

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# Effiziente 'ab-initio' Berechnung molekularer Eigenschaften großer Systeme

Matthias Beer  
aus  
Berlin

2011

### Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3. bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Herrn Prof. Christian Ochsenfeld betreut.

### Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 2. Mai 2011

Dissertation eingereicht am: 06.05.2011

1. Gutachter: Prof. Ochsenfeld

2. Gutachter: Prof. Ebert

Mündliche Prüfung am: 21.06.2011

Für Hubert M.

*”Durch die Wissenschaft erfahren wir, was wir wissen können, doch ist das nur wenig; wenn wir aber vergessen, wieviel wir nicht wissen können, werden wir unempfänglich für Dinge von sehr großer Bedeutung.”*

[Bertrand Russell]

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Christian Ochsenfeld, der mir die Möglichkeit gab, in seiner Gruppe zu promovieren. Nicht nur hat er es verstanden, mich durch viele Anregungen und wertvolle Diskussionen im Forschungsprozess zu unterstützen. Er gab mir gleichzeitig auch die Freiheit, mich eigenständig wissenschaftlich zu erproben, wofür ich ihm besonders dankbar bin.

Prof. Dr. Hubert Ebert danke ich herzlich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen. Zudem danke ich Prof. Dr. Hendrik Zipse, Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle, Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff sowie Prof. Dr. Christina Scheu dafür, dass sie sich bereit erklärten, Mitglieder der Promotionskommission zu werden.

Die freundschaftliche und menschliche Atmosphäre im Arbeitskreis hat nicht zuletzt zum Gelingen der Arbeit das Ihrige beigetragen, wofür ich mich ganz herzlich bedanken möchte. Mein Dank für die schöne Zeit und gute Zusammenarbeit in Tübingen gilt Dr. Bernd Doser, Dr. Daniel Lambrecht, Dr. Martin Löffler, Dr. Sabine Schweizer, Dr. Chris Sumowski, Daniel Weise und Dr. Jan Zienau, ebenso danke ich Lucien Clin, Denis Flaig, Dr. Jörg Kussmann, Marina Maurer, Simon Maurer, Dr. Keyarash Sadeghian und Dr. Benedikt Schmitt für die gute Zeit in München.

Mein Dank gebührt auch den Studenten, die mich in den Übungen und Praktika, die ich im Laufe meiner Promotion betreuen durfte, mit ihren vielfältigen Fragen manche Dinge von einer neuen Perspektive haben sehen lassen.

Weiterhin danke ich Ute, allen Freunden und meiner Familie für alles was noch jenseits der Doktorarbeit passieren konnte.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	Hartree-Fock Theorie . . . . .	13
2.2	Elektronenkorrelation . . . . .	15
2.3	Linear-skalierende Verfahren zur Bestimmung der elektronischen Struktur . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Berechnung molekularer Eigenschaften</b>	<b>27</b>
3.1	'Coupled-perturbed self-consistent field' Theorie . . . . .	28
3.2	Dichtematrix-basierte Laplace-transformierte CPSCF-Theorie (DL-CPSCF) . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Magnetische Eigenschaften</b>	<b>52</b>
4.1	NMR-Abschirmtensor . . . . .	54
4.2	NMR-Abschirmtensor für ausgewählte Kerne . . . . .	60
4.3	QM/MM NMR . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Symmetrie-adaptierte Störungstheorie (SAPT)</b>	<b>88</b>
5.1	Dichtematrix-basierte SAPT (AO-SAPT) . . . . .	91
5.2	Dispersion . . . . .	99
5.3	'Dual basis' SAPT . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>111</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Lange bevor durch das Aufkommen der Quantenmechanik ein neuer Zweig der Theoretischen Chemie, die Quantenchemie, aus der Taufe gehoben wurde, konnten schon Existenz und sogar Eigenschaften einiger bis dato unbekannter Elemente theoretisch vorhergesagt werden. Dies war möglich durch die akribisch-systematische Auswertung vorangegangener Analysen von chemischen Elementen. Diese Auswertung gipfelte in der Aufstellung des Periodensystems der Elemente durch Mendeleev [1] und Meyer [2]. Die junge Quantenchemie konnte etwa fünfzig Jahre nach der Aufstellung des Periodensystems die enormen deduktiven Erkenntnisse ihrer Vorgeschichte nicht nur bestätigen, sondern auch erklären. Durch die Entwicklung eigenständiger Methoden konnte schließlich die Quantenchemie selbst neuartige Erklärungen oder Vorhersagen für chemische Eigenschaften oder physikalische Phänomene liefern.

Das Spektrum der modernen Theoretischen Chemie reicht heutzutage von der hochgenauen Berechnung von Eigenschaften kleinster Moleküle bis hin zur Simulation der Faltung von Proteinmolekülen. Um dieses Spektrum abdecken zu können, existiert eine ganze Hierarchie von Methoden, wobei mit zunehmender Systemgröße die Komplexität und Genauigkeit der Methode, die das entsprechende System noch beschreiben kann, zwangsläufig sinkt.

Bevor auf die Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden sind, eingegangen wird, soll an dieser Stelle ein kurzer (und notwendigerweise unvollständiger) Überblick über die Theoretische Chemie gegeben werden.

Die Grundlage für einen Großteil der Aussagen und Vorhersagen über molekulare Eigenschaften, welche die Theoretische Chemie treffen kann, ist die Beschreibung der Bewegung und Wechselwirkung von Atomkernen und Elektronen. Die prinzipielle Schwierigkeit der Beschreibung von dem, „... *was die Welt im Innersten zusammenhält*“ liegt darin, dass die klassische Mechanik dafür unzulänglich ist. Erst die Quantenmechanik ermöglicht die Beschreibung der Phänomene der kleinsten Teilchen und ergänzt insofern die klassische Mechanik für den Bereich der mikroskopischen Welt, wobei für den Übergang das Korrespondenzprinzip gilt [3]. Insbesondere die Elektronen können ausschließlich mithilfe der Quantenmechanik korrekt beschrieben werden. Ein entscheidender Ansatz zum Lösen der fundamentalen Bewegungsgleichung der Quantenmechanik, der Schrödingergleichung, stellt daher die Born-Oppenheimer Näherung dar, in der die Bewegung der 'leichten' Elektronen

von der Bewegung der 'schweren' Kerne entkoppelt wird. Dadurch können durch Lösen der 'elektronischen' Schrödingergleichung (für fixe Kernkoordinaten) einzelne Punkte der Potentialhyperfläche berechnet werden.

Durch Lösen der elektronischen Schrödingergleichung gilt es, eine Zustandswellenfunktion zu finden, die explizit von den Elektronenkoordinaten und implizit von den Kernkoordinaten des Systems abhängt und die Wahrscheinlichkeitsamplitude der Elektronenverteilung darstellt. Diese Zustandsfunktion, die praktischerweise in Basisfunktionen entwickelt wird, ist der Schlüssel zur Bestimmung vieler Eigenschaften eines Systems. Eine besondere Herausforderung beim Lösen der elektronischen Schrödingergleichung stellt die Berücksichtigung und Beschreibung der instantanen Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der Elektronenkorrelation, dar.

Eine hochgenaue Erfassung der Elektronenkorrelation wird beispielsweise durch die 'Coupled Cluster' Methode [4] gewährleistet, wobei insbesondere CCSD(T) [5] ein günstiges Preis/Leistungs-Verhältnis bietet. In Verbindung mit einem genügend großen Basissatz erreicht die CCSD(T) Methode chemische Genauigkeit (ein Fehler in der Energie von weniger als 4 kJ/mol), weshalb CCSD(T) als derzeitiger Standard der hochgenauen 'ab-initio' Methoden angesehen wird.

Neben der korrekten Beschreibung der Elektronenkorrelation spielen weitere Effekte eine Rolle, die jedoch im Vergleich zur Elektronenkorrelation meist von geringer Bedeutung sind. Wird höchste Genauigkeit angestrebt, müssen auch diese Effekte berücksichtigt werden. So werden beispielsweise in der 'high level extrapolated ab-initio thermochemistry' Methode (HEAT) [6], aufbauend auf einer CCSD(T) Rechnung, relativistische Effekte berücksichtigt und Born-Oppenheimer Korrekturterme eingeführt. Mit der zusätzlich verwendeten Technik der Basissatzextrapolation erreicht das HEAT-Verfahren eine Genauigkeit im sub-kJ/mol Bereich. Während die Anwendbarkeit der hochkorrelierten CCSD(T) Methode heutzutage auf Moleküle in der Größenordnung von zehn Atomen beschränkt ist, ist das HEAT-Verfahren auf noch kleinere Moleküle beschränkt.

Weniger genaue Korrelationsverfahren können dagegen für größere Systeme verwendet werden. Die Møller-Plesset-Störungstheorie [7] beispielsweise enthält in zweiter Ordnung (MP2) die häufig wichtigsten Beiträge zur Elektronenkorrelation. Sie erlaubt die Beschreibung von Systemen mit etwa 100 Atomen (bzw. mehr als 1000 Atomen bei Verwendung von linear-skalierenden Verfahren wie AO-MP2 [8, 9]), so dass sie einen guten Kompromiss zwischen Anwendbarkeit und Genauigkeit darstellt.

Für eine routinemäßige quantenchemische Beschreibung von Molekülen in der Größenordnung von 1000 Atomen und mehr muss auf weniger komplexe Verfahren zurückgegriffen werden, wie z. B. die Hartree-Fock Methode (HF) (siehe Referenz [10]) oder die Dichtefunktionaltheorie (DFT) (siehe Referenz [11]). Innerhalb der Hartree-Fock Methode wird statt der expliziten Beschreibung der instantanen Elektron-Elektron Wechselwirkung die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem gemittelten Feld aller Elektronen beschrieben und damit ein großer Teil der Elektron-Elektron Wechselwirkung erfasst. Zugleich wird die Komplexität der Rechnung gegenüber korrelierten Verfahren drastisch reduziert. Die Dichtefunktionaltheorie, in der Formulierung von Kohn und Sham [12] für einfache Funktionale von vergleichbarem Aufwand wie HF, bietet prinzipiell die Möglichkeit, die explizite Elek-

tronenkorrelation exakt zu erfassen. Da aber das zur exakten Lösung notwendige exakte Funktional nicht bekannt ist, werden empirische Näherungen für das sogenannte Austausch-Korrelationsfunktional verwendet.

Für die Berechnung noch größerer Systeme sind auch HF oder DFT zu komplex und weitere Näherungen müssen eingeführt werden. Sogenannte 'semi-empirische' Verfahren basieren auf der Hartree-Fock Theorie (siehe z. B. Referenz [13]). Die eingeführte Näherung betrifft den aufwendigsten Teil der Hartree-Fock Rechnung, die Erstellung der Fockmatrix, mit der u.a. das Potential des gemittelten elektronischen Feldes beschrieben wird. Statt explizit alle Fockmatrixelemente und zugehörige Zweielektronenintegrale zu berechnen, werden Teile der Fockmatrix lediglich approximiert, so dass der Gesamtrechnaufwand zu Lasten der Qualität des Ergebnisses reduziert wird.

Mit den sogenannten Kraftfeldmethoden ('molecular mechanics' - MM) wird die (quantenmechanische) Beschreibung der Elektronenbewegung vollständig aufgegeben. Die eigentlich durch die Elektronenverteilung bewirkten Bindungen werden hier mittels Kraftkonstanten beschrieben. Die Potentialhyperfläche kann direkt aus den Kernkoordinaten und den 'Kraftfeldparametern' berechnet werden [13]. Kraftfeldmethoden können daher für wesentlich größere Systeme angewendet werden als es ein quantenmechanischer Ansatz könnte. Grundlegende Beiträge zur MM-Energie sind die Bindungsstreckung, Winkelbeugung, Rotation um eine Bindung sowie elektrostatische und van der Waals Wechselwirkung. Die Kraftfeldparameter werden an einem bestimmten Satz von Molekülen optimiert, so dass sie ähnliche Molekülklassen oft gut beschreiben können, bei anderen Molekülklassen aber möglicherweise gänzlich versagen.

In den letzten Jahren hat sich ein vielversprechender Ansatz, der in einer Kombination aus quantenmechanischen und Kraftfeld-Ansätzen (QM/MM) besteht, immer größerer Beliebtheit erfreut. Man unterscheidet eine zentrale Region (z. B. ein Reaktionszentrum), die man sehr genau mit quantenmechanischen Methoden beschreibt von einer weniger wichtigen Umgebung, die man lediglich mit Kraftfeldmethoden beschreibt. So können langreichweitige Umgebungseinflüsse berücksichtigt werden, die einer vollständig quantenchemischen Beschreibung unzugänglich wären.

Neben der Berechnung einzelner Punkte der Potentialhyperfläche, ist die Bestimmung molekularer Eigenschaften von essentieller Bedeutung. Dabei können viele Eigenschaften schon mit guter Genauigkeit auf Basis statischer Strukturen (einzelner Punkte der Potentialhyperfläche) beschrieben werden, wobei Minima und Sattelpunkte der Potentialhyperfläche einer Simulation bei 0 K entsprechen. Für die Berücksichtigung endlicher Temperaturen ist jedoch die Einbeziehung dynamischer Effekte von Bedeutung. Hierzu bedarf es einer statistischen Auswertung eines Ensembles dynamischer Zustände, die durch die Simulation dynamischer Prozesse mittels Monte Carlo- oder Moleküldynamik-Methoden generiert werden. Die Moleküldynamik (innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung) basiert auf den Newton'schen Bewegungsgleichungen für die Kerne. Zu einer Reihe von Zeitpunkten (typischerweise im Abstand von 1-10 fs) werden durch Lösen der Bewegungsgleichungen neue Geometrien für den jeweils nächsten Zeitpunkt bestimmt. Die verschiedenen MD-Methoden unterscheiden sich in der Art und Weise, wie das jeweils wirkende Potential beschrieben wird. Die einfachsten (klassischen) MDs nutzen empirische Potentiale (Kraftfelder) zur Be-

schreibung der Wechselwirkungen, wohingegen 'ab-initio' MDs auf einer quantenmechanischen Beschreibung der elektronischen Struktur basieren und so die Potentialhyperfläche auch für chemisch komplexe Systeme genau abbilden können [14]. Unter den 'ab-initio' MD Methoden nimmt die Car-Parinello MD [15] eine besondere Stellung ein, da sie im Gegensatz zur Born-Oppenheimer MD (BOMD) erlaubt, die Auswirkungen der elektronischen Strukturveränderung intrinsisch zu beschreiben, wohingegen in BOMD für jede neue Geometrie eine neue (und aufwendige) Optimierung der elektronischen Struktur erfolgen muss. Allerdings benötigt man für die Car-Parinello MD kleinere Zeitschritte als für die BOMD.

In dieser Arbeit werden neue Entwicklungen vorgestellt, die auf einer Beschreibung der elektronischen Struktur auf Hartree-Fock oder DFT Niveau beruhen. Eine quantenmechanische Beschreibung ist dann unerlässlich, wenn man an Eigenschaften interessiert ist, die durch die elektronische Struktur bestimmt werden, wie z. B. Polarisierbarkeiten oder NMR-Verschiebungen. Für große Moleküle, in denen die durch die Elektronen vermittelten Effekte langreichweitig sein können, ist eine Beschreibung auf HF- oder DFT Niveau häufig die einzige Wahl. Neben der verhältnismäßig niedrigen Komplexität einer Hartree-Fock (oder DFT) Rechnung verglichen mit hochkorrelierten Verfahren (die meist auf einer HF-Rechnung aufbauen), ist es die Entwicklung von sogenannten 'linear-skalierenden' Verfahren der letzten Jahre gewesen, die es erst ermöglichen, Systeme mit mehr als 1000 Atomen mittels quantenchemischer (ab-initio) Verfahren berechnen zu können (für einen Überblick siehe z. B. Referenz [16]). Unter 'linear-skalierend' versteht man, dass der Rechenaufwand linear mit der Systemgröße  $M$  ansteigt.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit stellt eine neue, linear-skalierende Methode vor, mit der allgemeine molekulare Eigenschaften, die mit der elektronischen Struktur verknüpft sind, effizient berechnet werden können. Die sogenannte 'Dichtematrix-basierte Laplace-transformierte CPSCF Methode' [17], DL-CPSCF, verknüpft die Vorteile der etablierten Methoden zur Bestimmung molekularer Eigenschaften, MO-CPSCF [18] und D-CPSCF [19]: während MO-CPSCF zwar mit einem Minimum an Matrixmultiplikationen auskommt, skaliert es konventionell mit der fünften Potenz ( $\mathcal{O}(M^5)$ ). D-CPSCF skaliert zwar linear, benötigt jedoch ungleich viel mehr Matrixmultiplikationen als MO-CPSCF. Die hier vorgestellte DL-CPSCF Methode dagegen skaliert linear und benötigt gleichzeitig nur unwesentlich mehr Matrixmultiplikationen als MO-CPSCF.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet eine effiziente Methode zur Berechnung von NMR-Abschirmtensoren für ausgewählte Kerne [20]. Die hier vorgestellte Methode basiert auf zwei wesentlichen Konzepten, die, wenn miteinander verknüpft, ein sublineares Skalenverhalten der Methode ermöglichen. Zum einen wird der konventionelle Ausdruck zur Berechnung des NMR-Abschirmtensors so umformuliert, dass die Reaktion der elektronischen Struktur ('response') auf das lokale kernmagnetische Moment beschrieben wird – im Gegensatz zur Reaktion auf das äußere Magnetfeld in konventionellen Formulierungen. Zum anderen wird die eichsprungsunabhängige Darstellung des NMR-Abschirmtensors in sogenannten 'verteilten Eichsprungsverfahren' untersucht und eine Methode vorgeschlagen, wie solch ein 'verteiltes Eichsprungsverfahren' bei gleichem numerischen Ergebnis auf einen physikalisch signifikanten Bereich beschränkt werden kann.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit befasst sich mit der Berechnung von intermoleku-

laren Wechselwirkungen mittels der 'Symmetrieadaptierten Störungstheorie' (SAPT) [21]. In SAPT wird die Wechselwirkung zwischen Monomeren als Störung im Sinne der Störungstheorie aufgefasst und die Wechselwirkungsenergie entsprechend störungstheoretisch beschrieben. Da bei der Beschreibung des ungestörten Systems, der nicht-wechselwirkenden Monomere aber Elektronen dem einen oder anderen Monomer zugeordnet werden und damit das Pauliprinzip verletzt wird, bedarf es für eine adäquate Beschreibung zusätzlicher, Symmetrie-adaptierter Korrekturterme (den jeweiligen Austauschbeiträgen). In dieser Arbeit wird die 'Symmetrieadaptierte Störungstheorie' mit linear-skalierenden Techniken und einer Dichtematrix-basierten Formulierung verknüpft, so dass Beiträge der SAPT-Energie linear-skalierend berechnet werden können.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Das Lösen der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

stellt ein komplexes Problem dar, da die exakte Zustandsfunktion  $\Psi_{el}$  für ein System mit  $N$  Elektronen von  $4N$  Koordinaten abhängt: für jedes Elektron bedarf es zur Beschreibung drei kartesischer Koordinaten und einer weiteren Spinkoordinate.

Da die exakte analytische Lösung des Problems nur für den Einelektronenfall  $N = 1$  möglich ist, und zudem der Aufwand der vollständigen numerischen Lösung (Full Configuration Interaction [22]) exponentiell mit der Systemgröße zunimmt, sind Näherungsverfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung unvermeidbar. Der einfachste Ansatz, mit dem zugleich die elektronische Struktur so gut beschrieben wird, dass dieser Ansatz die Grundlage für viele weitere und genauere Verfahren darstellt, ist die Hartree-Fock Methode [10].

### 2.1 Hartree-Fock Theorie

Innerhalb der Hartree-Fock Theorie löst man die elektronische Schrödingergleichung, indem man die Wellenfunktion  $\Psi_{el}$  durch eine Slaterdeterminante [10] darstellt und entsprechend dem Variationsprinzip den minimalen Energieerwartungswert bestimmt. Die Slaterdeterminante stellt ein Produkt von voneinander unabhängigen Einelektronenfunktionen dar, den sogenannten Molekülorbitalen (MOs), und erfüllt zusätzlich die Eigenschaft, dem Pauli'schen Antisymmetriegesetz, einem grundlegenden Postulat der Quantenmechanik, zu gehorchen. Minimiert man den entsprechenden Energieerwartungswert durch Variation der Molekülorbitale  $\varphi_i(\tau)$ , so erhält man (nach unitärer Transformation) die kanonischen Hartree-Fock Gleichungen:

$$\hat{f}\varphi_i(\tau) = \epsilon_i\varphi_i(\tau)$$

als Bestimmungsgleichung für den Satz von optimalen Molekülorbitalen  $\varphi_i(\tau)$  zur Darstellung von  $\Psi_{el}$  durch eine Slaterdeterminante. Hierbei ist  $\hat{f} = \hat{h} + \hat{v}^{HF}$  der Fockoperator, ein

effektiver Einteilchenoperator, der sich aus dem Einelektronenoperator  $\hat{h}$  und dem Wechselwirkungsoperator  $\hat{v}^{HF} = \hat{J} - \hat{K}$ , der den Coulomboperator  $\hat{J}$  und Austauschoperator  $\hat{K}$  enthält, zusammensetzt. Während mit  $\hat{h}$  die kinetische Energie und die Wechselwirkung eines Elektrons mit den Kernen beschrieben wird, beschreiben  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  die klassische Coulomb- bzw. die nicht-klassische Austausch-Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld aller Elektronen des Systems. Die Eigenwerte der Hartree-Fock Gleichung sind die Orbitalenergien  $\epsilon_i$ . Prinzipiell handelt es sich bei der kanonischen Hartree-Fock Gleichung um ein Eigenwertproblem. Da aber Coulomb- und Austauschoperator von den Molekülorbitalen abhängen (um das gemittelte elektronische Feld beschreiben zu können), wird die Hartree-Fock Gleichung iterativ gelöst ('self-consistent field' Ansatz - SCF).

Zum Lösen der Hartree-Fock Gleichungen werden die kanonischen Hartree-Fock Gleichungen algebraisiert, indem die MOs in der Basis der Atomorbitale ('linear combination of atomic orbitals' - LCAO) entwickelt werden:

$$\varphi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu} .$$

Hierbei stellen die  $C_{\nu i}$  die entsprechenden MO-Entwicklungskoeffizienten dar und  $\chi_{\nu}$  sind die AO-Basisfunktionen. Setzt man diese Entwicklung in die kanonische HF-Gleichung ein und multipliziert mit  $\langle \chi_{\mu} |$  von links, so erhält man die Roothaan-Hall Gleichung [10]:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu} \sum_i S_{\mu\nu} C_{\nu i} \epsilon_i ,$$

wobei  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$  die Überlappmatrix der AO-Basisfunktionen und  $F_{\mu\nu}$  die Fockmatrix darstellt:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} .$$

Hierbei ist  $h_{\mu\nu}$  die 'Einelektronenmatrix', welche die kinetische Energie und Wechselwirkung mit den Kernen beschreibt.  $J_{\mu\nu}$  und  $K_{\mu\nu}$  sind Coulomb- und Austauschmatrix, die wie folgt aus den Zweielektronenintegralen

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_{\mu}^*(\tau_1) \chi_{\nu}(\tau_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}^*(\tau_2) \chi_{\sigma}(\tau_2)$$

gewonnen werden:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda)$$

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\sigma\nu) .$$

Hierbei wird die wichtige Größe  $\mathbf{P}$ , die Dichtematrix, verwendet. Diese lässt sich wie folgt aus den MO-Entwicklungskoeffizienten bestimmen:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\nu i}^* .$$

Im Gegensatz zu den MO-Entwicklungskoeffizienten  $C$  ist die Dichtematrix  $\mathbf{P}$  direkt mit der physikalischen Größe der Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  gekoppelt:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mu}(\mathbf{r}) .$$

Die kontinuierliche Darstellung der Einteilchendichtematrix  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist mit der Dichtematrix  $\mathbf{P}$  wie folgt verknüpft [23]:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mu}(\mathbf{r}') .$$

Für nicht-leitende Systeme (mit signifikantem HOMO-LUMO Abstand) sind die Außerdiagonalelemente von  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  exponentiell über den Abstand gekoppelt [24]:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim \exp(-\gamma|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) ,$$

wobei  $\gamma$  ein Maß für den HOMO-LUMO Abstand darstellt. Aus dieser Beziehung folgt, dass die Dichtematrix  $\mathbf{P}$  in der atomzentrierten AO-Darstellung lokal ist. Diese wichtige Eigenschaft ist die Grundlage der meisten linear-skalierenden Verfahren, wie sie hier vorgestellt werden, etwa des 'LinK-screenings' [25, 26] zur Bestimmung der Austauschmatrix  $\mathbf{K}$  oder der Dichtematrix-basierten Formulierung der CPSCF-Methode (D-CPSCF [19, 27, 28] und DL-CPSCF [17]) zur Bestimmung von molekularen Eigenschaften.

## 2.2 Elektronenkorrelation

Durch die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips innerhalb der Slaterdeterminante (dieses zeichnet verantwortlich für das Auftauchen des Austauschoperators in der Hartree-Fock Theorie) wird innerhalb der Hartree-Fock Theorie ein Teil der Elektronenkorrelation, die sogenannte Fermikorrelation, berücksichtigt [29]: in der unmittelbaren Umgebung eines Elektrons ist die Wahrscheinlichkeit reduziert, ein zweites Elektron gleichen Spins anzutreffen. Die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Elektron unterschiedlichen Spins anzutreffen, ist dagegen nicht vermindert. Der Fehler, der durch das Fehlen der sogenannten 'Coulomb-Korrelation' innerhalb der Hartree-Fock Theorie entsteht (zurückzuführen auf die Beschreibung der Wellenfunktion durch eine einfache, antisymmetrisierte Produktfunktion von nicht-wechselwirkenden Einteilchenwellenfunktionen), kann durch nachfolgend behandelte Elektronenkorrelationsmethoden systematisch aufgehoben werden. Auch die sogenannte statische Korrelation wird in der Hartree-Fock Theorie nicht erfasst. Letztere tritt vor allem bei nah-entarteten Zuständen auf (wie z.B. bei Bindungsbruch) und kann durch die Verwendung von Multireferenzmethoden [30] adäquat beschrieben werden. Hier wollen wir uns auf die Beschreibung der dynamischen Korrelation beschränken, der Erfassung der instantanen Wechselwirkung der Elektronen.

Betrachten wir die exakte Zustandsfunktion für ein hypothetisches Eielektronensystem in der (vollständigen) Basis der (besetzten und virtuellen) Molekülorbitale  $\varphi_i$ :

$$\psi(\tau_1) = \sum_i c_i \varphi_i(\tau_1) ,$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten als  $c_i$  bezeichnet wurden. Analog dazu kann man sich ein Zweielektronensystem vorstellen, welches ebenfalls in der Basis der Molekülorbitale  $\varphi_i$  entwickelt wird

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \sum_i c_i(\tau_2) \varphi_i(\tau_1) .$$

In diesem Fall muss  $c_i(\tau_2)$  von der Elektronenkoordinate  $\tau_2$  abhängen, um der Wechselwirkung mit  $\tau_1$  genüge zu tun. Diesen neuen Entwicklungskoeffizienten kann man wiederum, als von einer Elektronenkoordinate abhängigen Term in der Basis der Molekülorbitale  $\varphi_i$  entwickeln:

$$c_i(\tau_2) = \sum_j c_{ji} \varphi_j(\tau_2) .$$

Letztlich kann man die Zustandsfunktion des Zweielektronensystems also ausdrücken als:

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \sum_i \sum_j c_{ji} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) .$$

Fordert man zusätzlich die Einhaltung des Antisymmetrieprinzips, so muss das (Hartree-) Produkt der Molekülorbitale in eine Slaterdeterminante überführt werden:

$$\psi(\tau_1, \tau_2) = \sum_i \sum_j c_{ji} |\varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) > .$$

## 2.2.1 Full Configuration Interaction

Die Verallgemeinerung dieser Beschreibung der Zustandsfunktion für ein  $N$ -Elektronensystem führt direkt zur 'Full-Configuration Interaction'-(FCI) Wellenfunktion [22]. Diese ist die Linearkombination aus einer Referenzfunktion, der HF-Grundzustandsfunktion  $\psi_0$  als Slaterdeterminante aus besetzten Molekülorbitalen, und weiterer angeregter Determinanten, die eine Korrektur für die unkorrelierte HF-Determinante  $\psi_0$  darstellen:

$$\psi^{FCI}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = c_0 \psi_0 + \sum_{ia} c_i^a \psi_i^a + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \dots .$$

Hierbei stellt  $\psi_i^a$  eine einfach angeregte Slaterdeterminante dar, in der das im HF-Grundzustand besetzte MO  $\varphi_i$  durch das virtuelle MO  $\varphi_a$  ersetzt wurde.  $\psi_{ij}^{ab}$  stellt die zweifach angeregte Determinante dar, in der die Orbitale  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$  durch  $\varphi_a$  und  $\varphi_b$  ersetzt worden sind, usw.

Mit Hilfe des FCI-Verfahrens können, vorausgesetzt die gewählte Basis der MOs ist vollständig, die exakte Zustandsfunktion und Energie bestimmt werden. Zum Bestimmen der FCI-Wellenfunktion wird erst eine Hartree-Fock Rechnung durchgeführt, um diejenigen besetzten Molekülorbitale zu bestimmen, die die Slaterdeterminante des HF-Grundzustands,  $\psi_0$ , optimal beschreiben. Durch Lösen der HF-Gleichungen werden gleichzeitig nicht-besetzte, virtuelle MOs bestimmt, die in den jeweiligen Anregungen auftauchen. Als nächstes wird die FCI-Hamiltonmatrix aufgestellt, die Elemente wie  $\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ij}^{ab} \rangle$  enthält, und diese Matrix dann diagonalisiert, um die Eigenvektoren (die Entwicklungskoeffizienten  $c_i^a, c_{ij}^{ab}$ ,

etc.) zu bestimmen. Ist man nur am Grundzustand oder den angeregten Zuständen der niedrigsten Energien interessiert, so kann auf das Davidson-Verfahren [31] zurückgegriffen werden. Dieses erlaubt mit wesentlich weniger Aufwand als bei vollständiger Diagonalisierung nur die niedrigsten Eigenwerte und zugehörige Eigenvektoren zu bestimmen.

Der Aufwand, die FCI-Hamiltonmatrix aufzustellen und Eigenwerte und -vektoren zu bestimmen ist sehr hoch, so dass FCI nur für Systeme mit sehr wenigen Atomen praktikabel ist. Da der Einfluß höher angeregter Determinanten tendenziell abnimmt, gibt es Verfahren, die die vollständige Entwicklung der 'Configuration Interaction'-Wellenfunktion vorzeitig abbrechen, so z.B. die CISD-Methode, die nur Einfach- (Singles) und Zweifach- (Doubles) Anregungen berücksichtigt. Diese abgebrochenen Entwicklungen sind allerdings nicht mehr größenkonsistent ('size consistent'), dies kann erst mit der anspruchsvolleren 'Coupled Cluster'-Methode [32] gewährleistet werden. Letztere ist prinzipiell eng verwandt mit der 'Configuration Interaction'-Methode, mit dem Unterschied, dass die einzelnen Anregungen in einem exponentiellen Ansatz (statt wie bei CI in einem additiven Ansatz) eingehen. Durch die Eigenschaft der Exponentialfunktion, dass sich bei der Multiplikation ihre Exponenten addieren, ( $e^{A+B} = e^A e^B$ ), wird die Grössenkonsistenz beim 'Coupled Cluster' Ansatz gewährleistet.

## 2.2.2 Møller-Plesset Störungstheorie

Eine alternative, ebenfalls wellenfunktionsbasierte Beschreibung der Elektronenkorrelation kann mithilfe der Störungstheorie gewonnen werden. Im Falle der Møller-Plesset Störungstheorie [7] wird das ungestörte (bzw. unkorrelierte) System als Lösung des ungestörten Hamiltonoperators beschrieben, der wiederum als Summe aller Fockoperatoren  $\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i)$  definiert ist. Der Störoperator

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$$

entspricht in der Møller-Plesset Störungstheorie der Differenz aus dem exakten Zweielektronen-Wechselwirkungsoperator, wie er im vollständigen Hamiltonoperator  $\hat{H}$  auftaucht und dem HF-Wechselwirkungsoperator, der das gemittelte elektronische Feld beschreibt:

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{v}^{HF}(i) .$$

Die Summe der Lösungen nullter und erster Ordnung entsprechen gerade der Hartree-Fock Energie und liefern daher noch keine Korrelationskorrektur. Erst mit der zweiten Ordnung der Störenergie erhält man den ersten Ausdruck für eine Korrelationskorrektur, die mit ihren Zweifachanregungen die wichtigsten Beiträge enthält. So stellt die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) schon eine gute Methode dar, die Korrelation auf verhältnismäßig einfachem Wege zu beschreiben. Der MP2-Energieausdruck hat folgende Gestalt:

$$E^{(2)} = \sum_{ij}^{occ} \sum_{ab}^{virt} t_{ij}^{ab} \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_{ij}^{ab} \rangle = \sum_{ij}^{occ} \sum_{ab}^{virt} t_{ij}^{ab} (ia|jb)$$

wobei die MP2-Amplituden  $t_{ij}^{ab}$  (die in Analogie zu den CI-Entwicklungskoeffizienten  $c_{ij}^{ab}$  stehen) für geschlossenschalige Systeme die folgende Struktur besitzen:

$$t_{ij}^{ab} = -\frac{2(jb|ia) - (ja|ib)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}.$$

Die Zweielektronenintegrale sind in der Mullikenschreibweise über MOs gegeben:

$$(ia|jb) = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(\tau_1) \varphi_b(\tau_2)$$

### 2.2.3 Dichtefunktionaltheorie

Eine grundlegend andere, da nicht wellenfunktionsbasierte Theorie zur Beschreibung der elektronischen Struktur ist die Dichtefunktionaltheorie (siehe z.B. Referenz [11]). Sie basiert auf der Annahme, dass die elektronische Dichteverteilung,  $\rho(\mathbf{r})$ , eindeutig die dazugehörige Grundzustandsenergie  $E(\rho)$  bestimmt. Diese Annahme wurde für die ersten Dichtefunktionaltheoriemodelle von Thomas und Fermi [33] verwendet, um einen Ausdruck für die Energie in Abhängigkeit einer näherungsweise bestimmten Elektronendichte zu erhalten. Erst mit dem Hohenberg-Kohn Theorem [34] wurde aber formal bewiesen, dass die Grundzustandsenergie und von ihr abgeleitete molekulare Eigenschaften tatsächlich eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt sind. Obwohl die Existenz eines solchen Energiefunktionals bewiesen wurde, ist die Form des Funktionals dagegen unbekannt, und es bedurfte pragmatischer Ansätze, um die elektronische Dichte und das Energiefunktional zu bestimmen: Kohn und Sham entwickelten einen Formalismus [12], der es erlaubt, Anteile des Energiefunktionals exakt zu beschreiben, andere durch ein sehr ähnliches, aber exakt lösbares System anzunähern und nur einen Restterm, der alle Korrekturen enthält, übrig zu behalten. Zugleich bietet der Kohn-Sham Formalismus die Möglichkeit, das DFT Problem iterativ zu lösen, ähnlich zu Hartree-Fock. Der grundlegende Ansatz von Kohn und Sham ist es, die komplizierte Beschreibung des kinetischen Energiefunktionals aufzuteilen in ein kinetisches Energiefunktional einer hypothetischen Elektronendichte von nicht-wechselwirkenden Elektronen und einen kleinen kinetischen Korrekturterm, der zusätzlich die Elektron-Elektron Wechselwirkung berücksichtigt. Das besagte kinetische Energiefunktional der nicht-wechselwirkenden Elektronen kann, wie in der Hartree-Fock Theorie, durch (Kohn-Sham-) Molekülorbitale ausgedrückt werden:

$$T^{KS}(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Da die erwähnte hypothetische Elektronendichte der nicht wechselwirkenden Elektronen innerhalb der Kohn-Sham Theorie gleich der exakten Dichte sein soll:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

können die elektrostatischen Wechselwirkungen des Systems durch  $\rho(\mathbf{r})$ , welches in den MOs entwickelt wurde, ausgedrückt werden. Für die Elektron-Kern Wechselwirkung gilt:

$$E_{ne}(\rho) = - \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 .$$

Die klassische Coulomb Elektron-Elektron Wechselwirkung wird beschrieben als:

$$E_J(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 .$$

Zur vollständigen Beschreibung des Energiefunktionals fehlt letztlich nur noch der Korrekturterm, der sogenannte Austausch-Korrelationsterm  $E^{XC}(\rho)$ . Er korrigiert den Defekt der kinetischen Energiebeschreibung und trägt mit seinem Austauschanteil zusätzlich Sorge für den nicht-klassischen Anteil der Elektron-Elektron Wechselwirkung:

$$E^{XC}(\rho) = (T(\rho) - T^{KS}(\rho)) + (E_{ee} - E_J(\rho)) ,$$

wobei  $T(\rho)$  und  $E_{ee}$  die exakte kinetische Energie bzw. exakte Elektron-Elektron Wechselwirkung darstellen.

Damit lässt sich das Energiefunktional im Kohn-Sham Formalismus wie folgt darstellen:

$$E(\rho) = T^{KS}(\rho) + E_{ne}(\rho) + E_J(\rho) + E^{XC}(\rho) ,$$

wobei sich aller Aufwand bei der Entwicklung neuer Dichtefunktionalmethoden letztlich um eine möglichst gute Approximation des Austausch-Korrelationsfunktionals bemüht. Mit einem vorgegebenen  $E^{XC}$  lässt sich die Ableitung nach der Dichte,  $V^{XC}(\rho) = \frac{\delta E^{XC}(\rho)}{\delta \rho}$ , bestimmen. Minimiert man die Gleichung des Energiefunktionals entsprechend dem Variationstheorem, so erhält man im Kohn-Sham Formalismus, in Analogie zur Hartree-Fock Theorie, die Bestimmungsgleichungen für die optimalen Kohn-Sham Orbitale:

$$\hat{h}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i ,$$

wobei sich der Kohn-Sham Hamiltonoperator (analog zum Fockoperator) wie folgt darstellen lässt:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V^{XC} .$$

Die Dichtefunktionaltheorie ermöglicht es, im Gegensatz zu Hartree-Fock, einen Großteil der Elektronenkorrelation zu beschreiben, mit einem Rechenaufwand, der dem von Hartree-Fock entspricht. Mit Hilfe des Kohn-Sham Formalismus gibt es einen pragmatischen Lösungsansatz, der zum Teil auf Verfahren aus etablierten Methoden der wellenfunktionsbasierten Quantenmechanik, insbesondere Hartree-Fock, zurückgreift. Die Resultate, die mit DFT Rechnungen erhalten werden, hängen häufig stark vom gewählten Austausch-Korrelationsfunktional ab, welches für bestimmte Systeme und/oder Fragestellungen typischerweise empirisch optimiert wurde. Insofern sind DFT Ergebnisse weniger systematisch als Ergebnisse aus wellenfunktionsbasierten Methoden.

## 2.3 Linear-skalierende Verfahren zur Bestimmung der elektronischen Struktur

Im Rahmen der Hartree-Fock Theorie zählen zu den aufwendigsten Schritten die Bestimmung der Coulomb- und der Austauschmatrix. Insbesondere die Berechnung der Zweielektronenintegrale, die mit der Dichtematrix kontrahiert werden, um die Coulomb- bzw. Austauschmatrix zu erstellen, ist aufwendig. Nachfolgend vorgestellte Verfahren ermöglichen die Berechnung sowohl der Coulomb- als auch der Austauschmatrix mit linear-skalierendem Aufwand sowie die linear-skalierende Matrixmultiplikation spärlich besetzter ('sparse') Matrizen. Diese bereits etablierten Verfahren (CFMM, LinK sowie 'sparse algebra'-Methoden) werden an dieser Stelle ausführlich vorgestellt, da sie ein wesentliches Element der später darzustellenden, neu entwickelten Methoden bilden. Die LinK Methode wurde darüber hinaus so erweitert, dass sie in Verbindung mit lokalen Dichtematrizen ein sublineares Skalenverhalten zeigt.

### 2.3.1 CFMM

Die 'Fast Multipole Method' (FMM) [35] erlaubt die linear skalierende Berechnung von paarweisen Potentialen, wie z.B. der Coulomb Wechselwirkung eines Ensembles von Punktladungen. Naiv betrachtet müsste man, um das paarweise Potential von  $N$  Teilchen zu bestimmen, folgende Doppelsumme berechnen:

$$U = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

wobei  $q_i$  die Punktladung zum Teilchen  $i$  und  $r_{ij}$  den Abstand zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  darstellt. Diese Berechnung skaliert offensichtlich quadratisch ( $\mathcal{O}(N^2)$ ).

Die 'Fast Multipole Method' unterteilt die Wechselwirkung einer Punktladung  $i$  mit allen anderen Teilchen des Systems in eine Nahfeldwechselwirkung und eine Fernfeldwechselwirkung. Während die Nahfeldwechselwirkung klassisch und paarweise beschrieben wird, wird die Wechselwirkung mit dem Fernfeld durch eine Wechselwirkung mit einer multipolentwickelten Ladungsverteilung beschrieben. Dabei wird das Fernfeld so geschickt organisiert, dass mit wachsender Entfernung die Ausdehnung der jeweiligen Ladungsverteilung immer weiter zunimmt. Dadurch wird erreicht, dass der numerische Fehler, der durch die Wechselwirkung mit nahen (wenig ausgedehnten) Ladungsverteilungen entsteht, von der gleicher Größenordnung ist wie der numerische Fehler, der aus der Wechselwirkung mit entfernten (ausgedehnten) Ladungsverteilungen resultiert, gleichzeitig wird die Komplexität der Berechnung der Wechselwirkung mit dieser Beschreibung drastisch reduziert.

In der FMM Theorie wird das zu untersuchende System in Würfel eingeteilt, den sogenannten 'lowest level' Würfeln  $A$ . Die Wechselwirkung  $U$  lässt sich dann als Summe über alle 'lowest level' Würfel  $A$  wie folgt darstellen:

$$U = \frac{1}{2} \sum_A (U_A^{NF} + U_A^{totFF}),$$

wobei  $U_A^{NF}$  die Nahfeldwechselwirkung darstellt, die paarweise beschrieben wird:

$$U_A^{NF} = \sum_{i,j \in A} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Da in jedem Würfel  $A$  eine beschränkte Anzahl von Teilchen vorliegt, die unabhängig von der Molekülgröße ist, skaliert die Berechnung von  $U_A^{NF}$  mit  $\mathcal{O}(1)$ ; für das gesamte System ist die Berechnung des Nahfelds daher linear skalierend ( $\mathcal{O}(N)$ ).

