

**Niedrig-skalierende Møller-Plesset Störungstheorie
zweiter Ordnung unter Verwendung von
Auxiliarbasen und quantenchemische Berechnung
von NMR-Verschiebungen supramolekularer
Systeme**

**Low-Order Scaling Second-Order Møller-Plesset
Perturbation Theory Using Auxiliary Basis Sets
and Quantum-Chemical Calculation of NMR
Chemical Shifts for Supramolecular Systems**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2009

vorgelegt von

Jan Zienau

Tag der mündlichen Prüfung: 05.05.2009

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. C. Ochsenfeld

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Besonderem Dank verpflichtet bin ich Prof. Dr. Ochsenfeld für die Bereitstellung des Themas, für stete Hilfsbereitschaft und viele anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Oberhammer danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Mein weiterer Dank geht an alle derzeitigen und ehemaligen Kollegen und Mitarbeiter, welche mich während meiner Arbeit immer freundlich unterstützt haben, Dr. Dietrich Hoffmann, Matthias Beer, Lothar Braun, Lucien Clin, Bernd Doser, Denis Flaig, Marc Fuhrmans, Dr. Felix Koziol, Dr. Jörg Kußmann, Dr. Daniel Lambrecht, Martin Löffler, Marina Maurer, Hella Riede, Benedikt Schmitt, Sabine Schweizer, Chris Sumowski und Frank Ziegner.

Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Unterstützung durch ein Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz (LGFG).

Sigrid Handel danke ich für das Korrekturlesen und meiner Familie für ihre stetige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	5
2.1	Grundlegendes zur quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen .	5
2.2	Hartree-Fock-Näherung	6
2.3	Elektronenkorrelationsmethoden	11
2.3.1	Møller-Plesset-Störungstheorie	12
2.3.2	Atomorbitalbasierte Møller-Plesset-Störungstheorie	13
2.4	Dichtefunktionaltheorie	16
2.5	Die Resolution-of-the-Identity-Approximation	18
2.6	Berechnung von NMR-Verschiebungen	22
3	Niedrig-skalierende RI-MP2-Verfahren	25
3.1	Motivation	25
3.2	Grundlagen: Linear-skalierendes AO-MP2	28
3.3	Grundlagen: Linear-skalierendes CDD-MP2	31
3.4	Anwendung der RI-Näherung	33
3.5	RI-AO-MP2	34
3.5.1	Theorie und Skalenverhalten	34
3.5.2	Algorithmen und technische Details	35
3.6	RI-CDD-MP2	42
3.6.1	Theorie und Skalenverhalten	42
3.6.2	Algorithmen und technische Details	43
3.7	Ergebnisse	46
3.7.1	Einfluss der Laplace-Näherung	47

3.7.2	Einfluss der RI-Näherung	49
3.7.3	Einfluss der MBIE-Abschätzung	50
3.7.4	Einfluss des externen und internen Thresholds	51
3.7.5	Untersuchung der Genauigkeit	53
3.7.6	Untersuchung der Effizienz	61
3.7.7	Fazit	74
4	Untersuchung eines alternatives Screenings	75
4.1	Motivation und Funktionsweise	75
4.2	Ergebnisse	76
5	Ein linear-skalierendes RI-J-Verfahren	79
5.1	Motivation	79
5.2	Funktionsweise	80
5.3	Ergebnisse	81
6	Untersuchung eines Aminopyrazol-Peptides	85
6.1	Motivation	85
6.2	Ergebnisse	88
7	Molekulare Pinzetten und Clips	93
7.1	Motivation	93
7.2	Genauigkeit der berechneten NMR-Verschiebungen	95
7.3	Dimerisierung von Pinzetten und Clips	96
7.4	Komplexierung von NAD ⁺	101
7.4.1	Untersuchung der NAD ⁺ -Komplexe	103
7.4.2	Untersuchung der NMNA-, NMN-, AMP- und NADH-Komplexe	106
8	Zusammenfassung und Ausblick	111
A	Technische Details	113
B	Verwendete Abkürzungen	115
	Abbildungsverzeichnis	118

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	iii
Tabellenverzeichnis	121
Literaturverzeichnis	123
Liste eigener Publikationen	133
Liste der akademischen Lehrer	135
Lebenslauf	137

Kapitel 1

Einleitung

Die *ab-initio*-Quantenchemie ist in den letzten Jahrzehnten in allen klassischen Teilbereichen der Chemie zu einem immer wichtigeren Werkzeug für die chemische Forschung geworden. Dieser Erfolg gründet nicht nur auf der Möglichkeit, mit quantenchemischen Verfahren Experimente nachzuvollziehen und so Interpretationen zu erleichtern, sondern auch auf dem Sachverhalt, dass Computer-„Experimente“ durchgeführt werden können, die in der Realität nur mit viel Aufwand oder überhaupt nicht machbar sind, und damit experimentell unzugängliche Teilaspekte untersuchbar werden. Ferner kann die Quantenchemie auch bei der Auswahl von noch nicht realisierten Experimenten helfen oder neue Experimente anregen, indem sie Vorabinformationen über bislang unerforschte Sachverhalte liefert. Gerade hier ist von Vorteil, dass die *ab-initio*-Methoden im Gegensatz zu semiempirischen Verfahren keine empirischen Parameter benötigen und zumeist einer systematischen Minimierung von auftretenden Fehlern zugänglich sind.

Für eine breite Anwendbarkeit von *ab-initio*-Methoden ist es wichtig, dass auch größere Moleküle berechnet werden können. Dies erfordert neben der Bereitstellung immer schnellerer Computer vor allem auch die Entwicklung leistungsfähiger Methoden, die in der Lage sind, die geforderten Rechenschritte mit maximaler Effizienz und unter Ausschluss nicht signifikanter Beiträge durchzuführen. Seit den frühen achtziger Jahren wurden auf diesem Gebiet bedeutende Fortschritte erzielt, von denen besonders die Implementierung effizienter Strategien zur Integralberechnung [1–7], Integralvorabschätzungen im Rahmen von direkten, also arbeitsspeicherbasierten Verfahren [8–10] sowie die Entwicklung sogenannter niedrig-skalierender Methoden, deren

Rechenzeitaufwand nur mit einer geringen Potenz zur Molekülgröße ansteigt [11–37], hervorzuheben sind. Dem Skalenverhalten des Rechenzeitaufwands kommt dabei eine eminente Bedeutung zu, da sehr große Systeme nur noch mit niedrig- bzw. linear-skalierenden Verfahren berechenbar sind. Durch Anwendung linear-skalierender Algorithmen im Rahmen von Hartree-Fock-(HF)-Verfahren oder der Dichtefunktionaltheorie (DFT) lassen sich heutzutage nicht nur Energien, sondern auch Eigenschaften wie zum Beispiel NMR-Verschiebungen für Systeme mit mehr als tausend Atomen auf einfachen PCs berechnen [33, 38], solange die Moleküle elektronisch lokale Eigenschaften besitzen.

Für viele Fragestellungen ist es notwendig, über die Hartree-Fock-Methode, welche die einfachste Näherung der *ab-initio*-Quantenchemie darstellt, hinauszugehen. Beispiele bei denen die Anwendung dieser sogenannten Elektronenkorrelationsverfahren unumgänglich ist, sind die Berechnung von Dispersions-/van der Waals-Wechselwirkungen oder auch von ^{13}C -NMR-Verschiebungen. Da bei der Dichtefunktionaltheorie mit den heutigen Funktionalen Elektronenkorrelationsbeiträge häufig nur unzureichend berücksichtigt werden [39, 40], sind Wellenfunktions-basierte Verfahren meist die einzige zuverlässige Alternative. Die vom Rechenaufwand her einfachste Näherung stellt dabei die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [41] dar, deren Rechenzeit mit der fünften Potenz der Molekülgröße anwächst. Da sich dadurch die Anwendbarkeit der Methode auf den Bereich von 50 bis 100 Atomen beschränkt, ist die Entwicklung niedrig-skalierender MP2-Verfahren ein wichtiges Ziel der quantenchemischen Methodenentwicklung. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet bedeutende Fortschritte [13–17, 27, 28, 30–32, 34–36] bis hin zu einer linear-skalierenden Formulierung mit rigoroser Integralvorabschätzung gelungen [42–44], so dass sich, zumindest für kleine Basissätze, Systeme mit 1000 Atomen und 10 000 Basisfunktionen im Rahmen der MP2-Näherung berechnen lassen.

Ein vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verringerung des Vorfaktors der Berechnung für die linear-skalierende MP2-Methode, damit auch größere Basissätze verwendet werden können. Weitere unter dem Aspekt der Methodenentwicklung zu betrachtende Themen befassen sich mit der Effizienzsteigerung durch Integralvorabschätzung sowie der Berechnung der Coulomb-Matrix im Rahmen von Hartree-Fock. Daneben werden Anwendungen quantenchemischer Methoden zur Berechnung von ^1H -NMR-Verschiebungen vorgestellt, wodurch Beiträge zum Verständnis künst-

licher molekularer Rezeptoren und bei der Untersuchung der Selbstaggregation eines Peptides erbracht werden konnten.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen

2.1 Grundlegendes zur quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen

Am Anfang der nichtrelativistischen, quantenmechanischen Beschreibung eines Moleküls mit N Elektronen und M Kernen steht der molekulare Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ (Hamiltonian), welcher die Gesamtenergie des Moleküls beschreibt (in atomaren Einheiten) [45]:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{iA}^{NM} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i,j>i}^{NN} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A,B>A}^{MM} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.1)$$

Dabei laufen die Indizes i, j über Elektronen, A, B über Kerne, r bezeichnet Abstände zwischen Elektronen bzw. Elektronen und Kernen, R Abstände zwischen Kernen, M_A ist die Masse und Z_A die Ladungszahl des Kerns A . Die ersten beiden Terme beschreiben die kinetische Energie der Elektronen und Kerne, da diese wegen der quantenmechanischen Darstellung des Impulsoperators $\mathbf{p} = -i\nabla$ z.B. für ein Elektron j gegeben ist durch $T_j = p_j^2/2 = -\nabla_j^2/2$. Die übrigen Terme stellen die potentielle Energie durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen untereinander und miteinander dar.

Die Zustands- oder Wellenfunktion, die das Molekül beschreibt, erhält man als Lösung der Schrödinger-Gleichung (Postulat):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Psi \quad (2.2)$$

bzw. für den stationären (zeitunabhängigen) Fall aus der stationären Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \mathcal{E}\Psi. \quad (2.3)$$

Der Eigenwert \mathcal{E} stellt die Energie eines Energiezustandes des Moleküls dar.

Der Hamiltonian in Gl. 2.1 beschreibt strenggenommen kein Molekül mit einer definierten Struktur, sondern lediglich eine Ansammlung von Elektronen und Kernen. In den allermeisten Fällen kann aber aufgrund des starken Massenunterschiedes von Kernen und Elektronen die Kernbewegung gegenüber der Elektronenbewegung vernachlässigt werden, so dass die Kerne als statisch angesehen werden (Born-Oppenheimer-Näherung), wodurch der zweite Term in Gl. 2.1 Null und der letzte Term konstant wird. Dadurch beschreibt man nur noch die Elektronenstruktur bei einem gegebenen Kerngerüst, weswegen man den resultierenden genäherten Hamiltonian als *elektronischen* Hamiltonian und die entsprechende Schrödinger-Gleichung als *elektronische* Schrödinger-Gleichung bezeichnet:

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec}. \quad (2.4)$$

Die Gesamtenergie setzt sich dann aus der elektronischen Energie und der positiven konstanten Abstoßungsenergie des Kerngerüsts zusammen. Im folgenden wird nur auf die stationäre elektronische Schrödinger-Gleichung eingegangen und der Index „elec“ fortgelassen. Ebenso wird im weiteren Verlauf das Dachzeichen zur Kennzeichnung der Operatoren weggelassen, wenn eindeutig ist, was gemeint ist.

2.2 Hartree-Fock-Näherung

Die Schrödinger-Gleichung ist selbst bei Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung nur für Einelektronensysteme exakt lösbar. Bei Mehrelektronensystemen verhindert der Elektronenabstoßungsterm in Gl. 2.1 eine Separation der Schrödinger-Gleichung, weswegen eine analytische Lösung nicht möglich ist, obwohl die exakte Lösung prinzipiell beliebig genau angenähert werden kann. Dies ist in der Praxis aber nur für sehr kleine Moleküle möglich.

Bei der einfachsten Näherung zur Lösung der Schrödinger-Gleichung, der Hartree-Fock-Näherung [45], wird die Zustandsfunktion für ein N -Elektronensystem durch eine

sogenannte Slaterdeterminante ψ approximiert, welche sich aus Einelektronenfunktionen $\varphi(\mathbf{x})$ zusammensetzt:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) & \varphi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Die φ heißen Spinorbitale, sie setzen sich aus einer Ortsfunktion ϕ und einer Spinfunktion¹ α zusammen:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \quad \mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \sigma\}, \quad (2.6)$$

mit der Ortskoordinate \mathbf{r} und der Spinkoordinate σ . Die Slaterdeterminante hat gegenüber einem einfachen Produkt aus Einelektronenfunktionen den Vorteil, dass sie sowohl die Ununterscheidbarkeit der Elektronen als auch das Pauli-Prinzip (Vorzeichenwechsel der Zustandsfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen) berücksichtigt. Einsetzen der Slaterdeterminante in den Ausdruck für den Energieerwartungswert für normierte Funktionen ψ , $E = (\psi|H|\psi)$, Anwenden des Variationsprinzips, d.h. Minimierung dieses Ausdrucks (unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Spinorbitale, $(\varphi_i|\varphi_j) = \delta_{ij}$) sowie Ausnutzen der Tatsache, dass eine unitäre Transformation der Spinorbitale an der physikalischen Beschreibung der Zustandsfunktion nichts ändert, führt zur kanonischen Hartree-Fock-Gleichung, die die Orbitalenergie ϵ_k eines Spinorbitals φ_k bestimmt:

$$f\varphi_k = \epsilon_k\varphi_k. \quad (2.7)$$

Diese Gleichung hat, obwohl sie zunächst nur für N Spinorbitale hergeleitet wurde, unendlich viele Lösungen φ_k , von denen man die N niedrigsten als besetzte Spinorbitale (im folgenden durch Indizes i, j gekennzeichnet) und die übrigen als virtuelle Spinorbitale (im folgenden durch Indizes a, b gekennzeichnet) bezeichnet. Der Fock-Operator f setzt sich aus einem Anteil h zusammen, der nur von einer Elektronenkoordinate abhängt, sowie aus den Coulomb- und Austausch-Operatoren J und K , welche ihrerseits von

¹Der Spin erklärt sich erst aus der relativistischen Behandlung der Quantenmechanik und kommt in der (nichtrelativistischen) Schrödinger-Gleichung nicht vor. In der nichtrelativistischen Theorie führt man ihn daher nachträglich über Spinfunktionen in die Gleichungen ein.

zwei Elektronenkoordinaten abhängen:

$$f = h + \sum_j^N (J_j - K_j). \quad (2.8)$$

Der Coulomb-Operator beschreibt die klassische Coulomb-Wechselwirkung zweier Ladungsverteilungen, der Austauschterm kommt letztlich durch die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips zustande und beschreibt die rein quantenmechanische Austauschwechselwirkung. Der Fock-Operator ist diagonal in der Basis der Spinorbitale, mit den Orbitalenergien als Diagonalelementen (z.B. für ein besetztes Spinorbital $\varphi_i \equiv i$):

$$\epsilon_i = (i|h|i) + \sum_j^N [(ii|jj) - (ij|ji)]. \quad (2.9)$$

Dabei wurde die Mulliken-Notation für Zweielektronen-Integrale, im folgenden auch Elektronenabstoßungs-Integrale (ERIs) genannt, verwendet:

$$(ii|jj) = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(\mathbf{x}_2)\varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.10)$$

Das gleiche Integral lautet in der Dirac-Notation:

$$\langle ij|ij \rangle = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.11)$$

Die gesamte HF-Energie entspricht nicht der Summe der Orbitalenergien, da in diesem Fall die Wechselwirkung eines Elektrons mit allen übrigen doppelt gezählt würde, sondern lautet

$$E = \sum_i^N (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N [(ii|jj) - (ij|ji)]. \quad (2.12)$$

Da die Spinorbitale (kanonische Molekülorbitale, MOs) *a priori* unbekannt sind, stellt man sie näherungsweise in einer Basis aus bekannten Funktionen (im folgenden immer atomzentrierte Gaußfunktionen (AOs)) dar:

$$\varphi_k = \sum_{\mu}^{N_{\text{Basis}}} C_{\mu k} \chi_{\mu}, \quad k = 1, \dots, N_{\text{Basis}} \quad (2.13)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten C (im weiteren Verlauf werden Funktionen meist direkt durch den Index angegeben, z.B. $\chi_{\mu} \equiv \mu$). Die kanonischen MOs sind über das ganze Molekül delokalisiert, während die AOs auf die lokale Umgebung eines Atoms

beschränkt sind². Einsetzen der Entwicklung Gl. 2.13 in die Hartree-Fock Gleichung Gl. 2.7 liefert für den geschlossenschaligen Fall die Roothaan-Hall Gleichung:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.14)$$

mit der Matrixdarstellung \mathbf{F} des Fock-Operators in der Basis der χ_μ , der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , der Diagonalmatrix ϵ der Orbitalenergien sowie der Überlappmatrix $(\mathbf{S})_{\mu\nu} = (\chi_\mu|\chi_\nu)$. Für die Fock-Matrix gilt:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \quad (2.15)$$

$$= h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}, \quad (2.16)$$

mit der Coulomb- und Austausch-Matrix \mathbf{J} bzw. \mathbf{K} sowie der Dichtematrix

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{N_{occ}} C_{\mu i} C_{\nu i}^*, \quad (2.17)$$

mit der Anzahl N_{occ} an besetzten Orbitalen. Das Aufsummieren der Produkte von Integralen und Dichtematrixelementen bezeichnet man als Integralkontraktion. Die Gleichung 2.14 ist aufgrund ihrer Matrixform für Computer besser handhabbar als die Integro-Differentialgleichung Gl. 2.7. Da die Spinorbitale im Ausdruck für den Fock-Operator auftreten, muss die Gleichung iterativ gelöst werden, indem von geratenen Startorbitalen ausgegangen (initial guess) und der iterativen Zyklus so lange durchgeführt wird, bis sich die Orbitale nicht mehr signifikant ändern (SCF-Verfahren).

Wenn die verwendete Basis ebenso viele Basisfunktionen hat wie das Molekül Elektronen, spricht man von einer Minimalbasis. Da Minimalbasen aber üblicherweise sehr ungenaue Resultate liefern, verwendet man in der Regel größere Basissätze, was zur Folge hat, dass am Ende einer HF-Rechnung nicht nur die durch HF optimierten N_{occ} besetzten Orbitale, sondern auch N_{virt} virtuelle (unbesetzte) Orbitale erhalten werden (s. vorne). Die virtuellen Orbitale haben zunächst keine physikalische Bedeutung,

²Die AOs werden in den Computerprogrammen aus Effizienzgründen üblicherweise sogenannten Schalen zugeordnet. Die einer Schale zugeordneten Basisfunktionen haben die gleiche Drehimpulsquantenzahl und sind um dasselbe Atom zentriert. Da die Anzahl der Schalen immer kleiner oder gleich der Anzahl der Basisfunktionen ist, kann man den Verwaltungsaufwand der Algorithmen stark verringern, wenn man die benötigten Schleifen über Schalen, also gewissermaßen über Blöcke von Basisfunktionen, laufen lässt.

da bei Hartree-Fock nur der Grundzustand optimiert wird, sie sind aber für weitergehende Optimierungen der Zustandsfunktion bei Elektronenkorrelationsverfahren (siehe unten) sehr wichtig, da sie der Zustandsfunktion Flexibilität verleihen. Aus demselben Grund werden für Elektronenkorrelationsmethoden auch größere Basissätze als für Hartree-Fock benötigt.

Durch die Approximierung der molekularen Zustandsfunktion durch die aus Ein-elektronenfunktionen aufgebaute Slaterdeterminante Gl. 2.5 überführt die Hartree-Fock-Näherung das komplizierte Mehrelektronenproblem Gl. 2.3 in die Einelektronengleichung Gl. 2.7, welche jedes Elektron in einem gemittelten Feld der übrigen Elektronen beschreibt. Dabei wird eine Korrelation der Bewegung eines Elektrons mit der Bewegung der anderen Elektronen nur für Elektronen gleichen Spins über das Pauli-Prinzip erfasst (Fermi-Loch), die entsprechende Korrelation von Elektronen entgegengesetzten Spins (Coulomb-Loch) wird nicht berücksichtigt. Der dadurch auftretende Fehler in der Gesamtenergie, d.h. die Differenz der Hartree-Fock-Energie am Hartree-Fock-Limit (Verwendung einer unendlich großen Basis $\{\chi\}$) zur exakten nicht-relativistischen Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Die Bestimmung der Korrelationsenergie ist die Aufgabe der sogenannten Elektronenkorrelations- oder Post-Hartree-Fock-Methoden.

Die Hartree-Fock-Methode ist neben DFT die am wenigsten rechenzeitintensive *ab-initio*-Methode. Man unterscheidet prinzipiell zwischen der indirekten HF-Methode, bei der die benötigten Integrale nach ihrer Berechnung auf Festplatte gespeichert und bei jeder Iteration wiederverwendet werden, und der direkten HF-Methode, bei der die Integrale in jeder Iteration neu berechnet werden. Durch die Einführung von Integralvorabschätzungen (Screening), insbesondere der Schwarz-Abschätzung

$$|P_{\mu\nu}| |(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq |P_{\mu\nu}| (\mu\nu|\mu\nu)^{\frac{1}{2}} (\lambda\sigma|\lambda\sigma)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

in den achtziger Jahren [9], und effiziente Algorithmen zur Integralberechnung [2–5] hat das direkte Verfahren heute eine größere Bedeutung, da sich die Integrale zum einen schnell und zum anderen durch Ausnutzen des exponentiellen Abfalls zwischen den Basisfunktionspaaren $\mu\nu$ bzw. den entsprechenden Schalenpaaren mit lediglich quadratisch-skalierendem Aufwand berechnen lassen.

Moderne Algorithmen, bei denen der Austausch- und der Coulombteil getrennt behandelt werden, erlauben hier eine Berechnung der Energie mit einem linear mit

der Molekülgröße skalierenden Aufwand, sofern die Dichtematrix lokal ist. Grundlage dafür ist die Tatsache, dass bei diesen Systemen die Anzahl der signifikanten Elemente der Dichtematrix \mathbf{P} linear skaliert, wohingegen die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} dicht besetzt ist. Dies führt bei Anwendung der Schwarz-Abschätzung für den Austauschteil der Fock-Matrix direkt zu einem linearen Skalenverhalten, da die Dichtematrix die (jede für sich linear-skalierende) Bra- und Ketseite (linke und rechte Seite) des Integrals koppelt (Order-N Exchange [24], LinK [26]). Für den Coulombteil existiert diese Kopplung nicht, jedoch lassen sich hier die Integrale $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ je nach räumlichem Abstand von $\mu\nu$ und $\lambda\sigma$ in Nah- und Fernfeld-Integrale aufspalten, die jeweils in linear-skalierendem Aufwand berechnet werden können (Continuous Fast Multipole Method, CFMM) [19]. Dies wird mit Hilfe einer Einteilung des Moleküls in Boxen und anschließender Zusammenfassung der Ladungsverteilungen in jeder Box erreicht. Mithilfe einer neuartigen multipolbasierten Integralabschätzung (MBIE) [10], welche im Gegensatz zur Schwarz-Abschätzung auch den Abstand zwischen den beiden Schalenpaaren der Bra- und Ketseite berücksichtigt, lässt sich die linear-skalierende HF-Methode noch weiter beschleunigen.

2.3 Elektronenkorrelationsmethoden

Obwohl die Hartree-Fock-Methode die exakten absoluten Energien in der Regel zu 99% reproduzieren kann, ist sie für die Energieberechnung häufig dennoch zu ungenau, da die chemisch interessanten relativen Energien meist nur einen sehr kleinen Bruchteil der absoluten Energien ausmachen. Daher ist eine näherungsweise Berücksichtigung der Elektronenkorrelation oft unvermeidlich, sei es durch Wellenfunktions-basierte Elektronenkorrelationsmethoden oder Dichtefunktionaltheorie, wobei Letztere aufgrund ihres methodischen Sonderstatus in einem anderen Kapitel besprochen wird.

Man kann die Korrelationsenergie meistens näherungsweise in zwei Beiträge aufspalten, in einen langreichweitigen (statische Korrelation) und in einen kurzreichweitigen Beitrag (dynamische Korrelation). Ersterer ist ein Maß für das Unvermögen, den elektronischen Zustand durch nur eine Determinante zu beschreiben, wie es bei der HF-Methode getan wird. Die Größe des statischen Korrelationsbeitrags kann sich von Molekül zu Molekül stark unterscheiden. Er ist vor allen Dingen dann groß, wenn der Zustand durch mehrere Determinanten (= Elektronenkonfigurationen) beschrie-

ben wird, deren Energie ähnlich ist. Im Gegensatz dazu beschreibt die dynamische Korrelation die instantane Coulomb-Abstoßung der Elektronen (Coulomb-Loch).

Bei den Post-HF-Verfahren zur Berechnung der Korrelationsenergie kann man unterscheiden zwischen Methoden, welche im Prinzip auf einer Entwicklung der molekularen Zustandsfunktion in einer Basis aus verschiedenen angeregten Slaterdeterminanten (Elektronenkonfigurationen) beruhen, und einem störungstheoretischen Ansatz. Zum ersten Typ gehören die Konfigurationswechselwirkung (CI), die Coupled-Cluster-Methode (CC) sowie die Multikonfigurations-SCF-Verfahren (MCSCF), auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Beim zweiten Typ, der Møller-Plesset-(MP)-Störungstheorie, definiert man den Hartree-Fock-Hamiltonian (Summe der Fock-Operatoren) als ungestörten Operator und betrachtet somit die Elektronenkorrelation als Störung, welche mit der Störungstheorie bestimmt werden kann.

2.3.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Der allgemeine störungstheoretische Ausdruck für die Schrödinger-Gleichung lautet:

$$H^{(0)}\Psi + \lambda H'\Psi = E\Psi, \quad (2.19)$$

mit dem Hamiltonian $H^{(0)}$ für das ungestörte System, dem Störoperator H' sowie dem Störparameter λ , welcher im Lauf der Störungsrechnung auf eins gesetzt wird. Im Rahmen der MP-Störungstheorie [41] entspricht $H^{(0)}$ dem Hartree-Fock-Hamiltonian als Summe der Fock-Operatoren für jedes Elektron i ,

$$H^{(0)} = \sum_i f(i). \quad (2.20)$$

Der Störoperator stellt die Differenz zwischen dem exakten und dem im Hartree-Fock-Hamiltonian genäherten Zweielektronenteil dar:

$$H' = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{ij} (J_i(j) - K_i(j)). \quad (2.21)$$

Die Störungsrechnung liefert für die Störenergien nullter, erster und zweiter Ordnung:

$$E^{(0)} = \sum_i \epsilon_i \quad (2.22)$$

$$E^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} [(ii|jj) - (ij|ji)] \equiv -\frac{1}{2} \sum_{ij} (ii|jj) \quad (2.23)$$

$$E^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|(ia|jb)|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}, \quad (2.24)$$

wobei i, a, j, b kanonische HF-MOs darstellen, und jetzt und im folgenden besetzte Orbitale mit den Indizes i, j, \dots und unbesetzte (virtuelle) Orbitale mit den Indizes a, b, \dots bezeichnet werden. Die Summe von ungestörter Energie und Energie erster Ordnung ergibt die Hartree-Fock-Energie (Gl. 2.12), so dass der Korrelationsbeitrag erst ab der Störenergie zweiter Ordnung folgt. Da im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch auf geschlossenschalige (closed-shell) Systeme und reelle Basisfunktionen eingegangen wird, sei hier der closed-shell Energieausdruck zweiter Ordnung aufgeführt:

$$E^{(2)} = - \sum_{ijab} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (2.25)$$

Die MP-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2 bzw. im folgenden in der MO-basierten Variante als MO-MP2 bezeichnet) ist die einfachste Wellenfunktions-basierte Methode zur Berechnung der Elektronenkorrelation. Der Rechenaufwand der Methode skaliert mit der fünften Potenz der Molekülgröße, wobei der zeitbestimmende Schritt die Integraltransformation von der AO- in die MO-Basis ist:

$$\begin{aligned} (i\nu|\lambda\sigma) &= \sum_{\mu} C_{\mu i} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\ &\dots \\ (ia|jb) &= \sum_{\sigma} C_{\sigma b} (ia|j\sigma). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Dadurch ist die Anwendbarkeit von MO-MP2 auf heutigen Workstations auf Moleküle mit 50 bis 100 Atomen beschränkt.

2.3.2 Atomorbitalbasierte Møller-Plesset-Störungstheorie

Das Problem bei MO-MP2, dass die Anzahl der transformierten Vierzentren-Integrale im Zähler von Gl. 2.25 wegen der delokalisierten Natur der kanonischen Molekülorbitale

mit der vierten Potenz der Molekülgröße ansteigt, ließe sich bei Anwendung von lokalisierten MOs, welche durch eine unitäre Transformation der kanonischen MOs erhältlich sind³, beheben. Da jedoch der Ausdruck Gl. 2.25 bedingt durch die Orbitalenergien im Nenner nicht invariant gegenüber einer solchen unitären Transformation ist, schlugen Almlöf und Häser Anfang der neunziger Jahre vor, den MO-MP2-Energieausdruck durch den Laplace-transformierten Ausdruck zu ersetzen [15–17, 28]:

$$E^{(2)} = - \sum_{ijab} \int_0^\infty (ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)] \exp(-\Delta_{ijab}t) dt \quad (2.28)$$

$$\Delta_{ijab} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j. \quad (2.29)$$

Durch Darstellung des Integrals über eine Gauß-Quadratur mit Gewichtungsfaktoren w und Stützpunkten t und eine Redefinition der MOs als $i^\alpha = i \exp((\epsilon_i - \epsilon_F)t^\alpha/2)$ und $a^\alpha = a \exp(-(\epsilon_a - \epsilon_F)t^\alpha/2)$ gelangt man zu

$$E^{(2)} = - \sum_{\alpha} w_{\alpha} \sum_{i^{\alpha} j^{\alpha} a^{\alpha} b^{\alpha}} (i^{\alpha} a^{\alpha} | j^{\alpha} b^{\alpha}) [2(i^{\alpha} a^{\alpha} | j^{\alpha} b^{\alpha}) - (i^{\alpha} b^{\alpha} | j^{\alpha} a^{\alpha})] \quad (2.30)$$

$$\equiv - \sum_{\alpha} w_{\alpha} e^{(2),\alpha}. \quad (2.31)$$

Für μH -Genauigkeit ($H = \text{Hartree}$) reichen in der Regel fünf bis acht Quadraturpunkte aus [16]. Die Fermi-Energie ϵ_F im Ausdruck für die MOs kann im Prinzip auf jeden endlichen Wert gesetzt werden, da sie lediglich die Verteilung des Besetztheitsgrades (sparsity) zwischen der besetzten und virtuellen Pseudodichte (siehe unten) bestimmt. Die Gl. 2.30 ist nun in der Tat invariant gegenüber unitären Orbitaltransformationen, so dass die MP2-Theorie auch in der Atomorbitalbasis formuliert werden kann (Atomorbitalbasierte MP2-Störungstheorie, AO-MP2).

³Für eine unitäre Matrix \mathbf{U} gilt:

$$\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{1}. \quad (2.27)$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass Observablen bei unitärer Transformation der Spinorbitale einer Slaterdeterminante nicht verändert werden [45].

Durch die Definition einer besetzten und virtuellen Pseudodichte,

$$\underline{P}_{\mu\mu'}^{(\alpha)} = \sum_i^{N_{occ}} C_{\mu i} C_{\mu' i} \exp((\epsilon_i - \epsilon_F)t^\alpha) \quad (2.32)$$

$$\overline{P}_{\mu\mu'}^{(\alpha)} = \sum_a^{N_{virt}} C_{\mu a} C_{\mu' a} \exp(-(\epsilon_a - \epsilon_F)t^\alpha), \quad (2.33)$$

kann man Gl. 2.30 unter Weglassen des Quadraturindex umformulieren zu

$$e^{(2)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu}\overline{\nu}|\underline{\lambda}\overline{\sigma}) [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \quad (2.34)$$

$$= 2e_J^{(2)} - e_K^{(2)}, \quad (2.35)$$

wobei die Pseudo-MOs $\underline{\mu}, \overline{\mu}$ aus den Atomorbitalen (AOs) μ' durch Transformation mit den Pseudodichten gebildet werden:

$$\underline{\mu} = \sum_{\mu'} \underline{P}_{\mu\mu'} \mu' \quad (2.36)$$

$$\overline{\mu} = \sum_{\mu'} \overline{P}_{\mu\mu'} \mu' \quad (2.37)$$

(in der Praxis werden die Gewichtungsfaktoren w in die Pseudodichten einbezogen). Eine wichtige Eigenschaft der Pseudodichten ist, dass die Anzahl ihrer signifikanten Elemente für elektronisch lokale Systeme linear mit der Molekülgröße (bzw. mit der Anzahl der Basisfunktionen N) skaliert. Dies hat zur Folge, dass der Rechenaufwand für die Berechnung der transformierten Integrale in Gl. 2.34 *a priori* quadratisch skaliert ($\mathcal{O}(N^2)$). Da die Anzahl der untransformierten Integrale ebenfalls quadratisch mit der Molekülgröße zunimmt, skaliert der Gesamtaufwand zur Berechnung der MP2-Energie wie $\mathcal{O}(N^2)$, wenn man die nicht signifikanten Integrale vor ihrer Berechnung durch ein Schwarz-Screening-Protokoll aussortiert. Durch Arbeiten innerhalb unserer Arbeitsgruppe konnte der Skalenaufwand mit Hilfe der multipolbasierten Integralabschätzung (MBIE, [10]) weiter auf linear reduziert werden, da nun nicht nur der (bei Gaußfunktionen als AOs) exponentielle Abfall der Funktionswerte bei Trennung einer Ladungsverteilung ($\mu'\nu'$) bzw. ($\underline{\mu}\overline{\nu}$), sondern auch der R^{-4} Abfall der Integralwerte bei Trennung zweier Paare mit Abstand R berücksichtigt wird. Dies wird durch Konstruktion von rigorosen oberen Integralschranken [42] erreicht. Damit eröffnet sich die Möglichkeit zu einer rigorosen Berechnung der MP2-Energie von großen Molekülen, wenn auch der

Vorfaktor des Rechenaufwandes mit den für Korrelationsrechnungen benötigten großen Basissätzen noch groß ist.

2.4 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie [46,47] ist im Gegensatz zu den bereits besprochenen Verfahren keine Wellenfunktions-basierte Methode. Sie basiert auf der Berechnung der Grundzustandsenergie als Funktional der Elektronendichte ρ ,

$$E = E[\rho]. \quad (2.38)$$

Die theoretische Grundlage für diese Vorgehensweise liefern die Hohenberg-Kohn-Theoreme [48], die beweisen, dass ein ein-eindeutiger Zusammenhang zwischen der Elektronendichte des Grundzustands und der Grundzustandsenergie eines Systems existiert. Daraus ergibt sich gegenüber den Wellenfunktions-basierten Methoden der Vorteil, dass die exakte Energie nur durch drei Variablen (die drei Raumkoordinaten, von denen die Dichte abhängt), unabhängig von der Größe des Systems, bestimmt ist und nicht durch $4N_e$ Variablen ($N_e =$ Zahl der Elektronen). Leider liefern die Hohenberg-Kohn-Theoreme nur den Beweis der Existenz des Energiefunktionals Gl. 2.38, aber keine Konstruktionsvorschrift. Man kann daher zwar das exakte Funktional durch verschiedene Verfahren approximieren, hat aber bislang keine Möglichkeit, ein Funktional auf systematische Weise zu verbessern.

Das Energiefunktional Gl. 2.38 kann man bei Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung in drei Anteile aufspalten: In ein Funktional für die kinetische Energie $T[\rho]$ sowie jeweils eines für Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung, $E_{ne}[\rho]$ und $E_{ee}[\rho]$. Letzteres kann wiederum, analog zu HF, in einen Coulomb- und einen Austauschanteil, $J[\rho]$ und $K[\rho]$ aufgespalten werden. Bekannt sind zwei Terme, nämlich der E_{ne} - und der J -Term, die sich direkt aus den entsprechenden klassischen Ausdrücken für die Coulomb-Wechselwirkung einer Ladungsverteilung ρ ergeben. Die beiden anderen Terme T und K sind *a priori* unbekannt. Eine Ansatz ist, von einem Elektronengas konstanter Dichte auszugehen, da hier sowohl für T als auch K explizite Ausdrücke formuliert werden können (Thomas-Fermi-Dirac-(TFD)-Modell [49–51]). Da molekulare Systeme aber keine homogene Ladungsverteilung aufweisen, erweist sich diese Näherung dort als zu schlecht. Es zeigt sich, dass hier vor allem der Fehler in der kinetischen

Energie sehr groß ist. Um eine akzeptable Genauigkeit auch für Moleküle zu erreichen, bedient man sich eines Tricks, indem man für die kinetische Energie die exakte kinetische Energie eines Systems aus nicht-wechselwirkenden Elektronen,

$$T_S = \sum_i^N \left(|i\rangle - \frac{1}{2} \nabla^2 |i\rangle \right), \quad (2.39)$$

mit Molekülorbitalen i , plus einen Korrekturterm einführt (Kohn-Sham-(KS)-Verfahren [52]):

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.40)$$

Der Korrekturterm zu T ist dabei zusammen mit dem Austausch-Korrelationsteil in einem sogenannten Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ zusammengefasst:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]). \quad (2.41)$$

Der Vorteil hierbei ist, dass der Fehler in der kinetischen Energie jetzt sehr viel kleiner ist, so dass sich DFT sinnvoll in der Quantenchemie einsetzen lässt. Durch die Einführung von Orbitalen hängt die Energie jetzt aber wieder von $3N$ Variablen ab.

