziente Methoden für Spezialfälle dar. RI-MP2-R12/A_{RI-K} lässt sich insbesondere für kleine bis mittlere Systeme unter Verwendung großer Basissätze einsetzen, während RI-MP2-R12/A_{loc} für sehr große Systeme geeignet ist. Die Rechengeschwindigkeit lässt sich so um einen weiteren Faktor von bis zu 12 steigern.

Die in dieser Arbeit entwickelten Konzepte zur Vermeidung von Rechen- und I/O-Schritten bilden die Grundlage für die zukünftige Weiterentwicklung der R12-Methoden im RICC2-Programm. So wird erhofft, durch die Implementierung des Ansatzes **2** [82], neuerer Näherungen [94] und anderer Korrelationsfaktoren [54, 95], die Qualität von RI-MP2-R12-Energiedifferenzen weiter zu erhöhen. Diese Methoden sind in der Regel aufwändiger und erfordern umso mehr eine effiziente Implementierung. Die wesentlichen Schritte sind jedoch zu RI-MP2-R12/A ähnlich und durch die Adaption von effizient programmiertem Quelltext lässt sich der Programmier- und Rechenaufwand minimieren. Die entwickelte Programmstruktur bietet dafür die Grundlage.

A Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle A.1: Berechnete Abstände [pm] zwischen der Molekülebene von Benzolderivaten und dem nächsten Wasserstoffatom von H₂, sowie berechnete Verkippungswinkel der H₂-Bindungsachse [°].

System	Abstand	Winkel
H ₂ ··· C ₆ H ₆	269,8	0,0
H ₂ ··· C ₆ H ₅ F	270,3	6,6
H ₂ ··· C ₆ H ₅ OH	268,1	4,8
H ₂ ··· C ₆ H ₅ NH ₂	265,9	4,3
H ₂ ··· C ₆ H ₅ CH ₃	266,6	2,9
H ₂ ··· C ₆ H ₅ CN	270,6	7,0
H ₂ ··· C ₁₀ H ₈ ^a	266,6	5,7
H ₂ ··· i-C ₁₀ H ₈ ^b	266,6	18,2
H ₂ ··· C ₁₄ H ₁₀	262,7	0,0
H ₂ ··· C ₂₄ H ₁₂	259,5	0,0
H ₂ ··· C ₆ H ₄ (COOH) ₂	268,6	0,0
H ₂ ··· C ₆ H ₄ (COOLi) ₂	266,5	0,0

^aNaphthalin

^bAzulen

Tabelle A.2: Berechnete Wechselwirkungsenergien [kJ/mol] zwischen H₂ und verschieden substituierten aromatischen Systemen. Die Energiedifferenzen wurden um BSSE korrigiert, die unkorrigierten Werte sind in Klammern aufgeführt. Mit MP2-R12-T werden die um die *Triples*-Beiträge korrigierten MP2-R12/A/aug-cc-pVQZ' bezeichnet.

System	CCSD(T)/ TZVPP	RI-MP2/ TZVPP	RI-MP2/ aug-cc-pVQZ'	MP2-R12/A/ aug-cc-pVQZ'	MP2-R12-T ^a
H ₂ ··· C ₆ H ₆	3,06 (4,01)	3,91 (4,87)	4,80 (5,81)	4,91 (5,20)	4,06 (4,34)
H ₂ ··· C ₆ H ₅ NH ₂	3,58 (4,65)	4,52 (5,59)	5,46 (6,55)	5,58 (5,89)	4,64 (4,95)
H ₂ ··· C ₆ H ₅ CH ₃	3,45 (4,48)	4,40 (5,43)	5,32 (6,41)	5,43 (5,72)	4,48 (4,77)
H ₂ ··· C ₁₀ H ₈ ^b	—	4,28 (5,40)	5,21 (6,36)	5,30 (5,62)	—
H ₂ ··· i-C ₁₀ H ₈ ^c	—	4,77 (5,91)	5,72 (6,78)	5,80 (6,07)	—
H ₂ ··· C ₁₄ H ₁₀	—	4,70 (5,98)	—	—	—
H ₂ ··· C ₂₄ H ₁₂	—	5,42 (6,97)	—	—	—

^a $E_{\text{MP2-R12-T}} = E_{\text{CCSD(T)/TZVPP}} - E_{\text{RI-MP2/TZVPP}} + E_{\text{MP2-R12/A/aug-cc-pVQZ'}}$

^bNaphthalin

^cAzulen

Tabelle A.3: HF-Energien und Korrelationsenergiebeiträge der C_{20} -Isomere in E_h . Die Grundzustandsstrukturen wurden mit RI-MP2/TZVPP bestimmt. Die bc20-Basis wird in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Symmetrie	Basis	E_{HF}	$\Delta E_{\text{RI-MP2}}$	ΔE_{MP2}	$\Delta E_{\text{MP2-R12/A}}$	$\Delta E_{\text{MP2-R12/B}}$
D_{3d} (Käfig)	TZVP	-756,722956347	—	-2,857455660	-3,696481879	-3,319179220
	TZVPP	-756,774664923	-3,236549012	-3,237033346	-3,461167821	-3,407598177
	bc20	-756,789028819	—	-3,350669257	-3,578979040	-3,523903627
D_{2h}^a (Käfig)	TZVP	-756,723367627	—	-2,855766030	-3,694595174	-3,317473365
	TZVPP	-756,775116485	-3,234842544	-3,235326479	-3,459490663	-3,405917221
	bc20	-756,789487179	—	-3,348965998	-3,577306046	-3,522230487
C_{5v} (Schale)	TZVP	-756,817082790	—	-2,762721954	-3,546569975	-3,205003416
	TZVPP	-756,867607163	-3,122353318	-3,122642666	-3,339709223	-3,286720519
	bc20	-756,881200848	—	-3,240212110	-3,460137604	-3,410799484

^aStationärer Punkt erster Ordnung.

Tabelle A.4: Effizienz der Parallelisierung der ersten Halbtransformation bei der Berechnung von Vierindexintegralen mit SORE. Angegeben sind die für jeden Prozessor gemessenen *cpu*-Zeiten t_n [s] und die effektive Gesamtzeit t_{eff} [s]. Jede Zeile entspricht einer Parallelrechnung mit der in der ersten Spalte angegebenen Anzahl an Prozessoren n . Als Testsystem wurde die im Text beschriebene D_{3d} -symmetrische C_{20} -Struktur unter Verwendung einer TZVPP-Basis gewählt. Die Berechnungen wurden auf einem IBM-eServer (pSeries 655, 1,5 GHz Power4+, 32 GByte RAM) durchgeführt.

n	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_{eff}
1	17484	—	—	—	—	—	—	—	17484
2	9146	8466	—	—	—	—	—	—	9146
3	5040	5170	6625	—	—	—	—	—	6625
4	4359	3871	4359	4209	—	—	—	—	4359
5	2393	4280	5024	2334	2970	—	—	—	5024
6	2815	2530	3356	2375	2771	3387	—	—	3387
7	2896	2316	2438	2489	2578	2691	1993	—	2896
8	2390	1879	2481	2217	2123	2236	2158	2183	2481

B Tabellen zu Kapitel 5

Tabelle B.1: Übersicht der Fehlergrößen. E_i^X entspricht dabei einer in der Basis aug-cc-pVXZ berechneten Energie und E_i^{limit} einer zum Basissatzlimit extrapolierten Energie. ΔE_{kor}^{RI} und ΔE_{kor} kennzeichnen Korrelationsenergiebeiträge, welche mit und ohne RI berechnet wurden.