Die effiziente Berechnung der Fernfeldwechselwirkung, die mit  $U_A^{totFF}$  beschrieben wird, macht den entscheidenden Punkt von FMM aus. Zur Beschreibung der Ladungsverteilung mittels Multipolentwicklung dienen nicht nur die Würfel der 'lowest levels', in die das System eingeteilt worden ist, sondern auch noch weitere, größere Würfel, die zu einer Hierarchie von verschiedenen Graden der Aufteilung des Systems, den verschiedenen Leveln, gehören. Ausgehend vom bereits erwähnten 'lowest level', ist das nächst höhere Level ein System von Würfeln, die sich jeweils aus Würfeln des niedrigeren Levels zusammensetzen. Diese Aufteilung wird bis zum höchsten Level, Level 1, fortgeführt, zu dem nur noch ein Würfel gehört, der das gesamte System umspannt.

Die Fernfeldwechselwirkung der 'lowest-level' Würfel  $A$ ,  $U_A^{totFF}$ , wird in FMM nun folgendermaßen beschrieben:

$$U_A^{totFF} = \mathbf{q}_A \mathbf{V}_A^{totFF},$$

hierbei ist  $\mathbf{q}_A$  die Multipoldarstellung der Ladungsverteilung in Würfel  $A$  und  $\mathbf{V}_A^{totFF}$  repräsentiert den gesamten Fernfeldwechselwirkungsvektor zu  $A$ .

Während  $\mathbf{q}_A$  zu Beginn für alle 'lowest level' Würfel mit einem Aufwand  $\mathcal{O}(N)$  bestimmt werden kann, bedarf es für die linear-skalierende Bestimmung von  $\mathbf{V}_A^{totFF}$  der oben vorgestellten Level-Hierarchie.

Der gesamte Fernfeldbeitrag wird aufgeteilt in einen nahen und einen fernen Fernfeldbeitrag:

$$\mathbf{V}_A^{totFF} = \mathbf{V}_A^{nFF} + \mathbf{V}_A^{fFF}.$$

Derjenige Teil des Fernfelds, der direkt an das jeweilige Nahfeld von  $A$  angrenzt (nahes Fernfeld), basiert auf einer Multipolentwicklung der Ladungsverteilung im gleichen Level wie  $A$  selbst. Weiter entfernte Bereiche (fernes Fernfeld) werden dagegen durch das gesamte Fernfeld des nächst höheren Levels,  $P(A)$  beschrieben:

$$\mathbf{V}_A^{fFF} = W_{A \leftarrow P(A)} \mathbf{V}_{P(A)}^{totFF},$$

wobei der Translationsvektor  $W_{A \leftarrow P(A)}$  bewirkt, dass das Zentrum von  $\mathbf{V}_{P(A)}^{totFF}$  von  $P(A)$  nach  $A$  verschoben wird.

Mit dieser rekursiven Struktur von  $\mathbf{V}_A^{fFF}$  wird ermöglicht, dass ohne Verlust an Genauigkeit, die Wechselwirkung mit entfernteren Punkten durch eine Multipoldarstellung von Ladungsverteilungen immer größerer Würfel geschehen kann. Da sowohl die Anzahl von  $\mathbf{V}_A^{nFF}$  für jedes Level mit  $\mathcal{O}(1)$  skaliert, als auch die Anzahl der Level insgesamt  $\mathcal{O}(1)$  ist, kann FMM insgesamt mit  $\mathcal{O}(N)$  skalieren. Die Multipolentwicklungen der verschiedenen Würfel höherer Level lassen sich jeweils auf die Entwicklungen niedriger Level zurückführen.

Da man es in der Quantenchemie nicht mit Punktladungen, sondern mit kontinuierlichen Ladungsverteilungen zu tun hat, besteht die Notwendigkeit, FMM entsprechend zu erweitern. Dies geschieht in der sogenannten 'Continuous Fast Multipole Method' (CFMM) [36]. Das prinzipielle Vorgehen ist ganz analog zum FMM Verfahren, die markantesten Unterschiede betreffen das Nahfeld. Zum einen muss die Ausdehnung des Nahfelds gewährleisten, dass in ihm enthaltene Gaußverteilungen eine Multipolentwicklung des zugehörigen Fernfelds erlauben (so dass das Wohlsepariertheitskriterium erfüllt ist). Zum anderen erfolgt die Berechnung der Beiträge zum Nahfeld (siehe Gleichung 2.1) nicht durch die Summation über Punktladungen:

$$J_i^{NF} = \sum_{j \in NF} \frac{q_j}{r_{ij}}$$

sondern durch Kontraktion der Dichte mit den Zweielektronenintegralen

$$J_{\mu\nu}^{NF} = \sum_{\lambda\sigma \in NF} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) .$$

Ansonsten werden alle Konzepte von FMM auch in CFMM übernommen.

### 2.3.2 LinK

Die Austauschmatrix  $\mathbf{K}$  wird durch Kontraktion der Zweielektronenintegrale (ERIs) mit der Einteilchendichtematrix  $\mathbf{P}$  bestimmt, wobei  $\mathbf{P}$  die Bra- und Ket-Seite der ERIs koppelt:

$$\mathbf{K}_{\lambda\sigma} = \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}(\mu\sigma|\lambda\nu)$$

Formal würde die Erstellung der Austauschmatrix mit  $\mathcal{O}(N^4)$  skalieren, da die ERIs eine 4-Indexgröße darstellen. Es tragen allerdings längst nicht alle ERIs signifikant zu  $\mathbf{K}$  bei. Es ist daher wünschenswert, nur diejenigen ERIs zu berechnen, die auch tatsächlich beitragen. Um diese vor ihrer eigentlichen Berechnung zu bestimmen, bedarf es eines geeigneten Auswahlverfahrens ('screening'). Ein solches Verfahren, LinK [25, 26], welches letztlich erlaubt, die signifikanten Beiträge zu bestimmen und die Austauschmatrix mit  $\mathcal{O}(N)$  Aufwand zu berechnen, soll hier vorgestellt werden.

Der Beitrag des Überlapps zweier Basisfunktionen ist stark vom Abstand der Zentren der Basisfunktionen zueinander abhängig und kann durch einen präexponentiellen Faktor ihres Produkts abgeschätzt werden. Aus diesem Grund sind die Basisfunktionen der Bra und der Ket-Seite der ERIs,  $\mu$  und  $\sigma$  sowie  $\lambda$  und  $\nu$ , miteinander gekoppelt: Zu jedem  $\mu$  gibt es nur eine konstante Anzahl  $\sigma$ 's und zu jedem  $\lambda$  gibt es nur eine konstante Anzahl  $\nu$ 's, mit denen ihr jeweiliger Überlapp nicht verschwindet. Durch Ausnutzen dieser Kopplung lässt sich der Aufwand zur Berechnung der Austauschmatrix auf  $\mathcal{O}(N^2)$  reduzieren. Desweiteren sind aber auch die Elemente der Einteilchendichtematrix,  $\mathbf{P}_{\mu\nu}$ , miteinander gekoppelt: für ein nicht-leitendes System (mit signifikantem HOMO-LUMO Abstand) gibt es zu jedem  $\mu$  nur eine konstante Anzahl von  $\nu$ 's, mit dem  $\mathbf{P}_{\mu\nu}$  nicht verschwindet (siehe Abschnitt 2.1 und z.B. Referenz [24]).

Durch diese zusätzliche Kopplung wird deutlich, dass es eigentlich nur  $\mathcal{O}(N)$  signifikant beitragende ERIs gibt, da es zu jedem  $\mu$  über den Überlapp nur eine konstante Zahl  $\sigma$ 's, über die Dichte nur eine konstante Zahl  $\nu$ 's, und wiederum über den Überlapp zu den  $\nu$ 's nur eine konstante Zahl  $\lambda$ 's gibt, die signifikant beitragen. Wie man diese Beiträge durch ein 'screening'-Verfahren a priori bestimmen kann, wobei das 'screening' selbst nur mit  $\mathcal{O}(N)$  skaliert, wird im folgenden vorgestellt.

In einem ersten Schritt werden Basispaare, die die Bra- mit der Ket-Seite koppeln, ausgewählt und vorsortiert: Eine Schleife über alle  $\mu$ 's der Bra-Seite und eine Schleife über alle  $\nu$ 's der Ket-Seite werden durchlaufen, um zu jedem  $\mu$  der Bra-Seite diejenigen  $\nu$ 's zu bestimmen, die nach einem Dichte-gewichteten Integralscreening noch signifikant sind. Als Integralscreening wird auf die Schwarz-Ungleichung zurückgegriffen:

$$|(\mu\sigma|\lambda\nu)| \leq (\mu\sigma|\mu\sigma)^{1/2}(\lambda\nu|\lambda\nu)^{1/2} ,$$

und hier in folgender Form verwendet: Wenn gilt

$$|\mathbf{P}_{\mu\nu}| \cdot (\mu_{max}|\mu_{max})^{1/2}(\nu_{max}|\nu_{max})^{1/2} > \vartheta , \quad (2.2)$$

so sollen die  $\nu$ 's als signifikante  $\nu$ 's zu  $\mu$  gespeichert werden. (Hierbei stellt  $(\mu_{max}|\mu_{max})^{1/2} = \max_{\forall\sigma} (\mu\sigma|\mu\sigma)^{1/2}$  das Maximum aller Integralschätzwerte, die  $\mu$  beinhalten, dar; analoges gilt für  $(\nu_{max}|\nu_{max})^{1/2}$ .) Zu jedem  $\mu$  werden alle ausgewählten  $\nu$ 's nach der Größe von

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}(\nu_{max}|\nu_{max})^{1/2}$$

sortiert.

In einem zweiten Schritt werden 'Minilisten' erstellt, Integrale berechnet und mit der Dichte kontrahiert. Die Minilisten protokollieren, welche ERIs signifikant beitragen und im nachfolgenden Integralberechnungsschritt tatsächlich berechnet werden sollen. Dazu wird eine äußere Schleife über die signifikanten Paare der Bra-Seite,  $\mu\sigma$ , gebildet. Die nächste Schleife geht über alle (im ersten Schritt ausgewählten) und sortierten  $\nu$ 's der Ket-Seite, die zu  $\mu$  ( $\sigma$ ) gehören. Die innerste Schleife letztlich geht über alle  $\lambda$ 's der Ket-Seite (die mit den  $\nu$ 's gekoppelt sind). Wird die Bedingung:

$$|\mathbf{P}_{\mu\nu}|(\mu\sigma|\mu\sigma)^{1/2}(\lambda\nu|\lambda\nu)^{1/2} > \vartheta$$

erfüllt, so wird das Ket-Paar  $\lambda\nu$  in die Miniliste  $ML_\mu$  ( $ML_\sigma$ ) aufgenommen.

Die Vorsortierung der  $\nu$ 's erweist sich an dieser Stelle als vorteilhaft, sobald die innerste Schleife über alle  $\lambda$ 's keine Beiträge mehr zur Miniliste liefert, da dann alle nachfolgenden Beiträge der Ket-Seite kleinere Beiträge liefern und die Schleife über die  $\nu$ 's an dieser Stelle verlassen werden kann.

Im letzten Schritt werden die beiden Minilisten  $ML_\mu$  und  $ML_\sigma$  zu einer gesamten Miniliste zusammengefasst (die zu einem vorgegebenen signifikanten Bra-Paar  $\mu\sigma$  gehört) und eine Schleife über die Ket-Paare  $\lambda\nu$  der Miniliste wird gebildet, um die letztlich signifikanten Integrale  $(\mu\sigma|\lambda\nu)$  zu berechnen und mit  $\mathbf{P}$  zu kontrahieren.

## LinK für lokale Störungen

Bei der Berechnung bestimmter molekularer Eigenschaften können lokale Dichtematrizen ( $\mathbf{P}^{loc}$ ) auftreten, die eine konstante Anzahl signifikanter Elemente aufweisen, unabhängig von der Molekülgröße ( $\mathcal{O}(1)$ ). Die Kontraktion mit solch lokalen Größen zur Austauschmatrix  $\mathbf{K}$ , wie sie z.B. bei der später beschriebenen kernspezifischen NMR-Abschirmtensorberechnung oder der Berechnung von Schwingungsfrequenzen benötigt wird, kann mit sublinear skalierendem Aufwand geschehen. Dazu muss das konventionelle LinK-Verfahren, welches ursprünglich linear skaliert, angepasst werden. Zur Bestimmung der signifikanten  $\mu$ 's und  $\nu$ 's wird im konventionellen LinK-Verfahren für die Abschätzung nach Gleichung 2.2:

$$|\mathbf{P}_{\mu\nu}| \cdot (\mu_{max}|\mu_{max})^{1/2}(\nu_{max}|\nu_{max})^{1/2} > \vartheta \quad (2.3)$$

wie beschrieben eine Schleife über alle  $\mu$ 's und eine weitere Schleife über alle  $\nu$ 's gebildet. Im Fall einer lokalen Dichtematrix  $\mathbf{P}^{loc}$  wird es  $\mu$ 's geben, für die keine Kombination mit einem der  $\nu$ 's einen signifikanten Beitrag liefert. Um für solche  $\mu$ 's innerhalb des 'screenings' nicht auch die Schleife über alle  $\nu$ 's bilden zu müssen, werden zuvor das maximale Dichteelement für ein  $\mu$ :

$$\mathbf{P}_{max}(\mu) = \max_{\forall\nu} |\mathbf{P}_{\mu\nu}|$$

sowie das maximale Schwarzintegral der Ket-Seite:

$$\mathbf{maxKet} = \max_{\forall\nu} (\nu_{max}|\nu_{max})^{1/2}$$

bestimmt. Für ein gegebenes  $\mu$  muss die Schleife über alle  $\nu$ 's nur dann durchlaufen werden, wenn die folgende Ungleichung (in Analogie zu Gleichung 2.2) erfüllt ist:

$$\mathbf{P}_{max}(\mu) \cdot (\mu_{max}|\mu_{max})^{1/2} \cdot \mathbf{maxKet} > \vartheta$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das LinK-Verfahren entsprechend erweitert, um ein optimales Skalenverhalten, insbesondere in Kombination mit lokalen Matrizen, zu gewährleisten.

### 2.3.3 BCSR - 'sparse algebra'

Alternativen zur Diagonalisierung der Fockmatrix [37, 38] oder Dichtematrix-basierte CPSCF Methoden [17, 19] zur Bestimmung molekularer Eigenschaften involvieren zahlreiche Matrixoperationen, wie z.B. Addition, Spurbildung, Invertierung oder Multiplikation.

Konventionell skaliert die Matrixmultiplikation mit  $\mathcal{O}(N^3)$ . Handelt es sich bei den Matrizen allerdings um spärlich besetzte Größen ( $\mathcal{O}(N)$ ), wie z.B. bei der Dichtematrix  $\mathbf{P}$ , der Überlappmatrix  $\mathbf{S}$  oder der Fockmatrix  $\mathbf{F}$ , so können geschickte Verfahren angewendet werden, sogenannte 'sparse algebra' Routinen, die die Matrixoperationen mit  $\mathcal{O}(N)$  durchführen können. Als ein prominentes Beispiel soll hier das 'blocked compressed sparse row' (BCSR) [39] Verfahren vorgestellt werden. BCSR basiert auf dem etablierten 'compressed sparse row' Format (CSR [40]), mit dem Unterschied, dass es sich bei den BCSR-Elementen

um Matrixblöcke und nicht wie bei CSR um einzelne Matrixelemente handelt. Die Matrixmultiplikation verläuft zunächst analog zu CSR, wobei signifikante von nicht-signifikanten Elementen über eine Matrixnorm unterschieden werden.

Auf der Ebene der Multiplikation der einzelnen CSR-Elemente, z.B.  $A_{ik}B_{kj}$ , werden in BCSR nun die Blockmatrizen  $A_{ik}$  und  $B_{kj}$  (statt der Matrixelemente in CSR) miteinander multipliziert. Dafür werden hocheffiziente 'dgemv' Routinen aus der BLAS-Algebra Bibliothek [41] verwendet. Dadurch wird erreicht, dass die 'sparsity' der Matrizen optimal durch das CSR-Schema berücksichtigt wird und zugleich die eigentlichen Matrixmultiplikationen mit hoch-effizienten Routinen durchgeführt werden können. Der Aufwand hierfür ist  $\mathcal{O}(k^3)$ , also unabhängig von der Systemgröße, wobei  $k$  die Dimension einer Blockmatrix darstellt.

Damit eine optimale, multiatomare Blockstruktur erhalten werden kann, erweist es sich als äußerst vorteilhaft, die Kerne so zu sortieren, dass benachbarte Atome in der Eingangsgeometrie möglichst zusammengruppiert werden. Dazu verwenden wir den umgekehrten 'Cuthill-McKee' Algorithmus [42].

Das CSR Format nutzt drei Listen zur Darstellung einer Matrix. Die erste Liste (*values*) beinhaltet die Folge signifikanter Elemente der Matrix. Die zweite und dritte Liste dienen der eindeutigen Zuordnung der Elemente der ersten Liste zur entsprechenden Position der ursprünglichen Matrix. Die zweite Liste (*columns*) beinhaltet die Matrixspaltenindizes zu jedem Element der ersten Liste, während die letzte Liste (*rowIndex*) den Index enthält, der diejenige Stelle der ersten Liste beschreibt, an dem Elemente einer neuen Zeile beginnen.

Als Beispiel sei die folgende 4x4-Matrix **A** betrachtet:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & -1 \\ 0 & -3 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & -5 & 2 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Darstellung von **A** im CSR-Format sieht, entsprechend der oben gegebenen Definition, wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \text{values} &= (1, 2, -1, -3, 3, 4, 1, -5, 2, -1, 1) \\ \text{columns} &= (1, 2, 4, 2, 3, 4, 1, 3, 4, 2, 3) \\ \text{rowIndex} &= (1, 4, 7, 10, 12) \end{aligned}$$

Die Multiplikation zweier symmetrischer 'sparse'-Matrizen kann im CSR Format nach folgendem effizienten Schema umgesetzt werden. Zur Berechnung der Produktmatrix  $C_{ij} = \sum_k A_{ik}B_{kj}$  wird zunächst eine Schleife über alle Zeilen  $i$  von  $A$  gebildet ( $\mathcal{O}(N)$ ) und aus  $\text{rowIndex}A[i + 1] - \text{rowIndex}A[i]$  die Anzahl der signifikanten Spaltenelemente  $k$  (der Zeile  $i$ ) bestimmt, über die die nächste, mittlere Schleife ( $\mathcal{O}(1)$ ) gebildet wird. Zu diesen ermittelten signifikanten Elementen  $A_{ik}$  werden alle  $\text{rowIndex}B[k + 1] - \text{rowIndex}B[k]$  signifikanten Elemente  $B_{kj}$  der  $k$ -ten Zeile von  $B$  bestimmt und deren Produkt mit  $A_{ik}$  in einer temporären Liste  $C^i[j]$  aufsummiert. Am Ende der mittleren Schleife über alle  $k$  einer

Zeile  $i$  von  $A$  wird die nunmehr vollständige Zeile  $i$  von  $C$  komprimiert, indem nur die signifikanten Elemente von  $C_i[j]$  in die CSR-Darstellung der Produktmatrix  $C$  aufgenommen werden.

# Kapitel 3

## Berechnung molekularer Eigenschaften

Mit dem Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung werden stationäre elektronische Zustände bestimmt. Ausgehend von diesen Lösungen können molekulare Eigenschaften über die Ableitung der Energie berechnet werden. Beispielsweise sind Schwingungsfrequenzen über die zweifache Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten zugänglich ( $\frac{d^2 E}{dx_i dx_j}$ ), NMR-Verschiebungstensoren über die Ableitung nach kernmagnetischem Moment und äußerem Magnetfeld ( $\frac{d^2 E}{dm_j dB}$ ) usw.

Das Hellmann-Feynman Theorem (siehe z.B. Referenz [29]) besagt, dass man den Gradienten aus dem Erwartungswert des abgeleiteten Hamiltonoperators und der Grundzustandswellenfunktion berechnen kann:

$$\frac{dE}{dx} = \langle \Psi | \frac{d\hat{H}}{dx} | \Psi \rangle . \quad (3.1)$$

Da aber das Hellmann-Feynman Theorem für variationelle Verfahren nur Gültigkeit besitzt, wenn  $\Psi$  in einer vollständigen Basis entwickelt wird, ist es für die praktische Bestimmung des Gradienten, in der auf eine unvollständige Basis zurückgegriffen werden muss, nicht anwendbar.

Vielmehr muss für nicht vollständige Basissätze auch die Ableitung der Wellenfunktion nach der Störung berücksichtigt werden. Dies kann mithilfe eines störungstheoretischen Ansatzes geschehen, in der sowohl die explizite Abhängigkeit des Operators von der Störung (Integralableitungen), als auch die implizite Abhängigkeit der Wellenfunktionsparameter von der Störung ('response') berücksichtigt werden. Vorrausgesetzt die äußere Störung  $x$ , z.B. das elektrostatische Feld, ist schwach, kann eine Taylor-Entwicklung der Energie um das ungestörte bzw. feldfreie System angesetzt werden:

$$E(x) = E(0) + \left. \frac{dE}{dx} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E}{dx^2} \right|_{x=0} x^2 + \dots \quad (3.2)$$

Die einzelnen Ableitungen der Energie können durch Koeffizientenvergleich entsprechenden physikalischen Eigenschaften zugeordnet werden, wie später für einige Beispiele gezeigt werden soll.

Der Gradient wird wie folgt bestimmt:

$$\frac{dE(x, P(x))}{dx} = \frac{\partial E(x, P(0))}{\partial x} + \frac{\partial E(x, P)}{\partial P} \frac{\partial P(x)}{\partial x}, \quad (3.3)$$

wobei  $P(x)$  die elektronische Struktur (hier in Form der Dichtematrix) charakterisiert. Für variationelle Verfahren, wie z.B. Hartree-Fock oder Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie, fällt der implizite Term weg, da zur Optimierung der Wellenfunktion gerade die Bedingung des stationären Zustands:

$$\frac{\partial E(x, P)}{\partial P} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.4)$$

genutzt wird und der Gradient reduziert sich in diesem Fall zu:

$$\frac{dE(x, P(x))}{dx} = \frac{\partial E(x, P(0))}{\partial x}, \quad (3.5)$$

ist also unabhängig von der gestörten Wellenfunktion ('response').

Zur Berechnung der zweiten Ableitung der stationären Energie variationeller Methoden leitet man den Gradientenausdruck nochmals ab und erhält:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E(x, P(x))}{dx^2} &= \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial x} \right) \frac{\partial E(x, P(0))}{\partial x} \\ &= \frac{\partial^2 E(x, P(0))}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E(x, P)}{\partial x \partial P} \frac{\partial P(x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Zur Bestimmung der zweiten Ableitung der Energie wird im Gegensatz zum Gradienten auch die Störung der Wellenfunktion in erster Ordnung, d.h. die 'response'-Matrix  $\frac{\partial P(x)}{\partial x}$ , benötigt. Diese wird mittels der CPSCF-Methode bestimmt, wie ausführlich im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

### 3.1 'Coupled-perturbed self-consistent field' Theorie

Die 'Coupled-perturbed self-consistent field' Theorie (CPSCF) [18] erlaubt es, die 'gestörte' MO-Koeffizientenmatrix bzw. die 'gestörte' Dichtematrix zu bestimmen und damit die Antwort ('response') der elektronischen Struktur auf eine äußere Störung zu beschreiben. Damit ist die CPSCF-Theorie von zentraler Bedeutung für die Berechnung molekularer Eigenschaften.

Zur Bestimmung der 'response' Matrix  $\frac{\partial P}{\partial x}$  aus Gleichung 3.6 wird die Bedingung des stationären Zustands:

$$\frac{\partial E(x, P)}{\partial P} \stackrel{!}{=} 0$$

nach der Störung  $x$  differenziert:

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial E(x, P)}{\partial P} = 0 \quad (3.7)$$

Schreiben wir den impliziten Teil der Ableitung auf die linke und den expliziten Teil auf die rechte Seite, so erhalten wir folgendes allgemeine Gleichungssystem:

$$\frac{\partial^2 E(x, P)}{\partial P^2} \frac{\partial P}{\partial x} = - \frac{\partial^2 E(x, P)}{\partial x \partial P} . \quad (3.8)$$

Gleichung 3.8 stellt die zentrale 'linear response' Gleichung zur Ermittlung der 'response' Matrix  $\frac{\partial P}{\partial x}$  dar.

### 3.1.1 MO-CPSCF

Im Fall der Molekülorbital-basierten Darstellung (MO-Darstellung) der physikalischen Größen ist die Bedingung des stationären Zustands:

$$\frac{\partial E(x, P)}{\partial P} \stackrel{!}{=} 0$$

äquivalent zum Brillouin-Theorem [43]:

$$\mathbf{F}_{ai} = 0 \quad \text{mit } i \in occ, a \in virt .$$

Das heißt, durch Ableitung der Brillouin-Bedingung nach der Störung  $x$  können die MO-basierten CPSCF-Gleichungen [18] zur Bestimmung der 'response' Matrix erhalten werden, wie im folgenden gezeigt werden soll:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ai}^x &= (C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu i})^x = C_{\mu a}^{x*} \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu i}^x \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Ableitung der MO-Koeffizientenmatrix  $C^x$  wird nun in der Basis der ungestörten MO-Koeffizientenmatrix  $C$  entwickelt, was sich als äußerst vorteilhaft erweisen wird:

$$C_{\mu i}^x = \sum_m C_{\mu m} \mathbf{U}_{mi}^x .$$

Hierbei stellt  $\mathbf{U}_{mi}^x$  die Entwicklungsmatrix zur Darstellung der abgeleiteten Koeffizientenmatrix  $C_{\mu i}^x$  in der Basis der MO-Koeffizienten dar. Die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{U}_{mi}^x$  ist die Lösung der CPSCF-Gleichung.

Setzt man diese Entwicklung in Gleichung 3.9 ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} 0 &= C_{\mu a}^{x*} \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu i}^x \\ &= \sum_m C_{\mu m}^* \mathbf{U}_{ma}^{x*} \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} + \sum_m C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu} C_{\nu m} \mathbf{U}_{mi}^x \\ &= \sum_m \mathbf{U}_{ma}^{x*} \mathbf{F}_{mi} + \mathcal{F}_{ai}^x + \sum_m \mathbf{F}_{am} \mathbf{U}_{mi}^x \\ &= \mathbf{U}_{ia}^{x*} \epsilon_i + \mathcal{F}_{ai}^x + \epsilon_a \mathbf{U}_{ai}^x , \end{aligned} \quad (3.10)$$

wobei für die MO-Darstellung des Kerns der abgeleiteten Fockmatrix die folgende Darstellung verwendet wird:

$$\mathcal{F}_{ai}^x = C_{\mu a}^* \mathbf{F}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} .$$

Aufgrund der Verwendung kanonischer Molekülorbitale gilt:  $\mathbf{F}_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i$ . Analog zu Gleichung 3.10 gilt für die Ableitung der Orthogonalitätsbedingung,  $\mathbf{S}_{ij} = \delta_{ij}$ , welche als Nebenbedingung in die CPSCF-Gleichung mit einfließt:

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_{ai}^x &= (\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C})_{ai}^x = C_{\mu a}^{x*} \mathbf{S}_{\mu\nu} C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{S}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} + C_{\mu a}^{x*} \mathbf{S}_{\mu\nu} C_{\nu i}^x \\ &= \mathbf{U}_{ia}^{x*} + \mathcal{S}_{ai}^x + \mathbf{U}_{ai}^x \\ &= 0 ,\end{aligned}\tag{3.11}$$

wobei auch hier für den Kern der abgeleiteten Überlappmatrix in MO-Darstellung die folgende Schreibweise verwendet wird:

$$\mathcal{S}_{ai}^x = C_{\mu a}^{x*} \mathbf{S}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} .$$

Setzt man nun  $\mathbf{U}_{ia}^{x*}$  aus Gleichung 3.11 in Gleichung 3.10 ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{ai}^x &= \mathbf{U}_{ia}^{x*} \epsilon_i + \mathcal{F}_{ai}^x + \epsilon_a \mathbf{U}_{ai}^x \\ &= -(\mathcal{S}_{ai}^x + \mathbf{U}_{ai}^x) \epsilon_i + \mathcal{F}_{ai}^x + \epsilon_a \mathbf{U}_{ai}^x \\ &= (\epsilon_a - \epsilon_i) \mathbf{U}_{ai}^x + \mathcal{F}_{ai}^x - \mathcal{S}_{ai}^x \epsilon_i \\ &= 0\end{aligned}\tag{3.12}$$

oder äquivalent dazu:

$$\mathbf{U}_{ai}^x (\epsilon_a - \epsilon_i) = -\mathcal{F}_{ai}^x + \mathcal{S}_{ai}^x \epsilon_i .\tag{3.13}$$

Gleichung 3.13 ist eine mögliche Darstellung der CPSCF-Gleichung. (Die übliche Darstellung wird später mit Gleichung 3.27 gegeben.) Mit Hilfe von Gleichung 3.13 kann man die eindeutig bestimmten virtuell-besetzten Entwicklungskoeffizienten  $\mathbf{U}_{ai}^x$  (die 'response' Matrix in MO-Darstellung) bestimmen. Allerdings muss dieses Gleichungssystem iterativ gelöst werden, da die Größe  $\mathcal{F}_{ai}^x$  von der gestörten Koeffizientenmatrix  $\mathbf{U}^x$  abhängt (in Analogie zur Abhängigkeit der Fockmatrix von der MO-Koeffizientenmatrix im SCF-Verfahren). Gleichung 3.13 besitzt daher noch nicht die Form der allgemeinen 'response' Gleichung (Gleichung 3.8), da die rechte Seite der Gleichung noch Abhängigkeiten von der 'response' Matrix aufweist, im Gegensatz zur allgemeinen 'response' Gleichung.

Mit Hilfe der nächsten Schritte soll eine Darstellung der CPSCF-Gleichung gefunden werden, die der Struktur der allgemeinen 'response' Gleichung entspricht. Dazu wird zunächst der Term  $\mathcal{F}_{ai}^x$  aus Gleichung 3.13 aufgeteilt:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{ai}^x &= C_{\mu a}^{x*} \mathbf{F}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} \\ &= C_{\mu a}^{x*} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{(x)} C_{\nu i} + C_{\mu a}^* \mathbf{G}_{\mu\nu}[\mathbf{P}^x] C_{\nu i} \\ &= \mathcal{F}_{ai}^{(x)} + \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x] .\end{aligned}\tag{3.14}$$

Der Integralableitungsbeitrag,  $\mathcal{F}_{ai}^{(x)} = \mathbf{h}_{ai}^x + \mathcal{G}_{ai}^x[\mathbf{P}]$ , ist unabhängig von der gestörten Dichte- bzw. MO-Koeffizientenmatrix, der übrige Beitrag,  $\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x] = \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^x(ai||\lambda\sigma)$ , beinhaltet die gestörte Dichte- bzw. MO-Koeffizientenmatrix.

Im nächsten Unterabschnitt soll der Zusammenhang zwischen der gestörten Dichtematrix in AO-Darstellung,  $\mathbf{P}^x$ , und der gestörten Koeffizientenmatrix in MO-Darstellung,  $\mathbf{U}^x$ , diskutiert werden, um schließlich eine Darstellung für  $\mathcal{F}^x$  in Abhängigkeit von  $\mathbf{U}^x$  zu erhalten.

### Die Darstellung von $\mathbf{P}^x$ in Abhängigkeit von $\mathbf{U}^x$

Die Ableitung der Dichtematrix ist:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^x = \left( \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \right)^x = \sum_i^{occ} C_{\mu i}^x C_{\nu i}^* + \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\nu i}^{x*}$$

Entwickelt man  $C^x$  wie zuvor beschrieben, erhält man:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^x = \sum_i^{occ} \sum_m C_{\mu m} \mathbf{U}_{mi}^x C_{\nu i}^* + \sum_i^{occ} \sum_m C_{\mu i} C_{\nu m}^* \mathbf{U}_{mi}^{x*}$$

Nun lässt sich die Summe über  $m$  in einen virtuellen und einen besetzten Anteil aufspalten:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\mu\nu}^x &= \sum_i^{occ} \left( \sum_j^{occ} C_{\mu j} \mathbf{U}_{ji}^x C_{\nu i}^* + \sum_b^{virt} C_{\mu b} \mathbf{U}_{bi}^x C_{\nu i}^* \right) \\ &+ \sum_i^{occ} \left( \sum_j^{occ} C_{\mu i} C_{\nu j}^* \mathbf{U}_{ji}^{x*} + \sum_b^{virt} C_{\mu i} C_{\nu b}^* \mathbf{U}_{bi}^{x*} \right) \\ &= \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} C_{\mu j} C_{\nu i}^* (\mathbf{U}_{ji}^x + \mathbf{U}_{ij}^{x*}) \\ &+ \sum_i^{occ} \sum_b^{virt} (C_{\mu b} \mathbf{U}_{bi}^x C_{\nu i}^* + C_{\mu i} C_{\nu b}^* \mathbf{U}_{bi}^{x*}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Nutzt man ferner Gleichung 3.11, so erhält man die zentrale Beziehung zwischen  $\mathbf{U}^x$  und  $\mathbf{P}^x$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\mu\nu}^x &= - \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} C_{\mu i} \mathcal{S}_{ij}^x C_{\nu j}^* \\ &+ \sum_i^{occ} \sum_b^{virt} C_{\mu b} \mathbf{U}_{bi}^x C_{\nu i}^* \\ &+ \sum_i^{occ} \sum_b^{virt} C_{\mu i} \mathbf{U}_{bi}^{x*} C_{\nu b}^* \end{aligned} \quad (3.16)$$

Wobei jeder Term in Gleichung 3.16 einer Unterraumprojektion von  $\mathbf{P}^x$  entspricht:

$$\mathbf{P}^x = \mathbf{P}_{oo}^x + \mathbf{P}_{vo}^x + \mathbf{P}_{ov}^x, \quad (3.17)$$

wie im folgenden gezeigt werden soll.

### Die Unterraumprojektionen von $\mathbf{P}^x$

Die Projektion in den besetzt-besetzten Raum durch Multiplikation der Subraumprojektion  $\mathbf{P}\mathbf{S}$  von links und  $\mathbf{S}\mathbf{P}$  von rechts ergibt [16]:

$$\mathbf{P}_{oo}^x = \mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P}^x\mathbf{S}\mathbf{P}$$

Nutzt man ferner die Idempotenz  $\mathbf{P} = \mathbf{PSP}$ , die auch bei Störung erhalten bleiben soll:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{PSP})^x &= \mathbf{P}^x \mathbf{S} \mathbf{P} + \mathbf{P} \mathbf{S}^x \mathbf{P} + \mathbf{PSP}^x = \mathbf{P}^x \\
\mathbf{P}_{oo}^x &= \mathbf{PSP}^x \mathbf{P} \mathbf{S} = 2\mathbf{PSP}^x \mathbf{P} \mathbf{S} + \mathbf{P} \mathbf{S}^x \mathbf{P} \\
\mathbf{P}_{oo}^x &= -\mathbf{P} \mathbf{S}^x \mathbf{P} ,
\end{aligned} \tag{3.18}$$

so erhält man einen Ausdruck für  $\mathbf{P}_{oo}^x$ , der äquivalent zum ersten Term der rechten Seite von Gleichung 3.16 ist:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{oo}^x &= -\mathbf{P} \mathbf{S}^x \mathbf{P} \\
&= -\sum_{ij}^{occ} C_{\mu i} C_{\sigma i}^* \mathbf{S}_{\sigma \lambda}^x C_{\lambda j} C_{\nu j}^* \\
&= -\sum_{ij}^{occ} C_{\mu i} \mathbf{S}_{ij}^x C_{\nu j}^*
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Die Projektion in den virtuell-besetzten Raum durch Multiplikation mit  $\mathbf{1} - \mathbf{PS}$  von links und  $\mathbf{SP}$  von rechts ergibt entsprechend den zweiten Term der rechten Seite von Gleichung 3.16:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{vo}^x &= (\mathbf{1} - \mathbf{PS}) \mathbf{P}^x \mathbf{SP} \\
&= \sum_{ij}^{occ} \sum_m C_{\mu m} \mathbf{U}_{mi}^x \mathbf{S}_{ij} C_{\nu j}^* + C_{\mu i} \mathbf{U}_{mi}^x \mathbf{S}_{mj} C_{\nu j}^* \\
&\quad - \sum_{ijk}^{occ} \sum_m C_{\mu k} \mathbf{S}_{km} \mathbf{U}_{mi}^x \mathbf{S}_{ij} C_{\nu j}^* - C_{\mu k} \mathbf{S}_{ki} \mathbf{U}_{mi}^x \mathbf{S}_{mj} C_{\nu j}^* \\
&= \sum_i^{occ} \sum_b^{virt} C_{\mu b} \mathbf{U}_{bi}^x C_{\nu i}^*
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Analog dazu lässt sich der letzte Term der rechten Seite von Gleichung 3.16 darstellen:

$$\mathbf{P}_{ov}^x = \sum_i^{occ} \sum_b^{virt} C_{\mu i} \mathbf{U}_{bi}^{x*} C_{\nu b}^* . \tag{3.21}$$

Desweiteren folgt aus Gleichungen (3.16,3.19,3.20,3.21), dass die virtuell-virtuelle Subraumprojektion von  $\mathbf{P}^x$  verschwinden muss:

$$\mathbf{P}_{vv}^x = 0 . \tag{3.22}$$

Diese Subraumdarstellungen der gestörten Dichtematrix wird im folgenden, wenn es um die rein Dichtematrix-basierte Formulierung der CPSCF-Gleichung geht, von großer Bedeutung sein.

Gleichung 3.16 zeigt, dass zur Bestimmung der gestörten Dichtematrix  $\mathbf{P}^x$  lediglich der besetzt-virtuelle Block von  $\mathbf{U}^x$  (und  $\mathbf{U}^{x*}$ ) benötigt wird (der durch das Lösen der CPSCF-Gleichung bestimmt wird). Der besetzt-besetzte Teil von  $\mathbf{U}^x$  fließt nicht explizit in  $\mathbf{P}^x$  ein, sondern kann durch geschicktes Umstellen durch  $\mathbf{PS}^x \mathbf{P}$  erhalten werden. Der virtuell-virtuelle Block  $\mathbf{P}_{vv}^x$  verschwindet, da  $\mathbf{P}^x$  stets über mindestens eine Summation an den besetzten Raum gekoppelt ist.

### Darstellung des Zweielektronenterms $\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x]$

Mit der Darstellung von  $\mathbf{P}^x$  in Gleichung 3.16 ist es nun möglich, den Term  $\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x]$  aus Gleichung 3.14 wie folgt in MO-Größen auszudrücken:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x] &= \sum_{\mu\nu} (ai||\mu\nu) \mathbf{P}_{\mu\nu}^x \\ &= \sum_{jk}^{occ} -(ai||kj) \mathcal{S}_{kj}^x + \sum_j^{occ} \sum_b^{virt} [(ai||bj) \mathbf{U}_{bj}^x + (ai||jb) \mathbf{U}_{bj}^{x*}]\end{aligned}\quad (3.23)$$

Verwenden wir stattdessen die Subraumprojektionen der gestörten Dichtematrix aus Gleichungen 3.19, 3.20 und 3.21, so können weitere, später nützliche Beziehungen bezüglich der Zweielektronenterme aufgestellt werden:

$$\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}_{vo}^x + \mathbf{P}_{ov}^x] = \sum_j^{occ} \sum_b^{virt} [(ai||bj) \mathbf{U}_{bj}^x + (ai||jb) \mathbf{U}_{bj}^{x*}] \quad (3.24)$$

$$\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}_{oo}^x] = \sum_{jk}^{occ} -(ai||kj) \mathcal{S}_{kj}^x \quad (3.25)$$

In Abhängigkeit davon, ob  $\mathbf{U}^x$  reellwertig (z.B. Störung durch elektrostatisches Feld) oder komplex (z.B. Störung durch Magnetfeld) ist, ergibt sich durch Ausklammern von  $\mathbf{U}_{bj}^x$ :

$$\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x] = \sum_{jk}^{occ} -(ai||kj) \mathcal{S}_{kj}^x + \sum_j^{occ} \sum_b^{virt} [(ai||bj) \pm (ai||jb)] \mathbf{U}_{bj}^x, \quad (3.26)$$

wobei das jeweilige Vorzeichen davon abhängt, ob  $\mathbf{U}_{bj}^x$  eine reelle oder komplexwertige Größe ist.

### Allgemeine MO-CPSCF Gleichung

Durch Einsetzen von Gleichung 3.26 in Gleichung 3.13 und 3.14 erhält man die MO-CPSCF-Gleichung in ihrer konventionellen Form [18]:

$$\underbrace{(\epsilon_a - \epsilon_i) \mathbf{U}_{ai}^x}_{A_{1x}} + \underbrace{\sum_j \sum_b^{virt} [(ai||bj) \pm (ai||jb)] \mathbf{U}_{bj}^x}_{A_{2x}} = \underbrace{-\mathcal{F}_{ai}^{(x)} + \mathcal{S}_{ai}^x \epsilon_i + \sum_{kj}^{occ} \mathcal{S}_{kj}^x (ai||kj)}_{b^x}, \quad (3.27)$$

bzw.

$$\underbrace{\sum_j \sum_b^{virt} [\delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + (ai||bj) \pm (ai||jb)] \mathbf{U}_{bj}^x}_{A_x} = \underbrace{-\mathcal{F}_{ai}^{(x)} + \mathcal{S}_{ai}^x \epsilon_i + \sum_{kj}^{occ} \mathcal{S}_{kj}^x (ai||kj)}_{b^x}. \quad (3.28)$$

Das CPSCF-Gleichungssystem enthält auf der linken Seite die Terme  $A_x = A_{1x} + A_{2x}$ , welche von der gestörten Koeffizientenmatrix abhängen, während die rechte Seite des Gleichungssystems  $b^x$  gänzlich unabhängig von der gestörten Koeffizientenmatrix ist. Damit hat

Gleichung 3.27 die Struktur der allgemeinen 'linear response' Gleichung (Gleichung 3.8), wobei:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\partial^2 E(x,P)}{\partial P^2} \\ x &= \frac{\partial P}{\partial x} \\ b^x &= -\frac{\partial^2 E(x,P)}{\partial x \partial P} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Zur effizienten Lösung des CPSCF-Gleichungssystem will man zum einen eine aufwendige Invertierung der Vierindexgröße  $A$  vermeiden, zum anderen sollte auch der aufwendige, die Kontraktion mit den Zweielektronenintegralen enthaltende Schritt,  $A_2x$ , möglichst selten durchgeführt werden. Eines der effizientesten Lösungsverfahren der CPSCF-Gleichungen ist ein iteratives Lösungsverfahren: Hierzu wird erst das Gleichungssystem  $A_1x = b^x$  gelöst, wobei die Invertierung von  $A_1x$  im MO-Fall günstig ist (Division durch  $\epsilon_a - \epsilon_i$ ). Mit der so bestimmten Matrix  $U^x$  wird  $A_2x$  gebildet und in  $\tilde{b}^x = b^x - A_2x$  zusammengefasst. Im nächsten Schritt wird das Gleichungssystem  $A_1x = \tilde{b}^x$  gelöst und so ein nächstes Update für  $U^x$  bestimmt. Man wiederholt diese Schritte so lange, bis Selbstkonsistenz erreicht ist, d.h. bis  $b^x - A_2x - A_1x < \vartheta$ . Zusätzlich ist es durch die Verwendung von Konvergenzbeschleunigungsverfahren wie z.B. DIIS [44] möglich, die Anzahl der Iterationen erheblich zu reduzieren.