Das KS-Verfahren ist hinsichtlich Vorgehensweise und Rechenzeitaufwand der HF-Methode sehr ähnlich. Zur Bestimmung der optimalen Molekülorbitale minimiert man das Energiefunktional Gl. 2.40 unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der MOs und gelangt so zur Kohn-Sham-Gleichung. Der Unterschied zur HF-Gleichung liegt darin, dass der Austauschanteil bei HF durch den Austausch-Korrelationsteil bei KS ersetzt wird. Letzterer hängt von der Elektronendichte bzw. zusätzlich von Ableitungen der Elektronendichte ab und muss durch numerische Integration berechnet werden. Die heutzutage verwendeten Austausch-Korrelations-Funktionale sind üblicherweise in einen Austausch- und einen Korrelationsteil aufgespalten und lassen sich grob in drei Klassen einteilen, je nachdem ob sie nur von der Dichte selbst (erste Klasse) oder zusätzlich von Ableitungen der Dichte abhängen (zweite Klasse), oder ob sie einen „exakten Austauschanteil“ enthalten (dritte Klasse), der dem HF-Ausdruck für den Austausch, allerdings mit den KS-Orbitalen, entspricht. Zur ersten Klasse gehören Funktionale, die Austausch und Korrelation eines einheitlichen Elektronengases wiedergeben, wie die Local-Spin-Density-Approximation (LSDA) [49–51, 53, 54] für den Austausch- und die Vosko-Wilk-Nusair-(VWN)- [55] oder Perdew-Wang-(PW)- [56] Parametrisierung

für den Korrelationsteil. In der zweiten Klasse (auch Generalized Gradient Approximation, GGA, genannt) sind beispielsweise der Becke-(B)- [57] Austausch, die Lee-Yang-Parr-(LYP)- [58] Korrelation oder die Austausch-Korrelationsfunktionale PW91 (Perdew-Wang) [56, 59] bzw. PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [60] zu nennen. In die dritte Klasse fällt unter anderem das sehr populäre B3LYP-Funktional [61, 62].

Die Dichtefunktionaltheorie ist die momentan am häufigsten verwendete quantenchemische Methode. Dies liegt daran, dass der benötigte Rechenaufwand ähnlich dem der Hartree-Fock-Methode und somit relativ gering ist (siehe oben), die Resultate aber meistens genauer sind als bei HF, da Elektronenkorrelationseffekte teilweise berücksichtigt werden. Ein großer Nachteil der Methode ist jedoch, dass sie keinen Weg bietet, die Resultate systematisch zu verbessern. Daher existieren sehr viele verschiedene Austausch-Korrelations Funktionale, deren Qualität für die Beschreibung eines Moleküls häufig empirisch ermittelt werden muss. Zusätzlich enthalten viele Funktionale an empirische Daten angefüttete Parameter, so dass DFT dann strenggenommen keine *ab-initio*-Methode mehr darstellt. Ferner sind die heutigen Funktionale (noch) nicht in der Lage, Dispersionseffekte zuverlässig zu beschreiben. Auf der praktischen Seite besteht die Gefahr, dass durch ein unzureichendes Grid für die numerische Integration Fehler in den Resultaten erhalten werden, was zusätzliche Vorsicht bei der Anwendung von DFT erfordert.

2.5 Die Resolution-of-the-Identity-Approximation

Die Resolution-of-the-Identity-(RI)-Verfahren [63–66] basieren auf der Tatsache, dass für den Identitätsoperator in einer vollständigen, orthonormalen Basis $\{m\}$ gilt:

$$1 = \sum_m |m\rangle \langle m|. \quad (2.42)$$

Durch „Einschieben“ dieser sogenannten Resolution-of-the-Identity in ein Elektronenabstoßungsintegral erhält man zunächst [67]:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_m (\mu\nu m) (m|\lambda\sigma), \quad (2.43)$$

mit den Dreizentren-Überlapp- und den Dreizentren-Elektronenabstoßungs-Integralen

$$(\mu\nu m) = \int \mu(\mathbf{x}_1)\nu(\mathbf{x}_1)m(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1 \quad (2.44)$$

$$(\lambda\sigma|m) = \int \lambda(\mathbf{x}_2)\sigma(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}m(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2. \quad (2.45)$$

Die RI-Näherung ist prinzipiell überall dort anwendbar, wo Mehrzentren-Integrale verwendet werden. Führt man die RI zweimal ein, erhält man:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{mn} (\mu\nu m) (m|n) (n\lambda\sigma), \quad (2.46)$$

mit

$$(m|n) = \int m(\mathbf{x}_1)\frac{1}{r_{12}}n(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2. \quad (2.47)$$

Das Ziel ist dabei ein Effizienzgewinn durch Ersetzen der aufwändig zu berechnenden Vierzentren-Integrale mit schneller zu berechnenden Zwei- und Dreizentren-Integralen. Da aber die Multiplikation Gl. 2.46 rechenintensiv ist, ist die Verwendung von RI nur dort sinnvoll, wo, wie beim Coulombteil von HF und DFT, auf diese Multiplikation verzichtet werden kann, weil die Dreizentrengrößen direkt zur Coulomb-Matrix bzw. -energie kontrahiert werden können, oder aber transformierte Integrale gebildet werden müssen, deren Berechnung auf dem konventionellen Weg sehr aufwändig ist, wie zum Beispiel bei MP2.

In der Praxis ergeben sich nun zwei Änderungen: Zum einen ist die verwendete Basis $\{m\}$, die sogenannte Hilfs- oder Auxiliärbasis, nicht orthogonal, weshalb sie, üblicherweise durch symmetrische Orthogonalisierung mit der Wurzel aus der Überlappmatrix, $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$, orthogonalisiert werden muss. Zum anderen ist man auf endliche, nicht vollständige Hilfsbasen mit Dimension N_{aux} beschränkt, so dass die RI nur einen Näherungswert an das Vierzentren-Integral liefert. Aus Gl. 2.43 bzw. 2.46 wird so

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \approx \sum_{mn}^{N_{\text{aux}}} (\mu\nu m) S_{mn}^{-1} (n|\lambda\sigma) \quad (2.48)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \approx \sum_{mnop}^{N_{\text{aux}}} (\mu\nu m) S_{mn}^{-1} (n|o) S_{op}^{-1} (p\lambda\sigma). \quad (2.49)$$

Es hat sich gezeigt, dass sowohl Gl. 2.48 als auch Gl. 2.49 für die praktische Anwendung im allgemeinen zu ungenau sind. Dies wird deutlicher, wenn man die RI-Näherung

unter einem anderen Gesichtspunkt, nämlich als Approximierung eines Basisfunktionspaares bzw. einer Ladungsdichteverteilung betrachtet [68]:

$$\mu\nu \approx \sum_m c_m^{\mu\nu} m, \quad (2.50)$$

mit Entwicklungskoeffizienten $c_m^{\mu\nu}$. Aufgrund der Approximation einer Ladungsdichte spricht man in diesem Zusammenhang anstatt von RI häufig von Density Fitting. Definiert man eine Fehlerfunktion R mit

$$R_{\mu\nu} = \mu\nu - \sum_m c_m^{\mu\nu} m, \quad (2.51)$$

so erhält man bei Minimierung der Norm $(R_{\mu\nu} R_{\mu\nu})$ (Überlapp-Metrik) für die Entwicklungskoeffizienten

$$c_n^{\mu\nu} = \sum_m (\mu\nu m) S_{mn}^{-1}, \quad (2.52)$$

was genau Gl. 2.48 bzw. 2.49 entspricht. Minimiert man dagegen das Integral $(R_{\mu\nu} | \frac{1}{r_{12}} | R_{\mu\nu})$, geht also zur Coulomb-Metrik über, erhält man

$$c_n^{\mu\nu} = \sum_m (\mu\nu|m) (m|n)^{-1}. \quad (2.53)$$

Dabei meint die Formulierung $(m|n)^{-1}$ das Element m, n der durch Inversion der Zweizentren-ERI-Matrix $(m|n)$ gebildeten Matrix. Durch Einsetzen der Gl. 2.50 in ein ERI und Verwenden von Gl. 2.53 für die Koeffizienten erhält man schließlich

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \approx \sum_{mn} (\mu\nu|m) (m|n)^{-1} (n|\lambda\sigma). \quad (2.54)$$

Diese Approximation ist aufgrund der Tatsache, dass der Fehler im Integral und nicht in der Ladungsdichte minimiert wird, um etwa eine Größenordnung genauer als Gl. 2.49, weswegen sie heute die üblicherweise verwendete RI-Näherung darstellt. Außerdem ist diese Approximation im Gegensatz zu Gl. 2.48 und 2.49 robust und variationell (siehe unten).

In jüngerer Zeit wurde vorgeschlagen, den r_{12}^{-1} -Operator in Gl. 2.53 durch den attenuierten Coulomb-Operator $\text{erfc}(\omega r_{12})/r_{12}$ zu ersetzen [69]. Man kann dann mit dem Parameter ω zwischen der Coulomb-Metrik ($\omega = 0$) und der Überlapp-Metrik ($\omega \rightarrow \infty$, d.h. $\text{erfc}(\omega r_{12})/r_{12} \rightarrow \delta_{12}$) wechseln. Dadurch hofft man, die Vorteile beider Metriken

(gute Genauigkeit bei der Coulomb-Metrik, nur wenige signifikante Integrale bei der Überlapp-Metrik) vereinen zu können.

Eine allgemeine Formulierung der RI-Methode unter dem Aspekt des sogenannten robusten und variationellen Fittings, was bedeutet, dass die Energie in erster Ordnung unabhängig sowohl von Fehlern durch den Fit als auch von einer Variation der Dichte bleibt, stammt von Dunlap [70]: Schreibt man die approximierten Größen mit einem Tildezeichen,

$$\widetilde{\mu\nu} = \sum_m c_m^{\mu\nu} m, \quad (2.55)$$

gilt für das robuste Fitting:

$$\begin{aligned} \widetilde{(\mu\nu|\lambda\sigma)} &= (\mu\nu|\widetilde{\lambda\sigma}) + (\widetilde{\mu\nu}|\lambda\sigma) - (\widetilde{\mu\nu}|\widetilde{\lambda\sigma}) \\ &= (\mu\nu|\lambda\sigma) - (R_{\mu\nu}|R_{\lambda\sigma}). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Man sieht, dass der Fehler durch die Approximation hier erst in zweiter Ordnung (quadratisch) eingeht. Damit das Fitting variationell ist, muss gelten

$$(\mu\nu - \widetilde{\mu\nu}|m) = 0. \quad (2.57)$$

Dies ist gegeben, wenn die Koeffizienten c durch Gl. 2.53 bestimmt sind. In diesem Fall sind auch alle drei Terme auf der rechten Seite von Gl. 2.56 einander gleich, so dass diese in Gl. 2.54, also die üblicherweise verwendete RI-Approximation, übergeht. Problematisch wird es dann, wenn eine andere Gleichung als Gl. 2.53 zur Bestimmung der Koeffizienten verwendet wird, also zum Beispiel bei Verwendung der Überlapp-Metrik (Gl. 2.52) oder des attenuierten Coulomb-Operators. In diesen Fällen muss ein robustes und variationelles Fitting von Gl. 2.56 ausgehen und Gl. 2.57 als Nebenbedingung einführen [71].

Die RI-Approximation hat in den letzten 15 Jahren einen großen Popularitätswachstum erfahren, was zahlreiche Entwicklungen vor allem im Rahmen von MP2 [67, 72–80], HF und DFT [81–92] belegen. Dies wurde nicht zuletzt durch die Entwicklung von zuverlässigen Hilfsbasissätzen [73–75, 85, 86, 91, 93, 94] ermöglicht, welche nicht viel mehr als das Dreifache der Zahl der Standardbasisfunktionen enthalten dürfen, wenn der Effizienzgewinn durch die RI-Methode nicht gefährdet werden soll.

Neuere Entwicklungen zielen darauf ab, niedrig- oder linear-skalierende RI-Verfahren zu entwickeln [95], sei es durch räumliche Beschränkung der Hilfsbasis (z.B. [76, 77,

79, 81, 82, 89, 92, 96]) oder durch Verwendung der attenuierten Coulomb-Metrik (z.B. [69, 71, 78]), was letztlich ebenfalls auf eine räumliche Eingrenzung der Hilfsbasisfunktionen hinausläuft. Die Einteilung in räumliche „Signifikanzbereiche“ bedingt, dass die Inversion zur Bildung der $(m|n)^{-1}$ für jeden Bereich mit den entsprechenden Auxiliarfunktionen durchgeführt werden muss. Einerseits bewirkt dies (bei einer linear skalierenden Anzahl von Dreizentren-Integralen), dass auch die Inversion linear skaliert, andererseits dürfen die Bereiche nicht zu groß werden und sollten nicht zu stark überlappen, sonst wird die Methode durch den dann auftretenden großen Vorfaktor der Inversion ineffizient.

2.6 Berechnung von NMR-Verschiebungen

Die NMR- chemische Verschiebung eines Kerns wird durch seinen chemischen Abschirmungstensor σ bestimmt. Dieser verknüpft das lokale magnetische Feld (bzw. genauer die magnetische Flussdichte) am Kernort \mathbf{B}_{loc} mit dem externen Feld \mathbf{B}_{ext} , das bei der Messung angelegt wird:

$$\mathbf{B}_{loc} = (\mathbf{1} - \sigma)\mathbf{B}_{ext}. \quad (2.58)$$

Der Tensor σ lässt sich als gemischte zweite Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld \mathbf{B} und dem kernmagnetischen Moment \mathbf{M} darstellen:

$$\sigma = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{M}} \right), \quad (2.59)$$

und ist so einer quantenmechanischen Berechnung [97,98] zugänglich. Für eine Hartree-Fock-Wellenfunktion muss man dafür unter anderem die Ableitungen der MO-Koeffizienten (Gl. 2.13) bzw. der Dichtematrix (Gl. 2.17) nach dem Magnetfeld \mathbf{B} berechnen, was durch Lösen der sogenannten Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-(CPHF)-Gleichung getan wird (siehe z.B. Ref. [99]). Dabei werden die abgeleiteten (gestörten) Koeffizienten $\mathbf{C}^{(1)}$ durch unitäre Transformation der ungestörten Koeffizienten berechnet:

$$\mathbf{C}^{(1)} = \mathbf{U}^{(1)}\mathbf{C}^{(0)}. \quad (2.60)$$

Die CPHF-Gleichung nimmt dann die folgende Form an:

$$\underline{\mathbf{A}}^{(0)}\mathbf{U}^{(1)} = \mathbf{D}^{(1)}, \quad (2.61)$$

wobei die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{(0)}$ nur ungestörte Terme und die Matrix $\mathbf{D}^{(1)}$ von $\mathbf{U}^{(1)}$ unabhängige gestörte Terme enthält.

Ein Problem bei der Berechnung von Moleküleigenschaften in Magnetfeldern ist die Wahl des Eichursprungs für das magnetische Vektorpotential \mathbf{A} . Dieses hängt mit \mathbf{B} zusammen über

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (2.62)$$

und taucht bei Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes im Ausdruck für die kinetische Energie im Hamiltonian auf, da das äußere Magnetfeld mit dem durch die Bewegung eines geladenen Teilchens induzierten Magnetfeld wechselwirkt. Dadurch muss der Impuls \mathbf{p} durch den kanonischen Impuls

$$\pi = \mathbf{p} - q\mathbf{A} \quad (2.63)$$

ersetzt werden, mit der Ladung q des Teilchens. Da $\nabla \times \nabla f = 0$ für eine beliebige Funktion f ist, ist das Vektorpotential nicht eindeutig bestimmt, da zu \mathbf{A} der Gradient einer beliebigen Funktion addiert werden kann, ohne dass sich \mathbf{B} , die physikalische Observable, ändert. Das Zentrum des festzulegenden Vektorpotentials nennt man Eichursprung. Da dessen Position physikalisch keinen Einfluss auf beobachtbare Größen hat, sollten als Konsequenz auch die entsprechenden quantenmechanisch berechneten Größen unabhängig vom Eichursprung sein. Dies wäre bei Verwendung einer unendlichen Basis der Fall, gilt aber nicht notwendigerweise für eine endliche Basis. Für die Vergleichbarkeit von Resultaten muss man sich dann immer auf denselben Eichursprung beziehen. Eine geschickte Methode, das Problem zu umgehen, ist die Festlegung eines eigenen Eichursprungs für jedes Atomorbital χ_μ in einer solchen Weise, dass alle zu berechnenden Matrixelemente nur von Differenzen des Vektorpotentials abhängen und damit die Abhängigkeit vom Eichursprung verschwindet (Gauge Including/Invariant Atomic Orbitals, GIAO) [100–104]⁴. Ein weiterer Vorteil des GIAO-Verfahrens ist, dass man bei Verwendung eines gegebenen Basissatzes im allgemeinen sowohl für das ungestörte als auch für das gestörte System eine vergleichbare Qualität der Beschreibung erhält [105, 106].

Das herkömmliche, MO-basierte GIAO-HF-Verfahren beschränkt die Anwendbarkeit der *ab-initio*-Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen auf Systeme mit

⁴Die Wellenfunktion selbst hängt dann über die Basisfunktionen vom Eichursprung ab.

etwa einhundert Atomen. Ausgehend von einer linear-skalierenden, Dichtematrix-basierten Formulierung der HF-Theorie (D-SCF) kann man die CPHF-Gleichung umformulieren [25, 38, 107] und unter Anwendung von CFMM und LinK für die Integralkontraktionen zu einem linear-skalierenden GIAO-Verfahren (D-GIAO) zur Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen auf HF- und DFT-Niveau gelangen [33, 38]. Mit Hilfe dieser Methode ist die Berechnung der NMR-Verschiebungen von Molekülen mit mehr als tausend Atomen auf normalen Workstations ohne Genauigkeitseinbußen möglich, sofern die Moleküle über eine lokale Dichtematrix verfügen⁵.

⁵Im weiteren Text wird, falls nicht explizit erwähnt, nur noch auf Moleküle mit lokaler Dichtematrix eingegangen.

Kapitel 3

Entwicklung niedrig-skalierender RI-MP2-Verfahren

3.1 Motivation

Für eine allgemeine und zuverlässige Beschreibung von Elektronenkorrelationseffekten ist die Dichtefunktionaltheorie bislang nicht geeignet, weswegen man auf Wellenfunktions-basierte Korrelationsmethoden zurückgreifen muss. Weil diese in ihrer herkömmlichen Formulierung in der Basis der delokalisierten, kanonischen HF-Molekülorbitale ein Skalenverhalten von mindestens $\mathcal{O}(N^5)$ zeigen und damit, je nach der geforderten Genauigkeit, nur für sehr kleine bis maximal mittelgroße Systeme anwendbar sind, ist der Entwicklung niedrig-skalierender Verfahren zur Berechnung der Elektronenkorrelation in den letzten eineinhalb Jahrzehnten viel Aufmerksamkeit gewidmet worden. Als wichtige Beispiele sind hier neben dem Divide-and-Conquer-Ansatz [108] die Atomorbitalbasierte Møller-Plesset-Störungstheorie (AO-MP2, vgl. Kapitel 2.3.2 und Refn. [16, 17]) sowie die lokalen Korrelationsverfahren [18] für MP2-störungstheoretische Rechnungen [27, 31] oder Coupled-Cluster-Rechnungen [109, 110] zu nennen. Der grundlegende Ansatz der letzten beiden Methoden ist der Übergang von der delokalisierten MO-Basis in die AO-Basis oder in eine Basis von lokalisierten MOs (LMOs). Dadurch verringert sich das Skalenverhalten der Anzahl zu berechnender *transformierter* Vierzentren-Integrale. Während die AO-MP2-Methode in ihrer ursprünglichen Formulierung durch Verwendung der Schwarz-Abschätzung für die Integrale (vgl. Gl. 2.18) eine Bestimmung der MP2-Energie in rigoroser Weise mit einem quadratischen Skalen-

verhalten ermöglicht, geht diese Rigorosität bei den bislang verfügbaren lokalen Methoden, welche in der Lage sind, Korrelationsenergien mit linear ansteigendem Rechenaufwand zu bestimmen, verloren. Dies ist bedingt durch die Einführung von Domänen, für deren Auswahl rigorose Kriterien fehlen. Diese Domäneneinteilung ist aus Effizienzgünden nötig und bestimmt den Wechselwirkungsradius für ein gegebenes LMO (beziehungsweise ein Paar von LMOs) mit anderen LMOs, was bedeutet, dass für das Referenz-LMO alle Integrale mit LMOs außerhalb dieses Radius wegfallen. Dabei stellt sich nicht nur das Problem, wie groß der Wechselwirkungsradius für ein bestimmtes System gewählt werden muss, um eine ausreichende Genauigkeit zu erhalten, es treten auch unstetige Potentialflächen auf, was zu Problemen bei Geometrieoptimierungen und bei der Berechnung von Schwingungsfrequenzen führen kann. Auch wenn das Unstetigkeitsproblem durch Einführung von sogenannten „Bump“-Funktionen, welche kein scharfes Abschneiden an der Domänengrenze, sondern einen stetigen Übergang gegen Null bewirken [96], zumindest abgemildert zu werden scheint, ist eine Formulierung vorzuziehen, welche ohne lokale Näherungen auskommt.

Mithilfe der multipolbasierten Integralschranken (MBIE) [10] lässt sich, im Gegensatz zum konventionellen Schwarz-Screening, die Abstandsabhängigkeit der Schalenpaare bei der Vorabschätzung berücksichtigen. Dieses Verfahren erlaubt in Kombination mit der AO-MP2-Methode eine linear-skalierende Formulierung zur Berechnung von MP2-Energien [42] und Gradienten [111] ohne den Einsatz lokaler Domänen und mit rigoroser Fehlerkontrolle. Dadurch lassen sich bereits MP2-Energien von Systemen mit bis zu 1000 Atomen und 10 000 Basisfunktionen (6-31G*-Basissatz) berechnen [44].

Durch die Formulierung in der AO-Basis hat die AO-MP2-Methode den Nachteil, dass die Indizes der transformierten Integrale nicht auf den besetzten bzw. virtuellen Raum beschränkt sind, wie bei der herkömmlichen MO-MP2-Formulierung (Gl. 2.24), sondern über den gesamten Basissatz laufen. Dass sich dieses Problem bei größer werdenden Basissätzen verschärft, wird in Abb. 3.1 deutlich, in der der Quotient der *formalen* Anzahl an transformierten Integralen für die AO-Methode (N_{Basis}^4) und die herkömmliche MO-Formulierung ($N_{occ}^2 N_{virt}^2$) für das lineare Alkan C_5H_{12} dargestellt ist. Hier ist der Faktor für die beiden *double-zeta*-Basissätze 6-31G* und SVP recht ähnlich, nimmt dann aber für die *triple-zeta*-(cc-pVTZ)- und *quadruple-zeta*-(cc-pVQZ)-Basen stark bis auf einen Wert von fast 1000 zu.

Dieser Nachteil lässt sich beheben, indem man eine Cholesky-Zerlegung der bei

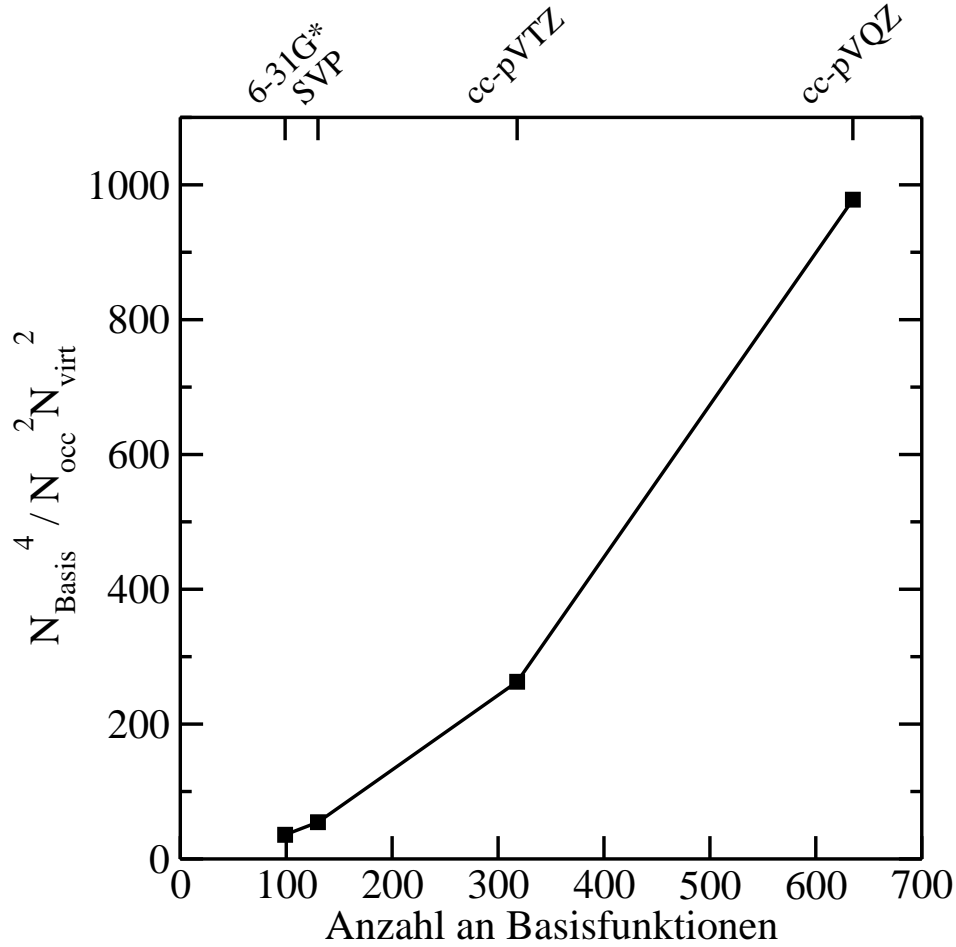


Abbildung 3.1: Quotient der *formalen* Integralzahl ($N_{\text{Basis}}^4 / N_{\text{occ}}^2 N_{\text{virt}}^2$) von AO- und MO-MP2 für C_5H_{12} bei unterschiedlichen Basissätzen.

AO-MP2 auftretenden Pseudodichtematrizen ähnlich der Cholesky-Faktorisierung [112] der Einteilchen-Dichtematrix [113] vornimmt [114, 115]. Die mit den nun erhaltenen Cholesky-Faktoren transformierten Orbitale entsprechen im Prinzip lokalen Funktionen, welche nur über den besetzten beziehungsweise virtuellen Raum laufen. Die so entstandene, ebenfalls linear-skalierende Variante von AO-MP2 [114, 115] wird im folgenden „CDD-MP2“ (Cholesky-Decomposed Density-based-MP2) genannt, während „AO-MP2“ im folgenden immer die linear-skalierende Variante meint.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Implementierung der Resolution-of-the-Identity-(RI)-Approximation zur Berechnung der Energie sowohl für AO-MP2 als auch für CDD-MP2 [115] vorgenommen. Das Ziel dabei war, den Vorfaktor der Rechenzeit beider Methoden zu senken. Die Implementierung beschränkt sich hierbei auf die Berechnung

der Coulomb-artigen Energie, welche man aus der Coulomb-artigen Integralkontraktion (erster Faktor auf der rechten Seite von Gl. 2.28) erhält. Die Coulomb-artige MP2-Energie lässt sich im Rahmen der sogenannten Scaled-Opposite-Spin-(SOS)-Methode [32] direkt verwenden. Eine Behandlung der Austausch-artigen Terme wurde aus Zeitgründen nicht durchgeführt, ist aber selbstverständlich auch möglich. Im folgenden werden zunächst einige Grundlagen der linear-skalierenden AO-MP2- sowie CDD-MP2-Formulierungen erläutert, deren Entwicklung jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit war. Im Anschluss daran wird mit der Einführung der RI-Näherung für beide Fälle und den resultierenden Algorithmen sowie Ergebnissen auf eigene Arbeiten eingegangen.

3.2 Grundlagen: Linear-skalierendes AO-MP2

Die linear-skalierende Methode zur Berechnung der Coulomb-artigen AO-MP2-Energie (AO-MP2_J) geht von einer Umformulierung des AO-MP2-Ausdrucks (Gl. 2.34) in halbtransformierten Integralen aus [42]:

$$e_{\mathbf{J}}^{(2)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma}) (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (3.1)$$

$$= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu} | \lambda\sigma) (\mu\nu | \underline{\lambda\sigma}), \quad (3.2)$$

(μ' und μ bezeichnen im folgenden AOs, der Quadraturindex α wird der Übersichtlichkeit halber immer weggelassen). Die Verwendung der halbtransformierten Integrale (HTIs) hat zwei entscheidende Vorteile: Da die beiden halbtransformierten Ausdrücke in Gl. 3.2 durch Transponierung ineinander überführbar sind, braucht man zum einen anstatt aller vier Indizes nur zwei zu transformieren, und zum anderen nur einen Integralsatz statt jeweils einen für die voll- und die untransformierten Integrale zu speichern.

Die Anzahl der Produkte in Gl. 3.2 skaliert linear mit der Molekülgröße. Um bei der Berechnung ebenfalls ein lineares Skalenverhalten zu erreichen, werden zwei Sorten von Integralvorabschätzungen (Screening) durchgeführt: Die benötigten HTIs werden beim sogenannten externen Screening mittels MBIE bestimmt, das interne Screening verwendet Schwarz-Schranken zur Bestimmung der für die Transformation benötigten Integrale.

Die Grundlage für das externe Screening ist die MBIE-Methode [10]. Diese basiert auf der Abschätzung des Absolutwertes eines Integrals mittels einer Entwicklung in Multipolen, $M^{(n)}$, d.h. Monopolen (Überlapp) $M^{(0)} = S$, Dipolen $M^{(1)}$ und Termen höherer Ordnung,

$$\begin{aligned}
|(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \frac{|M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(0)}|}{R} \\
&+ \frac{|M_{\mu\nu}^{(1)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} - M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(1)}|}{R^2} \\
&+ \frac{|M_{\mu\nu}^{(2)} M_{\lambda\sigma}^{(0)} - 2M_{\mu\nu}^{(1)} M_{\lambda\sigma}^{(1)} + M_{\mu\nu}^{(0)} M_{\lambda\sigma}^{(2)}|}{R^3} + \mathcal{O}(R^{-4}),
\end{aligned} \tag{3.3}$$

wobei R den Abstand der beiden Ladungsverteilungen $\Omega_A = \mu\nu$ und $\Omega_B = \lambda\sigma$ darstellt. Wegen der Orthogonalitätseigenschaften der Pseudodichtematrizen, $(\underline{\mathbf{P}})^T \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{P}} = \mathbf{0}$, gilt

$$\sum_{\mu'\nu'} P_{\mu\mu'} S_{\mu'\nu'} \bar{P}_{\nu'\nu} = S_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = M_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(0)} = 0, \tag{3.4}$$

weswegen bei einer Transformation alle Terme, die den Überlapp $M^{(0)}$ beinhalten, verschwinden.

Um eine rigorose Integralschranke zu erhalten, müssen die höheren Terme in Gl. 3.3 durch einen geschlossenen Ausdruck ersetzt werden. Wie in Ref. [10] gezeigt wird, ist dies analytisch möglich, und man erhält MBIE-Gleichungen der Ordnung n (MBIE- n), was bedeutet, dass alle Terme mit Ordnung größer als n durch einen analytischen Ausdruck ersetzt werden. Die MBIE-2-Gleichung lautet:

$$\begin{aligned}
|(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \frac{|\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}|}{R} \\
&+ \frac{|\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)}|}{R^2} \\
&+ \frac{|\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(2)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(2)}|}{R^3 - R^2},
\end{aligned} \tag{3.5}$$

mit den absoluten Multipolen $\mathcal{M}^{(n)}$ [10] und $R' = R - R_A - R_B$, wobei R_A und R_B Konstanten sind, welche als Ausdehnungen der Ladungsverteilungen Ω_A bzw. Ω_B interpretiert werden können. Gibt man die pseudodichtetransformierten Ladungsverteilungen mit einem Tildezeichen an, d.h. $\Omega_{\tilde{A}} = \underline{\mu}\bar{\nu}$ bzw. $\Omega_{\tilde{B}} = \underline{\lambda}\bar{\sigma}$, erhält man durch

Einsetzen in Gl. 3.2 die für das externe Screening verwendete rigorose obere Schranke:

$$\begin{aligned}
|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\bar{A}}^{(1)}\mathcal{M}_B^{(0)}\mathcal{M}_A^{(0)}\mathcal{M}_{\bar{B}}^{(1)}}{R_{\bar{A}B}^2 R_{A\bar{B}}^2} \right| \\
&+ \left| \frac{\left(\mathcal{M}_{\bar{A}}^{(2)}\mathcal{M}_B^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\bar{A}}^{(1)}\mathcal{M}_B^{(1)}\right)\mathcal{M}_A^{(0)}\mathcal{M}_{\bar{B}}^{(1)}}{\left(R_{\bar{A}B}^3 - R_{\bar{A}B}^{\prime 2}\right)R_{A\bar{B}}^2} \right| \\
&+ \left| \frac{\mathcal{M}_{\bar{A}}^{(1)}\mathcal{M}_B^{(0)}\left(\mathcal{M}_A^{(0)}\mathcal{M}_{\bar{B}}^{(2)} + 2\mathcal{M}_A^{(1)}\mathcal{M}_{\bar{B}}^{(1)}\right)}{R_{\bar{A}B}^2\left(R_{A\bar{B}}^3 - R_{A\bar{B}}^{\prime 2}\right)} \right| \\
&+ \left| \frac{\left(\mathcal{M}_{\bar{A}}^{(2)}\mathcal{M}_B^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\bar{A}}^{(1)}\mathcal{M}_B^{(1)}\right)\left(\mathcal{M}_A^{(0)}\mathcal{M}_{\bar{B}}^{(2)} + 2\mathcal{M}_A^{(1)}\mathcal{M}_{\bar{B}}^{(1)}\right)}{\left(R_{\bar{A}B}^3 - R_{\bar{A}B}^{\prime 2}\right)\left(R_{A\bar{B}}^3 - R_{A\bar{B}}^{\prime 2}\right)} \right|, \tag{3.6}
\end{aligned}$$

mit $R'_{\bar{A}B} = R_{\bar{A}B} - R_{\bar{A}} - R_B$ und analog für $R'_{A\bar{B}}$. Dabei wird zusätzlich überprüft, ob die Schwarz-Abschätzung (QQZZ)

$$|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})| \leq Q_{\mu\nu}Q_{\lambda\sigma}Z_{\underline{\mu}\bar{\nu}}Z_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}} \tag{3.7}$$

mit der Schwarz-Matrix \mathbf{Q} und der pseudodichtetransformierten Schwarz-Matrix \mathbf{Z} ,

$$Q_{\mu\nu} = (\mu\nu|\mu\nu)^{\frac{1}{2}} \quad Z_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = (\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\mu}\bar{\nu})^{\frac{1}{2}}, \tag{3.8}$$

einen kleineren Wert als die MBIE-Abschätzung liefert, und das Minimum beider Screenings verwendet, d.h. beide Abschätzungen werden komplementär eingesetzt. An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass in der Implementierung nicht die exakte \mathbf{Z} -Matrix verwendet wird, da diese zu aufwändig zu berechnen ist, sondern eine genäherte Matrix, welche aus den einfach transformierten Schwarz-Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} ,

$$X_{\underline{\mu}\nu'} = (\underline{\mu}\nu'|\underline{\mu}\nu')^{\frac{1}{2}} \tag{3.9}$$

$$Y_{\mu'\bar{\nu}} = (\mu'\bar{\nu}|\mu'\bar{\nu})^{\frac{1}{2}}, \tag{3.10}$$

nach Transformation mit der besetzten bzw. virtuellen Pseudodichte

$$X2_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = \sum_{\nu'} |\bar{P}_{\nu\nu'}| X_{\underline{\mu}\nu'} \tag{3.11}$$

$$Y2_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = \sum_{\mu'} |\underline{P}_{\mu\mu'}| Y_{\mu'\bar{\nu}}$$

gebildet wird:

$$Z_{\underline{\mu}\bar{\nu}} \approx \tilde{Z}_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = \min \left(X2_{\underline{\mu}\bar{\nu}}, Y2_{\underline{\mu}\bar{\nu}} \right). \quad (3.12)$$

Das interne Screening verwendet die Schwarz-Abschätzung zur Ermittlung der signifikanten untransformierten und einfach transformierten Integrale bei der Transformation. Die bei den beiden Transformationsschritten

$$(\underline{\mu}\nu'|\lambda'\sigma') = \sum_{\mu'} \underline{P}_{\mu\mu'}(\mu'\nu'|\lambda'\sigma') \quad (3.13)$$

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda'\sigma') = \sum_{\nu'} \bar{P}_{\nu\nu'}(\underline{\mu}\nu'|\lambda'\sigma') \quad (3.14)$$

auf tretenden Summanden werden abgeschätzt nach

$$|\underline{P}_{\mu\mu'}(\mu'\nu'|\lambda'\sigma')| \leq |\underline{P}_{\mu\mu'}| Q_{\mu'\nu'} Q_{\lambda'\sigma'} \quad (3.15)$$

$$|\bar{P}_{\nu\nu'}(\underline{\mu}\nu'|\lambda'\sigma')| \leq |\bar{P}_{\nu\nu'}| X_{\underline{\mu}\nu'} Q_{\lambda'\sigma'}. \quad (3.16)$$

Die gewünschten Genauigkeiten für das externe und das interne Screening lassen sich getrennt mithilfe eines externen und internen Thresholds ϑ_{ext} bzw. ϑ_{int} angeben.