Absoluter Fehler	$\Delta_i^{abs} = (E_i^X - E_i^{limit})$
Relativer Fehler [%]	$\Delta_i = \frac{(E_i^X - E_i^{limit})}{E_i^{limit}} \cdot 100\%$
Relativer RI-Fehler [%]	$\delta E_{kor}^{RI} = \frac{(\Delta E_{kor} - \Delta E_{kor}^{RI})}{\Delta E_{kor}} \cdot 100\%$
Mittlerer Fehler	$\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i$
Mittlerer absoluter Fehler	$\bar{\Delta}_{abs} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i $
Standardabweichung der Einzelmessung	$\Delta_{std} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}$
Maximaler absoluter Fehler	$ \Delta _{max} = \max_i \Delta_i $
Dichte der Fehlernormalverteilung	$f(\Delta_i) = \frac{1}{\Delta_{std} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{\Delta_i^2}{2\Delta_{std}^2} \right\}$

Tabelle B.2: Kartesische Koordinaten [au] der mit RI-MP2 [QZVPP/QZVPP] berechneten Grundzustandsgeometrien der Moleküle des Testsatzes, S gibt die verwendete Punktgruppensymmetrie des Moleküls an und wird zur Generierung der symmetrieredundanten Koordinaten benötigt.

Molekül	S	Element	x	y	z
C ₃ H ₆ O	<i>C</i> _{2v}	O	0,00000000000000	0,00000000000000	-3,50682671456974
		C	0,00000000000000	2,41714737244896	0,29404155342926
		C	0,00000000000000	0,00000000000000	-1,20957794374584
		H	1,65448294359817	2,48221492934013	1,51569494738496
		H	0,00000000000000	4,03105693495083	-0,96722911904138
BF ₃	<i>D</i> _{3h}	B	0,00000000000000	0,00000000000000	0,00000000000000
		F	1,24020702397231	2,14810157742384	0,00000000000000
BH ₃	<i>D</i> _{3h}	B	0,00000000000000	0,00000000000000	0,00000000000000
		H	1,12002523353501	1,93994061024183	0,00000000000000
C ₂ H ₂	<i>D</i> _{6h}	C	0,00000000000000	0,00000000000000	1,14200808449094
		H	0,00000000000000	0,00000000000000	3,14718435307013
C ₂ H ₄	<i>D</i> _{2h}	C	1,25649137652477	0,00000000000000	0,00000000000000
		H	2,31743605970743	1,74239723037071	0,00000000000000
C ₂ H ₆	<i>D</i> _{3d}	C	0,00000000000000	0,00000000000000	1,43718726430629
		H	0,00000000000000	1,91503524453147	-2,18148497131516
		H	1,65846917090680	0,95751762226574	2,18148497131516
CH ₂ O	<i>C</i> _{2v}	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,02488837537187
		O	0,00000000000000	0,00000000000000	-2,25911444658680
		H	1,76665699952238	0,00000000000000	1,11711306646066
CH ₃ OH	<i>C</i> _s	C	-0,64816708888710	0,22201203291437	0,00000000000000
		H	-1,35898728529603	-0,73886759443329	1,67666187428553
		H	-1,36171872995516	2,14229798825605	0,00000000000000
		H	2,70118404772038	-1,28328424683031	0,00000000000000
		O	2,02667634171392	0,39670941452648	0,00000000000000
CH ₄	<i>T</i> _d	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,00000000000000
		H	1,18284488724477	1,18284488724477	1,18284488724477
CO ₂	<i>D</i> _{6h}	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,00000000000000
		O	0,00000000000000	0,00000000000000	2,20395386286076
H ₂ O	<i>C</i> _{2v}	O	0,00000000000000	0,00000000000000	-0,74120963759423
		H	1,42876650299603	0,00000000000000	0,37060481879711

Tabelle B.3: Fortsetzung der berechneten Grundzustandsgeometrien der Moleküle des Testsatzes aus Tabelle B.2.

Molekül	S	Element	x	y	z
HF	C_{6v}	H	0,000000000000000	0,000000000000000	0,86709757657968
		F	0,000000000000000	0,000000000000000	-0,86709757657968
HNO ₃	C_s	N	-0,81840343977367	-0,15740848489427	0,000000000000000
		O	-1,26295748189320	2,08550329362459	0,000000000000000
		O	1,74281091877371	-0,81662978684525	0,000000000000000
		O	-2,22125969691781	-1,93564109275666	0,000000000000000
		H	2,55980969981098	0,82417607087160	0,000000000000000
NH ₃	C_{3v}	N	0,000000000000000	0,000000000000000	0,53525816557018
		H	1,76925115125018	0,000000000000000	-0,17841938852337

Tabelle B.4: Kartesische Koordinaten [au] der mit RI-MP2 [QZVPP/QZVPP] berechneten Grundzustandsgeometrien der n-Alkane, S gibt die verwendete Punktgruppensymmetrie des Moleküls an und wird zur Generierung der symmetrieredundanten Koordinaten benötigt.

Molekül	S	Element	x	y	z
CH ₄	<i>T_d</i>	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,00000000000000
		H	1,18284485757576	1,18284485757576	1,18284485757576
C ₂ H ₆	<i>D_{3d}</i>	C	0,00000000000000	0,00000000000000	1,43718672196246
		H	1,65846894905519	-0,95751749417965	-2,18148397036652
C ₃ H ₈	<i>C_{2v}</i>	C	0,00000000000000	0,00000000000000	1,17734941160757
		C	0,00000000000000	2,38085227049088	0,43149235357920
		H	1,64921127278588	0,00000000000000	2,41113007476238
		H	1,66039258069284	2,43985833349723	1,64537647667776
		H	0,00000000000000	4,08177212693561	0,72244052636856
C ₄ H ₁₀	<i>C_{2h}</i>	C	1,20170937758554	0,78753350015832	0,00000000000000
		C	3,57787537066291	0,82760436384937	0,00000000000000
		H	1,19733095675803	2,02395813649144	1,65099292389391
		H	3,63584574436131	2,04089107282427	1,66064419205753
		H	5,28105567670704	0,32311514142656	0,00000000000000
C ₅ H ₁₂	<i>C_{2v}</i>	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,53805557280755
		C	0,00000000000000	2,39960407712911	1,04212106893536
		C	0,00000000000000	4,77867166661917	0,56972942362029
		H	1,65270508411483	0,00000000000000	1,77726623791017
		H	1,65114931349000	2,39495687297336	2,27796139846645
		H	1,66061578856124	4,83835416749397	1,78294450642017
		H	0,00000000000000	6,48001812392122	0,58386859490629
C ₆ H ₁₄	<i>C_{2h}</i>	C	1,19882745490350	0,79118925231232	0,00000000000000
		C	3,59928053093831	0,78870799265343	0,00000000000000
		C	5,97776999511624	0,82400299492727	0,00000000000000
		H	1,20004647006056	2,02979040737638	1,65288288227319
		H	3,59481389421655	2,02453862809833	1,65114402398211
		H	6,03698972653017	2,03724973193455	1,66063688444910
		H	7,67958599131875	0,32896375119441	0,00000000000000

Tabelle B.5: Fortsetzung der berechneten Grundzustandsgeometrien der n-Alkane aus Tabelle B.4.

Molekül	S	Element	x	y	z
C ₇ H ₁₆	C _{2v}	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,97786759840135
		C	0,00000000000000	2,39845912793049	0,60429568343125
		C	0,00000000000000	4,79840193225889	0,97636591467538
		C	0,00000000000000	7,17742306364738	0,63560861255074
		H	1,65306910508597	0,00000000000000	2,21584518413499
		H	1,65287130427794	2,39979296387218	1,84289246867910
		H	1,65117377829236	4,79351296310212	2,21218169870816
		H	1,66063501592699	7,23699805786019	1,84884496465242
C ₈ H ₁₈	C _{2h}	C	1,19940535555925	0,79131869961174	0,00000000000000
		C	3,59780240359813	0,79093212618614	0,00000000000000
		C	5,99782065588883	0,78965233951885	0,00000000000000
		C	8,37681523391759	0,82238026247962	0,00000000000000
		H	1,19917148390996	2,02929170746138	1,65305718725808
		H	3,59905016563273	2,02952663963000	1,65289464088443
		H	5,99295813754457	2,02547068735453	1,65117638664094
		H	8,43634734994570	2,03562204240262	1,66063598035427
C ₉ H ₂₀	C _{2v}	C	0,00000000000000	0,00000000000000	0,64340770694220
		C	0,00000000000000	2,39876140835613	0,93928713104467
		C	0,00000000000000	4,79722874624883	0,64286067507194
		C	0,00000000000000	7,19725348397341	0,93777505336260
		C	0,00000000000000	9,57623656691355	0,67416431091763
		H	1,65309507086701	0,00000000000000	1,88131040427287
		H	1,65309507086701	0,00000000000000	1,88131040427287
		H	1,65313258357490	2,39843178293097	2,17718835484242
		H	1,65294107631943	4,79852908530872	1,88139623243472
		H	1,65121190978996	7,19226141588344	2,17354408894028
		H	1,66062089671066	9,63583844041780	1,88742530482930
		H	0,00000000000000	11,27781677210044	0,47915524628893

Tabelle B.6: Fortsetzung der berechneten Grundzustandsgeometrien der n-Alkane aus Tabelle B.5.