### 3.1.2 Dichtematrix-basiertes CPSCF

Die konventionelle Methode zur Lösung der MO-basierten CPSCF Gleichung zeigt ein Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(N^5)$ , d.h. der Rechenaufwand steigt mit der fünften Potenz der Systemgröße. Dieses Skalenverhalten ist zurückzuführen auf den Aufwand die AO-Zweielektronenintegrale in MO-Zweielektronenintegrale zu transformieren. Beispielsweise muss im ersten Transformationsschritt das folgende vierteltransformierte Integral berechnet werden:

$$(\mu\nu|\lambda b) = \sum_{\sigma} C_{\sigma b}(\mu\nu|\lambda\sigma)$$

Analog werden halb-, dreiviertel- und schließlich volltransformierte Integrale berechnet, wobei jede Transformation mit  $\mathcal{O}(N^5)$  skaliert. Die MO-basierten Zweielektronenintegrale sind Bestandteil der MO-basierten CPSCF Gleichungen, siehe z.B. Gleichung 3.27.

Verwendet man in Gleichung 3.27 eine alternative Darstellung des  $A_2x$ -Terms, nämlich die Darstellung über  $P^x$  (siehe linke Seite von Gleichung 3.24), d.h. vermeidet man die AO-MO Transformation der Zweielektronenintegrale, indem man diese direkt mit  $P_{vo}^x + P_{ov}^x$  kontrahiert, wie von Pulay et al. [45] vorgeschlagen, so kann das Skalenverhalten zur Bildung der AO-basierten Matrix  $G[P^x]$  formal auf  $\mathcal{O}(N^4)$  bzw. durch Ausnutzen von linear-skalierenden Verfahren (siehe Abschnitt 2.3) auf  $\mathcal{O}(N)$  reduziert werden. Jedoch skaliert die Transformation von  $G[P^x]$  in die MO-Darstellung (notwendig zum Lösen der MO-basierten CPSCF Gleichungen) mit  $\mathcal{O}(N^3)$  pro Störung  $x$ , genauso wie die Rücktransformation der Lösungsmatrix  $U^x$  aus der MO-Darstellung in die AO-Darstellung, um  $P^x$  zu erhalten.

Spätestens mit der Etablierung linear-skalierender Verfahren zur Kontraktion der Zweielektronenintegrale wurde es daher wünschenswert, eine alternative Formulierung der CPSCF

Gleichungen zu entwickeln, die die aufwendigen - und das Skalenverhalten dominierenden - AO-MO Transformationen vollständig umgehen und stattdessen direkt für die gestörte AO-basierte Dichtematrix  $\mathbf{P}^x$  lösen.

### Frühes D-CPSCF Verfahren

Die erste Dichtematrix-basierte Methode zur Lösung der D-CPSCF Gleichungen [19], und damit zur Bestimmung der gestörten Dichtematrix  $\mathbf{P}^x$  kann als Weiterentwicklung des Dichtematrix-basierten, quadratisch-konvergenten SCF-Verfahren (D-QCSCF) [19] angesehen werden. Das QCSCF-Verfahren [46] wurde ursprünglich zur Konvergenzbeschleunigung der 'self-consistent field' Methode (SCF) entwickelt. Sowohl D-CPSCF als auch D-QCSCF beruhen auf dem 'linear response' Formalismus. Die entsprechenden 'linear response' Gleichungen zu D-QCSCF haben, in voller Analogie zu Gleichung 3.8, die folgende Struktur:

$$\left[ \frac{\partial^2 \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}^2} \right] \Delta \mathbf{P} = - \left[ \frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right] \quad (3.30)$$

Hierbei stellt  $\Delta \mathbf{P}$  das 'Update' der Dichtematrix dar, für welches das lineare Gleichungssystem gelöst wird. Die rechte Seite des Gleichungssystems hat im Fall von D-QCSCF eine andere Struktur als in Gleichung 3.8, dagegen ist die Struktur der Hessematrix  $\left[ \frac{\partial^2 \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}^2} \right]$  auf der linken Seite gleich. Die Energie wird mittels des Lagrange-Funktional:

$$\mathcal{L} = Tr \left[ \tilde{\mathbf{P}} \mathbf{h} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{P}} \mathbf{G} [\tilde{\mathbf{P}}] \right]$$

dargestellt, das die 'reinheitstransformierte' Dichtematrix  $\tilde{\mathbf{P}} = 3\mathbf{PSP} - 2\mathbf{PSPSP}$  enthält und so Idempotenz ( $\mathbf{PSP} = \mathbf{P}$ ) sowie Konstanz der Elektronenzahl,  $Tr(\mathbf{PS}) = N$ , während der SCF-Iterationen garantiert.

Ersetzt man nun die rechte Seite von Gleichung 3.30 durch die entsprechende Ableitung der stationären Bedingung nach der Störung  $x$  (siehe Gleichung 3.8), so erhält man mit:

$$\left[ \frac{\partial^2 \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}^2} \right] \mathbf{P}^x = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right], \quad (3.31)$$

eine Bestimmungsgleichung für

$$\mathbf{P}^x = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial x}.$$

Aufgrund der gleichen Struktur der linken Seite können zur Lösung der D-CPSCF Gleichungen die entsprechenden Gleichungen der D-QCSCF-Methode verwendet werden. Man erhält die folgenden Arbeitsgleichungen zur Bestimmung von  $\mathbf{P}^x$ :

$$\begin{aligned} & 3\mathbf{FP}^x\mathbf{S} + 3\mathbf{SP}^x\mathbf{F} - 2\mathbf{FP}^x\mathbf{SPS} - 2\mathbf{SPSP}^x\mathbf{F} \\ & - 4\mathbf{FPSP}^x\mathbf{S} - 4\mathbf{SP}^x\mathbf{SPF} \\ & + \mathbf{G}[\mathbf{X}]\mathbf{PS} + \mathbf{SPG}[\mathbf{X}] - 2\mathbf{SPG}[\mathbf{X}]\mathbf{PS} \\ = & \mathbf{FPS}^x + \mathbf{S}^x\mathbf{PF} + 2\mathbf{FPS}^x\mathbf{PS} + 2\mathbf{SPS}^x\mathbf{PF} \\ & - \bar{\mathbf{Y}}\mathbf{PS} - \mathbf{SP}\bar{\mathbf{Y}} + 2\mathbf{SP}\bar{\mathbf{Y}}\mathbf{PS} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Hierbei sind:

$$\mathbf{X} = \mathbf{P}_{ov}^x + \mathbf{P}_{vo}^x$$

sowie

$$\bar{\mathbf{Y}} = \mathbf{F}^{(x)} - \mathbf{G}[\mathbf{P}\mathbf{S}^x\mathbf{P}] .$$

Das Gleichungssystem 3.32 wird iterativ gelöst, z.B. durch Verwendung des 'conjugate gradient'-Verfahrens [47], welches in Abschnitt 3.2.1 behandelt wird.

Dieses erste Dichtematrix-basierte CPSCF-Verfahren weist Defizite bezüglich der numerischen Stabilität bei Verwendung von 'sparse algebra' auf. Der Grund dafür ist, dass im CPSCF-Verfahren lediglich  $\mathbf{X}$ , also der besetzt-virtuelle und virtuell-besetzte Subraum der gestörten Dichtematrix bestimmt werden muss. Wie im Abschnitt 3.1.1 diskutiert, ist der besetzt-besetzte Subraum bestimmt durch die Ableitung der Metrik, der virtuell-virtuelle Subraum verschwindet.

Mit den frühen D-CPSCF Gleichungen dagegen wird iterativ für die vollständige Matrix  $\mathbf{P}^x$  gelöst. Dies kann bei Verwendung von 'sparse Algebra' zu einer Akkumulation von numerischen Fehlern in  $\mathbf{P}_{oo}^x$  oder  $\mathbf{P}_{vv}^x$  führen.

Dem kann vorgebeugt werden, indem die D-CPSCF Gleichungen explizit nur für den besetzt-virtuellen und virtuell-besetzten Raum aufgestellt und diese so geschickt kombiniert werden, dass sich (möglicherweise ungenau bestimmte) besetzt-besetzte und virtuell-virtuelle Blöcke nicht akkumulieren, sondern aufheben.

Die numerisch stabilen D-CPSCF Gleichungen [28] sollen im folgenden hergeleitet werden, wobei der erste Teil der Herleitung auch für die später vorgestellten, neuen DL-CPSCF Gleichungen [17] verwendet wird.

### Numerisch stabiles D-CPSCF Verfahren

In Analogie zur Herleitung der MO-basierten CPSCF Gleichungen, welche mit der Ableitung der Bedingung des stationären Zustands, der Brillouin-Bedingung, startet, kann man die Dichtematrix-basierten D-CPSCF Gleichungen herleiten, indem man die Bedingung des stationären Zustands in der Formulierung der Dichtematrix [48]:

$$\mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F} = \mathbf{0} ,$$

nach der Störung ableitet:

$$\frac{d}{dx} (\mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F}) = 0 .$$

Sortiert man ferner Terme, die von der 'response' Dichtematrix  $\mathbf{P}^x$  abhängen, auf die linke Seite, so erhält man:

$$\mathbf{F}\mathbf{P}^x\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{P}^x\mathbf{F} + \mathbf{G}[\mathbf{P}^x]\mathbf{P}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{G}[\mathbf{P}^x] = -\mathbf{F}^{(x)}\mathbf{P}\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F}^{(x)} - \mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S}^x + \mathbf{S}^x\mathbf{P}\mathbf{F} \quad (3.33)$$

Damit wurde eine Dichtematrix-basierte Formulierung der allgemeinen linearen 'response' Gleichung (Gl. 3.8) gefunden.

Schon dieses Gleichungssystem könnte analog zu den frühen D-CPSCF Gleichungen verwendet werden, um  $\mathbf{P}^x$  zu bestimmen, allerdings mit analogen numerischen Schwierigkeiten. Um explizit für den besetzt-virtuellen und virtuell-besetzten Subraum von  $\mathbf{P}^x$  zu lösen, müssen wir die Gleichung 3.33 mit  $(\mathbf{1} - \mathbf{SP})$  von links und mit  $(\mathbf{PS})$  von rechts (bzw. mit  $(\mathbf{SP})$  von links und mit  $(\mathbf{1} - \mathbf{PS})$  von rechts) projizieren und erhalten:

$$\mathbf{FP}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{SP}_{vo}^x \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo}[\mathbf{P}^x] = -\mathbf{F}_{vo}^{(x)} + \mathbf{S}_{vo}^x \mathbf{PF} \quad (3.34)$$

$$\mathbf{FP}_{ov}^x \mathbf{S} - \mathbf{SP}_{ov}^x \mathbf{F} - \mathbf{G}_{ov}[\mathbf{P}^x] = \mathbf{F}_{ov}^{(x)} - \mathbf{FPS}_{ov}^x \quad (3.35)$$

Subtrahiert man Gleichung 3.35 von Gleichung 3.34, so erhält man das 'neue' D-CPSCF Gleichungssystem [28]:

$$\begin{aligned} & \mathbf{FP}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{FP}_{ov}^x \mathbf{S} - \mathbf{SP}_{vo}^x \mathbf{F} + \mathbf{SP}_{ov}^x \mathbf{F} \\ & + \mathbf{G}_{vo}[\mathbf{P}^x] + \mathbf{G}_{ov}[\mathbf{P}^x] \\ = & -\mathbf{F}_{vo}^{(x)} - \mathbf{F}_{ov}^{(x)} + \mathbf{S}_{vo}^x \mathbf{PF} + \mathbf{FPS}_{ov}^x \end{aligned} \quad (3.36)$$

Der Vorteil der numerischen Stabilität wird klar, wenn man die ersten beiden Terme in Gleichung 3.36 betrachtet und die Definition der Subraumprojektion anwendet:

$$\begin{aligned} \mathbf{FP}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{FP}_{ov}^x \mathbf{S} &= \mathbf{F} (\mathbf{P}_{vo}^x - \mathbf{P}_{ov}^x) \mathbf{S} \\ &= \mathbf{F} (\mathbf{P}^x \mathbf{SP} - \mathbf{PSP}^x \mathbf{PS} - \mathbf{PSP}^x + \mathbf{PSP}^x \mathbf{PS}) \mathbf{S} \\ &= \mathbf{F} (\mathbf{P}^x \mathbf{SP} - \mathbf{P}_{oo}^x - \mathbf{PSP}^x + \mathbf{P}_{oo}^x) \mathbf{S} \\ &= \mathbf{F} (\mathbf{P}^x \mathbf{SP} - \mathbf{PSP}^x) \mathbf{S} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Das heißt, der (möglicherweise ungenau bestimmte) Term  $\mathbf{P}_{oo}^x$  fällt durch die Subtraktion der Gleichungen 3.35 und 3.34 weg und kann so nicht, durch numerisches Rauschen, akkumulieren, wie es in der 'frühen' D-CPSCF Gleichung (Gleichung 3.32) noch möglich war.

## 3.2 Dichtematrix-basierte Laplace-transformierte CPSCF-Theorie (DL-CPSCF)

An dieser Stelle sei noch einmal Gleichung 3.34 betrachtet:

$$\mathbf{FP}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{SP}_{vo}^x \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo}[\mathbf{P}^x] = -\mathbf{F}_{vo}^{(x)} + \mathbf{S}_{vo}^x \mathbf{PF} . \quad (3.38)$$

Nutzt man die Subraumprojektionen von  $\mathbf{P}^x$ , wie sie mit Gleichung 3.17 eingeführt worden sind, so erhält man:

$$\underbrace{\mathbf{FP}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{SP}_{vo}^x \mathbf{F}}_{\mathbf{A}_1^x} + \underbrace{\mathbf{G}_{vo}[\mathbf{P}_{ov}^x + \mathbf{P}_{vo}^x]}_{\mathbf{A}_2^x} = \underbrace{-\mathbf{F}_{vo}^{(x)} + \mathbf{S}_{vo}^x \mathbf{PF} + \mathbf{G}_{vo}[\mathbf{PS}^x \mathbf{P}]}_{\mathbf{b}^x} \quad (3.39)$$

Dies ist die Dichtematrix-basierte Darstellung der allgemeinen CPSCF Gleichungen. Die MO-basierte Darstellung (Gleichung 3.27) lässt sich unter Verwendung von Gleichung 3.24 und Gleichung 3.25 in eine analoge Struktur zur Dichtematrix-basierten Darstellung überführen:

$$\underbrace{(\epsilon_a - \epsilon_i) \mathbf{U}_{ai}^x}_{A_1 x} + \underbrace{\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}_{ov}^x + \mathbf{P}_{vo}^x]}_{A_2 x} = \underbrace{-\mathcal{F}_{ai}^{(x)} + \mathcal{S}_{ai}^x \epsilon_i + \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x \mathbf{S}^x \mathbf{P}]}_{b^x}, \quad (3.40)$$

Prinzipiell kann Gleichung 3.39 analog zu Gleichung 3.40 gelöst werden (die Lösung des MO-Falls wurde bereits diskutiert). Zuerst wird  $A_1 x = b^x$  gelöst und damit ein 'Update' für  $\mathbf{P}^x$  generiert, mit dem man einen neuen  $A_2 x$ -Term aufstellen und daraus  $\tilde{b}^x = b^x - A_2 x$  berechnen kann, um dann erneut  $A_1 x = \tilde{b}^x$  zu lösen. Dies wird solange wiederholt, bis Selbstkonsistenz erreicht ist. Im folgenden wird dabei die Lösung der Gleichung  $A_1 x = \tilde{b}^x$  als 'Level-1' bezeichnet, die übergeordnete Berechnung von  $\tilde{b}^x = b^x - A_2 x$  wird als 'Level-2' Schritt bezeichnet.

Während man im Dichtematrix-basierten Fall (Gleichung 3.39) keine AO-MO Transformationen benötigt und dadurch im Gegensatz zum MO-Fall eine potentiell linear-skalierende Methode hat, bietet letzterer den Vorteil, dass man das 'Level-1' Gleichungssystem direkt lösen kann, da man die Inverse von  $A_1$  ( $A_1^{-1} = (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$ ) bequem bestimmen kann. Im Dichtematrix-basierten Fall dagegen ist die Inverse von  $A_1$  in  $A_1 x = \mathbf{F} \mathbf{P}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{P}_{vo}^x \mathbf{F}$  nicht direkt zu bestimmen und man muss üblicherweise auf iterative Verfahren wie z.B. das 'conjugate gradient' Verfahren (siehe Abschnitt 3.2.1) zurückgreifen.

Möchte man trotzdem vom nicht-iterativen Verfahren zur Lösung von  $A_1 x = b^x$  profitieren, wie es die MO-Formulierung ermöglicht, aber gleichzeitig die rein Dichtematrix-basierte Darstellung der CPSCF-Gleichungen nicht aufgeben, kann man sich eines einfachen Tricks bedienen, der ähnlich in der AO-MP2 Theorie [8] verwendet wird und hier das erste Mal im Zusammenhang mit der CPSCF-Theorie verwendet wird: der Laplace-Transformation.

Zu diesem Zweck wird Gleichung 3.40 wie folgt umgeformt:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{ai}^x &= \left( -\mathcal{F}_{ai}^{(x)} + \mathcal{S}_{ai}^x \epsilon_i + \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^x \mathbf{S}^x \mathbf{P}] - \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}_{ov}^x + \mathbf{P}_{vo}^x] \right) (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \\ &= \tilde{b}_{ai}^x (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

Aus Gleichung 3.14 wird deutlich, dass die MO-Darstellung von  $\tilde{b}_{ai}^x$  sich allgemein aus der AO-Darstellung von  $\tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x$  entwickeln lässt, so dass wir erhalten:

$$\mathbf{U}_{ai}^x = C_{\mu a}^* \tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}, \quad (3.42)$$

wobei die AO-Darstellung von  $\tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x$  - in vollständiger Übereinstimmung mit Gleichung 3.39 - gegeben ist durch:

$$\tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x = -\mathbf{F}_{\mu\nu}^{(x)} + (\mathbf{S}^x \mathbf{P} \mathbf{F})_{\mu\nu} + \mathbf{G}_{\mu\nu}[\mathbf{P}^x \mathbf{S}^x \mathbf{P}] - \mathbf{G}_{\mu\nu}[\mathbf{P}_{ov}^x + \mathbf{P}_{vo}^x] \quad (3.43)$$

Nutzt man zudem Gleichungen 3.20, 3.42 und 3.43, so erhält man einen direkten Ausdruck des virtuell-besetzten Teils der gestörten Dichtematrix in Abhängigkeit von  $\tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x$ :

$$\begin{aligned} (\mathbf{P}_{vo}^x)_{\sigma\lambda} &= \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} C_{\sigma a} \mathbf{U}_{ai}^x C_{\lambda i}^* \\ &= \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} C_{\sigma a} C_{\mu a}^* \tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x C_{\nu i} C_{\lambda i}^* (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

Könnte man nun die Summation über den virtuellen und diejenige über den besetzten Raum voneinander entkoppeln, so würde man alle MO-Größen im Vorhinein und unabhängig von der eigentlichen Bildung von  $\mathbf{P}_{vo}^x$  zusammenfassen können.

Durch den Energienenner  $(\epsilon_a - \epsilon_i)$  ist eine Entkopplung jedoch nicht ohne weiteres möglich. Die Laplace-Transformation allerdings erlaubt es, die MO-Größen im Nenner voneinander zu entkoppeln. Dies wurde ursprünglich für die Berechnung der AO-MP2 Energie [8] von Häser und Almlöf vorgeschlagen [49].

Ausgehend von der Darstellung von  $\frac{1}{x}$  durch eine numerische Approximation

$$\frac{1}{x} = \int_0^\infty e^{-xt} dt \approx \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_\alpha e^{-xt_\alpha}$$

wird es möglich, den Energienenner zu faktorisieren. Dadurch können wir Gleichung 3.44 unter Verwendung der Laplace-Transformation schreiben als:

$$(\mathbf{P}_{vo}^x)_{\sigma\lambda} = \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_\alpha \left( \left( \sum_a^{virt} C_{\sigma a} e^{-\epsilon_a t_\alpha} C_{\mu a}^* \right) \tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x \left( \sum_i^{occ} C_{\nu i} e^{\epsilon_i t_\alpha} C_{\lambda i}^* \right) \right), \quad (3.45)$$

wobei die Summation über die MO-Indices nun entkoppelt ist. Nutzt man die Definition von besetzten und virtuellen Pseudodichten (siehe z.B. Referenz [50]):

$$\bar{\mathbf{Q}}_{\sigma\mu}^\alpha = \sum_a^{virt} C_{\sigma a} e^{-\epsilon_a t_\alpha} C_{\mu a}^* \quad (3.46)$$

$$\underline{\mathbf{P}}_{\nu\lambda}^\alpha = \sum_i^{occ} C_{\nu i} e^{\epsilon_i t_\alpha} C_{\lambda i}^*, \quad (3.47)$$

so kann man die gestörte Dichtematrix direkt und in reiner AO-Basis formulieren:

$$(\mathbf{P}_{vo}^x)_{\sigma\lambda} = \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_\alpha \left( \bar{\mathbf{Q}}_{\sigma\mu}^\alpha \tilde{\mathbf{b}}_{\mu\nu}^x \underline{\mathbf{P}}_{\nu\lambda}^\alpha \right) \quad (3.48)$$

Desweiteren ist es möglich, die besetzten und virtuellen Pseudomatrizen über ein Matrix-Exponential ebenfalls direkt aus AO-Größen zu gewinnen, wie von Surjan [51] gezeigt wurde und in Abschnitt 3.2.1 diskutiert wird.

Mit Hilfe der Laplacetransformation wurde also ein Weg gefunden, die CPSCF-Gleichungen Dichtematrix-basiert zu lösen, wobei der entscheidende Vorteil der MO-Darstellung, die nicht-iterative Lösung des  $\mathbf{A}_1 \mathbf{x}$ -Terms, in die AO-Darstellung übernommen werden konnte. Dies bedeutet, dass um ein Vielfaches weniger Matrixmultiplikationen zur Lösung der

entsprechenden Gleichungen benötigt werden als in der ursprünglichen Dichtematrix-basierten Formulierung. Zugleich erlaubt die rein Dichtematrix-basierte Formulierung, die CPSCF-Gleichungen ohne Transformation in die MO-Darstellung zu lösen. Daher skaliert die Dichtematrix-basierte Formulierung für eine Störung  $x$  linear, statt kubisch wie die konventionelle MO-basierte Formulierung. Insofern kombiniert die hier vorgestellte Dichtematrix-basierte Laplace-transformierte CPSCF-Theorie (DL-CPSCF) die jeweiligen Vorteile der MO-CPSCF und der D-CPSCF Methode in einer einzigen Methode.

Weiterhin bietet die DL-CPSCF Methode prinzipiell die Möglichkeit, mit der D-CPSCF Methode kombiniert zu werden: sollte die numerische Lösung der Laplace-Transformation nicht genügend genaue Ergebnisse erzielen (was bisher nicht beobachtet werden konnte), so kann man im Anschluß an das DL-CPSCF Verfahren die D-CPSCF Methode anwenden, um aufbauend auf der Lösung des DL-CPSCF Verfahrens innerhalb weniger Iterationen eine noch genauere 'response' Dichte zu bestimmen.

### Anzahl an Matrixmultiplikationen

Es soll nun die Zahl der Matrixmultiplikationen untersucht werden, die beim Lösen der CPSCF-Gleichungen für 'Level-1' ( $A_1x = \tilde{b}$ ) in den drei vorgestellten Methoden (MO-CPSCF, D-CPSCF und DL-CPSCF) benötigt werden.

Innerhalb von MO-CPSCF muss zunächst die AO-Darstellung von  $A_2x$  in die MO-Darstellung transformiert werden, um  $\tilde{b}$  zu erstellen. Dies erfolgt folgendermaßen:

$$(A_2x)_{ai} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu a}^\dagger (A_2\mathbf{x})_{\mu\nu} C_{\nu i} ,$$

und entspricht zwei Matrixmultiplikationen mit der nicht-lokalen MO-Koeffizientenmatrix  $C$ . Danach wird durch Lösen der CPSCF-Gleichung  $U_{ai}^x$  erhalten, indem durch eine Differenz aus Orbitalenergien geteilt wird:

$$U_{ai}^x = \frac{(b - A_2x)_{ai}}{(\epsilon_a - \epsilon_i)}$$

Daraus wird, wiederum durch zweimalige Transformation mit der MO-Koeffizientenmatrix die 'response' Dichtematrix erhalten:

$$(\mathbf{P}_{vo}^x)_{\mu\nu} = \sum_{ai} C_{\mu a} U_{ai}^x C_{\nu i}^\dagger ,$$

Insgesamt bedarf es also vier Matrixmultiplikationen (pro Störung  $x$ ) mit der (nicht-lokalen) MO-Koeffizientenmatrix  $C$  zum Lösen von 'Level-1' in MO-CPSCF.

Im Fall von D-CPSCF muss 'Level-1', das Gleichungssystem  $A_1x = \tilde{b}^x = b^x - A_2x$ , iterativ gelöst werden. Zum Aufstellen der Matrix  $A_1x$  bedarf es im Falle von symmetrischen oder schiefsymmetrischen Matrizen (wie für statische Polarisierbarkeiten oder NMR-Verschiebungen) zwei Matrixmultiplikationen; im Fall von unsymmetrischen Matrizen (wie für dynamische Polarisierbarkeiten) bedarf es dagegen sechs Matrixmultiplikationen. Nach

dem Aufstellen der temporären Matrix  $A_1x$  wird das 'conjugate gradient' Verfahren (siehe Abschnitt 3.2.1) eingesetzt, um ein neues temporäres  $P^x$  zu bestimmen. Dieses benötigt weitere vier Matrixmultiplikationen. Mit dem neu bestimmten  $P^x$  kann wiederum ein neues  $A_1x$  aufgestellt werden kann. Dies wird iterativ solange wiederholt, bis  $P^x$  für die aktuelle rechte Seite  $\tilde{b}^x$  konvergiert ist. Für gewöhnlich benötigt man dafür ca. 30 bis 40 Iterationen bis zur vollen Konvergenz, häufig reichen aber 10-15 'conjugate gradient' Iterationen zur Bestimmung von  $P^x$  aus, um damit einen brauchbaren 'guess' für 'Level-2' zu erhalten.

Nehmen wir also den günstigsten Fall an, dass sich unsere Störung in einer symmetrischen oder schiefsymmetrischen Matrix darstellen lässt und dass beispielsweise zehn 'conjugate gradient' Iterationen eine ausreichende Genauigkeit erzeugen würden, dann bräuchte man zum Lösen von 'Level-1' zehn 'conjugate gradient' Iteration mit jeweils sechs (zwei zur Erstellung von  $A_1x$  und vier 'conjugate gradient' Matrixmultiplikationen), insgesamt also  $10 \times (2+4) = 60$  Matrixmultiplikationen pro Störung  $x$ .

Als ungünstigster Fall sei der Fall betrachtet, für den das 'conjugate gradient' Verfahren auskonvergiert werden muss (bei Wegfall des  $A_2x$ -Terms, wie z.B. bei Verwendung reiner Dichtefunktionale, z.B. BP86(VWN), zur Berechnung des NMR-Abschirmtensors). In diesem Fall benötigte man für das 'conjugate gradient' Verfahren in 'Level-1' etwa 35 Iterationen. Für eine zusätzlich unsymmetrische Störmatrix bräuchte man allein zur Erstellung der  $A_1x$ -Matrix sechs Matrixmultiplikationen. Für die Lösung von 'Level-1' wären in diesem ungünstigen Fall also  $35 \times (6+4) = 350$  Matrixmultiplikationen pro Störung nötig.

Diese etwa 60 bzw. 350 Matrixmultiplikationen der D-CPSCF Methode stehen gegen vier (bzw. sechs für unsymmetrische Matrizen) Matrixmultiplikationen der MO-CPSCF Methode. Der entscheidende Vorteil der D-CPSCF Methode ist jedoch, dass aufgrund der AO-Formulierung die Matrixmultiplikationen bei Verwendung von effizienten 'sparse' Algebra-Routinen linear statt kubisch skalieren (siehe Abschnitt 2.3.3). In MO-CPSCF dagegen skalieren die vorgestellten Transformationen stets kubisch, aufgrund der dichten Besetzung der MO-Koeffizientenmatrix. Der 'cross-over' der D-CPSCF Methode gegenüber der MO-CPSCF Methode tritt aufgrund der deutlich höheren Anzahl an Matrixmultiplikationen im D-CPSCF Verfahren jedoch erst bei relativ großen Systemen auf.

Mit der neu entwickelten DL-CPSCF Methode [17] kann die 'response' Dichte in 'Level-1' direkt berechnet werden:

$$(\mathbf{P}_{vo}^x)_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \sum_{\lambda\sigma} \bar{\mathbf{Q}}_{\mu\lambda}^{\alpha} (\mathbf{b} - \mathbf{A}_2\mathbf{x})_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\sigma\nu}^{\alpha}$$

Mit 5 bis 7 Laplace-Stützstellen  $\alpha$  erhält man eine Genauigkeit, die in etwa der des konvergierten 'conjugate gradient' Verfahrens entspricht. Durch die Multiplikation mit der virtuellen und der besetzten Pseudodichte,  $\bar{\mathbf{Q}}^{\alpha}$  und  $\mathbf{P}^{\alpha}$ , für jeden Stützpunkt  $\alpha$  benötigt man zur Lösung von 'Level-1'  $2 \times 5 = 10$  bzw.  $2 \times 7 = 14$  Matrixmultiplikationen für fünf bzw. sieben Stützstellen (bzw. doppelt so viele im Fall von unsymmetrischen 'response' Dichten). Verglichen mit der D-CPSCF Methode bedeutet dies eine deutliche Reduktion an Matrixmultiplikationen (bis zu  $20 \times$  weniger), gegenüber der MO-CPSCF Methode nur eine geringfügig größere Zahl an Matrixmultiplikationen (etwa  $3 \times$ - $5 \times$  mehr). Der bedeutende Vorteil allerdings ist, dass es sich um eine reine AO-basierte Darstellung handelt und daher alle

auftretenden Matrizen potentiell spärlich besetzt sind und so, wie bei D-CPSCF, die 'sparse algebra' Routinen ein lineares Skalenverhalten der Matrixmultiplikation erlauben.

In Tabelle 3.1 sind die Anzahl an Matrixmultiplikationen für einige Beispielsysteme sowie tatsächlich beobachtete Geschwindigkeitszuwächse dargestellt. Dabei handelt es sich um die Berechnung der 'response' Matrix zu NMR-Verschiebungen für Amyloseketten mit Hartree-Fock bzw. DFT (ungekoppelt) sowie zur Berechnung der 'response'-Induktionswechselwirkungsenergie zweier Celluloseketten. Der ideale Geschwindigkeitszuwachs aus dem reinen Vergleich der Anzahl an Matrixmultiplikationen wird zu 70 %–90 % durch Vergleich der tatsächlichen Rechenzeiten erfüllt. Ein zusätzlicher Mehraufwand entsteht innerhalb der DL-CPSCF Methode dadurch, dass die Pseudomatrizen einmalig aufgestellt werden müssen, was mit linearem Skalenaufwand geschehen kann, aber trotzdem nicht vernachlässigbar für die Gesamtrechenzeit ist. Für die vorgestellte SAPT Rechnung zur Bestimmung der Induktionswechselwirkung nimmt dies etwa 6 % bzw. für die vorgestellte NMR-Rechnung etwa 10 % der gesamten CPSCF-Rechenzeit ein. Prinzipiell wird der Einfluss dieses (einmalig zu leistenden) Mehraufwands umso geringer ausfallen, je mehr 'Level-2' Iterationen auftreten und je mehr Störungen berechnet werden müssen, da für alle Störungen die gleichen Pseudodichten verwendet werden können. Als Folge der Berechnung der Pseudodichten fällt der Vergleich der gesamten 'Level-1' Rechenzeit plus der Erstellung der Pseudomatrizen (beobachtet+Pseudo) für die in Tabelle 3.1 betrachteten Systeme so aus, dass der Beschleunigungsfaktor bei ungefähr fünf gegenüber der D-CPSCF Methode liegt. Für die DL-CPSCF Rechnungen, die in Tabelle 3.1 dargestellt sind, wurden fünf Laplacepunkte verwendet, wobei für die betrachteten Systeme der Fehler kleiner als 0.1 ppm für die NMR-Verschiebungen bzw. kleiner als 0.01 kcal/mol für die SAPT-Induktionsenergie ist. Die Berechnung der SAPT-'response'-Induktionsdichte konvergiert für D-CPSCF in sieben 'Level-2' Iterationen, für DL-CPSCF sind es nur fünf. In D-CPSCF werden zehn 'conjugate gradient' Iterationen durchgeführt, mit jeweils zehn Matrixmultiplikationen (... könnte aufgrund der Symmetrie weiter von zehn auf sechs reduziert werden). Insgesamt werden für D-CPSCF also  $7 \times 10 \times 10 = 700$  Matrixmultiplikationen benötigt (erwartet), für DL-CPSCF dagegen  $5 \times 5 \times 2 = 50$ . Im Fall der Berechnung der gekoppelten NMR-Abschirmtensoren konvergiert D-CPSCF in 15 'Level-2' Iterationen, dagegen DL-CPSCF in 12 'Level-2' Iterationen. (Würde man das 'conjugate gradient' Verfahren in D-CPSCF vollständig konvergieren, so wäre die Anzahl an 'Level-2' Iterationen für D-CPSCF und DL-CPSCF gleich.) In D-CPSCF werden für alle drei Störungen ( $B^x, B^y, B^z$ ) zehn 'conjugate gradient' Iterationen durchgeführt mit jeweils sechs Matrixmultiplikationen. Insgesamt werden für D-CPSCF also  $3 \times 15 \times 10 \times 6 = 2700$  Matrixmultiplikationen benötigt, für DL-CPSCF sind es  $3 \times 12 \times 5 \times 2 = 360$ . Im Fall der Berechnung der ungekoppelten DFT NMR-Abschirmtensoren schließlich muss für D-CPSCF das 'conjugate gradient' Verfahren voll konvergiert werden und benötigt dafür 37 Iterationen pro Störung. Insgesamt bedarf es daher  $3 \times 1 \times 37 \times 6 = 666$  Multiplikationen für D-CPSCF, für DL-CPSCF dagegen  $3 \times 1 \times 5 \times 2 = 30$  Multiplikationen (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Anzahl aller Matrixmultiplikationen in 'Level-1' (siehe Text) zum Lösen von  $A_1x = \tilde{b}^x$  für D- und DL-CPSCF. Berechnete Größen sind die SAPT Induktionsenergie, gekoppelte HF NMR-Abschirmtensoren sowie ungekoppelte DFT NMR-Abschirmtensoren. Der Geschwindigkeitszuwachs, abgeschätzt aus der Anzahl der Matrixmultiplikationen (erwartet), der tatsächlich beobachtete Geschwindigkeitszuwachs (beobachtet), sowie der beobachtete Geschwindigkeitszuwachs einschließlich der Zeiten zum Erstellen der Pseudomatrizen etc. (beobachtet+Pseudo) sind dargestellt. Für DL-CPSCF wurden fünf Laplace-Stützstellen verwendet. SAPT 'response'-Induktionsenergie für zwei wechselwirkende Cellulose Ketten mit 12 Glucoseeinheiten pro Strang auf Hartree-Fock Niveau mit Basissatz 6-31G\* (experimentell bestimmte Struktur [52]). Berechnung der gekoppelten HF NMR-Abschirmtensoren für Amylose mit 16 Glucoseeinheiten auf Hartree-Fock Niveau mit Basissatz 6-31G\*\* (Referenz [28]). Ungekoppelte NMR-Abschirmtensoren für Amylose mit 16 Glucoseeinheiten auf DFT-Niveau (BP86(VWN)) mit Basissatz 6-31G\*\*.

Methode	System	# an Mult.		Zuwachs		
		D	DL	erwartet	beobachtet	beobachtet+Pseudo
SAPT	Cell.[2x12]	700	50	14	13.0	5.2
NMR (gekoppelt)	$\alpha$ -D-Gluc <sub>16</sub>	2700	360	7.5	5.8	5.3
NMR (ungekoppelt)	$\alpha$ -D-Gluc <sub>16</sub>	666	30	22.2	16.5	4.9

In Abbildung 3.1 sind die Rechenzeiten für die Lösung des  $A_1x$  Schritts in D-CPSCF ('conjugate gradient') und DL-CPSCF (Laplace-Transformation) am Beispiel der Amyloseketten dargestellt. Die Rechenzeiten unterscheiden sich um mehr als eine Größenordnung im Vergleich von D-CPSCF zu DL-CPSCF. Da zur Anwendung der Laplace-Transformation in DL-CPSCF die Bildung der Pseudodichten vorausgesetzt wird, sind in Abbildung 3.1 zusätzlich die Zeiten zur Erstellung der Pseudomatrizen über Matrixexponentiale angegeben, welche für dieses Beispiel ungefähr doppelt so groß sind wie die Zeiten zur Lösung des  $A_1x$  Schritts selbst. In diesem Beispiel der Bestimmung des ungekoppelten Abschirmtensors wird das Gleichungssystem  $A_1x = b^x$  für jede der drei Störungen ( $B^x, B^y, B^z$ ) nur einmal gelöst, weshalb hier die Bestimmung der Pseudomatrizen verhältnismäßig stark ins Gewicht fällt. Im gekoppelten Fall dagegen muss das Gleichungssystem  $A_1x = \tilde{b}^x$  mehrfach für jede Störung bestimmt werden, da die rechte Seite  $\tilde{b}^x$  iterativ bestimmt wird. Da man in diesem Fall die einmalig bestimmten Pseudodichten immer wieder verwenden kann, fällt ihre Bestimmung dann weniger ins Gewicht, so dass für den Geschwindigkeitsvorteil vor allem die Effizienz der Laplace-Transformation gegenüber dem 'conjugate gradient' Verfahren dominierend wird. Dies gilt gleichermaßen für den Fall, dass man mehrere Störungen auf einmal berechnen muss, wie z.B. bei der Berechnung von Schwingungsfrequenzen (mit  $3N$  Störungen).

Die gestrichelten Linien in Abbildung 3.1 stellen schließlich den Effekt der Laplace-Transformation auf die gesamte CPSCF Rechenzeit dar, die sich für DL-CPSCF gegenüber D-CPSCF ungefähr halbiert.

Vergleich des  $A_1x$ -Schritts in linear-skalierendem CPSCF  
DL-CPSCF vs. D-CPSCF (GIAO/BP86(VWN)/6-31G\*\*)

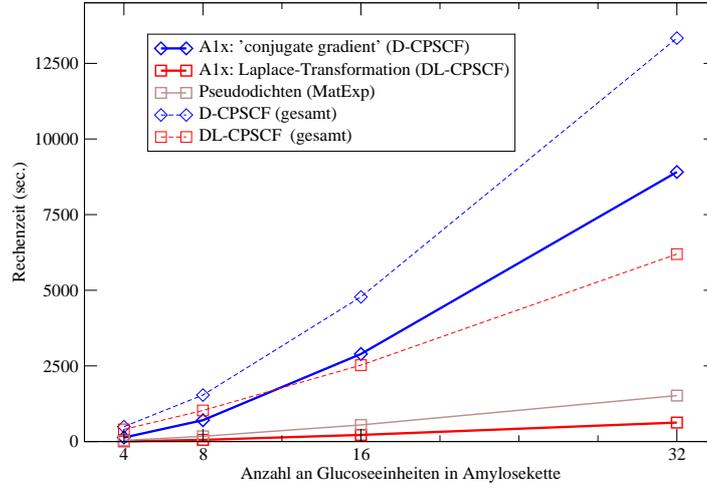


Abbildung 3.1: Rechenzeiten zum Lösen des  $A_1x$ -Schritts mit D-CPSCF und DL-CPSCF für Amylose mit 4, 8, 16 und 32 Glucoseeinheiten zur Berechnung von ungekoppelten NMR-Verschiebungen mit GIAO/BP86(VWN)/6-31G\*\*. Für DL-CPSCF wurden sieben Laplace-Punkte verwendet. Zusätzlich sind die gesamten Rechenzeiten für D-CPSCF und DL-CPSCF, sowie die Zeiten zum Berechnen der Pseudomatrizen über das Matrixexponential dargestellt.

### 3.2.1 Aspekte der Implementierung

#### Matrix-Exponential

Die besetzten und virtuellen Pseudodichten lassen sich wie folgt aus AO-Größen darstellen [51]:

$$\bar{\mathbf{Q}}_{\sigma\mu}^{\alpha} = \sum_a^{virt} C_{\sigma a} e^{-\epsilon_a t \alpha} C_{\mu a}^* = (e^{-t\alpha \mathbf{Q} \mathbf{F} \mathbf{Q}})_{\sigma\mu} \quad (3.49)$$

$$\underline{\mathbf{P}}_{\nu\lambda}^{\alpha} = \sum_i^{occ} C_{\nu i} e^{\epsilon_i t \alpha} C_{\lambda i}^* = (e^{t\alpha \mathbf{P} \mathbf{F} \mathbf{P}})_{\nu\lambda} . \quad (3.50)$$

Hierbei ist das Matrixexponential analog zur Exponentialfunktion definiert [50]:

$$e^{\mathbf{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{A}^k$$

Betrachtet man die AO-Darstellung von  $\underline{\mathbf{P}}^{\alpha}$ , so kann man diese wie folgt entwickeln:

$$\underline{\mathbf{P}}^{\alpha} = \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} t^k (\mathbf{P} \mathbf{F})^k \right) \mathbf{P}$$

Nutzt man ferner die Definition der Dichtematrix, so erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{\mu\nu}^{\alpha} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} t_{\alpha}^k \left( \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\sigma i}^* \mathbf{F}_{\sigma\lambda} \right)^k \sum_j^{occ} C_{\lambda j} C_{\nu j}^* \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} t_{\alpha}^k \left( \sum_i^{occ} C_{\mu i} \epsilon_i^k C_{\nu i}^* \right) \\
&= \sum_i^{occ} C_{\mu i} \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} t_{\alpha}^k \epsilon_i^k \right) C_{\nu i}^* \\
&= \sum_i^{occ} C_{\mu i} e^{\epsilon_i t_{\alpha}} C_{\nu i}^*
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Ganz analog lässt sich zeigen, dass die virtuelle Pseudodichtematrix entsprechend darstellbar ist. Die Berechnung des Matrixexponential erfolgt mittels einer Rekursionsformel [50]:

$$e^{\mathbf{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{A}^k = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{A}^{(k)},$$

wobei  $\mathbf{A}^{(0)} = \mathbf{1}$  und  $\mathbf{A}^{(k)} = \frac{1}{k} \mathbf{A}^{(k-1)} \mathbf{A}$ . Man bricht die Rekursionsreihe ab, sobald die Norm des nächsten Rekursionselementes  $\mathbf{A}^{(k)}$  kleiner als ein vorgegebener Schwellenwert ( $\vartheta_{ExpRek}$ ) ist.