3.3 Grundlagen: Linear-skalierendes CDD-MP2

Die CDD-MP2-Formulierung basiert auf der Cholesky-Zerlegung der Pseudodichtematrizen [114, 115]:

$$\underline{P}_{\mu\mu'} = \sum_i^{N_{occ}} \underline{L}_{\mu i} \underline{L}_{\mu' i}, \quad \bar{P}_{\nu\nu'} = \sum_a^{N_{virt}} \bar{L}_{\nu a} \bar{L}_{\nu' a}. \quad (3.17)$$

Einsetzen in Gl. 3.2 liefert für die Coulomb-artige Energie

$$e_J^{(2)} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{ab}^{N_{virt}} (\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b}) (\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b}). \quad (3.18)$$

Dieser Ausdruck hat den Vorteil, dass die Indizes auf den besetzten bzw. virtuellen Raum beschränkt sind, sich aber das Skalenverhalten der Produkte im Vergleich zu AO-MP2 nicht ändert, da die Anzahl der transformierten Schalenpaare $\underline{i}\bar{a}$ linear skaliert und das $1/R^6$ -Abklingverhalten der transformierten Schalenpaare untereinander mittels MBIE ausgenutzt werden kann. Die Bildung des Quadrats aus den volltransformierten Integralen $(\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b})$ (FTIs) impliziert außerdem, dass nur positive Summanden

zur Energie beitragen, das heißt der Betrag der CDD-MP2 Coulomb-artigen Energie ($E_{J, \text{CDD}}$) ist immer kleiner oder gleich dem Betrag der entsprechenden MP2-Energie ($E_{J, \text{std}}$), wenn die FTIs genau genug gebildet werden¹:

$$\begin{aligned} |E_{J, \text{CDD}}(\text{Edukt})| &\leq |E_{J, \text{std}}(\text{Edukt})| \\ |E_{J, \text{CDD}}(\text{Produkt})| &\leq |E_{J, \text{std}}(\text{Produkt})|. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Da die MP2-Energie immer dasselbe Vorzeichen hat, folgt für relative Energien als Energiedifferenzen von Edukten und Produkten, dass der maximale Fehler in der Coulomb-artigen relativen Energie nicht größer werden kann als der maximale Fehler der Edukt- bzw. Produktseite, d.h. die Fehler beider Seiten sind niemals additiv.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die aus der Cholesky-Zerlegung der Pseudodichten resultierenden besetzten und virtuellen Matrizen $\underline{\mathbf{L}}$ bzw. $\overline{\mathbf{L}}$ der Orthogonalitätsbedingung genügen [114, 115]:

$$\underline{\mathbf{L}}^T \overline{\mathbf{L}} = \mathbf{0}. \quad (3.20)$$

Aus diesem Grund fallen in der Multipolentwicklung für die untransformierten Integrale (Gl. 3.3) bei Transformation auch hier alle Überlapp-Terme heraus und man erhält mit der MBIE-2-Gleichung (Gl. 3.5)

$$|(i\bar{a}|j\bar{b})| \leq \left| 2 \frac{\mathcal{M}_{i\bar{a}}^{(1)} \mathcal{M}_{j\bar{b}}^{(1)}}{R^3 - R^2} \right|, \quad (3.21)$$

mit $R' = R - R_{i\bar{a}} - R_{j\bar{b}}$, wobei R den Abstand zwischen den transformierten Ladungsverteilungen $\Omega_{i\bar{a}}$ und $\Omega_{j\bar{b}}$ darstellt und die Konstanten $R_{i\bar{a}}$ und $R_{j\bar{b}}$ als die entsprechenden Ausdehnungen interpretiert werden können. Die Schwarz-Abschätzung für die FTIs (ZZZZ) lautet

$$|(i\bar{a}|j\bar{b}) (i\bar{a}|j\bar{b})| \leq Z_{i\bar{a}}^2 Z_{j\bar{b}}^2, \quad (3.22)$$

mit der Cholesky-Faktor-transformierten Schwarz-Matrix \mathbf{Z} , welche analog zu AO-MP2 näherungsweise unter Verwendung der einfach Cholesky-Faktor-transformierten Schwarz-Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} berechnet wird. Für das externe Screening wird wieder das

¹Dies bedeutet, dass die Summe aus dem Fehler der Laplace-Transformation und dem internen Screening (bei der Integraltransformation) kleiner sein muss als der Fehler durch das externe Screening. Die RI-Näherung hat hier keinen Einfluss, da die Coulomb-artige RI-Energie vom Betrag her ohnehin immer kleiner (oder gleich) der exakten Energie ist.

Minimum aus der Schwarz und MBIE-Abschätzung verwendet. Das interne Screening verläuft mit Hilfe von Schwarz-Abschätzungen analog zu AO-MP2 (vgl. Gl. 3.15-3.16), ist vom Verwaltungsaufwand allerdings dadurch komplizierter, dass jetzt alle vier Indizes transformiert werden müssen.

Mithilfe des externen Screenings (MBIE und Schwarz) für die FTIs sowie des internen Screenings (Schwarz) bei der Transformation lässt sich analog zu AO-MP2 eine linear-skalierende Implementierung erstellen. Dabei tritt allerdings das Problem auf, dass die Anzahl der bei der Transformation auftretenden einfach- und zweifachtransformierten Integrale sehr groß ist, so dass sich beim momentanen Stand der Implementierung [114] für *kleinere* Basissätze kein großer Zeitgewinn gegenüber AO-MP2 zu ergeben scheint. Hier ist eine Anwendung der RI-Approximation besonders sinnvoll, da die Transformation der Dreizentrengrößen schnell verläuft und der bei RI zeitbestimmende Schritt der Bildung der genäherten Integrale von der Begrenzung der transformierten Indizes profitiert.

3.4 Anwendung der RI-Näherung

Um den Vorfaktor der AO-MP2-Implementierungen zu reduzieren, wurde die RI-Approximation im Rahmen dieser Arbeit sowohl auf AO-MP2 als auch auf CDD-MP2 angewendet. Dabei wurde immer von Gl. 2.54 (V-Näherung in Ref. [66]) ausgegangen,

$$(x_1x_2|x_3x_4) \approx \sum_{mn} (x_1x_2|m) (m|n)^{-1} (n|x_3x_4), \quad (3.23)$$

wobei die Indizes x_y hier für allgemeine (transformierte oder untransformierte) Basisfunktionen stehen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Einführung der RI-Näherung ist das Skalenverhalten des Rechenzeitaufwandes. Wenn immer die volle Hilfsbasis verwendet wird, verschlechtert sich das Skalenverhalten einer vormals linear-skalierenden Formulierung auf quadratisch oder, im Limit sehr großer Systeme, sogar auf kubisch, da quadratische Schritte mit größerem Vorfaktor und kubische Schritte mit kleinem Vorfaktor auftreten (siehe unten). Dadurch tritt ein sogenannter Crossoverpunkt im Vergleich zu den unapproximierten linear-skalierenden Verfahren auf, der die Molekülgröße markiert, ab der die RI-Implementierung langsamer wird. Hier kommt es entscheidend darauf an, wo dieser Punkt auftritt und wie groß der Bereich ist, in dem die RI-Implementierung sowohl

schneller als kanonisches RI-MO-MP2 als auch AO-MP2 bzw. CDD-MP2 ist. Wie durch Vergleich der Zeiten in den Tabellen 3.9 und 3.10 ersichtlich wird, ist die RI-Näherung bei CDD-MP2 effizienter als bei AO-MP2, was an der Begrenzung der Indizes und der Approximation von voll- und nicht nur halbtransformierten Integralen liegt.

Im folgenden wird zunächst auf die Anwendung von RI bei AO-MP2 eingegangen (RI-AO-MP2) und anschließend auf das RI-approximierte CDD-MP2 (RI-CDD-MP2). Bei allen hier vorgestellten Algorithmen wird immer die volle Hilfsbasis verwendet.

3.5 RI-AO-MP2

3.5.1 Theorie und Skalenverhalten

Die Anwendung von Gl. 3.23 zur Berechnung der halbtransformierten Integrale ergibt [116]:

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda'\sigma') \approx \sum_{mn} (\underline{\mu}\bar{\nu}|m) (m|n)^{-1} (n|\lambda'\sigma'). \quad (3.24)$$

Es ist sinnvoll, diesen Schritt in zwei Teile aufzuspalten: Zunächst wird durch Multiplikation der untransformierten Dreizentren-Integrale mit der inversen Zweizentren-Matrix eine Zwischengröße \mathbf{D} gebildet,

$$D_{\lambda'\sigma'n} = \sum_m (n|m)^{-1} (m|\lambda'\sigma'), \quad (3.25)$$

die anschließend mit der transformierten Dreizentren-Integralmatrix multipliziert wird,

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda'\sigma') \approx \sum_n (\underline{\mu}\bar{\nu}|n) D_{\lambda'\sigma'n}. \quad (3.26)$$

Die Transformation der Dreizentren-Integrale erfolgt ebenfalls zweistufig:

$$(\underline{\mu}\nu'|n) = \sum_{\mu'} P_{\mu\mu'} (\mu'\nu'|n) \quad (3.27)$$

$$(\underline{\mu}\bar{\nu}|n) = \sum_{\nu'} \bar{P}_{\nu\nu'} (\underline{\mu}\nu'|n). \quad (3.28)$$

Die Kontraktion der halbtransformierten Integrale zur Energie (Gl. 3.2) sowie alle übrigen Schritte sind mit dem AO-MP2-Verfahren [42, 43] identisch.

Durch die Verwendung der vollen Auxiliärbasis ist der dargestellte Ablauf nicht mehr linear-skalierend, sondern enthält quadratische und kubische Teilschritte. Dabei

ist zu beachten, dass die Berechnung der untransformierten Zwei- und Dreizentren-Integrale, die Inversion und die Berechnung der **D**-Matrix nur einmal und nicht für jeden Laplacepunkt durchgeführt werden müssen, da hier keine Abhängigkeit von der Pseudodichte auftritt. Deswegen sind diese Schritte, obwohl diejenigen mit kubischem Skalenverhalten dazugehören, bei den hier betrachteten Systemen nicht zeitbestimmend, und die Gesamtzeit zeigt ein quadratisches Skalenverhalten. Die Anzahl der untransformierten Zwei- und Dreizentren-ERIs sowie die entsprechende Rechenzeit skaliert quadratisch mit der Molekülgröße (genauer: $\propto N_{\text{aux}} \cdot N_{\text{aux}}$ bzw. $\propto N \cdot N_{\text{aux}}$), da zwar die Anzahl der untransformierten Schalenpaare $\mu'\nu'$ wegen des exponentiellen Abfalls der beteiligten Gaußfunktionen linear skaliert, wegen des langsamen $1/r$ -Abklingverhaltens aber keine starke Kopplung der Schalenpaare mit den Auxiliarfunktionen existiert. Die Inversion der Zweizentren-Integralmatrix ist ein kubischer Schritt, der sich jedoch problemlos mittels hoch effizienter Programmbibliotheken (siehe z.B. Ref. [117]) vollziehen lässt, weswegen die Rechenzeiten hier bei den in Betracht kommenden Systemgrößen gegenüber anderen Teilschritten praktisch vernachlässigbar sind.

Die Bildung der **D**-Matrix (Gl. 3.25) skaliert mit der dritten Potenz der Molekülgröße. Dieser Schritt hat einen deutlich größeren Vorfaktor als die Inversion, ist aber, da er nur einmal durchgeführt werden muss, bezüglich der Gesamtrechenzeit nicht bestimmend². Die verbleibenden zwei RI-Schritte, Transformation (Gln. 3.27/3.28) und Bildung der Integrale (Gl. 3.26), müssen für jeden Laplacepunkt durchgeführt werden. Die Transformation skaliert quadratisch, da die transformierten Indizes zwar mit den untransformierten Indizes der Standardbasis gekoppelt sind, nicht aber mit den Auxiliarindizes. Auch die Bildung der Integrale ist ein quadratischer Schritt, da für jedes halbtransformierte Integral, deren Anzahl linear skaliert, N_{aux} Multiplikationen durchgeführt werden müssen. Bei den betrachteten Systemen war immer die Bildung der Integrale bestimmend für die Gesamtzeit und dessen Skalenverhalten.

3.5.2 Algorithmen und technische Details

Die Berechnung der Zwei- und Dreizentren-Integrale wird mit bereits vorhandenen Integralroutinen des Q-Chem-Paketes [118] durchgeführt. Für Inversion und Matrix-

²Aus diesem Grund ist auch die ebenfalls mögliche Multiplikation der Inversen mit den transformierten Dreizentren-Integralen nicht sinnvoll.

Multiplikationen wird die Intel MKL Programmbibliothek [117] verwendet. Die inverse Matrix sowie die untransformierten Integrale werden vor der Schleife über die Laplacepunkte gebildet und auf Festplatte gespeichert, ebenso die \mathbf{D} -Matrix, welche über Matrixmultiplikationen aus den Dreizentren-Integralen und der Inversen berechnet wird (vgl. Abb. 3.2/3.3).

Für jeden Laplacepunkt werden zunächst die Pseudodichte- und Pseudoschwarz-Matrizen (Gln. 2.32-2.33 und 3.9-3.12) berechnet. Anschließend wird das externe Screening (MBIE- und Schwarz-Abschätzung) durchgeführt und ein Index der zu berechnenden halbtransformierten Integrale (HTindex) über Schalen erstellt. Der Index wird normalerweise im Arbeitsspeicher gehalten (normaler Algorithmus, Abb. 3.2). Da er aber bei großen Basissätzen viel Speicherplatz beansprucht, kann er auch auf Festplatte gespeichert und anschließend in Stücken (sogenannten Batches) eingelesen werden. Dieser zweite Algorithmus wird im folgenden „split“-Algorithmus genannt, vgl. Abb. 3.3. Da bei der Bildung der halbtransformierten Produkte (Gl. 3.2) einmal die Bra- und einmal die Ket-Seite transformiert bzw. untransformiert ist, ist der HTindex bezüglich Bra und Ket symmetrisch, nicht aber bezüglich der beiden Schalen eines Schalenpaars, da die besetzt und virtuell transformierten Schalen keine Symmetrie aufweisen. Außerdem wird noch ein Index HTbra von allen vorkommenden Schalenpaaren auf der Bra- (bzw. Ket-) Seite erstellt, welcher für die Transformation benötigt wird.

Im Anschluss wird zur Vorbereitung auf die Transformation der Dreizentren-Integrale das interne Screening durchgeführt. Hier werden zwei Indizes erstellt, wovon einer die für die erste Transformation benötigten untransformierten Schalenpaare (T1index, für jedes einfach transformierte Schalenpaar ein Index) auflistet, der andere entsprechend für jedes in HTbra vorkommende zweifachtransformierte Schalenpaar die einfach transformierten Schalenpaare (T2index, wieder ein Index pro Schalenpaar). Die Indizes werden über die Schwarz-Abschätzungen Gl. 3.15 und 3.16 erstellt, wobei anstelle von $Q_{\lambda,\sigma'}$ das Maximalelement Q_{\max} verwendet wird, da die Ket-Seite erst bei der Bildung der approximierten Integrale festgelegt wird und das transformierte Bra-Schalenpaar daher für alle untransformierten Ket-Schalenpaare genau genug sein sollte. Anschließend werden die Multiplikationen nach Vorgabe der Indizes und unter Ausnutzung der Symmetrie der untransformierten Indizes einzeln ausgeführt und die transformierten Integrale auf Festplatte gespeichert. Für die Transformation werden die untransformierten Dreizentren-Integrale üblicherweise von der Festplatte eingelesen. Um Festplatten-

Bestimme Laplacepunkte α (RAM)	
Berechne $(m n)$	$O(N^2)$
Bilde Inverse $(m n)^{-1}$	$O(N^3)$
Berechne $(\mu'\nu' n)$	$O(N^2)$
Berechne $D_{\mu'\nu'n} = \sum_m (\mu'\nu' m)(m n)^{-1}$	$O(N^3)$
Beginn Schleife über Laplacepunkte α	
Berechne Pseudodichten (RAM)	$O(N^2)$
Berechne $X_{\underline{\mu}\nu'}, Y_{\mu'\underline{\nu}}, Z_{\underline{\mu}\underline{\nu}}$ (RAM)	$O(N^2)$
Externes Screening: HTindex (RAM)	$O(N^2)$
Internes Screening: T1index, T2index (RAM)	$O(N^1)$
Berechne transformierte Integrale $(\underline{\mu}\underline{\nu} n)$	$O(N^2)$
Berechne HTIs $(\underline{\mu}\underline{\nu} \lambda'\sigma') = \sum_n (\underline{\mu}\underline{\nu} n) D_{\lambda'\sigma'n}$	$O(N^2)$
Kontrahiere HTIs zu e_j	$O(N^1)$, I/O: $O(N^2)$
Ende Schleife über Laplacepunkte	

Abbildung 3.2: Normaler RI-AO-MP2-Algorithmus mit asymptotischem Skalverhalten. Alle gebildeten Größen werden, wenn nicht der Zusatz „(RAM)“ angegeben ist, auf Festplatte gespeichert. Der Quadraturindex wurde der Übersicht halber weggelassen.

platz zu sparen, können sie jedoch auch jeweils neu berechnet und direkt transformiert werden. Obwohl die Zeit für die Integralberechnung gegenüber der Transformationszeit fast vernachlässigbar ist, ist diese Variante etwas ineffizienter, da die Schleifenstruktur in der Integralroutine für die Abspeicherung der Integrale auf Festplatte ungünstiger ist, weil die transformierten Integrale nicht kontinuierlich hintereinander, sondern in verteilten Abschnitten geschrieben werden müssen. Dies bewirkt auf den verwendeten Rechnern einen Anstieg bei den Zeiten beim späteren Wiedereinlesen der Integrale. Daher wird im folgenden immer die Variante verwendet, bei der die untransformierten Integrale von der Festplatte eingelesen werden. Schließlich sei noch erwähnt, dass die untransformierten und transformierten Integrale bei größeren Molekülen nicht mehr in den Arbeitsspeicher passen, so dass eine Batchunterteilung gemacht werden muss. Dabei wird der Auxiliarindex in Abschnitte eingeteilt und nur die Integrale mit Auxiliarfunktionen des entsprechenden Abschnitts werden eingelesen und transformiert. Die

Vor α -Schleife: siehe normalen Algorithmus	
Beginn Schleife über Laplacepunkte α	
Berechne Pseudodichten (RAM)	$O(N^2)$
Berechne $X_{\underline{\mu}\nu'}, Y_{\mu'\bar{\nu}}, Z_{\underline{\mu}\bar{\nu}}$ (RAM)	$O(N^2)$
Externes Screening: HTindex (gebatcht)	$O(N^2)$
Internes Screening: T1index, T2index (RAM)	$O(N^1)$
Berechne transformierte Integrale $(\underline{\mu}\bar{\nu} n)$	$O(N^2)$
Beginn Schleife über HTindex-Batches	
Berechne HTIs $(\underline{\mu}\bar{\nu} \lambda'\sigma') = \sum_n (\underline{\mu}\bar{\nu} n) D_{\lambda'\sigma'n}$ (RAM)	$O(N^2)$
Kontrahiere HTIs zu e_J	$O(N^1)$
Ende Schleife über HTindex-Batches	
Ende Schleife über Laplacepunkte	

Abbildung 3.3: Split-RI-AO-MP2-Algorithmus mit asymptotischem Skalenverhalten. Alle gebildeten Größen werden, wenn nicht der Zusatz „(RAM)“ angegeben ist, auf Festplatte gespeichert. Der Quadraturindex wurde der Übersicht halber weggelassen.

Transformation ist noch einmal schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

Die Bildung der Integrale beim normalen Algorithmus (Abb. 3.5) wird über die Schalen aus dem HTindex mittels Matrixmultiplikationen durchgeführt, da hierfür effiziente Bibliotheksroutinen verwendet werden können. Dies hat allerdings zur Folge, dass die Integrale nach der Multiplikation noch umsortiert werden müssen (siehe unten). Schreibt man die zu bildenden Vierzentren-Integrale (HTIs) abkürzend mit den Schalenindizes als $(KL|IJ)$, setzt K, L (mit $\lambda' \in K$ und $\sigma' \in L$) als die untransformierten und I, J (mit $\underline{\mu} \in I$ und $\bar{\nu} \in J$) als die transformierten Indizes an und definiert, dass in der Vierzentren-Integralmatrix K am langsamsten und J am schnellsten läuft, sieht man, dass als Offset für die \mathbf{D} -Matrix der Index K und für die transformierte Dreizentren-Integralmatrix I in Frage kommt. Jetzt werden zwei Schleifen über entsprechende Batches von K und I definiert und beide Matrizen zunächst von Festplatte eingelesen, und zwar der Einfachheit halber in der Weise, dass für jeden Batch der äußeren Schleife einmal die komplette Dreiindexmatrix der inneren Schleife eingelesen wird. Dadurch skaliert der Einleseaufwand bei linearem Skalenverhalten der Batchanzahl in jeder Schleife für die Matrix der äußeren Schleife quadratisch und für die Matrix der in-


```

Beginn Schleife über Hilfsbasis-Batches  $n_B$ 
  Lese  $(\mu'\nu'|n_B)$  ein
  Beginn Schleifen über  $\mu', \nu'$ 
    Beginn Schleife über signifikante  $\underline{\mu}$  (T1index)
      Beginn Schleife über  $n \in n_B$ 
         $(\underline{\mu}\nu'|n) += P_{\underline{\mu}\nu'}(\mu'\nu'|n)$ 
      Ende Schleife über  $n \in n_B$ 
    Ende Schleife über signifikante  $\underline{\mu}$ 
  Ende Schleifen über  $\mu', \nu'$ 
  Beginn Schleifen über signifikante  $\underline{\mu}, \bar{\nu}$  (HTbra)
    Beginn Schleife über signifikante  $\nu'$  (T2index)
      Beginn Schleife über  $n \in n_B$ 
         $(\underline{\mu}\bar{\nu}|n) += \bar{P}_{\nu\nu'}(\underline{\mu}\nu'|n)$ 
      Ende Schleife über  $n \in n_B$ 
    Ende Schleife über signifikante  $\nu'$ 
  Ende Schleifen über  $\underline{\mu}, \bar{\nu}$ 
  Speichere  $(\underline{\mu}\bar{\nu}|n_B)$  auf Festplatte
Ende Schleife über Hilfsbasis-Batches  $n_B$ 

```

Abbildung 3.4: Detaillierte Funktionsweise der Transformation. Der Quadraturindex sowie die Schalenindizes wurden der Übersicht halber weggelassen.

neren Schleife kubisch, da im zweiten Fall mehr als die eigentlich individuell benötigten Indizes eingelesen werden (ein individuelles Einlesen der Dreindexgrößen wäre wegen des hohen Verwaltungsaufwandes beim Suchen der Indizes höchstwahrscheinlich sehr ineffizient, und die Einlesezeiten der momentanen Implementierung sind im Vergleich zur Gesamtzeit gering). Anschließend werden Schleifen über die durch den jeweiligen Batch definierten K und I durchlaufen, und für jedes K, I -Paar wird eine Matrixmultiplikation durchgeführt, bei der die zugehörigen L, J Indizes gebildet werden. Dies bedingt nicht nur, dass ein umsortierter HTindex verwendet werden muss, sondern entsprechend ist auch die zunächst erhaltene Laufgeschwindigkeitsreihenfolge der Integrale in der Ordnung K, I, L, J , welche zur weiteren Behandlung in die K, L, I, J -Ordnung gebracht werden muss (vgl. Abb. 3.5). Eine weitere wichtige Folge der Verwendung von

Matrixmultiplikationen ist die Notwendigkeit, mehr Integrale zu berechnen als nach dem HTindex eigentlich gebraucht würden³. Dies ist leicht ersichtlich, wenn man bedenkt, dass für jedes L eines K, I -Paares ein individueller Satz von J Indizes existiert. Eine strikte Berechnung nur der benötigten Integrale erfordert daher den Einsatz einer Matrix-Vektor-Multiplikation für jedes K, I, L -Tripel. Da sich dies in Testrechnungen als sehr ineffizient herausgestellt hat, wird für jedes K, I die Gesamtheit aller vorkommenden L, J -Indizes gesammelt und die entsprechenden Dreizentren-Matrizen werden in einem „gather“-Schritt erstellt. Nach der Matrixmultiplikationen werden alle nicht im HTindex markierten Integrale verworfen. Schließlich wird die Symmetrie der untransformierten Indizes K, L ausgenutzt, d.h. wegen $(\lambda'\sigma'|\underline{\mu}\bar{\nu}) = (\sigma'\lambda'|\underline{\mu}\bar{\nu})$ werden nur Integrale mit $L \leq K$ berechnet, und, da diese Symmetrie im HTindex nicht genutzt werden kann (siehe oben), an die entsprechenden Positionen von $(\lambda'\sigma'|\underline{\mu}\bar{\nu})$ und $(\sigma'\lambda'|\underline{\mu}\bar{\nu})$ in der gebildeten Integralmatrix kopiert. Um die Anzahl der Matrixmultiplikationen und gather-Schritte zu verringern, wurde ferner eine Variante implementiert, bei der die K, I -Paare zu größeren Blöcken zusammengefasst werden können (mit einstellbarer Blockgröße). Mit steigender Blockgröße wird auch die Anzahl der zuviel berechneten Integrale größer, so dass eine optimale Blockgröße existiert, bei der die Effizienz maximal ist. Bei Testrechnungen zeigte sich, dass das Zusammenfassen von Blöcken insgesamt nur Zeitgewinne im Bereich von etwa zehn Prozent liefert, so dass sich die weitere Besprechung nur auf die Implementierung mit individuellen K, I -Paaren bezieht.

Beim split-Algorithmus wird im Gegensatz zum normalen Algorithmus die lineare Batchstruktur des auf Festplatte abgespeicherten HTindex, welche auf einer Einteilung der (langsam laufenden) Bra-Indizes beruht, für die Standardindizes verwendet und zusätzlich über den Auxiliarindex gebatcht (vgl. Unterschrift zu Abb. 3.5). Da beide Dreizentrenmatrizen für jeden Standardbatch einmal vollständig eingelesen werden, skaliert der Einleseaufwand für beide Matrizen kubisch mit der Molekülgröße, was aber wegen des kleinen Vorfaktors des Einlesens nicht problematisch ist. Ferner müssen für einen Standardbatch die bei allen Auxiliarbatches gebildeten vorläufigen HTIs aufsummiert werden, da erst die Summe die korrekten, approximierten HTIs repräsentiert, was vom Zeitaufwand her aber ebenfalls kein Problem darstellt. Ein weiterer Unterschied zum normalen Algorithmus liegt in der Durchführung der Kontraktion der approximierten halbtransformierten Integrale zur Coulomb-artigen Energie: In der normalen

³Dies beeinflusst jedoch das Skalenverhalten nicht, da die Kopplung der Indizes erhalten bleibt.

```

Sortiere HTindex um: HTindexS
Beginn Schleife über Batches  $\underline{\mu}_B$ 
  Lese  $(\underline{\mu}_B \bar{\nu} | n)$  ein
  Beginn Schleife über Batches  $\lambda'_B$ 
    Lese  $D_{\lambda'_B \sigma' n}$  ein
    Beginn Schleife über  $\lambda' \in \lambda'_B$ 
      Beginn Schleife über  $\underline{\mu} \in \underline{\mu}_B$ 
        Bestimme alle vorkommenden  $\sigma', \bar{\nu}$  nach HTindexS
        Sammle entsprechende  $(\underline{\mu} \bar{\nu} | n) \equiv A_{\underline{\mu} \bar{\nu} n}$  und  $D_{\lambda' \sigma' n}$ 
        Multipliziere  $HTI_{\lambda' \underline{\mu} \bar{\nu} \sigma'} = \sum_n D_{\lambda' n \sigma'} A_{\underline{\mu} \bar{\nu} n}$ 
        Sortiere HTIs in Reihenfolge  $HTI_{\underline{\mu} \bar{\nu} \lambda' \sigma'}$ 
        Speichere signifikante HTIs auf Festplatte
      Ende Schleife über  $\underline{\mu} \in \underline{\mu}_B$ 
    Ende Schleife über  $\lambda' \in \lambda'_B$ 
  Ende Schleife über Batches  $\lambda'_B$ 
Ende Schleife über Batches  $\underline{\mu}_B$ 

```

Abbildung 3.5: Detaillierte Funktionsweise der Bildung der Integrale am Beispiel der Routine für den normalen Algorithmus. Beim split-Algorithmus wird im Gegensatz dazu die lineare Batchunterteilung des auf Festplatte gespeicherten HTindex für die Standardindizes verwendet und zusätzlich auch über den Auxiliarindex gebatcht, wobei die gebildeten Integrale jeweils auf die beim vorherigen Auxiliarbatch gebildeten HTIs addiert werden müssen. Die Indexreihenfolge der Matrizen \mathbf{A} , \mathbf{D} und $\mathbf{HTI} \equiv (\underline{\mu} \bar{\nu} | \lambda' \sigma')$ ist von rechts (schnell) nach links (langsam) definiert. Der Quadraturindex sowie die Schalenindizes wurden der Übersicht halber weggelassen.

Variante werden die Integrale nach der Bildung auf Festplatte gespeichert und bei der Kontraktion batchweise wieder eingelesen. Da jedes Integral mit einem entsprechenden Integral aus der transponierten HTI-Matrix multipliziert werden muss, müssen für jeden Batch alle übrigen Batches eingelesen werden. Auch wenn sich dabei die Bra-Ket-Symmetrie ausnutzen lässt, ist der Einleseprozess ein quadratischer Schritt, der bei großen Basissätzen viel I/O-Zeit, d.h. Zeit für Schreib- und Lesevorgänge der

Festplatte, beansprucht. Dieses Problem wird beim split-Algorithmus umgangen, da hier die batchweise nach Vorgabe des eingeteilten HTindex berechneten Integrale direkt kontrahiert werden, ohne sie auf Festplatte auszulagern⁴. Die direkte Kontraktion erfordert eine Modifikation des HTindex, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll, da dies bereits in Ref. [43] beschrieben ist. Die CPU-Zeiten sind beim normalen und beim split-Algorithmus ähnlich, die Gesamtzeiten sind für den split-Algorithmus wegen des verminderten Einleseaufwands bei großen Systemen aber deutlich geringer. Da bei letzterem Verfahren außerdem sehr viel Festplattenplatz eingespart wird, wurde für alle im folgenden vorgestellten Rechnungen, wenn nicht anders vermerkt, der split-Algorithmus verwendet.

3.6 RI-CDD-MP2

3.6.1 Theorie und Skalenverhalten

Die RI-Approximation für die mit den Cholesky-Faktoren transformierten FTIs lautet [115]:

$$\begin{aligned} (\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b}) &\approx \sum_{mn} (\underline{i}\bar{a}|m) (m|n)^{-1} (n|\underline{j}\bar{b}) \\ &= \sum_{mno} (\underline{i}\bar{a}|m) (m|n)^{-\frac{1}{2}} (n|o)^{-\frac{1}{2}} (o|\underline{j}\bar{b}), \end{aligned} \quad (3.29)$$

wobei im zweiten Schritt die inverse Zweizentrenmatrix als Produkt ihrer Quadratwurzeln dargestellt ist. Durch Definition einer Matrix \mathbf{B} mit

$$B_{\underline{i}\bar{a}n} = \sum_m (\underline{i}\bar{a}|m) (m|n)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

lässt sich Gl. 3.29 schreiben als

$$(\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b}) \approx \sum_n B_{\underline{i}\bar{a}n} B_{\underline{j}\bar{b}n}. \quad (3.31)$$

⁴Die direkte Kontraktion ist prinzipiell unabhängig von einer Batcheinteilung des HTindex, ebenso kann der gebatchte HTindex auch für einen Algorithmus mit Plattenspeicherung der Integrale verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden aber lediglich die Kombinationen ungebatchter HTindex/Plattenspeicherung der HTIs (normaler Algorithmus) und gebatchter HTindex/direkte Kontraktion der HTIs (split-Algorithmus) untersucht.

Diese Formulierung ist für volltransformierte Integrale sinnvoll, da für den Approximationsschritt Gl. 3.31 nur eine Dreizentrenmatrix benötigt wird. Um den kubisch-skalierenden Multiplikationsschritt in Gl. 3.30 nicht für jeden Laplacepunkt durchführen zu müssen, wird zunächst die untransformierte \mathbf{B} -Matrix gebildet und anschließend diese anstelle der Dreizentren-Integrale transformiert:

$$B_{\mu\nu n} = \sum_m (\mu\nu|m) (m|n)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

$$B_{\bar{i}\bar{a}n} = \sum_{\mu\nu} \underline{L}_{\mu i} \bar{L}_{\nu a} B_{\mu\nu n}. \quad (3.33)$$

Bezüglich des Skalenverhaltens ist der RI-CDD-Algorithmus sehr ähnlich zu RI-AO-MP2. Alle analogen Schritte zeigen dasselbe Skalenverhalten und es kommt lediglich ein neuer Schritt, nämlich die Cholesky-Zerlegung der Pseudodichten, hinzu. Diese zeigt ein kubisches Skalenverhalten, allerdings mit einem sehr kleinen Vorfaktor, so dass die Zeiten praktisch vernachlässigbar gegenüber den meisten anderen Schritten sind. Außerdem lässt sich die Cholesky-Zerlegung für positiv (semi-)definite Matrizen prinzipiell auch mit einem linear-skalierenden Aufwand durchführen [119]. Der zeitbestimmende Schritt der RI-CDD-MP2-Methode war bei den hier untersuchten Systemen immer die quadratisch-skalierende Bildung der FT-Integrale.

3.6.2 Algorithmen und technische Details

Für die Berechnung der RI-CDD-MP2-Energie wurde ein mit dem split-RI-AO-MP2-Verfahren verwandter Algorithmus implementiert. Alle Integralberechnungen werden mit Standardroutinen des Q-Chem-Paketes [118] vollzogen, für Matrixdiagonalisierungen und -multiplikationen wird die Intel MKL Programmbibliothek verwendet. Die vor der Schleife über die Laplacepunkte vorkommenden Schritte, nämlich die Berechnung der untransformierten Zwei- und Dreizentrenmatrizen, sind zum RI-AO-MP2-Algorithmus praktisch gleich und werden in gleicher Weise durchgeführt. Der einzige Unterschied ist, dass statt der inversen Matrix die inverse Quadratwurzel der Matrix verwendet wird, welche effizient über eine (kubisch-skalierende) Diagonalisierung berechnet werden kann. Da die untransformierten Dreizentren-Integrale nach der Bildung der \mathbf{B} -Matrix nicht mehr benötigt werden, muss für die folgenden Schritte nur die untransformierte \mathbf{B} -Matrix auf der Festplatte gespeichert bleiben. Eine Übersicht über den Algorithmus ist in Abb. 3.6 dargestellt.

Bestimme Laplacepunkte α (RAM)	
Berechne $(m n)$	$O(N^2)$
Bilde Inverse $(m n)^{-\frac{1}{2}}$	$O(N^3)$
Berechne $(\mu'\nu' n)$	$O(N^2)$
Berechne $B_{\mu'\nu'n} = \sum_m (\mu'\nu' m)(m n)^{-\frac{1}{2}}$	$O(N^3)$
Beginn Schleife über Laplacepunkte α	
Berechne Pseudodichten (RAM)	$O(N^2)$
Berechne Cholesky-Faktoren (RAM)	$O(N^3)$
Berechne $X_{i\nu'}, Y_{\mu'\bar{a}}, Z_{i\bar{a}}$ (RAM)	$O(N^2)$
Externes Screening: FTindex	$O(N^2)$
Internes Screening: T1index, T2index (RAM)	$O(N^1)$
Berechne transformierte Matrix $B_{i\bar{a}n}$	$O(N^2)$
Berechne FTIs $(i\bar{a} j\bar{b}) = \sum_n B_{i\bar{a}n} B_{j\bar{b}n}$ (RAM)	$O(N^2)$
Kontrahiere FTIs zu e_J	$O(N^1)$
Ende Schleife über Laplacepunkte	

Abbildung 3.6: Übersicht über den RI-CDD-MP2-Algorithmus mit asymptotischem Skalenverhalten. Ohne den Zusatz „(RAM)“ angegebene Größen werden auf Festplatte gespeichert. Der Quadraturindex wurde der Übersicht halber weggelassen.