Molekül	S	Element	x	y	z
C ₁₀ H ₂₂	C _{2h}	C	1,19940345942877	0,79130956253145	0,00000000000000
		C	3,59808363829297	0,79154166124593	0,00000000000000
		C	5,99664535764964	0,79049949844118	0,00000000000000
		C	8,39657197425377	0,79024540125353	0,00000000000000
		C	10,77568991258062	0,82161727866703	0,00000000000000
		H	1,19941292601567	2,02927073967384	1,65307202539251
		H	3,59767142970362	2,02951226640139	1,65308252309880
		H	5,99796677544324	2,02910422397545	1,65289365221003
		H	8,39161243572372	2,02606629784259	1,65117836651101
		H	10,83529682832637	2,03486035408873	1,66063493039107
H	12,47714135344623	0,33191992893300	0,00000000000000		
C ₁₂ H ₂₆	C _{2h}	C	1,19930034031174	0,79149250768746	0,00000000000000
		C	3,59821712398666	0,79099768181866	0,00000000000000
		C	5,99685814507914	0,79193049243670	0,00000000000000
		C	8,39546806801235	0,79004049436179	0,00000000000000
		C	10,79537083325691	0,79075164805610	0,00000000000000
		C	13,17452468516193	0,82106826692207	0,00000000000000
		H	1,19914719811547	2,02945513721519	1,65309495099048
		H	3,59824988667444	2,02897546194490	1,65306668909571
		H	5,99639075585540	2,02990916925026	1,65308036350476
		H	8,39681111345056	2,02865331148615	1,65288961809495
		H	10,79036427643702	2,02658521208167	1,65117068780428
		H	13,23411985656928	2,03430377173271	1,66063924268044
		H	14,87594365957580	0,33251716864678	0,00000000000000

Tabelle B.7: Fortsetzung der berechneten Grundzustandsgeometrien der n-Alkane aus Tabelle B.6.

Molekül	S	Element	x	y	z
C ₁₄ H ₃₀	C _{2h}	C	1,19946366318516	0,79125315302438	0,00000000000000
		C	3,59811496197058	0,79166515889308	0,00000000000000
		C	5,99699321089574	0,79088623589120	0,00000000000000
		C	8,39568930276606	0,79196246301481	0,00000000000000
		C	10,79425002838146	0,79008480036683	0,00000000000000
		C	13,19420986735109	0,79062242048486	0,00000000000000
		C	15,57331202960804	0,82127547027395	0,00000000000000
		H	1,19956301711211	2,02922575851163	1,65309354425111
		H	3,59798064227629	2,02963272909594	1,65309476538690
		H	5,99698242065143	2,02886471508384	1,65306760960876
		H	8,39525693283396	2,02994116475563	1,65308085770191
		H	10,79554887600822	2,02869797141533	1,65288914669176
		H	13,18924502602863	2,02645538471664	1,65117113341843
		H	15,63286644844508	2,03451404280307	1,66063870984897
H	17,27477123947790	0,33225227282238	0,00000000000000		
C ₁₆ H ₃₄	C _{2h}	C	1,19934786272244	0,79142939041958	0,00000000000000
		C	3,59824258204992	0,79113415866939	0,00000000000000
		C	5,99694246369458	0,79170772492249	0,00000000000000
		C	8,39577581955892	0,79090981135462	0,00000000000000
		C	10,79452375004469	0,79185698839467	0,00000000000000
		C	13,19303262070917	0,79026548156035	0,00000000000000
		C	15,59304719823255	0,79035472744270	0,00000000000000
		C	17,97209631871867	0,82162385198147	0,00000000000000
		H	1,19927007599493	2,02940246421134	1,65309713750742
		H	3,59829460648447	2,02911034529061	1,65309389396561
		H	5,99683954179248	2,02967716097878	1,65309564271368
		H	8,39572103736608	2,02889058160630	1,65306732137131
		H	10,79413075154888	2,02983687083379	1,65308142821225
		H	13,19428800366556	2,02888067224551	1,65288919726988
		H	15,58812638101534	2,02618871560269	1,65117167198650
		H	18,03160548380799	2,03486338701554	1,66063985989799
H	19,67359130709898	0,33185068784739	0,00000000000000		

Tabelle B.8: Fortsetzung der berechneten Grundzustandsgeometrien der n-Alkane aus Tabelle B.7.

Molekül	S	Element	x	y	z
C ₂₀ H ₄₂	C _{2h}	C	1,19937503798346	0,79139148809514	0,00000000000000
		C	3,59823778996836	0,79121883154770	0,00000000000000
		C	5,99699129078583	0,79155526902673	0,00000000000000
		C	8,39583904967168	0,79107236832153	0,00000000000000
		C	10,79459438809829	0,79168654042366	0,00000000000000
		C	13,19337367684701	0,79101252783355	0,00000000000000
		C	15,59217814947341	0,79166874337304	0,00000000000000
		C	17,99063356313680	0,79053500698823	0,00000000000000
		C	20,39070195581836	0,79000344062888	0,00000000000000
		C	22,76969880226142	0,82205343914567	0,00000000000000
		H	1,19932530044037	2,02936894602402	1,65309711147635
		H	3,59827370773165	2,02919560941722	1,65309743447896
		H	5,99693436079485	2,02953106345411	1,65309761391665
		H	8,39584682563928	2,02904747614243	1,65309510245284
		H	10,79452846195409	2,02965522330742	1,65309585609535
		H	13,19327267267380	2,02899240195623	1,65306727626686
		H	15,59182690110976	2,02964769538872	1,65308164326037
		H	17,99184604735072	2,02914891636253	1,65288943373604
		H	20,38582181271086	2,02583617449169	1,65117229060568
		H	22,82916609939069	2,03529516182247	1,66063972108781
H	24,47123275656944	0,33136416134256	0,00000000000000		

Tabelle B.9: Relative Fehler [%] der berechneten RI-MP2-Energien für den Molekül-Testsatz mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
$\bar{\Delta}$	-25,66	-9,89	-4,42	-2,28	-1,32
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	25,66	9,89	4,42	2,28	1,32
Δ_{std}	2,33	1,37	0,72	0,37	0,21
$ \Delta _{\text{max}}$	30,39	12,39	5,69	2,93	1,70

Tabelle B.10: Relative Fehler [%] der berechneten RI-MP2-R12/A-Energien für den Molekül-Testsatz mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
$\bar{\Delta}$	-0,89	-2,42	-1,17	-0,49	-0,19
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	1,18	2,42	1,17	0,49	0,19
Δ_{std}	1,00	0,17	0,14	0,08	0,04
$ \Delta _{\text{max}}$	1,98	2,64	1,39	0,61	0,24

Tabelle B.11: Relative Fehler [%] der berechneten RI-MP2-R12/A_K-Energien für den Molekül-Testsatz mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
$\bar{\Delta}$	4,25	0,45	-0,23	-0,34	-0,13
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	4,25	0,72	0,40	0,34	0,13
Δ_{std}	3,41	1,11	0,42	0,07	0,04
$ \Delta _{\text{max}}$	13,87	3,11	1,10	0,44	0,18

Tabelle B.12: Relative Fehler [%] der berechneten RI-MP2-R12/A_{RI-K}-Energien für den Molekül-Testsatz mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
$\bar{\Delta}$	4,21	0,44	-0,23	-0,34	-0,13
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	4,21	0,72	0,40	0,34	0,13
Δ_{std}	3,40	1,10	0,42	0,07	0,04
$ \Delta _{\text{max}}$	13,82	3,10	1,10	0,44	0,18

Tabelle B.13: Berechnete relative RI-Fehler [%] der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pVDZ Basis- und Auxiliärbasisätzen. Die allgemeine Definition von $\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$, $\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$ und $\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$ ist in Tabelle (B.1) angegeben.