Um eine schnelle Konvergenz des Matrixexponential zu gewährleisten (typischerweise 5-8 Rekursionsschritte), ist es erforderlich, dass die Norm des Exponenten  $\mathbf{A}$  kleiner als ein bestimmter Schwellenwert ( $\vartheta_{MatExp}$ ) ist. Um dies zu gewährleisten, wird  $\mathbf{A}$  zuerst durch wiederholte Teilung (durch den Faktor zwei) skaliert, bis die gewünschte Norm erreicht ist, dann wird das Matrixexponential der skalierten Matrix berechnet. Im Anschluss wird durch wiederholtes Quadrieren des Exponential die gewünschte Größe erhalten:

$$e^{\mathbf{A}} = (e^{\mathbf{A}/2^n})^{2^n}$$

### Conjugate-gradient Verfahren

Zur Lösung der ursprünglichen D-CPSCF Gleichungen muss das Gleichungssystem:

$$\mathbf{F} \mathbf{P}_{vo}^x \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{P}_{vo}^x \mathbf{F} = \tilde{\mathbf{b}}^x$$

(bzw. analoge Darstellungen) für  $\mathbf{P}_{vo}^x$  iterativ gelöst werden. Setzt man  $\mathbf{x} = \mathbf{P}_{vo}^x$  und  $\mathbf{b} = \tilde{\mathbf{b}}^x$ , so kann man das Problem allgemeiner formulieren:

$$\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b},$$

wobei  $\mathbf{A}$  die Rechenvorschrift angewandt auf  $\mathbf{x}$  beschreibt. Zur Lösung dieses Gleichungssystems, wobei die explizite Bestimmung der Inversen zu  $\mathbf{A}$  umgangen wird, bietet sich das Verfahren der konjugierten Gradienten ('conjugate gradient') an [47]. Hierbei wird das Gleichungssystem  $\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b}$  iterativ gelöst, indem das Minimum der Hilfsfunktion

$$f(x) = \frac{1}{2} (\mathbf{r}, \mathbf{A}^{-1} \mathbf{r})$$

bestimmt wird, wobei  $\mathbf{r}$  das Residuum  $\mathbf{r} = \mathbf{A} \mathbf{x} - \mathbf{b}$  darstellt.

Bei der Anwendung des 'conjugate gradient' Verfahrens zur Bestimmung von  $\mathbf{P}^x$  ist auf die korrekte Verwendung des Tensorformalismus [53] zu achten: während die Residuumsmatrix (analog zur Fockmatrix und anderen Integralmatrizen) kovariant ist, ist die 'response' Dichte eine kontravariante Größe. Da die 'response' Dichte innerhalb des 'conjugate gradient' Verfahrens aber aus der Residuumsmatrix hervorgeht, muss die Residuumsmatrix vom kovarianten in den kontravarianten Raum transformiert werden, bevor sie zur 'response' Dichte addiert wird. Diese Transformation bedeutet zusätzliche Matrixmultiplikationen innerhalb der D-CPSCF Methode, während innerhalb der DL-CPSCF Methode durch Multiplikation der (kovarianten) rechten Seite mit den besetzten bzw. virtuellen Pseudodichten direkt die kontravariante 'response' Dichte erhalten wird.

### 3.2.2 DL-TDSCF

Neben statischen Eigenschaften, die mit Hilfe der konventionellen CPSCF Gleichungen bestimmt werden können, existieren eine Reihe von wichtigen dynamischen Eigenschaften, die aufgrund ihrer Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit nicht mit Hilfe von CPSCF bestimmt werden können. Dazu zählen dynamische, frequenzabhängige Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten. Letztere können bedeutende nicht-lineare optische Phänomene wie 'Second Harmonic Generation' (SHG) [54] beschreiben.

Im folgenden soll am Beispiel der Berechnung dynamischer Polarisierbarkeiten gezeigt werden, dass sich die Ideen der Laplace-gestützten Dichtematrix-basierten CPSCF Methode (DL-CPSCF) auch für zeitabhängige Phänomene im Rahmen der TDSCF-Theorie [55] anwenden lassen, und so zur sogenannten DL-TDSCF Methode führen.

Der Energieausdruck eines molekularen Systems, welches durch ein elektrisches Feld  $\mathcal{E}$  gestört wird, enthält in erster Ordnung der Störentwicklung das Dipolmoment, in zweiter Ordnung die Polarisierbarkeit, in dritter Ordnung die Hyperpolarisierbarkeiten usw. [56]:

$$E(\mathcal{E}) = E^0 - \mu_a \mathcal{E}^a - \frac{1}{2!} \alpha_{ab} \mathcal{E}^a \mathcal{E}^b - \frac{1}{3!} \beta_{abc} \mathcal{E}^a \mathcal{E}^b \mathcal{E}^c - \dots$$

Das absolute Dipolmoment  $p_a$  des Systems ergibt sich entsprechend durch Ableitung der Energie nach dem elektrischen Feld:

$$p_a = \frac{E(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}^a} = -\mu_a - \alpha_{ab} \mathcal{E}^b - \frac{1}{2!} \beta_{abc} \mathcal{E}^b \mathcal{E}^c - \dots \quad (3.52)$$

Nach dem Hellmann-Feynman Theorem kann das absolute Dipolmoment quantenmechanisch als

$$p_a = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{E}^a} | \Psi \rangle \quad (3.53)$$

beschrieben werden. Der Hamiltonoperator lässt sich störungstheoretisch in einen ungestörten Anteil  $\hat{H}^0$  und einen Störanteil  $\hat{V}$ , der die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld beschreibt, aufteilen:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} . \quad (3.54)$$

Hierbei ist der Störoperator:

$$\hat{V} = \hat{\mu}\mathcal{E}$$

mit dem Dipolmomentoperator:

$$\hat{\mu} = -\sum_i^N \mathbf{r}_i$$

verknüpft, so dass die Ableitung des gesamten Hamiltonoperators nach  $\mathcal{E}^a$  den Dipolmomentoperator ergibt:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{E}^a} = \hat{\mu}_a$$

Der Erwartungswert des absoluten Dipolmoments lässt sich nach Gleichung 3.53 formulieren als:

$$p_a = Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}] \quad (3.55)$$

wobei  $\mathbf{P}$  die Dichtematrix (zur exakten Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$ ) ist und  $\mathbf{h}^a$  die Matrixrepräsentation des Dipolmomentoperators  $\hat{\mu}_a$  darstellt. (Die Matrixdarstellung der Ableitung des Hamiltonoperators nach dem elektrischen Feld  $\mathbf{h}^a$  wird durch einen kleinen Buchstaben symbolisiert, da es sich hierbei um eine Eielektronenmatrix handelt.) Nun wird auch die Dichtematrix  $\mathbf{P}$  im gestörten elektrischen Feld um den nicht gestörten Fall entwickelt:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^0 + \mathbf{P}^a \mathcal{E}^a + \frac{1}{2!} \mathbf{P}^{ab} \mathcal{E}^a \mathcal{E}^b + \dots \quad (3.56)$$

Setzen wir diese Entwicklung in Gleichung (3.55) ein:

$$p_a = Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}^0] + Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}^a] \mathcal{E}^a + \frac{1}{2!} Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}^{ab}] \mathcal{E}^a \mathcal{E}^b + \dots$$

so können wir durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung (3.52) die physikalischen Größen des statischen Dipolmoments, der Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeiten identifizieren:

$$\begin{aligned} \mu_a &= -Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}^0] \\ \alpha_{ab} &= -Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}^b] \\ \beta_{abc} &= -Tr[\mathbf{h}^a \mathbf{P}^{bc}] \end{aligned} \quad (3.57)$$

Zur Bestimmung der Polarisierbarkeit  $\alpha_{ab}$  wird die 'response' Matrix erster Ordnung  $\mathbf{P}^b$  benötigt. Diese ist Lösung der zeitabhängigen gekoppelten 'response' Gleichung (TDSCF). Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$\left( \hat{H}^0 + \hat{V} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) |\Psi\rangle = 0$$

ist es Frenkel's Variationsprinzip [55], welches die Bestimmungsgleichung der optimalen MO-Koeffizienten darstellt:

$$\begin{aligned} \mathbf{FC} - \mathbf{SC}\epsilon &= i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{SC} \\ \mathbf{F}_{ai} &= i C_{\mu a}^* \mathbf{S}_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial t} C_{\nu i} \end{aligned} \quad (3.58)$$

Dieses Prinzip kann als Erweiterung des Brillouin-Theorems [43] für zeitabhängige Probleme aufgefaßt werden. Entwickelt man nun die MO-Koeffizienten in einem elektrischen Feld  $\mathcal{E}$ , das sich aus einem monochromatisch oszillierenden und einem statischen elektrischen Feld der Feldstärke  $\mathbf{E}$  zusammensetzt ( $\mathcal{E} = \mathbf{E}(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} + 1)$ ), so erhält man [55]:

$$\begin{aligned} C &= C^0 + C^a \mathcal{E}^a + \frac{1}{2!} C^{ab} \mathcal{E}^a \mathcal{E}^b + \dots \\ &= C^0 + [C^a(+\omega) \mathbf{E}^a e^{+i\omega t} + C^a(-\omega) \mathbf{E}^a e^{-i\omega t} + C^a(0) \mathbf{E}^a] + \dots \end{aligned} \quad (3.59)$$

bzw. in der komplex konjugierten Entwicklung:

$$C^* = C^{0*} + [C^{a*}(+\omega) \mathbf{E}^a e^{-i\omega t} + C^{a*}(-\omega) \mathbf{E}^a e^{+i\omega t} + C^{a*}(0) \mathbf{E}^a] + \dots \quad (3.60)$$

Damit gilt für die Ableitung nach der Zeit:

$$i \frac{\partial}{\partial t} C = [-\omega C^a(+\omega) \mathbf{E}^a e^{+i\omega t} + \omega C^a(-\omega) \mathbf{E}^a e^{-i\omega t}] + \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b [\dots] + \dots$$

Stellen wir nun die gestörten MO-Koeffizienten erneut in der Basis der ungestörten Koeffizienten dar:

$$C_{\mu i}^a(+\omega) = \sum_m C_{\mu m} \mathbf{U}_{mi}^a(+\omega)$$

so können wir die rechte Seite von Gleichung 3.58 formulieren als:

$$i C_{\mu a}^* \mathbf{S}_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial t} C_{\nu i} = -\omega \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega) \mathbf{E}^a e^{+i\omega t} + \omega \mathbf{U}_{ai}^a(-\omega) \mathbf{E}^a e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b [\dots] + \dots \quad (3.61)$$

Die linke Seite von Gleichung 3.58 lässt sich analog entwickeln, so dass wir erhalten:

$$\mathbf{F}_{ai} = \mathbf{F}_{ai}^0 + [\mathbf{F}_{ai}^a(+\omega) \mathbf{E}^a e^{+i\omega t} + \mathbf{F}_{ai}^a(-\omega) \mathbf{E}^a e^{-i\omega t} + \mathbf{F}_{ai}^a(0) \mathbf{E}^a] + \mathbf{E}^a \mathbf{E}^b [\dots] + \dots$$

Durch Koeffizientenvergleich erhalten wir schließlich die TDSCF-Gleichungen zur Bestimmung von  $\mathbf{U}_{ai}^a(+\omega)$  und  $\mathbf{U}_{ai}^a(-\omega)$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ai}^a(+\omega) &= -\omega \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega) \\ \mathbf{F}_{ai}^a(-\omega) &= +\omega \mathbf{U}_{ai}^a(-\omega) \end{aligned} \quad (3.62)$$

Wie bereits für die CPSCF-Theorie gezeigt (siehe Gleichung 3.12) und unter Berücksichtigung der Unabhängigkeit der Basis von der Störung durch das elektrische Feld, kann man  $\mathbf{F}_{ai}^a(+\omega)$  auch wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ai}^a(+\omega) &= \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega)(\epsilon_a - \epsilon_i) + \mathcal{F}_{ai}^a(+\omega) \\ &= \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega)(\epsilon_a - \epsilon_i) + \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^a(+\omega)] + \mathcal{F}_{ai}^{(a)} \\ &= -\omega \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega) \end{aligned} \quad (3.63)$$

Nutzen wir ferner Gleichung 3.61 sowie die Frenkel-Beziehung und identifizieren  $\mathcal{F}_{ai}^{(a)} = h_{ai}^a$  als die Dipolmomentmatrix, so erhalten wir:

$$\mathbf{U}_{ai}^a(+\omega)(\epsilon_a - \epsilon_i) + \omega \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega) + \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^a(+\omega)] + h_{ai}^{(a)} = 0 \quad (3.64)$$

Bevor die rechte Seite in der AO-Basis entwickelt wird, um letztlich die AO-basierten DL-TDSCF Gleichungen zu erhalten, soll zunächst die 'response' Matrix  $\mathbf{P}^a(+\omega)$  näher untersucht werden. Aus  $\mathbf{P}_{\mu\nu} = \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i}^*$  und den Entwicklungen der MO-Koeffizienten in Gleichungen 3.59 und 3.60 folgt für die Darstellung der 'response' Dichte:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^a(+\omega) = \sum_i C_{\mu i}^a(+\omega) C_{\nu i}^* + C_{\mu i} C_{\nu i}^{a*}(-\omega) \quad (3.65)$$

Die 'response' Dichte zur Frequenz  $+\omega$  hängt also von der Lösung der 'response' Gleichungen sowohl für  $+\omega$  als auch für  $-\omega$  ab:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\mu\nu}^a(+\omega) &= \sum_i C_{\mu i}^a(+\omega) C_{\nu i}^* + (C_{\nu i}^a(-\omega) C_{\mu i}^*)^\dagger \\ &= \mathbf{P}_{vo}^a(+\omega) + \mathbf{P}_{vo}^{a\dagger}(-\omega) \end{aligned} \quad (3.66)$$

Ausgehend von der MO-basierten TDSCF Gleichung (siehe Gleichung 3.64) können wir eine Darstellung gewinnen, die prädestiniert für die Anwendung der Laplacetransformation ist. Dazu übertragen wir nicht nur den Dipolmomentterm ( $h_{ai}^{(a)}$ ) und den Zweielektronenterm ( $\mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^a(+\omega)]$ ) während der iterativen Lösung auf die rechte Seite des Gleichungssystems, sondern auch den asymmetrischen Term  $\omega \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega)$ , und erhalten nach Division durch die Differenz der Orbitalenergien:

$$\mathbf{U}_{ai}^a(+\omega) = \left( -\omega \mathbf{U}_{ai}^a(+\omega) - \mathcal{G}_{ai}[\mathbf{P}^a(+\omega)] - h_{ai}^{(a)} \right) (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$$

Damit hat unser Gleichungssystem die gleiche Struktur wie bei der Herleitung der DL-CPSCF Gleichungen. Es muss also nur noch die rechte Seite von der MO-Darstellung in die AO-Darstellung überführt und mit den Pseudomatrizen multipliziert werden, um die 'response' Matrix zu erhalten:

$$\mathbf{P}_{vo}^a(\pm\omega) = \sum_{\alpha=1}^{\tau} w_{\alpha} \bar{\mathbf{Q}}^{(\alpha)} [\mp\omega \mathbf{S} \mathbf{P}_{vo}^a(\pm\omega) \mathbf{S} - \mathbf{G}[\mathbf{P}^a(\pm\omega)] - \mathbf{h}^a] \mathbf{P}^{(\alpha)}. \quad (3.67)$$

Aufgrund der Asymmetrie der 'response' Matrix müssen die DL-TDSCF Gleichungen sowohl für  $\mathbf{P}_{vo}^a(+\omega)$  als auch für  $\mathbf{P}_{vo}^a(-\omega)$  gelöst werden. Der aufwendigste Schritt bei der Lösung der 'response' Gleichungen, die Kontraktion der 'response' Matrix mit den Zweielektronenintegralen, muss jedoch pro Iteration nur einmal durchgeführt werden, da folgende Beziehung gilt:

$$\mathbf{G}[\mathbf{P}^a(+\omega)] = \mathbf{G}^\dagger[\mathbf{P}^a(-\omega)], \quad (3.68)$$

so dass  $\mathbf{G}[\mathbf{P}^a(+\omega)]$  für beide Frequenzen  $+\omega$  und  $-\omega$  nur einmal berechnet werden muss.

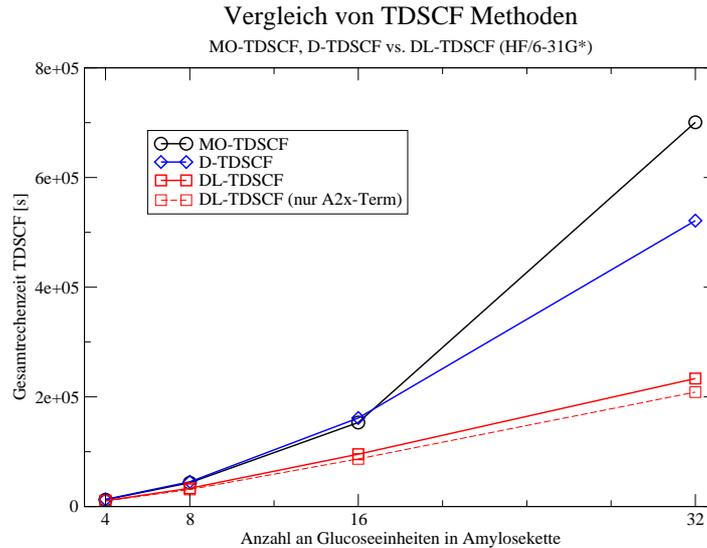


Abbildung 3.2: Rechenzeiten für die Berechnung frequenzabhängiger Polarisierbarkeiten für die Frequenzen  $\omega = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  an am Beispiel von Amyloseketten (HF/6-31G\*) mittels der Methoden MO-TDSCF, D-TDSCF und DL-TDSCF. Die Integralkontraktionen innerhalb der verwendeten MO-TDSCF Methode skalieren linear. Für D-TDSCF wurde ein 'sparse algebra' Schwellenwert von  $\vartheta = 10^{-7}$ , für DL-TDSCF von  $\vartheta = 10^{-4}$  verwendet.

Mit Gleichungen 3.67 und 3.68 wurde eine Formulierung der DL-TDSCF Gleichungen vorgestellt, die das effiziente Lösen der 'response' Gleichungen erlaubt, z.B. zur Bestimmung der Polarisierbarkeiten.

Da aber auch Terme dritter Ordnungen, wie z.B. Hyperpolarisierbarkeiten nach der Wigner'schen  $2n+1$  Regel [57] auf 'response' Größen erster Ordnung zurückgeführt werden können, kann man die 'linear response' Gleichungen auch zur Bestimmung von Größen dritter Ordnung anwenden. Dies wurde für die MO-basierten Gleichungen in Referenz [55] gezeigt, für eine Dichtematrix-basierte Formulierung siehe Referenz [58]. Da sich diese 'linear-response' Gleichungen in ihrer Struktur nicht von den bisher diskutierten unterscheiden, ist auch hier das Laplaceverfahren direkt anwendbar.

### Auswertung

In Abbildung 3.2 sind die Gesamtrechenzeiten zur Bestimmung von Polarisierbarkeiten zu den Frequenzen  $\omega = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  an dargestellt. Verglichen werden das MO-basierte Verfahren, das ursprüngliche Dichtematrix-basierte (D-TDSCF) Verfahren [58] sowie das hier neu vorgestellte DL-TDSCF Verfahren. Für das MO-basierte Verfahren werden ebenso wie für die Dichtematrix-basierten Verfahren linear-skalierende Methoden zur Integralkontraktion verwendet, so dass beim vorgestellten MO-Verfahren einzig die AO-MO Transformation sowie die MO-AO Rücktransformation der 'response' Matrix kubisch skalieren. Neben den drei durchgezogenen Graphen, die jeweils die Gesamtrechenzeit für verschiedene Amyloseketten darstellen, zeigt der gestrichelte Graph allein die Rechenzeit für

die Intergralkontraktion, also den  $A_2x$  Schritt für die DL-TDSCF Methode. Da dieser Schritt in allen drei Methoden gleichermaßen auftritt und implementiert ist, unterscheiden sich alle drei Verfahren in diesem Schritt nur geringfügig. Die Differenz zur vollen Rechenzeit dagegen ist bestimmt vom  $A_1x$  Schritt, der Lösung von 'Level-1', der sich in allen drei Verfahren unterscheidet. Wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich wird, ist die Lösung des  $A_1x$  Schritts bzgl. der Rechenzeit im DL-TDSCF Verfahren verglichen mit dem  $A_2x$  Schritt fast vernachlässigbar klein. Für die D-TDSCF Methode ist die Lösung des  $A_1x$  Schritts zwar annähernd linear, allerdings von gleicher Größenordnung wie die Integralkontraktion. Für die MO-TDSCF Methode beobachten wir, dass der  $A_1x$  Schritt bei zunehmender Molekülgröße immer dominanter wird, aufgrund der notwendigen AO-MO Transformation, die, wie bereits diskutiert, mit  $\mathcal{O}(N^3)$  skaliert.

In Tabelle 3.2 wird die Anzahl an Matrixmultiplikationen aufgelistet, die für die oben beschriebene Berechnung der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten nötig ist. Zusätzlich wird der tatsächliche beobachtete Geschwindigkeitsgewinn von DL-TDSCF gegenüber D-TDSCF angegeben. Dass hier der beobachtete Wert für größere Systeme deutlich über dem geschätzten Wert liegt, beruht auf der Verwendung eines deutlich höheren Schwellenwerts für die 'sparse' Matrixmultiplikationen für D-TDSCF ( $\vartheta = 10^{-7}$ ) als für DL-TDSCF ( $\vartheta = 10^{-4}$ ), da ansonsten numerische Instabilitäten auftraten. Durch diesen genaueren 'sparse'-Schwellenwert setzt das lineare Skalenverhalten der Matrixmultiplikationen für D-TDSCF erst später ein als für die untersuchte DL-TDSCF Methode.

Tabelle 3.2: Vergleich der Anzahl an Matrixmultiplikationen für D-TDSCF vs. DL-TDSCF zum Berechnen von fünf frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten. Neben dem theoretischen Zuwachs (erwartet) ist der reale Geschwindigkeitsgewinn (beobachtet) angegeben, sowie der Gewinn, wenn in die DL-TDSCF Zeit auch die Berechnung der Pseudomatrizen (beobachtet+Pseudo) eingeht.

System	# an Multiplikationen		Zuwachs		
	D	DL	erwartet	beobachtet	beobachtet+Pseudo
Amylose 4	8955	2520	3.6	3.5	1.5
Amylose 8	9150	2520	3.6	4.2	3.7
Amylose 16	9975	2688	3.7	5.9	5.1
Amylose 32	10560	2772	3.8	8.3	7.2

# Kapitel 4

## Magnetische Eigenschaften

Um magnetische Eigenschaften aus der elektronischen Struktur bestimmen zu können, ist es notwendig, den entsprechenden Hamilton-Operator aufzustellen, der die Störung durch das magnetische Feld adäquat beschreibt [59].

Der Hamiltonoperator in einem Magnetfeld unterscheidet sich zum feldfreien Fall dadurch, dass der ursprüngliche Impulsoperator  $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$  übergeht in den kinetischen Impulsoperator  $\pi$  [56]:

$$\pi = \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})$$

wobei

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (4.1)$$

das Vektorpotential darstellt, welches das statische Magnetfeld  $\mathbf{B}$  charakterisiert.

Da für ein statisches Magnetfeld die Coulomb-gauge Bedingung:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

erfüllt ist, kann der Hamiltonoperator wie folgt formuliert werden:

$$\hat{H} = \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \right) + \left( \frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 \right), \quad (4.2)$$

wobei der erste Teil dem Magnetfeld-freien Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  entspricht. Setzt man Gleichung 4.1 in den Ausdruck des Hamiltonoperators ein, so erhält man:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{ie\hbar}{2mc}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla) + \frac{e^2}{8mc^2}[(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})] \quad (4.3)$$

Für die Ableitungen nach dem äußeren magnetischen Feld ergibt sich:

$$\frac{\partial h}{\partial B_\alpha} = -\frac{ie\hbar}{2mc}(\mathbf{r} \times \nabla)_\alpha \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} = \frac{e^2}{4mc^2}[(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta] \quad (4.5)$$

Um nun auch die Ableitungen nach dem kernmagnetischen Moment  $m_j$  berücksichtigen zu können, müssen wir das bisher verwendete Vektorpotential (welches ausschließlich das äußere Feld beschrieben hat) erweitern um den Anteil zur Beschreibung des kernmagnetischen Moments  $\mathbf{m}_j$  für den Kern  $j$ :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad \rightarrow \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} + \frac{\mathbf{m}_j \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3} \quad (4.6)$$

Als Ableitungen nach dem kernmagnetischen Moment  $\mathbf{m}_j$  ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$\frac{\partial h}{\partial m_{j\alpha}} = -\frac{ie\hbar}{2mc} \frac{((\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \times \nabla)_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial^2 h}{\partial B_\alpha \partial m_{j\beta}} = \frac{e^2}{2mc^2} \frac{[(\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j))\delta_{\alpha\beta} - r_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)_\beta]}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3} \quad (4.8)$$

Über diese Ableitungen sind prinzipiell molekulare Eigenschaften wie NMR-Verschiebungstensoren und Suszeptibilitäten zugänglich, wie später diskutiert wird.

Zur Bestimmung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten ist eine zusätzliche Ergänzung des Hamiltonoperators notwendig, die den Elektronenspin berücksichtigt (dieser Beitrag verschwindet bei der Berechnung von Suszeptibilitäten und Verschiebungstensoren für Moleküle im Singulettzustand). Aus dem magnetischen Hamiltonoperator (Gleichung 4.2) wird der (nicht-relativistische) Spin-enthaltende Hamiltonoperator [60]:

$$\hat{H} \quad \rightarrow \quad \hat{H} + \frac{e\hbar}{2m}\mathbf{B} \cdot \mathbf{s} \quad (4.9)$$

Ausgehend von diesem Hamiltonoperator ist es nun möglich, alle wesentlichen magnetischen Eigenschaften, also NMR-Verschiebungen, Spin-Spin-Kopplungskonstanten sowie Suszeptibilitäten herzuleiten.

Diese magnetischen Eigenschaften entsprechen allesamt Termen zweiter Ordnung bei Entwicklung der Energie in den Größen des äußeren magnetischen Felds ( $B$ ) und des kernmagnetischen Moments  $m_j$  um deren jeweilige feldfreie Größen [56]:

$$\begin{aligned} E(m_j, B) &= E^0 + \frac{\partial E}{\partial m_{j\alpha}} \Big|_{m_{j\alpha}=0} m_{j\alpha} + \frac{\partial E}{\partial B_\alpha} \Big|_{B_\alpha=0} B_\alpha \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial m_{j\alpha} \partial m_{j\beta}} \Big|_{m_{j\alpha}=m_{j\beta}=0} m_{j\alpha} m_{j\beta} \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} \Big|_{B_\alpha=B_\beta=0} B_\alpha B_\beta \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial m_{j\alpha} \partial B_\beta} \Big|_{m_{j\alpha}=B_\beta=0} m_{j\alpha} B_\beta \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.10)$$

### 4.0.3 Suszeptibilitäten

Das magnetische Moment eines Moleküls ist definiert als die Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld  $B$ . Damit ist das permanente magnetische Moment  $M_{perm} = \frac{\partial E}{\partial B_\alpha}$ . Das induzierte magnetische Moment in erster Ordnung ist:  $M_{ind} = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} B_\alpha = \frac{1}{2!} \chi B_\alpha$ , wobei  $\chi$  die Suszeptibilität darstellt und das diamagnetische Verhalten von geschlossenschaligen Molekülen beschreibt, bei welchen das permanente magnetische Moment  $M_{perm}$  verschwindet. Zudem weisen Singulett-Zustände keine Beiträge vom Spin-Term auf.

### 4.0.4 Spin-Spin Kopplungskonstanten

Die Spin-Spin Kopplungskonstante beschreibt die durch die elektronische Struktur vermittelte Kopplung zwischen den kernmagnetischen Momenten und findet sich im Term  $\frac{\partial^2 E}{\partial m_{j\alpha} \partial m_{j\beta}}$  wieder. Die Hyperfeinstruktur in hochauflösender NMR-Spektroskopie basiert auf dieser indirekten Wechselwirkung der kernmagnetischen Momente mit den umgebenden Elektronen. Der indirekte Spin-Spin Kopplungstensor  $\frac{\partial^2 E}{\partial m_{j\alpha} \partial m_{j\beta}}$  enthält im geschlossenschaligen Fall vier Beiträge [60]: (i) den diamagnetischen Spin-Orbit Tensor (DSO), (ii) den paramagnetischen Spin-Orbit Tensor (PSO), (iii) den Fermi-Kontakt Term (FC), (iv) den Spin-Dipol Term (SD). Während die ersten beiden Terme (DSO und PSO) reine Singulett-Zustände beschreiben, enthalten der FC und SD Term den Spinoperator  $s$ , wodurch auch Triplett-Störungen einbezogen werden. Da bei der Beschreibung durch Hartree-Fock zumeist Triplett-Instabilitäten auftreten, erfordert eine adäquate Berechnung von indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten eine korrelierte Beschreibung der elektronischen Struktur und ist daher verhältnismäßig aufwendig.

## 4.1 NMR-Abschirmtensor

Der letzte Term zweiter Ordnung,  $\frac{\partial^2 E}{\partial m_{j\alpha} \partial B_\beta}$ , beschreibt den NMR-Verschiebungstensor, der die (zumeist schwache) Abschirmung des externen magnetischen Felds an der Position des Kerns  $j$  beschreibt. Diese entsteht dadurch, dass die elektronische Struktur im Magnetfeld ihrerseits ein schwaches induziertes Magnetfeld hervorbringt, das dem äußeren Feld typischerweise entgegenwirkt (Diamagnetismus). Die Berechnung des NMR-Verschiebungstensors (und auch der Suszeptibilitäten) wird erschwert durch die Problematik der Eichursprunginvarianz, die prinzipiell eine willkürliche Wahl des Vektorpotentialursprungs erlaubt, damit aber für approximative Verfahren (mit endlichen Basissätzen) zu beliebigen Ergebnissen führen kann. Die Berechnung des NMR-Verschiebungstensors und das Lösen des Eichursprungproblems wird in diesem Kapitel ausführlich diskutiert werden.

### 4.1.1 Historische Entwicklung

1946 wurden die ersten klassischen NMR-Experimente von Purcell und Bloch [61, 62] durchgeführt, mit denen die NMR-Spektroskopie begründet wurde. Nur vier Jahre später

wurde von Ramsey [63] eine erste vollständige Theorie zur Beschreibung der NMR-Abschirmungstensoren vorgestellt, basierend auf der noch jungen Quantenmechanik.

Obwohl Ramseys-Theorie vollständig und korrekt ist, war sie eher von theoretischer Bedeutung, da sie für Anwendungsrechnungen nicht wirklich brauchbar war. Dies liegt daran, dass Ramseys Beschreibung des NMR-Verschiebungstensors aus zwei Termen besteht, die sich größtenteils gegenseitig aufheben, jedoch im Allgemeinen mit unterschiedlicher Genauigkeit bestimmt sind. Ein ganz ähnliches Problem trat bei der Beschreibung diamagnetischer Suszeptibilitäten durch van Vleck [64] auf.

Gründe für diese Unzulänglichkeiten sind zum einen, dass die beiden Terme in Ramsey's und van Vleck's Theorie von unterschiedlichen elektronischen Zuständen der Wellenfunktion abhängen. Der diamagnetische Term hängt vom Grundzustand ab, während der paramagnetische von allen angeregten Zuständen abhängt, weshalb der diamagnetische Term (eng verknüpft mit dem Lamb-Term für Atome [65]) für approximative Verfahren üblicherweise genauer bestimmt ist als der paramagnetische Term. Zum anderen sind beide Terme für sich genommen nicht eichursprungsinvariant. Je größer daher der diamagnetische Term in Abhängigkeit des Eichursprungs wird, desto größer wird der Betrag des entsprechenden paramagnetischen Terms, da in der Summe die eichursprungsinvariante physikalische Observable erhalten bleiben muss.

Je größer aber der paramagnetische Term wird, desto mehr macht sich auch seine relative Ungenauigkeit gegenüber dem diamagnetischen Term bemerkbar. So sind Ergebnisse für praktische Anwendungen mit endlichen Basissätzen und der Verwendung von Ramsey's Theorie häufig nicht eichursprungsinvariant - ein unhaltbarer Zustand für eine Theorie, die experimentelle Ergebnisse bestätigen oder sogar vorhersagen soll.

Mit der Einführung von sogenannten verteilten Eichursprungsverfahren (distributed gauge-origin methods) [66–70], die zu eichursprungsinvarianten dia- und paramagnetischen Beiträgen führen, wurde nicht nur das Eichursprungsproblem gelöst. Durch die Verwendung von  $B$ -Feld abhängigen Basisfunktionen innerhalb der verteilten Eichursprungsverfahren sind die langreichweitigen Basissatzfehler reduziert [70] und der nunmehr eichursprungsinvariante paramagnetische Term ist relativ klein, was sich auch direkt auf die relative Ungenauigkeit überträgt, die deutlich reduziert ist. Entscheidende Wegbereiter der verteilten Eichursprungsverfahren waren London [66], Pople [71, 72], Hameka [73], Ditchfield [67], Kutzelnigg [68], Hansen und Bouman [70], Pulay [45], Gauss [74], Ahlrichs [75] und andere.

Die ersten ab-initio NMR-Verschiebungstensoren für größere Moleküle wurden durch die IGLO-Methode (individual gauge for localized orbitals-method) [68, 69] zugänglich. Später wurde der (wesentlich älteren) GIAO-Methode (gauge-including atomic orbitals) [66, 67] durch die Feststellung zum Durchbruch verholfen, dass die aufwendig zu berechnenden Ableitungen der Zweielektronenintegrale nach dem magnetischen Feld, wie sie für den Verschiebungstensor benötigt werden, analog sind zu den Ableitungen wie sie bei der Gradientenberechnung auftreten [45]. So konnten bereits vorhandene und hocheffiziente Gradienten-Implementierungen modifiziert, aber im wesentlichen übernommen werden, wodurch die GIAO-Methode zum Quasi-Standard zur Berechnung von NMR-Verschiebungstensoren avancierte, da sie zudem eine schnelle Konvergenz mit der Basissatzgröße ermöglicht.

Zudem bot der GIAO-Ansatz das Potential für die Entwicklung effizienter korrelierter

Verfahren zur Berechnung von NMR-Verschiebungstensenoren [56, 74, 76], sowie die Möglichkeit, durch die Verwendung von Dichtematrix-basierten Verfahren NMR-Verschiebungen für Moleküle mit mehr als 1000 Atomen auf HF- oder DFT-Niveau zu berechnen [27, 28].

#### 4.1.2 Der NMR-Verschiebungstensor und das Eichursprungsproblem

Der NMR-Verschiebungstensor  $\sigma_j^{\alpha\beta}$  beschreibt die lokale Variation des externen magnetischen Felds an der Position des betrachteten Kerns  $j$ . Hervorgerufen wird diese Variation durch schwache magnetische Felder von innerhalb der Elektronenstruktur induzierten Strömen.

Wie zuvor diskutiert, entspricht der NMR-Verschiebungstensor der zweiten gemischten Ableitung der Energie nach dem kernmagnetischen Moment des Kerns  $j$ ,  $m_j$  und dem äußeren Feld  $B$ :

$$\sigma_j^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B^\alpha \partial m_j^\beta} \right)_{B, m_j=0} .$$

##### Entwicklung von $\sigma_j^{\alpha\beta}$ ausgehend von der SCF-Energie

Um den konventionellen Dichtematrix-basierten Ausdruck des Verschiebungstensors  $\sigma_j^{\alpha\beta}$  zu erhalten, geht man von der SCF-Energie

$$E = Tr \left[ \mathbf{P} \mathbf{h} + \frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{G}[\mathbf{P}] \right]$$

aus und differenziert diese zunächst nach dem kernmagnetischen Moment  $m_j$

$$\frac{\partial E}{\partial m_j} = Tr \left[ \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{h} + \mathbf{P} \mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{G}[\mathbf{P}] \right] .$$

Hierbei ist  $\mathbf{P}$  die Einteilchendichtematrix,  $\mathbf{h}$  der Einelektronenterm der Hamiltonmatrix und  $\mathbf{G}[\mathbf{P}]$  der Zweielektronenterm der Hamiltonmatrix.  $\mathbf{P}^{m_j}$  und  $\mathbf{h}^{m_j}$  sind die jeweiligen Ableitungen (erster Ordnung) nach dem kernmagnetischen Moment  $m_j$ . Da die Basis in jedem Fall unabhängig vom kernmagnetischen Moment ist (im Gegensatz dazu ist die Basis abhängig vom äußeren Feld bei verteilten Eichursprungsmethoden) fällt der Term  $\mathbf{G}_{\mu\nu}^{m_j}[\mathbf{P}] = \mathbf{P}_{\kappa\lambda}(\mu\nu|\kappa\lambda)^{m_j} = 0$  weg. Sammelt man alle Terme, die mit der gestörten Dichtematrix  $\mathbf{P}^{m_j}$  verknüpft sind:

$$Tr \left[ \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{h} + \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{G}[\mathbf{P}] \right] ,$$

so kann man den Ausdruck weiter vereinfachen, da es sich bei  $\mathbf{h} + \mathbf{G}[\mathbf{P}]$  um die Fockmatrix  $\mathbf{F}$  handelt:

$$Tr \left[ \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{h} + \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{G}[\mathbf{P}] \right] = Tr \left[ \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{F} \right] .$$

Wie im Kapitel über die CPSCF-Theorie in Abschnitt 3.1.1 diskutiert, enthält  $\mathbf{P}^{m_j}$  nur virtuell-besetzte und besetzt-virtuelle Subraumprojektionen:

$$\mathbf{P}^{m_j} = \mathbf{P}_{ov}^{m_j} + \mathbf{P}_{vo}^{m_j} .$$

Der besetzt-besetzte Subraum von  $\mathbf{P}^{m_j}$  verschwindet, da die Basisfunktionen unabhängig vom kernmagnetischen Moment sind und daher  $\mathbf{S}^{m_j} = 0$ . Dagegen verschwinden die besetzt-virtuellen und virtuell-besetzten Subraumprojektionen der Fockmatrix, als Konsequenz aus dem Brillouin-Theorem:

$$\mathbf{F}_{ov} = \mathbf{F}_{vo} = 0 .$$

Damit reduziert sich aber die Spur der gestörten Dichtematrix  $\mathbf{P}^{m_j}$  mit der Fockmatrix zu Null:

$$Tr[\mathbf{P}^{m_j} \mathbf{F}] = 0 ,$$

so dass die erste Ableitung der Energie nach  $m_j$  unabhängig von der gestörten Dichte wird:

$$\frac{\partial E}{\partial m_j} = Tr[ \mathbf{P} \mathbf{h}^{m_j} ] .$$

Die zweite Ableitung der Energie, nun nach dem äußeren Feld  $B$ , ergibt den gesuchten allgemeinen Ausdruck für den Verschiebungstensor:

$$\sigma_j = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B \partial m_j} \right)_{B, m_j=0} = Tr[ \mathbf{P} \mathbf{h}^{B, m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ] . \quad (4.11)$$

Hier wurde eine vereinfachte symbolische Schreibweise verwendet, die die kartesischen Indizes  $\alpha$  und  $\beta$ , die die Ausrichtung des kernmagnetischen Moments sowie des äußeren Magnetfelds charakterisieren, vernachlässigt, obwohl sie zur vollständigen Bezeichnung des Verschiebungstensors gehören. Die hier eingeführte Kurzschreibweise soll auch im folgenden beibehalten werden.

Der erste Term aus Gleichung 4.11,  $\sigma_j^{dia} = Tr[\mathbf{P} \mathbf{h}^{B, m_j}]$ , ist entsprechend Ramsey's Nomenklatur der diamagnetische Term und hängt von der Dichtematrix  $\mathbf{P}$  nullter Ordnung sowie der gemischten Ableitung (zweiter Ordnung) des Einelektronenteils des Hamiltonoperators,  $\mathbf{h}^{B, m_j}$ , ab. Der zweite Term,  $\sigma_j^{para} = Tr[\mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j}]$  ist der entsprechende paramagnetische Term und beinhaltet die gestörte Dichtematrix  $\mathbf{P}^B$  sowie die Ableitung des Einelektronenteils des Hamiltonoperators nach dem kernmagnetischen Moment,  $\mathbf{h}^{m_j}$  (sowohl  $\mathbf{P}^B$  als auch  $\mathbf{h}^{m_j}$  sind Terme erster Ordnung).

### Das Eichurspungsproblem

Während man für den Vektorursprung des kernmagnetischen Moments natürlicherweise den Ursprung des zugehörigen Kerns wählt, ist die Wahl für den Ursprung des Vektorpotentials, das das äußere magnetische Feld beschreibt, im Falle eines Moleküls nicht eindeutig. Vielmehr wird durch die Festlegung auf einen bestimmten Ursprung eine gewisse Willkür eingeführt, die sich durch Verwendung einer vollständigen Basis aufheben lässt und zu eichurspungsinvarianten Resultaten führt. Für praktische Rechnungen dagegen ist die Verwendung einer vollständigen Basis meist nicht möglich, und das Problem der Wahl des Eichursprungs ist von entscheidender Bedeutung. Methoden, die zur Berechnung des NMR-Verschiebungstensors nur einen einzigen Eichursprung verwenden (single origin methods),

sind typischerweise nicht eichursprungsinvariant, d.h. chemisch äquivalente Kerne können widersinnigerweise unterschiedliche Abschirmtensoren aufweisen bzw. das Resultat für einen bestimmten Kern kann sich durch Translation des gesamten Moleküls verändern. Die 'single origin' Methode sollte also sinnvollerweise nur in Verbindung mit einem vollständigen Basissatz verwendet werden.