Innerhalb der Schleife über die Laplacepunkte wird nach der Bildung der Pseudodichten zunächst deren Cholesky-Zerlegung durchgeführt (für den genauen Algorithmus siehe Ref. [120]). Dabei wird der Dekompositionsthreshold, welcher die Genauigkeit der Zerlegung steuert, auf einen festen Wert von $\max(P_{ii}) \times N \times 10^{-15}$ gesetzt [121], wobei $\max(P_{ii})$ das maximale Diagonalelement der zu zerlegenden Matrix und N ihre Dimension ist. Dies sollte eine Zerlegung mit der numerisch maximal erreichbaren Genauigkeit für den Datentyp *double* ergeben, welcher eine Genauigkeit von etwa 10^{-15} für eine Gleitkommazahl liefert. Im Anschluss werden die mit den Cholesky-Faktoren transformierten Schwarz-Matrizen \mathbf{X} , \mathbf{Y} und \mathbf{Z} erstellt und das externe Screening durchgeführt, wobei die zu berechnenden signifikanten FTIs in einem über Basisfunktionen laufenden FTindex gespeichert werden. Da dieser Index bei großen Molekülen und Basissätzen viel Speicherplatz beansprucht, wird er wie beim split-RI-AO-MP2-Verfahren in Batches auf Festplatte gespeichert. Der FTindex ist symmetrisch bezüglich i und

\underline{j} . Für die Transformation wird aus dem FTindex ein zweidimensionaler Index FT-Bra für die Bra- bzw. Ket-Seite erstellt. Das interne Screening und die Transformation verlaufen analog zu RI-AO-MP2 (Kap. 3.5.2), allerdings wird statt des Maximalelements Q_{\max} der Schwarz-Matrix das Maximalelement Z_{\max} der Choleskyfaktor-transformierten Schwarz-Matrix als Stellvertreter für die Ket-Seite verwendet.

Für die Bildung der FT-Integrale wird ein in die Ordnung $\underline{i}, \underline{j}, \bar{b}, \bar{a}$ umsortierter FTindex verwendet, der, im Gegensatz zum HTindex beim split-RI-AO-MP2, lediglich über \underline{i} gebatcht ist (vgl. Abb. 3.7). Da der \underline{j} -Index von Null bis \underline{i} läuft, müssen, wenn man die \mathbf{B} -Matrix für einen \underline{i} -Batch nur einmal einlesen will, für diesen Batch alle Indizes \underline{i}, \bar{a} mit $\underline{i} \in [0, \underline{i}_{B, \max}]$ der \mathbf{B} -Matrix eingelesen werden, wobei $\underline{i}_{B, \max}$ der maximale \underline{i} -Index für diesen Batch ist. Der Einfachheit halber wird momentan für einen \underline{i} -Batch die gesamte \mathbf{B} -Matrix eingelesen. Da die Indizes nicht individuell für jedes benötigte FTI eingelesen werden, resultiert bei einer linear-skalierenden Anzahl von Batches ein kubisches Skalenverhalten für den Einleseprozess, was aber wegen des kleinen Vorfaktors nicht problematisch ist. Zusätzlich ist eine zweite Batchunterteilung über den Hilfsbasisindex nötig. Anschließend werden für ein $\underline{i}, \underline{j}$ -Paar alle vorkommenden \bar{a}, \bar{b} -Indizes gesammelt und entsprechende temporäre \mathbf{B} -Matrizen $B_{i\bar{a}n}$ und $B_{\underline{j}\bar{b}n}$ erstellt, welche dann miteinander zu einer temporären FT-Matrix multipliziert werden. Wegen des Zusammenfassens aller \bar{a}, \bar{b} -Indizes für die Matrixmultiplikation enthält diese Matrix auch nichtsignifikante Indexkombinationen, die im Anschluss aussortiert werden. Für jeden Auxiliarbatch werden die FTIs auf die beim vorherigen Auxiliarbatch gebildeten Integrale aufaddiert. Erst nach der Schleife über die Hilfsbasisbatches kann dann der Energiebeitrag durch Quadrieren und Aufaddieren aller FTIs für den jeweiligen \underline{i} -Batch berechnet werden. Die direkte Berechnung der Energie ohne Zwischenspeicherung der FTIs auf Festplatte unterstreicht die Ähnlichkeit zum split-RI-AO-MP2-Verfahren, nur dass sich der Kontraktionsschritt sehr viel einfacher gestaltet, da nicht zusätzlich mit der transponierten Integralmatrix gearbeitet werden muss.

```

Sortiere FTindex um: FTindexS
Beginn Schleife über Batches  $\underline{i}_B$ 
  Beginn Schleife über Auxiliarbatches  $n_B$ 
    Lese  $(\underline{i}\bar{a}|n_B)$  ein
    Beginn Schleife über  $\underline{i} \in \underline{i}_B$ 
      Beginn Schleife über  $\underline{j}$  ( $\leq \underline{i}$ )
        Bestimme alle vorkommenden  $\bar{a}, \bar{b}$  nach FTindexS
        Sammle entsprechende  $B_{\underline{i}\bar{a}n}$  und  $B_{\underline{j}\bar{b}n}$ 
        Multipliziere  $FTI_{\underline{i}\bar{a}\bar{b}} = B_{\underline{i}\bar{a}n}B_{\underline{j}\bar{b}n}$ 
        Addiere signifikante FTIs auf die bei  $(n_B - 1)$ 
        gebildeten FTIs auf
      Ende Schleife über  $\underline{j}$ 
    Ende Schleife über  $\underline{i} \in \underline{i}_B$ 
  Ende Schleife über Auxiliarbatches  $n_B$ 
  Kontrahiere FTIs zu  $(e_j)_B$ 
Ende Schleife über Batches  $\underline{i}_B$ 

```

Abbildung 3.7: Detaillierte Funktionsweise der Bildung der FT-Integrale. Die Indexreihenfolge der Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{FTI} ist von rechts (schnell) nach links (langsam) definiert. Der Quadraturindex wurde der Übersicht halber weggelassen.

3.7 Ergebnisse

Im folgenden sollen die Genauigkeit und Effizienz der RI-AO-MP2 sowie der RI-CDD-MP2-Methode untersucht werden. Dazu wurden Rechnungen an linearen Alkanen und DNA-Fragmenten sowie für das Wassermolekül und den S22-Testsatz [122] durchgeführt. Als allgemeine Einstellung wurde dabei immer die Frozen-Core-Näherung [123] verwendet, ferner wurden alle Rechnungen mit einem Integralthreshold von 10^{-10} und mit auf 10^{-7} (DIIS-Fehler [124]) konvergierten MO-Koeffizienten durchgeführt. Aufgrund des genauen Integralthresholds und der Verwendung gleicher Grundeinstellungen für die (RI-)AO-MP2- bzw. (RI-)CDD-MP2- und die entsprechenden Referenzrechnungen (MO-MP2 bzw. RI-MO-MP2) sollten alle Fehler, welche nicht durch die

(RI-)AO-MP2/(RI-)CDD-MP2-Näherung auftreten, wie zum Beispiel Fehler bei der Berechnung von untransformierten Integralen, vernachlässigbar sein. Ferner tritt nur ein vernachlässigbarer Einfluss des RI-Fehlers auf, wenn man die RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Rechnungen gegen RI-MO-MP2 vergleicht, wie in Kap. 3.7.2 gezeigt wird. Dadurch wird der Gesamtfehler im folgenden üblicherweise nur durch die drei (beliebig kontrollierbaren) AO-MP2-/CDD-MP2-Fehler bestimmt, nämlich den Fehler durch die Laplace-Näherung und durch das externe und interne Screening (der bei der Cholesky-Zerlegung im Rahmen von CDD-MP2 gemachte Fehler sollte vernachlässigbar sein, da die Zerlegung mit der maximal erreichbaren numerischen Genauigkeit durchgeführt wird, siehe Kap. 3.6.2). Da die Algorithmen bisher nur für die Coulomb-artige Integralkontraktion implementiert sind, beziehen sich alle berechneten Energien und Fehler nur auf Coulomb-artige Energien.

3.7.1 Einfluss der Laplace-Näherung

Um den Einfluss des Laplace-Fehlers auf die Energie abzuschätzen, wurden die Fehler im Vergleich zu RI-MO-MP2 für Rechnungen mit zwei bis acht verwendeten Laplacepunkten für H_2O und C_5H_{12} mit den Basissätzen SVP und cc-pVTZ ermittelt (Tab. 3.1). Da der Threshold für die Laplacekoeffizienten auf einen festen Wert von 10^{-6} gesetzt wurde, ist eine maximale Genauigkeit von etwa einem μH zu erwarten. Um durch Screening verursachte Fehler möglichst auszuschalten, wurden alle entsprechenden Thresholds auf 10^{-10} und der sogenannte Multipole-Extent der MBIE-Abschätzung⁵ auf einen Wert von 40 gesetzt.

Die Analyse der Werte in Tabelle 3.1 zeigt, dass die Fehler für die RI-AO und die RI-CDD-Methode wie zu erwarten gleich sind, wenn man von leichten Schwankungen

⁵Der Multipole-Extent ist ein empirischer Parameter, der die Ausdehnung eines untransformierten Schalenpaares und damit die Größen R' (vgl. Gln. 3.6 bzw. 3.21) beeinflusst. Problematisch dabei ist, dass die MBIE-Abschätzung bei einer zu kleinen Wahl des Extent-Thresholds nicht mehr rigoros ist, andererseits aber die Algorithmen bei zu großen Extents sehr langsam werden. Die Rigorosität der Abschätzung für CDD-MP2 wurde von Lucien Clin bei einem HF -Dimer als Testsystem für die Basissätze 6-31G*, SVP und cc-pVTZ überprüft [125], wobei für 6-31G* und cc-pVTZ ein Extent von 15 für eine rigorose Abschätzung ($\vartheta_{int} = \vartheta_{ext} = 10^{-8}$) ausreichte, bei SVP jedoch die Schranke für zwei Produkte unterschätzt wurde, welche beide einen Zahlenwert in der Größenordnung von 10^{-8} , also der Thresholds, hatten. Da dieser Fehler aber vernachlässigbar ist, wird im folgenden, wenn nicht anders angegeben, auch für SVP immer ein Extent von 15 verwendet.

bei $C_5H_{12}/cc\text{-pVTZ}$ absieht, welche aber kleiner als der Threshold für die Laplacekoeffizienten sind. Außerdem erkennt man, dass der Fehler bei Verwendung von fünf Laplacepunkten bereits auf etwa ein μH Genauigkeit konvergiert ist, so dass diese Anzahl an Koeffizienten prinzipiell ausreichend sein sollte. Alle im weiteren vorgestellten Rechnungen wurden daher immer mit fünf Laplacepunkten durchgeführt.

Molekül	#(Laplacepunkte)	ΔE (SVP)		ΔE (cc-pVTZ)	
		RI-AO	RI-CDD	RI-AO	RI-CDD
H_2O	2	-179.23	-179.23	116.70	116.70
	3	2.95	2.95	-9.71	-9.71
	4	-0.22	-0.22	-3.72	-3.72
	5	-0.04	-0.04	-0.73	-0.73
	6	0.00	0.00	-0.05	-0.05
	7	0.00	0.00	-0.01	-0.01
	8	0.00	0.00	-0.01	-0.01
	C_5H_{12}	2	3.24	3.24	899.06
3		-6.21	-6.21	73.71	73.73
4		-0.31	-0.31	-14.47	-14.45
5		0.00	0.00	-1.53	-1.48
6		-0.01	-0.01	-0.09	-0.03
7		0.00	-0.01	-0.11	-0.04
8		-0.01	-0.02	-0.17	-0.05

Tabelle 3.1: Fehler der Absolutenergien im Vergleich zu RI-MO-MP2 ($\Delta E = E(\text{RI-MO-MP2}) - E(\text{RI-AO-/RI-CDD-MP2})$) in μH in Abhängigkeit der Zahl an verwendeten Laplacepunkten für zwei Moleküle und die Basissätze SVP und cc-pVTZ. Für die Rechnungen wurde ein Multipole-Extent von 40 verwendet sowie der interne und externe Threshold auf 10^{-10} gesetzt.

3.7.2 Einfluss der RI-Näherung

Bei der Verwendung strikter Thresholds sollte der Fehler durch die RI-Approximation (verglichen zum entsprechenden MP2-Wert) beim RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Verfahren praktisch genauso groß sein wie beim kanonischen RI-MO-MP2. Um dies zu überprüfen, wurden entsprechende Testrechnungen für H_2O und C_5H_{12} mit den Basissätzen SVP und cc-pVTZ durchgeführt (siehe Tabelle 3.2). Da die RI-AO-MP2-/RI-CDD-MP2-Methoden mit den jeweiligen AO-MP2-/CDD-MP2-Methoden verglichen werden, sollte sich der Laplace-Fehler bis auf eventuelle numerische Schwankungen aufheben. Es zeigt sich, dass die maximalen Abweichungen der Absolutenergien im Vergleich von RI-MO- zu RI-AO- bzw. RI-CDD-MP2, welche nicht in der Tabelle dargestellt sind, im Bereich von $2 \mu\text{H}$ liegen, was mit dem Fehler der Laplace-Entwicklung erklärbar ist. Die maximalen Abweichungen bei den RI-Fehlern (siehe Tabelle 3.2) sind hingegen um zwei Größenordnungen kleiner und werden vermutlich durch Akkumulation numerischer Fehler verursacht, da sie nur beim größten der untersuchten Systeme ($\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{cc-pVTZ}$) auftreten.

Die Zusammenfassung der in Kapitel 3.7.1 und 3.7.2 dargestellten Ergebnisse zeigt, dass die approximativen RI-Verfahren im Grenzfall exakter Thresholds und exakter Laplace-Entwicklung dem kanonischen RI-MO-MP2-Verfahren entsprechen.

Molekül	Methode	ΔE (SVP)	ΔE (cc-pVTZ)
	Kanonisch	152.83	49.43
H_2O	AO-MP2	152.83	49.43
	CDD-MP2	152.83	49.43
C_5H_{12}	Kanonisch	575.43	217.53
	AO-MP2	575.43	217.51
	CDD-MP2	575.43	217.52

Tabelle 3.2: RI-Fehler der Absolutenergien ($\Delta E = E(\text{RI-MP2}) - E(\text{MP2})$) in μH für zwei Moleküle und die Basissätze SVP und cc-pVTZ. Für die AO-MP2-/CDD-MP2-Rechnungen wurde ein Multipole-Extent von 40 verwendet sowie der interne und externe Threshold auf 10^{-10} gesetzt.

3.7.3 Einfluss der MBIE-Abschätzung

Um den durch das MBIE-Screening verursachten Fehler bei größeren Molekülen abschätzen zu können, wurden Testrechnungen mit dem SVP-Basissatz für die linearen Alkane $C_{40}H_{82}$ und $C_{60}H_{122}$ durchgeführt, bei denen der Multipole-Extent schrittweise erhöht bzw. (bei $C_{40}H_{82}$) das MBIE-Screening abgeschaltet, d.h. durch reines QQZZ- bzw. ZZZZ-Screening ersetzt wurde (siehe Tabelle 3.3). Da für vergleichbare Genauigkeiten bei der SVP-Basis die Thresholds beim Cholesky-basierten Verfahren kleiner gewählt werden müssen als beim regulären AO-MP2, wurden die externen/internen Thresholds für CDD auf 10^{-8} und sonst auf 10^{-7} gesetzt.

Beim Vergleich der Fehler in Tabelle 3.3 erkennt man, dass diese bis auf eine Ausnahme wie erwartet zu größeren Extents hin kleiner werden und sich dem Fehler bei reinem QQZZ- bzw. ZZZZ-Screening annähern. Dabei tritt die größte Verminderung sowohl bei RI-AO-MP2 als auch bei RI-CDD-MP2 für den Übergang von Extent 10 zu 15 auf, auch wenn der Grad der Verminderung beim Cholesky-basierten Verfahren etwas kleiner ist. Zu größeren Extents hin wird die Abnahme des Fehlers immer kleiner. Es fällt auf, dass diese im Falle von RI-CDD-MP2 gleichmäßig und bei RI-AO-MP2 ungleichmäßig verläuft. Im letzteren Fall tritt bei $C_{60}H_{122}$ an einer Stelle sogar eine Zunahme des Fehlers bei Vergrößerung des Extents auf: Hier nimmt der Fehler beim Wechsel 20 zu 30 ungewöhnlich stark ab, nimmt dann beim Wechsel 30 zu 40 leicht zu und ist beim Extent 60 wieder am kleinsten. Einen Erklärungsansatz für dieses unterschiedliche Verhalten des RI-CDD- und des herkömmlichen RI-AO-MP2-Verfahrens bietet die Betrachtung einer möglichen Kompensation von Energiebeiträgen: Da beim Cholesky-Verfahren zur Berechnung der Coulomb-artigen Energie nur positive Beiträge zur Energie summiert werden, können sich diese nicht wie beim herkömmlichen AO-MP2 gegenseitig kompensieren. Wenn die FT-Integrale genau genug gebildet werden, d.h. wenn der Laplace-Fehler sowie der Fehler durch das interne Screening (Transformation) genügend klein sind, hängt der Fehler in der Energie direkt von der Anzahl der berücksichtigten FTIs ab, welche sich mit steigendem Extent vergrößert. Da im vorliegenden Fall sowohl der Laplace-Fehler als auch der vom internen Screening verursachte Fehler klein ist im Vergleich zum vom externen Screening verursachten Fehler (vgl. Kap. 3.7.1 und 3.7.4), nimmt der Energiefehler beim Cholesky-Verfahren gleichmäßig ab. Bei AO-MP2 hingegen ist keine lineare Abhängigkeit der Energie von der Anzahl

der berücksichtigten HTIs gegeben, da sich positive und negative Beiträge zur Energie kompensieren können. Das hat nicht nur zur Folge, dass der Betrag der erhaltenen Coulomb-artigen Energie im Gegensatz zum Cholesky-Algorithmus auch größer als der Betrag der entsprechenden exakten MO-MP2-Energie sein kann, sondern es können auch Schwankungen in der Energie bei Erhöhung der Anzahl der berücksichtigten HTIs auftreten.

Die Zeiten (Intel Xeon 3.0 GHz) nehmen bei Erhöhung des Extents zu, wobei der Grad der Zunahme zu größeren Extents hin abnimmt. Für einen Multipole-Extent von 15, welcher bei allen im folgenden vorgestellten Rechnungen verwendet wurde, sind die Rechenzeiten insgesamt gesehen nicht wesentlich langsamer als beim kleinsten Extent von 10, bei deutlich höherer Genauigkeit. Hier liegt der Anteil des MBIE-Fehlers am Gesamtfehler für die gewählten Thresholds bei etwa einem Drittel (RI-CDD-MP2) bzw. einem Viertel (RI-AO-MP2).

3.7.4 Einfluss des externen und internen Thresholds

In Tabelle 3.4 sind Gesamtfehler und -zeiten (Intel Xeon 3.0 GHz) der RI-AO- bzw. RI-CDD-MP2-Methode mit SVP-Basis für verschiedene Kombinationen von externem und internem Threshold bei $C_{60}H_{122}$ aufgeführt. Es wird deutlich, dass die Größenordnung des Fehlers bei beiden Verfahren mit Ausnahme von $\vartheta_{ext} = 10^{-10}$ vom externen Threshold bestimmt wird und der maximale Einfluss des internen Thresholds für alle gewählten externen Thresholds etwa $7 - 10 \mu\text{H}$ (RI-AO-MP2) bzw. $87 - 90 \mu\text{H}$ (RI-CDD-MP2) beträgt. In allen Fällen zeigt der Fehler durch das interne Screening ein zum Fehler durch das externe Screening entgegengesetztes Vorzeichen⁶. Dadurch ist es im Falle der Kombination eines sehr kleinen externen Thresholds wie $\vartheta_{ext} = 10^{-10}$ mit einem sehr großen internen Threshold wie $\vartheta_{int} = 10^{-6}$ auch beim Cholesky-basierten Verfahren möglich, dass die Coulomb-artige Energie betragsmäßig größer wird als die entsprechende exakte Energie, da der Fehler durch das interne Screening größer ist als jener durch das externe Screening, d.h. die volltransformierten Integrale sind dann für die durch den externen Threshold vorgegebene Genauigkeit zu ungenau. Die Gesamtfehler nehmen beim Übergang von $\vartheta_{ext} = 10^{-6}$ zu $\vartheta_{ext} = 10^{-8}$ um etwa zwei

⁶Der Laplace-Fehler sollte bei der gewählten Einstellung von fünf Laplacepunkten im Bereich von einem μH liegen und damit gegenüber den hier diskutierten Fehlern vernachlässigbar sein, vgl. Kap. 3.7.1.

Molekül	Extent	RI-AO-MP2		RI-CDD-MP2	
		ΔE [μH]	Wall [h]	ΔE [μH]	Wall [h]
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	10	-178	8.86	-131	1.80
	15	-114	10.13	-100	1.86
	20	-105	10.93	-87	1.92
	30	-95	12.34	-76	2.01
	40	-92	13.54	-71	2.09
	60	-86	15.34	-67	2.19
	Ohne MBIE	-84	72.96 ^a	-64	2.74
$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	10	-305	22.06	-210	5.10
	15	-177	24.81	-160	5.25
	20	-160	27.29	-138	5.39
	30	-136	30.34	-120	5.59
	40	-139	33.70	-113	5.77
	60	-130	38.05	-107	6.17

^a normaler Algorithmus (Speicherung der HTIs auf Festplatte); CPU-Zeit: 24.75 h

Tabelle 3.3: Fehler im Vergleich zu RI-MO-MP2 (SVP) ($\Delta E = E$ (RI-MO-MP2) $- E$ (RI-AO-/RI-CDD-MP2)) sowie Gesamtzeiten für Rechnungen mit verschiedenen Multipole-Extents. Beim RI-AO-MP2-Algorithmus wurde der externe und interne Threshold auf 10^{-7} und beim Cholesky-basierten Verfahren auf 10^{-8} gesetzt.

Größenordnungen und entsprechend beim Übergang von $\vartheta_{ext} = 10^{-8}$ zu $\vartheta_{ext} = 10^{-10}$ um eine knappe Größenordnung ab. Die CDD-Fehler sind dabei um einen Faktor von etwa 3 – 4 größer als die entsprechenden Fehler von AO-MP2.

Bei beiden Verfahren hat die Wahl des internen Thresholds nur einen kleinen Einfluss von maximal etwa 22 % bzw. 14 % auf die Gesamtzeit. Bei den Übergängen von den größeren zu den kleineren externen Thresholds in der Tabelle verlängern sich die Rechenzeiten beim herkömmlichen RI-AO-MP2 (Faktor etwa 1.9) in stärkerem Maße als beim RI-CDD-MP2 (Faktor etwa 1.5).

Die Ergebnisse in Tabelle 3.4 zeigen, dass der interne Threshold bei praktischen Rechnungen, bei denen man üblicherweise keine hochgenauen Schranken einsetzt, keinen großen Einfluß, weder auf die Genauigkeit noch auf die Rechenzeit, ausübt. Da zum einen ein im Vergleich zum externen Threshold größerer interner Threshold keine signifikante Verringerung der Rechenzeit bringt, aber im Fall des Cholesky-basierten Verfahrens die Beziehung des Betrags der Coulomb-artigen Energie als untere Schranke zur entsprechenden betragsmäßigen exakten Energie zerstören kann, und zum anderen ein kleinerer interner Threshold keine im Vergleich zum Gesamtfehler wesentliche Erhöhung der Genauigkeit nach sich zieht, wurden beide Thresholds bei allen im folgenden vorgestellten Rechnungen immer auf denselben Wert gesetzt.

$\theta_{ext}/\theta_{int}$	RI-AO-MP2		RI-CDD-MP2	
	ΔE [μH]	Wall [h]	ΔE [μH]	Wall [h]
6/6	-2611	16.02	-7142	3.27
6/8	-2618	18.15	-7230	3.51
6/10	-2618	20.51	-7229	3.81
8/6	-30	33.25	-70	4.99
8/8	-39	35.69	-160	5.32
8/10	-39	38.35	-160	5.58
10/6	4	67.29	68	7.76
10/8	-6	69.76	-22	8.08
10/10	-6	71.92	-22	8.49

Tabelle 3.4: Fehler im Vergleich zu RI-MO-MP2 (SVP) ($\Delta E = E$ (RI-MO-MP2) $- E$ (RI-AO-/RI-CDD-MP2)) sowie Gesamtzeiten für Rechnungen an $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ mit verschiedenen Kombinationen des externen ($\vartheta_{ext} = 10^{-\theta_{ext}}$) und internen ($\vartheta_{int} = 10^{-\theta_{int}}$) Thresholds.

3.7.5 Untersuchung der Genauigkeit

Um die Genauigkeit des RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Verfahrens hinsichtlich einer praktischen Anwendung für verschiedene Thresholds zu ermitteln, wurden Rechnungen

für den S22-Testsatz von Molekülen [122] sowie lineare Alkane und DNA-Fragmente mit den Basissätzen SVP und cc-pVTZ durchgeführt. Im folgenden sollen die Fehler der absoluten Coulomb-artigen Energien im Vergleich zu den entsprechenden RI-MO-MP2 Werten besprochen werden, ohne dass auf relative Energien eingegangen wird.

3.7.5.1 S22-Testsatz

Der S22-Testsatz [122] enthält 22 Komplexe⁷, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen und/oder Dispersionswechselwirkungen zusammengehalten werden. Obwohl er eigentlich entwickelt wurde, um die Fähigkeit einer neuen approximativen Methode bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien zu testen, sollen hier lediglich die Fehler bei der Berechnung der Absolutenergien im Vergleich zur bekannten RI-MO-MP2-Methode bestimmt werden.

Die Tabellen 3.5 und 3.6 listen die Fehler bei verschiedenen externen/internen Thresholds für die RI-AO-MP2- und die RI-CDD-MP2-Methode auf (Zuordnung der Komplexe: siehe Fußnote 7). Tabelle 3.5 zeigt die Genauigkeiten und Standardabweichungen für den SVP-Basissatz. Man erkennt, dass die Fehler bei beiden Methoden für den Übergang vom größten zum mittleren Threshold um etwa eine Größenordnung abnehmen, beim Übergang vom mittleren zum kleinsten Threshold die Abnahme jedoch vor allem beim RI-AO-MP2 geringer ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Fehler bei den genauesten Rechnungen häufig schon im Bereich von wenigen μH und damit im Bereich des Laplace-Fehlers liegen, so dass sie bezüglich der Thresholds bereits auskonvergiert sind. Ferner sieht man, dass die Cholesky-basierte Methode bei gleichen Thresholds um etwa eine Größenordnung ungenauere Ergebnisse liefert als die RI-AO-MP2-Methode. Dieses Verhalten ändert sich beim cc-pVTZ-Basissatz (Tabelle 3.6): Zum einen ist hier die Abnahme der Fehler beim Übergang vom mittleren zum kleinsten Threshold für RI-AO-MP2 größer, was vermutlich an den insgesamt größeren Fehlern liegt (s. oben), zum anderen sind die Größenordnungen der Fehler bei gleichen

⁷ 1: 2-Pyridoxin · 2-Aminopyridin; 2: Adenin · Thymin (stack); 3: Adenin · Thymin (WC); 4: Ammoniak-Dimer; 5: Benzol · Ammoniak; 6: Benzol-Dimer (C_{2h}); 7: Benzol-Dimer (C_{2v}); 8: Benzol · HCN; 9: Benzol · Methan; 10: Benzol · Wasser; 11: Ethen-Dimer; 12: Ethen · Ethin; 13: Formamid-Dimer; 14: Ameisensäure-Dimer; 15: Indol · Benzol (stack); 16: Indol · Benzol (T-Form); 17: Methan-Dimer; 18: Phenol-Dimer; 19: Pyrazin-Dimer; 20: Uracil-Dimer (HB); 21: Uracil-Dimer (stack); 22: Wasser-Dimer.

Thresholds für RI-AO-MP2 und das Cholesky-basierte Verfahren gleich. Das bedeutet, dass die Cholesky-Methode beim größeren Basissatz an Genauigkeit im Vergleich zum herkömmlichen RI-AO-MP2 gewinnt, was sich durch die Begrenzung der transformierten Indizes bei CDD-MP2 erklären lässt. Schließlich muss noch erwähnt werden, dass für cc-pVTZ nur 19 statt der 22 Systeme gelistet werden. Dies liegt daran, dass die Pseudoschwarz-Integrale der herkömmlichen Methode für die Systeme Nr. 7, 16 und 18 beim gegebenen Integralthreshold von 10^{-10} zu ungenau gebildet wurden, woraufhin die Rechnung abgebrochen wurde (beim Cholesky-basierten Verfahren trat dieses Problem nicht auf). Um nicht alle Rechnungen mit einem genaueren Integralthreshold neu durchführen zu müssen, wurden die drei entsprechenden Systeme aus der Auswertung herausgenommen.

Die Abbildung 3.8 stellt die Ergebnisse der beiden Tabellen für den mittleren und kleinsten Threshold noch einmal graphisch dar.

System	ΔE (RI-AO-MP2) [μH]			ΔE (RI-CDD-MP2) [μH]		
	6/6	7/7	8/8	6/6	7/7	8/8
1	-245	-24	-9	-745	-77	-10
2	-182	-17	-6	-1232	-124	-15
3	-257	-24	-10	-2300	-259	-37
4	-83	-6	0	-74	-7	-1
5	-129	-12	-5	-289	-26	-5
6	-175	-16	-6	-491	-46	-7
7	-199	-12	-5	-1307	-131	-15
8	-130	-10	-5	-579	-58	-8
9	-206	-16	-5	-656	-58	-8
10	-95	-12	-4	-246	-25	-6
11	-233	-12	-2	-175	-15	-2
12	-100	-6	-1	-251	-25	-3
13	-85	-2	-1	-475	-53	-6
14	-87	-4	-1	-430	-48	-5
15	-261	-20	-6	-701	-63	-8
16	-229	-13	-3	-1541	-149	-14
17	-243	-15	-1	-112	-10	-1
18	-252	-19	-6	-509	-56	-9
19	-53	-13	-4	-572	-51	-7
20	-114	-11	3	-2123	-251	-39
21	-55	-5	-5	-907	-98	-13
22	-51	-4	0	-73	-6	-1
Std. Abw.	75	6	3	625	71	10

Tabelle 3.5: Fehler im Vergleich zu RI-MO-MP2 (SVP) ($\Delta E = E$ (RI-MO-MP2) $- E$ (RI-AO-/RI-CDD-MP2)) für den S22-Testsatz bei verschiedenen Thresholds ($\theta_{ext}/\theta_{int}$).

System	ΔE (RI-AO-MP2) [μH]			ΔE (RI-CDD-MP2) [μH]		
	6/6	7/7	8/8	6/6	7/7	8/8
1	-5388	-441	-85	-2924	-333	-91
2	-9125	-745	-105	-3882	-408	-97
3	-7928	-611	-93	-9232	-1002	-166
4	-1514	-117	-7	-260	-27	-4
5	-3573	-308	-60	-974	-120	-53
6	-6750	-617	-95	-1657	-190	-76
8	-3600	-288	-61	-1903	-196	-63
9	-4400	-354	-66	-2106	-207	-61
10	-3561	-320	-65	-932	-126	-58
11	-3813	-318	-34	-563	-57	-21
12	-2071	-135	-17	-864	-98	-19
13	-2306	-138	-11	-1848	-208	-26
14	-2200	-124	-13	-1827	-203	-26
15	-7505	-683	-101	-2036	-218	-78
17	-3064	-232	-14	-374	-47	-4
19	-5508	-487	-97	-1539	-190	-83
20	-5761	-428	-79	-8210	-975	-165
21	-5694	-422	-71	-3604	-389	-84
22	-1293	-99	-7	-294	-30	-4
Std. Abw.	2265	200	36	2469	278	48

Tabelle 3.6: Fehler im Vergleich zu RI-MO-MP2 (cc-pVTZ) ($\Delta E = E$ (RI-MO-MP2) $- E$ (RI-AO-/RI-CDD-MP2)) für den S22-Testsatz bei verschiedenen Thresholds ($\theta_{ext}/\theta_{int}$). Die Systeme Nr. 7, 16 und 18 sind nicht berücksichtigt (siehe Text).

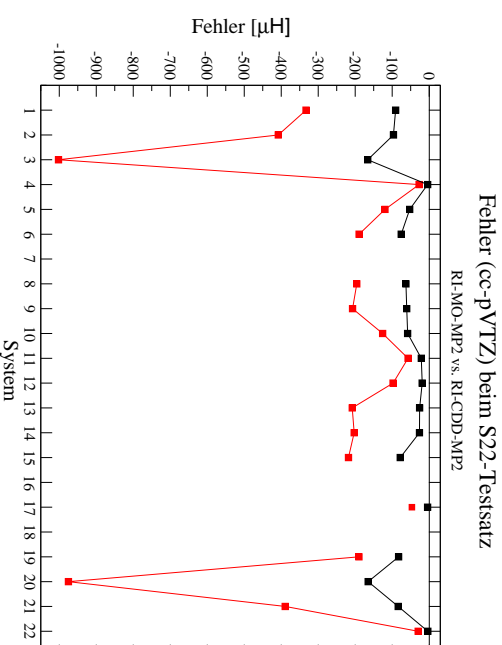
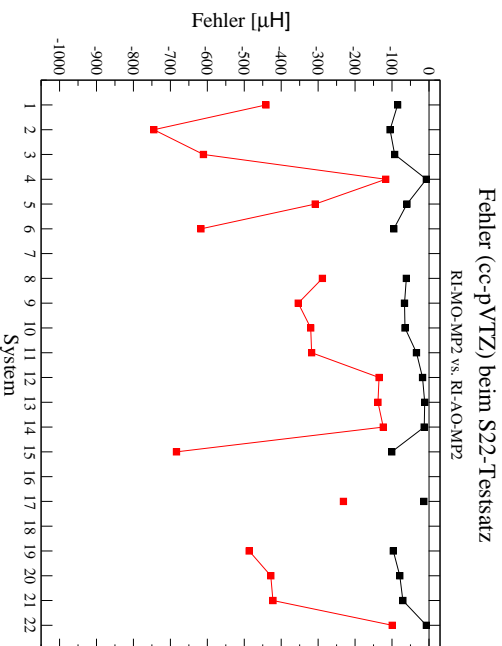
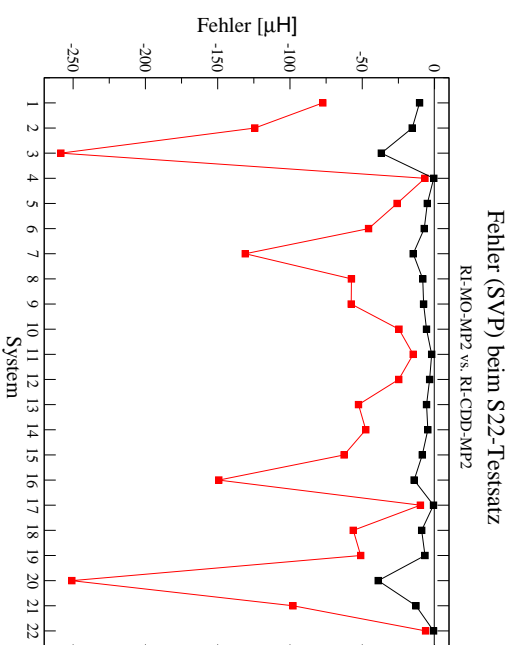
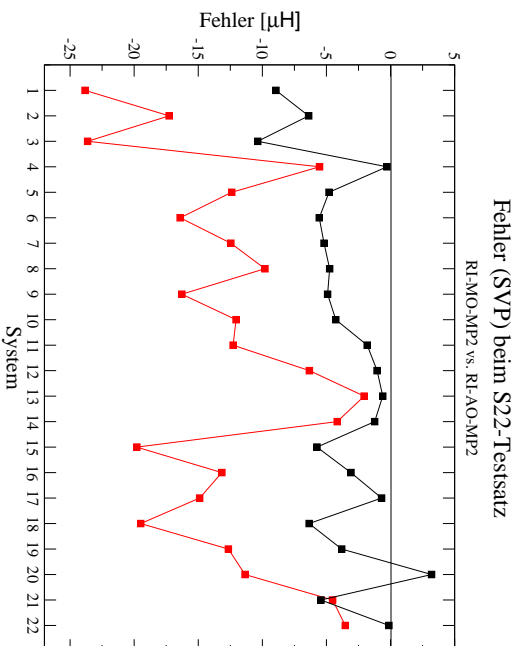


Abbildung 3.8: Auftragung der absoluten Fehler der RI-AO-MP2- (links) und RI-CDD-MP2-Methode (rechts) für den S22-Testsatz mit den Basissätzen SVP (oben) und cc-pVTZ (unten). Rot: $\theta_{ext}/\theta_{int} = 7/7$; Schwarz: $\theta_{ext}/\theta_{int} = 8/8$. Bei cc-pVTZ wurden die Systeme Nr. 7, 16 und 18 nicht berücksichtigt (siehe Text). Für die Zuordnung der Systeme siehe Fußnote 7.