Molekül	$\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$
C ₃ H ₆ O	0,0081	-0,1328	-0,0246
BH ₃	0,0375	-0,1527	-0,0082
C ₂ H ₄	0,0217	-0,1786	-0,0228
CH ₃ OH	0,0070	-0,0955	-0,0184
CO ₂	-0,0312	0,0403	-0,0132
HNO ₃	-0,0221	-0,0399	-0,0264
NH ₃	0,0154	-0,0947	-0,0108
BF ₃	-0,0143	-0,0154	-0,0147
C ₂ H ₂	-0,0097	-0,0039	-0,0083
C ₂ H ₆	0,0239	-0,1758	-0,0202
CH ₂ O	-0,0013	-0,0780	-0,0201
CH ₄	0,0244	-0,1191	-0,0084
H ₂ O	0,0039	-0,0492	-0,0102
HF	0,0000	-0,0371	-0,0114
$\bar{\Delta}$	0,0045	-0,0809	-0,0155
$\bar{\Delta}_{abs}$	0,0158	0,0866	0,0155
Δ_{std}	0,0194	0,0667	0,0064
$ \Delta _{max}$	0,0375	0,1786	0,0264

Tabelle B.14: Berechnete relative RI-Fehler [%] der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pVTZ Basis- und Auxiliärbasisätzen. Die allgemeine Definition von $\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$, $\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$ und $\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$ ist in Tabelle (B.1) angegeben.

Molekül	$\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$
C ₃ H ₆ O	0,0095	-0,2625	-0,0093
BH ₃	0,0219	-0,3530	-0,0032
C ₂ H ₄	0,0121	-0,2836	-0,0066
CH ₃ OH	0,0090	-0,2213	-0,0085
CO ₂	-0,0010	-0,1071	-0,0098
HNO ₃	0,0023	-0,1659	-0,0112
NH ₃	0,0115	-0,2352	-0,0057
BF ₃	0,0022	-0,0984	-0,0083
C ₂ H ₂	0,0027	-0,1510	-0,0074
C ₂ H ₆	0,0130	-0,3334	-0,0082
CH ₂ O	0,0064	-0,1888	-0,0088
CH ₄	0,0127	-0,2962	-0,0066
H ₂ O	0,0084	-0,1560	-0,0056
HF	0,0080	-0,1250	-0,0059
$\bar{\Delta}$	0,0085	-0,2127	-0,0075
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	0,0086	0,2127	0,0075
Δ_{std}	0,0059	0,0837	0,0021
$ \Delta _{\text{max}}$	0,0219	0,3530	0,0112

Tabelle B.15: Berechnete relative RI-Fehler [%] der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pVQZ Basis- und Auxiliärbasisätzen. Die allgemeine Definition von $\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$, $\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$ und $\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$ ist in Tabelle (B.1) angegeben.

Molekül	$\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$
C ₃ H ₆ O	0,0051	-0,2650	-0,0030
BH ₃	0,0095	-0,4688	-0,0037
C ₂ H ₄	0,0065	-0,3369	-0,0027
CH ₃ OH	0,0049	-0,2266	-0,0027
CO ₂	0,0017	-0,1577	-0,0040
HNO ₃	0,0029	-0,2087	-0,0044
NH ₃	0,0075	-0,3291	-0,0027
BF ₃	0,0021	-0,1054	-0,0027
C ₂ H ₂	0,0035	-0,2528	-0,0038
C ₂ H ₆	0,0064	-0,3379	-0,0027
CH ₂ O	0,0042	-0,2155	-0,0031
CH ₄	0,0064	-0,3371	-0,0027
H ₂ O	0,0045	-0,1719	-0,0020
HF	0,0033	-0,1109	-0,0018
$\bar{\Delta}$	0,0049	-0,2517	-0,0030
$\bar{\Delta}_{abs}$	0,0049	0,2517	0,0030
Δ_{std}	0,0022	0,1021	0,0007
$ \Delta _{max}$	0,0095	0,4688	0,0044

Tabelle B.16: Berechnete relative RI-Fehler [%] der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pV5Z Basis- und Auxiliärbasisätzen. Die allgemeine Definition von $\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$, $\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$ und $\delta E_{\text{MP2-R12}}^{\text{RI}}$ ist in Tabelle (B.1) angegeben.

Molekül	$\delta E_{\text{MP2}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{R12}}^{\text{RI}}$	$\delta E_{\text{RI-MP2}}^{\text{RI}}$
C ₃ H ₆ O	0,0028	-0,3029	-0,0023
BH ₃	0,0051	-0,4788	-0,0026
C ₂ H ₄	0,0018	-0,2395	-0,0018
CH ₃ OH	0,0026	-0,2205	-0,0014
CO ₂	0,0015	-0,1823	-0,0020
HNO ₃	0,0016	-0,2023	-0,0021
NH ₃	0,0025	-0,2226	-0,0012
BF ₃	0,0013	-0,1076	-0,0014
C ₂ H ₂	0,0006	-0,1130	-0,0012
C ₂ H ₆	0,0021	-0,2391	-0,0014
CH ₂ O	0,0024	-0,2275	-0,0018
CH ₄	0,0032	-0,3023	-0,0013
H ₂ O	0,0021	-0,1712	-0,0012
HF	0,0015	-0,1085	-0,0011
$\bar{\Delta}$	0,0022	-0,2227	-0,0016
$\bar{\Delta}_{abs}$	0,0022	0,2227	0,0016
Δ_{std}	0,0011	0,0969	0,0005
$ \Delta _{max}$	0,0051	0,4788	0,0026

Tabelle B.17: Übersicht über die zur Berechnung der HF- und der Korrelationsbeiträge der n-Alkane benötigten *wall*-Zeiten [s] unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes. Das verwendete Rechnersystem wird im Text beschrieben.

n	HF	RI-MP2-R12/X (RICC2)					RI-MP2 (RICC2)		MP2-R12/A	
	DSCF	A_{ref}	A	A_K	A_{RI-K}	A_{loc}	mit Sym.	ohne Sym. ^a	SORE	DALTON ^b
1	7	29	26	7	3	26	1	3	34	220
2	53	136	117	40	15	124	1	3	259	1636
3	450	430	327	148	55	321	4	9	2469	11585
4	1065	1032	773	390	148	779	8	25	7153	52309
5	2268	2141	1424	875	339	1388	13	46	17267	108054
6	3922	4194	2501	1647	751	2336	20	84	36457	194818
7	6275	7687	4068	2931	1396	3708	36	168	103894	—
8	9025	13109	6346	4793	2606	5369	47	286	239386	—
9	12560	22472	9854	7773	4799	8509	79	374	463376	—
10	16761	44170	14494	12142	8246	11006	94	574	598003	—
12	27046	176439	32072	30453	21796	22337	171	1352	—	—
14	39627	392934	79348	63684	53745	49104	310	2488	—	—
16	60960	959577	149654	127076	113677	76510	488	4514	—	—
20	104215	—	935095	—	804761	261817	1302	13435	—	—

^aNäherungswerte, gebildet durch Subtraktion der Zeiten der R12-spezifischen Schritte von den Gesamtzeiten der RI-MP2-R12/A-Berechnungen.