Verfahren, die mehrere, über das Molekül verteilte Eichursprünge verwenden, wie z. B. die GIAO [67], IGLO [69] oder LORG ('localized-orbital local-origin' method) [70] Methoden, sind per Konstruktion eichursprungsinvariant, d.h. der diamagnetische und der paramagnetische Beitrag sind für sich genommen eichursprungsinvariant. Durch die Wahl von individuellen lokalen Eichursprüngen in den Atomzentren oder Ladungsschwerpunkten erlangt man eine Beschreibung von induzierten lokalen Strömen, die um ihr jeweiliges Zentrum kreisen [71]. Jeder dieser Ströme trägt seinen Beitrag zur gesamten Verschiebung bei. Der Vorteil des verteilten Eichursprungsansatzes gegenüber der 'single origin' Methode äußert sich, neben der Eichinvarianz, in einer drastisch verbesserten Konvergenz der Ergebnisse mit wachsender Basissatzgröße (siehe z. B. Referenz [56]).

Zudem erlaubt die Beschreibung lokaler induzierter Ströme eine effiziente Berechnung von Verschiebungstensoren für einzelne, ausgewählte Kerne, da in dieser Beschreibung entfernte, lokal induzierte Ströme kontrolliert vernachlässigt werden können, ohne einen Verlust an Genauigkeit zu erfahren. Dieses neu eingeführte 'nuclei-selected' Verfahren [20] und zugehörige Anwendungen werden ausführlich in Abschnitt 4.2.8 diskutiert.

### 4.1.3 Verteilte Eichursprungsmethoden - GIAO

Lokale Eichursprünge werden durch die Verwendung von  $B$ -Feld abhängigen Basisfunktionen eingeführt. Diese beruhen auf einem Ansatz von London aus dem Jahr 1937 [66]. Er verwendete die GIAO-Basis (gauge-including atomic orbitals) zur Untersuchung von Suszeptibilitäten in aromatischen Systemen und begründete damit die erste verteilte Eichursprungsmethode, die später von Ditchfield [67] und anderen zur Berechnung von NMR-Verschiebungstensoren wieder aufgegriffen wurde. Da es sich beim GIAO-Ansatz um ein AO-basiertes Verfahren handelt, ist dieses prädestiniert für die Verknüpfung mit linear-skalierenden Verfahren wie z. B. CFMM [36] oder LinK [25, 26] und wir fokussieren im folgenden ausschließlich auf dieses verteilte Eichursprungsverfahren, obwohl es mit der IGLO-Methode [68] oder der LORG-Methode [70] auch alternative verteilte Eichursprungsverfahren gibt, die sich aber letztlich nicht durchgesetzt haben.

Innerhalb des GIAO-Verfahrens werden die konventionellen Atomorbitale  $\chi_\mu$  zu den Eichursprungs-transformierten (oder gauge-including) AOs erweitert:

$$\psi_\mu = f_\mu \chi_\mu = \exp\left[-\frac{i}{2c}(\mathbf{B} \times \mathbf{R}_\mu) \cdot \mathbf{r}\right] \chi_\mu,$$

mit dem Effekt, dass der Ursprung des Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  vom 'single origin'  $\mathbf{R}_0 = 0$  zum lokalen Zentrum  $\mathbf{R}_\nu$  der entsprechenden Basisfunktion verschoben wird [67]:

$$\langle \psi_\mu | \frac{1}{2}(-i\nabla + \frac{1}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 | \psi_\nu \rangle = \langle f_\mu^* f_\nu \chi_\mu | \frac{1}{2}(-i\nabla + \frac{1}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu))^2 | \chi_\nu \rangle$$

Die Ableitung des Operatoranteils der Einelektronen-Hamiltonmatrix nach dem äußeren Magnetfeld kann als Matrixelement eines effektiven lokalen Operators in Verbindung mit den originalen ( $B$ -Feld unabhängigen Basisfunktionen)  $\chi_\nu$  aufgefasst werden.

So ist z. B. der Ableitungsteil des Operators innerhalb von  $\mathbf{h}^{B,m_j}$ , welcher im diamagnetischen Term auftritt, innerhalb der GIAO-Theorie:

$$\langle \psi_\mu | \hat{\mathbf{h}}_{\alpha\beta}^{B,m_j} | \psi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | (\hat{\mathbf{h}}_{\alpha\beta}^{B,m_j})^{loc} | \chi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | \frac{1}{2c^2} [(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \cdot \mathbf{r}_{N_j} \delta_{\alpha\beta} - (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu)_\alpha (\mathbf{r}_{N_j})_\beta] r_{N_j}^{-3} | \chi_\nu \rangle \quad (4.12)$$

wohingegen der entsprechende Teil im 'single origin' Ansatz folgende Struktur besitzt:

$$\langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{h}}_{\alpha\beta}^{B,m_j} | \chi_\nu \rangle = \langle \chi_\mu | \frac{1}{2c^2} [\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_{N_j} \delta_{\alpha\beta} - (\mathbf{r})_\alpha (\mathbf{r}_{N_j})_\beta] r_{N_j}^{-3} | \chi_\nu \rangle . \quad (4.13)$$

Hierbei ist  $\mathbf{r}_{N_j} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{N_j}$ , wobei  $\mathbf{R}_{N_j}$  die Position vom Kern  $j$  und  $\mathbf{r}$  die Elektron-Koordinaten beschreibt.

#### 4.1.4 Verschiebungstensor in der GIAO-Formulierung

Durch die Verwendung von  $B$ -Feld abhängigen Basisfunktionen wurde es möglich, für die Ableitung des Operatoranteils translationsinvariante Matrixelemente zu erhalten. Der Preis für diese lokalen, und damit translationsinvarianten Operatoren ist, dass zwei zusätzliche Terme im Ausdruck des Abschirmtensors erscheinen, wobei einer dieser Terme nicht translationsinvariant ist. Diese zusätzlichen Terme resultieren aus der  $B$ -Feld Abhängigkeit der Basisfunktionen, die mit entsprechenden Termen aus der Ableitung beitragen.

Entsprechend Ditchfield's Nomenklatur ist die Ableitung des Operatoranteils, wie in Gleichung 4.12 dargestellt, der 'diamagnetische' Anteil der Matrix  $\mathbf{h}^{B,m_j}$  innerhalb der GIAO-Formulierung. Ein weiterer 'paramagnetischer' Anteil ergibt sich aus der Ableitung der Basisfunktionen:

$$(\mathbf{h}^{B,m_j})_{\mu\nu}^p = \langle \frac{\partial}{\partial B} \psi_\mu | \hat{\mathbf{h}}^{m_j} | \psi_\nu \rangle + \langle \psi_\mu | \hat{\mathbf{h}}^{m_j} | \frac{\partial}{\partial B} \psi_\nu \rangle = \langle \frac{\partial}{\partial B} f_\mu^* f_\nu \chi_\mu | \hat{\mathbf{h}}^{m_j} | \chi_\nu \rangle .$$

Dies kann zu folgendem Ausdruck umformuliert werden:

$$(\mathbf{h}^{B,m_j})_{\mu\nu}^p = Q_{\mu\nu}^B \langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{h}}^{m_j} | \chi_\nu \rangle + \langle T_{\mu\nu}^B \chi_\mu | \hat{\mathbf{h}}^{m_j} | \chi_\nu \rangle .$$

Hierbei verwenden wir in Anlehnung an Ditchfield [67]:

$$(\hat{\mathbf{h}}_{\alpha\beta}^{B,m_j})^{loc} | \chi_\nu \rangle = \frac{1}{2c^2} [(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \cdot \mathbf{r}_{N_j} \delta_{\alpha\beta} - (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu)_\alpha (\mathbf{r}_{N_j})_\beta] r_{N_j}^{-3} | \chi_\nu \rangle , \quad (4.14)$$

$$\hat{h}^{m_j} = -\frac{1}{c} (\mathbf{r}_{N_j} \times \nabla) r_{N_j}^{-3} , \quad (4.15)$$

$$T_{\mu\nu}^B = -\frac{1}{2c} (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \times \mathbf{r}_\nu ,$$

$$Q_{\mu\nu}^B = -\frac{1}{2c} (\mathbf{R}_\mu \times \mathbf{R}_\nu) ,$$

mit  $\mathbf{r}_\nu = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu$ . Die Matrix  $\mathbf{h}^{B,m_j}$  lässt sich also in der GIAO-Theorie in Kurzform wie folgt darstellen:

$$\mathbf{h}^{B,m_j} = (\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle + Q^B \mathbf{h}^{m_j}, \quad (4.16)$$

wobei die einzelnen Beiträge folgendermaßen entwickelt werden:

$$\begin{aligned} (\mathbf{h}^{B,m_j})_{\mu\nu}^{loc} &= \langle \chi_\mu | (\hat{\mathbf{h}}_{\alpha\beta}^{B,m_j})^{loc} | \chi_\nu \rangle, \\ \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle_{\mu\nu} &= \langle T_{\mu\nu}^B \chi_\mu | \hat{h}^{m_j} | \chi_\nu \rangle, \\ (Q^B \mathbf{h}^{m_j})_{\mu\nu} &= Q_{\mu\nu}^B \langle \chi_\mu | \hat{h}^{m_j} | \chi_\nu \rangle. \end{aligned}$$

Man beachte, dass  $Q^B$  der einzige Term in Gleichung 4.16 ist, der nicht translationsinvariant ist und so keine direkte physikalische Bedeutung tragen kann. Erst in Kombination mit kompensierenden Termen, die Bestandteil des gesamten Abschirmtensors sind und in der Summe translationsinvariante Größen ergeben, können physikalische Eigenschaften (wie die Abstandsabhängigkeit von Beiträgen zur chemischen Verschiebung) untersucht werden (siehe dazu die Aufteilung des Verschiebungstensors im nächsten Abschnitt, z. B. Gleichung 4.19).

Der gesamte Ausdruck des Abschirmtensors (Gleichung 4.11) in der GIAO-Formulierung lässt sich somit ausdrücken als:

$$\sigma_j = Tr[ \mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle + \mathbf{P}Q^B \mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ] \quad (4.17)$$

Hierbei stellt  $\mathbf{P}^B$  die gestörte Dichtematrix in erster Ordnung des äußeren Felds dar.

## 4.2 NMR-Abschirmtensor für ausgewählte Kerne

In diesem Abschnitt soll, ausgehend von der Darstellung des Abschirmtensors in Gleichung 4.17, eine alternative Darstellung entwickelt werden, die eine effiziente Berechnung des Abschirmtensors für einzelne Kerne erlaubt.

### 4.2.1 Aufteilung des Abschirmtensors in translationsinvariante Beiträge

Sowohl  $Tr[\mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc}]$  als auch  $Tr[\mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle]$  teilen die Eigenschaft, für sich genommen eichsprungsinvariant und gleichzeitig nur von der Dichtematrix nullter Ordnung abzuhängen. Daher haben Ribas Prado et al. [77] und später auch Fukui et al. [78] beide Terme zusammen als den 'neuen' diamagnetischen Term der GIAO-Formulierung definiert:

$$(\sigma_j^d)^{Prado} = Tr[ \mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle ] = Tr[ \mathbf{P}\{(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle\} ] \quad (4.18)$$

Die verbleibenden zwei Terme, die für sich genommen nicht eichsprungsinvariant sind, stellen im Ensemble den entsprechenden 'neuen' eichsprungsinvarianten paramagnetischen Beitrag dar und können wie folgt zusammengefasst werden:

$$(\sigma_j^p)^{Prado} = Tr[ (\mathbf{P}Q^B)\mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ] = Tr[ \mathbf{h}^{m_j} \{ \mathbf{P}Q^B + \mathbf{P}^B \} ] \quad (4.19)$$

Die fundamentale Bedeutung der Aufteilung des Verschiebungstensors in translationsinvariante Beiträge liegt darin, dass es mit diesen möglich ist, physikalische Eigenschaften wie etwa die Abstandsabhängigkeit zu untersuchen und dies für effiziente Verfahren auszunutzen. Würde man translationsvariante Zwischengrößen untersuchen, so wären physikalische Eigenschaften überlagert von willkürlichen Größen, die sich erst im Endergebnis kompensieren würden, so dass die Untersuchung bzw. Auswertung von Zwischengrößen keine physikalischen Informationen geben würde. Aufgrund dieses entscheidenden Vorteils der Partitionierung in translationsinvariante Größen, wird im folgendem auf die Ribas Prado Partitionierung zurückgegriffen. Es wird dabei die folgende Kurzschreibweise verwendet:  $\sigma_j^d = (\sigma_j^d)^{Prado}$  und  $\sigma_j^p = (\sigma_j^p)^{Prado}$ .

Die in der Literatur und verschiedenen Quantenchemiepacketen üblichen Partitionierungen des NMR-Abschirmtensors sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Zusätzlich sind die einzelnen Beiträge als translationsvariant (tv) bzw. translationsinvariant (ti) gekennzeichnet:

	Ramsey	:	<i>dia</i> ( <i>tv</i> )	<i>para</i> ( <i>tv</i> )
	$\sigma_j$	=	$Tr[ \mathbf{P} \mathbf{h}^{B,m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ]$	
GIAO-Theorie:	$\sigma_j =$		$Tr[ \mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle + \mathbf{P}Q^B \mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ]$	
Ditchfield:	$\sigma_j =$		$Tr[ \mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle + \mathbf{P}Q^B \mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ]$	
Ribas Prado:	$\sigma_j =$		$Tr[ \mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle + \mathbf{P}Q^B \mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ]$	
QChem/Turbomole:	$\sigma_j =$		$Tr[ \mathbf{P}(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \mathbf{P}\langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle + \mathbf{P}Q^B \mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{P}^B \mathbf{h}^{m_j} ]$	

## 4.2.2 Erweiterung der CPSCF Gleichung

Während der diamagnetische Teil unabhängig von der 'response' Dichte ist und deswegen vergleichsweise günstig zu bestimmen, ist die Bestimmung des paramagnetischen Teils, der von der 'response' Dichte abhängt, durch die notwendige Aufstellung und Lösung der CPSCF-Gleichung vergleichsweise aufwendig.

Der paramagnetische Teil setzt sich nach Gleichung 4.19 wie folgt zusammen.

$$\sigma_j^p = Tr[ \mathbf{h}^{m_j} \{ \mathbf{P}Q^B + \mathbf{P}^B \} ] .$$

Nutzen wir ferner die Darstellung von  $\mathbf{P}^B$  in seinen Subraumprojektionen, so kann man einen statischen Anteil (der unabhängig von der Lösung der CPSCF-Gleichung ist) und einen gekoppelten Anteil (der Lösung der CPSCF-Gleichung) des paramagnetischen Ver-

schiebungstensors ausmachen:

$$\sigma_j^p = \text{Tr} \left[ \underbrace{\mathbf{h}^{m_j} \{ \mathbf{P} \mathbf{Q}^B - \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} \}}_{\text{statisch}} + \underbrace{\mathbf{h}^{m_j} \{ \mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B \}}_{\text{gekoppelt}} \right]. \quad (4.20)$$

Zur Dichtematrix-basierten Berechnung des NMR-Verschiebungstensors werden konventionell also der diamagnetische Beitrag  $\sigma_j^d$  sowie der paramagnetische Beitrag  $\sigma_j^p$  bestimmt, wobei für den gekoppelten Anteil des paramagnetischen Beitrags die CPSCF-Gleichungen für die gestörte Dichte  $\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B$  gelöst werden.

Es wurde bereits diskutiert, dass die Matrix  $\mathbf{P} \mathbf{Q}^B$  nicht translationsinvariant ist. Dies gilt sogar für den gesamten, Dichtematrix-verknüpften Beitrag des statischen paramagnetischen Terms,  $\mathbf{P} \mathbf{Q}^B - \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P}$ . Demzufolge können auch die gekoppelten Beiträge  $\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B$  nicht translationsinvariant sein, da sie im Ensemble kontrahiert mit der Matrix  $\mathbf{h}^{m_j}$  den gesamten paramagnetischen Beitrag darstellen, der aber translationsinvariant ist.

Könnte man die CPSCF-Gleichungen direkt für die effektive 'response' Dichte lösen:

$$\tilde{\mathbf{P}}^B = \mathbf{P} \mathbf{Q}^B + \mathbf{P}^B,$$

so würde man vermeiden, dass sich *nach* der aufwendigen Lösung der CPSCF-Gleichung translationsvariante Terme kompensieren, die man zuvor aufwendig bestimmt hätte.

Zu diesem Zweck ergänzen wir die CPSCF-Gleichungen derart, dass es möglich wird, direkt für die effektive 'response' Dichte  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  zu lösen. Die Kompensation von translationsvarianten Größen vollzieht sich dabei zum größten Teil *vor* der Lösung der CPSCF-Gleichungen innerhalb der rechten Seite der 'response' Gleichungen.

Zur Erweiterung beginnen wir mit der Dichtematrix-basierten Darstellung der CPSCF-Gleichungen 3.34, wobei an dieser Stelle die allgemeine Störung  $x$  durch die Störung des äußeren Magnetfelds  $B$  ersetzt wird:

$$\mathbf{F} \mathbf{P}_{vo}^B \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{P}_{vo}^B \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo} [\mathbf{P}^B] = -\mathbf{F}_{vo}^{(B)} + \mathbf{S}_{vo}^B \mathbf{P} \mathbf{F}.$$

Nun erweitern wir beide Seiten derart, dass die linke Seite der Gleichung ihre ursprüngliche Struktur beibehält, lediglich  $\mathbf{P}^B$  durch  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  ersetzt wird:

$$\mathbf{F} \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B \mathbf{S} - \mathbf{S} \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo} [\tilde{\mathbf{P}}^B] = -\mathbf{F}_{vo}^{(B)} + \mathbf{S}_{vo}^B \mathbf{P} \mathbf{F} + \mathbf{F} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{S} - \mathbf{S} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo} [\mathbf{P} \mathbf{Q}^B],$$

wobei die rechte Seite des Gleichungssystems durch den Term

$$\mathbf{F} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{S} - \mathbf{S} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo} [\mathbf{P} \mathbf{Q}^B]$$

ergänzt wurde.

Werden nun besetzt-besetzte und virtuell-virtuelle Beiträge innerhalb des Kopplungsterms  $\mathbf{G}_{vo} [\tilde{\mathbf{P}}^B]$  von der linken auf die rechte Seite verschoben, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B \mathbf{S} - \mathbf{S} \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B \mathbf{F} + \mathbf{G}_{vo} [\tilde{\mathbf{P}}_{ov}^B + \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B] &= -\mathbf{F}_{vo}^{(B)} + \mathbf{S}_{vo}^B \mathbf{P} \mathbf{F} \\ &+ \mathbf{F} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{S} - \mathbf{S} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{F} \\ &+ \mathbf{G}_{vo} [\mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} + (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} + (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo}] \end{aligned} \quad (4.21)$$

Mit dieser Erweiterung der CPSCF-Gleichung und einer neuen rechten Seite des Gleichungssystems wird es möglich, die CPSCF-Gleichungen direkt für die effektive 'response' Dichte  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  zu lösen. Wie im Falle der konventionellen Formulierung bedarf es der CPSCF-Gleichung zur Bestimmung der besetzt-virtuellen und virtuell-besetzten Subraumprojektionen der 'response' Dichte  $\tilde{\mathbf{P}}^B$ , während besetzt-besetzte und virtuell-virtuelle Subraumprojektionen direkt bestimmt werden können:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}}_{oo}^B &= (\mathbf{P} Q^B)_{oo} - \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} \\ \tilde{\mathbf{P}}_{vv}^B &= (\mathbf{P} Q^B)_{vv} .\end{aligned}$$

Es zeigt sich, dass die direkte Lösung der CPSCF-Gleichung nach der effektiven 'response' Dichte tatsächlich effizienter ist (da sich langreichweitige Effekte, die aus der Translationsvarianz herrühren, schon im Vorhinein kompensieren): bei Verwendung von Integralabschätzern werden typischerweise 10% weniger Integrale benötigt als im konventionellen Verfahren. Auch konvergiert der iterative SCF-Prozess schneller mit ca. 1-2 weniger Iterationen.

### 4.2.3 Veranschaulichung einzelner Beiträge: IGSCs

Mit der Verwendung des verteilten Eichursprungsansatzes, welcher auch der GIAO-Theorie zugrunde liegt, werden lokal induzierte Ströme um individuelle Zentren – im Falle der GIAO-Theorie um die Atomkerne – beschrieben [71]. Um Einflüsse dieser lokalen Ströme auf den gesamten Abschirmtensor (der die Abschirmung an einem Kern  $j$  beschreibt) abschätzen zu können, führen wir das Konzept der IGSCs ('individual gauge shielding contributions') ein.

Der diamagnetische Verschiebungstensor,

$$\sigma_j^d = Tr[ \mathbf{P} \{ (\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle \} ] ,$$

kann wie folgt in einzelne Beiträge um atomare Zentren zerlegt werden:

$$\sigma_j^d = \sum_A^{NAtoms} \left( \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu}^{NBasis} \mathbf{P}_{\mu\nu} \{ (\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle \}_{\mu\nu} \right) .$$

Dazu wurde die Summe, die über alle Basisfunktionen  $\chi_{\mu}$  läuft, aufgespalten in eine Summe über alle Basisfunktionen zentriert an einem Atom  $A$  innerhalb einer Summe über alle Atomzentren des molekularen Systems. Wir definieren nun den inneren Term

$$(\sigma_j^d)^A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu}^{NBasis} \mathbf{P}_{\mu\nu} \{ (\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle \}_{\mu\nu}$$

als den diamagnetischen Beitrag von Atomzentrum  $A$  zum Verschiebungstensor, der die Abschirmung von Kern  $j$  beschreibt: 'the individual gauge shielding contribution' (IGSC( $\sigma_j^d$ )).

Folglich kann man den diamagnetischen Verschiebungstensor als Summe über alle diamagnetischen IGSCs des Systems darstellen:

$$\sigma_j^d = \sum_A^{NAtoms} (\sigma_j^d)^A .$$

Analog definieren wir die paramagnetischen IGSCs,  $IGSC(\sigma_j^p)$ , die den paramagnetischen Beitrag von Atomzentrum  $A$  zum Verschiebungstensor  $\sigma_j$  beschreiben:

$$(\sigma_j^p)^A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu}^{NBasis} \mathbf{h}_{\mu\nu}^{m_j} \{ \mathbf{P}^Q{}^B + \mathbf{P}^B \}_{\mu\nu} .$$

Der paramagnetische Verschiebungstensor lässt sich darstellen als:

$$\sigma_j^p = \sum_A^{NAtoms} (\sigma_j^p)^A .$$

Das vorgestellte Konzept der IGSCs ist ein nützlicher Ansatz, den Einfluß einzelner gauge-Zentren auf den gesamten Abschirmtensor zu beschreiben. Hier werden die Beiträge von Basisfunktionen zusammengefasst, die an einem Atom zentriert sind, wobei die Position des entsprechenden Atoms aufgrund der GIAO-Formulierung gleichzeitig das Zentrum des zugehörigen lokalen induzierten Stroms darstellt. Die IGSCs sind normiert in dem Sinne, dass die Summe aller IGSCs die physikalische Observable darstellt und die Anzahl der IGSCs durch die Anzahl der Atome bestimmt ist, da jedes IGSC einem bestimmten Kern zugeordnet ist.

Als Beispiel seien die isotropen dia- und paramagnetischen IGSCs eines linearen Alkans mit 20 Kohlenstoffatomen in Abbildung 4.1 betrachtet, berechnet mit GIAO-HF und der Basis 6-31G\*. Die isotropen IGSCs sind wie folgt definiert:

$$\frac{1}{3} [IGSC(\sigma_j^{xx}) + IGSC(\sigma_j^{yy}) + IGSC(\sigma_j^{zz})] .$$

Aus Abbildung 4.1 geht hervor, dass sowohl  $IGSC(\sigma_j^d)$  als auch  $IGSC(\sigma_j^p)$  von einer starken Abstandsabhängigkeit dominiert werden. Dies ist aus physikalischen Überlegungen nicht anders zu erwarten. Zum einen sind  $\sigma_j^d$  und  $\sigma_j^p$  translationsinvariant, was sich direkt auch auf  $IGSC(\sigma_j^d)$  und  $IGSC(\sigma_j^p)$  überträgt. D.h. es sind keine Überlagerungen durch etwaige translationsvariante Größen zu erwarten. Zum anderen gehen aber in  $\sigma_j^d$  und  $\sigma_j^p$  die Terme  $(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc}$  bzw.  $\mathbf{h}^{m_j}$  ein, die, wie aus Gleichung 4.14 und Gleichung 4.15 ersichtlich, zu einer  $r^{-2}$  Abstandsabhängigkeit führen. Diese Abstandsabhängigkeit reflektiert das Gesetz von Biot-Savart [79], nach welchem das durch einen induzierten Strom hervorgerufene magnetische Feld im Abstand  $r$  proportional zu  $r^{-2}$  ist.

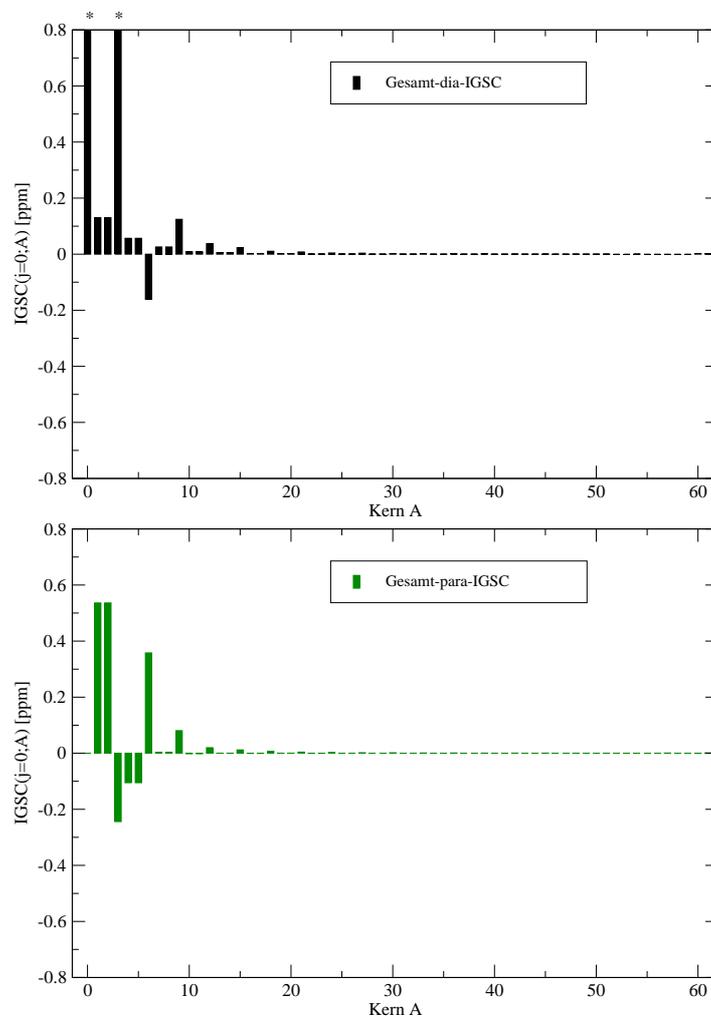


Abbildung 4.1: Isotrope diamagnetische und paramagnetische IGSCs für Kerne A eines linearen Alkans ( $C_{20}H_{42}$ ). Die Kerne A sind nach Konnektivität [42] geordnet, wodurch der Abstand zum abgeschirmten Kern j mit steigendem A zunimmt. Methode: GIAO-HF/6-31G\*. Die gesamte (isotrope) diamagnetische Verschiebung ist 30.11 ppm, die gesamte (isotrope) paramagnetische Verschiebung ist 1.12 ppm. (\* Diamagnetische IGSC für Atom A=0 ist 17.82 ppm, für Atom A=3 beträgt sie 11.75 ppm)

#### 4.2.4 Komponenten des paramagnetischen Abschirmtensors $\sigma_j^p$

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln besprochen, haben wir zwei äquivalente Darstellungen des paramagnetischen Abschirmtensors  $\sigma_j^p$ . Die eine basiert auf der Lösung der konventionellen CPSCF-Gleichung zur Bestimmung von  $\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B$ :

$$\begin{aligned}\sigma_j^p &= \underbrace{Tr[\mathbf{h}^{m_j}\{\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}S^B\mathbf{P}\}]}_{\sigma_j^{p,stat}} + \underbrace{Tr[\mathbf{h}^{m_j}\{\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B\}]}_{\sigma_j^{p,coupl}} \\ &= \sigma_j^{p,stat} + \sigma_j^{p,coupl}\end{aligned}\quad (4.22)$$

Die andere basiert auf der erweiterten CPSCF-Gleichung, mit der direkt für die effektive 'response' Dichte  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  gelöst wird. Auch für diesen Fall finden wir eine Aufspaltung in Terme die statisch (unabhängig von CPSCF) und gekoppelt (Lösung von CPSCF) sind:

$$\begin{aligned}\sigma_j^p &= \underbrace{Tr[\mathbf{h}^{m_j}\{\tilde{\mathbf{P}}_{oo}^B + \tilde{\mathbf{P}}_{vv}^B\}]}_{\tilde{\sigma}_j^{p,stat}} + \underbrace{Tr[\mathbf{h}^{m_j}\{\tilde{\mathbf{P}}_{ov}^B + \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B\}]}_{\tilde{\sigma}_j^{p,coupl}} \\ &= \tilde{\sigma}_j^{p,stat} + \tilde{\sigma}_j^{p,coupl}\end{aligned}\quad (4.23)$$

Betrachten wir nun die IGSCs der einzelnen statischen und gekoppelten Beiträge aus Gleichung 4.22 zum paramagnetischen Verschiebungstensor, so finden wir im oberen Teil von Abbildung 4.2 unsere Erwartungen bestätigt: aufgrund der Translationsvarianz von  $\sigma_j^{p,stat}$  (weil  $\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}S^B\mathbf{P}$  translationsvariant) gehorchen die statischen IGSCs nicht allein der Biot-Savart'sche Abstandsabhängigkeit. Gleiches muss dann für die gekoppelten IGSCs gelten, da sie erst in der Summe den paramagnetischen Verschiebungstensor ergeben, der dann der Biot-Savart'sche Abstandsabhängigkeit gehorcht.

Werden die CPSCF-Gleichungen dagegen für die effektive 'response' Matrix  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  gelöst, mit der sich direkt der gesamte, translationsinvariante paramagnetische Verschiebungstensor darstellen lässt:  $\sigma_j^p = Tr[\mathbf{h}^{m_j}\{\tilde{\mathbf{P}}^B\}]$ , so finden wir, dass schon die entsprechenden statischen ( $\tilde{\sigma}_j^{p,stat}$ ) und gekoppelten ( $\tilde{\sigma}_j^{p,coupl}$ ) Beiträge aus Gleichung 4.23 der Biot-Savart'sche Abstandsabhängigkeit genügen (siehe Abbildung 4.2 unten).

Es sei an dieser Stelle festgehalten, dass in der konventionellen Formulierung nach Gleichung 4.22 sowohl der statische als auch der gekoppelte Term unphysikalisch langreichweitige Beiträge liefern, die sich erst in der Summe zu physikalisch sinnvollen (dem Biot-Savart-Gesetz entsprechenden) Beiträgen kompensieren (siehe Abbildung 4.2 oben). Grund hierfür ist, dass durch die Formulierung in der GIAO-Basis neue translationsvariante Terme, wie z. B.  $\mathbf{P}Q^B$  entstehen, die für sich genommen unphysikalisch sind.

Nutzt man dagegen die neuen, erweiterten CPSCF-Gleichungen (siehe Abschnitt 4.2.2), so zeigen schon die einzelnen Beiträge, der statische und gekoppelte Anteil aus Gleichung 4.23, das korrekte physikalische Verhalten.

#### 4.2.5 Alternative Formulierung des Abschirmtensors unter Verwendung von $\mathbf{P}^{m_j}$

Entsprechend Dalgarno's Austauschtheorem [80] gibt es für gemischte Terme zweiter Ordnung verschiedene, äquivalente Formulierungen. Für den konkreten Fall des NMR-Verschie-

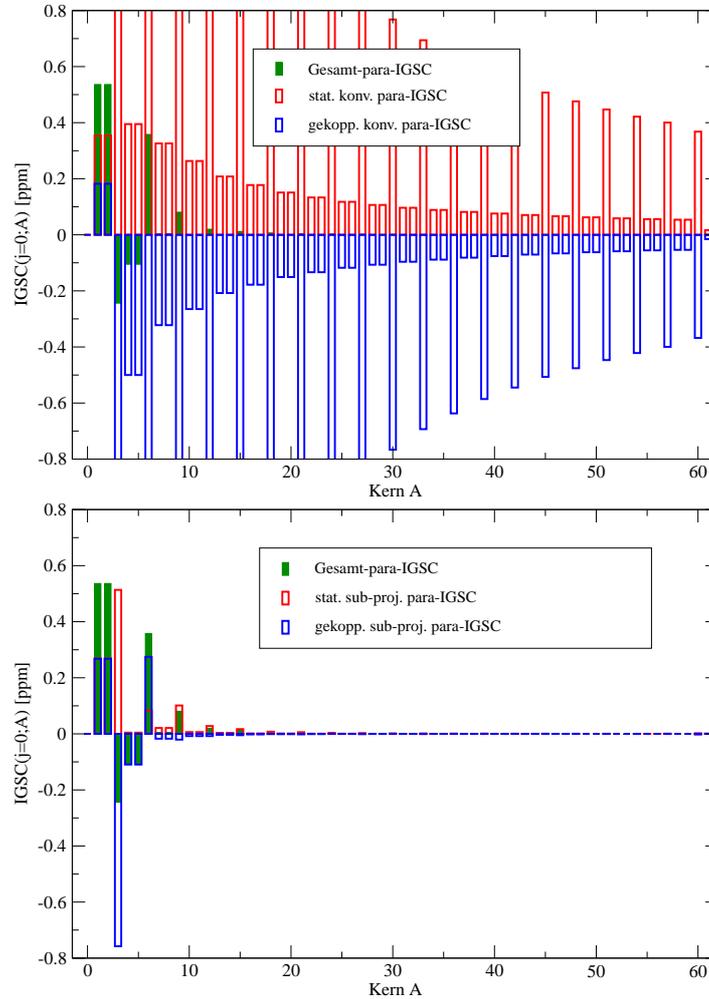


Abbildung 4.2: Isotrope paramagnetische IGSCs und deren statische und gekoppelte Beiträge für  $C_{20}H_{42}$  (GIAO-HF/6-31G\*). Der obere Teil der Abbildung bezieht sich auf die Aufteilung in statische und gekoppelte Anteile entsprechend der konventionellen Lösung (konv.) der CPSCF-Gleichung für  $\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B$  (siehe Gleichung 4.22), wobei der statische Term mit  $(\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}S^B\mathbf{P})\mathbf{h}^{m_j}$ , der gekoppelte Term mit  $(\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B)\mathbf{h}^{m_j}$  verknüpft ist. Der untere Teil der Abbildung bezieht sich auf die erweiterten CPSCF-Gleichungen (Gleichung 4.21), die direkt für die Subraum-Projektionen (sub-proj.) von  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  lösen. Der statische und gekoppelte Beitrag entsprechen denen aus Gleichung 4.23, wobei ersterer mit  $(\tilde{\mathbf{P}}_{oo}^B + \tilde{\mathbf{P}}_{vv}^B)\mathbf{h}^{m_j}$  und letzterer mit  $(\tilde{\mathbf{P}}_{ov}^B + \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B)\mathbf{h}^{m_j}$  verknüpft ist.

bungstensors ist es möglich, eine alternative Formulierung zu erhalten, die von der 'response' Dichte erster Ordnung in Bezug auf das kernmagnetische Moment und nicht wie konventionell in Bezug auf das äußere Magnetfeld abhängt. Physikalisch kann man die alternativen Darstellungen wie folgt interpretieren: in der konventionellen Darstellung des Verschiebungstensors über  $\mathbf{P}^B$  wird die Antwort (response) der elektronischen Struktur auf das äußere Feld bestimmt, dieses induzierte Feld tritt dann in Wechselwirkung mit dem kernmagnetischen Moment, während in der Darstellung über  $\mathbf{P}^{m_j}$  der 'response' auf das lokale kernmagnetische Moment bestimmt wird, und dieser dann mit dem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung tritt.

Die alternative Formulierung erhält man, indem man die SCF-Energie zunächst nach dem äußeren Feld und danach nach dem kernmagnetischen Moment ableitet. Wir nutzen hier, wie auch für den ursprünglichen Ausdruck des Verschiebungstensors, die GIAO-Formulierung, in der die verwendeten Basisfunktionen abhängig vom äußeren Magnetfeld  $B$  sind. Die erste Ableitung ergibt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial B} &= Tr [\mathbf{P}^B \mathbf{h} + \mathbf{P} \mathbf{h}^B + \mathbf{P}^B \mathbf{G}[\mathbf{P}] + \frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{G}^B[\mathbf{P}]] \\ &= Tr [\mathbf{P}^B \mathbf{F} + \mathbf{P} \mathbf{h}^B + \frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{G}^B[\mathbf{P}]] \\ &= Tr [-\mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} \mathbf{F} + \mathbf{P} \mathbf{h}^B + \frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{G}^B[\mathbf{P}]] .\end{aligned}$$

Wie schon in der Herleitung des konventionellen Ausdrucks des Verschiebungstensors wurde hier verwendet, dass die Fockmatrix,  $\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{G}[\mathbf{P}]$ , keine gemischten virtuell-besetzten oder besetzt-virtuellen Subraumprojektionen besitzt. Deshalb bleibt als Kontraktion der 'response' Dichte mit der Fockmatrix nur diejenige, die den besetzt-besetzten Raum betrifft, übrig. Für diese gilt:  $\mathbf{P}_{oo}^B = -\mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P}$ .

Für die gemischte Ableitung zweiter Ordnung ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned}\sigma_j = \frac{\partial^2 E}{\partial m_j \partial B} &= Tr [ -\mathbf{P}^{m_j} (\mathbf{S}^B \mathbf{P} \mathbf{F} + \mathbf{F} \mathbf{P} \mathbf{S}^B) - \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} (\mathbf{h}^{m_j} + \mathbf{G}[\mathbf{P}^{m_j}]) \\ &\quad + \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{h}^B + \mathbf{P} \mathbf{h}^{B, m_j} \\ &\quad + \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{G}^B[\mathbf{P}] ] .\end{aligned}$$

Sortiert man nun nach solchen Termen, die mit der 'response' Dichte  $\mathbf{P}^{m_j}$  verknüpft sind, und nach solchen, die nicht mit dieser verknüpft sind, so erhält man:

$$\begin{aligned}\sigma_j &= Tr [ \mathbf{P}^{m_j} [\mathbf{F}^{(B)} - (\mathbf{S}^B \mathbf{P} \mathbf{F} + \mathbf{F} \mathbf{P} \mathbf{S}^B) - \mathbf{G}[\mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P}]] \\ &\quad + \mathbf{P} \mathbf{h}^{B, m_j} - \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} (\mathbf{h}^{m_j}) ]\end{aligned}\tag{4.24}$$

An dieser Stelle soll kurz darauf hingewiesen werden, dass im Falle einer  $B$ -Feld unabhängigen Basis (also im Fall des 'single origin' Ansatzes) sich der Ausdruck in Gleichung 4.24 reduzieren würde zu:

$$\sigma_j^{single} = Tr [\mathbf{P} \mathbf{h}^{B, m_j} + \mathbf{P}^{m_j} \mathbf{h}^B] .$$

Die Terme der zweiten Zeile in Gleichung 4.24, die nicht mit der 'response' Dichte verknüpft sind, sind identisch zu dem diamagnetischen und dem statischen paramagnetischen Beitrag,

die wir schon aus der ursprünglichen Formulierung des Verschiebungstensors kennen (siehe Gleichung 4.16, 4.18 und 4.22):

$$\begin{aligned} [\mathbf{P}\mathbf{h}^{B,m_j} - \mathbf{P}\mathbf{S}^B\mathbf{P}(\mathbf{h}^{m_j})] &= \underbrace{[\mathbf{P}\{(\mathbf{h}^{B,m_j})^{loc} + \langle T^B \mathbf{h}^{m_j} \rangle\}]}_{\sigma_j^d} + \underbrace{[\mathbf{h}^{m_j}\{\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}\mathbf{S}^B\mathbf{P}\}]}_{\sigma_j^{p,stat}} \\ &= \sigma_j^d + \sigma_j^{p,stat} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Der verbleibende Term, welcher mit der 'response' Dichte verknüpft ist, kann daher als der aus Gleichung 4.22 bekannte, gekoppelte paramagnetische Term identifiziert werden:

$$\sigma_j^{p,coupl} = Tr[\mathbf{P}^{m_j}\mathbf{Y}^B] = Tr[\mathbf{h}^{m_j}(\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B)], \quad (4.26)$$

wobei für  $\mathbf{Y}^B$  der folgende Ausdruck verwendet wurde:

$$\mathbf{Y}^B = \mathbf{F}^{(B)} - (\mathbf{S}^B\mathbf{P}\mathbf{F} + \mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S}^B) - \mathbf{G}[\mathbf{P}\mathbf{S}^B\mathbf{P}].$$

Folglich lässt sich der gesamte paramagnetische Verschiebungstensor (äquivalent zu Gleichung 4.20) in der alternativen Formulierung darstellen als:

$$\sigma_j^p = Tr[\mathbf{h}^{m_j}(\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}\mathbf{S}^B\mathbf{P})] + Tr[\mathbf{P}^{m_j}\mathbf{Y}^B] \quad (4.27)$$

Wie bereits diskutiert, ist der erste Term aus Gleichung 4.27 ( $\sigma_j^{p,stat}$ ) translationsvariant und besitzt deswegen langreichweitige unphysikalische Beiträge. Das gleiche gilt nun auch für den neu formulierten gekoppelten Term (der zweite Term in Gleichung 4.27), der die langreichweitigen unphysikalischen Beiträge des statischen Terms kompensieren muss. Obwohl also die Störung durch das kernmagnetische Moment physikalisch eine lokale Störung ist, muss in dieser Formulierung  $\mathbf{P}^{m_j}$  so bestimmt sein, dass zusätzlich zur Beschreibung des 'response' auch die langreichweitigen Beiträge des statischen Terms kompensiert werden.

Eine Möglichkeit, sich ausschließlich auf die Bestimmung des physikalisch signifikanten Anteils der 'response' Matrix zu beschränken (indem man die GIAO-Entwicklung außerhalb des physikalisch relevanten Bereichs abbricht) soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

Bevor wir allerdings im nächsten Abschnitt zum Abbruch der GIAO-Entwicklung kommen, soll an dieser Stelle noch kurz eine alternative Herleitung des Ausdrucks für den gekoppelten Abschirmtensor  $\tilde{\sigma}_j^{p,coupl}$  dargestellt werden, die es erlaubt  $\tilde{\sigma}_j^{p,coupl}$  ausschließlich in Abhängigkeit von  $\mathbf{P}^{m_j}$  darzustellen:

#### 4.2.6 Bestimmung von $\tilde{\sigma}_j^{p,coupl}$ über die Z-Vektor Methode

Betrachten wir einen Teil des gekoppelten, paramagnetischen Abschirmtensors aus Gleichung 4.23:

$$Tr(\mathbf{h}^{m_j}\tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B). \quad (4.28)$$

Die entsprechende CPSCF-Gleichung zum Lösen nach  $\tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B$  ist in Kurzform gegeben als:

$$\mathbf{A}\tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B = -\tilde{\mathbf{Y}}_{vo}^B,$$

mit der rechten Seite (siehe Gleichung 4.21):

$$\tilde{\mathbf{Y}}_{vo}^B = \mathbf{F}_{vo}^{(B)} - \mathbf{S}_{vo}^B \mathbf{P} \mathbf{F} - \mathbf{F} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} \mathbf{S} + \mathbf{S} (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} \mathbf{F} - \mathbf{G}_{vo} [\mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} + (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} + (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo}] .$$

Nutzen wir die Inverse der symmetrischen, positiv-definiten Hessian-Matrix  $\mathbf{A}$ , so können wir das Argument der Spur in Gleichung 4.28 ebenso schreiben als:

$$\mathbf{h}^{m_j} \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B = -\mathbf{h}^{m_j} \mathbf{A}^{-1} \tilde{\mathbf{Y}}_{vo}^B .$$

Im Sinne des Z-Vektor Tricks [81] können wir anstelle der ursprünglichen CPSCF-Gleichung auch die Z-Vektor Gleichung:

$$\mathbf{Z}^\dagger = \mathbf{h}^{m_j} \mathbf{A}^{-1}$$

bzw.

$$\mathbf{A} \mathbf{Z} = (\mathbf{h}^{m_j})^\dagger = -\mathbf{h}^{m_j}$$

lösen, um den gesuchten Erwartungswert zu erhalten. Da die rechte Seite der Z-Vektor Gleichung identisch mit der rechten Seite der CPSCF-Gleichung ist, wenn man für  $\mathbf{P}_{vo}^{m_j}$  lösen würde, muss gelten:  $\mathbf{Z} = \mathbf{P}_{vo}^{m_j}$ . Damit haben wir aber einen alternativen Ausdruck für Gleichung 4.28 gefunden:

$$\text{Tr}(\mathbf{h}^{m_j} \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B) = \text{Tr}(\mathbf{P}_{ov}^{m_j} \tilde{\mathbf{Y}}_{vo}^B) .$$

In vollständiger Analogie und unter Berücksichtigung von  $\tilde{\mathbf{Y}}_{ov}^B = -(\tilde{\mathbf{Y}}_{vo}^B)^\dagger$  erhalten wir:

$$\text{Tr}(\mathbf{h}^{m_j} \tilde{\mathbf{P}}_{ov}^B) = \text{Tr}(\mathbf{P}_{vo}^{m_j} \tilde{\mathbf{Y}}_{ov}^B) .$$

Schließlich lässt sich der gekoppelte paramagnetische Abschirmtensor vollständig darstellen als:

$$\tilde{\sigma}_j^{p,coupl} = \text{Tr} \left[ \mathbf{h}^{m_j} (\tilde{\mathbf{P}}_{ov}^B + \tilde{\mathbf{P}}_{vo}^B) \right] = \text{Tr} \left[ \mathbf{P}^{m_j} \tilde{\mathbf{Y}}^B \right] ,$$

wobei

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{Y}}^B &= \mathbf{F}^{(B)} - (\mathbf{S}^B \mathbf{P} \mathbf{F} + \mathbf{F} \mathbf{P} \mathbf{S}^B) \\ &\quad - \mathbf{G} [\mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} + (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} + (\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo}] \\ &\quad + \mathbf{F} ((\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} - \mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{S} \\ &\quad - \mathbf{S} ((\mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{ov} - \mathbf{P} \mathbf{Q}^B)_{vo} \mathbf{F} . \end{aligned} \tag{4.29}$$

## 4.2.7 Möglichkeit des Abbruchs der GIAO-Basisentwicklung

Die Einführung der GIAO-Basis wurde nötig, um induzierte lokale Ströme möglichst adäquat, gleichwertig und unabhängig von ihrer Position im Molekül beschreiben zu können. Die lokalen Ströme beeinflussen den Verschiebungstensor entsprechend dem Biot-Savart-Gesetz mit einer  $r^{-2}$  Abstandsabhängigkeit. Das bedeutet aber, es muss eine bestimmte Sphäre  $R_{trunc}$  um den zentralen, abgeschirmten Kern  $j$  geben, außerhalb derer der Einfluss der induzierten Ströme zu keinen numerisch signifikanten Beiträgen mehr führt. Das wiederum bedeutet aber, dass für diese entfernte Region die Beschreibung der Ströme mithilfe

der GIAO-Basis nicht mehr notwendig ist, so dass man außerhalb der Sphäre  $R_{trunc}$  die GIAO-Entwicklung abbrechen könnte.

Es gilt also zwei Probleme zu lösen. Zum einen muss ein Weg gefunden werden, wie man *a priori* die signifikante Sphäre  $R_{trunc}$  bestimmen kann. Zum anderen bedarf es eines Verfahrens, welches vorgibt, wie man den vorgeschlagenen Abbruch der GIAO-Entwicklung umsetzen kann.

An dieser Stelle soll mit der Diskussion des zweiten Punktes begonnen werden (unter der Annahme, dass  $R_{trunc}$  schon bestimmt ist). Die eher technische Vorgehensweise zur Bestimmung von  $R_{trunc}$  wird im Anschluß daran diskutiert.

## 4.2.8 Anwendung des Abbruchs der GIAO-Entwicklung

Da der diamagnetische Teil nicht von der 'response' Dichte abhängt und sonst nur Ableitungen von Einelektronentermen einfließen, ist es nicht aufwendig, den kompletten diamagnetischen Abschirmtensor zu berechnen, ohne sich über einen möglichen Abbruch der GIAO-Entwicklung Gedanken machen zu müssen.

Der paramagnetische Beitrag dagegen enthält die Abhängigkeit von der 'response' Dichte. Hier wäre es daher wünschenswert, die 'response' Gleichungen möglichst nur für den Teil zu lösen, der physikalisch sinnvoll ist und alles andere zu vernachlässigen.

Zu diesem Zweck wollen wir zunächst untersuchen, wie man einen Abbruch der GIAO-Entwicklung für den von  $\mathbf{P}^B$  abhängigen paramagnetischen Beitrag umsetzen kann, wenn die signifikante Sphäre  $R_{trunc}$  bekannt ist.

Betrachten wir dazu den ursprünglichen, translationsinvarianten paramagnetischen Verschiebungstensors (nach Ribas Prado et al. [77]) aus Gleichung 4.19:

$$\sigma_j^p = Tr[ \mathbf{h}^{m_j} \{ \mathbf{P}Q^B + \mathbf{P}^B \} ] .$$

Der Term  $\mathbf{P}Q^B$  resultiert exklusiv aus dem GIAO-Ansatz. Um die GIAO-Entwicklung für diesen speziellen Term abzubrechen, ist es offensichtlich, dass man die folgende Projektion anwenden kann, die  $\mathbf{P}Q^B$  auf Beiträge von Basisfunktionen reduziert, die innerhalb der Sphäre  $R_{trunc}$  liegen:

$$(\mathbf{P}Q^B) \rightarrow \mathbf{o}(\mathbf{P}Q^B)\mathbf{o}$$

Hierbei hat die Projektionsmatrix  $\mathbf{o}$  Diagonalelemente von eins, falls das Zentrum der entsprechenden Basisfunktion innerhalb von  $R_{trunc}$  liegt und Null-Elemente sonst.

Nutzt man zyklische Permutationen innerhalb der Spur aus, so kann die Projektion von  $\mathbf{P}Q^B$  auf  $\mathbf{h}^{m_j}$  übertragen werden:

$$Tr[\mathbf{h}^{m_j} \mathbf{o}(\mathbf{P}Q^B)\mathbf{o}] = Tr[(\mathbf{o}\mathbf{h}^{m_j}\mathbf{o})(\mathbf{P}Q^B)] .$$

Da aber nicht nur  $\mathbf{P}Q^B$ , sondern auch  $\mathbf{P}^B$  mit  $\mathbf{h}^{m_j}$  kontrahiert wird und zudem verlangt wird, dass auch nach Anwendung des Abbruchs der GIAO-Entwicklung der gesamte paramagnetische Term translationsinvariant bleibt, müssen alle Terme konsistent abgebrochen

werden. Der abgebrochene paramagnetische Gesamtterm wird dann zu:

$$\begin{aligned}
\sigma_j^{p, trunc} &= Tr[\mathbf{oh}^{m_j} \mathbf{o}\{\mathbf{P}Q^B + \mathbf{P}^B\}] \\
&= Tr[\mathbf{oh}^{m_j} \mathbf{o}\tilde{\mathbf{P}}^B] \\
&= Tr[\mathbf{h}_{trunc}^{m_j} \tilde{\mathbf{P}}^B].
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Mit diesem Schema wurde eine Möglichkeit vorgestellt, wie der Abbruch der GIAO-Entwicklung auf den gesamten paramagnetischen Abschirmtensor angewendet werden kann. Damit ist es möglich, für eine wohlgewählte Sphäre  $R_{trunc}$  auch mit Abbruch der GIAO-Entwicklung numerisch gleiche Ergebnisse zu erhalten.

Dieses Schema ist (soweit bisher vorgestellt) eher von theoretischem Interesse als von praktischem Nutzen, da die aufwendige Berechnung von  $\mathbf{P}^B$  bzw.  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  unabhängig vom darauffolgendem Abbruch der GIAO-Entwicklung erfolgt, man also während der Aufstellung und Lösung der CPSCF-Gleichungen nicht von der verminderten Dimension der abgebrochenen GIAO-Entwicklung profitiert.

Verknüpft man dagegen den Ausdruck des von  $\mathbf{P}^{m_j}$  abhängigen paramagnetischen Verschiebungstensors (Gleichung 4.27) mit dem gefundenen Resultat, dass man für einen konsistenten Abbruch der GIAO-Entwicklung den Term  $\mathbf{h}_{trunc}^{m_j} = \mathbf{oh}^{m_j} \mathbf{o}$  sowohl im statischen als auch im gekoppelten Ausdruck verwenden muss, so kann man analog zum abgebrochenen und von  $\mathbf{P}^B$  abhängigen Ausdruck:

$$\sigma_j^p = Tr[\mathbf{h}_{trunc}^{m_j} (\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}\mathbf{S}^B\mathbf{P})] + Tr[\mathbf{h}_{trunc}^{m_j} (\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B)] \tag{4.31}$$

den entsprechenden von  $\mathbf{P}^{m_j}$  abhängigen Ausdruck wie folgt formulieren:

$$\sigma_j^p = Tr[\mathbf{h}_{trunc}^{m_j} (\mathbf{P}Q^B - \mathbf{P}\mathbf{S}^B\mathbf{P})] + Tr[\mathbf{P}_{trunc}^{m_j} \mathbf{Y}^B]. \tag{4.32}$$

Im Unterschied zur nicht abgebrochenen Entwicklung (Gleichung 4.27) geht in den statischen Teil, genau wie in Gleichung 4.31, die abgebrochene Matrix  $\mathbf{h}_{trunc}^{m_j}$  ein, während in den gekoppelten Teil die 'response' Matrix  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$  eingeht, die in diesem Fall von der abgebrochenen rechten Seite  $-\mathbf{h}_{trunc}^{m_j}$  und nicht wie  $\mathbf{P}^{m_j}$  in Gleichung 4.27 von der vollständigen Darstellung der rechten Seite  $-\mathbf{h}^{m_j}$  abhängt. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass der Abbruch der GIAO-Entwicklung auch bei Darstellung über die 'response' Dichte infolge der Störung durch das kernmagnetische Moment konsistent für alle Beiträge vollzogen wird.

Im Gegensatz aber zu Gleichung 4.31 wird der Abbruch der GIAO-Entwicklung in Gleichung 4.32 nicht mehr unabhängig von der Lösung der CPSCF-Gleichung vollzogen, so dass schon während der Lösung dieser Gleichungen vom Abbruch der GIAO-Entwicklung und damit von der Lokalität der Störung durch das kernmagnetische Moment profitiert werden kann, sich also die CPSCF-Gleichungen so auf den physikalisch relevanten Teil reduzieren lassen.

Mit Gleichung 4.32 wurde die zentrale Gleichung der 'nuclei-selected NMR shielding' Methode [20] vorgestellt. Durch die Formulierung des paramagnetischen Beitrags über  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$  und  $\mathbf{h}_{trunc}^{m_j}$  wurde nicht nur eine Formulierung vorgestellt, die es erlaubt, den Abschirmtensor

über die gestörte Dichte infolge einer lokalen Störung, des kernmagnetischen Moments, auszudrücken, sondern auch aufgezeigt, wie man die GIAO-Entwicklung des paramagnetischen Beitrags konsistent abrechnen kann. Durch beide Punkte wird eine sublinear-skalierende Berechnung des NMR-Abschirmtensors für einzelne Kerne möglich.

Die bereits vorgestellte Formulierung der 'nuclei-selected NMR shielding' Methode gilt für eine vorgegebene signifikante Sphäre (welche die Projektionsmatrix  $\mathbf{o}$  bestimmt) zum Abbruch der GIAO-Entwicklung. Wie solch eine Sphäre praktisch bestimmt werden kann, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 4.2.9 Bestimmung der signifikanten Sphäre $R_{trunc}$

Zur Bestimmung der signifikanten Sphäre  $R_{trunc}$  nutzen wir eine Beobachtung, die aus der Erweiterung der CPSCF Gleichung resultiert. Im unteren Teil von Abbildung 4.2 konnte man feststellen, dass bei Verwendung der subraumprojizierten effektiven Dichtematrix sowohl der statische als auch der gekoppelte paramagnetische Abschirmungsterm (Gleichung 4.23) ein analoges physikalisches Abstandsverhalten aufweisen wie auch der gesamte paramagnetische Abschirmungsterm (im Gegensatz zur konventionellen Formulierung, Abbildung 4.2 oberer Teil).

Da der statische Abschirmungsterm schon vor dem Lösen der CPSCF-Gleichungen bekannt ist, nutzen wir diesen, um die Ausdehnung des gesamten paramagnetischen Abschirmtensors abzuschätzen.

Um die Sphäre  $R_{trunc}$  zu bestimmen, die hinreichend zur adäquaten Beschreibung des paramagnetischen Abschirmtensors eines zentralen Kerns  $j$  ist, wählen wir zunächst diejenigen signifikanten statischen IGSCs  $\tilde{\sigma}_j^{p,stat}$  aus, die betragsmäßig größer als ein vorgegebener Schwellenwert ( $\vartheta_{IGSC}$ ) sind. Dazu wird das Molekül so verschoben, dass der zentrale Kern  $j$  im Ursprung des Koordinatensystem zu liegen kommt. Der Abstand der Atomzentren  $i$  der ausgewählten IGSC zum zentralen abzuschirmenden Kern  $j$  ist  $R_{IGSC}(i) = r_{ij}$ . Um weiterhin den Effekt der Störung für jedes beitragende IGSC  $i$  adäquat zu beschreiben, müssen entsprechende Radien  $R_{pert}(i)$  um die jeweiligen Kerne  $i$  bestimmt werden. Dazu wird die Norm der Atom-geblockten Submatrixprodukte der Außerdiagonal-Blöcke von  $\mathbf{h}^{m_j}$  und der Diagonal-Blöcke von  $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$  bestimmt:

$$\|\mathbf{h}_{i,k}^{m_j} \times \bar{\mathbf{Q}}_{k,k}^\alpha\| > \vartheta_{pert} \quad \text{mit} \quad r_{jk} > R_{IGSC}(i), \quad (4.33)$$

wobei  $r_{jk}$  den Abstand von Kern  $k$  zum zentralen Kern  $j$  repräsentiert. Sind die Beiträge eines Kerns  $k$ , der außerhalb der Sphäre  $R_{IGSC}(i)$  liegt, größer als ein vorgegebener Schwellenwert ( $\vartheta_{pert}$ ), so sollen die Beiträge dieses Kerns zur Bestimmung des Abschirmtensors hinzugenommen werden (d.h. die Sphäre entsprechend erweitert): Für alle Kerne  $k$ , für die diese Ungleichung (Gl. 4.33) gilt, definiert derjenige Kern, der am weitesten von Kern  $i$  entfernt ist, den Umgebungsradius für das IGSC zum Kern  $i$ .

$$R_{pert}(i) = \max_{\forall k} [r_{ik}]$$

Der Abstand zwischen dem zentralen Kern  $j$  und dem Kern  $i$  einschließlich seines Umgebungsradius bildet die erweiterte Sphäre:

$$R_{\text{IGSC}+}(i) = R_{\text{IGSC}}(i) + R_{\text{pert}}(i) ,$$

die hinreichend zur Beschreibung des IGSC zum Kern  $i$  ist, welches zur Abschirmung des zentralen Kerns  $j$  beiträgt. Das präsentierte Auswahlverfahren resultiert daraus, dass die 'response' Dichten innerhalb von DL-CPSCF [17] gebildet werden, indem die rechte Seite des CPSCF-Gleichung mit der besetzten ( $\mathbf{P}^\alpha$ ) bzw. virtuellen ( $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$ ) Pseudodichte multipliziert wird. Da die virtuelle Pseudodichte im Allgemeinen die dichtere der beiden Matrizen ist, wird diese für das Auswahlverfahren (Gleichung 4.33) verwendet. Um alle zuvor ausgewählten signifikanten IGSCs adäquat zu beschreiben, nutzen wir den maximalen Radius  $R_{\text{IGSC}+}(i)$  aller signifikanten Kerne  $i$ :

$$\tilde{R}_{\text{IGSC}+} = \max[R_{\text{IGSC}+}(i)] ,$$

welchen wir als intermediäre GIAO-Sphäre  $\tilde{R}_{\text{IGSC}+}$  definieren.

Die so definierte GIAO-Sphäre ist hinreichend zur adäquaten Beschreibung des paramagnetischen Abschirmtensors für eine lokale Basis. Wird dagegen eine Basis mit diffusen Basisfunktionen verwendet, muss die Bestimmung der GIAO-Sphäre noch weiter ergänzt werden. Dies liegt daran, dass die große Ausdehnung diffuser Basisfunktionen zu sehr kleinen Eigenwerten der Überlappmatrix und dadurch wiederum zu sehr großen Elementen innerhalb der inversen Metrik  $\mathbf{S}^{-1}$  führt, die im Falle von diffusen Basisfunktionen dicht besetzt ist, sogar für ausgedehnte Systeme.

Da an der Erstellung der virtuellen Pseudomatrix  $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$  die inverse Metrik beteiligt ist, vererben sich die Eigenschaften der inversen Metrik direkt an die virtuellen Pseudomatrizen weiter und die Bandbreite von  $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$  ist groß im Falle von diffusen Basisfunktionen.

Da die 'response' Dichte unter anderem aus Multiplikation mit den virtuellen Pseudodichten hervorgeht, wird zudem von der GIAO-Sphäre verlangt, dass diese mindestens so groß sein muss wie die Bandbreite der virtuellen Pseudodichten  $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$ . Die Bandbreite

$$R_{\text{band}} = \max[r_{ik}]$$

ist definiert als der maximale Abstand  $r_{ik}$  zwischen beliebigen Kernen  $i$  und  $k$ , für die die Norm zugehöriger Atom-geblockter Submatrizen aus  $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$  größer als ein vorgegebener Schwellenwert ( $\vartheta_{\text{band}}$ ) ist:

$$\|\bar{\mathbf{Q}}^\alpha\|_{ik} > \vartheta_{\text{band}} . \quad (4.34)$$

Damit wurde ein allgemeines Schema präsentiert, um die GIAO-Sphäre  $R_{\text{trunc}}$  zu bestimmen. Diese ist definiert als das Maximum einer der beiden intermediären Sphären:

$$R_{\text{trunc}} = \max \left[ R_{\text{band}}, \tilde{R}_{\text{IGSC}+} \right] .$$

Finden diffuse Basisfunktionen Verwendung, wird  $R_{\text{band}}$  die dominierende Sphäre darstellen und üblicherweise das ganze molekulare System überspannen, für die Verwendung nicht-diffuser Basissätze dagegen ist  $\tilde{R}_{\text{IGSC}+}$  dominierend, da in diesem Fall die Bandbreite von  $\bar{\mathbf{Q}}^\alpha$  relativ klein ist und die akkurate Beschreibung der beitragenden IGSCs durch die entsprechende Wahl von  $\tilde{R}_{\text{IGSC}+}$  gewährleistet werden muss.

## 4.2.10 Skalenverhalten und Implementierungsaspekte

Die Berechnung des NMR-Verschiebungstensors folgt einer konvergierten Hartree-Fock oder DFT SCF-Rechnung. Diese skaliert mindestens mit  $\mathcal{O}(N)$ .

Für die Dichtematrix-basierten Verfahren zur Bestimmung des Abschirmtensors sind die entscheidenden Größen, die aus der SCF-Rechnung übernommen werden, die Dichtematrix  $\mathbf{P}$  sowie die Fockmatrix  $\mathbf{F}$ . Weiterhin werden zur Lösung der DL-CPSCF Gleichungen [17] die besetzte und virtuelle Pseudodichte benötigt, beide skalieren mit  $\mathcal{O}(N)$  (wenn auch mit kleinem Vorfaktor). Eine DFT-Erweiterung der 'nuclei-selected NMR shielding' Methode ist direkt möglich (siehe Referenz [20]).

Bei der Berechnung des gesamten NMR-Abschirmtensors ist der paramagnetische Beitrag,  $\sigma_j^{p,coupl}$ , mit Abstand der aufwendigste Term. Wie bereits diskutiert, existieren für diesen Term zwei äquivalente Formulierungen:

$$\sigma_j^{p,coupl} = \text{Tr}[(\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B)\mathbf{h}^{m_j}] = \text{Tr}[\mathbf{P}^{m_j}\mathbf{Y}^B]$$

(wobei hier  $\mathbf{h}^{m_j}$  und  $\mathbf{P}^{m_j}$  auch stellvertretend für  $\mathbf{h}_{trunc}^{m_j}$  und  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$  stehen). Die Berechnung des gekoppelten paramagnetischen Terms kann (für beide Formulierungen) in drei aufeinanderfolgende Schritte aufgeteilt werden. Für jeden dieser Schritte ist die Formulierung über  $\mathbf{P}^{m_j}$  vorteilhaft bezüglich des Rechenaufwands, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Im ersten Schritt wird die rechte Seite der CPSCF Gleichung erstellt. Löst man diese für  $\mathbf{P}^B$ , so ist die rechte Seite  $\mathbf{Y}^B$ . Löst man die CPSCF Gleichungen für  $\mathbf{P}^{m_j}$ , so ist die rechte Seite  $-\mathbf{h}^{m_j}$ . Bedarf es zur Erstellung von  $\mathbf{Y}^B$  der aufwendig (und mindestens linear skalierend) zu berechnenden Ableitungen der Coulomb- und Austauschmatrix ( $\mathbf{G}^B[\mathbf{P}] = \mathbf{J}^B(\mathbf{P}) + \mathbf{K}^B(\mathbf{P})$ ), so ist die Bildung von  $-\mathbf{h}^{m_j}$  mit einem sehr geringem Aufwand verbunden, da es sich hierbei um eine reine Einelektronengröße handelt. Zudem ist  $-\mathbf{h}^{m_j}$  durch die  $r^{-2}$  Abstandsabhängigkeit spärlicher besetzt als  $\mathbf{Y}^B$ . Nutzt man zusätzlich den beschriebenen Abbruch der GIAO Entwicklung, löst also die CPSCF Gleichungen für  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$ , so ist die entsprechende rechte Seite ( $-\mathbf{h}_{trunc}^{m_j}$ ) von der Ordnung  $\mathcal{O}(1)$ .

Der zweite Schritt umfaßt die iterative Lösung der CPSCF Gleichungen, um  $\mathbf{P}^B$  oder  $\mathbf{P}^{m_j}/\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$  zu bestimmen. Dazu werden in jeder Iteration ein Integral-unabhängiger Term ( $A_1x$ ) und ein Integral-abhängiger Term ( $A_2x$ ) berechnet (siehe Abschnitt CPSCF-Theorie 3.1.1). Zur Bestimmung des  $A_1x$  Terms bedarf es ausschließlich einiger Matrixmultiplikationen, wofür 'sparse algebra' Routinen verwendet werden (siehe Abschnitt 2.3.3). Verwendet man diese 'sparse algebra' Routinen, um beispielsweise eine  $\mathcal{O}(1)$ -Matrix mit einer  $\mathcal{O}(N)$ -Matrix zu multiplizieren, erlaubt die zugrundeliegende Schleifen- und 'screening'-Struktur, dass die Multiplikation sublinear, also mit  $\mathcal{O}(1)$ , skaliert. Der Integral-abhängige Term  $A_2x$  beinhaltet effektiv nur den kurzreichweitigen Austauschterm, da der Coulomb-term aufgrund der schiefsymmetrischen Struktur der rechten Seite verschwindet. Verwendet man zur Berechnung des Austauschs 'screening' Verfahren wie z. B. LinK [25, 26], so wird das Skalenverhalten durch die Eingabematrix (rechte Seite der CPSCF-Gleichung und 'response' Matrix) festgelegt. Daher skaliert der zweite Schritt mindestens mit  $\mathcal{O}(N)$  für eine rechte Seite mit  $\mathcal{O}(N)$ , wie z. B.  $\mathbf{Y}^B$ , und mit  $\mathcal{O}(1)$  für eine rechte Seite mit  $\mathcal{O}(1)$ , wie im Fall von  $-\mathbf{h}_{trunc}^{m_j}$ .

Im dritten Schritt wird die zuvor bestimmte 'response' Dichte mit entsprechenden weiteren (statischen) Größen kontrahiert, um den entsprechenden Erwartungswert, z .B. den paramagnetischen Abschirmtensor, zu erhalten.

Die Kontraktion von  $\mathbf{P}_{ov}^B + \mathbf{P}_{vo}^B$  mit  $\mathbf{h}^{m_j}$  ist direkt möglich, da, wie bereits diskutiert,  $\mathbf{h}^{m_j}$  mit geringem Aufwand zu bestimmen ist. Die Kontraktion von  $\mathbf{P}^{m_j}$  mit  $\mathbf{Y}^B$  dagegen scheint auf den ersten Blick – aufgrund der Ableitungen der Zweielektronenintegrale  $\mathbf{G}^B[\mathbf{P}] = \mathbf{J}^B(\mathbf{P}) + \mathbf{K}^B(\mathbf{P})$  – sehr aufwendig. Es ist aber möglich, die aufwendige (und das ganze Molekül betreffende) Bestimmung von  $\mathbf{G}^B[\mathbf{P}]$  zu umgehen, da man eigentlich nicht explizit an  $\mathbf{G}^B[\mathbf{P}]$ , sondern nur am Erwartungswert interessiert ist und man also Eigenschaften der Spur ausnützen kann, für die gilt:

$$\text{Tr}[\mathbf{P}^{m_j} \mathbf{J}^B(\mathbf{P})] = \text{Tr}[\mathbf{P} \mathbf{J}^B(\mathbf{P}^{m_j})]$$

$$\text{Tr}[\mathbf{P}^{m_j} \mathbf{K}^B(\mathbf{P})] = \text{Tr}[\mathbf{P} \mathbf{K}^B(\mathbf{P}^{m_j})] .$$

Dadurch wird ermöglicht, die Lokalität von  $\mathbf{P}^{m_j}$  mit der Integralberechnung zu koppeln, da anstelle von  $\mathbf{J}^B(\mathbf{P})$  und  $\mathbf{K}^B(\mathbf{P})$  nur die lokalen Größen  $\mathbf{J}^B(\mathbf{P}^{m_j})$  und  $\mathbf{K}^B(\mathbf{P}^{m_j})$  berechnet werden müssen.

#### 4.2.11 Untersuchung von IGSCs für verschiedene Basissätze

Als erstes sollen am Beispiel des linearen Alkans ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ) für verschiedene Basissätze die paramagnetischen IGSCs und die zugehörigen subraumprojizierten statischen sowie gekoppelten Beiträge dargestellt und diskutiert werden. In Abbildung 4.3 sind die entsprechenden IGSCs für die Basissätze 6-31G\*, 6-311G(2d,2p) und 6-31+G\* dargestellt.

Die Diagramme für die Basissätze 6-31G\* und 6-311G(2d,2p) unterscheiden sich nur geringfügig, in beiden Fällen ist ein rasches Abklingen der IGSC mit dem Abstand festzustellen. Wie bereits diskutiert, erlauben die hier verwendeten lokalen Basisfunktionen die bestimmte Zuordnung der IGSC zu ihren Zentren (jedes IGSC beschreibt einen lokalen induzierten Strom), so dass sich eine Abstandsabhängigkeit entsprechend dem Biot-Savart-Gesetz widerspiegelt. Das Diagramm zu dem diffusen Basissatz 6-31+G\* dagegen fällt aus dem Rahmen. Die diffusen Funktionen erschweren die Zuordnung der einzelnen IGSC zu ihrem Zentrum, da sie auch signifikante Beiträge zu nicht eigenen Zentren liefern können (analog zur Problematik von Mulliken's Populationsanalyse für diffuse Funktionen, siehe z. B. Referenz [29]). Entsprechend der Auswertung der Bandbreite der virtuellen Pseudodichte ergibt sich für den Fall der Basis 6-31+G\* mit ihren diffusen Funktionen, dass sich die GIAO-Sphäre über das gesamte System erstrecken sollte. So wird dafür Sorge getragen, dass alle signifikanten IGSCs berücksichtigt werden, auch wenn sie weniger konkret bestimmt sind als die IGSCs im Falle der lokalen Basis.

Als nächstes soll das Beispiel eines aromatischen Systems untersucht werden. Diese Systeme zeigen aufgrund ihrer Ringströme typischerweise langreichweitige magnetische Effekte. In Abbildung 4.4 (links) werden die paramagnetischen IGSCs samt ihren zugehörigen subraumprojizierten statischen sowie gekoppelten Beiträgen dargestellt, diesmal für ein starkes Ringstromsystem (Sapphyrin), wobei ein Wasserstoffmolekül in ungefähr 20 Å Abstand

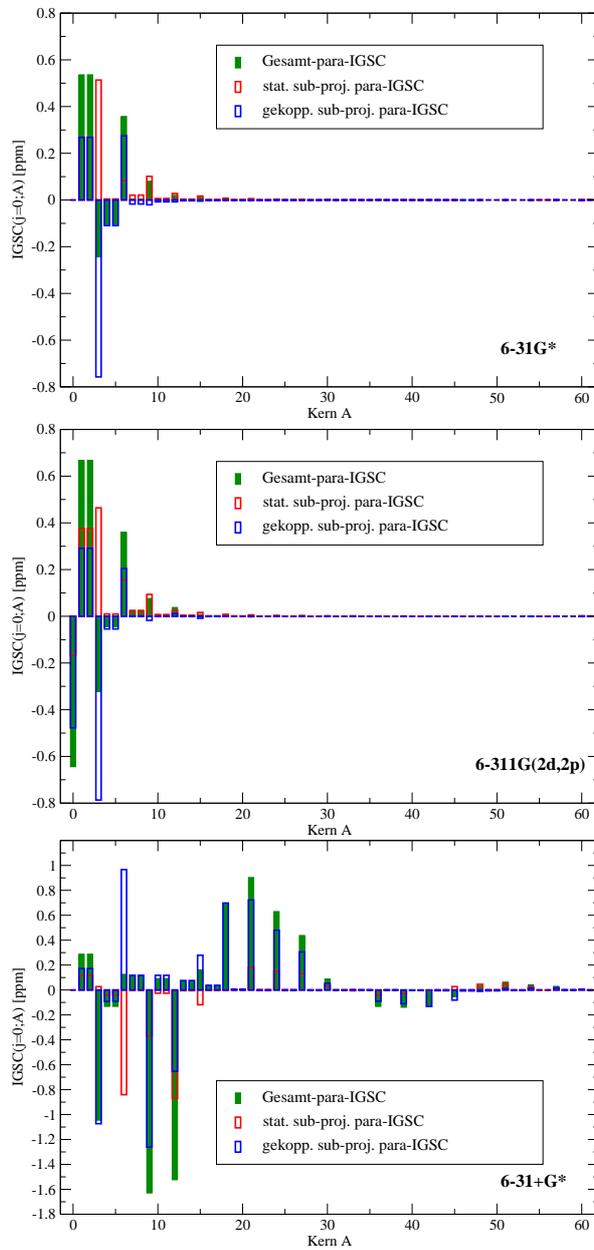


Abbildung 4.3: Isotrope paramagnetische Gesamt-IGSCs und ihre statischen sowie gekoppelten Beiträge, die aus den Subraumprojektionen von  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  abgeleitet sind. Testsystem ist ein lineares Alkan ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ), Kerne A sind nach Konnektivität geordnet. Die GIAO-HF Methode wurde in Verbindung mit den Basissätzen 6-31G\*, 6-311G(2d,2p) bzw. 6-31+G\* verwendet. Die Werte der isotropen Gesamtverschiebung sind 31.22 ppm, 30.60 ppm und 31.20 ppm für die Basissätze 6-31G\*, 6-311G(2d,2p) bzw. 6-31+G\*.

zum Ringsystem als Sonde für die magnetische Abschirmung dient. Auf der rechten Seite von Abbildung 4.4 werden die entsprechenden Größen für eine Struktur dargestellt, die direkt aus dem Sapphyrin-Molekül abgeleitet wurde, in der allerdings für den Ringstrom kritische Bindungen aufgebrochen worden sind. Für die Berechnung des Systems wurde das GIAO-HF Verfahren zusammen mit der 6-311G\*\* Basis verwendet. Die Werte von allen drei IGSCs [  $\text{IGSC}(\tilde{\sigma}^{p,stat})$ ,  $\text{IGSC}(\tilde{\sigma}^{p,coupl})$  und  $\text{IGSC}(\sigma^p)$  ] sind offensichtlich mit der Delokalisation der Elektronen – charakteristisch für Ringströme – verknüpft: die individuellen paramagnetischen IGSCs des geschlossenen (aromatischen) Rings auf der linken Seite sind systematisch um eine halbe Größenordnung größer als die entsprechenden IGSCs des aufgebrochenen Systems auf der rechten Seite. Die paramagnetischen Gesamt-IGSCs des aufgebrochenen Systems verschwinden fast (als Summe aus kleinen statischen und gekoppelten Beiträgen), so dass kein signifikanter paramagnetischer Beitrag an der Sonde zu verzeichnen ist. Dagegen sind die paramagnetischen Gesamt-IGSCs des geschlossenen Systems vergleichsweise groß (als Summe aus großen statischen und gekoppelten Beiträgen), so dass es hier einen langreichweitigen Abschirmeffekt gibt.

In Bezug auf die signifikante GIAO-Sphäre würde diese Beobachtung implizieren, dass im Falle des geschlossenen Ringsystems die Basisfunktionen, die am Ring selbst zentriert sind, sich notwendigerweise innerhalb der GIAO-Sphäre befinden müssen, da sonst die entsprechenden IGSCs nicht oder nur unzureichend beschrieben würden. Im Falle des aufgebrochenen Systems genügte dagegen eine GIAO-Sphäre, die lediglich der Wasserstoffmolekül-Sonde eigenen Funktionen beinhaltet. In beiden Fällen wäre es möglich, wie auch zuvor allgemein vorgeschlagen, sich zur Bestimmung der GIAO-Sphäre an der Größe der statischen IGSCs zu orientieren.

#### 4.2.12 Beispielrechnungen mit Abbruch der GIAO-Entwicklung

Zur Untersuchung der alternativen Formulierung des Abschirmtensors sowie des Abbruchs der GIAO-Entwicklung, sind eine Reihe von Beispielrechnungen durchgeführt worden. In Tabelle 4.1 werden die Rechenzeiten der drei aufwendigsten Terme zur Berechnung des paramagnetischen Verschiebungstensors ( $\mathbf{A}_1\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{A}_2\mathbf{x}$  und  $\mathbf{G}^B$ ) gelistet. Als Testsysteme dienen Celluloseketten mit 16 bzw. 32 Glucoseuntereinheiten. Die erste Spalte listet die Zeiten zur Bestimmung der drei Terme für den konventionellen Ansatz über  $\tilde{\mathbf{P}}^B$ . Die zweite Spalte listet die entsprechenden Zeiten für die Darstellung über  $\mathbf{P}^{m_j}$ . Die dritte und letzte Spalte listet die Zeiten für den kernspezifischen Ansatz in Verbindung mit dem Abbruch der GIAO-Entwicklung, also für  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$ .

Vergleicht man die Ergebnisse zwischen dem Ansatz bezüglich  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  und  $\mathbf{P}^{m_j}$ , so zeigen sich deutliche Gewinne zugunsten von  $\mathbf{P}^{m_j}$ :  $\mathbf{A}_1\mathbf{x}$  und  $\mathbf{G}^B$  werden ungefähr vier mal so schnell bestimmt, die zeitlich dominierende Bestimmung von  $\mathbf{A}_2\mathbf{x}$  ist um eine Größenordnung schneller. Bezüglich des Skalenverhaltens ( $\mathcal{O}(N^k)$ ) kann man feststellen, dass in beiden Fällen, also für  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  und  $\mathbf{P}^{m_j}$ , ein annähernd lineares Skalenverhalten auftritt ( $k \approx 1$ ). Dagegen reduziert sich das Skalenverhalten auf sublinear, nutzt man weiterhin den Abbruch der GIAO-Entwicklung, also  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$  anstelle von  $\mathbf{P}^{m_j}$  (letzte Spalte). In diesem Fall entspricht der Geschwindigkeitsgewinn gegenüber der konventionellen Methode einem Faktor von 14

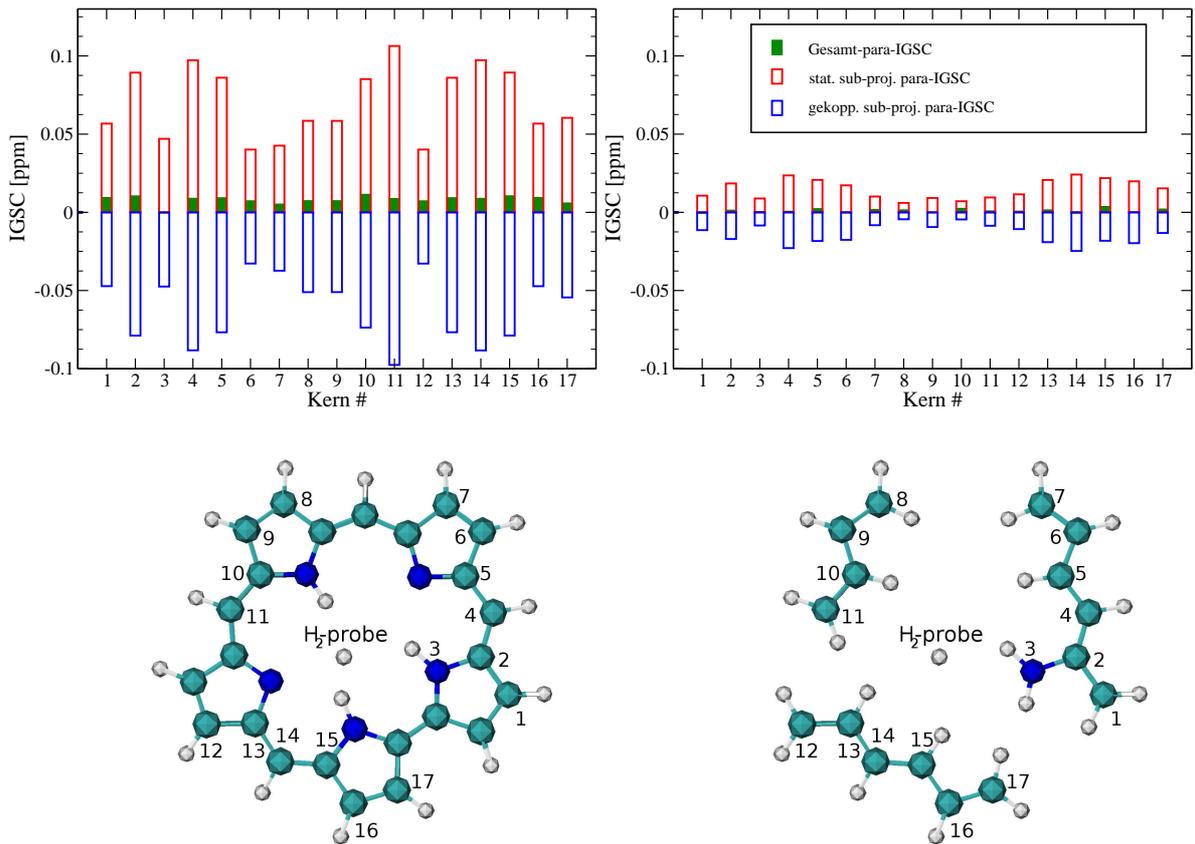


Abbildung 4.4: Isotrope paramagnetische Gesamt-IGSCs und ihre statischen sowie gekoppelten Beiträge, die aus den Subraumprojektionen von  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  abgeleitet sind. Testsystem ist ein Wasserstoffmolekül, welches von einem Sapphyrin-Ring (links) bzw. einem geöffneten Sapphyrin-Ring (rechts) in ungefähr 20 Å Entfernung gestört wird. Alle Atome, deren IGSCs angegeben sind, befinden sich etwa im gleichen Abstand zum Wasserstoffmolekül. Methode: GIAO-HF mit Basissatz 6-311G\*\*.

Tabelle 4.1: Rechenzeiten der drei aufwendigsten Schritte zur Bestimmung von  $\tilde{\mathbf{P}}^B$ ,  $\mathbf{P}^{m_j}$  oder  $\mathbf{P}^{m_j}_{trunc}$  am Beispiel der Berechnung des paramagnetischen Abschirmtensors eines Protons von Cellulose 16 bzw. Cellulose 32 mittels GIAO-HF/6-31G\*. Schritte  $\mathbf{A}_1\mathbf{x}$  bzw.  $\mathbf{A}_2\mathbf{x}$  sind die integralunabhängigen bzw. integralabhängigen Schritte innerhalb von CPSCF, die Bestimmung von  $\mathbf{G}^B$  benötigt Ableitungen von Zweielektronenintegralen. Zusätzlich ist der für das Skalenverhalten charakteristische Exponent  $k$  angegeben.

	$\tilde{\mathbf{P}}^B$		$\mathbf{P}^{m_j}$		$\mathbf{P}^{m_j}_{trunc}$	
<b>Cellulose 16</b>						
	Zeit		Zeit		Zeit	
	t[s]		t[s]		t[s]	
$\mathbf{A}_1\mathbf{x}$	1661		481		170	
$\mathbf{A}_2\mathbf{x}$	21783		2908		1237	
$\mathbf{G}^B$	5422		1519		670	
Gesamtzeit	30518		5125		2241	
<b>Cellulose 32</b>						
	Zeit	$\mathcal{O}(N^k)$	Zeit	$\mathcal{O}(N^k)$	Zeit	$\mathcal{O}(N^k)$
	t[s]	k	t[s]	k	t[s]	k
$\mathbf{A}_1\mathbf{x}$	4745	1.5	1249	1.4	264	0.6
$\mathbf{A}_2\mathbf{x}$	54818	1.3	5615	1.0	1384	0.2
$\mathbf{G}^B$	11441	1.1	2522	0.7	751	0.2
Gesamtzeit	76550	1.3	10231	1.0	3096	0.5

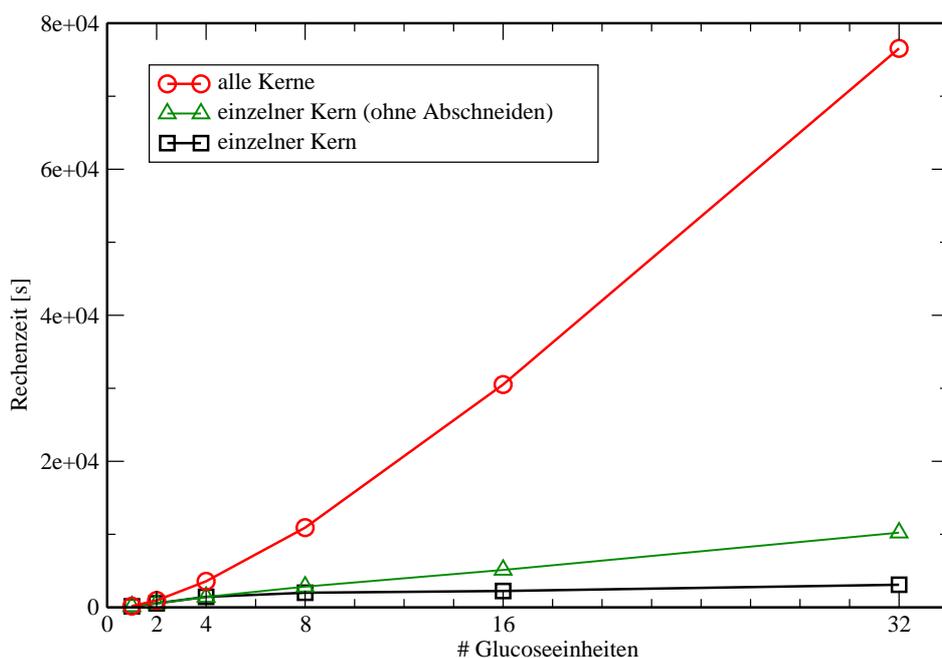


Abbildung 4.5: Rechenzeiten zur Bestimmung des NMR-Abschirmtensors für alle oder einen ausgewählten Kern am Beispiel von Cellulose-Ketten mit 1, 2, 4, 8, 16 oder 32 Glucoseeinheiten (mit GIAO-HF/6-31G\*). Für den Ansatz, der die Verschiebung für nur einen Kern berechnet, wurden Rechnungen mit und ohne Abschneiden der GIAO-Sphäre durchgeführt.

für Cellulose 16 und einem Faktor von 25 für Cellulose 32.

In Abbildung 4.5 sind Rechenzeiten für die Cellulosesysteme mit 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Glucoseuntereinheiten dargestellt für die Verwendung des konventionellen sowie des kernspezifischen Ansatzes mit und ohne Abbruch der GIAO-Entwicklung. Das Skalenverhalten der Ansätze, die auf  $\tilde{\mathbf{P}}^B$  bzw. uneingeschränktem  $\mathbf{P}^{m_j}$  beruhen, wird offensichtlich linear, wohingegen der auf  $\mathbf{P}_{trunc}^{m_j}$  basierende Ansatz ein frühes Einsetzen des sublinearen Verhaltens aufweist.

Die der Abbildung zugrundeliegenden Daten samt den isotropen und anisotropen Abschirmkonstanten sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Daneben finden sich Daten zu weiteren Testsystemen, die untersucht worden sind. Dazu gehören ein Ausschnitt eines 'high density' Lipoproteins (HDL) mit 721 Atomen, dessen Struktur mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt wurde (pdb-ID: 1gw4, Ref. [82]) und ein DNA-Fragment bestehend aus 16 DNA Basenpaaren mit insgesamt 1052 Atomen ( $\text{DNA}_{16}$ ). Die letzte Spalte in Tabelle 4.2 zeigt die Dimension der rechten Seite der CPSCF-Gleichung für den konventionellen Ansatz im Vergleich zum kernspezifischen Ansatz mit Abbruch der GIAO-Entwicklung. Für Cellulose 32 beispielsweise ist diese Dimension im Falle des kernspezifischen Ansatzes um eine Größenordnung reduziert.

Für alle zwölf willkürlich ausgewerteten Kerne des HDL Moleküls erhalten wir mit den gewählten Parametern (siehe Tabelle 4.2) eine Abweichung der isotropen Verschiebung für den abgebrochenen kernspezifischen Ansatz im Vergleich zum konventionellen Ansatz von

Tabelle 4.2: Vergleich der Methoden zur Berechnung des NMR Abschirmtensors: die Berechnung der Abschirmung aller Kerne (unter Verwendung der 'response' Dichte nach dem externen Magnetfeld) und die Berechnung der Abschirmung für einen ausgewählten Kern (unter Verwendung der 'response' Dichte nach dem kernmagnetischen Moment mit Abschneiden der GIAO-Entwicklung). Dargestellt sind die isotropen (anisotropen) Verschiebungen, Rechenzeiten und Dimension der rechten Seiten (RHS) der CPSCF-Gleichung (Anzahl an Basisfunktionen). Die DL-CPSCF Methode wurde durchweg in Verbindung mit dem GIAO-Ansatz und dem Basissatz 6-31G\* verwendet. Die verwendeten Parameter zum Abschneiden der GIAO-Entwicklung (siehe Abschnitt 4.2.9) sind:  $\vartheta_{IGSC} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $\vartheta_{band} = 10^{-4}$  sowie  $\vartheta_{pert} = 10^{-6}$ .

System	isotr. (anisotr.) Abschirmung		Gesamtzeit [s]		# Basisfkt. RHS	
	alle	einer	alle	einer	alle	einer
Cellulose 1 (H 1)	30.54 (23.63)	30.54 (23.63)	169	135	204	204
Cellulose 2 (H 1)	30.56 (23.66)	30.56 (23.66)	943	549	408	408
Cellulose 4 (H 1)	30.57 (23.66)	30.56 (23.67)	3562	1438	778	672
Cellulose 8 (H 1)	30.58 (23.66)	30.56 (23.67)	10916	1995	1518	672
Cellulose 16 (H 1)	30.58 (23.66)	30.56 (23.67)	30518	2241	2998	672
Cellulose 32 (H 1)	30.58 (23.66)	30.56 (23.67)	76550	3096	5958	672
Lin. Alkan C20 (H 1)	31.22 (11.20)	31.23 (11.20)	423	178	384	188
Sapphyrin+H <sub>2</sub>	30.68 (1.54)	30.67 (1.54)	1207	499	473	473
Sapphyrin(offen)+H <sub>2</sub>	30.50 (0.94)	30.49 (0.99)	208	3	305	4
HDL (C 5)	139.87 (39.57)	139.87 (39.59)	260178	12837	6139	1336
HDL (C 18)	174.56 (26.18)	174.54 (26.26)	260178	11649	6139	1062
HDL (H 96)	31.03 (9.99)	31.01 (9.96)	260178	16532	6139	2143
HDL (C 226)	171.76 (26.57)	171.75 (26.59)	260178	32315	6139	3574
HDL (C 240)	24.64 (156.70)	24.62 (156.72)	260178	34004	6139	3028
HDL (C 242)	157.86 (37.59)	157.84 (37.55)	260178	29382	6139	3247
HDL (H 272)	30.06 (8.34)	30.05 (8.36)	260178	31601	6139	3128
HDL (H 290)	25.09 (14.77)	25.07 (14.75)	260178	35390	6139	3490
HDL (N 455)	160.17 (122.12)	160.18 (122.14)	260178	43968	6139	3623
HDL (H 519)	27.61 (14.23)	27.64 (14.20)	260178	21669	6139	2334
HDL (H 580)	27.27 (14.03)	27.26 (14.07)	260178	17074	6139	2324
HDL (H 717)	27.87 (8.35)	27.84 (8.36)	260178	16604	6139	1675
DNA <sub>16</sub> (C 36)	133.00 (43.32)	132.99 (43.34)	1217532	111077	10674	4117

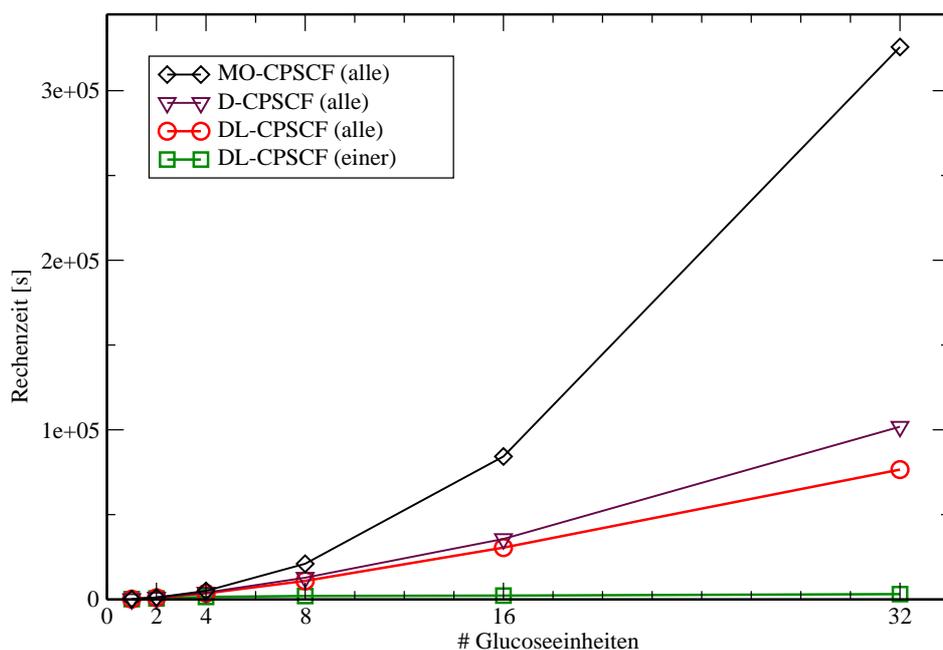


Abbildung 4.6: Rechenzeiten zur Bestimmung des NMR-Abschirmtensors für alle oder einen ausgewählten Kern am Beispiel von Cellulose-Ketten mit 1, 2, 4, 8, 16 oder 32 Glucoseeinheiten (mit GIAO-HF/6-31G\*). Die Berechnung der Verschiebung für nur einen Kern wurde mit dem Abbruch der GIAO-Entwicklung umgesetzt. Für D-CPSCF sowie für DL-CPSCF wurden 'sparse algebra' Schwellenwerte von  $\vartheta = 10^{-7}$  verwendet.

maximal 0.03 ppm. Die Dimension der rechten Seite reduziert sich um einen Faktor von zwei bis sechs mit einem entsprechenden Geschwindigkeitszuwachs von 6 bis 22 für HDL.

Die Daten zu Abbildung 4.5 und Tabelle 4.2 wurden ausschließlich unter Verwendung der DL-CPSCF Methode erhalten. In Abbildung 4.6 wird zusätzlich ein Vergleich zu den konventionellen Methoden, MO-CPSCF und D-CPSCF, zur Berechnung des NMR-Abschirmtensors (für alle Kerne) gezogen, in dem der Gewinn zur ursprünglichen MO-CPSCF sehr deutlich wird: ist man tatsächlich nur am Abschirmtensor für einen bestimmten Kern interessiert, so kann man mithilfe der neuen Methode diesen um einen Faktor 100 schneller bestimmen als mit der MO-basierten Methode (für das Beispielsystem Cellulose 32). Der Gewinn der DL-CPSCF Methode gegenüber D-CPSCF ist zwar deutlich, aber nicht so entscheidend, da die Lösung des  $A_1x$  Schritts hier nicht dominierend ist.

### 4.3 QM/MM NMR

Alternativ lassen sich NMR-Verschiebungstensoren von großen Systemen (z.B. Moleküle in Lösemitteln) durch einen Hybridansatz berechnen. Der QM/MM-Hybridansatz verknüpft die quantenmechanische Beschreibung einer zentralen Region mit einer molekularmechanischen Beschreibung der Umgebung. Zur Berechnung von NMR-Verschiebungen mittels QM/MM folgen wir hier der Strategie des 'electrostatic embeddings', wie erstmals von Cui und Karplus [83] für die Berechnung von NMR-Verschiebungen formuliert. Dabei wird die molekularmechanische Umgebung (MM-Bereich) durch ein elektrostatisches Potential aus einzelnen Punktladungen charakterisiert

$$\hat{v}_{\text{MM}} = \sum_C^{N_{\text{MM}}} -\frac{Z_C}{|\mathbf{R}_C - \mathbf{r}|}.$$

Im QM/MM Ansatz werden die quantenmechanischen Potentiale, die Bestandteil des Ein-Elektronen-Hamiltonoperators  $\hat{h}_{\text{QM}}$  sind, um das MM-Potential der Umgebung  $\hat{v}_{\text{MM}}$  ergänzt:

$$\hat{h}_{\text{QM/MM}} = \hat{h}_{\text{QM}} + \hat{v}_{\text{MM}}.$$

Im allgemeinen Ausdruck des NMR-Verschiebungstensors

$$\sigma_j = \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial B \partial m_j} + \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^B \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial m_j} \quad (4.35)$$

sind von dem zusätzlichen MM-Potential sowohl der linke (diamagnetische) als auch der rechte (paramagnetische) Term betroffen. In den diamagnetischen Term geht eine durch das MM-Potential polarisierte Dichtematrix  $\mathbf{P}$  ein. Im paramagnetischen Term hängt die Bildung der gestörten Dichtematrix  $\mathbf{P}^B$  vom MM-Potential ab, da in der GIAO-Formulierung  $\mathbf{h}^B$  u.a. von:

$$\left\langle \frac{\partial \psi_\mu(B)}{\partial B} | \hat{h} | \psi_\nu(B) \right\rangle + \left\langle \psi_\mu(B) | \hat{h} | \frac{\partial \psi_\nu(B)}{\partial B} \right\rangle$$

abhängt, und  $\mathbf{h}^B$  wiederum einen Teil der rechten Seite der CPSCF-Gleichung zur Bestimmung von  $\mathbf{P}^B$  ausmacht.

Im folgenden soll der Lösemiteleinfluss auf die chemische Verschiebung eines Sauerstoffatoms von einem Tyrosinmolekül untersucht werden, wobei das Tyrosin in Wasser gelöst ist und wir eine Momentaufnahmenstruktur einer MD untersuchen (siehe Abbildung 4.7).

Der Einfluss verschieden großer Wassersphären auf die chemische Verschiebung des zentralen Sauerstoffatoms wird sowohl mit der reinen QM-Methode als auch mit der QM/MM-Methode untersucht. Sowohl in der reinen QM-Methode als auch in der QM/MM-Methode werden Wasserschalen mit Radien im Bereich von 4 bis 14 Ångström quantenmechanisch berechnet. In der QM/MM-Methode wird zusätzlich noch der Differenzbereich zwischen aktueller QM-Wassersphäre und der größten Wassersphäre von 14 Ångström berücksichtigt. Dazu wird das elektrostatische Potential dieses Differenzbereichs durch ein molekularmechanisches Modellpotential (in diesem Fall das TIP3P-Modell [84] für Wasser) beschrieben,

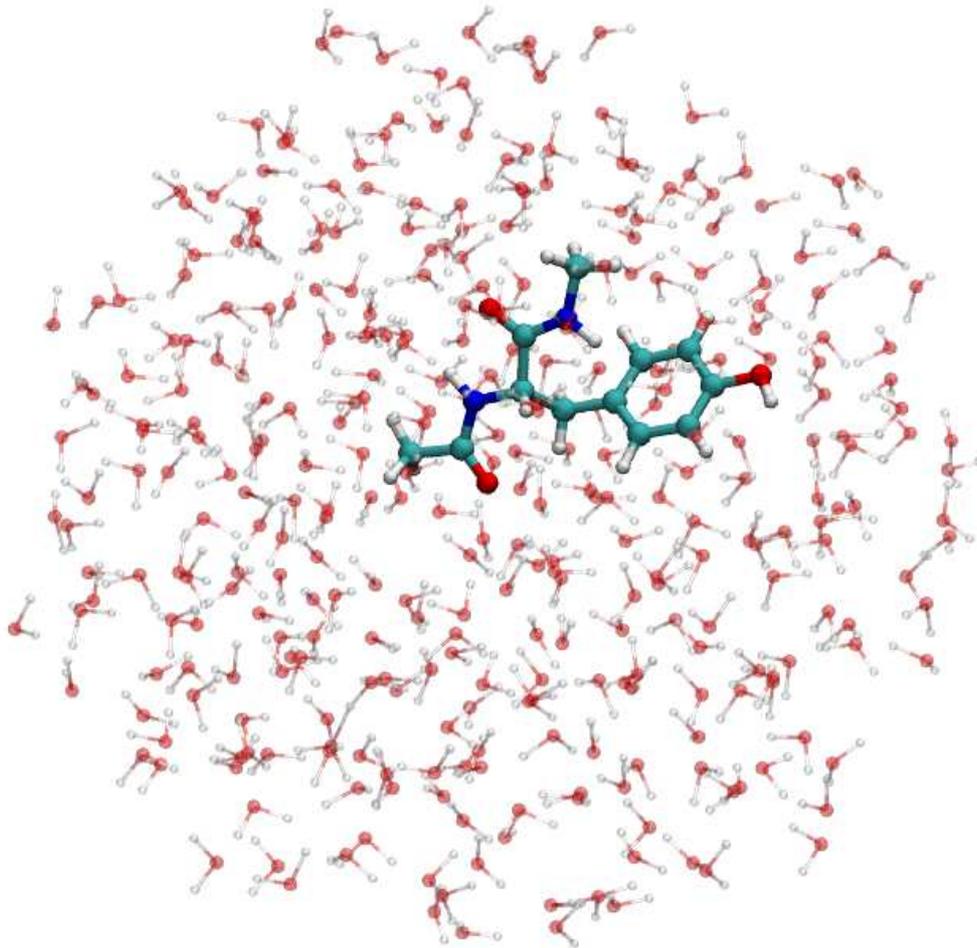


Abbildung 4.7: Tyrosinmolekül in Wassenumgebung. Momentaufnahme aus MD-Simulation. Für zentrales Sauerstoffatom wird die chemische Verschiebung bestimmt.

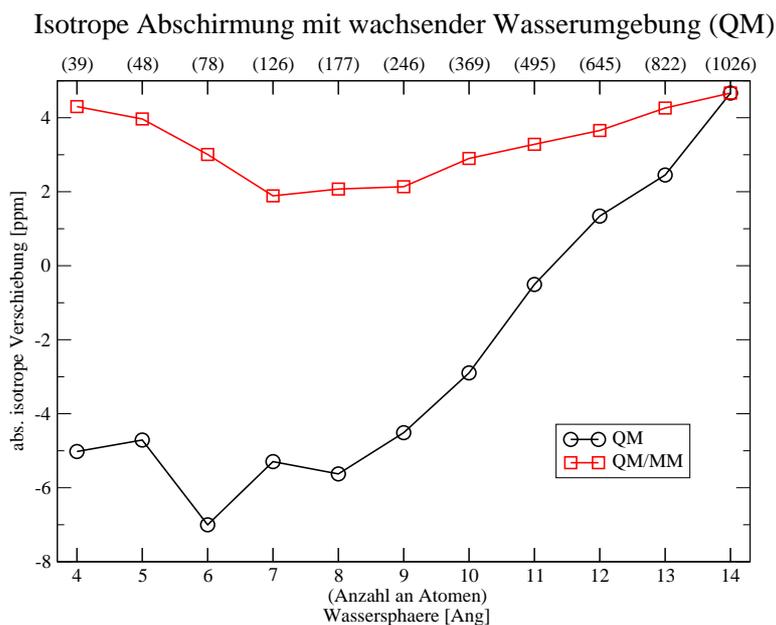


Abbildung 4.8: Isotope Verschiebungen für ein Sauerstoffatom eines Tyrosinmoleküls in einer unterschiedlich großen Wasserumgebung, die quantenmechanisch beschrieben wird. Es wurden die QM und die QM/MM Methode verwendet (GIAO-HF, Basissatz 6-31G\*\*).

welches den quantenmechanisch beschriebenen Kernbereich polarisiert. In Abbildung 4.8 sind die entsprechenden isotropen chemischen Verschiebungen für die QM als auch für die QM/MM-Methode aufgetragen. Die Daten zeigen, dass durch die Hinzunahme der MM-Beschreibung der Abschirmtensor der QM/MM-Rechnung in diesem Beispiel wesentlich schneller konvergiert als der der QM-Rechnung allein.

Wie wir bereits bei der Diskussion der kernspezifischen Berechnung des Abschirmtensors gesehen haben, gibt es eine alternative Darstellung für  $\sigma_j$ , in Abhängigkeit von  $\mathbf{P}^{m_j}$  statt  $\mathbf{P}^B$  (Gleichung 4.24):

$$\sigma_j = Tr[ \mathbf{P}^{m_j} [ \mathbf{F}^{(B)} - (\mathbf{S}^B \mathbf{P} \mathbf{F} + \mathbf{F} \mathbf{P} \mathbf{S}^B) - \mathbf{G} [ \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} ] ] + \mathbf{P} \mathbf{h}^{B, m_j} - \mathbf{P} \mathbf{S}^B \mathbf{P} (\mathbf{h}^{m_j}) ] \quad (4.36)$$

Auch dieser Ausdruck kann mit dem QM/MM-Ansatz verknüpft werden. Hierbei erhält man die gleichen numerischen Ergebnisse, während sich die jeweilige Rechenzeit reduziert (siehe Tabelle 4.3). Die Reduktion der Rechenzeit um weniger als einen Faktor von drei ist nicht so stark wie bei den zuvor diskutierten, kovalent gebundenen Systemen. Dies liegt u.a. daran, dass aufgrund der dichten sphärischen Struktur die Lösung der CPSCF-Gleichungen für  $\mathbf{P}^{m_j}$  ähnlich aufwendig ist wie im Fall von  $\mathbf{P}^B$ , im Gegensatz zu den ausgedehnten Systemen des vorigen Kapitels, wo früher von der lokalen Struktur von  $\mathbf{P}^{m_j}$  profitiert werden konnte. Gleichzeitig ist auch die größte Wassersphäre von 14 Ångström noch nicht in dem Bereich, wo der beschriebene Abbruch der GIAO-Entwicklung typischerweise einsetzt.

Tabelle 4.3: Rechenzeiten [s] (exclusive SCF-Rechenzeit) zur Berechnung des QM/MM NMR-Abschirmensors für ein Sauerstoffatom eines Tyrosinmoleküls in Wasserumgebung. Der Verschiebungstensor wurde über  $\mathbf{P}^B$  sowie über  $\mathbf{P}^{m_j}$  berechnet.

Sphäre	QM/MM( $\mathbf{P}^B$ )	QM/MM( $\mathbf{P}^{m_j}$ )
4	695	501
5	845	608
6	1861	1454
7	4908	3146
8	9246	5165
9	17051	8461
10	34263	16229
11	65571	26569
12	106293	42825
13	182166	67696
14	286921	110536

# Kapitel 5

## Symmetrie-adaptierte Störungstheorie (SAPT)

Nicht-kovalente Wechselwirkungen nehmen eine Schlüsselposition in molekularen Prozessen biologischer und chemischer Systeme ein. Mustererkennung wie z. B. Antigenerkennung, die Zellkommunikation über Signaltransduktionskaskaden, enzymatische Katalyse oder Speicherung der Erbinformation im genetischen Code stellen nur einige Beispiele dar, die allesamt auf schwachen intermolekularen Wechselwirkungen beruhen. Reversible, nicht-kovalente Wechselwirkungen sind die Grundlage für die dynamische Prozessierung von Informationen in komplexen Systemen wie der Zelle. Die genaue Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungen kann wichtige Einblicke zu ihrem besseren Verständnis liefern.

Die Anwendung von quantenmechanischen Methoden zur Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien ist in der Praxis häufig eingeschränkt durch das starke Ansteigen des Rechenaufwands mit der Molekülgröße und der Qualität der verwendeten Methode. Trotz zahlreicher Fortschritte der letzten Jahre, etwa durch die Verwendung linear skalierender Verfahren (siehe z. B. Referenzen [16, 19, 25–28, 36, 85–91]) stellt die effiziente und genaue Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien immer noch eine große Herausforderung dar.

Die Schwierigkeit bei der 'ab-initio' Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien liegt darin, dass diese Wechselwirkungsenergien typischerweise um Größenordnungen geringer sind als die entsprechenden Gesamtenergien der wechselwirkenden Systeme. So liegt z. B. die Energie von einem DNA Fragment mit 16 gestapelten Basenpaaren bei  $10^4$  Hartree, wohingegen eine typische schwache Wechselwirkungsenergie nur einige mHartree beträgt. Dieses Beispiel illustriert die Schwierigkeit der konventionellen Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien aus der Differenz der Gesamtenergie und der einzelnen Bestandteile des betrachteten Systems und stellt klar, warum dafür für gewöhnlich große Basissätze sowie genaue Methoden benötigt werden. Allerdings kann bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien häufig von einer systematischen Fehlerkompensation profitiert werden.

Ein alternativer Ansatz zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien ba-

siert auf einer störungstheoretischen Beschreibung der Wechselwirkungsenergie [92]. Verglichen mit der Gesamtenergie ist die Wechselwirkungsenergie klein und scheint prädestiniert für eine störungstheoretische Beschreibung zu sein. Man beschreibt die Wechselwirkung als Störung, wobei das ungestörte System die einzelnen Bestandteile (Monomere) des Systems beschreibt, als würden sie nicht in Wechselwirkung stehen. Der historisch erste Ansatz von Eizenschitz und London [93] nutzt eine Multipolentwicklung zur Darstellung des Wechselwirkungsoperators, die verwandte Polarisationsnäherung, später eingeführt von Hirschfelder et al. [94], nutzt den exakten Wechselwirkungsoperator in Verbindung mit der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie und ermöglicht so eine Beschreibung von 'charge penetration effects'. Da beide frühen Ansätze aber kurzreichweitige Abstoßungsterme, die durch Austauscheffekte [95] hervorgerufen werden, nicht adäquat beschreiben, bedurfte es weiterer Entwicklungen.

Die prinzipielle Schwierigkeit bei der Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen mit Hilfe der Störungstheorie liegt darin, dass, obwohl es sich bei der Wechselwirkungsenergie tatsächlich um einen kleinen Beitrag handelt, doch die Wirkung des Wechselwirkungsoperators nicht 'geringfügig' ist. Durch die Aufspaltung des supermolekularen Hamiltonoperators in monomere Hamiltonoperatoren (nullter Ordnung) und den Wechselwirkungsoperator (erster Ordnung) wird das Pauli Prinzip verletzt [92], da einzelne Elektronen exklusiv dem einen oder dem anderen Monomer zugeschlagen werden. In einer adäquaten physikalischen Beschreibung sollte der Wechselwirkungsoperator die Ununterscheidbarkeit berücksichtigen. Insofern ist seine Wirkung allerdings nicht mehr als 'geringfügig' anzusehen.

Um innerhalb eines störungstheoretischen Ansatzes trotzdem dem Pauli-Prinzip genüge zu tun, gibt es die Möglichkeit, entweder die natürliche Aufteilung des Hamiltonoperators in den (ungestörten) Monomerenanteil und den Wechselwirkungsbeitrag aufzugeben, oder unter Aufrechterhaltung der natürlichen Aufteilung geeignete Symmetrieprojektionen in jeder Störordnung einzuführen. Erstere Methoden werden als 'symmetrische' Ansätze beschrieben (siehe Referenz [92]), wohingegen letztere Methoden unter dem Namen der 'Symmetry-adapted perturbation theory' (SAPT) [95] zusammengefasst werden.

Der einfachste Ansatz unter den SAPT Verfahren ist die symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie (SRS). In diesem Ansatz wird die Symmetrieprojektion auf die Terme der Polarisationsentwicklung angewendet: für jede Störordnung entstehen so neben den ursprünglichen Polarisationsstermen zusätzliche 'Austauschterme' [95], die aus der Anwendung der Symmetrieprojektion hervorgehen. Obwohl für Mehrelektronensysteme die SRS-Entwicklung für Terme höherer Ordnung nicht notwendigerweise konvergiert [96], liefert sie mit den Termen zweiter (und dritter) Ordnung im allgemeinen gute Ergebnisse für die Wechselwirkungsenergie, da sie die wichtigsten Austauschbeiträge ordentlich beschreibt [97]. Im folgenden werden wir ausschließlich das SRS-Modell diskutieren, dieses wird daher äquivalent zum Term SAPT gebraucht.

Im Gegensatz zu anderen störungstheoretischen Ansätzen zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergie beschreibt das SAPT Verfahren Austauscheffekte sowie auch 'charge-penetration' Effekte [95]. Zudem treten durch die direkte Berechnung der Wechselwirkungsenergie (anstelle der indirekten Berechnung über Energiedifferenzen) keine Basissatzsuper-

positionsfehler (BSSE) (im Sinne des supermolekularen Ansatzes) auf, welche für supermolekulare Ansätze eine deutliche Schwierigkeit darstellen [98].

Ein weiterer Vorteil des SAPT Ansatzes liegt in der Möglichkeit zur Klassifizierung der einzelnen SAPT-Beiträge in physikalische Größen: elektrostatische, induktive und dispersive Wechselwirkungen und ihre zugehörigen Austauschbeiträge. Dies kann nützliche Beiträge zum Verständnis der Natur der chemischen Bindung liefern.

Zur Bestimmung der intermolekularen Wechselwirkungsenergien ist es wesentlich, auch die *intramonomere* Elektronenkorrelation adäquat zu beschreiben. Zu diesem Zweck wurde die Vielteilchen-SAPT Theorie ('many-body SAPT' - MB-SAPT) von den Gruppen um Jeziorski sowie Szalewicz [21, 99] entwickelt. Eine zweidimensionale Störungstheorie findet hierbei Verwendung, die zusätzlich zum intermolekularen Wechselwirkungsoperator  $V$  noch den intramolekularen Møller-Plesset Korrelationsoperator  $W$  einführt. Der entsprechende Hamiltonoperator nimmt für MB-SAPT die folgende Gestalt an:

$$H = F + \zeta W + \lambda V, \quad (5.1)$$

wobei  $F = F_A + F_B$  bzw.  $W = W_A + W_B$  die Summen der Monomer-Fock Operatoren bzw. der intramonomeren Korrelationsoperatoren repräsentieren. Der MB-SAPT Ansatz liefert sehr genaue Wechselwirkungsenergien, vergleichbar mit der supermolekularen Bestimmung der Wechselwirkungsenergie auf CCSD(T) Niveau [100].

Da aber sowohl MB-SAPT als auch CCSD(T) Terme beinhalten, deren Berechnung mit  $\mathcal{O}(N^7)$  skaliert, sind weniger aufwendige Verfahren zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien äußerst wünschenswert und haben in den letzten Jahren viel Beachtung innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft gefunden: Hesselmann und Jansen [101] sowie auch Williams und Chabalowski [102] schlugen vor, die ansonsten aufwendig zu beschreibende intramonomere Korrelation durch Ersetzen der Hartree-Fock Referenz mit einer Kohn-Sham-DFT Referenz zu beschreiben, weiterhin aber das SAPT-Konzept zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung zu benutzen. Diese Idee ist insofern sehr vielversprechend, als DFT eine sehr erfolgreiche Methode darstellt, mit relativ geringem Aufwand Elektronenkorrelation zu beschreiben, sie dagegen zugleich aber (zumindest in konventionellen Formulierungen) Wechselwirkungsenergien, insbesondere die Dispersion, nur unzureichend bzw. gar nicht beschreiben kann. Die Dichtefunktionaltheorie zur Beschreibung der intramonomeren Korrelation zu verwenden, und gleichzeitig die intermolekulare Wechselwirkung mittels SAPT zu beschreiben, ist daher sehr vielversprechend. Die ersten Resultate des Kohn-Sham basierten SAPT – SAPT(KS) – waren jedoch enttäuschend [102]. Durch die Verwendung von asymptotisch korrigierten Dichtefunktionalen [103, 104] konnten allerdings die ersten Schwierigkeiten behoben werden: mithilfe von asymptotisch korrigierten Dichtefunktionalen werden die elektrostatischen sowie Austausch- und 'response'-Induktionswechselwirkung sehr gut beschrieben. Sogar die Ergebnisse der ungekoppelten Kohn-Sham Induktionsenergie sind erstaunlich gut [105], was allem Anschein nach auf eine systematische Fehlerkompensation zurückzuführen ist [106]. Die Qualität der ungekoppelten Werte nimmt allerdings mit zunehmenden Bindungsabstand ab [106].

Die Dispersionsenergie wurde dagegen durch die bloße Einführung der asymptotischen

Korrektur noch nicht adäquat beschrieben, vielmehr bedurfte es der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) [107], um auch die Dispersionsenergie akkurat zu bestimmen.

Verwendet man also sowohl die asymptotische Korrektur für das Dichtefunktional sowie TDDFT zur Bestimmung der Dispersionswechselwirkung in Verbindung mit einer Kohn-Sham Referenz im sogenannten Hybrid DFT-SAPT [105, 108] bzw. SAPT(DFT) [106] Ansatz, so erhält man Ergebnisse, die von der Genauigkeit vergleichbar sind mit hochkorrelierten supermolekularen Ansätzen, wie etwa CCSD(T), wobei die SAPT-basierten Methoden aber einen wesentlich geringeren Rechenaufwand [100] aufweisen.

Auch wenn die oben vorgestellten SAPT Ansätze vielversprechend sind, da sie mit geringerem Aufwand als CCSD(T) entsprechend genaue Ergebnisse liefern, so ist ihre Anwendung für größere Systeme immer noch eingeschränkt durch den steilen Anstieg der Rechenzeit mit der Molekülgröße.

Um diese Einschränkung, zumindest teilweise, zu überwinden, widmet sich die hier vorgestellte Arbeit der Reformulierung des nicht-dispersiven Teils der SAPT-Wechselwirkungsenergie  $E_{nonD}^{SAPT}$  (bis zur zweiten Ordnung für die intermolekulare Wechselwirkung und nullter Ordnung in der intramonomeren Korrelation) in einer Dichtematrix-basierten Darstellung, die die Anwendung von effizienten linear-skalierenden Methoden erlaubt.

Der nicht-dispersive Anteil der SAPT Energie setzt sich aus den folgenden Termen zusammen:

$$E_{nonD}^{SAPT} = E_{pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} \quad (5.2)$$

Hierbei ist  $E_{pol}^{(10)}$  der elektrostatische Beitrag,  $E_{exch}^{(10)}$  der Austauschbeitrag erster Ordnung,  $E_{ind,resp}^{(20)}$  der gekoppelte Induktionsbeitrag und  $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$  der gekoppelte Induktions-Austauschbeitrag.

Diese Terme wurden bereits von Hesselmann et al. [100, 109] in der AO-Basis formuliert. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt dagegen auf einer Kombination der Dichtematrix-basierten Formulierung mit linear-skalierenden Verfahren und der in diesem Zusammenhang erstmals formulierten Dichtematrix-basierten Bestimmung der 'response'-Induktionsdichte (basierend auf dem DL-CPSCF Verfahren). Mit dem letzten Punkt wird eine direkte Berechnung der 'response'-Induktionsdichte möglich, ohne den Zugriff – wie in der konventionellen Formulierung – auf nicht-lokale Molekülorbitale, so dass eine linear-skalierende Implementierung überhaupt erst möglich wird. Weiterhin werden, wie schon zuvor diskutiert, 'sparse algebra' Routinen für Matrixmultiplikationen verwendet [28] sowie zur Bildung von Coulomb-artigen bzw. Austausch-artigen Matrizen die CFMM bzw. LinK Methoden angepasst und verwendet (siehe Abschnitt 2.3). Dies ermöglicht es, alle Terme innerhalb von  $E_{nonD}^{SAPT}$  mit linearem statt mit kubischem Skalenverhalten zu berechnen.

## 5.1 Dichtematrix-basierte SAPT (AO-SAPT)

Die SAPT Energie in einer Dichtematrix-basierten Formulierung wurde erstmals von Hesselmann et al. [100] vorgestellt, allerdings in einer nicht linear-skalierenden Implementierung. Die Dichtematrix-basierte Darstellung kann direkt aus der MB-SAPT Formulierung in der

MO-Basis [21] abgeleitet werden. Diese Formulierung basiert auf einer Beschreibung der Monomere in der Dimer-zentrierten Basis (DCBS [98]), die alle Basisfunktionen des Dimers und nicht nur des jeweiligen Monomers beinhaltet. Konvergierte Dichte- und Fockmatrizen werden mit  $\mathbf{P}^A$  und  $\mathbf{F}^A$  für Monomer A bzw. mit  $\mathbf{P}^B$  und  $\mathbf{F}^B$  für Monomer B bezeichnet. Die Dichtematrix zu Monomer A ist definiert als:  $\mathbf{P}_{\mu\nu}^A = \sum_{a \in occ_A} C_{\mu a}^A C_{\nu a}^A$ , wobei  $occ_A$  die besetzten Molekülorbitale von Monomer A beschreibt (und analog für Monomer B). Die MO-Koeffizientenmatrix zur Beschreibung der MOs von Monomer A ist  $C^A$ . Analoges gilt für die entsprechenden Größen zu Monomer B.

### 5.1.1 Polarisationsenergie ( $E_{pol}^{(10)}$ )

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie (auch Polarisationsenergie genannt) beschreibt die statische Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen von Monomer A und Monomer B.

Der MO-basierte Ausdruck der Polarisationsenergie lässt sich wie folgt darstellen [21]:

$$E_{pol}^{(10)} = 4\tilde{v}_{ab}^{kl}.$$

Hierbei ist das verallgemeinerte Zweielektronenintegral  $\tilde{v}_{ij}^{kl}$  definiert als:

$$\tilde{v}_{ij}^{kl} = \langle ij|kl \rangle + (v^A)_j^l S_{ik}/N_A + (v^B)_i^k S_{jl}/N_B + S_{ik}S_{jl}V_0/(N_A N_B),$$

wobei  $\langle ij|kl \rangle$  das Coulomb-Zweielektronenintegral in Dirac-Schreibweise,  $v^A$  und  $v^B$  die MO-Darstellung des elektrostatischen Potentials der Kerne von Monomer A bzw. von Monomer B,  $V_0$  die Kern-Kern Wechselwirkung,  $S$  den MO-Überlapp und schließlich  $N_A$  und  $N_B$  die Anzahl der Elektronen in Monomer A bzw. Monomer B darstellen. Aus dieser Darstellung lässt sich eine Dichtematrix-basierte Formulierung, basierend auf einer Hartree-Fock oder Kohn-Sham Referenz, ableiten:

$$E_{pol}^{(10)} = \text{Tr} (4\mathbf{P}^A \mathbf{J}^B + 2\mathbf{P}^A \mathbf{v}^B + 2\mathbf{P}^B \mathbf{v}^A) + V_0. \quad (5.3)$$

Hierbei ist  $\mathbf{v}^A$  die AO-Darstellung des elektrostatischen Potentials  $v^A(r_i) = -\sum_{\alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}$ , welches durch die Kerne von Monomer A erzeugt wird (analog für Monomer B).  $\mathbf{J}^B$  stellt die Coulombmatrix dar, die aus der Dichte  $\mathbf{P}^B$  erzeugt wird:

$$\mathbf{J}_{\mu\nu}^B = \sum_{\sigma\lambda} \mathbf{P}_{\sigma\lambda}^B (\mu\nu|\sigma\lambda) \quad (5.4)$$

und anschließend mit  $\mathbf{P}^A$  kontrahiert wird.

### 5.1.2 Austausch-Polarisationsenergie ( $E_{exch}^{(10)}$ )

Die Austauschkorrektur zur Polarisationsenergie erster Ordnung resultiert aus der Wiedereinführung der Pauli-Symmetrie, die in der Polarisationsentwicklung teilweise verloren gegangen war. Wir werden hier die Einfach-Austausch Näherung ( $S^2$ ) verwenden, die nur quadratische Terme des Überlapps berücksichtigt und so Austauschsterme von mehr als einem

Elektronenpaar vernachlässigt. Für die Region des van der Waals Minimums und darüber hinaus ist dies eine sehr gute Näherung [95].

Der Ausdruck der MB-SAPT Austauschenergie erster Ordnung [21]:

$$E_{exch}^{(10)} = E_{exch}^{(10)}(S^2) = -2 \left[ \tilde{v}_{ab}^{ba} + S_{a'b}(2\tilde{v}_{ab}^{aa'} - \tilde{v}_{ab}^{a'a}) + S_{b'a}(2\tilde{v}_{ab}^{b'b} - \tilde{v}_{ab}^{b'b'}) \right. \\ \left. - 2S_{a'b}S_{b'a'}\tilde{v}_{ab}^{ab'} - 2S_{a'b'}S_{b'a}\tilde{v}_{ab}^{a'b} \right. \\ \left. + S_{a'b}S_{b'a}\tilde{v}_{ab}^{a'b'} \right]$$

lässt sich wie folgt in die AO-Basis übertragen:

$$E_{exch}^{(10)}(S^2) = -2\text{Tr} \left( \mathbf{P}^A \mathbf{K}^B \right. \\ \left. + 2\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{J}^A + \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{v}^A - \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{K}^A \right. \\ \left. + 2\mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{J}^B + \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{v}^B - \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{K}^B \right. \\ \left. - 2\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{J}^A - \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{v}^A \right. \\ \left. - 2\mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{J}^B - \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{v}^B \right. \\ \left. + \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{K} [\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A] \right). \quad (5.5)$$

Hierbei ist  $(\mathbf{S})_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$  die Überlappmatrix (Metrik) in AO-Darstellung. Die Austauschmatrizen (sowohl für Hartree-Fock als auch für Kohn-Sham Referenzdeterminanten) sind:

$$\mathbf{K}_{\mu\nu}^A = \sum_{\sigma\lambda} \mathbf{P}_{\sigma\lambda}^A (\mu\lambda | \sigma\nu) \quad (5.6)$$

und analog für  $\mathbf{K}^B$ . Bei Verwendung von  $\boldsymbol{\omega}^X = 2\mathbf{J}^X + \mathbf{v}^X$  und  $\mathbf{h}^X = \boldsymbol{\omega}^X - \mathbf{K}^X$ , erhält man eine kompakte Darstellung der Austauschenergie:

$$E_{exch}^{(10)} = -2\text{Tr} \left( \mathbf{P}^A \mathbf{K}^B \right. \\ \left. + \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{h}^A + \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{h}^B \right. \\ \left. - \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \boldsymbol{\omega}^A - \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \boldsymbol{\omega}^B \right. \\ \left. + \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{K} [\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A] \right) \quad (5.7)$$

### 5.1.3 Induktionsenergie ( $E_{ind,resp}^{(20)}$ )

Die attraktive Induktionsenergie resultiert aus der gegenseitigen Polarisierung der wechselwirkenden Monomere durch das statische elektrische Feld des jeweils anderen, ungestörten Partnermonomers. Zur Berechnung der Induktionsenergie wird die CPSCF Methode angewandt, um die Antwort ('response') auf das elektrostatische Feld des anderen Monomers zu bestimmen.

Zur Beschreibung der Induktion von Monomer A durch das elektrostatische Potential von Monomer B kann, in vollständiger Analogie zum MB-SAPT Molekülorbitalausdruck [21]:

$$E_{ind,resp}^{(20)}(A \leftarrow B) = 2\mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} \omega_{ar}^B$$

(wobei  $\mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B}$  die CPSCF-Koeffizientenmatrix aus Gleichung 5.13 und  $\omega_B$  das gesamte elektrostatische Potential von Monomer B darstellt) die Dichtematrix-basierte Darstellung wie folgt formuliert werden:

$$E_{ind,resp}^{(20)}(A \leftarrow B) = 2\text{Tr}(\mathbf{X}^A \boldsymbol{\omega}^B). \quad (5.8)$$

Die Matrixdarstellung des elektrostatischen Potentials von Monomer B ist durch  $\boldsymbol{\omega}^B = 2\mathbf{J}^B + \mathbf{v}^B$  gegeben und setzt sich aus dem elektronischen (Coulomb-) Potential  $2\mathbf{J}^B$  und dem Kernpotential  $\mathbf{v}^B$  zusammen.  $\mathbf{X}^A$  repräsentiert die 'response' Dichte (in Bezug auf  $\boldsymbol{\omega}^B$ ) von Monomer A, die mithilfe von DL-CPSCF bestimmt wird. Der Ausdruck für den analogen Fall, in dem das Potential von Monomer A die elektronische Struktur von Monomer B stört, ergibt sich zu:

$$E_{ind,resp}^{(20)}(B \leftarrow A) = 2\text{Tr}(\mathbf{X}^B \boldsymbol{\omega}^A) \quad (5.9)$$

Mithilfe der Dichtematrix-basierten CPSCF-Gleichungen können die 'response' Matrizen  $\mathbf{X}^A$  sowie  $\mathbf{X}^B$  bestimmt werden, ohne auf die nicht-lokale MO-Koeffizientenmatrix zurückgreifen zu müssen. Dies ermöglicht die Berechnung der Induktionsenergie sowie der Induktions-Austauschenergie erstmalig mit linearem Skalenaufwand.

Wie man  $\mathbf{X}^A$  bzw.  $\mathbf{X}^B$  mithilfe der DL-CPSCF Gleichungen bestimmt, wird im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Die Beziehung der 'response' Dichten zur MO-basierten Koeffizientenmatrix  $\mathbf{U}^x$  ist die folgende:

$$\mathbf{X}_{\mu\nu}^A = \sum_{a \in \text{occ}_A} \sum_{r \in \text{virt}_A} C_{\mu a}^A C_{\nu r}^A \mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} \quad (5.10)$$

Vorausgesetzt die Matrizen  $\mathbf{X}^A$  and  $\mathbf{X}^B$  sind bekannt, so kann man die (gekoppelte) Induktionsenergie direkt berechnen:

$$E_{ind,resp}^{(20)} = E_{ind,resp}^{(20)}(A \leftarrow B) + E_{ind,resp}^{(20)}(B \leftarrow A). \quad (5.11)$$

#### 5.1.4 Induktions-Austauschenergie ( $E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ )

Die Induktions-Austauschenergie beschreibt die repulsive Austauschkorrektur der Induktionswechselwirkung. Die AO-Reformulierung des entsprechenden MB-SAPT Energieterms:

$$\begin{aligned} E_{exch-ind,resp}^{(20)}(A \leftarrow B) = & -2 \left[ \mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} \tilde{v}_{ab}^{br} + 2\mathbf{U}_{ra'}^{A \leftarrow B} S_{a'b} \tilde{v}_{ab}^{ar} + 2\mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{a'b} \tilde{v}_{ab}^{ra'} \right. \\ & - \mathbf{U}_{ra'}^{A \leftarrow B} S_{a'b} \tilde{v}_{ab}^{ra} - \mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{a'b} \tilde{v}_{ab}^{a'r} + 2\mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{b'r} \tilde{v}_{ab}^{b'b} \\ & - \mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{b'r} \tilde{v}_{ab}^{bb'} - 2\mathbf{U}_{ra'}^{A \leftarrow B} S_{a'b} S_{b'r} \tilde{v}_{ab}^{ab'} - 2\mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{a'b} S_{b'a'} \tilde{v}_{ab}^{rb'} \\ & - 2\mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{a'b'} S_{b'r} \tilde{v}_{ab}^{a'b} - 2\mathbf{U}_{ra'}^{A \leftarrow B} S_{a'b'} S_{b'a} \tilde{v}_{ab}^{rb} \\ & \left. + \mathbf{U}_{ra}^{A \leftarrow B} S_{a'b} S_{b'r} \tilde{v}_{ab}^{a'b'} + \mathbf{U}_{ra'}^{A \leftarrow B} S_{a'b} S_{b'a} \tilde{v}_{ab}^{rb'} \right] \end{aligned}$$

lässt sich wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned}
E_{exch-ind,resp}^{(20)}(A \leftarrow B) = & -2\text{Tr}( \mathbf{X}^A \mathbf{K}^B + \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X}^A \mathbf{h}^A + \mathbf{X}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{h}^B \\
& - \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \boldsymbol{\omega}^A - \mathbf{X}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \boldsymbol{\omega}^B \\
& - \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X}^A \boldsymbol{\omega}^B \\
& + 2\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{J}[\mathbf{X}^A] - 2\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{J}[\mathbf{X}^A] \\
& - \mathbf{X}^A \mathbf{K}[\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A] + \mathbf{X}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{K}[\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A] \\
& + \mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X}^A \mathbf{K}^T[\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A] ) \quad (5.12)
\end{aligned}$$

Der Term, der hierbei am aufwendigsten zu bestimmen ist, ist die Coulombmatrix der 'response' Dichte,  $\mathbf{J}[\mathbf{X}^A]$ . Hierfür verwenden wir eine leicht modifizierte Version des CFMM-Verfahrens. Alle anderen aufwendigen Terme (die Kontraktionen mit Zweielektronenintegralen enthalten) wurden schon für Terme niedriger Ordnung bestimmt und können an dieser Stelle einfach wiederverwendet werden. Beispielsweise wurden  $\mathbf{K}[\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A]$  und  $\boldsymbol{\omega}^A$  schon für  $E_{exch}^{(10)}$  benötigt. Zusätzliche Matrixmultiplikationen, wie z. B. die Bestimmung von  $\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B$  sind unproblematisch, da wir auf effiziente und linear-skalierende 'sparse algebra' Routinen zurückgreifen können.

### 5.1.5 Berechnung der 'response'-Induktionsdichte mittels DL-CPSCF

Die CPSCF Methode wird zur Bestimmung des (Induktions-) 'response' der elektronischen Struktur des einen Monomers auf das elektrostatische Potential des anderen Monomers verwendet. Die ursprünglich MO-basierten CPSCF-Gleichungen haben im Fall der SAPT-Induktion die folgende Struktur:

$$\mathbf{U}_{ra}^x(\epsilon_r - \epsilon_a) + \sum_{a' \in occ_A} \sum_{r' \in virt_A} \mathbf{U}_{r'a'}^x[(ra||r'a') + (ra||a'r')] = -\boldsymbol{\omega}_{ra}^B, \quad (5.13)$$

wobei  $a, a'$  ( $r, r'$ ) besetzte (virtuelle) Molekülorbitale von Monomer A darstellen. Das elektrostatische Potential von Monomer B,  $\boldsymbol{\omega}^B$ , liegt hier in der MO-basierten Darstellung vor. Um zu einer Dichtematrix-basierten Darstellung zu gelangen, können wir das Verfahren der DL-CPSCF Methode anwenden. Wie zuvor für den allgemeinen Fall diskutiert (siehe Abschnitt 3.2), wird die rechte Seite aus der MO-Darstellung in die entsprechende AO-Darstellung überführt, in diesem Fall also:

$$-\boldsymbol{\omega}_{ra}^B \quad \rightarrow \quad -\boldsymbol{\omega}_{\mu\nu}^B,$$

und anschliessend mit den entsprechenden virtuellen und besetzten Pseudodichten (die im Fall von SAPT für Monomer A und Monomer B unabhängig voneinander gebildet werden) multipliziert, so dass man folgende Darstellung für die 'response' Dichte  $\mathbf{X}^A$  erhält:

$$\mathbf{X}^A = - \sum_{\alpha} (\bar{\mathbf{Q}}^{\alpha,A} \boldsymbol{\omega}^B \mathbf{P}^{\alpha,A}) .$$

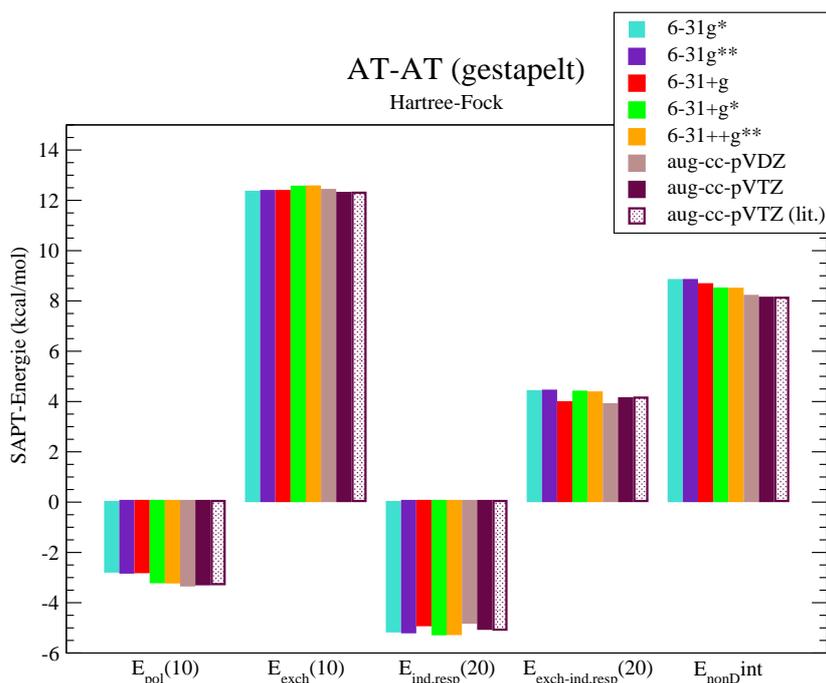


Abbildung 5.1: Hartree-Fock SAPT (nonD) Wechselwirkungsenergie für ein gestapeltes AT-AT Dimer mit verschiedenen Basissätzen. Die Rechnungen wurden mit der D-CPSCF bzw. DL-CPSCF SAPT Implementierung durchgeführt. Der letzte Balken (aug-cc-pVTZ (lit.)) bezieht sich auf Literaturdaten [110].

### 5.1.6 Auswertung

Die Abhängigkeit der nicht-dispersiven SAPT-Wechselwirkungsenergie (nonD) von der Qualität des Basissatzes soll zunächst untersucht werden. Am Beispiel des gestapelten (Adenin-Thymin)–(Adenin-Thymin) Dimers (AT-AT Dimer) wurden die einzelnen Komponenten der SAPT Wechselwirkung für verschiedene Basissätze berechnet. In Abbildung 5.1 sind die entsprechenden Energien aufgetragen. Es wurde die optimierte Geometrie aus Referenz [110] verwendet. Es zeigt sich, dass für das untersuchte System die Basissatzabhängigkeit von  $E_{nonD}^{SAPT}$  unter 1 kcal/mol liegt für den Bereich vom sehr kleinen Basissatz 6-31g\* bis hin zu aug-cc-pVTZ. Letzterer kann in diesem Zusammenhang als annähernd vollständig angesehen werden.

Weiterhin wurde die gleiche Struktur bezüglich ihrer Watson-Crick Wechselwirkung, die maßgeblich durch Wasserstoffbrückenbindungen, in unserem Fall zwischen Adenin und Thymin, charakterisiert ist, untersucht. In Abbildung 5.2 sind die Einzelbeiträge zur SAPT-Energie für verschiedene Basissätze dargestellt. Es wurde ein Satz von Rechnungen auf Hartree-Fock Niveau und ein weiterer Satz von Rechnungen mit dem DFT-Funktional PBE0 durchgeführt.

In Tabelle 5.1 werden die Rechenzeiten zur Berechnung von  $E_{nonD}^{SAPT}$  zweier Cellulosestränge unterschiedlicher Länge dargestellt, die Strukturdaten sind experimentell bestimmt (neutron fiber diffraction) [52]. Der aufwendigste Schritt zur Berechnung der SAPT-Energie

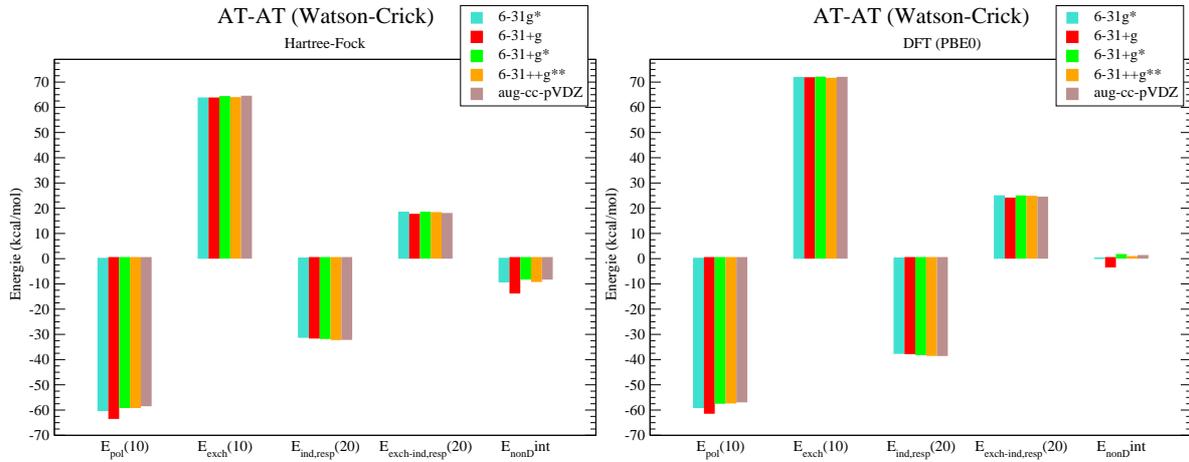


Abbildung 5.2: SAPT (nonD) Watson-Crick Wechselwirkungsenergie für ein AT-AT Dimer mit verschiedenen Basissätzen. Alle Rechnungen wurden mit der D-CPSCF SAPT Implementierung durchgeführt, links mit Hartree-Fock, rechts mit dem DFT-Funktional PBE0.

Tabelle 5.1: Rechenzeiten [s], geschätztes Skalenverhalten  $\mathcal{O}(N^k)$ , und Wechselwirkungsenergien (kcal/mol) für SCF und SAPT (nonD) Rechnungen von Cellulosesträngen (mit 8, 12, 16, 20 Glucoseuntereinheiten pro Strang) mit HF/6-31G\* (thr: $10^{-8}$ , SCFconv: $10^{-6}$ , thr $_{BCSR}$ : $10^{-4}$ ). Die SAPT Energie ( $E_{nonD}^{SAPT}$ ) und die Differenz zur supermolekularen Rechnung ( $\delta E_{int}^{HF}$ ) sind angegeben.

	cell8	cell12	cell16	cell20	k(8,12)	k(12,16)	k(16,20)
SCF(AB)	5922	10949	18054	27460	1.5	1.8	1.9
SCF(A) + SCF(B)	9573	18502	30899	48035	1.6	1.8	2.0
E <sub>pol</sub> 10	456	804	1159	1559	1.4	1.3	1.3
E <sub>exch</sub> 10	649	1095	1598	2109	1.3	1.3	1.2
D-CPSCF	14169	26921	40750	55211	1.6	1.5	1.4
E <sub>ind</sub> 20	13	30	49	69	2.0	1.7	1.6
E <sub>exch-ind</sub> 20	529	845	1207	1525	1.2	1.2	1.1
SAPT (Gesamtzeit)	15936	30007	45394	61568	1.6	1.4	1.4
$E_{nonD}^{SAPT}$	3.10	4.28	5.53	6.63			
$\delta E_{int}^{HF}$	-1.89	-2.82	-3.83	-4.72			

$E_{nonD}^{SAPT}$  ist das Lösen der CPSCF-Gleichung, notwendig zur Berechnung von Eind20 und Eexch-ind20. Für die Daten in Tabelle 5.1 wurde noch die D-CPSCF Methode verwendet, so dass prinzipiell der CPSCF Schritt verkürzt werden kann, würde man stattdessen die effizientere DL-CPSCF Methode verwenden.

## 5.2 Dispersion

Die Dispersionsenergie nimmt eine besondere Stellung unter den Beiträgen zur SAPT-Energie ein. Sie resultiert aus der instantanen Wechselwirkung der Elektronen des einen Monomers mit denen des anderen Monomers, ist daher ein reiner Korrelationseffekt, dessen Beschreibung entsprechend aufwendig ist, da nicht auf gemittelte Felder, wie z. B. noch bei der Induktionsenergie, zurückgegriffen werden kann. Supermolekulare Ansätze auf Hartree-Fock Niveau vermögen daher die Dispersion nicht zu beschreiben, da ihnen Korrelationseffekte gänzlich fehlen. Auch DFT-Ansätze, die prinzipiell Elektronenkorrelation beschreiben können, sind in konventionellen Formulierungen nicht in der Lage, die Dispersionswechselwirkung adäquat zu beschreiben.

Innerhalb von SAPT lässt sich die Dispersionsenergie (entsprechend der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie) wie folgt darstellen:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{|\langle \Psi_A^0 \Psi_B^0 | V | \Psi_A^a \Psi_B^b \rangle|^2}{E_A^a - E_A^0 + E_B^b - E_A^0}$$

Hierbei sind  $\Psi_X^i$  die exakten Wellenfunktionen des  $i$ -ten Zustands von Monomer X und  $E_X^i$  die zugehörigen Energien (Eigenwerte des Monomerhamiltonoperators).

Entwickelt man diese Darstellung in einer Molekülorbitalbasis und verwendet die Casimir-Polder Integraltransformation [107, 108], so ist es möglich, die Dispersion wie folgt auszudrücken:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{p \geq q \\ r \geq s}} \sum_{\substack{t \geq u \\ v \geq w}} (p_A q_A | t_B u_B) (r_A s_A | v_B w_B) \int_0^\infty \alpha_{pq,rs}^A(i\omega) \alpha_{tu,vw}^B(i\omega) d\omega, \quad (5.14)$$

wobei  $(p_A q_A | t_B u_B)$  intermolekulare Zweielektronen Coulombintegrale darstellen, und  $\alpha_{ai,bj}^A(i\omega)$  die frequenzabhängige, allgemeine Polarisierbarkeit (linear response function) darstellt, die im Rahmen von TDSCF wie folgt definiert ist [105, 108]:

$$\alpha_{ai,bj}^A(i\omega) = 2 \sum_p \frac{2\omega_p^A}{\omega^2 + (\omega_p^A)^2} U_{p,ai}^A U_{p,bj}^A.$$

Hierbei stellen die  $\omega_p^A$  die positiven Wurzeln der Eigenwerte und  $U_p^A$  die Eigenvektoren des Gleichungssystems:

$$\mathbf{N}^A \cdot \mathbf{M}^A \cdot \mathbf{U}^A = (\omega^A)^2 \mathbf{U}^A \quad (5.15)$$

dar. Die Elemente von  $\mathbf{N}^A$  und  $\mathbf{M}^A$  sind dabei definiert als:

$$N_{ai,bj}^A = (\epsilon_a^A - \epsilon_i^A) \delta_{ai,bj} + (a_A j_A | b_A i_A) - (a_A b_A | i_A j_A) \quad (5.16)$$

und

$$M_{ai,bj}^A = (\epsilon_a^A - \epsilon_i^A) \delta_{ai,bj} + 4(a_A i_A | b_A j_A) - (a_A j_A | b_A i_A) - (a_A b_A | i_A j_A). \quad (5.17)$$

Nutzt man ferner die Eigenschaft der Casimir-Polder Transformation aus, so kann man Gl. 5.14 rücktransformieren und erhält [105, 108]:

$$E_{disp}^{(2)} = -4 \sum_{\substack{ab \in virt_A \\ ij \in occ_A}} \sum_{\substack{cd \in virt_B \\ kl \in occ_B}} \sum_{p,q} \frac{U_{p,ai}^A U_{p,bj}^A U_{q,ck}^B U_{q,dl}^B}{\omega_p^A + \omega_q^B} \cdot (ai|ck)(bj|dl) \quad (5.18)$$

Gleichung Gl. 5.18 stellt die allgemeine Bestimmungsgleichung für die (gekoppelte) Dispersionsenergie  $E_{disp}^{(2)}$  dar, die innerhalb der SAPT(DFT) bzw. DFT-SAPT Methode in Verbindung mit asymptotisch korrigierten Dichtefunktionalen sehr gute Ergebnisse liefert. Definieren wir nun die Transformation der Zweielektronenintegrale wie folgt:

$$Y_{p,q} = \sum_{aick} U_{p,ai}^A (a_A i_A | c_B k_B) U_{q,ck}^B,$$

so ist es möglich, die Dispersionsenergie in der folgenden Kurzform darzustellen:

$$E_{disp}^{(2)} = -4 \sum_{p,q} \frac{|Y_{p,q}|^2}{\omega_p^A + \omega_q^B} \quad (5.19)$$

Führt man nun eine Approximation ein, in der man die Zweielektronenintegrale in **N** und **M** (Gleichungen 5.16 und 5.17) vernachlässigt, so erhält man die sogenannte ungekoppelte Dispersionsenergie:

$$E_{disp}^{(2)} = -4 \frac{|(a_A i_A | c_B k_B)|^2}{\epsilon_a^A - \epsilon_i^A + \epsilon_c^B - \epsilon_k^B} \quad (5.20)$$

Diese überschätzt üblicherweise (durch Vernachlässigung der Elektronenrelaxation) die attraktive Dispersionswechselwirkung [111].

In direkter Analogie zur gekoppelten und ungekoppelten Dispersionsenergie stehen die Ausdrücke zur Beschreibung der Elektronenkorrelation mittels RPA (random phase approximation) [112] und MP2: während RPA dem gekoppelten Ausdruck entspricht (und üblicherweise sehr gute Korrelationsenergien liefert), entspricht MP2 gerade dem ungekoppelten Ausdruck (die supermolekulare MP2-Wechselwirkungsenergie überschätzt üblicherweise die Dispersion).

Da eine Formulierung der gekoppelten Dispersionsenergie in einer rein Dichtematrix-basierten Darstellung viele Schwierigkeiten mit sich bringt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen werden. Eine AO-basierte Formulierung des ungekoppelten Dispersionsterms wurde in der Ochsenfeld-Gruppe entwickelt und soll publiziert werden [113].

Ein recht vielversprechendes, allerdings empirisches Verfahren zur Dispersionskorrektur der DFT-Wechselwirkungsenergie wurde kürzlich von Grimme [114] entwickelt: optimiert an einem großen Testsatz wurden Dispersionkorrekturparameter für verschiedene Funktionale entwickelt, die es ermöglichen, die Wechselwirkungsenergie einschließlich Dispersion mit (meist) hoher Genauigkeit zu berechnen, mit den Kosten einer einfachen DFT-Rechnung.

Einen pragmatischen Ansatz zur effizienten Berechnung der Wechselwirkungsenergie, ohne die aufwendige Berechnung des SAPT-Dispersionsterms, könnte man sich in einer Kombination der nicht-dispersiven SAPT Energie mit einer an SAPT angepassten Dispersionskorrektur nach dem Vorbild von DFT-D vorstellen.

## 5.3 'Dual basis' SAPT

Möchte man eine Potentialhyperfläche der Wechselwirkungsenergie berechnen, so bietet SAPT *prinzipiell* den großen Vorzug, dass die Dichte- und Fockmatrizen der Monomere, die die elektronische Struktur der nicht wechselwirkenden Systeme beschreiben, nur einmalig berechnet werden müssten. Für jede neue Wechselwirkungskonformation bräuchte man die Monomerendichten und Fockmatrizen lediglich translatieren und/oder rotieren, was durch entsprechende Transformationen umgesetzt werden kann.

Für die Qualität der SAPT-Ergebnisse ist die Verwendung von Dimer-Basissätzen jedoch essentiell (vergleichbar zur 'counter poise' Korrektur für supermolekulare Ansätze). D. h. die Dichte- und Fockmatrizen der Monomere müssen in der Basis des kompletten Dimers berechnet werden. Dadurch aber hängt jede Monomerendichte und Fockmatrix implizit von der Dimergeometrie ab (wenn auch der Einfluß der 'counter poise' Basis gering ist) und es reicht so nicht aus, die entsprechenden Monomergrößen nur einmalig zu berechnen.

Um dennoch von der ursprünglichen Idee zu profitieren, dass die elektronische Struktur des nicht-wechselwirkenden Monomers eigentlich nicht von Neuem berechnet werden muss, und sie sich in der Dimerbasis auch nur geringfügig ändert, nutzen wir hier die Technik der Basissatzprojektion, wie sie bisher in sogenannten 'Dual basis' Ansätzen (siehe z.B. Referenz [115]) verwendet worden ist.

### Projektion des Monomer-Basissatzes in den Dimerbasissatz ('Dual basis' SAPT)

Die Idee von 'Dual basis' SAPT ist prinzipiell die, zunächst in der eigentlichen Monomerenbasis innerhalb eines gewöhnlichen SCF-Schemas die Dichte- und Fockmatrix eines Monomers zu berechnen. Danach wird die MO-Koeffizientenmatrix bzw. Dichtematrix aus der Monomerbasis (MCBS) in die Dimerbasis (DCBS) projiziert. Mit der neuen projizierten Dichtematrix werden einige wenige Roothaan-Schritte, nun innerhalb der Dimerbasis durchgeführt, bis SCF-Konvergenz erreicht ist und die SAPT-Energie berechnet werden kann.

Die Projektion des 'Dual basis' Ansatzes folgt folgendem Schema [115]:

$$C_{\tilde{\mu}i} = \sum_{\nu}^{\text{MCBS}} \tilde{S}_{\tilde{\mu}\nu} C_{\nu i}$$

Hierbei stellt  $C$  die MO-Koeffizientenmatrix dar, wobei sich die Bezeichnung der AO-Basisfunktionen  $\tilde{\mu}$  auf die Darstellung in der großen Basis (DCBS) bezieht, die Bezeichnung  $\nu$  auf die Darstellung in der kleinen Basis (MCBS). Die Projektionsmatrix  $\tilde{S}$  ist wie folgt definiert:

$$\tilde{S}_{\tilde{\mu}\nu} = \sum_{\tilde{\lambda}}^{\text{DCBS}} \mathbf{S}_{\tilde{\mu}\tilde{\lambda}}^{-1} \mathbf{S}'_{\tilde{\lambda}\nu},$$

wobei  $\mathbf{S}^{-1}$  die inverse Metrik des großen Basissatzes ist und  $\mathbf{S}'$  den Überlapp zwischen großem und kleinem Basissatz darstellt.

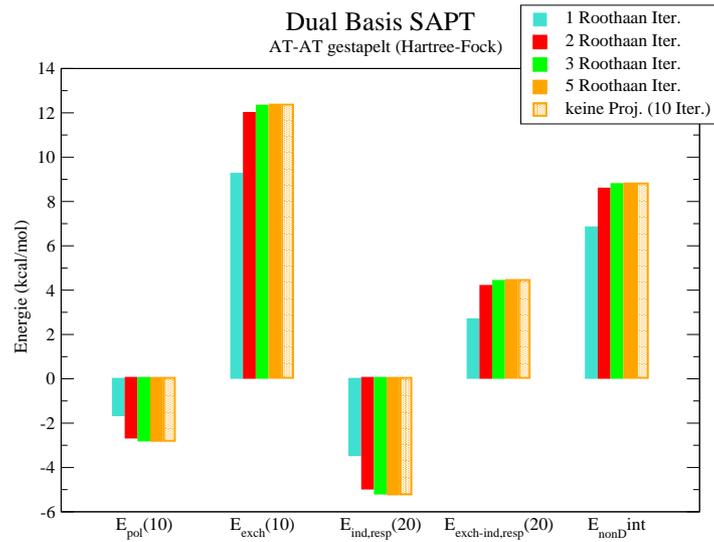


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der SAPT-Energie von der Anzahl der Roothaan-Schritte (SCF Iterationen) nach 'Dual basis' Projektion.

Für die rein AO-basierte Transformation der Dichtematrix, die letztlich implementiert ist, folgt direkt:

$$\mathbf{P}_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}} = \sum_{\lambda\sigma}^{\text{MCBS}} \tilde{\mathbf{S}}_{\tilde{\mu}\lambda} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \tilde{\mathbf{S}}_{\sigma\tilde{\nu}}^* .$$

In Abbildung 5.3 sind Testergebnisse des 'Dual basis' SAPT Ansatzes für verschieden viele Roothaan-Schritte vorgestellt. Als Beispielsystem dient die schon bekannte gestapelte AT-AT Wechselwirkung. Es zeigt sich, dass eine Roothaan-Iteration nicht ausreicht, um die Wechselwirkungsenergie adäquat zu beschreiben. Vielmehr bedarf es mindestens dreier Roothaan-Schritte, bis die Dichte in der Darstellung der Dimer-Basis (DCBS) soweit konvergiert ist, dass sie die tatsächliche SAPT-Wechselwirkungsenergie abbilden kann.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene effiziente Methoden vorgestellt, die es erlauben, ausgehend von der elektronischen Struktur eines molekularen Systems molekulare Eigenschaften oder intermolekulare Wechselwirkungsenergien zu bestimmen.

Mit dem Dichtematrix-basierten Laplace-transformierten CPSCF-Verfahren [17] (DL-CPSCF) wurde eine linear-skalierende Methode zur Lösung der allgemeinen 'response' Gleichung vorgestellt. Die Anzahl an benötigten Matrixmultiplikationen konnte im Vergleich zur linear-skalierenden D-CPSCF Methode drastisch reduziert werden. Der 'overhead' an Matrixmultiplikationen gegenüber der MO-basierten CPSCF Methode mit ihren kubisch skalierenden Transformationen ist gering. Das linear-skalierende Skalenverhalten wird durch die ausschließliche Darstellung der DL-CPSCF Gleichung in der AO-Basis ermöglicht. Die DL-CPSCF Methode ist nicht nur für die Berechnung von NMR-Verschiebungstensoren oder (in der Erweiterung der DL-TDSCF Methode) für frequenzabhängige Polarisierbarkeiten anwendbar. Vielmehr kann sie generell für Probleme angewendet werden, die die Antwort (response) der elektronischen Struktur auf eine Störung beschreiben. So z. B. zur Beschreibung nicht-linearer optische Phänomene wie 'second harmonic generation' oder zum Lösen der Z-Vektorgleichung wie sie im Ausdruck der AO-MP2 Gradienten auftritt.

Mit der Methode zur Berechnung des NMR-Verschiebungstensors für ausgewählte, einzelne Kerne ('nuclei-selected NMR shieldings') [20] wurde eine Methode beschrieben, deren rechentechnisch aufwendigsten Schritte sublinear mit der Systemgröße skalieren und so den lokalen Charakter der Abschirmung widerspiegeln. Erreicht wurde dieses Skalenverhalten durch die Verknüpfung zweier Ansätze. Dies sind zum einen die Umformulierung der 'response' Gleichung nach der lokalen Störung (dem kernmagnetischen Moment) und zum anderen die Einschränkung der GIAO-Basisentwicklung auf einen physikalisch relevanten Bereich bei der Berechnung des paramagnetischen Beitrags.

Mit der Implementierung der nicht-dispersiven SAPT-Wechselwirkungsenergie in einer Dichtematrix-basierten Darstellung wurde schließlich ein linear-skalierendes Verfahren zur Berechnung einzelner Wechselwirkungsenergiebeiträge vorgestellt. Der Schwerpunkt hierbei lag in der Verknüpfung der AO-Darstellung der SAPT-Terme mit linear-skalierenden Verfahren, wie z. B. CFMM zur Berechnung von Coulombartigen Matrizen, LinK zur Berech-

nung von Austauschtermen und D-CPSCF bzw. DL-CPSCF zur Berechnung der 'response'-Induktionsmatrix.

Die allgemeine Anwendbarkeit des DL-CPSCF Verfahrens wird u. a. dadurch demonstriert, dass es sowohl für die 'nuclei-selected NMR shielding' Methode als auch für die Dichtematrix-basierte SAPT Implementierung verwendet werden konnte und somit ein verbindendes Element aller drei wesentlichen Abschnitte dieser Arbeit darstellt.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. Mendeleev, *Zeitschrift für Chemie* **12**, 405 (1869).
- [2] L. Meyer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **7**, 354 (1870).
- [3] David Bohm, *Quantum Theory*, Prentice-Hall, New York, 1951.
- [4] T. Daniel Crawford und Henry F. Schaefer III, *An introduction to coupled cluster theory for computational chemists*, volume 14 of *Reviews in Computational Chemistry*, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2000.
- [5] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [6] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **128**, 114111 (2008).
- [7] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [8] B. Doser, D. S. Lambrecht, J. Kussmann, und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **130**, 064107 (2009).
- [9] B. Doser, J. Zienau, L. Clin, D. S. Lambrecht, und C. Ochsenfeld, *Z. Phys. Chem.* **224**, 397 (2010).
- [10] Attila Szabo und Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [11] R. G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, volume 16 of *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- [12] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [13] A. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*, Pearson, Prentice Hall, 2001.

- [14] D. Marx und J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*, volume 3 of NIC Series: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, 2000.
- [15] R. Car und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [16] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, und D. S. Lambrecht, *Linear-Scaling Methods in Quantum Chemistry*, volume 23 of Reviews in Computational Chemistry, pages 1–82, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2007.
- [17] M. Beer und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **128**, 221101 (2008).
- [18] Y. Osamura, Y. Yamaguchi, P. Saxe, D. J. Fox, M. A. Vincent, und H. F. Schaefer, *J. Mol. Struct.* **103**, 183 (1983).
- [19] C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 399 (1997).
- [20] M. Beer, J. Kussmann, und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **134**, 074102 (2011).
- [21] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, und H. L. Williams, *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECCS4* **13**, 79 (1998).
- [22] C. D. Sherrill und H. F. Schaefer, *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches*, volume 34 of Advances in Quantum Chemistry, pages 143–269, Academic Press, New York, 1999.
- [23] W. Kohn, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 229 (1995).
- [24] E. Schwegler und M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **105**, 2726 (1996).
- [25] C. Ochsenfeld, C. A. White, und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 1663 (1998).
- [26] C. Ochsenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 216 (2000).
- [27] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, und F. Koziol, *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 4485 (2004).
- [28] J. Kussmann und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **127**, 054103 (2007).
- [29] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [30] P. Knowles, M. Schütz, und H. J. Werner, *Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules*, volume 3 of NIC Series: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, pages 97–197, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2 edition, 2000.
- [31] E. R. Davidson, *Journal of Computational Physics* **17**, 87 (1975).

- [32] Rodney J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- [33] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542 (1927).
- [34] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [35] L. Greengard, *Science* **265**, 909 (1994).
- [36] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill, und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 8 (1994).
- [37] A. M. N. Niklasson, C. J. Tymczak, und M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **118**, 8611 (2003).
- [38] T. Helgaker, H. Larsen, J. Olsen, und P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 297 (2000).
- [39] C. Saravanan, Y. Shao, R. Baer, P. N. Ross, und M. Head-Gordon, *Journal of Computational Chemistry* **24**, 618 (2003).
- [40] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, und B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 3 edition, 2007.
- [41] J. J. Dongarra, J. Du Croz, S. Hammarling, und I. S. Duff, *ACM Trans. Math. Softw.* **16**, 1 (1990).
- [42] E. Cuthill und J. McKee, *Reducing the bandwidth of sparse symmetric matrices*, in *Proceedings of the 1969 24th national conference*, pages 157–172, New York, NY, USA, 1969, ACM Press.
- [43] L. Brillouin, *J. Phys. Radium* **3**, 373 (1932).
- [44] P. Császár und P. Pulay, **114**, 31 (1984).
- [45] K. Wolinski, J. F. Hinton, und P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
- [46] G. B. Bacskay, *Chem. Phys.* **61**, 385 (1981).
- [47] O. Axelsson, *Iterative Solution Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [48] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **27**, 240 (1931).
- [49] M. Häser und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **96**, 489 (1992).
- [50] S. Schweizer, B. Doser, und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **128**, 154101 (2008).
- [51] P. R. Surjan, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 318 (2005).

- [52] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, und P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14300 (2003).
- [53] M. Head-Gordon, M. Lee, P. Maslen, T. van Voorhis, und S. Gwaltney, *Tensors in Electronic Structure Theory: Basic Concepts and Applications to Electron Correlation Models*, volume 3 of NIC Series: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [54] D.P. Craig und T. Thirunamachandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*, Academic Press, London, 1984.
- [55] H. Sekino und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **85**, 976 (1986).
- [56] J. Gauss, *Molecular Properties*, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst, volume 3, pages 541–592, Jülich, 2000, John von Neumann Institute for Computing.
- [57] E. Wigner, *Math. Natur. Anz.* **53**, 477 (1935).
- [58] J. Kussmann und C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **127**, 204103 (2007).
- [59] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, und M. Schindler, *NMR-Basic Principles and Progress, Deuterium and Shift Calculation*, volume 23, Springer, 1991.
- [60] T. Helgaker, M. Jaszunski, und K. Ruud, *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).
- [61] E. M. Purcell, H. G. Torrey, und R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).
- [62] F. Bloch, W. Hansen, und M. E. Packard, *Phys. Rev.* **69**, 127 (1946).
- [63] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
- [64] J. H. van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.
- [65] W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **60**, 817 (1941).
- [66] F. London, *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
- [67] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
- [68] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19**, 193 (1980).
- [69] M. Schindler und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76**, 1919 (1982).
- [70] A. E. Hansen und T. Bouman, *J. Chem. Phys.* **82**, 5035 (1985).
- [71] J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **239**, 541 (1957).

- [72] J. A. Pople, W. G. Schneider, und H. J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill, 1959.
- [73] H. F. Hamerka, *Mol. Phys.* **1**, 203 (1958).
- [74] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 614 (1992).
- [75] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, und H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **83**, 455 (1992).
- [76] J. Gauss und J. F. Stanton, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 355 (2002).
- [77] F. Ribas Prado, C. Giessner-Prettre, J-P. Daudey, A. Pullman, J. F. Hinton, G. Young, and D. Harpool, *J. Magn. Reson.* **37**, 431 (1980).
- [78] H. Fukui, K. Miura, und H. Shinbori, *J. Chem. Phys.* **83**, 907 (1985).
- [79] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. II*, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- [80] A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **251**, 282 (1959).
- [81] N. C. Handy und H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031 (1984).
- [82] G. Wang, J. T. Sparrow, und R. J. Cushley, *Biochemistry* **36**, 13657 (1997).
- [83] Q. Cui und M. Karplus, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3721 (2000).
- [84] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, und M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [85] M. C. Strain, G. E. Scuseria, und M. J. Frisch, *Science* **271**, 51 (1996).
- [86] M. Challacombe, E. Schwegler, und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **104**, 4685 (1995).
- [87] E. Schwegler, M. Challacombe, und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **106**, 9708 (1997).
- [88] H. Larsen, T. Helgaker, J. Olsen, und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **115**, 10344 (2001).
- [89] A. M. N. Niklasson and M. Challacombe, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 193001 (2004).
- [90] P. Y. Ayala und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999).
- [91] P. E. Maslen und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 102 (1998).
- [92] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [93] L. Eisenschitz und F. London, *Z. Phys.* **60**, 491 (1930).

- [94] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Byron, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954.
- [95] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994).
- [96] K. Patkowski, T. Korona, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **115**, 1137 (2001).
- [97] B. Jeziorski and K. Szalewicz, *Symmetry-adapted perturbation theory*, volume 3 of *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 2003.
- [98] H. L. Williams, E. M. Mas, K. Szalewicz, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **103**, 7374 (1995).
- [99] K. Szalewicz and B. Jeziorski, *Mol. Phys.* **38**, 191 (1979).
- [100] A. Hesselmann, G. Jansen, and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **122**, 014103 (2005).
- [101] A. Hesselmann and G. Jansen, *J. Chem. Phys.* **112**, 6949 (2000).
- [102] H. L. Williams and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A* **104**, 646 (2001).
- [103] A. J. Misquitta and K. Szalewicz, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 301 (2002).
- [104] A. Hesselmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 464 (2002).
- [105] A. Hesselmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 319 (2002).
- [106] A. J. Misquitta and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **122**, 214109 (2005).
- [107] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics (Theoretical Chemistry)*, Academic Press Limited, London, 2 edition, 1989.
- [108] A. Hesselmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 778 (2003).
- [109] A. Hesselmann, *Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsbeiträgen mit Dichtefunktional- und Brueckner-Coupled-Cluster-Methoden*, PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [110] A. Fiethen, G. Jansen, A. Hesselmann, and M. Schütz, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 1802 (2008).
- [111] S. M. Cybulski and M. L. Lytle, *J. Chem. Phys.* **127**, 141102 (2007).
- [112] H. Eshuis, J. Yarkony, and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **132**, 234114 (2010).
- [113] Daniel S. Lambrecht, Matthias Beer, and Christian Ochsenfeld, in Vorbereitung.
- [114] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [115] R. P. Steele and M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **105**, 2455 (2007).

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Matthias Beer  
Geburtstag: 31. Januar 1981  
Geburtsort: Berlin  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch  
Mutter: Dr. Mary Beer, Physikerin  
Vater: Roland Beer, Indologe

### Ausbildung:

1987–1988	8. Oberschule Berlin-Pankow
1989–1993	Wilhelm-Pieck-Oberschule Berlin-Pankow
1994–2000	Rosa-Luxemburg-Gymnasium Berlin-Pankow
2000	Abitur
2001–2006	Studium der Biochemie an der Universität Tübingen
2003	Biochemie Vordiplom
April–Dezember 2006	Diplomarbeit im AK Ochsenfeld (Tübingen)
Dezember 2006	Biochemie Diplom
März 2007–Juni 2011	Promotion im AK Ochsenfeld (Universität Tübingen und LMU München)