3.7.5.2 Lineare Alkane und DNA-Fragmente

In Tabelle 3.7 werden die Fehler der Coulomb-artigen Energien für die RI-AO-MP2- und die RI-CDD-MP2-Methode für lineare Alkane und DNA-Fragmente verglichen. Dabei wurde der externe und interne Threshold auf 10^{-8} gesetzt, mit Ausnahme von (RI-)AO-MP2/SVP, wo die Thresholds größer zu setzen sind, um Fehler in der gleichen Größenordnung zu erhalten (vgl. Kapitel 3.7.5.1). Man sieht, dass der Fehler für SVP bei den kleineren Molekülen der Reihen für die Cholesky-basierte Methode zunächst stärker als bei RI-AO-MP2 ansteigt, der Anstieg aber im Falle der größeren Moleküle bei beiden Verfahren in etwa linear zur Molekülgröße verläuft (lineare Alkane). Dieses Verhalten zeigt auch die cc-pVTZ-Basis, wobei hier aus rechenzeitlichen Gründen die größeren Moleküle nur mit dem Cholesky-basierten Verfahren berechnet wurden. Beim Übergang von der SVP- zur cc-pVTZ-Basis vergrößern sich die Fehler für die kleinen Moleküle der Reihen bei gleicher Wahl der Thresholds im Fall von RI-AO-MP2 um einen Faktor von 30 (lineare Alkane) bzw. 9 (DNA) und für RI-CDD-MP2 entsprechend um einen Faktor 4 – 7 (lineare Alkane) bzw. 3.6 (DNA). Wie beim S22-Testsatz wird auch hier deutlich, dass die RI-CDD-MP2-Methode beim Übergang zum größeren cc-pVTZ-Basissatz ein günstigeres Verhalten zeigt als die RI-AO-MP2-Methode.

Zum Vergleich zeigt Tabelle 3.7 auch die Fehler der linear-skalierenden AO-MP2-Methode (verglichen zu MO-MP2). Auch hier sieht man bei den größeren linearen Alkanen einen mit der Systemgröße nahezu linear ansteigenden Fehler. Allerdings wechselt dieser dabei das Vorzeichen, was darauf hindeutet, dass der Fehler durch das interne Screening, der beim RI-freien AO-MP2 für große Moleküle deutlich wichtiger ist [43] als bei den RI-basierten Verfahren, bei den linearen Alkanen ein anderes Vorzeichen aufweist als der Fehler durch das externe Screening. Dadurch kompensieren sich beide Fehler und es tritt ein Nulldurchgang dort auf, wo das interne Screening fehlerbestimmend wird. Schließlich wird deutlich, dass die Genauigkeiten hier vergleichbar zu RI-AO-MP2 bzw. RI-CDD-MP2 sind, wenn man die Thresholds wie in der Tabelle angegeben wählt.

Molekül	AO-MP2		RI-AO-MP2		RI-CDD-MP2	
	SVP (7/7)	cc-pVTZ (8/8)	SVP (7/7)	SVP (8/8)	SVP (8/8)	cc-pVTZ (8/8)
C ₅ H ₁₂	-15	-31	-15	-1	-31	-1
C ₁₀ H ₂₂	-15	-58	-26	-2	-60	-9
C ₂₀ H ₄₂	6	-	-60	-	-	-39
C ₄₀ H ₈₂	64	-	-114	-	-	-100
C ₆₀ H ₁₂₂	113	-	-177	-	-	-160
C ₈₀ H ₁₆₂	-	-	-227	-	-	-221
DNA ₁	-72	-	-57	-19	-170	-72
DNA ₂	-210	-	-171	-	-	-339

Tabelle 3.7: Fehler im Vergleich zu kanonischem RI-MO-MP2 ($\Delta E = E$ (RI-MO-MP2) $- E$ (RI-AO-/RI-CDD-MP2)) bzw. MO-MP2 in μH für lineare Alkane und DNA-Fragmente DNA_{*y*} (mit der Zahl *y* an Adenin-Thymin Basenpaaren). Die Thresholds $\theta_{ext}/\theta_{int}$ sind in Klammern angegeben, Striche markieren aus Rechenzeit- oder Speicherplatz-Gründen nicht durchgeführte Rechnungen.

3.7.6 Untersuchung der Effizienz

Für eine sinnvolle Anwendbarkeit müssen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Methoden für einen möglichst großen Größenbereich von Molekülen effizienter sein als kanonisches RI-MO-MP2 bzw. linear-skalierendes AO-MP2. Zur Demonstration der Effizienz werden daher die benötigten Integralzahlen sowie die Gesamtzeiten für Rechnungen an linearen Alkanen und DNA-Fragmenten im Vergleich zu diesen beiden Referenz-Verfahren aufgelistet (siehe Tabellen 3.8 – 3.10). Die Gesamtzeiten (Wall-Zeiten) setzen sich dabei additiv aus den Zeiten für Berechnungen (CPU-Zeiten) und für Schreiben und Einlesen von Daten auf/von Festplatte (I/O-Zeiten) zusammen. Die externen/internen Thresholds sind jeweils angegeben und wurden so gewählt, dass alle Methoden eine vergleichbare Genauigkeit bezogen auf ihre jeweilige Referenz (kanonisches MO-MP2 bzw. für die RI-basierten Methoden kanonisches RI-MO-MP2) aufweisen. Alle Rechnungen wurden auf Intel Xeon 3.0 GHz Workstations (ein verwendeter Prozessor) mit 8 GB Hauptspeicher durchgeführt, mit Ausnahme der AO-MP2-Rechnungen und der RI-AO-MP2-Rechnungen mit normalem Algorithmus an DNA-Fragmenten, wo 16 GB Arbeitsspeicher zur Verfügung stand.

Tabelle 3.8 zeigt die Anzahl sowie das Skalenverhalten⁸ der für den ersten Laplacekoeffizienten benötigten signifikanten halbtransformierten (HTIs, AO-MP2) bzw. volltransformierten Integrale (FTIs, CDD-MP2) für lineare Alkane und DNA-Fragmente bei Verwendung der SVP- oder der cc-pVTZ-Basis. In allen Fällen wird das erwartete lineare Skalenverhalten im Limit der großen Systeme erreicht. Betrachtet man zunächst die HTIs, fällt auf, dass sich bei beiden Molekülklassen das Skalenverhalten nicht ändert, wenn man von der SVP- zur cc-pVTZ-Basis übergeht, aber die Anzahl an benötigten Integralen im letzteren Fall um etwa den Faktor 20 – 30 größer ist. Dieses Verhalten zeigen auch die FTIs, nur dass der entsprechende Faktor hier mit 5 – 7 deutlich kleiner ist. Vergleicht man das Skalenverhalten der FTIs mit dem der HTIs, so

⁸Das in einer Zeile angegebene Skalenverhalten berechnet sich nach der folgenden Formel, wobei N die Zahl der Basisfunktionen meint und sich das Subskript „groß“ auf das System der aktuellen Zeile und „klein“ auf das System der darüberliegenden Zeile bezieht:

$$\mathcal{O} = \frac{\lg\left(\frac{\#_{\text{groß}}}{\#_{\text{klein}}}\right)}{\lg\left(\frac{N_{\text{groß}}}{N_{\text{klein}}}\right)}. \quad (3.34)$$

stimmt der Skalenexponent in fast allen Fällen mit dem HTI-Exponenten des nächstkleineren Moleküls der Reihe überein, d.h. der Einsatz des linearen Skalenverhaltens erfolgt später als bei den HTIs (eine Ausnahme findet sich bei den größeren Molekülen der DNA-Reihe, wo das Skalenverhalten der HTIs langsamer gegen linear geht als bei den FTIs). Dies folgt daraus, dass bei den HTIs zwei untransformierte Funktionen im Integral stehen, welche kompakter sind als die transformierten Funktionen, so dass der Nahfeldbereich, also die Anzahl an signifikanten Integralen für eine gegebene Funktion, im Verhältnis zur Gesamtzahl der Integrale bei den HTIs kleiner ist als bei den FTIs. Die Gesamtzahl an benötigten volltransformierten Integralen ist aber aufgrund der formalen Beschränkung auf den besetzten/virtuellen Index deutlich kleiner als die Zahl an HTIs, und zwar asymptotisch um etwa den Faktor 13 (lineare Alkane) bzw. 4 (DNA) bei SVP und 55 (lineare Alkane) bzw. 20 (DNA₂) bei cc-pVTZ.

In den Tabellen 3.9 und 3.10 sowie den Abbildungen 3.9 und 3.10 werden die Gesamtzeiten der RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-Methode mit jenen für das linear-skalierende AO-MP2 sowie für kanonisches RI-MO-MP2 verglichen⁹. Dabei beträgt der Anteil der I/O-Zeit an der Wall-Zeit üblicherweise weniger als 20 %, mit Ausnahme des linear-skalierenden AO-MP2 sowie des normalen RI-AO-MP2-Algorithmus, welche beide eine Abspeicherung der HTIs auf Festplatte beinhalten: Hier tragen die I/O-Zeiten bei dem jeweils größten System mit maximal etwa 40 % im ersten Fall bzw. maximal 60 – 80 % im zweiten Fall zur Gesamtzeit bei. Der asymptotische Skalenexponent ist bei den RI-Verfahren um eins größer als für die Integralzahlen, da immer die volle Auxiliärbasis verwendet wird (vgl. Kapitel 3.5.2 und 3.6.2).

Betrachtet man zunächst die linearen Alkane in der Tabelle 3.9 (SVP), sieht man, dass sich das Skalenverhalten von RI-CDD-MP2 im Verhältnis zu den AO-basierten Methoden im allgemeinen ähnlich verhält wie für die Integralzahlen in Tabelle 3.8. Allerdings treten für die Skalenexponenten Abweichungen bei den größeren Molekülen auf, welche teilweise zu einem Anstieg des Skalenexponenten führen. Dies erklärt sich entweder durch einen Anstieg der I/O-Zeiten (ab C₄₀H₈₂ beim linear-skalierenden AO-

⁹Es wird nicht mit den Zeiten für das linear-skalierende CDD-MP2 (ohne RI) verglichen, da die Implementierung [114] dafür noch vorläufig ist und noch nicht die Berechnung größerer Moleküle erlaubt. Erste Testrechnungen für kleine Systeme wie C₅H₁₂ zeigen aber, dass die Rechenzeiten (CPU) von CDD-MP2 durch die RI-Näherung deutlich reduziert werden (z.B. für C₅H₁₂ um die Faktoren 46 (SVP) bzw. 68 (cc-pVTZ)).

MP2 und bei $C_{40}H_{82}$ bis $C_{60}H_{122}$ beim RI-CDD-MP2) oder durch einen entsprechenden Anstieg bei den CPU-Zeiten (split-RI-AO-MP2 bei $C_{60}H_{122}$ bis $C_{80}H_{162}$), welcher durch ungünstiger skalierende Teilschritte erklärt werden kann, oder durch beides (normales RI-AO-MP2 bei $C_{60}H_{122}$ bis $C_{80}H_{162}$). Durch große I/O-Zeiten wird im Fall von AO-MP2 und beim normalen RI-AO-MP2-Algorithmus auch das Skalenverhalten beim Übergang von DNA_1 nach DNA_2 verschlechtert, wo für die reinen CPU-Zeiten im ersten Fall ein Exponent von 3.1 und im zweiten Fall von 3.4 gemessen wird.

Vergleicht man die absoluten Zeiten, wird deutlich, dass alle RI-AO-MP2-Methoden für den betrachteten Molekülbereich effizienter sind als das linear-skalierende AO-MP2¹⁰. Ferner sieht man, dass der split-RI-AO-MP2-Algorithmus wegen der geringeren I/O-Zeiten bis zu einem Faktor von zwei schneller ist als der normale Algorithmus. Mit Abstand am effizientesten ist aber der RI-CDD-MP2-Algorithmus, welcher für die großen linearen Alkane und DNA_2 um etwa einen Faktor 10 schneller ist als das linear-skalierende AO-MP2 (für kleinere Systeme ist der Faktor größer). Die Crossoverpunkte im Vergleich zu RI-MO-MP2 liegen für den split-RI-AO-MP2-Algorithmus zwischen $C_{60}H_{122}$ und $C_{80}H_{162}$ sowie beim Cholesky-basierten Verfahren zwischen $C_{20}H_{42}$ und $C_{40}H_{82}$ bzw. DNA_2 und DNA_4 (siehe auch Abb. 3.10).

Mit der cc-pVTZ-Basis (Tabelle 3.10) wurden mit den AO-MP2-Methoden (ohne CDD) aus Rechenzeit- oder Speicherplatz-Gründen nur die beiden kleinsten linearen Alkane der Reihe sowie, mit dem split-RI-AO-MP2-Algorithmus, das DNA_1 -Molekül berechnet. Die Skalenexponenten sind hier bei den beiden I/O-intensiven Methoden wieder durch große I/O-Zeiten vergrößert, die entsprechenden reinen CPU-Zeiten zeigen für den Übergang C_5H_{12} nach $C_{10}H_{22}$ bei AO-MP2 einen Exponenten von 3.1 und beim normalen RI-AO-MP2-Algorithmus von 3.2, was etwas größer ist als beim SVP-Basissatz (Tabelle 3.9). Der Skalenexponent für diesen Übergang ist auch beim split-Algorithmus sowie beim kanonischen RI-MO-MP2 größer als bei der SVP-Basis, nicht aber bei der Cholesky-basierten Methode, bei der er in etwa gleich bleibt. Die Rechenzeiten sind gegenüber SVP deutlich erhöht, wobei sich dies bei den nicht Cholesky-basierten Methoden stärker auswirkt (Faktor 50 für $C_{10}H_{22}$ beim split-Algorithmus)

¹⁰Es existiert auch für diese Methode ein Algorithmus ohne Festplattenspeicherung der Integrale, bei welchem die I/O-Zeiten deutlich reduziert sind [43]. Dafür ist die Integraltransformation aufwändiger, so dass die CPU-Zeiten länger sind. Dies ist beim split-RI-AO-MP2-Algorithmus deutlich weniger problematisch, da die Integraltransformation hier unverändert bleibt.

als bei RI-CDD-MP2 (Faktor von etwa 9 – 14). Die Cholesky-basierte Methode ist auch hier am effizientesten, wobei sich der Abstand gegenüber den anderen AO-MP2-Methoden im Vergleich zu SVP noch vergrößert hat. Dies erklärt sich direkt aus der Beschränkung der Indizes auf den besetzten/virtuellen Raum, welche sich bei Vergrößerung der Basis immer vorteilhafter auswirkt (siehe Abb. 3.1). Dadurch ist die Methode bei $C_{10}H_{22}$ und DNA_1 um etwa einen Faktor von 28 schneller als der split-RI-AO-MP2-Algorithmus. Das Skalenverhalten der RI-CDD-MP2-Methode ist vergleichbar zu jenem bei SVP, wie nach der Analyse der Integralzahlen auch zu erwarten war. Ebenso liegt der Crossoverpunkt verglichen zu kanonischem RI-MO-MP2 ebenfalls zwischen $C_{20}H_{42}$ und $C_{40}H_{82}$. In den Abbildungen 3.9 und 3.10 sind noch einmal die Zeiten der RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Methode im Vergleich zum linear-skalierenden AO-MP2 bzw. kanonischen RI-MO-MP2 für lineare Alkane gegen die Molekülgröße aufgetragen.

Molekül	#HTIs (AO-MP2)				#FTIs (CDD-MP2)			
	SVP (7/7)	\mathcal{O}	cc-pVTZ (8/8)	\mathcal{O}	SVP (8/8)	\mathcal{O}	cc-pVTZ (8/8)	\mathcal{O}
C ₅ H ₁₂	9.58E+07		2.53E+09		1.57E+06		1.13E+07	
C ₁₀ H ₂₂	3.79E+08	2.1	9.16E+09	2.0	1.50E+07	3.4	9.14E+07	3.2
C ₂₀ H ₄₂	1.00E+09	1.4	2.34E+10	1.4	6.34E+07	2.1	3.58E+08	2.0
C ₄₀ H ₈₂	2.24E+09	1.2	5.20E+10	1.2	1.64E+08	1.4	8.98E+08	1.4
C ₆₀ H ₁₂₂	3.49E+09	1.1	8.06E+10	1.1	2.64E+08	1.2	1.43E+09	1.2
C ₈₀ H ₁₆₂	4.73E+09	1.1	1.09E+11	1.1	3.66E+08	1.1	1.97E+09	1.1
DNA ₁	2.68E+09		5.62E+10		1.90E+08		1.52E+09	
DNA ₂	1.36E+10	2.2	2.87E+11	2.2	1.82E+09	3.0	1.41E+10	3.0
DNA ₄	4.18E+10	1.5	–	–	9.23E+09	2.2	–	–
DNA ₆	7.34E+10	1.4	–	–	1.88E+10	1.7	–	–
DNA ₈	9.87E+10	1.0	–	–	2.63E+10	1.1	–	–

Tabelle 3.8: Anzahl der zu berechnenden signifikanten HT- bzw. FT-Integrale und Skalenverhalten (\mathcal{O}) für den ersten Laplacekoeffizienten. Die Thresholds $\theta_{ext}/\theta_{int}$ sind in Klammern angegeben, Striche markieren aus Rechenzeit- oder Speicherplatz-Gründen nicht durchgeführte Rechnungen.

Molekül	AO-MP2		RI-AO-MP2 normal		RI-AO-MP2 split		RI-CDD-MP2		RI-MO-MP2	
	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}
C ₅ H ₁₂	0.25		0.07		0.05		0.01		< 0.01	
C ₁₀ H ₂₂	1.79	3.0	0.43	2.8	0.37	3.0	0.05	3.1	0.01	3.6
C ₂₀ H ₄₂	8.84	2.4	2.50	2.6	2.03	2.5	0.35	3.0	0.10	4.2
C ₄₀ H ₈₂	29.47	1.8	15.80	2.7	10.13	2.4	1.86	2.5	2.22	4.5
C ₆₀ H ₁₂₂	61.79	1.8	45.14	2.6	24.81	2.2	5.25	2.6	16.10	4.9
C ₈₀ H ₁₆₂	118.87	2.3	103.31	2.9	47.82	2.3	10.35	2.4	71.90	5.2
DNA ₁	22.03		7.65		7.53		1.12		0.42	
DNA ₂	334.66	3.6	197.05	4.3	145.59	3.9	22.21	4.0	15.21	4.8
DNA ₄	–	–	–	–	–	–	295.59	3.6	569.44 ^a	5.0

^a extrapoliert

Tabelle 3.9: Gesamtzeiten (Wall [h]) und Skalenverhalten (\mathcal{O}) der RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Methode sowie des linear-skalierenden AO-MP2- und kanonischen RI-MO-MP2-Verfahrens für lineare Alkane und DNA-Fragmente DNA_{*g*} (SVP-Basis). Die Thresholds $\theta_{ext}/\theta_{int}$ wurden für die Cholesky-basierte Methode auf 8/8 und für die übrigen AO-MP2-Verfahren auf 7/7 gesetzt, Striche markieren aus Rechenzeit- oder Speicherplatz-Gründen nicht durchgeführte Rechnungen. Für weitere Details siehe Text.

Molekül	AO-MP2		RI-AO-MP2 normal		RI-AO-MP2 split		RI-CDD-MP2		RI-MO-MP2	
	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}
C_5H_{12}	11.19		3.77		2.05		0.09		< 0.01	
$C_{10}H_{22}$	118.83	3.6	75.86	4.6	18.72	3.4	0.65	3.0	0.06	3.9
$C_{20}H_{42}$	-	-	-	-	-	-	4.61	2.9	1.05	4.4
$C_{40}H_{82}$	-	-	-	-	-	-	24.45	2.4	29.50	4.9
$C_{60}H_{122}$	-	-	-	-	-	-	64.70	2.4	216.83	5.0
DNA ₁	-	-	-	-	413.90	-	14.90	-	4.09	-

Tabelle 3.10: Gesamtzeiten (Wall [h]) und Skalenverhalten (\mathcal{O}) der RI-AO-MP2- bzw. RI-CDD-MP2-Methode sowie des linear-skalierenden AO-MP2- und kanonischen RI-MO-MP2-Verfahrens für lineare Alkane und DNA-Fragmente DNA_y (cc-pVTZ-Basis). Die Thresholds $\theta_{ext}/\theta_{int}$ wurden auf 8/8 gesetzt, Striche markieren aus Rechenzeit- oder Speicherplatz-Gründen nicht durchgeführte Rechnungen. Für weitere Details siehe Text.

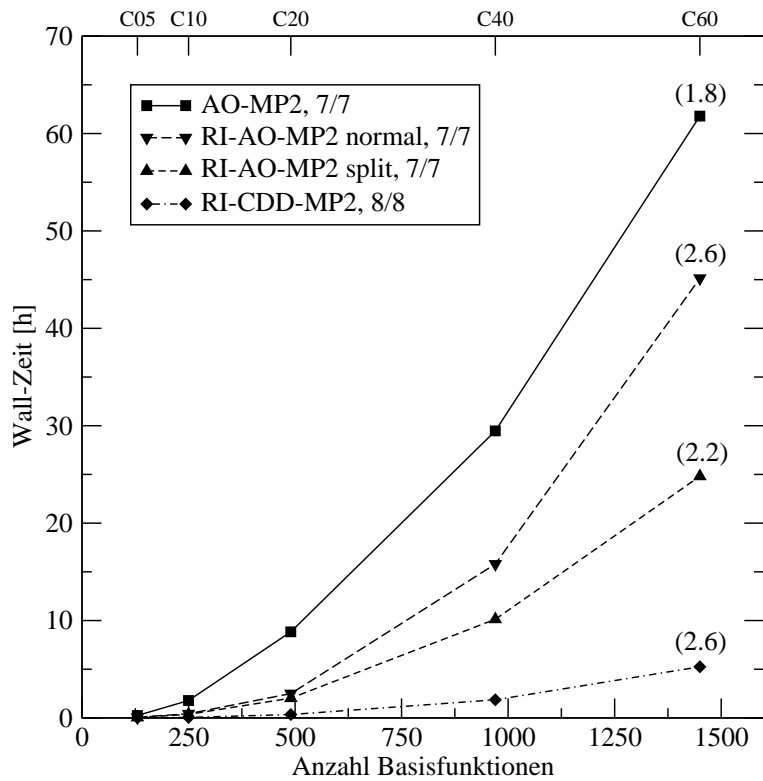


Abbildung 3.9: Vergleich der Gesamtzeiten der RI-AO-/RI-CDD-MP2-Verfahren zum („disk“-basierten) linear-skalierenden AO-MP2 für lineare Alkane (SVP-Basis), siehe Tabelle 3.9. In Klammern ist das Skalenverhalten für den Übergang $C_{40}H_{82}$ nach $C_{60}H_{122}$ angegeben. Die verwendeten externen/internen Thresholds sind in der Legende aufgeführt.

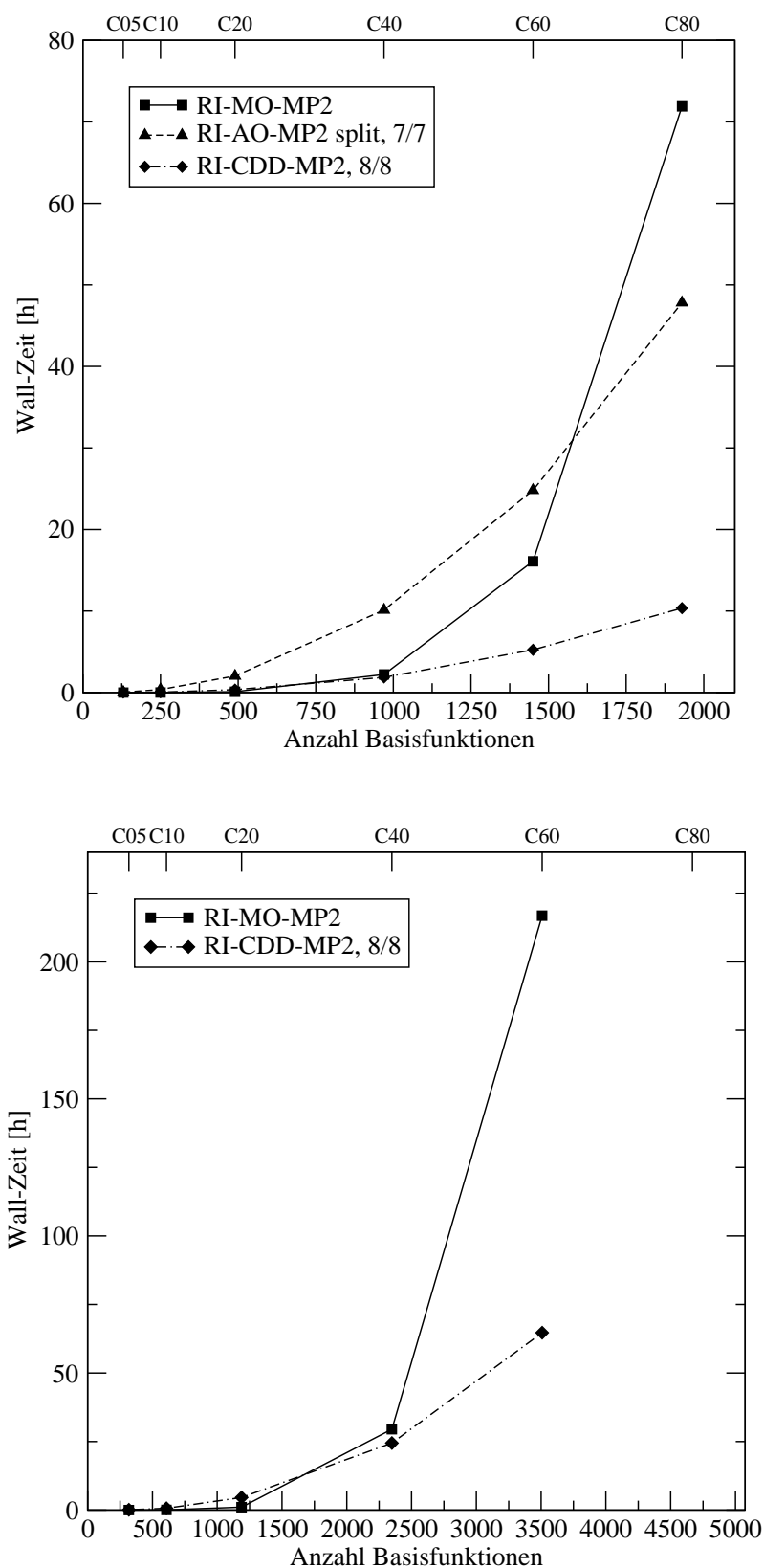


Abbildung 3.10: Vergleich der Gesamtzeiten der RI-AO-/RI-CDD-MP2-Verfahren zu kanonischem RI-MO-MP2 für lineare Alkane bei der SVP-Basis (oben) und der cc-pVTZ-Basis (unten), siehe Tabellen 3.9 und 3.10. Die verwendeten externen/internen Thresholds sind in der Legende angegeben.

Abschließend sollen noch die Zeiten und das Skalenverhalten wichtiger Teilschritte des split-RI-AO-MP2-Verfahrens (Tabelle 3.11) und der RI-CDD-MP2-Methode (Tabelle 3.12) analysiert werden. Bei der Cholesky-Variante ist die Bildung der untransformierten Dreizentren-Integrale sowie der untransformierten \mathbf{B} -Matrix von den Zeiten her praktisch identisch zu den analogen Schritten beim split-Algorithmus, weswegen dort die entsprechenden Zeiten nicht aufgeführt werden¹¹. Bei beiden Verfahren ist die Bildung der approximierten HTIs bzw. FTIs zeitbestimmend, gefolgt von der Transformation der Dreizentren-Größen, ausgenommen für die kleinen Alkane beim CDD-Verfahren, bei denen die Bildung der Pseudoschwarz-Matrizen zeitbestimmend (C_5H_{12}) bzw. langsamer als die Transformation ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) ist.

Der Skalenexponent der Transformation und der Bildung der Integrale nähert sich asymptotisch dem erwarteten Wert von zwei an, auch wenn er für die Integralbildung beim split-Algorithmus am Schluss wieder leicht ansteigt. Letzters liegt an den Einlese-schritten für die \mathbf{D} -Matrix und die zweifachtransformierten Integrale, welche beide durch das im Zuge der Batchunterteilung notwendige wiederholte Einlesen kubisch skalieren. Dies ist allerdings nicht problematisch, da die Einlesezeiten auch bei den großen linearen Alkanen noch klein im Vergleich zu der Zeit für die Integralbildung sind. Beim Cholesky-basierten Verfahren macht sich die kubisch-skalierende Einlesezeit noch nicht im Skalenverhalten für die Integralbildung bemerkbar. Hier wird außerdem bei der Integralbildungszeit noch die Zeit für die Kontraktion zur Energie einbezogen; diese hat aber insgesamt nur einen kleinen Anteil.

Das externe Screening ist in beiden Fällen quadratisch-skalierend implementiert. Dieses Skalenverhalten wird beim split-Algorithmus asymptotisch erreicht, wohingegen das Screening bei CDD auch bei $\text{C}_{80}\text{H}_{162}$ noch fast kubisch skaliert. Dies liegt an der noch nicht optimalen Implementierung, was aber angesichts der im Vergleich zur Gesamtzeit kurzen Dauer bisher unproblematisch ist. Die Bildung der untransformierten Zwischengröße \mathbf{D} (bzw. \mathbf{B}) skaliert wie erwartet asymptotisch kubisch¹², wobei der in Tabelle 3.11 zu beobachtende Sprung in den Exponenten durch eine sprung-

¹¹Da nicht alle zeitaufwändigeren Schritte, wie zum Beispiel die in der momentanen Implementierung quadratisch-skalierende Bildung der Pseudoschwarz-Matrizen oder, bei CDD, zusätzlich die Bildung der transformierten Schalenpaarzentren und -ausdehnungen aufgeführt sind, addieren sich die Zeiten der Teilschritte nicht genau zur Gesamtzeit.

¹²Die Zeit für die ebenfalls kubisch-skalierende Inversion der Zweizentren-Integralmatrix war in allen Fällen gegenüber der Gesamtzeit vernachlässigbar.

hafte Zunahme der I/O-Zeit erklärbar ist. Schließlich erkennt man, dass die Bildung der untransformierten Dreizentren-Integrale schlechter skaliert als erwartet, was an der ungünstigen Abspeicherreihenfolge der Integralbatches innerhalb des Integralcodes liegt. Die Verwendung dieser Reihenfolge ist aber insofern geschickt, da sie bei späteren Schritten das Einlesen der Integrale in größeren Blöcken ermöglicht, wodurch wiederum Zeit eingespart wird.

Molekül	1 ^a		2 ^b		3 ^c		4 ^d		5 ^e		Total
	Wall	⊙	Wall	⊙	Wall	⊙	Wall	⊙	Wall	⊙	
C ₅ H ₁₂	4		1		4		25		116		190
C ₁₀ H ₂₂	11	1.5	18	4.4	41	3.6	207	3.2	892	3.1	1323
C ₂₀ H ₄₂	79	2.9	69	2.0	307	3.0	1300	2.7	5048	2.6	7298
C ₄₀ H ₈₂	406	2.4	517	2.9	1548	2.4	6496	2.4	25631	2.4	36458
C ₆₀ H ₁₂₂	1367	3.0	2210	3.6	3805	2.2	15575	2.2	62130	2.2	89299
C ₈₀ H ₁₆₂	3780	3.6	4919	2.8	7014	2.1	28787	2.1	120681	2.3	172165

^a Untransformierte Dreizentren-Integrale

^b Untransformierte **D**-Matrix

^c Externes Screening

^d Transformation der Dreizentren-Integrale

^e Bildung der approximierten HTIs

Tabelle 3.11: Gesamtzeiten (Wall [s]) und Skalenverhalten (⊙) einzelner Schritte des split-RI-AO-MP2-Verfahrens für lineare Alkane (SVP, 7/7). Hier beträgt der I/O-Anteil für die Bildung der untransformierten Dreizentren-Integrale 80 – 90 %, wodurch auch der Skalenexponent größer als 2 wird; bei den übrigen Schritten mit Festplattenzugriff ist der I/O-Anteil an der Wall-Zeit üblicherweise kleiner als 10 – 25 %, für die Gesamtzeit beträgt er 15 %.

Molekül	1 ^a		2 ^b		3 ^c		Total	
	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}	Wall	\mathcal{O}
C ₅ H ₁₂	< 1		2		2		22	
C ₁₀ H ₂₂	4		30	4.1	48		169	3.1
C ₂₀ H ₄₂	28	2.9	228	3.0	487	3.4	1243	3.0
C ₄₀ H ₈₂	170	2.6	1273	2.5	2729	2.5	6711	2.5
C ₆₀ H ₁₂₂	494	2.7	3472	2.5	7127	2.4	18895	2.6
C ₈₀ H ₁₆₂	1076	2.7	6309	2.1	13443	2.2	37246	2.4

^a Externes Screening

^b Transformation der **B**-Matrix

^c Bildung der approximierten FTIs und Kontraktion zur Energie

Tabelle 3.12: Gesamtzeiten (Wall [s]) und Skalenverhalten (\mathcal{O}) einzelner Schritte des RI-CDD-MP2-Verfahrens für lineare Alkane (SVP, 8/8). Die I/O-Anteile an der Wall-Zeit betragen für die Transformation 17 %, für die Bildung der FTIs 3 % und für die Gesamtzeit 18 %.

3.7.7 Fazit

Die in den vorangehenden Kapiteln präsentierten Resultate zeigen, dass die implementierten RI-AO-MP2- und RI-CDD-MP2-Methoden jeweils ein vernünftiges Fehlerverhalten aufweisen und für den Bereich der untersuchten linearen Alkane und DNA-Fragmente effizienter sind als das linear-skalierende AO-MP2, bei vergleichbarer Genauigkeit. Dabei ist RI-CDD-MP2 deutlich schneller als RI-AO-MP2, und auch der Crossoverpunkt verglichen zu kanonischem RI-MO-MP2 liegt bei merklich kleineren Systemen. Aufgrund ihres quadratischen und bei sehr großen Systemen kubischen Skalenverhaltens werden die RI-Verfahren ab einer bestimmten Molekülgröße langsamer als das linear-skalierende AO-MP2. Dieser zweite Crossoverpunkt dürfte mit der SVP-Basis für split-RI-AO-MP2 bei nicht sehr viel größeren Systemen als $C_{80}H_{162}$ liegen, während er für die Cholesky-Variante erst für Systeme mit mehreren hundert C-Atomen zu erwarten ist¹³. Dadurch ist der sinnvolle Anwendungsbereich, der zwischen den Crossoverpunkten gegen RI-MO-MP2 und AO-MP2 liegt, deutlich größer für RI-CDD-MP2 als für RI-AO-MP2. Durch den auch bei großen Basissätzen wie cc-pVTZ kleinen Vorfaktor ist RI-CDD-MP2 für die kleineren linearen Alkane bzw. DNA-Systeme im Vergleich zu AO-MP2 um ein bis zwei Größenordnungen schneller. Dadurch wird es nun prinzipiell möglich, niedrig-skalierende Korrelationsrechnungen mit rigoroser Fehlerabschätzung auch mit größeren Basissätzen durchzuführen.

¹³Für DNA-Fragmente und die cc-pVTZ-Werte ist hier die ermittelte Datenbasis für zuverlässige Aussagen zu klein. Der Trend bei cc-pVTZ sollte aber derselbe sein wie bei SVP, nur dass RI-CDD-MP2 im Verhältnis zu den AO-MP2-Methoden einen kleineren Vorfaktor haben sollte.

Kapitel 4

Untersuchung eines alternativen Integral-Screenings am Beispiel des HF-Austauschteils

4.1 Motivation und Funktionsweise

Im Rahmen der Hartree-Fock-Methode wurde ein Screeningverfahren implementiert, welches die Beiträge der Integralkontraktion zur Gesamtenergie und nicht zur Fock-Matrix berücksichtigt. Statt des üblichen Signifikanzkriteriums mit Threshold ϑ (am Beispiel des Austauschteils)

$$|P_{\sigma\lambda}|(\mu\sigma|\mu\sigma)^{\frac{1}{2}}(\lambda\nu|\lambda\nu)^{\frac{1}{2}} \leq \vartheta, \quad (4.1)$$

wird Gl. 4.2 verwendet:

$$|P_{\sigma\lambda}|(\mu\sigma|\mu\sigma)^{\frac{1}{2}}(\lambda\nu|\lambda\nu)^{\frac{1}{2}}|P_{\mu\nu}| \leq \vartheta. \quad (4.2)$$

Die Anwendung dieser Vorabschätzung ist zwar prinzipiell für den Coulomb- und den Austauschteil möglich, lässt aber aufgrund der exponentiellen Kopplung der Schalen innerhalb eines Schalenpaares nur für den Austauschteil größere Geschwindigkeitsvorteile erwarten. Daher wurde diese Abschätzung nur für den Austauschteil implementiert und getestet.