^bDie Zeiten beinhalten die Zeiten zur Berechnung der HF-Wellenfunktion mit dem Unterprogramm SIRIUS.

Tabelle B.18: Übersicht über die zur Berechnung der HF- und der Korrelationsbeiträge der n-Alkane benötigten *wall*-Zeiten [s] unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes. Das verwendete Rechnersystem wird im Text beschrieben.

n	HF	RI-MP2-R12/X (RICC2)					RI-MP2 (RICC2)		MP2-R12/A
	DSCF	A_{ref}	A	A_K	A_{RI-K}	A_{loc}	mit Sym.	ohne Sym. ^a	DALTON ^b
1	93	220	184	68	16	200	2	5	3040
2	737	1057	874	487	94	864	6	21	66780
3	6093	3086	2540	1767	290	2503	23	61	211275
4	13815	7229	5802	5185	762	5775	39	162	—
5	28010	14210	10560	9353	1745	10269	77	300	—
6	46506	25443	17874	17176	3709	17525	121	534	—
7	71900	47539	29129	30362	7517	27577	189	869	—
8	103404	97417	44182	47044	14898	39802	259	1402	—
9	141516	163047	64925	65283	27117	55632	380	2285	—
10	194712	345429	146730	102270	49978	132873	536	3930	—
12	295745	—	370073	221182	136611	291211	1027	8993	—

^aNäherungswerte, gebildet durch Subtraktion der Zeiten der R12-spezifischen Schritte von der Gesamtzeiten der RI-MP2-R12/A-Berechnungen.

^bDie Zeiten beinhalten die Zeiten zur Berechnung der HF-Wellenfunktion mit dem Unterprogramm SIRIUS.

Tabelle B.19: Effizienzsteigerung für die Berechnung von $(ip|r_{12}|P)$ unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes. Aufgeführt sind die Quotienten aus den benötigten *wall*-Zeiten zur Berechnung der Dreindex-MO-Integrale des angegebenen Operators und den *wall*-Zeiten zur Berechnung von $(ip|\frac{1}{r_{12}}|P)$.

n	RI-MP2-R12/ A_{ref}			RI-MP2-R12/A		
	r_{12}	$[\hat{T}_1, r_{12}]$	$[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$	r_{12}	$[\hat{T}_1, r_{12}]$	$[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$
1	4,3	10,4	10,7	1,0	10,7	10,8
2	9,6	23,5	23,9	1,2	25,5	25,9
3	8,7	22,4	22,7	1,2	23,8	24,3
4	7,6	20,2	20,5	1,1	21,8	22,2
5	7,2	19,1	19,4	1,2	23,2	23,6
6	6,8	18,0	18,3	1,1	22,0	22,4
7	6,6	17,6	17,9	1,1	22,0	22,3
8	7,2	18,9	19,1	1,1	20,9	21,2
9	6,2	16,1	16,4	1,1	19,3	19,7
10	6,6	17,4	17,6	1,1	19,6	19,5
12	5,9	15,0	15,2	1,1	16,6	16,8
14	7,6	20,2	20,6	1,2	22,5	22,9
16	7,0	17,7	18,6	1,2	20,4	20,7
20	—	—	—	1,2	26,3	25,5

Tabelle B.20: Effizienzsteigerung für die Berechnung von $(ip|r_{12}|P)$ unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes. Aufgeführt sind die Quotienten aus den benötigten *wall*-Zeiten zur Berechnung der Dreindex-MO-Integrale des angegebenen Operators und den *wall*-Zeiten zur Berechnung von $(ip|\frac{1}{r_{12}}|P)$.

n	RI-MP2-R12/ A_{ref}			RI-MP2-R12/A		
	r_{12}	$[\hat{T}_1, r_{12}]$	$[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$	r_{12}	$[\hat{T}_1, r_{12}]$	$[\hat{T}_1, \frac{1}{r_{12}}]$
1	10,7	36,3	36,7	1,1	33,5	34,3
2	9,7	32,4	32,5	1,1	33,5	34,0
3	9,6	32,4	32,7	1,1	32,5	33,3
4	9,2	31,5	31,5	1,1	33,2	33,8
5	9,1	31,4	31,4	1,1	32,2	32,6
6	8,5	29,4	29,6	1,1	30,6	31,1
7	8,3	28,7	29,1	1,1	29,4	29,8
8	7,8	26,5	26,8	1,1	27,9	28,0
9	7,5	25,2	25,5	1,1	28,7	29,0
10	8,7	29,5	30,2	1,1	32,4	32,8
12	—	—	—	1,1	32,6	32,8

Tabelle B.21: Quotienten gebildet aus den *wall*-Zeiten zur Berechnung der Grundzustandsenergien auf RI-MP2/aug-cc-pVQZ (t_{MP2}^{acQZ}) und RI-MP2-R12/A/aug-cc-pVTZ ($t_{MP2-R12}^{acTZ}$) Niveau. Die *wall*-Zeiten zur Berechnung der HF-Wellenfunktionen wurden mit einbezogen.

n	$t_{MP2}^{acQZ} / t_{MP2-R12}^{acTZ}$
1	2,9
2	4,4
3	7,9
4	7,5
5	7,6
6	7,3
7	7,0
8	6,7
9	6,3
10	6,2
12	5,0

Tabelle B.22: Verhältnis der zur Berechnung des Korrelationsbeitrags von n-Alkanen benötigten *wall*-Zeiten bezüglich der Referenzimplementierung unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes.

n	t(RI-MP2-R12/ A_{ref}) / t(RI-MP2-X)			
	R12/A	R12/ A_K	R12/ A_{RI-K}	R12/ A_{loc}
1	1,1	4,1	9,7	1,1
2	1,2	3,4	9,1	1,1
3	1,3	2,9	7,8	1,3
4	1,3	2,6	7,0	1,3
5	1,5	2,4	6,3	1,5
6	1,7	2,5	5,6	1,8
7	1,9	2,6	5,5	2,1
8	2,1	2,7	5,0	2,4
9	2,3	2,9	4,7	2,6
10	3,0	3,6	5,4	4,0
12	5,5	5,8	8,1	7,9
14	5,0	6,2	7,3	8,0
16	6,4	7,6	8,4	12,5

Tabelle B.23: Verhältnis der zur Berechnung des Korrelationsbeitrags von n-Alkanen benötigten *wall*-Zeiten bezüglich der Referenzimplementierung unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes.

n	t(RI-MP2-R12/ A_{ref}) / t(RI-MP2-X)			
	R12/A	R12/ A_K	R12/ A_{RI-K}	R12/ A_{loc}
1	1,2	3,2	13,8	1,1
2	1,2	2,2	11,2	1,2
3	1,2	1,7	10,6	1,2
4	1,2	1,4	9,5	1,3
5	1,3	1,5	8,1	1,4
6	1,4	1,5	6,9	1,5
7	1,6	1,6	6,3	1,7
8	2,2	2,1	6,5	2,4
9	2,5	2,5	6,0	2,9
10	2,4	3,4	6,9	2,6

Tabelle B.24: Absolute Fehler [kJ/mol] der RI-MP2-Reaktionsenergien, berechnet mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
$\bar{\Delta}$	0,7706	0,4222	0,2443
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	1,1239	0,6256	0,3620
Δ_{std}	1,4904	0,7864	0,4551
$ \Delta _{\text{max}}$	3,0033	1,3412	0,7762

Tabelle B.25: Absolute Fehler [kJ/mol] der RI-MP2-R12/A-Reaktionsenergien, berechnet mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z
$\bar{\Delta}$	-0,1066	-0,0757	-0,0311
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	0,9200	0,4494	0,2153
Δ_{std}	1,3314	0,6622	0,3450
$ \Delta _{\text{max}}$	3,8738	1,9808	1,0659

Tabelle B.26: Absolute Fehler [kJ/mol] der RI-MP2-R12_{RI-K}-Reaktionsenergien, berechnet mit den Basissätzen aug-cc-pVXZ.