Die Idee zu dieser Vorabschätzung wurde zwar unabhängig entwickelt, es stellte sich jedoch heraus, dass die Abschätzung bereits 1981 von Karlström [126] vorgeschla-

gen und von Almlöf *et al.* [8] analysiert worden ist, allerdings ohne Verwendung der Schwarz-Schranken. Der Vorteil dieses alternativen Screenings ist, dass sehr viel weniger Integrale berechnet werden müssen, da die Dichtematrix quadratisch eingeht, dabei aber der Fehler in der Energie sehr klein bleibt, da direkt auf die Energiegenauigkeit hin abgeschätzt wird. Der große Nachteil ist, dass sich Fehler in der Fock-Matrix akkumulieren können. Dies wird deutlich, wenn man einen einzelnen Beitrag für ein Element $K_{\mu\nu}$ der Austausch-Matrix betrachtet [8]:

$$|K_{\mu\nu}^{\sigma\lambda}| = |P_{\sigma\lambda}| |(\mu\sigma|\lambda\nu)|. \quad (4.3)$$

Setzt man diese Beziehung in Gl. 4.2 unter Ersetzen der Schwarz-Integrale durch den Betrag des Vierzentren-Integrals ein, erhält man:

$$|K_{\mu\nu}^{\sigma\lambda}| = |P_{\sigma\lambda}| |(\mu\sigma|\lambda\nu)| \leq \frac{\vartheta}{|P_{\mu\nu}|}, \quad (4.4)$$

wodurch deutlich wird, dass der Threshold bei $|P_{\mu\nu}| < 1$ keine untere Schranke mehr für den Beitrag $|K_{\mu\nu}^{\sigma\lambda}|$ bildet. Die Folge davon ist, dass der SCF-Zyklus unter Umständen nicht mehr konvergiert. Um zu untersuchen, wie sich das Screening bei praktischen Rechnungen verhält, wurde Gl. 4.2 für den Austauschanteil implementiert und getestet.

4.2 Ergebnisse

Untersucht wurden lineare Alkane und DNA-Fragmente mit der 6-31G*-Basis. Dabei hat sich gezeigt, dass ein Unterschied von etwa sechs Größenordnungen zwischen Konvergenz- und Integralthreshold des Austauschanteils benötigt wird, um SCF-Konvergenz zu erreichen. Die Anwendung unterschiedlicher Konvergenzkriterien (DIIS Fehler $< \vartheta$ [124] oder $|\frac{dE}{d\mathbf{P}}| < \vartheta$ [25] mit der HF-Energie E) sowie verschiedener Konvergenzbeschleuniger (DIIS, GDM, DM, Newton-Raphson) [99, 124, 127] führte zu keiner Verbesserung. Die Untersuchung des Fehlers in der $\frac{dE}{d\mathbf{P}}$ -Matrix zeigte eine gleichförmige Verteilung falscher Werte (Rechnungen an $C_{10}H_{22}$ und $C_{20}H_{42}$), wie nach Gl. 4.4 auch zu erwarten war.

Zum Erreichen der Konvergenz kann man, wie oben erwähnt, einen Abstand zwischen dem Integralthreshold ϑ und dem Konvergenzthreshold von etwa sechs Größenordnungen wählen oder aber das alternative Screening nach Unterschreiten einer bestimmten Fehlergrenze in der Dichtematrix abschalten, d.h. durch das reguläre Schwarz-

Screening ersetzen. Beide Methoden sind unpraktikabel, die erste, weil man zum Erreichen einer bestimmten Genauigkeit einen sehr kleinen Threshold für den Austauschteil wählen muss, wodurch der Zeitvorteil durch das alternative Screening stark verringert wird, und die zweite, weil man das alternative Screening schon recht früh, d.h. bei unserem Testsystem DNA HF/6-31G* bei einem DIIS-Fehler von drei Größenordnungen oberhalb des Konvergenzthresholds abschalten muss, wodurch der Zeitvorteil ebenfalls minimiert wird. Im letzten Fall fehlt außerdem ein Kriterium, ab wann genau das alternative Screening abzuschalten ist. Zur Illustration wird in Tabelle 4.1 das reguläre Screening mit dem alternativen Screening beim Austauschteil für drei DNA-Fragmente verglichen. Für das alternative Screening wurde ein Abstand von sechs Größenordnungen zwischen dem Integralthreshold des Austauschteils und dem Konvergenzthreshold gewählt. Ferner wurde das Differenzdichteverfahren verwendet, d.h. statt der Dichtematrix wurde ab der dritten Iteration die Differenz der aktuellen zur vorhergehenden Dichte verwendet¹. Man erkennt, dass der Fehler in der Größenordnung des Konvergenzthresholds liegt, also praktisch vernachlässigbar ist. Die Zeitersparnis (gesamte SCF-CPU-Zeit) bleibt unter 30 %, nimmt aber immerhin mit steigender Molekülgröße zu. Letztlich sprechen jedoch sowohl die verhältnismäßig geringe Zeitersparnis als auch die schwer zu definierenden Selektionsthresholds und die damit einhergehende unpraktikable Benutzbarkeit gegen eine Verwendung dieser Abschätzung bei SCF-Rechnungen.

¹Dabei wird ein Beitrag zur Differenz-Austauschmatrix, $\Delta K_{\mu\nu}^{\sigma\lambda} = K'_{\mu\nu}{}^{\sigma\lambda} - K_{\mu\nu}^{\sigma\lambda}$ abgeschätzt nach

$$|\Delta K_{\mu\nu}^{\sigma\lambda}| \leq (\mu\sigma|\mu\sigma)^{\frac{1}{2}}(\lambda\nu|\lambda\nu)^{\frac{1}{2}} \left(|P'_{\sigma\lambda}| - |P_{\sigma\lambda}| \right) |P'_{\mu\nu}|. \quad (4.5)$$

Die Verwendung von Differenzdichten hat auf das alternative Screening praktisch keinen Einfluss.

Molekül	HF-Energie [H]		Fehler [μ H]	Totale SCF-CPU-Zeit [s]	
	std	alternativ		std	alternativ
DNA ₁	-1753.0587568	-1753.0587566	-0.13	1137	994
DNA ₂	-4486.0536757	-4486.0536753	-0.33	11441	8791
DNA ₄	-9952.0267414	-9952.0267406	-0.80	28544	20554

Tabelle 4.1: Vergleich des regulären Schwarz-Screenings (std) mit dem alternativen Screening (alternativ) für DNA-Fragmente (HF/6-31G*). Bei allen Rechnungen betrug der Konvergenzthreshold 10^{-7} und der Integralthreshold für den Coulombteil 10^{-10} ; der Integralthreshold für den Austauschteil betrug beim regulären Screening 10^{-10} und beim alternativen Screening 10^{-13} .

Kapitel 5

Entwicklung eines linear-skalierenden RI-J-Verfahrens

5.1 Motivation

Der zeitbestimmende Schritt der CFMM-Methode [19, 20] zur Berechnung des Coulombteils bei Hartree-Fock und DFT ist die Integralberechnung für den Nahfeldbereich. Da sich die Integralberechnungen mit Hilfe der RI-Approximation deutlich beschleunigen lassen, liegt es nahe, den Nahfeldteil mit Hilfe von RI zu approximieren. Die Schwierigkeit hierbei ist, dass dabei die Hilfsbasis ebenfalls auf etwa den Nahfeldbereich eingeschränkt werden muss, da ansonsten das lineare Skalenverhalten der CFMM-Methode, bedingt durch das quadratische Skalenverhalten der RI-Näherung mit voller Hilfsbasis, verlorengeht. Trotz der bereits erzielten Fortschritte auf diesem Gebiet [88, 96] wurde ein eigener Ansatz untersucht, der im folgenden beschrieben wird.

Beim herkömmlichen RI-basierten Algorithmus zur Berechnung der Coulomb-Matrix \mathbf{J} (RI-J) wird diese in drei Schritten bestimmt: Zunächst werden die Dreizentren-Integrale berechnet und mit der Dichtematrix zu einer Zwischengröße γ_m kontrahiert:

$$\gamma_m = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (\mu\nu|m). \quad (5.1)$$

Anschließend multipliziert man mit der Inversen,

$$\gamma'_m = \sum_n (m|n)^{-1} \gamma_n, \quad (5.2)$$

und konstruiert die Coulomb-Matrix:

$$J_{\mu\nu} = \sum_m (\mu\nu|m) \gamma'_m. \quad (5.3)$$

Alle drei Schritte skalieren bei Verwendung der vollen Auxiliarbasis asymptotisch quadratisch mit der Molekülgröße.

5.2 Funktionsweise

Wenn man das Skalenverhalten der RI-J-Methode auf linear reduzieren will, muss man

1. das Problem des langsam abklingenden $1/R$ -Verhaltens zwischen Bra- und Ket-Schalenpaaren lösen. Dies wird durch die CFMM-Methode geleistet, welche Paare mit genügend großem Abstand (Fernfeld) über eine Multipolentwicklung beschreibt.
2. die Hilfsbasis auf das Nahfeld beschränken.

Im folgenden soll ein Algorithmus untersucht werden, bei dem der Nahfeldteil für jedes Schalenpaar IJ individuell bestimmt und gleichzeitig der Fernfeldteil nach dem regulären CFMM-Algorithmus berechnet wird. Die Auswahl des Nahfeldes geschieht mit Hilfe der CFMM-Box-Einteilung, welche (unter anderem) für ein Schalenpaar IJ die signifikanten Schalenpaare LS des Nahfeldes bestimmt. Diese werden wiederum durch eine Schwarz-Abschätzung,

$$|P_{\sigma\lambda}| |(\mu\nu|\lambda\sigma)| \geq \sum_{\sigma\lambda} |P_{\sigma\lambda}| (\mu\nu|\mu\nu)^{1/2} (\lambda\sigma|\lambda\sigma)^{1/2}, \quad (5.4)$$

endgültig ausgewählt, wobei $\mu\nu$ und $\lambda\sigma$ die korrespondierenden Basisfunktionspaare zum IJ - und LS -Schalenpaar darstellen. Die Auxiliarbasis für IJ wird nun aus allen Hilfsbasisfunktionen konstruiert, welche auf allen zugehörigen Atomen des IJ -Paares und der zugeordneten signifikanten LS -Paare zentriert sind. Anschließend werden alle gleichen Bereiche zusammengefasst, so dass individuelle Hilfsbasisbereiche ζ mit zugeordneten Schalenpaaren IJ , für welche ζ die verwendete Hilfsbasis darstellt, übrigbleiben.

Die drei Schritte des RI-J-Algorithmus können nun für jeden Bereich ζ durchgeführt werden. Da die Anzahl der Bereiche linear mit der Molekülgröße skaliert und jeder

Bereich zu größeren Molekülen hin irgendwann konstant bleibt, wird im Limit großer Moleküle ein lineares Skalenverhalten erreicht. Der neue Algorithmus ist in Gl. 5.5 – 5.7 dargestellt, wobei die Standardbasisfunktionen für den Auxiliärbereich ζ einem Bereich ξ zugeordnet werden.

$$\gamma_{m^\zeta}^\xi = \sum_{(\mu\nu)^\xi} P_{(\mu\nu)^\xi} ((\mu\nu)^\xi | m^\zeta) \quad (5.5)$$

$$\gamma_{m^\zeta}'^\xi = \sum_{n^\zeta} (m^\zeta | n^\zeta)^{-1} \gamma_{n^\zeta}^\xi \quad (5.6)$$

$$(J_{\mu\nu})^\xi = \sum_{m^\zeta} (\mu\nu | m^\zeta) \gamma_{m^\zeta}'^\xi \quad (5.7)$$

In der Praxis ist die Anzahl der Bereiche recht groß, mit meist nur wenigen zugeordneten Coulomb-Matrixelementen. Da für jeden Bereich die Inversion der Zweizentren-Integralmatrix durchgeführt werden muss, kann der Vorfaktor der Methode sehr groß werden, wodurch das Verfahren dann nicht mehr konkurrenzfähig zur Standardberechnung des Nahfeldbereichs ist. Um dieses Problem zu lösen, kann man die Bereiche durch ein zusätzliches Boxing-Schema weiter zusammenfassen, wodurch das Nahfeld für die Auxiliärbasis vergrößert wird. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, eine optimale Größe für dieses Nahfeld zu finden, bei der einerseits der Aufwand durch die Inversionen nicht zu groß und andererseits das Nahfeld selbst nicht zu umfangreich ist.

5.3 Ergebnisse

Der Kernpunkt des neuen Algorithmus ist die Auswahl der Bereiche ζ . Diese gründet auf der Annahme, dass für das Nahfeld eines Schalenpaars (Ladungsverteilung) IJ nur Hilfsbasisfunktionen aus dem räumlichen Bereich dieses Nahfeldes benötigt werden. Vom mathematischen Standpunkt her ist diese Annahme aber eigentlich nicht gerechtfertigt, da das langsam abklingende $1/R$ -Verhalten durch den Coulomb-Operator $1/r_{12}$ in den Dreizentren-ERIs im Prinzip keine solche Lokalisierung zulässt. Es handelt sich hier also in gewisser Weise um eine lokale RI-Methode [76, 89], nur dass die Auswahl nicht über einen bestimmten Abstandsbereich, sondern durch das von CFMM bestimmte Nahfeld erfolgt. Eine solche Methode ist nicht von vorneherein zum Scheitern verurteilt, da die Möglichkeit besteht, dass der Fehler durch die Reduktion der Auxiliärbasis nur klein ist, zumal es sinnvoll erscheint, dass die für ein gegebenes Schalenpaar wich-

tigsten Beiträge zur Coulomb-Matrix von Auxiliarfunktionen aus dem Nahfeld geliefert werden.

In der Tabelle 5.1 sind Ergebnisse für Rechnungen an linearen Alkanen mit einer SVP-Basis aufgeführt. Dabei wurde der sogenannte CFMM-Grain, ein Parameter, welcher letztlich über die Anzahl der Boxen entscheidet (ein größerer Grain bedeutet mehr Boxen), bei Verdoppelung der Molekülgröße in etwa verdoppelt. Der Auxiliarthreshold θ_{aux} ist der Threshold für die Schwarz-Abschätzung Gl. 5.4, welche bei der Konstruktion der Hilfsbasisbereiche ζ verwendet wird, und ist ein Mittel, um die Größe der Bereiche zu beeinflussen. Für den großen Threshold $\theta_{aux} = 10^{-2}$ wurden ähnliche Bereiche zusammengefasst, wobei die Zusammenfassung durch einen Parameter „Bound“ gesteuert wurde: Nur Bereiche, die eine Länge von kleiner oder gleich „Bound“ Prozent der Schalenanzahl der Auxiliarbasis besitzen, werden bei der Zusammenfassung berücksichtigt. Das Zusammenfassen verringerte hier den Fehler und ermöglichte kürzere Rechenzeiten durch weniger Bereiche und damit weniger Inversionen. In Tabelle 5.1 sind die Fehler in der Nahfeld Coulomb-Energie verglichen mit einer Nahfeldberechnung mit voller Auxiliarbasis dargestellt. Man erkennt, dass die Fehler bei den größeren Molekülen in etwa linear mit der Molekülgröße zunehmen und insgesamt recht klein bleiben, sogar bei dem extrem großen Auxiliarthreshold von $\theta_{aux} = 10^{-2}$. Beim Vergleich der CPU-Zeiten wird deutlich, dass die Methode linear skaliert und für $\theta_{aux} = 10^{-2}$ um etwa einen Faktor von maximal zwei bis drei schneller ist als das Standard-CFMM-Verfahren. Der Crossoverpunkt gegenüber dem Standard-RI-J-Verfahren liegt für den großen Auxiliarthreshold zwischen $C_{40}H_{82}$ und $C_{80}H_{162}$.

Dieses vielversprechende Verhalten gilt allerdings nicht für DNA-Fragmente, welche ebenfalls untersucht wurden. Dort konnte für eine akzeptable Genauigkeit kein Geschwindigkeitsvorteil gegenüber dem Standard-CFMM gefunden werden, da die Anzahl der Bereiche entweder sehr groß war, oder, bei Zusammenfassung, die Bereiche an sich sehr groß wurden. Auch durfte der Auxiliarthreshold nicht mehr so groß gewählt werden, um ein Herausfiltern signifikanter Elemente zu vermeiden. Dies zeigte sich bei der Wahl von großen Thresholds $\theta_{aux} = 10^{-2}$ und $\theta_{aux} = 10^{-3}$ durch extreme Schwankungen des Fehlers bei unterschiedlicher Boxeinteilung, also unterschiedlichen CFMM-Grains für das gleiche Molekül im Bereich von teilweise mehreren zehn Milli-Hartree. Die auftretenden großen Fehler bei $\theta_{aux} = 10^{-2}$ und $\theta_{aux} = 10^{-3}$ wurden auch durch Zusammenfassung der Bereiche (gesteuert über den Parameter Bound) nicht

verringert, sondern schwankten nur geringfügig um den Fehler, der ohne Zusammenfassen beobachtet wurde (dabei konnte der Fehler bei Zusammenfassung auch etwas größer sein als ohne). In Tabelle 5.2 sind Genauigkeiten und CPU-Zeiten für DNA₄ mit $\theta_{aux} = 10^{-4}$ in Abhängigkeit vom CFMM-Grain aufgetragen. Dabei wird neben den langen Zeiten für die DNA-Systeme deutlich, dass der Fehler auch hier unsystematische Schwankungen in Abhängigkeit vom Grain zeigt (dasselbe Verhalten trat auch bei den linearen Alkanen bei Testrechnungen mit $\theta_{aux} = 10^{-2}$ für unterschiedliche Grains auf). Dies zeigt, dass der Auxiliarthreshold θ_{aux} , zumindest dann, wenn er groß gewählt wird, als Steuerparameter für die Hilfsbasisgröße nicht robust ist. Für kleinere Auxiliarthresholds aber verringert sich ein möglicher Zeitvorteil gegenüber Standard-CFMM und Standard-RI-J stark.

Der hier vorgestellte Ansatz zur Kombination von RI-J und CFMM hat sich durch die fehlende Robustheit des (als empirischen Parameter zu betrachtenden) Auxiliarthresholds sowie die langsamen Rechenzeiten bei DNA als unpraktikabel herausgestellt. Das Verfahren stellt überdies eine nicht-rigoreuse, lokale Methode bezüglich der Wahl der Auxiliarbasis dar und trägt daher die Gefahr, unstetige Potentialhyperflächen zu liefern (was jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde). Gegenüber anderen lokalen Methoden, welche die Hilfsbasis mit Hilfe eines Abstandskriteriums in Domänen einteilen, ist sie zudem unübersichtlich, da die Wahl der Hilfsbasis über das CFMM-Boxing-Schema und zusätzlich über eine Schwarz-Abschätzung erfolgt und damit nicht so leicht nachvollziehbar ist wie eine Domäneneinteilung. Die Fragestellung einer rigoros linear-skalierenden RI-Methode verbleibt weiterhin eine Herausforderung, auch wenn lokale Ansätze als pragmatische, aber nicht rigoreuse Lösung [71, 89, 96] angesehen werden können.

Molekül	Grain	Fehler [μH]		Nahfeld CPU-Zeit [s] und Skalenverhalten					
		RI-J ^a	RI-J ^b	RI-J ^a	\mathcal{O}	RI-J ^b	\mathcal{O}	std. CFMM	\mathcal{O}
$C_{10}H_{22}$	3	0.00	0.00	3		2		11	
$C_{20}H_{42}$	6	0.06	0.17	14	2.39	12	2.48	30	1.53
$C_{40}H_{82}$	10	0.25	0.98	58	2.07	31	1.41	76	1.36
$C_{80}H_{162}$	22	0.78	2.39	141	1.29	66	1.09	178	1.24
$C_{160}H_{322}$	44	1.83	4.48	320	1.19	166	1.33	403	1.19

^a $\theta_{aux} = 10^{-10}$

^b $\theta_{aux} = 10^{-2}$

Tabelle 5.1: Lineare Alkane (SVP-Basis). Fehler in der Nahfeld Coulomb-Energie verglichen mit einer Nahfeldberechnung mit voller Auxiliarbasis sowie CPU-Zeiten und Skalenverhalten für eine Iteration mit einer konvergierten Dichtematrix (Integralthreshold $\vartheta_{int} = 10^{-10}$, für den Auxiliarthreshold $\theta_{aux} = 10^{-2}$ wurden ähnliche Bereiche (Bound = 20) zusammengefasst). Die angegebenen Grains gelten nur für RI-J, beim std. CFMM wurden die vom Programm automatisch vorgeschlagenen Grains verwendet.

Grain	Anzahl Bereiche	Fehler [μH]	Nahfeld CPU-Zeit [s]
4	11	0.14	2351
5	52	0.13	6778
6	112	0.96	10867
8	247	-3.77	20038
10	546	-7.70	31562
12	1081	-1.74	53012

Tabelle 5.2: DNA₄ (SVP-Basis). Fehler in der Nahfeld Coulomb-Energie verglichen mit einer Nahfeldberechnung mit voller Auxiliarbasis sowie CPU-Zeiten für eine Iteration mit einer konvergierten Dichtematrix (Integralthreshold $\vartheta_{int} = 10^{-10}$, Auxiliarthreshold $\theta_{aux} = 10^{-4}$), aufgetragen für verschiedene CFMM-Grains. Die entsprechende Standard-CFMM Nahfeld CPU-Zeit (Grain 12) beträgt 2215 s.

Kapitel 6

Untersuchung eines Aminopyrazol-Peptides

6.1 Motivation

Ein in der Arbeitsgruppe von Schrader synthetisiertes Aminopyrazol-Peptid [128] (siehe Abb. 6.1) zeigt in der Kristallstruktur eine rosettenartige, hexamere Form mit dreizähliger Symmetrieachse, bei der die sechs Monomere eine zylinderartige Anordnung aus vier übereinanderliegenden Schichten einnehmen (Abb. 6.2). Die Hexamerisierung tritt bei der Kristallisation aus Trifluoressigsäure/Diethylether ein, wobei in der Lösung selbst kein Hexamer gefunden wurde. Allerdings wurde bei der Untersuchung des Peptides in wässriger Lösung beobachtet, dass das NMR-Spektrum bei einer Temperatur unterhalb von 275 K neben den Monomersignalen einen zweiten Satz von NMR-Signalen zeigt, so dass der Verdacht besteht, dass nicht nur im Kristall, sondern auch in wässriger Lösung eine Hexamerisierung auftritt. Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die ^1H -NMR-Verschiebungen von Monomer und Hexamer quantenchemisch berechnet [128], um so eine Zuordnung der experimentellen NMR-Spektren zu erleichtern und strukturelle Aussagen und Interpretationen zu erzielen. Sowohl das Experiment als auch die Berechnungen lieferten dabei Anhaltspunkte für die Existenz der Hexamerstruktur auch in wässriger Lösung.

Das Aminopyrazol-Hexamer ist bislang das einzige künstliche Rosettenmodell, welches in Wasser stabil ist und für das gleichzeitig eine Kristallstruktur erhalten werden konnte [128]. Seine Struktur zeigt Ähnlichkeit mit Nukleinsäureaggregaten, und die

Untersuchung der der Hexamerbildung zugrundeliegenden Mechanismen könnte Anregungen für die Synthese neuer Biomaterialien liefern. Im folgenden sollen jedoch mechanistische Details [128] ausgeklammert und lediglich die Ergebnisse der quantenchemischen NMR-Untersuchung zusammengefasst werden.

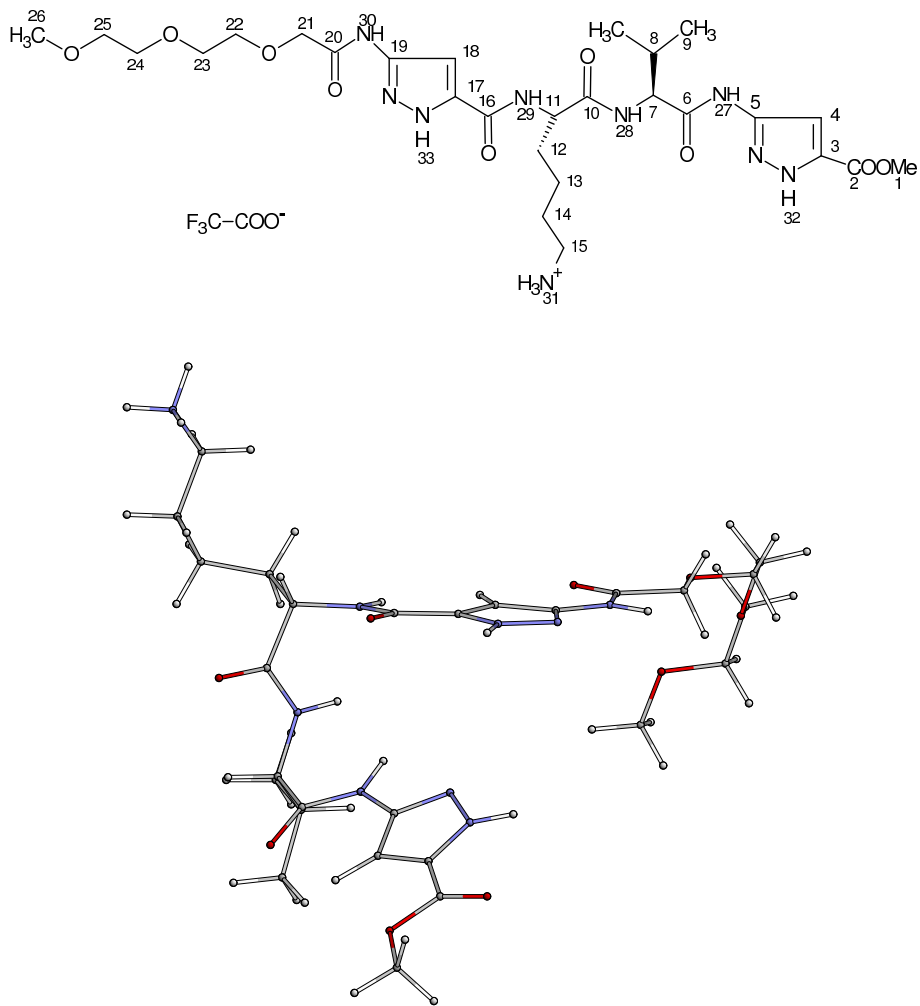


Abbildung 6.1: Strukturformel des Monomers mit Nummerierung (oben) sowie die MMFF94/H₂O-optimierte Struktur (unten).

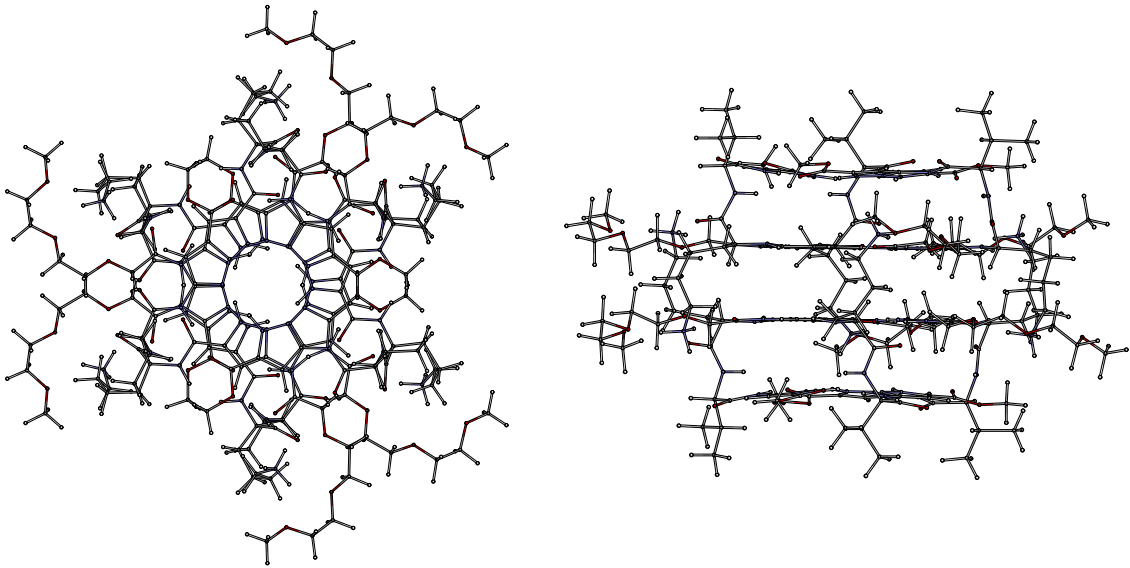


Abbildung 6.2: Struktur des Hexamers (534 Atome) in Aufsicht (links) und von der Seite (rechts). In Aufsicht ist die dreizählige Symmetrieachse des Aggregates deutlich zu erkennen. Die Struktur entspricht der Festkörperstruktur, bei der nur die Wasserstoffpositionen mit dem MMFF94/H₂O-Kraftfeld optimiert wurden. Je eine der beide Doppellagen wird aus drei Monomeren gebildet und durch Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Lage sowie durch $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen beiden Lagen zusammengehalten. Die beiden Doppellagen fügen sich zu dem Vierlagensystem des Hexamers zusammen, welches zusätzlich durch Komplexierung der sechs kronenetherartigen Reste mit der Ammoniumgruppe des Lysins stabilisiert wird.

6.2 Ergebnisse

Die ^1H -NMR-Verschiebungen wurden mit der linear-skalierenden GIAO-HF-Methode [33, 38] und dem 6-31G**-Basissatz mit einem Konvergenzthreshold von 10^{-6} und einem Integralthreshold von 10^{-8} berechnet. Die gewählten Thresholds können als ausreichend betrachtet werden, da der Vergleich mit einer mit kleineren Thresholds (Konvergenz: 10^{-7} , Integral: 10^{-10}) durchgeführten Rechnung für das Monomer keine numerisch signifikanten Änderungen der berechneten chemischen Verschiebungen ergab. Relative chemische Verschiebungen wurden durch Vergleich mit Tetramethylsilan (TMS) erhalten, berechnet auf demselben theoretischen Niveau. Strukturoptimierungen wurden mit dem MMFF94/H₂O-Kraftfeld unter Verwendung des Programms Macromodel durchgeführt. Dabei wurde das Monomer ohne Einschränkungen optimiert, beim Hexamer hingegen wurde von der Kristallstruktur ausgegangen und nur eine Optimierung der Wasserstoffpositionen durchgeführt, da diese bei der Kristallstrukturanalyse nicht bestimmt wurden. Die Qualität der Kraftfeldoptimierung der Wasserstoffpositionen wurde durch eine Vergleichsrechnung am Monomer überprüft, bei der die Positionen einmal durch das MMFF94/H₂O-Kraftfeld und einmal durch eine B3LYP/6-31G*-Rechnung mit kleinen Thresholds und großem Grid für die numerische Integration bestimmt wurden (für Details siehe Ref. [128]). Die auf dem GIAO-HF/6-31G**-Niveau berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen beider Strukturen wichen typischerweise um 0.1 – 0.2 ppm und maximal um 0.3 ppm voneinander ab, so dass die Kraftfeldoptimierung der Wasserstoffpositionen hier als ausreichend genau angesehen werden kann. Die für die Berechnung der ^1H -NMR-Verschiebungen verwendeten Strukturen für Monomer und Hexamer sind in den Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt.

In den Tabellen 6.1 und 6.2 werden die experimentellen ^1H -NMR-Verschiebungen für das Monomer und das vermutete Hexamer, welche in wässriger Lösung bei 275 K aufgenommen wurden, mit den berechneten verglichen (für die Nummerierung siehe Abb. 6.1). Für das Hexamer sind die über alle sechs Monomere gemittelten Werte der berechneten Verschiebungen angegeben, da die Unterschiede in den Verschiebungswerten zwischen den individuellen Monomeren für äquivalente Protonen aufgrund der symmetrischen Hexamerstruktur nur maximal etwa 0.1 ppm betragen und damit vernachlässigt werden können. Die Tabellen sind ferner horizontal durch einen Balken in zwei Abschnitte eingeteilt: Im oberen Teil sind Protonen, welche an Kohlenstoff ge-

bunden sind (C-Hs), und im unteren Teil an Stickstoff gebundene Protonen (N-Hs) aufgeführt. Die drei an der Ammoniumgruppe des Lysinrestes befindlichen Protonen werden als Proton Nr. $31_{a/b/c}$ bzw. $31_{a'/b'/c'}$ aufgelistet, hier werden die Abweichungen zum experimentellen Mittelwert angegeben.

Beim Vergleich der experimentellen Werte für Monomer und Hexamer fällt auf, dass diese recht ähnlich sind und die Unterschiede sämtlich innerhalb des Fehlerbalkens der quantenchemischen Berechnung (aufgrund der Vernachlässigung von Lösungsmittelfekten hier in etwa 1 ppm, sonst 0.2 – 0.4 ppm, vgl. auch Refn. [129–131]) liegen. Daher lassen sich die beiden Strukturen durch die Rechnung zwar nicht unterscheiden, es lässt sich aber prüfen, ob die angenommenen Strukturen prinzipiell vorliegen können oder nicht. Für die C-Hs liegen die Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Verschiebungen sowohl für das Monomer als auch für das Hexamer typischerweise innerhalb 0.7 ppm und in einem Fall bei maximal 1.2 ppm, so dass ausgehend von diesen Daten die Existenz der beiden Strukturen möglich ist.

Bei den N-Hs liegen die Abweichungen bei allen Protonen des Monomers und bei den Protonen Nr. 28, 29 und $31_{c'}$ des Hexamers in der Größenordnung von 2 – 4 ppm, wobei die experimentellen Werte gegenüber den berechneten immer tieffeldverschoben sind. Diese Tieffeldverschiebung lässt sich durch unter den experimentellen Bedingungen vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen dieser Protonen zu Lösungsmittelmolekülen erklären, welche bei der quantenchemischen Rechnung nicht beschrieben wurden, so dass die berechneten Verschiebungen für diese Protonen keine Aussagen zulassen und bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden sollen. Demgegenüber werden die Protonen Nr. 27, 30, $31_{a'}$, $31_{b'}$, 32 und 33 des Hexamers durch die Rechnung recht gut beschrieben (Abweichungen ≤ 1.0 ppm). Alle diese Protonen sind Teil von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Hexamers, welche offensichtlich in der vorliegenden Hexamerstruktur korrekt wiedergegeben werden. Da die chemischen Verschiebungen empfindlich von den Strukturparametern der Wasserstoffbrücke abhängen, ist die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment hier ein deutlicher Hinweis auf die Existenz der Hexamerstruktur in Lösung.

Obwohl die quantenchemische Berechnung der ^1H -NMR-Verschiebungen keinen eindeutigen Beweis für die Existenz des Hexamers erbringt, so liefert sie dennoch deutliche Hinweise. Dies liegt zum einen an der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für nicht stark durch das Lösungsmittel beeinflusste Protonen und zum

anderen an der guten Beschreibung der an intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Hexamers beteiligten Protonen in der vorliegenden Hexamerstruktur. Da eine unabhängige experimentelle NMR-Untersuchung ebenfalls starke Hinweise auf das Vorliegen des Hexamers in Lösung liefert [128], kann die Existenz des Hexamers unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (wässrige Lösung unterhalb 275 K) als gesichert gelten.

Proton	δ_{calc}	δ_{exp}	$\delta_{exp} - \delta_{calc}$
1	4.0	3.8	-0.2
7	4.3	4.2	-0.1
8	1.4	2.0	0.6
9	1.2	0.9	-0.3
11	4.2	4.4	0.2
12	1.7	1.8	0.1
13	2.1	1.4	-0.7
14	2.0	1.6	-0.4
15	3.4	2.9	-0.5
21	3.6	4.2	0.6
22	3.3	3.7	0.4
23	3.3	3.7	0.4
24	3.2	3.6	0.4
25	3.2	3.5	0.3
26	3.2	3.2, 3.3	0.1
4	7.9	6.7, 6.8	-1.2
18	7.5	6.6	-0.9
27	6.6	10.7	4.1
28	5.5	8.6	3.1
29	5.5	8.6	3.1
30	6.9	10.3, 10.4	3.5
31 _{a/b/c}	4.9/4.6/4.5	7.6	2.7/3.0/3.1
32	9.8	-	-
33	10.3	-	-

Tabelle 6.1: Vergleich der berechneten und experimentellen relativen ^1H -NMR chemischen Verschiebungen in [ppm] für das Monomer. Ein Strich bei den experimentellen Werten bedeutet, dass das entsprechende Proton nicht zugeordnet werden konnte.

Proton	δ_{calc}	δ_{exp}	$\delta_{exp} - \delta_{calc}$
1	4.2	4.0	-0.2
7	4.7	-	-
8	1.6	2.0	0.4
9	1.2	0.8, 1.0	-0.3
11	4.3	-	-
12	1.5	1.8	0.3
13	2.0	-	-
14	2.4	1.6	-0.8
15	3.0	3.1	0.1
21	3.8	3.9, 4.1	0.2
22	4.0	-	-
23	3.3	4.1	0.8
24	3.5	-	-
25	3.5	-	-
26	3.5	3.4	-0.1
4	7.6	7.0	-0.6
18	6.2	7.1	0.9
27	9.5	10.1	0.6
28	6.6	8.8	2.2
29	5.1	8.8	3.7
30	11.2	10.8	-0.4
31 _{a'/b'/c'}	8.4/7.4/3.5	7.7	-0.7/0.3/4.2
32	11.9	12.5	0.6
33	13.4	12.4	-1.0

Tabelle 6.2: Vergleich der berechneten und experimentellen relativen ^1H -NMR chemischen Verschiebungen in [ppm] für das Hexamer. Ein Strich bei den experimentellen Werten bedeutet, dass das entsprechende Proton nicht zugeordnet werden konnte.

Kapitel 7

Untersuchung von molekularen Pinzetten und Clips

7.1 Motivation

Unter molekularen Pinzetten (Tweezern) und Clips versteht man künstlich synthetisierte Moleküle, deren Struktur an Pinzetten bzw. Clips erinnert [132]. In den Arbeitsgruppen von Klärner und Schrader wurden in den letzten zwölf Jahren verschiedenartige Pinzetten und Clips hergestellt [129–145], welche sich in der Regel aus Benzol- und Naphtalineinheiten mit verbrückenden CH_2 -Gruppen zusammensetzen. Im Falle der Clips konnte auch eine sich vom Anthracen ableitende Struktur synthetisiert werden (Beispiele für Pinzetten und Clips sind in Abb. 7.1 dargestellt). Die Verbrückung auf der Oberseite, gegenüber der Öffnung, erfolgt entweder durch eine Benzol- oder eine Naphtalineinheit. An dieser Verbrückung können auch verschiedene Substituenten angebracht werden, wodurch, bei Verwendung von Methylphosphonat ($-\text{OPMeO}_2^-$) als Substituent, auch wasserlösliche Pinzetten und Clips darstellbar sind.

Das Interesse an diesen Molekülen rührt von ihrer Fähigkeit her, verschiedenartige Gastmoleküle zu binden und damit Wirt-Gast-Komplexe zu bilden. Dies funktioniert bei den oben erwähnten Pinzetten und Clips aber nur, wenn das Gastmolekül entweder elektronenarm oder kationisch ist, was mit einem negativen Potential auf der Innenseite (Konkavseite) der Wirtsmoleküle in Verbindung gebracht wurde [132, 134–136]. Dabei werden aliphatische Gäste nur von benzolverbrückten Wirten gebunden, während die naphtalinverbrückten Pinzetten und Clips bevorzugt aromatische Gastmoleküle einla-

gern [132]. Neben einfacher gebauten elektronenarmen Aromaten wie zum Beispiel Dicyanobenzol oder Tetracyanochinon können auch Lysin und Arginin [140] sowie NAD^+ und seine Untereinheiten [138, 141, 143, 145] als Gastmoleküle fungieren, was die Pinzetten und Clips als potentielle Enzyminhibitoren interessant macht.

In den letzten Jahren wurden bereits einige quantenchemische Untersuchungen an den Pinzetten- und Clip-Systemen durchgeführt, die im folgenden kurz angesprochen werden sollen, jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit waren. Die Strukturen der Pinzetten und Clips wurden mittels Kristallstrukturanalyse sowie Fest- und Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie aufgeklärt, wobei die quantenchemische *ab-initio*-Berechnung von NMR-Verschiebungen ein wertvolles Hilfsmittel bei der Interpretation der Spektren war, vor allem dann, wenn keine Kristallstruktur erhalten werden konnte [141]. Auch können zusätzliche Informationen zur Struktur und Energetik erhalten werden, wie sich zum Beispiel bei der Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkung eines Dicyanobenzol-Pinzette-Komplexes zeigte, bei der von Koziol und Ochsenfeld bewiesen werden konnte, dass die aromatischen Einheiten der Pinzette für den Großteil der Wirt-Gast-Wechselwirkung verantwortlich sind und die verbrückenden CH_2 -Einheiten lediglich eine formgebende Funktion erfüllen [129]. Durch die Möglichkeit, NMR-Verschiebungen mit einem linear mit der Molekülgröße skalierenden Rechenaufwand zu berechnen [33], konnte unter anderem die Konvergenz der Festkörper-NMR-Verschiebungen mit der Größe des gewählten Ausschnitts untersucht werden [131, 146], ohne dass man auf inkrementelle Verfahren zurückgreifen musste [129]. Ebenso liessen sich die NMR-Verschiebungen von Snapshots aus Moleküldynamik-Simulationen eines Wirt-Gast-Komplexes mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen berechnen [33].

Nach einem kurzen Abschnitt zur Genauigkeit der Berechnung von NMR-Verschiebungen auf HF- und DFT-Niveau soll im folgenden auf die Untersuchung einer Dimerisierung von Pinzetten und Clips sowie auf die Komplexbildung von NAD^+ und verwandten Systemen in wässriger Phase eingegangen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für diese Systeme die ^1H -NMR-Verschiebungen berechnet, wodurch Beiträge zur Strukturaufklärung geleistet werden konnten [130, 145].

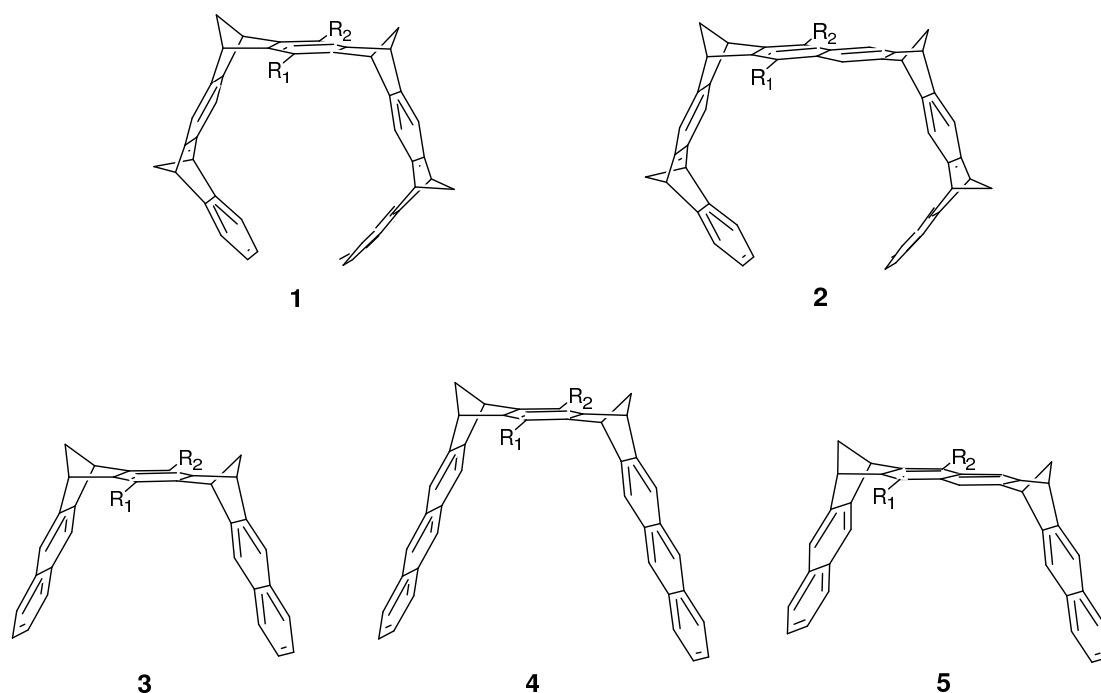


Abbildung 7.1: Beispiele für benzol- und naphthalinverbrückte molekulare Pinzetten (oben) und Clips (unten).

7.2 Genauigkeit der berechneten NMR-Verschiebungen

Die erreichbare Genauigkeit bei der Berechnung von relativen NMR-Verschiebungen hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab: Zum einen von der Ähnlichkeit der zugrundegelegten Molekülstruktur mit der tatsächlich vorliegenden Struktur und zum anderen von der Qualität der theoretischen Berechnungsmethode. Fehler durch eine ungenaue Struktur können beispielsweise durch methodische Effekte bei einer Nachoptimierung der Festkörperstruktur [129], durch die Wahl eines zu kleinen Festkörperausschnitts oder durch Unkenntnis der exakten Strukturgleichgewichte in Lösung und damit der genauen „gemittelten“ Struktur zustande kommen. Die Anforderungen an das theoretische Modell zur Berechnung von NMR-Verschiebungen hängen vom Atomtyp des Kerns ab, dessen Verschiebungen man betrachten möchte. Protonenverschiebungen (^1H -NMR) werden im allgemeinen bereits durch die HF-Methode mit moderaten Basissätzen wie SVP oder 6-31G** ausreichend gut beschrieben, während man für andere Kerne (wie etwa ^{13}C) Elektronenkorrelationsmethoden und große Basissätze verwenden

muss, um einen zuverlässigen Vergleich mit experimentellen Spektren zu erreichen [129]. Bei Pinzetten und Clips liegt der maximale Fehler für ausreichend große Festkörperfragmente auf HF/6-31G**⁻- oder HF/SVP-Niveau bei etwa 0.2 – 0.4 ppm [129] und entsprechend für die Beschreibung in Lösung (ohne Einbeziehung der Lösungsmittelmoleküle bei der Berechnung) bei typischerweise etwa 1 ppm [130, 131]. Diese Fehlerbalken gelten allerdings nicht für Protonen, welche stark durch das Lösungsmittel beeinflusst sind.

Bei Berechnung der komplexinduzierten Verschiebungen $\Delta\delta$, also der Verschiebungsdifferenzen der Kerne in einem isolierten und einem im Komplex gebundenen Monomer, wurde am Beispiel der Pinzette festgestellt, dass die $\Delta\delta$ Werte durch DFT bei Verwendung kleinerer Basissätze wie 6-31G** zum Teil unterschätzt werden [131]. Eine Untersuchung an einem Modellsystem ergab, dass dieses Verhalten durch die Unterschätzung des Einflusses von benachbarten aromatischen Ringsystemen auf die komplexinduzierten Verschiebungen bedingt wird (siehe Ref. [131], Tabelle 2). Da die Gründe für diese schlechtere Beschreibung bisher nicht vollständig klar sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine DFT-Berechnungen von NMR-Verschiebungen durchgeführt.

7.3 Dimerisierung von Pinzetten und Clips

Das wasserlösliche naphthalinverbrückte Pinzettenmolekül **2** sowie der ebenfalls wasserlösliche benzolverbrückte Anthracen-Clip **4** (vgl. Abb. 7.1), beide mit $R_1 = R_2 = \text{OPMeO}_2^- \text{Li}^+$, zeigen bei Lösung in Methanol und Wasser jeweils stark unterschiedliche ^1H -NMR-Verschiebungen, besonders für die Protonen H_b (siehe Abb. 7.2) [130]. Die maximalen Verschiebungsdifferenzen der Pinzette und des Clips betragen dabei drei bzw. zwei ppm, wobei die Verschiebungen in Wasser gegenüber denen in Methanol hochfeldverschoben sind. Dieses ungewöhnliche Verhalten führte zu der Vermutung, dass die Moleküle in wässriger Lösung dimerisieren [130], wobei sich in den Dimeren die stark hochfeldverschobenen Protonen jeweils innerhalb der Kavität des Partnermoleküls befinden sollten (Abb. 7.2). Um diese These zu untermauern, wurden für die kraftfeldoptimierten Strukturen der Monomere und Dimere in Abb. 7.2 die GIAO-HF/SVP- und GIAO-HF/TZP- ^1H -NMR-Verschiebungen berechnet und daraus die Verschiebungsänderungen durch die Dimerisierung ermittelt [130]. Alle im folgen-

den gezeigten chemischen Verschiebungen stellen relative Verschiebungen verglichen zu einem auf demselben theoretischen Niveau berechneten TMS-Molekül dar.

Um den Einfluss des Basissatzes zu überprüfen, sind in der Tabelle 7.1 die Verschiebungen der Protonen H_a , H_b der Pinzette sowie $H_a - H_d$ des Clips am Beispiel der Dimere $[2]_2$ und $[4]_2$ für den SVP- und den TZP-Basissatz einander gegenübergestellt. Man erkennt, dass der Einfluss auf die Verschiebungen beim Übergang von der *double-zeta*-Basis SVP zur *triple-zeta*-Basis TZP mit ≤ 0.3 ppm gering ist. Dies bedeutet, dass die Verschiebungen auf triple-zeta-Niveau als ausreichend gut mit dem Basissatz konvergiert erachtet werden können und somit die quantenchemische Berechnung hier verlässliche Ergebnisse liefert.

In Tabelle 7.2 werden die auf TZP-Niveau berechneten Verschiebungen der stark beeinflussten Protonen für die Monomere und Dimere mit den experimentellen Werten für die beiden Lösungsmittel CD_3OD und D_2O verglichen. Aufgrund der durch Signalverbreiterung nachgewiesenen schnellen Gleichgewichte werden im Experiment nur die Mittelwerte der Verschiebungen der Protonen eines Typs (z.B. H_a) beobachtet, so dass auch die berechneten Werte von Monomeren und Dimeren über alle Protonen eines Typs gemittelt wurden. Auf der rechten Seite der Tabelle 7.2 sind die berechneten und experimentellen Verschiebungsdifferenzen zwischen jeweils Monomer und Dimer bzw. den Spektren in den beiden Lösungsmitteln gegenübergestellt. Die maximale Abweichung zwischen Theorie und Experiment beträgt hier 1.1 ppm, wobei die übrigen Abweichungen deutlich kleiner sind (max. 0.5 ppm). Der Vergleich zeigt ferner, dass die berechneten Verschiebungen für die Dimere gut mit den experimentellen Werten in D_2O und die berechneten Verschiebungen für die Monomere gut mit dem Spektrum in CD_3OD übereinstimmen. Durch die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment wird belegt, dass in wässriger Lösung tatsächlich jeweils eine Dimerisierung stattfindet.

Komplex	Proton	GIAO-HF [ppm]		max. Differenz
		δ_{SVP}	δ_{TZP}	
$[2]_2$	H _a	6.3/6.6	6.5/6.8	0.2
	H _{a'}	6.5/6.8	6.7/7.0	0.2
	H _b	3.2/3.4	3.3/3.5	0.1
	H _{b'}	4.0/4.3	4.1/4.4	0.1
$[4]_2$	H _a	5.9/6.8/6.8/7.2	6.0/6.9/7.0/7.4	0.2
	H _b	2.5/4.4/5.8/6.4	2.6/4.5/6.0/6.6	0.2
	H _c	5.9/6.6/6.9/7.3	6.1/6.8/7.1/7.4	0.2
	H _d	6.1/6.2/6.2/6.7	6.3/6.4/6.4/7.0	0.3

Tabelle 7.1: Vergleich der berechneten relativen chemischen SVP- und TZP-Verschiebungen für die Dimere. Die Werte gelten jeweils für eine Pinzette/einen Clip innerhalb des jeweiligen Dimers, die Verschiebungsdifferenzen äquivalenter Protonen zwischen beiden Monomeren innerhalb eines Dimers betragen für die hier gezeigten Protonen maximal 0.1 ppm (TZP). Die verschiedenen Protonen eines Typs sind, in jeweils gleicher Sortierung, durch Schrägstriche getrennt dargestellt.

Molekül	Proton	GIAO-HF [ppm]		Exp [ppm]		$\Delta\delta_{\text{calc}}$	$\Delta\delta_{\text{exp}}$
		δ_{monomer}	δ_{dimer}	$\delta_{\text{CD}_3\text{OD}}$	$\delta_{\text{D}_2\text{O}}$		
2	H _a	7.4	6.7		6.3	0.7	0.8
	H _{a'}	7.5	6.9	7.1	6.4	0.6	0.7
	H _b	7.0	3.4		3.6	3.6	3.1
	H _{b'}	7.2	4.3	6.7	3.7	2.9	3.0
4	H _a	7.9	6.8	7.7	6.9	1.1	0.8
	H _b	8.3	4.9	8.1	5.8	3.4	2.3
	H _c	7.9	6.9	7.8	6.8	1.0	1.0
	H _d	6.9	6.5	7.2	6.8	0.4	0.4

Tabelle 7.2: Vergleich der berechneten, über alle Protonen eines Typs gemittelten Monomer- und Dimer-Verschiebungen (TZP) mit dem Experiment in D₂O und CD₃OD. Die Dimer-Werte gelten jeweils für eine Pinzette/einen Clip innerhalb des jeweiligen Dimers, die Verschiebungsdifferenzen äquivalenter Protonen zwischen beiden Monomeren innerhalb eines Dimers betragen für die hier gezeigten Protonen maximal 0.1 ppm (TZP).

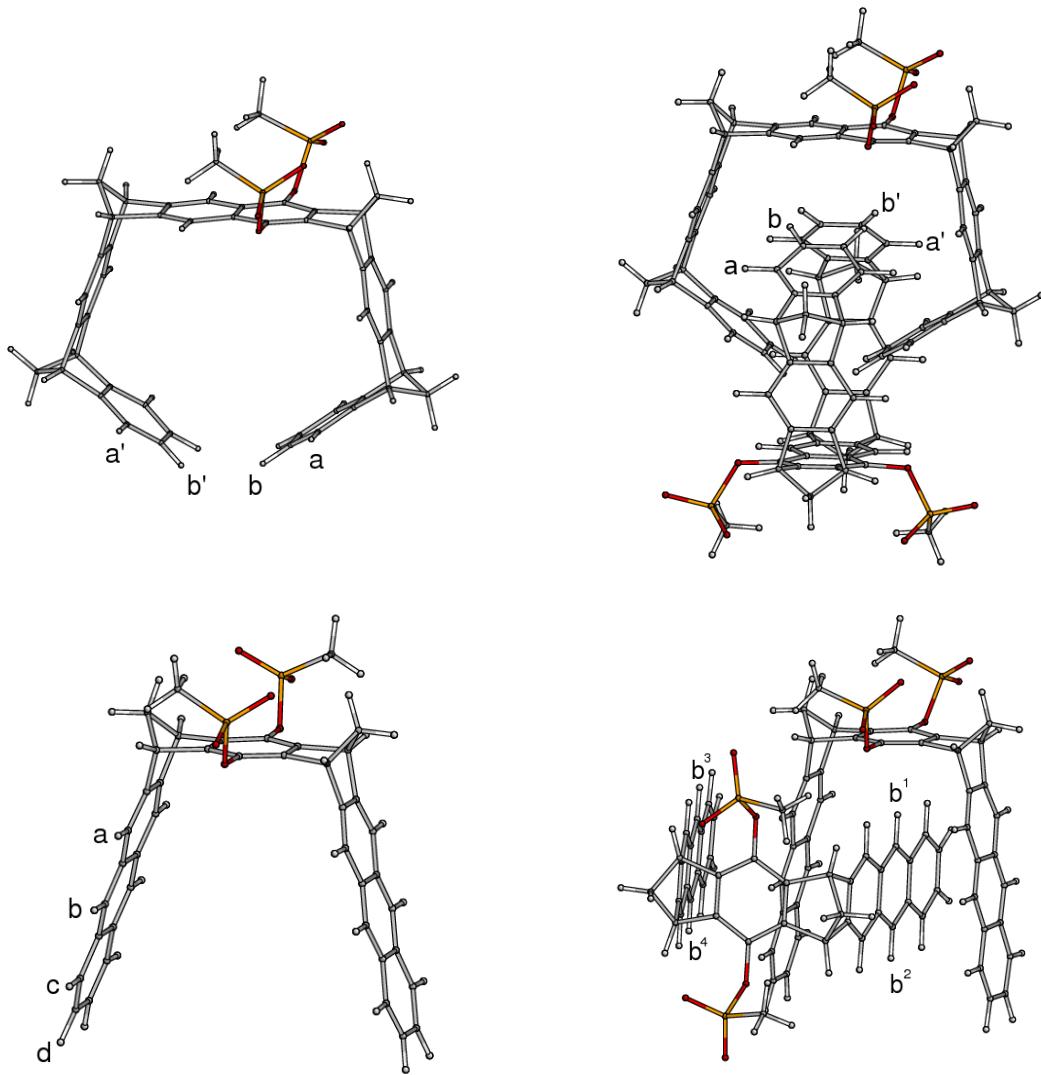


Abbildung 7.2: Monomer und Dimer der Pinzette **2** (oben) und des Clips **4** (unten). Alle gezeigten Strukturen sind kraftfeldoptimiert (Macromodel 6.5, Amber*/H₂O, Monte-Carlo Konformerensuche mit 5000 Strukturen).

7.4 Komplexierung von NAD⁺

In jüngerer Zeit wurde in den Arbeitsgruppen von Klärner und Schrader beobachtet, dass einige wasserlösliche molekulare Pinzetten und Clips vom Typ **1** bzw. **3** (vgl. Abb. 7.1) in der Lage sind, Aminosäuren [140] und Nucleotide wie NAD⁺ [138, 141, 145] selektiv zu binden. Dadurch stellt sich die Frage, ob sich die Pinzetten und Clips als künstliche Enzyminhibitoren eignen und welche Vorteile sich daraus ergeben. Erste Ergebnisse zur Inhibierung von Alkoholdehydrogenase sehen vielversprechend aus [143], auch wenn sich die Forschung hier noch in einem sehr frühen Stadium befindet.

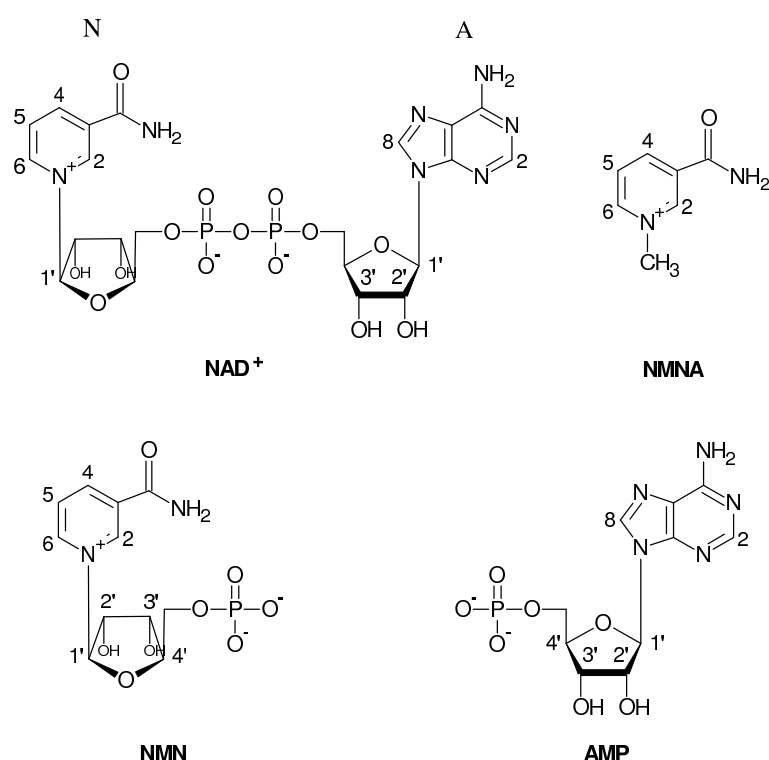


Abbildung 7.3: Strukturformeln und Nummerierung von NAD⁺ und den untersuchten Strukturanaloga. NADH wird nicht explizit aufgeführt, da es sich von NAD⁺ lediglich durch Hydrierung an N-4 unterscheidet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Komplexierung von NAD⁺ und strukturell verwandten Systemen in wässriger Lösung durch den wasserlöslichen Clip **3** mit $R_1 = R_2 = \text{OPMeO}_2^- \text{Li}^+$ oder $R_1 = R_2 = \text{OPO}_3^{2-} 2\text{Li}^+$ mittels quantenchemischer Berechnungen der ¹H-NMR-Verschiebungen untersucht. Experimentell wurde festgestellt, dass die komplexinduzierten Verschiebungen für den Nicotinamid- und den Adeninteil von

NAD^+ (vgl. Abb. 7.3), berechnet als Differenz aus den Verschiebungen des NAD^+ -Gastes ohne und mit Zugabe des Clips, in gepufferter Lösung große Werte annehmen, was auf die Existenz von Einlagerungskomplexen hinweist, wohingegen die $\Delta\delta$ -Werte bei ungepufferten Bedingungen in leicht saurer Lösung klein bleiben [145]. Das letztere Verhalten kann durch Bildung von NAD^+ -Aggregaten in ungepufferter Lösung erklärt werden, was durch kalorimetrische Messungen (*Isothermal Calorimetry*, ITC) bestätigt werden konnte [145]. Die Aggregate sind im Gegensatz zu den Monomeren offensichtlich nicht in der Lage, sich in die Clipmoleküle effektiv einzulagern. Die ITC-Messungen zeigten überdies, dass sich keine Dimere, sondern größere Aggregate bilden. Aufgrund der großen komplexinduzierten Verschiebungen in gepufferter Lösung kann man davon ausgehen, dass die bei diesen Bedingungen monomer vorliegenden Gastmoleküle mit den Clips Wirt-Gast-Komplexe unter Einschluss einer der beiden NAD^+ -Einheiten bilden. Dabei besteht auch die Möglichkeit, dass ein Gleichgewicht zwischen dem unkomplexierten Zustand und zwei Komplexen, bei denen jeweils der Nicotinamid- oder der Adeninteil im Wirt gebunden ist, existiert.

Um diesen Sachverhalt genauer zu analysieren, wurde neben der Untersuchung des NAD^+ -Systems auch die Komplexbildung mit den Gastmolekülen *N*-Methylnicotinamid (NMNA), Nicotinamidnucleotidphosphat (NMN) und Adenosinmonophosphat (AMP), welche man als Untereinheiten von NAD^+ auffassen kann (Abb. 7.3), betrachtet. Zusätzlich wurde auch NADH, das enzymatische Reduktionsprodukt von NAD^+ , untersucht. Als Ergänzung zu den von den Kooperationspartnern durchgeführten experimentellen Untersuchungen [145] wurden im Rahmen dieser Arbeit quantenchemische ^1H -NMR-Verschiebungen für mögliche, kraftfeldoptimierte Komplexstrukturen der oben genannten Systeme berechnet.

Die für die Berechnungen verwendeten Strukturen wurden durch in der Arbeitsgruppe von Klärner durchgeführte Kraftfeldoptimierungen (Amber*/ H_2O) erhalten. ^1H -NMR-Verschiebungen wurden dann im Rahmen dieser Arbeit mittels der *ab-initio*-NMR-Methode GIAO-HF/SVP berechnet, wobei relative chemische Verschiebungen sich immer auf ein auf dem gleichen theoretischen Niveau gerechnetes TMS-Molekül beziehen. Komplexinduzierte Verschiebungen wurden als Differenzen für den freien und gebundenen Gast erhalten. Da bei den Rechnungen keine Lösungsmittelleffekte berücksichtigt wurden, werden nur Protonenverschiebungen mit einer geringen Abhängigkeit vom Lösungsmittel (von wenigen Zehntel ppm) in die Interpretation einbezogen.

7.4.1 Untersuchung der NAD⁺-Komplexe

Für die Berechnung der ¹H-NMR-Verschiebungen der NAD⁺-Komplexe wurden insgesamt neun Komplexstrukturen und drei Strukturen des freien Gastes herangezogen (Amber*/H₂O, siehe *Supporting Information* in Ref. [145]). In sechs Komplexstrukturen ist die Nicotinamideinheit und in dreien die Adenineinheit in der Clipkavität gebunden. Die drei Gaststrukturen unterscheiden sich bezüglich der relativen Verschiebungen nicht wesentlich für die untersuchten Protonen (max. Abweichung 0.6 ppm), so dass sich alle im folgenden gezeigten komplexinduzierten Verschiebungen nur auf diejenige Gaststruktur beziehen (vgl. Abb. 7.4 und „g3“ in der *Supporting Information* von Ref. [145]), welche bei den Maximalabweichungen tendenziell die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Der Vergleich mit dem Experiment in gepufferter Lösung (vgl. Abb. 7.5) zeigt für die Nicotinamid-gebundenen Komplexe eine bessere Übereinstimmung als für Adenin-gebundene. So lieferte die Struktur NAD-Nic in Abb. 7.5 (oben) mit Nicotinamidbindung die beste Übereinstimmung mit dem Experiment mit einer maximalen Abweichung der komplexinduzierten Verschiebungen des Nicotinteils von 0.8 ppm und der Adenineinheit von 0.6 ppm. Die übrigen untersuchten Nicotinamid-gebundenen Komplexstrukturen zeigen größere maximale Abweichungen von 1.4 – 3.9 ppm für die Nicotinamid- und 0.5 – 1.1 ppm für die Adenineinheit, wohingegen die maximalen Abweichungen bei den Adenin-gebundenen Strukturen immer recht groß mit insgesamt 2.1 – 2.6 ppm für die Adenin- und 2.5 – 3.7 ppm für die Nicotinamideinheit sind. Der Adenin-gebundene Komplex NAD-Ade mit der besten Übereinstimmung ist in Abb. 7.5 unten dargestellt.

Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass die Ergebnisse der Rechnungen in der Tat auf die Existenz von Wirt-Gast-Komplexen des Clips mit NAD⁺ in gepufferter wässriger Lösung hinweisen, auch wenn, bedingt durch die große Flexibilität des Systems und die begrenzte Anzahl an berechneten Strukturen ein Strukturbeweis nur in Kombination mit weiteren (experimentellen) Untersuchungen möglich ist [145]. Da eine Nicotinamid-gebundene Struktur die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt und andererseits die ebenfalls recht großen komplexinduzierten Verschiebungen beim Adenin sowie weitere experimentelle Hinweise (siehe unten) auf eine ebenfalls stattfindende Inkorporation der Adenineinheit in die Kavität des Clips hinweisen, kann man schlussfol-

gern, dass bei den gegebenen experimentellen Bedingungen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Komplexformen existiert, bei dem die Nicotinamid-gebundene Form den größeren Anteil trägt, so dass die gemittelte Struktur der NAD-Nic-Struktur nahekommt.

Proton	δ_{calc} [ppm]			$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]		$\Delta\delta_{\text{exp}}$ [ppm]
	Gast	NAD-Nic	NAD-Ade	NAD-Nic	NAD-Ade	
N2	10.0	8.0	8.4	2.0	1.6	1.2
N4	9.9	6.2	7.7	3.7	2.2	2.9
N5	8.0	4.7	7.3	3.3	0.7	3.2
N6	8.8	7.0	8.0	1.8	0.8	1.5
N1'	5.7	4.7	4.8	1.0	0.9	0.3
A2	8.4	7.9	5.8	0.5	2.6	0.5
A8	8.0	7.0	6.6	1.0	1.4	1.6
A1'	5.9	5.5	5.4	0.4	0.5	0.6

Tabelle 7.3: Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für den freien Gast (Abb. 7.4) und die Komplexe NAD-Nic und NAD-Ade (Abb. 7.5) sowie Vergleich der entsprechenden komplexinduzierten Verschiebungen $\Delta\delta$ mit dem Experiment (gepufferte Lösung).

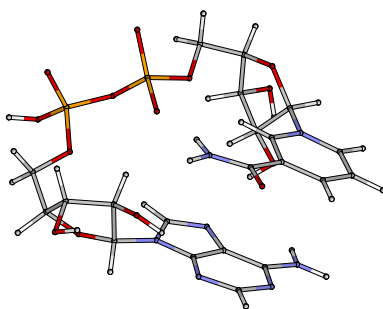


Abbildung 7.4: Die in der Auswertung verwendete Struktur des freien NAD^+ -Gastes (Amber*/ H_2O).

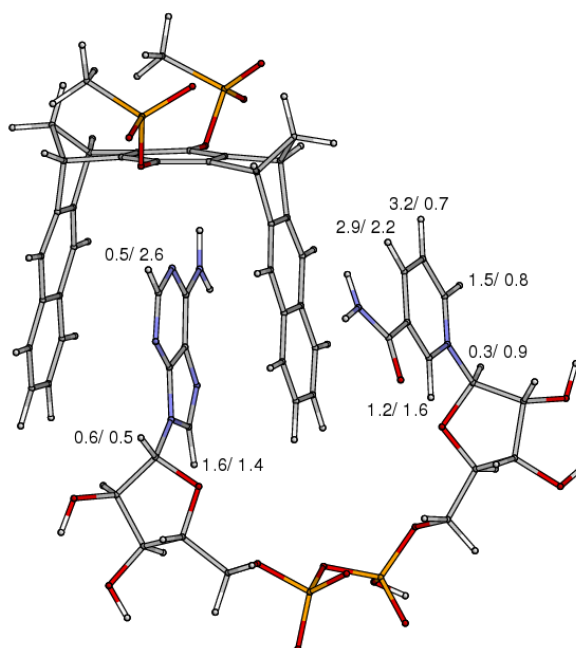
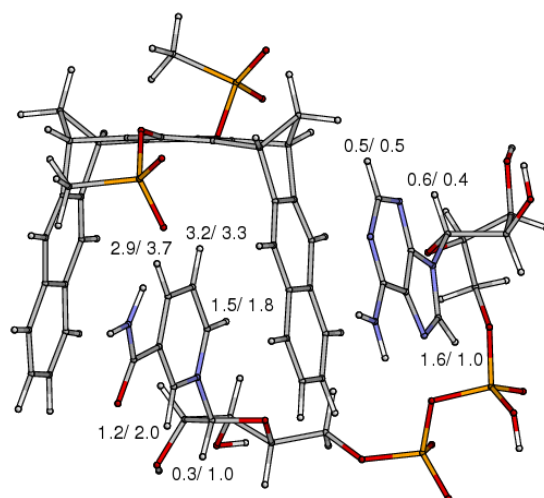


Abbildung 7.5: Die jeweilige Nicotinamid-gebundene (NAD-Nic, oben) und Adenin-gebundene (NAD-Ade, unten) Struktur aus dem Ensemble der kraftfeldoptimierten Strukturen (Amber*/H₂O), deren berechnete komplexinduzierte ¹H-NMR-Verschiebungen die kleinsten Abweichungen zum Experiment in gepufferter Lösung zeigen. Die Zahlen geben die entsprechenden experimentellen (gepufferte Lösung) und berechneten (GIAO-HF/SVP) Verschiebungen für die jeweiligen Protonen im Format *Experiment/Theorie* an.

7.4.2 Untersuchung der NMNA-, NMN-, AMP- und NADH-Komplexe

Der experimentelle Befund in gepufferter Lösung für die mit NAD^+ strukturverwandten Systeme NMNA, NMN und AMP zeigt in allen Fällen große komplexinduzierte Verschiebungen für die Nicotinamid- bzw. Adeninprotonen (vgl. Tabellen 7.4 – 7.6). Dies legt eine Einlagerung des entsprechenden Gastes in die Clipkavität nahe, was durch quantenchemische Berechnung der komplexinduzierten Verschiebungen bestätigt werden konnte: In den Tabellen 7.4 – 7.6 sind die komplexinduzierten Verschiebungen derjenigen Komplexe aufgelistet, die innerhalb der Menge der untersuchten Systeme die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben [145], in den Abb. 7.6 – 7.8 sind die entsprechenden Komplexstrukturen und die der freien Gäste dargestellt. Die maximalen Abweichungen betragen 0.4 ppm, 0.5 ppm und 1.4 ppm für NMNA, NMN und AMP und liegen damit innerhalb bzw. nur wenig außerhalb der theoretischen Fehlerbalken. Da man NMNA und das Nucleotid NMN als Modell für den Nicotinamidteil des NAD^+ und AMP als entsprechendes Modell für den Adeninteil auffassen kann, ist die Existenz der Wirt-Gast-Komplexe dieser Moleküle mit dem Clip ein deutlicher Hinweis auf eine Einlagerung sowohl der Nicotinamid- als auch der Adenineinheit in den NAD^+ -Komplex.

Schließlich wurden auch die komplexinduzierten Verschiebungen von NADH, dem Produkt der enzymatischen Reduktion von NAD^+ , untersucht. Die großen $\Delta\delta$ -Werte für die Adeninprotonen und die praktisch vernachlässigbar kleinen komplexinduzierten Verschiebungen des Dihydronicotinamidteils in gepufferter Lösung lassen auf einen Komplex mit alleiniger Einlagerung der Adenineinheit schließen. Auch dieser Befund konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden. Gerechnet wurden insgesamt elf Komplexstrukturen und drei Strukturen des freien Gastes [145], von denen in Tabelle 7.7 und Abb. 7.9 die am besten zum Experiment passende Kombination gezeigt ist. Die maximale Abweichung zum Experiment beträgt hier 1.1 ppm und liegt damit nur knapp außerhalb der theoretischen Fehlerbalken. Da der NADH-Komplex, wie im Experiment festgestellt werden konnte [145], sehr viel instabiler ist als der NAD^+ -Komplex, lassen sich die beiden Oxidationszustände NAD^+/NADH unterscheiden und der Clip ist nicht anfällig für eine Inhibierung durch NADH.

Proton	δ_{calc} [ppm]		$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{exp}}$ [ppm]
	Gast	Wirt-Gast		
N2	10.1	8.3	1.8	1.8
N4	9.3	5.4	3.9	3.7
N5	8.4	5.3	3.1	3.3
N6	9.1	6.3	2.8	2.6
N-CH ₃	4.5	3.1	1.4	1.0

Tabelle 7.4: Berechnete relative ¹H-NMR-Verschiebungen für den freien NMNA-Gast und den Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Abb. 7.6), sowie der Vergleich der entsprechenden komplexinduzierten Verschiebungen mit den experimentellen Werten (gepufferte Lösung).

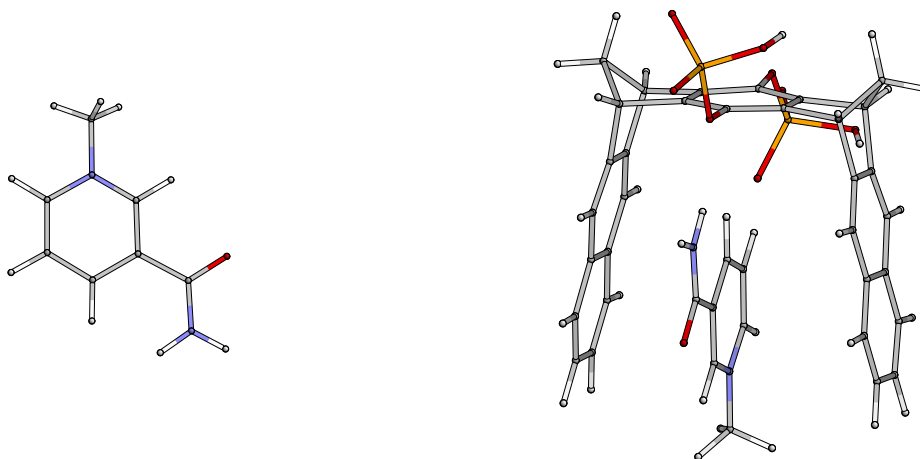


Abbildung 7.6: Freier NMNA-Gast und der Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment (Amber*/H₂O).