	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV6Z ^a
$\bar{\Delta}$	1,8527	-0,3298	(-0,0131)
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	1,9967	0,5630	(0,2091)
Δ_{std}	2,6167	0,7335	(0,2761)
$ \Delta _{\text{max}}$	6,1566	1,3634	(0,4457)

^aDie Reaktionsenergien der Reaktionen 5, 8, 13 und 14 konnten nicht berechnet werden. Erläuterungen siehe Text.

Tabelle B.27: Berechnete HF-Grundzustandsenergien [E_h] und Korrelationsenergiebeiträge [mE_h] der an den untersuchten Reaktionen beteiligten Moleküle unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes.

Molekül	E_{HF}	$-E_{MP2}$	$-E_{R12/A}$	$-E_{R12/A_{RI-K}}$	$-E_{MP2}^{extrapol}$
H ₂	-1,133499	33,237	0,903	1,248	34,235
CH ₄	-40,216289	211,097	5,750	7,120	218,963
NH ₃	-56,223971	253,776	7,952	9,567	264,293
H ₂ O	-76,065649	286,245	10,848	14,432	300,485
C ₂ H ₂	-76,853475	332,233	9,661	12,377	345,816
C ₂ H ₄	-78,069387	358,268	9,894	13,049	372,447
C ₂ H ₆	-79,265305	394,403	10,726	12,985	409,445
CO	-112,787390	385,495	13,891	18,137	404,928
HCHO	-113,920514	428,115	14,880	18,809	448,634
CH ₃ OH	-115,099534	463,538	15,749	19,710	484,948
H ₂ O ₂	-150,848728	542,273	20,244	27,590	569,740
H ₂ CCO	-151,795017	581,986	19,005	25,390	608,827
C ₂ H ₄ O	-152,937493	620,391	19,991	25,006	648,411
CH ₃ CHO	-152,983904	612,246	19,881	24,406	640,011
HNCO	-167,840896	626,075	21,435	26,583	655,819
HCONH ₂	-169,015402	653,882	22,262	27,667	684,595
CO ₂	-187,719442	654,335	24,257	31,189	687,771
NH ₂ CONH ₂	-224,098460	876,546	29,500	36,178	917,261
HCOOCH ₃	-227,893566	866,135	29,763	36,937	907,461
HNO ₃	-279,579953	1012,885	35,932	48,684	1062,897

Tabelle B.28: Berechnete HF-Grundzustandsenergien [E_h] und Korrelationsenergiebeiträge [mE_h] der an den untersuchten Reaktionen beteiligten Moleküle unter Verwendung des aug-cc-pV5Z Basissatzes.

Molekül	E_{HF}	$-E_{\text{MP2}}$	$-E_{\text{R12/A}}$	$-E_{\text{R12/ARI-K}}$	$-E_{\text{MP2}}^{\text{extrapol}}$
H ₂	-1,133637	33,728	0,471	0,555	34,235
CH ₄	-40,216996	214,890	3,190	3,476	218,963
NH ₃	-56,224852	258,958	4,305	4,685	264,293
H ₂ O	-76,066965	293,240	5,799	6,267	300,485
C ₂ H ₂	-76,854439	338,762	5,414	5,657	345,816
C ₂ H ₄	-78,070489	365,085	5,529	6,219	372,447
C ₂ H ₆	-79,266545	401,644	5,969	6,586	409,445
CO	-112,789001	394,902	7,587	7,988	404,928
HCHO	-113,922239	438,036	8,165	8,872	448,634
CH ₃ OH	-115,101404	473,911	8,591	9,377	484,948
H ₂ O ₂	-150,851223	555,670	10,929	11,879	569,740
H ₂ CCO	-151,797166	594,926	10,566	11,814	608,827
C ₂ H ₄ O	-152,939741	633,889	11,037	12,229	648,411
CH ₃ CHO	-152,986149	625,625	11,003	12,082	640,011
HNCO	-167,843238	640,484	11,799	12,766	655,819
HCONH ₂	-169,017847	668,784	12,252	13,388	684,595
CO ₂	-187,722229	670,495	13,265	14,262	687,771
NH ₂ CONH ₂	-224,101635	896,331	16,228	17,738	917,261
HCOOCH ₃	-227,896984	886,091	16,412	17,951	907,461
HNO ₃	-279,584155	1037,075	19,596	21,782	1062,897

Tabelle B.29: Berechnete HF-Grundzustandsenergien [E_h] und Korrelationsenergiebeiträge [mE_h] der an den untersuchten Reaktionen beteiligten Moleküle unter Verwendung des aug-cc-pV6Z Basissatzes.

Molekül	E_{HF}	$-E_{\text{MP2}}$	$-E_{\text{R12/A}}$	$-E_{\text{R12/ARI-K}}$	$-E_{\text{MP2}}^{\text{extrapol}}$
H ₂	-1,133653	33,941	0,284	0,317	34,235
CH ₄	-40,217082	216,606	2,002	2,102	218,963
NH ₃	-56,224957	261,205	2,732	2,844	264,293
H ₂ O	-76,067107	296,292	3,631	3,916	300,485
C ₂ H ₂	-76,854566	341,734	3,465	3,514	345,816
C ₂ H ₄	-78,070636	368,186	3,534	3,681	372,447
C ₂ H ₆	-79,266701	404,931	3,789	3,981	409,445
CO	-112,789189	399,125	4,847	4,950	404,928
HCHO	-113,922440	442,501	5,184	5,423	448,634
CH ₃ OH	-115,101612	478,561	5,415	5,691	484,948
H ₂ O ₂	-150,851485	561,598	6,900	— ^a	569,740
H ₂ CCO	-151,797427	600,782	6,759	7,019	608,827
C ₂ H ₄ O	-152,940011	640,007	7,032	7,412	648,411
CH ₃ CHO	-152,986418	631,686	6,997	7,310	640,011
HNCO	-167,843518	646,944	7,565	7,804	655,819
HCONH ₂	-169,018142	675,445	7,805	8,212	684,595
CO ₂	-187,722552	677,773	8,450	8,756	687,771
NH ₂ CONH ₂	-224,102017	905,149	10,363	10,822	917,261
HCOOCH ₃	-227,897380	895,094	10,426	10,965	907,461
HNO ₃	-279,584633	1047,954	12,456	13,150	1062,897

^aDie Matrix **B** war nicht positiv definit.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Rojas, IEEE Ann. Hist. Comp., **19**, 5 (1997).
- [2] G. E. Moore, Phys. Rev., **38**(8), 618 (1965).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys., **61**, 126 (1930).
- [5] V. Fock, Z. Phys., **62**, 795 (1930).
- [6] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, 864 (1964).
- [7] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [8] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, 1047, (Herausgeber: D. R. Yarkony), World Scientific Singapore (1995).
- [9] L. Møller und M. S. Plesset, Phys. Rev., **46**, 618 (1934).
- [10] E. A. Hylleraas, Z. Phys., **54**, 347 (1929).
- [11] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, **258**, 402 (1960).
- [12] K. Singer, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, **258**, 412 (1960).
- [13] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H. J. Monkhorst und J. G. Zabolitzky, J. Chem. Phys., **78**, 1420 (1983).
- [14] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H. J. Monkhorst und J. G. Zabolitzky, J. Chem. Phys., **79**, 5543 (1983).
- [15] W. Cencek und J. Rychlewski, J. Chem. Phys., **98**, 1252 (1993).
- [16] W. Cencek und J. Rychlewski, J. Chem. Phys., **102**, 2533 (1995).
- [17] W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta, **68**, 445 (1985).
- [18] W. Klopper und W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett., **134**, 17 (1986).
- [19] W. Klopper, SORE, *a second-order R12 energy program* (1991), unveröffentlicht.

- [20] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.*, **113**, 5154 (2000).
- [21] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1989).
- [22] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**(2), 296 (1960).
- [23] S. F. Boys und J. M. Foster, *Rev. Mod. Phys.*, **32**(2), 300 (1960).
- [24] J. Pipek und P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4916 (1989).
- [25] L. Brillouin, *J. Phys.*, **3**, 373 (1932).
- [26] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **65**, 209 (1930).
- [27] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- [28] O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (1993).
- [29] DALTON, *a molecular electronic structure program, Release 2.0* (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [30] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson, *MOLPRO, version 2002.6, a package of ab initio programs* (2002), see <http://www.molpro.net>.
- [31] R. T. Pack und W. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, **45**, 556 (1966).
- [32] W. Kutzelnigg und J. D., III. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4484 (1992).
- [33] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4285 (2002).
- [34] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 652 (1995).
- [35] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.*, **97**, 119 (1997).
- [36] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 143 (1998).
- [37] F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **119**(9), 4607 (2003).
- [38] C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**(3), 457 (1963).
- [39] H.-J. Werner und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **124**, 054114 (2006).

-
- [40] W. Klopper und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5167 (1993).
- [41] *MPICH is a freely available, portable implementation of MPI, the Standard for message-passing libraries.* (2003), see <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/mpich1>.
- [42] W. Klopper, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **388**, 175 (1996).
- [43] W. Klopper und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **94**(3), 2020 (1991).
- [44] W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **102**(15), 6168 (1995).
- [45] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87 (1975).
- [46] C. W. Murray, S. C. Racine und E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **103**, 382 (1992).
- [47] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (2001).
- [48] C. Villani und W. Klopper, *J. Phys. B*, **38**, 2555 (2005).
- [49] S. Obara und A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3963 (1985).
- [50] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5119 (2004).
- [51] L. E. McMurchie und E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **26**, 218 (1978).
- [52] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3072 (2006).
- [53] M. Sierka, A. Hogekamp und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **118**(20), 9136 (2003).
- [54] S. Ten-No, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 56 (2004).
- [55] L. Schlapbach und A. Züttel, *Nature*, **414**, 353 (2001).
- [56] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe und O. M. Yagi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- [57] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe und O. M. Yagi, *Science*, **300**, 1127 (2003).
- [58] O. Hübner, A. Glöß, M. Fichtner und W. Klopper, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3019 (2004).
- [59] G. D. Purvis III. und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [60] K. Rahavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 479 (1989).
- [61] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829 (1994).
- [62] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).

- [63] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989).
- [64] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chim. Acta*, **79**, 331 (1997).
- [65] C. Hampel, K. Peterson und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 1 (1992).
- [66] M. J. O. Deegan und P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 321 (1994).
- [67] S. F. Boys und F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [68] T. Heine, L. Zhechov und G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 980 (2004).
- [69] F. Tran, J. Weber, T. A. Wesolowski, F. Cheikh, Y. Ellinger und F. Pauzat, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8689 (2002).
- [70] Y. Okamoto und Y. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3470 (2001).
- [71] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano und B. v. Issendorff, *Nature*, **407**, 60 (2000).
- [72] H. Prinzbach, F. Wahl, A. Landenberger, P. Landenberger, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, F. Sommer und B. v. Issendorff, *Chem. Eur. J.*, **12**, 6268 (2006).
- [73] S. Sokolova, A. Lüchow und J. B. Anderson, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 229 (2000).
- [74] S. Grimme und C. Mück-Lichtenfeld, *ChemPhysChem*, **3**(2), 207 (2002).
- [75] V. Parasuk und J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 187 (1991).
- [76] P. R. Taylor, E. Bylaska, J. H. Weare und R. Kawai, *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 558 (1995).
- [77] R. B. Murphy und R. A. Friesner, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 403 (1998).
- [78] Z. Wang, P. Day und R. Pachter, *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 121 (1996).
- [79] W. Klopper und H. P. Lüthi, *Mol. Phys.*, **96**(4), 559 (1999).
- [80] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev und C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10887 (2002).
- [81] G. S. Tschumper, M. L. Leininger, B. C. Hoffman, E. F. Valeev, H. F. Schaefer III und M. Quack, *J. Chem. Phys.*, **116**(2), 690 (2002).
- [82] W. Klopper und C. C. M Samson, *J. Chem. Phys.*, **116**(15), 6397 (2002).
- [83] H. Fliegl, A. Glöß, O. Welz, M. Olzmann und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **125**, 054312 (2006).

- [84] F. Weigend, F. Furche und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **119**(24), 12753 (2003).
- [85] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 59 (2005).
- [86] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96**(9), 6796 (1992).
- [87] A. K. Wilson, T. v. Mourik und T. H. Dunning Jr., *Theochem*, **388**, 339 (1997).
- [88] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 437 (1999).
- [89] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**(23), 9639 (1997).
- [90] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A.K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 243 (1998).
- [91] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, **116**, 3175 (2002).
- [92] H. Fliegl, C. Hättig und W. Klopper, *Int. J. Quant. Chem.*, **106**(11), 2306 (2006).
- [93] R. Ahlrichs, K. Jankowski und J. Wasilewski, *Chem. Phys.*, **111**, 263 (1987).
- [94] S. Kedžuch, M. Milko und J. Noga, *Int. J. Quant. Chem.*, **105**, 929 (2005).
- [95] D. P. Tew und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **123**, 074101 (2005).

Tabellenverzeichnis

2.1	Äquivalente Schreibweisen für Ein- und Zweielektronenintegrale	5
3.1	I/O-Durchsatz bei der Berechnung von Vierindexintegralen mit dem klassischen Algorithmus	50
3.2	I/O-Durchsatz bei der Berechnung von Vierindexintegralen mit dem Blockalgorithmus	50
3.3	Übersicht des Skalierungsverhaltens bei der Berechnung von g_{ij}^{pq} , r_{ij}^{pq} und t_{ij}^{pq}	51
3.4	Übersicht des Skalierungsverhaltens bei der Berechnung von \mathbf{B} und \mathbf{V} . .	56
4.1	Relative Energien der Isomere von C_{20}	83
5.1	Hierarchie der verwendeten Näherungen	88
5.2	Übersicht der für den Testsatz durchgeführten Berechnungen	92
5.3	Übersicht der für die n-Alkane durchgeführten Berechnungen	93
5.4	Reaktionsnummern der berechneten Reaktionen.	117
A.1	Berechnete Abstände und Verkippungswinkel bei der Adsorption von H_2 an Benzolderivate.	126
A.2	Berechnete Wechselwirkungsenergien zwischen H_2 und verschiedenen substituierten aromatischen Systemen.	126
A.3	HF-Energien und Korrelationsenergiebeiträge der C_{20} -Isomere.	127
A.4	Effizienz der Parallelisierung der ersten Halbtransformation bei der Berechnung von Vierindexintegralen mit SORE.	128
B.1	Übersicht der Fehlergrößen	130
B.2	Berechnete Grundzustandsgeometrien der Moleküle des Testsatzes.	131
B.3	Fortsetzung: Berechnete Grundzustandsgeometrien der Moleküle des Testsatzes.	132
B.4	Berechnete Grundzustandsgeometrien der n-Alkane.	133
B.5	Fortsetzung: Berechnete Grundzustandsgeometrien der n-Alkane.	134

B.6	Fortsetzung: Berechnete Grundzustandsgeometrien der n-Alkane.	135
B.7	Fortsetzung: Berechnete Grundzustandsgeometrien der n-Alkane.	136
B.8	Fortsetzung: Berechnete Grundzustandsgeometrien der n-Alkane.	137
B.9	Relative Fehler von RI-MP2 für den Molekül-Testsatz	138
B.10	Relative Fehler von RI-MP2-R12/A für den Molekül-Testsatz	138
B.11	Relative Fehler von RI-MP2-R12/A _K für den Molekül-Testsatz	138
B.12	Relative Fehler von RI-MP2-R12/A _{RI-K} für den Molekül-Testsatz	138
B.13	Berechnete relative RI-Fehler der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pVDZ Basis- und Auxiliärbasisätzen.	139
B.14	Berechnete relative RI-Fehler der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pVTZ Basis- und Auxiliärbasisätzen.	140
B.15	Berechnete relative RI-Fehler der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pVQZ Basis- und Auxiliärbasisätzen.	141
B.16	Berechnete relative RI-Fehler der Korrelationsbeiträge unter Verwendung von aug-cc-pV5Z Basis- und Auxiliärbasisätzen.	142
B.17	Übersicht über die zur Berechnung der HF- und der Korrelationsbeiträge der n-Alkane benötigten <i>wall</i> -Zeiten unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes.	143
B.18	Übersicht über die zur Berechnung der HF- und der Korrelationsbeiträge der n-Alkane benötigten <i>wall</i> -Zeiten unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes.	144
B.19	Effizienzsteigerung für die Berechnung von $(ip r_{12} P)$ unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes.	145
B.20	Effizienzsteigerung für die Berechnung von $(ip r_{12} P)$ unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes.	146
B.21	Verhältnis der <i>wall</i> -Zeiten von RI-MP2 mit aug-cc-pVQZ zu RI-MP2-R12/A mit aug-cc-pVTZ Basissatz.	146
B.22	Verhältnis der zur Berechnung des Korrelationsbeitrags von n-Alkanen benötigten <i>wall</i> -Zeiten bezüglich der Referenzimplementierung unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes.	147
B.23	Verhältnis der zur Berechnung des Korrelationsbeitrags von n-Alkanen benötigten <i>wall</i> -Zeiten bezüglich der Referenzimplementierung unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes.	147
B.24	Absolute Fehler der berechneten RI-MP2-Reaktionsenergien	148
B.25	Absolute Fehler der berechneten RI-MP2-R12/A-Reaktionsenergien	148

B.26 Absolute Fehler der berechneten RI-MP2-R12/ A_{RI-K} -Reaktionsenergien	148
B.27 Berechnete HF-Grundzustandsenergien und Korrelationsenergiebeiträge der an den untersuchten Reaktionen beteiligten Moleküle unter Verwendung des aug-cc-pVQZ Basissatzes.	149
B.28 Berechnete HF-Grundzustandsenergien und Korrelationsenergiebeiträge der an den untersuchten Reaktionen beteiligten Moleküle unter Verwendung des aug-cc-pV5Z Basissatzes.	150
B.29 Berechnete HF-Grundzustandsenergien und Korrelationsenergiebeiträge der an den untersuchten Reaktionen beteiligten Moleküle unter Verwendung des aug-cc-pV6Z Basissatzes.	151

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zuordnung der MO-Indizes zur vollständigen Basis	6
2.2	Arbeitsgleichungen für die Implementierung von MP2-R12.	25
2.3	Darstellung der Isoflächen ausgewählter MOs und LMOs des Ethens . . .	31
2.4	Darstellung der Isoflächen ausgewählter MOs und LMOs des Dekans . . .	31
2.5	Arbeitsgleichungen für die konventionelle Implementierung von RI-MP2-R12.	33
3.1	Pseudocode der Parallelisierung der Vierindexintegralberechnung im Programm SORE.	38
3.2	Pseudocode der zweiten Halbtransformation bei der Vierindexintegralberechnung im Programm SORE.	40
3.3	Pseudocode der Implementierung von r_{ij}^{pq}	52
3.4	Pseudocode der Implementierung von \mathbf{B}^S und \mathbf{V}^S	57
4.1	Strukturen stationärer Punkte von $\text{H}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ und relative RI-MP2/TZVPP Wechselwirkungsenergien.	73
4.2	Strukturen der Adsorbatkomplexe von H_2 an verschieden substituierte Benzolderivate $\text{H}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	75
4.3	Berechnete Strukturen der Adsorbatkomplexe von H_2 an ausgewählte aromatische Systeme.	77
4.4	Berechnete RI-MP2-Grundzustandsstrukturen von C_{20}	82
4.5	Steigerung der effektiven Rechengeschwindigkeit durch die Parallelisierung in SORE	85
5.1	Relativer Einelektronenbasissatzfehler der Elektronenkorrelation der für den Testsatz berechneten RI-MP2- und RI-MP2-R12/A-Korrelationsenergien.	96

5.2	Vergleich der für die Berechnung der Grundzustandsenergien in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ mit den Programmen DALTON, SORE und RICC2 benötigten <i>wall</i> -Rechenzeiten.	99
5.3	Vergleich der für die Berechnung des Korrelationsbeitrags in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ benötigten <i>wall</i> -Rechenzeiten.	102
5.4	Vergleich der für die Berechnung der drei wichtigsten Teilschritte zur Berechnung der Korrelationsenergie in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ mit der Referenzimplementierung und der in dieser Arbeit entwickelten Implementierung benötigten <i>wall</i> -Rechenzeiten.	105
5.5	Relativer Einelektronenbasissatzfehler der Elektronenkorrelation der für den Testsatz berechneten RI-MP2-R12/A-, RI-MP2-R12/A _K - und RI-MP2-R12/A _{RI-K} -Korrelationsenergien.	108
5.6	Vergleich des mit den Näherungen RI-MP2-R12/A _{loc} und RI-MP2-R12/A _{diag} berechneten prozentualen Anteils am R12-Gesamtbeitrag.	110
5.7	Vergleich der für die Berechnung der Korrelationsenergien in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ bestimmten Aufwandsquotienten.	113
5.8	Vergleich der Rechenzeiten für die drei wichtigsten Teilschritte bei der Berechnung der R12-Korrelationsenergie des C ₉ H ₂₀ in den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ.	115
5.9	Absolute Einelektronenbasissatzfehler der HF-Reaktionsenergien bezüglich des genäherten HF-Basissatzlimits (HF/aug-cc-pV6Z).	119
5.10	Absolute Einelektronenbasissatzfehler der RI-MP2-, RI-MP2-R12/A und RI-MP2-R12/A _{RI-K} -Reaktionsenergien bezüglich des RI-MP2-Basissatzlimits.	120

Veröffentlichungen

- M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, A. Glöß, O. Rubner und R. Ahlrichs, *The Structure of Magnesium Alanate*, Inorg. Chem. **42**, 7060 (2003)
- O. Hübner, A. Glöß, M. Fichtner und W. Klopper, *On the Interaction of Dihydrogen with Aromatic Systems*, J. Phys. Chem. A **108**, 3019 (2004)
- H. Fliegl, A. Glöß, O. Welz, M. Olzmann und W. Klopper, *Accurate computational determination of the binding energy of the $SO_3 \cdot H_2O$ complex*, J. Chem. Phys. **125**, 054312 (2006)

Lebenslauf

Name: Andreas Glöß

Geburtstag: 11.11.1974

Geburtsort: Berlin-Lichtenberg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: seit dem 09.08.2003 verheiratet mit
Dipl.-Chem. Alexia Natalie Glöß, geb. Schweizer
ein Kind, Anne Sarah Glöß, geb. am 06.04.2004

Schulbildung

09/1980 - 02/1981 6. Polytechnische Oberschule Berlin-Lichtenberg
03/1981 - 08/1990 42. Polytechnische Oberschule Berlin-Marzahn
09/1990 - 08/1991 5. Gymnasium Berlin-Hellersdorf
09/1991 - 06/1994 Schelmenbusch-Gymnasium Karlsbad

Hochschulbildung

04/1996 - 05/1998 Grundstudium im Fach Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
05/1998 Diplomvorprüfung
06/1998 - 11/2002 Hauptstudium im Fach Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
11/2001 Diplomhauptprüfung
12/2001 - 06/2002 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie,
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Thema: *Theoretische Untersuchungen der Struktur und Energetik
von Magnesiumhydrid, Aluminiumhydrid und Magnesiumalanat.*
09/2002 - 10/2002 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie,
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
seit 11/2002 Wissenschaftlicher Angestellter am Zentrum für funktionale
Nanostrukturen (CFN) der Universität Karlsruhe (TH)