Proton	δ_{calc} [ppm]		$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{exp}}$ [ppm]
	Gast	Wirt-Gast		
N2	10.5	8.9	1.6	1.3
N4	9.0	5.9	3.1	2.9
N5	8.0	5.0	3.0	3.5
N6	9.3	7.5	1.8	1.8
N1'	5.6	5.0	0.6	0.6
N4'	3.7	3.3	0.4	0.1

Tabelle 7.5: Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für den freien NMN-Gast und den Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Abb. 7.7), sowie der Vergleich der entsprechenden komplexinduzierten Verschiebungen mit den experimentellen Werten (gepufferte Lösung).

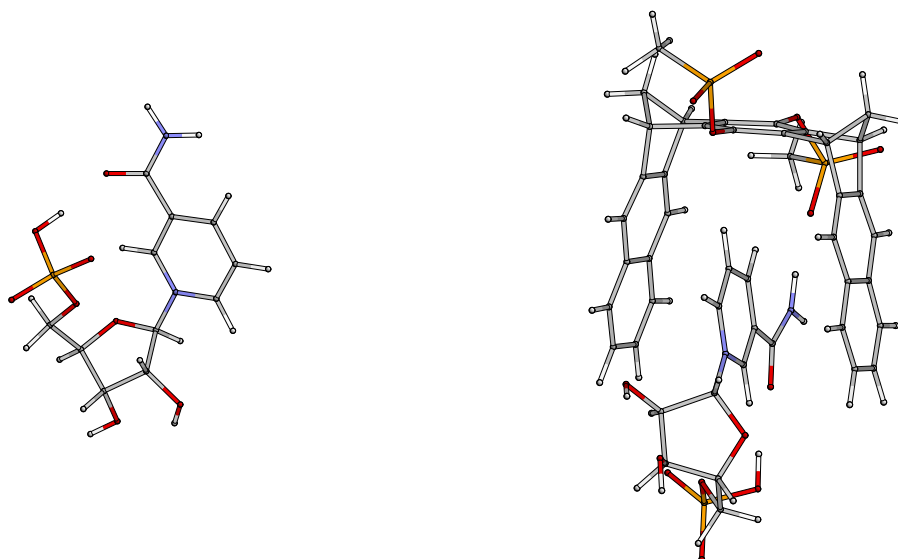


Abbildung 7.7: Freier NMN-Gast und der Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment (Amber*/ H_2O).

Proton	δ_{calc} [ppm]		$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{exp}}$ [ppm]
	Gast	Wirt-Gast		
A2	8.0	7.1	0.9	0.7
A8	9.0	6.3	2.7	3.1
A1'	5.6	3.7	1.9	0.5
A3'	2.9	3.5	-0.6	0.1

Tabelle 7.6: Berechnete relative ¹H-NMR-Verschiebungen für den freien AMP-Gast und den Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Abb. 7.8), sowie der Vergleich der entsprechenden komplexinduzierten Verschiebungen mit den experimentellen Werten (gepufferte Lösung).

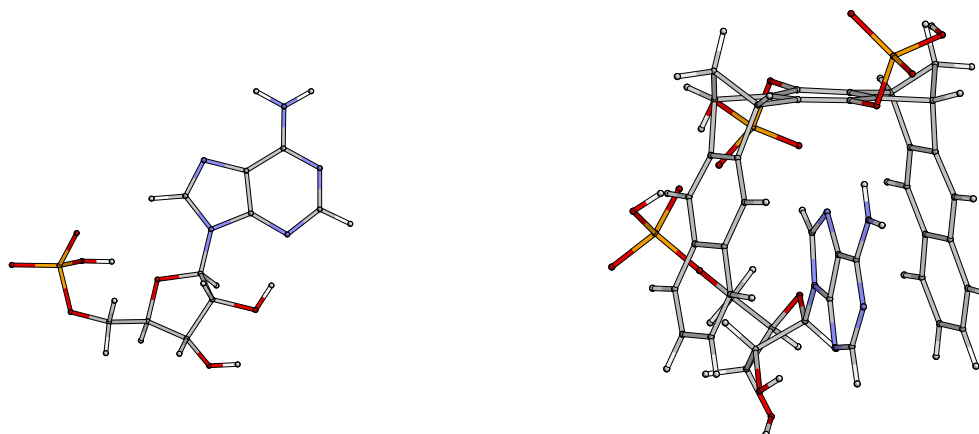


Abbildung 7.8: Freier AMP-Gast und der Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment (Amber*/H₂O).

Proton	δ_{calc} [ppm]		$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{exp}}$ [ppm]
	Gast	Wirt-Gast		
N2	7.9	8.4	-0.5	0.2
N1'	4.0	4.2	-0.2	0.2
A2	8.0	5.6	2.4	1.3
A8	8.6	7.6	1.0	0.5
A1'	5.8	4.8	1.0	0.3

Tabelle 7.7: Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für diejenige Kombination aus freiem NADH-Gast und Wirt-Gast-Komplex (vgl. Abb. 7.9), welche am besten mit dem Experiment übereinstimmt, sowie der Vergleich der entsprechenden komplexinduzierten Verschiebungen mit den experimentellen Werten (gepufferte Lösung).

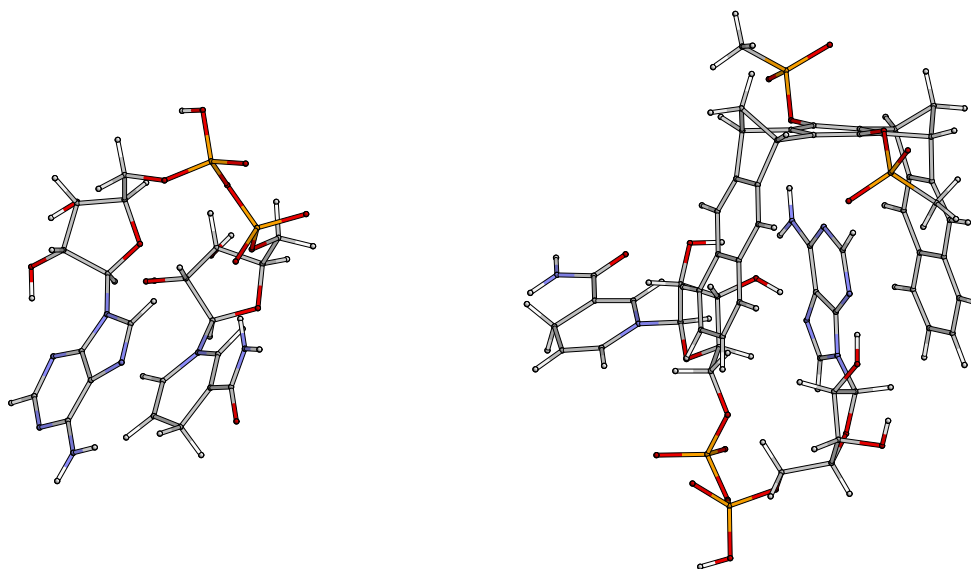


Abbildung 7.9: Kombination von freiem NADH-Gast und Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment (Amber*/ H_2O).

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten RI-AO-MP2- und RI-CDD-MP2-Methoden [114, 115] zeigen für kompakte Moleküle einen deutlich verringerten Vorfaktor im Vergleich zum linear-skalierenden AO-MP2 [42, 44]. Besonders deutlich ist der Effizienzgewinn für RI-CDD-MP2, wo Geschwindigkeitsvorteile von ein bis zwei Größenordnungen beobachtet werden und die Vorteile für größere Basissätze zunehmen. Obwohl die RI-Methoden kein lineares Skalenverhalten zeigen, skalieren sie doch deutlich besser als das konventionelle RI-MO-MP2-Verfahren, so dass sie schon für mittelgroße Systeme mit diesem konkurrieren können und für große Moleküle deutlich überlegen sind. Vor allem durch die RI-CDD-MP2-Methode kann so der Anwendungsbereich für MP2-Berechnungen mit den für Korrelationsverfahren relevanten großen Basissätzen deutlich erweitert werden [115].

Die Entwicklung eines linear-skalierenden RI-MP2-Verfahrens ist bisher nur durch pragmatische, aber nicht rigorose Ansätze im Kontext von lokalen Korrelationsmethoden effizient realisiert worden (siehe z.B. Ref. [76]), so dass eine rigorose Implementierung als Herausforderung für zukünftige Entwicklungen verbleibt. Demgegenüber stellt die Implementierung der Austausch-artigen Energieterme, welche für das RI-AO- und RI-CDD-MP2-Programm noch fehlt, kein prinzipielles Problem dar [116].

Ebenfalls entwickelt wurde eine alternative Integralvorabschätzung, welche für den Hartree-Fock-Austauschteil getestet wurde sowie ein linear-skalierendes RI-J-Verfahren. Dabei wurde gezeigt, dass beide Methoden zwar prinzipiell richtige Resultate liefern, hinsichtlich einer praktischen Anwendbarkeit aber nicht robust und effizient genug sind.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich im wesentlichen mit der Berechnung von

^1H -NMR-Verschiebungen auf Hartree-Fock-Niveau. Für die Berechnungen wurde ein in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes Programm verwendet, das die Bestimmung von NMR-Verschiebungen für elektronisch lokale Systeme mit einem linear-skalierenden Aufwand gestattet [33,38]. Dadurch konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit wichtige Hilfestellungen bei der Strukturaufklärung eines Aminopyrazol-Systems [128] sowie von molekularen Pinzetten und Clips [130,145] geleistet werden. Ebenso wurde die Konvergenz von NMR-Spektren mit der Größe von Festkörperausschnitten untersucht. Dabei wurden für ein Wirt-Gast-System aus molekularer Pinzette und Dicyanobenzol NMR-Verschiebungen auf HF- und DFT-Niveau berechnet (die DFT-Rechnungen wurden von Jörg Kußmann durchgeführt), wobei das größte betrachtete Festkörperfragment aus 13 Komplexen mit 1196 Atomen und 13 260 Basisfunktionen besteht [146]. Da diese Arbeiten noch nicht vollständig abgeschlossen sind, werden sie in der vorliegenden Dissertation nicht besprochen, sondern sind Gegenstand einer Publikation [146].

Anhang A

Technische Details

Die neuen Methoden wurden in eine Entwicklungsversion des Programmpaketes Q-Chem [118] implementiert. Alle *ab-initio*-Rechnungen wurden, bis auf gelegentliche Vergleichsrechnungen zu Testzwecken, welche mit dem Programmpaket Turbomole [147] vollzogen wurden, ebenfalls mit Q-Chem durchgeführt. Kraftfeldrechnungen erfolgten mit dem Programm Macromodel [148], wobei die Kraftfelder MMFF94/H₂O [149] und Amber*/H₂O [150] verwendet wurden (die Amber*/H₂O-Rechnungen wurden von Kooperationspartnern durchgeführt).

Als Basissätze wurden die *double-zeta*-Basen 6-31G* bzw. 6-31G** [151–153] und SVP [154] sowie die *triple-zeta*-Sätze TZP [154] und cc-pVTZ [155, 156] verwendet. Für die RI-Rechnungen wurden die Hilfsbasissätze von Ahlrichs *et al.* verwendet [75, 86, 157, 158]. Ferner kam bei einer Rechnung das DFT-Funktional B3LYP [61, 62] zum Einsatz. Die in Kapitel 3 und Kapitel 5 besprochenen, für Zeitmessungen relevanten Rechnungen wurden größtenteils auf Intel Xeon EM64T Zweiprozessor-Workstations durchgeführt, wobei nur ein Prozessor verwendet wurde. Für die entsprechenden Rechnungen in Kapitel 4 wurden Intel Pentium 4 PCs (ein Prozessor) verwendet.

Anhang B

Verwendete Abkürzungen

Amber	Assisted Model Building with Energy Refinement
AMP	Adenosine-Monophosphate
AO	Atomic Orbital
AO-MP2	Atomic Orbital-based Second-Order MP Perturbation Theory
B	Becke
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CC	Coupled Cluster
CDD-MP2	Cholesky-Decomposed Density-based Second-Order MP Perturbation Theory
CFMM	Continuous Fast Multipole Method
CI	Configuration Interaction
CPHF	Coupled-Perturbed Hartree-Fock
CPU	Central Processing Unit
DFT	Density Functional Theory
D-GIAO	Density-based Gauge Including/Invariant Atomic Orbitals
DIIS	Direct Inversion in the Iterative Subspace
DM	Direct Minimization
DNA	Desoxyribonucleic Acid
ERI	Electron Repulsion Integral
FTI	Fully Transformed Integral
FTindex	Index of Fully Transformed Integrals
FTindexS	Resorted Index of Fully Transformed Integrals

GDM	Geometric Direct Minimization
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIAO	Gauge Including/Invariant Atomic Orbitals
HF	Hartree-Fock
HTbra	Index of Bra Indices of Half Transformed Integrals
HTI	Half Transformed Integral
HTindex	Index of Half Transformed Integrals
HTindexS	Resorted Index of Half Transformed Integrals
I/O	Input/Output
ITC	Isothermal Calorimetry
KS	Kohn-Sham
LinK	Linear K
LMO	Localized Molecular Orbital
LSDA	Local Spin-Density Approximation
LYP	Lee-Yang-Parr
MBIE	Multipole-Based Integral Estimates
MCSCF	Multiconfigurational Self Consistent Field
MKL	Math Kernel Library
MMFF	Merck Molecular Force Field
MO	Molecular Orbital
MO-MP2	Molecular Orbital-based Second-Order MP Perturbation Theory
MP	Møller-Plesset
MP n	Møller-Plesset n -th Order Perturbation Theory
NAD ⁺	Nicotinamide Dinucleotide
NADH	Nicotinamide Dinucleotide (reduced form)
NMN	Nicotinamide Nucleotidphosphate
NMNA	N-Methylnicotinamide
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PW	Perdew-Wang
RAM	Random Access Memory
RI	Resolution-of-the-Identity
RI-J	Resolution-of-the-Identity for the HF Coulomb part

SCF	Self Consistent Field
SOS	Scaled Opposite Spin
T1index	Shell-pair Index for the first Transformation
T2index	Shell-pair Index for the second Transformation
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
TMS	Tetramethylsilane
VWN	Vosko-Wilk-Nusair

Abbildungsverzeichnis

3.1	Quotient der formalen Integralzahl von AO- und MO-MP2	27
3.2	Normaler RI-AO-MP2-Algorithmus	37
3.3	Split-RI-AO-MP2-Algorithmus	38
3.4	Algorithmus der Transformation bei RI-AO-MP2	39
3.5	Algorithmus der Bildung der Integrale bei RI-AO-MP2	41
3.6	RI-CDD-MP2-Algorithmus	44
3.7	Algorithmus der Bildung der Integrale bei RI-CDD-MP2	46
3.8	Fehler für den S22-Testsatz	58
3.9	Gesamtzeiten von linear-skalierendem AO-MP2 und RI-AO-MP2/RI-CDD-MP2	68
3.10	Gesamtzeiten von RI-MO-MP2 und RI-AO-MP2/RI-CDD-MP2	69
6.1	Struktur des Aminopyrazol-Monomers	86
6.2	Struktur des Aminopyrazol-Hexamers	87
7.1	Beispiele für molekulare Pinzetten und Clips	95
7.2	Monomer- und Dimerstrukturen von Pinzette und Clip	100
7.3	Strukturformeln von NAD ⁺ und seinen Strukturanaloga	101
7.4	In der Auswertung verwendete Struktur des freien NAD ⁺ -Gastes	104
7.5	Nicotinamid- und Adenin-gebundene NAD ⁺ -Komplexstrukturen NAD-Nic und NAD-Ade	105
7.6	Strukturen von freiem NMNA-Gast und dem Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment	107
7.7	Strukturen von freiem NMN-Gast und dem Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment	108

- 7.8 Strukturen von freiem AMP-Gast und dem Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment 109
- 7.9 Strukturen der Kombination von freiem NADH-Gast und Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment 110

Tabellenverzeichnis

3.1	Einfluss der Laplace-Näherung	48
3.2	Einfluss der RI-Näherung	49
3.3	Einfluss der MBIE-Abschätzung	52
3.4	Einfluss des externen und internen Thresholds	53
3.5	Genauigkeit für RI-AO-MP2/RI-CDD-MP2 beim S22-Testsatz (SVP) .	56
3.6	Genauigkeit für RI-AO-MP2/RI-CDD-MP2 beim S22-Testsatz (cc-pVTZ)	57
3.7	Genauigkeit für AO-MP2 und RI-AO-MP2/RI-CDD-MP2 bei linearen Alkanen und DNA-Fragmenten	60
3.8	Integralzahlen signifikanter HTIs und FTIs	65
3.9	Gesamtzeiten für AO-MP2, RI-AO-MP2, RI-CDD-MP2 und RI-MO- MP2 (SVP)	66
3.10	Gesamtzeiten für AO-MP2, RI-AO-MP2, RI-CDD-MP2 und RI-MO- MP2 (cc-pVTZ)	67
3.11	Gesamtzeiten einzelner Schritte des split-RI-AO-MP2-Verfahrens	72
3.12	Gesamtzeiten einzelner Schritte des RI-CDD-MP2-Verfahrens	73
4.1	Vergleich des regulären Schwarz-Screenings mit dem alternativen Screening	78
5.1	Fehler in der Nahfeld Coulomb-Energie und CPU-Zeiten für das linear- skalierende RI-J (lineare Alkane)	84
5.2	Fehler in der Nahfeld Coulomb-Energie und CPU-Zeiten für das linear- skalierende RI-J (DNA ₄)	84
6.1	Vergleich der berechneten und experimentellen relativen ¹ H-NMR che- mischen Verschiebungen in ppm für das Aminopyrazol-Monomer	91

6.2	Vergleich der berechneten und experimentellen relativen ^1H -NMR chemischen Verschiebungen in ppm für das Aminopyrazol-Hexamer	92
7.1	Vergleich der berechneten relativen chemischen SVP- und TZP-Verschiebungen für Pinzetten- und Clip-Dimere	98
7.2	Vergleich der berechneten Monomer- und Dimer-Verschiebungen (TZP) für Pinzette und Clip mit dem Experiment	99
7.3	Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für den freien NAD^+ -Gast und die Komplexe NAD-Nic und NAD-Ade sowie Vergleich zum Experiment	104
7.4	Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für den freien NMNA-Gast und den Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment, sowie Vergleich mit den experimentellen Werten	107
7.5	Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für den freien NMN-Gast und den Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment, sowie Vergleich mit den experimentellen Werten	108
7.6	Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für den freien AMP-Gast und den Wirt-Gast-Komplex mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment, sowie Vergleich mit den experimentellen Werten	109
7.7	Berechnete relative ^1H -NMR-Verschiebungen für diejenige Kombination aus freiem NADH -Gast und Wirt-Gast-Komplex, welche am besten mit dem Experiment übereinstimmt, sowie Vergleich mit den experimentellen Werten	110

Literaturverzeichnis

- [1] S. F. Boys; *Proc. R. Soc. London Ser. A* **200**, 542 (1950).
- [2] M. Dupuis, J. Rys und H. F. King; *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976).
- [3] L. E. McMurchie und E. R. Davidson; *J. Comp. Phys.* **26**, 218 (1978).
- [4] S. Obara und A. Saika; *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1986).
- [5] M. Head-Gordon und J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **89**, 5777 (1988).
- [6] P. M. W. Gill, B. G. Johnson und J. A. Pople; *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 745 (1991).
- [7] P. M. W. Gill und J. A. Pople; *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 753 (1991).
- [8] J. Almlöf, K. Fægri, Jr und K. Korsell; *J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982).
- [9] M. Häser und R. Ahlrichs; *J. Comput. Chem.* **10**, 104 (1989).
- [10] D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **123**, 184101 (2005).
- [11] S. Goedecker; *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085 (1999).
- [12] S. Saebø und P. Pulay; *Chem. Phys. Lett.* **113**, 13 (1985).
- [13] S. Saebø und P. Pulay; *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).
- [14] M. Head-Gordon, J. A. Pople und M. J. Frisch; *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- [15] J. Almlöf; *Chem. Phys. Lett.* **181**, 319 (1991).

- [16] M. Häser und J. Almlöf; *J. Chem. Phys.* **96**, 489 (1992).
- [17] M. Häser; *Theor. Chem. Acc.* **87**, 147 (1993).
- [18] S. Saebø und P. Pulay; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213 (1993).
- [19] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon; *Chem. Phys. Lett.* **230**, 8 (1994).
- [20] C. A. White und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994).
- [21] J. M. Millam und G. E. Scuseria; *J. Chem. Phys.* **106**, 5569 (1996).
- [22] E. Schwegler, M. Challacombe und J. Almlöf; *J. Chem. Phys.* **104**, 4685 (1996).
- [23] A. K. Wilson und J. Almlöf; *Theor. Chem. Acc.* **95**, 49 (1997).
- [24] E. Schwegler, M. Challacombe und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **106**, 9708 (1997).
- [25] C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon; *Chem. Phys. Lett.* **270**, 399 (1997).
- [26] C. Ochsenfeld, C. A. White und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **109**, 1663 (1998).
- [27] M. Schütz, G. Hetzer und H.-J. Werner; *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
- [28] P. Y. Ayala und G. E. Scuseria; *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999).
- [29] C. Ochsenfeld; *Chem. Phys. Lett.* **327**, 216 (2000).
- [30] M. S. Lee, P. E. Maslen und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **112**, 3592 (2000).
- [31] S. Saebø und P. Pulay; *J. Chem. Phys.* **115**, 3975 (2001).
- [32] Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **121**, 9793 (2004).
- [33] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und F. Koziol; *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 4485 (2004).
- [34] P. R. Surján; *Chem. Phys. Lett.* **406**, 318 (2005).

- [35] M. Kobayashi und H. Nakai; *Chem. Phys. Lett.* **420**, 250 (2006).
- [36] T. Nakajima und K. Hirao; *Chem. Phys. Lett.* **427**, 225 (2006).
- [37] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und D. S. Lambrecht; in K. B. Lipkowitz und T. R. Cundari; *Reviews in Computational Chemistry* Vol. 23, Seiten 1–82, VCH Publishers, New York, (2007).
- [38] J. Kussmann und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **127**, 54103 (2007).
- [39] E. J. Meijer und M. Sprik; *J. Chem. Phys.* **105**, 8684 (1996).
- [40] S. M. Cybulski und C. E. Severesen; *J. Chem. Phys.* **122**, 014117 (2005).
- [41] C. Møller und M. S. Plesset; *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [42] D. S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **123**, 184102 (2005).
- [43] B. Doser, D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3335 (2008).
- [44] B. Doser, D. S. Lambrecht, J. Kussmann und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **130**, 064107 (2009).
- [45] A. Szabo und N. S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry* Dover, New York (1996).
- [46] R. G. Parr und W. Yang; *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford University Press, Oxford (1989).
- [47] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr; *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [48] P. Hohenberg und W. Kohn; *Phys. Rev.* **136** (1964).
- [49] L. H. Thomas; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [50] E. Fermi; *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **6**, 602 (1927).
- [51] P. A. M. Dirac; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).

- [52] W. Kohn und L. J. Sham; *Phys. Rev.* **140** (1965).
- [53] J. C. Slater; *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [54] O. Gunnarson, B. I. Lundqvist und J. W. Wilkens; *Phys. Rev. B* **10**, 1319 (1974).
- [55] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair; *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [56] J. P. Perdew und Y. Wang; *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [57] A. D. Becke; *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [58] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr; *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [59] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh und C. Fiolhais; *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [60] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [61] A. D. Becke; *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [62] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch; *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [63] F. E. Harris, und R. Rein; *Theor. Chim. Acta* **6**, 73 (1966).
- [64] J. L. Whitten; *J. Chem. Phys.* **58**, 4496 (1973).
- [65] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly und J. R. Sabin; *J. Chem. Phys.* **71**, 4993 (1979).
- [66] R. A. Kendall und H. A. Früchtl; *Theor. Chem. Acc.* **97**, 158 (1997).
- [67] M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki; *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).
- [68] O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen; *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514 (1993).
- [69] Y. Jung, A. Sodt, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 6692 (2005).
- [70] B. I. Dunlap; *THEOCHEM* **501**, 221 (2000).

- [71] S. Reine, E. Tellgren, A. Krapp, T. Kjærgaard, T. Helgaker, B. Jansik, S. Høst und P. Salek; *J. Chem. Phys.* **129**, 104101 (2008).
- [72] F. Weigend und M. Häser; *Theor. Chem. Acc.* **97**, 331 (1997).
- [73] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [74] D. E. Bernholdt und R. J. Harrison; *J. Chem. Phys.* **109**, 1593 (1998).
- [75] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig; *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [76] H.-J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles; *J. Chem. Phys.* **118**, 8149 (2003).
- [77] M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh und F. R. Manby; *J. Chem. Phys.* **121**, 737 (2004).
- [78] Y. Jung, Y. Shao und M. Head-Gordon; *J. Comput. Chem.* **28**, 1953 (2007).
- [79] A. F. Izmaylov und G. E. Scuseria; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3421 (2008).
- [80] L. Vogt, R. Olivares-Amaya, S. Kermes, Y. Shao, C. Amador-Bedolla und A. Aspuru-Guzik; *J. Phys. Chem. A* **112**, 2049 (2008).
- [81] R. T. Gallant und A. St-Amant; *Chem. Phys. Lett.* **256**, 569 (1996).
- [82] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde und E. J. Baerends; *Theor. Chem. Acc.* **99**, 391 (1998).
- [83] F. Manby und P. J. Knowles; *Phys. Rev. Lett.* **87**, 163001 (2001).
- [84] F. Manby, P. J. Knowles und A. W. Lloyd; *J. Chem. Phys.* **115**, 9144 (2001).
- [85] S. Hamel, M. E. Casida und D. R. Salahub; *J. Chem. Phys.* **114**, 7342 (2001).
- [86] F. Weigend; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002).
- [87] F. Neese; *J. Comput. Chem.* **24**, 1740 (2003).
- [88] M. Sierka, A. Hogekamp und R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.* **118**, 9136 (2003).

- [89] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles; *Mol. Phys.* **102**, 2311 (2004).
- [90] A. Artemyev, A. Bibikov, V. Zayets und I. Bodrenko; *J. Chem. Phys.* **123**, 24103 (2005).
- [91] F. Weigend; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [92] A. Sodt und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **128**, 104106 (2008).
- [93] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- [94] F. Aquilante, R. Lindh und T. B. Pedersen; *J. Chem. Phys.* **127**, 114107 (2007).
- [95] P. M. W. Gill, A. T. B. Gilbert, S. W. Taylor, G. Friesecke und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **123**, 61101 (2005).
- [96] A. Sodt, J. E. Subotnik und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **125**, 194109 (2006).
- [97] J. Gauss; in J. Grotendorst; *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* NIC Series, Seiten 541–592, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Zweite Auflage (2000).
- [98] T. Helgaker, M. Jaszunski und K. Ruud; *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).
- [99] F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry* Wiley, Chichester, Zweite Auflage (2007).
- [100] F. London; *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
- [101] H. F. Hamerka; *Mol. Phys.* **1**, 203 (1958).
- [102] H. F. Hamerka; *Z. Naturforsch. A* **14**, 599 (1959).
- [103] R. Ditchfield; *J. Chem. Phys.* **56**, 5688 (1972).
- [104] K. Wolinski, J. F. Hinton und P. Pulay; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).

- [105] K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen und H. J. Aa. Jensen; *J. Chem. Phys.* **99**, 3847 (1993).
- [106] K. L. Bak, P. Jørgensen, T. Helgaker, K. Ruud, und H. J. Aa. Jensen; *J. Chem. Phys.* **100**, 6620 (1994).
- [107] M. Beer und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **128**, 221102 (2008).
- [108] W. Li und S. Li; *J. Chem. Phys.* **121**, 6649 (2004).
- [109] C. Hampel und H.-J. Werner; *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996).
- [110] M. Schütz und H.-J. Werner; *J. Chem. Phys.* **114**, 661 (2001).
- [111] S. Schweizer, B. Doser und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **128**, 154101 (2008).
- [112] N. H. F. Beebe und J. Linderberg; *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 683 (1977).
- [113] F. Aquilante, T. B. Pedersen, A. Sánchez de Merás und H. Koch; *J. Chem. Phys.* **125**, 174101 (2006).
- [114] L. Clin, J. Zienau, B. Doser und C. Ochsenfeld; in Vorbereitung (2009).
- [115] J. Zienau, L. Clin, B. Doser und C. Ochsenfeld; *J. Chem. Phys.* **130**, 204112 (2009).
- [116] J. Zienau et al.; in Vorbereitung (2009).
- [117] J. J. Dongarra, J. Du Croz, S. Hammarling und I. S. Duff; *ACM Transactions on Mathematical Software* **16**, 1 (1990).
- [118] Entwicklungsversion des Q-Chem Programmpakets (<http://www.q-chem.com>); 2008.
- [119] S. Schweizer, J. Kussmann, B. Doser und C. Ochsenfeld; *J. Comput. Chem.* **29**, 1004 (2007).
- [120] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery; *Numerical Recipes in C* Cambridge University Press, Cambridge, Zweite Auflage (1992).

- [121] O. Reiß; *Mathematical Methods for the efficient Assessment of Market and Credit Risk*, Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern (2003).
- [122] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý und P. Hobza; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1985 (2006).
- [123] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen; *Molecular Electronic-Structure Theory* Wiley, Chichester (2000).
- [124] P. Pulay; *J. Comput. Chem.* **3**, 556 (1982).
- [125] L. Clin; Unpublizierte Resultate (2008).
- [126] G. Karlström; *J. Comput. Chem.* **2**, 33 (1981).
- [127] T. Van Voorhis und M. Head-Gordon; *Mol. Phys.* **100**, 1713 (2002).
- [128] P. Rzepecki, K. Hochdörffer, T. Schaller, J. Zienau, K. Harms, C. Ochsenfeld, X. Xie und T. Schrader; *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 586 (2008).
- [129] C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach und F.-G. Klärner; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **22**, 128 (2002).
- [130] F.-G. Klärner, B. Kahlert, A. Nellesen, J. Zienau, C. Ochsenfeld und T. Schrader; *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4831 (2006).
- [131] J. Zienau, J. Kussmann, F. Koziol und C. Ochsenfeld; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4552 (2007).
- [132] F.-G. Klärner und B. Kahlert; *Acc. Chem. Res.* **36**, 919 (2003).
- [133] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth und U. Naatz; *Angew. Chemie* **108**, 1195 (1996).
- [134] M. Kamieth, F.-G. Klärner und F. Diederich; *Angew. Chemie* **110**, 3497 (1998).
- [135] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese und J. Benet-Buchholz; *Chem. Eur. J.* **5**, 1700 (1999).
- [136] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda und L. T. Scott; *J. Mol. Model.* **6**, 318 (2000).

- [137] S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner und H. W. Spiess; *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 717 (2001).
- [138] C. Jasper, T. Schrader, J. Panitzky und F.-G. Klärner; *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 1355 (2002).
- [139] F.-G. Klärner, J. Polkowska, J. Panitzky, U. P. Seelbach, U. Burkert, M. Kamieth, M. Baumann, A. E. Wigger, R. Boese und D. Bläser; *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1405 (2004).
- [140] M. Fokkens, T. Schrader und F.-G. Klärner; *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14415 (2005).
- [141] M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader, F. Koziol, C. Ochsenfeld, J. Polkowska, M. Lobert, B. Kahlert und F.-G. Klärner; *Chem. Eur. J.* **11**, 477 (2005).
- [142] T. Schaller, U. P. Büchle, F.-G. Klärner, D. Bläser, S. P. Brown, H. W. Spiess, F. Koziol, J. Kussmann und C. Ochsenfeld; *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1293 (2007).
- [143] P. Talbiersky, F. Bastkowski, F.-G. Klärner und T. Schrader; *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9824 (2008).
- [144] B. Branchi, V. Balzani, P. Ceroni, M. C. Kuchenbrandt, F.-G. Klärner, D. Bläser und R. Boese; *J. Org. Chem.* **73**, 5839 (2008).
- [145] J. Polkowska, F. Bastkowski, T. Schrader, F.-G. Klärner, J. Zienau, F. Koziol und C. Ochsenfeld; *J. Phys. Org. Chem.* **22**, 779 (2009).
- [146] J. Zienau, J. Kussmann und C. Ochsenfeld; *Mol. Phys.*, zur Publikation eingereicht.
- [147] Turbomole Programmpaket (<http://www.turbomole.com/>); 2008.
- [148] Macromodel 9.1; Schrödinger Inc.; Portland, OR; 2006.
- [149] T. A. Halgren; *J. Comput. Chem.* **17**, 490 (1996).
- [150] D. A. Case, T. E. Cheatham, III, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz, Jr., A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang und R. Woods; *J. Comput. Chem.* **26**, 1668 (2005).

- [151] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [152] P. C. Hariharan und J. A. Pople; *Theoret. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [153] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees und J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).
- [154] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [155] T. H. Dunning, Jr; *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [156] D. E. Woon und T. H. Dunning, Jr; *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [157] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs; *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119 (1997).
- [158] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).

Liste eigener Publikationen

- [1] F.-G. Klärner, B. Kahlert, A. Nellesen, J. Zienau, C. Ochsenfeld und T. Schrader. Molecular Tweezer and Clip in Aqueous Solution: Unexpected Self-Assembly, Powerful Host-Guest Complex Formation, Quantum Chemical ^1H NMR Shift Calculation. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4831 (2006).
- [2] J. Zienau, J. Kussmann, F. Koziol und C. Ochsenfeld. Molecular Recognition in Molecular Tweezer Systems: Quantum-Chemical Calculation of NMR Chemical Shifts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4552 (2007).
- [3] P. Rzepecki, K. Hochdörffer, T. Schaller, J. Zienau, K. Harms, C. Ochsenfeld, X. Xie und T. Schrader. Hierarchical Self-Assembly of Aminopyrazole Peptides into Nanorosettes in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 586 (2008).
- [4] J. Polkowska, F. Bastkowski, T. Schrader, F.-G. Klärner, J. Zienau, F. Koziol und C. Ochsenfeld. A Combined Experimental and Theoretical Study of the pH-Dependent Binding Mode of NAD^+ by Water-Soluble Molecular Clips. *J. Phys. Org. Chem.* **22**, 779 (2009).
- [5] J. Zienau, L. Clin, B. Doser und C. Ochsenfeld. Cholesky-Decomposed Densities in Laplace-Based Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **130**, 204112 (2009).
- [6] B. Doser, J. Zienau, L. Clin, D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld. A Linear-Scaling MP2 Method for Large Molecules by Rigorous Integral-Screening Criteria. *Z. Phys. Chem.*, zur Publikation akzeptiert.
- [7] J. Zienau, J. Kussmann und C. Ochsenfeld. Quantum-Chemical Simulation of Solid-State NMR Spectra: The Example of a Molecular Tweezer Host-Guest Complex. *Mol. Phys.*, zur Publikation eingereicht.

Liste der akademischen Lehrer

Prof. Dr. K. Albert	Prof. Dr. M. E. Maier
Prof. Dr. K. W. Bock	Prof. Dr. H. A. Mayer
Prof. Dr. D. Christen	Prof. Dr. H.-J. Meyer
Prof. Dr. H. Eckstein	Prof. Dr. U. Nagel
PD. Dr. H. Egelhaaf	Prof. Dr. H. Oberhammer
Prof. Dr. G. Gauglitz	Prof. Dr. C. Ochsenfeld
Dr. J. Gierschner	Prof. Dr. D. Oelkrug
Prof. Dr. F. Gönnerwein	Prof. Dr. E. Plies
Prof. Dr. G. Häfelinger	Prof. Dr. H. Pommer
Prof. Dr. M. Hanack	PD Dr. G. Reinhard
Prof. Dr. V. Hoffmann	Prof. Dr. M. Schwarz
Prof. Dr. W. Jäger	Prof. Dr. V. Schurig
Prof. Dr. G. Jung	Prof. Dr. G. Staudt
Prof. Dr. D. Kern	Prof. Dr. J. Strähle
Prof. Dr. R. Kleiner	Prof. Dr. G. J. Wagner
Prof. Dr. N. Kuhn	PD Dr. U. Weimar
Prof. Dr. D. Krug	Prof. Dr. D. Wharam
Prof. Dr. E. Lindner	Prof. Dr. K.-P. Zeller
PD Dr. H.-G. Mack	

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jan Zienau
Geburtstag: 07.10.1978
Geburtsort: Darmstadt
Staatsangehörigkeit: Deutsch / Finnisch
Familienstand: Ledig

Schulausbildung

1985-1989 Grundschule in Darmstadt
1989-1998 Gymnasium in Darmstadt
1998 Abitur

Hochschulausbildung

Wintersemester 1998 Beginn Diplomstudiengang an der Universität Tübingen
2000 Vordiplom (Note 1.3)
2003-2004 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie bei Prof. Dr. C. Ochsenfeld (Universität Tübingen)
2004 Diplom (Note 1.0)
2004-2009 Doktorarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie bei Prof. Dr. C. Ochsenfeld (Universität Tübingen)

Stipendien

2005-2007 Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz