

# Linear skalierende Møller-Plesset- Störungstheorie zur Berechnung der Elektronenkorrelation in großen Molekülen

## Linear-Scaling Møller-Plesset Perturbation Theory for the Calculation of Electron Correlation in Large Molecules

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

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2009

vorgelegt von  
Bernd Doser



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 2009

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann

1. Berichtstatter: Prof. Dr. C. Ochsenfeld

2. Berichtstatter: Prof. Dr. D. Christen

3. Berichtstatter: Prof. Dr. S. Grimme (Universität Münster)



Allen voran gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Christian Ochsenfeld, der mir in seiner Arbeitsgruppe die Möglichkeit zur Promotion eröffnet hat. Für seine wertvolle Unterstützung in fachlichen Fragen und die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich ihm meinen herzlichen Dank aussprechen. Im Besonderen möchte ich ihm für die Förderung zur wissenschaftlichen Entfaltung und die Aufgeschlossenheit gegenüber eigenen Ideen aufrichtig danken.

Herrn Prof. Dr. Dines Christen danke ich herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme von der Universität Münster für die Übernahme des Drittgutachtens danken.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Andres Jäschke und seinen Mitarbeitern von der Universität Heidelberg für die gute und anregende Zusammenarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Kuhn und seinen Mitarbeitern möchte ich mich ebenfalls herzlich für die angenehme und interessante Kooperation bedanken.

Für die engagierte Zusammenarbeit, das angenehme und freundliche Arbeitsklima sowie für die stete kollegiale Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danke ich ganz herzlich meinen Kollegen Matthias Beer, Lucien Clin, Denis Flaig, Marc Fuhrmans, Dr. Dietrich Hoffmann, Dr. Felix Koziol, Dr. Jörg Kussmann, Dr. Daniel Lambrecht, Martin Löffler, Hella Riede, Benedikt Schmitt, Dr. Sabine Schweizer, Dr. Chris Sumowski, Mona Wambach, Daniel Weise und Dr. Jan Zienau.

Meiner Familie und meiner Freundin danke ich für die andauernde Unterstützung und Hilfe jeglicher Art.



*Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet*





## Kurzfassung

Die Berechnung der Elektronenkorrelation mit konventionellen *ab-initio*-Methoden ist aufgrund des starken Anstiegs des Rechenaufwands mit der Systemgröße auf kleine Moleküle beschränkt. Die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), welche in Bezug auf den Rechenaufwand die günstigste Korrelationsmethode darstellt, zeigt bereits einen Anstieg des Rechenaufwandes mit der fünften Potenz der Systemgröße, so dass dieser bei Verdopplung der Systemgröße auf das 32-fache ansteigt. Um die Anwendbarkeit des MP2-Verfahrens auf große Moleküle zu erweitern, wurde eine linear skalierende Methode entwickelt, bei der sich der Rechenaufwand direkt proportional zur Systemgröße verhält.

Grundlage ist der in den 1990er Jahren von Almlöf und Häser entwickelte Laplace-Ansatz, mit dem die Kopplung an kanonische Molekülorbitale aufgehoben werden kann. Kanonische Molekülorbitale erstrecken sich typischerweise über das gesamte Molekül und lassen somit keine Reduktion des Skalenverhaltens zu. Dagegen ermöglichen die von Natur aus lokalen Atomorbitale (AO) oder auch lokalisierte Molekülorbitale die Reduktion auf ein lineares Skalenverhalten. Die Verwendung rigoroser Integralschranken, die durch eine Kombination aus einer Cauchy-Schwarz- und einer multipolbasierten Abschätzung realisiert wurden, erlaubt eine Vorselektion signifikanter Beiträge und somit eine vollständige numerische Kontrolle der Genauigkeit. Durch eine Neuformulierung der AO-MP2-Gleichung mit Hilfe halbtransformierter Zweielektronenintegrale und die Entwicklung eines Indizierungsschemas für dünn besetzte Vierindexmatrizen konnte eine effiziente Implementierung der AO-MP2-Methode umgesetzt werden, welche Berechnungen der MP2-Energie für Systeme mit mehr als 1000 Atomen gestattet.

Mit Hilfe der linear skalierenden AO-MP2-Methode konnte die Wechselwirkungsenergie eines katalytisch aktiven Ribonukleinsäuremoleküls (Ribozym) berechnet werden. Die Ursache für die katalytische Wirkung ist in der Literatur kontrovers diskutiert: Neben der Erniedrigung der Aktivierungsenergie werden eine bevorzugte Bildung eines Reaktandenkomplexes durch deren hydrophoben Charakter sowie die Bildung einer reaktiven Reaktandenkonformation diskutiert. Die Berechnungen mit der AO-MP2-Methode zeigen eine stärkere Wechselwirkung zwischen Ribozym und Übergangszustand als zwischen Ribozym und den Reaktanden. Zudem wurde eine gute Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten relativen Geschwindigkeitskonstanten gefunden, so dass die Ursache der katalytischen Wirkung in der Erniedrigung der Aktivierungsbarriere in der RNA-Kavität zu sein scheint. Weiterhin erlauben die Berechnungen eine genaue Aufschlüsselung der Wechselwirkungsbeiträge einzelner Fragmente, womit Vorhersagen zur Änderung der katalytischen Aktivität aufgrund gezielter Mutationen am Ribozym möglich werden.

Zusammenfassend liefert die linear skalierende AO-MP2-Methode einen wertvollen Beitrag zur Berechnung der Korrelationsenergie großer Moleküle, deren Berücksichtigung für eine zuverlässige Beschreibung zahlreicher biochemischer Systeme essentiell ist.

## Abstract

The calculation of electron correlation employing conventional *ab-initio* methods is restricted to small-sized molecules due to the strong increase of the computational effort with the molecular size. Although the Møller-Plesset second order perturbation theory (MP2) represents the most favorable correlation method, the computational effort already scales with the fifth order of the system size. This means that by doubling the system size the computational effort becomes 32 times as large. In order to enhance the applicability of the MP2 method onto larger molecules, a linear-scaling method was developed, whose computational effort increases directly proportional to the system size.

The new formulation is based on the Laplace ansatz introduced in the 1990s by Almlöf and Häser avoid the use of canonical molecular orbitals. These canonical MOs are typically delocalized over the entire molecule and inhibit a reduction of the scaling behavior. In contrast, the use of inherently local atomic orbitals (AO) or localized molecular orbitals open the way to a linear-scaling behavior. A combination of Cauchy-Schwarz and multipole-based integral bounds allows a rigorous preselection of significant contributions, so that the numerical accuracy is fully controllable. A reformulation of the AO-MP2 equation using half-transformed two-electron integrals and the development of an indexing scheme for sparse matrices permit an efficient implementation of the linear-scaling AO-MP2 method. In this way, it is for the first time possible to calculate wavefunction-based correlation energies for systems containing more than 1000 atoms without any empirical assumptions.

The new linear-scaling AO-MP2 method was employed to study the catalytic activity of an RNA molecule (ribozyme). As dispersion-type interactions play an important role in such biomolecular systems, it is crucial to take electron correlation into account for a reliable description. The question arises whether the catalytic activity is based on the lowering of the activation energy or on hydrophobic effects which favor the formation of the reactant complex. The AO-MP2 calculations show that the interaction between the ribozyme and the transition state is much stronger as the interaction between the ribozyme and the reactants. Therefore, the results suggest that the catalytic effect results from a lowering of the activation barrier of the reaction within the RNA cavity. This calculated decrease in the activation energy evoked by the interaction with the ribozyme is in agreement with the experimentally observed rate enhancement. To provide a detailed understanding of the catalytic mechanism, the contributions of individual RNA fragments to the interaction energy were investigated.

Overall, the linear-scaling AO-MP2 method is a valuable approach to calculate the correlation energy of large molecules. It provides an opportunity for an accurate

description of dispersion-type interactions, which is crucial for many chemical and biochemical systems, as it was demonstrated by means of studies of a catalytically active RNA system.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Elektronische Struktur</b>	<b>5</b>
2.1	Schrödinger-Gleichung . . . . .	5
2.2	Hartree-Fock . . . . .	7
2.2.1	Methode des selbstkonsistenten Feldes . . . . .	9
2.2.2	Dichtematrix . . . . .	10
2.3	Elektronenkorrelation . . . . .	14
2.3.1	Konfigurationswechselwirkung . . . . .	16
2.3.2	Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	17
2.3.3	Parametrisierte Korrelationsmethoden . . . . .	19
2.4	Zerlegung der Zweielektronen-Vierzentrenintegrale . . . . .	23
2.4.1	Zerlegung des Identitätsoperators . . . . .	23
2.4.2	Cholesky-Zerlegung . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Laplace-Transformation in der Møller-Plesset-Störungstheorie</b>	<b>25</b>
3.1	Motivation . . . . .	25
3.2	Laplace-Transformation . . . . .	26
3.2.1	Anwendung auf die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung . . . . .	26
3.2.2	Anwendung auf höhere Ordnungen der Møller-Plesset-Störungs- theorie . . . . .	28
3.2.3	Alternative $t$ -Abhängigkeit der MP2-Energie . . . . .	29
3.3	Laplace-Quadratur . . . . .	29
3.3.1	Gewichtungsfunktion . . . . .	30
3.3.2	Eingefrorene Molekülorbitale . . . . .	35
3.3.3	Numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur . . . . .	35
3.4	Reduktion des Skalenverhaltens für Coulomb-artige Møller-Plesset- Terme . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Linear skalierende AO-basierte Møller-Plesset-Störungstheorie</b>	<b>43</b>
4.1	Motivation . . . . .	43

---

4.2	Pseudodichtematrizen . . . . .	44
4.3	Atomorbital-basierte Formulierung . . . . .	48
4.3.1	AO-MP2 . . . . .	48
4.3.2	AO-MP3 . . . . .	49
4.4	Vierzentrenintegrale und Integralprodukte . . . . .	51
4.5	Integralscreening . . . . .	57
4.5.1	Die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung . . . . .	57
4.5.2	Multipolbasiertes Integralscreening . . . . .	58
4.5.3	Inkrementelles Integralscreening . . . . .	61
4.5.4	Anzahl der abgeschätzten Integralprodukte . . . . .	61
4.6	Implementierung . . . . .	67
4.6.1	Screening . . . . .	67
4.6.2	Integraltransformation . . . . .	69
4.6.3	Integralkontraktion . . . . .	70
4.6.4	Kontraktionschema I: Transponierte Positionsliste . . . . .	71
4.6.5	Kontraktionschema II: Direkte Positionierung . . . . .	71
4.6.6	Integralindirekte AO-MP2-Methode . . . . .	72
4.6.7	Integraldirekte AO-MP2-Methode . . . . .	73
4.7	Benchmarks . . . . .	77
4.7.1	Einfluss der numerischen Thresholds . . . . .	79
4.7.2	Verhalten der Rechenzeit . . . . .	82
4.7.3	Basissatzabhängigkeit . . . . .	89
4.7.4	Elektronisch delokalisierte Systeme . . . . .	92
4.8	Parallelisierung . . . . .	93
4.8.1	Implementierung . . . . .	93
4.8.2	Beschleunigung der Rechenzeit . . . . .	94
4.8.3	Matrix-Matrix-Multiplikation mit Hyper-Threading . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Linear skalierende CDD-basierte Møller-Plesset-Störungstheorie</b>	<b>101</b>
5.1	Motivation . . . . .	101
5.2	Lokalisierungsmethoden . . . . .	101
5.3	Integralkompensation . . . . .	107
5.4	Integralscreening . . . . .	108
5.4.1	Schwarz'sches Screening . . . . .	109
5.4.2	MBIE . . . . .	110
5.5	Fazit . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Intermolekulare Wechselwirkung</b>	<b>113</b>
6.1	Motivation . . . . .	113

---

---

6.2	Supermolekularer Ansatz . . . . .	113
6.3	Counterpoise-Korrektur . . . . .	114
6.4	Benzoldimer . . . . .	115
6.5	Fragmentierung der Dichtematrix . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Diels-Alder-Ribozym</b>	<b>121</b>
7.1	Motivation . . . . .	121
7.2	Die unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion . . . . .	123
7.2.1	Reaktandenkomplex . . . . .	124
7.2.2	Übergangszustand . . . . .	125
7.2.3	Reaktions- und Aktivierungsenergie . . . . .	127
7.2.4	Stabilität der Wellenfunktion . . . . .	128
7.2.5	Doppelhybrid-Dichtefunktional . . . . .	129
7.3	Ribozym-Substrat-Wechselwirkung . . . . .	131
7.3.1	Struktur des Ribozyms . . . . .	131
7.3.2	Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße	131
7.3.3	Beiträge einzelner RNA-Fragmente . . . . .	134
7.4	Ribozym-katalysierte Diels-Alder-Reaktion . . . . .	140
7.5	Vergleich mit dem Experiment . . . . .	144
7.6	Ribozym-Mutationen . . . . .	145
7.7	Fazit . . . . .	146
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Akronyme und Symbole</b>	<b>153</b>
<b>B</b>	<b>Atomare Einheiten und Naturkonstanten</b>	<b>157</b>
<b>C</b>	<b>Technische Details</b>	<b>159</b>
	Abbildungsverzeichnis	163
	Tabellenverzeichnis	165
	Literaturverzeichnis	167
	Eigene Publikationen	183
	Liste der akademischen Lehrer	185
	Curriculum Vitae	187

---





# 1 Einleitung

Zur quantenchemischen Untersuchung molekularer Systeme steht heutzutage eine ganze Hierarchie an Methoden zur Verfügung, die es ermöglicht, die Lösung der Schrödinger-Gleichung [1] mit zunehmender Genauigkeit anzunähern. Die berechenbare Molekülgröße<sup>1</sup> ist vor allem durch den enormen Rechenaufwand limitiert, der umso stärker ansteigt, je genauer die Methode ist. Selbst die Hartree-Fock-Methode (HF) [2, 3], welches das einfachste *ab-initio*-Verfahren darstellt und gleichzeitig auch als Grundlage für genauere Methoden, den sogenannten Post-HF-Verfahren, dient, skaliert aufgrund der Diagonalisierung der Fockmatrix asymptotisch bereits mit der dritten Potenz der Systemgröße, so dass der Rechenaufwand bei Verdopplung der Systemgröße um das Achtfache ansteigt.

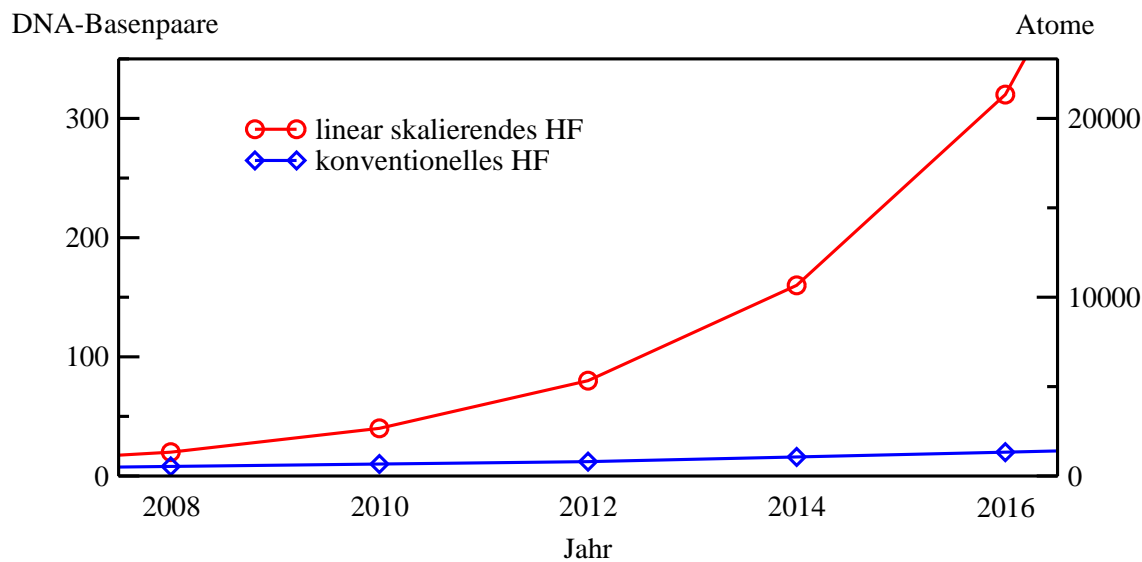
In den zurückliegenden Jahrzehnten wurde deshalb viel Arbeit in die Entwicklung neuer Methoden mit reduziertem Skalenverhalten investiert. Beispielsweise konnte beim HF-Verfahren für die Integralberechnung und -kontraktion, die über einen weiten Bereich der Systemgröße die zeitlich dominierenden Schritte darstellen, ein lineares Skalenverhalten realisiert werden. Durch eine Vorabschätzung (*Prescreening*) der Zweielektronen-Vierzentrenintegrale konnte der Anstieg des Aufwandes für die Integralberechnung von  $M^4$  auf quadratisch ( $M^2$ ) reduziert werden [4, 5]. Die Reduktion auf ein lineares Skalenverhalten gelang schließlich durch die Einführung von Methoden wie beispielsweise der *continous-fast-multipole*-Methode (CFMM) [6, 7] für den Coulomb-Term [8, 9] und der LinK-Methode für die Austausch-Term [10–12]. Diese Entwicklungen gestatten mittlerweile nahezu routinemäßig Berechnungen von Molekülen mit mehr als 1000 Atomen auf HF-Niveau [13].

Die Bedeutung des linearen Skalenverhaltens wird besonders im Zusammenhang mit der Entwicklung der Computer-Technologie deutlich. Zur Illustration ist in Abb. 1.1 die berechenbare Systemgröße unter Verwendung der konventionellen und der linear skalierende HF-Methode gezeigt, jeweils unter der Annahme einer Verdopplung der Rechenleistung alle zwei Jahre (Gesetz nach Moore, 1965) [14]. Die konventionelle HF-Methode zeigt aufgrund des kubischen Skalenverhaltens einen sehr moderaten Anstieg der so extrapolierten, berechenbaren Systemgrößen, so dass im Jahr 2016 nur unwesentlich größere Systeme berechnet werden könnten. Dagegen

---

<sup>1</sup>Unter einer berechenbaren Molekülgröße sei hier eine Rechenzeit von wenigen Tagen sowie eine an den Entwicklungsstand der Computertechnologie angepasste Speicheranforderung verstanden.

Abbildung 1.1: Jährliche Entwicklung der berechenbaren Systemgröße (Anzahl an Basenpaaren bzw. Atomen) einer DNA-Doppelhelix für die konventionelle und die linear skalierende Hartree-Fock-Methode unter der Annahme, dass sich die Rechenleistung alle zwei Jahre verdoppelt (Moore'sches Gesetz [14]).



wirkt sich bei der linear skalierenden HF-Methode der Anstieg der Rechenleistung direkt proportional auf die berechenbare Systemgröße aus. Im Jahr 2016 sollte beispielsweise eine Berechnung einer DNA-Doppelhelix mit mehr als 300 Basenpaaren und 20 000 Atomen möglich sein.

Zwar liefert das HF-Verfahren oftmals gute Resultate, ist aber dennoch für zahlreiche Anwendungen zu ungenau. Beispielsweise werden bei zwischenmolekularen Wechselwirkungen, bei denen dispersive Effekte eine wesentlichen Rolle spielen, aufgrund der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation keine attraktive Wechselwirkung statt. Da dispersive Wechselwirkungen in zahlreichen biochemischen Systemen von grundlegender Bedeutung sind, ist die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation für eine zuverlässige Beschreibung unerlässlich. Die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [15] stellt hier einen guten Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit dar. Da der Aufwand der MP2-Methode allerdings mit der fünften Potenz der Molekülgröße skaliert und so bei einer Verdopplung der Systemgröße um das 32-fache ansteigt, ist deren Anwendung auf kleine Moleküle mit bestenfalls bis zu 100 Atomen beschränkt.

Zur Reduktion des Skalenverhaltens der MP2-Methode sind in der Literatur verschiedene Ansätze zu finden. Die ersten linear skalierenden Korrelationsmethoden

---

basieren auf den wegweisenden Arbeiten von Pulay und Saebø [16–19], deren Grundkonzept auf einer Lokalisierung der kanonischen Molekülorbitale beruht. Durch Weiterentwicklungen dieser lokalen Ansätze konnten Werner, Schütz und andere [20–24] ein lineares Skalenverhalten erreichen. Hierbei wird mit Hilfe eines Abstandskriteriums eine künstliche Unterteilung des Anregungsraumes in sogenannte Domänen unternommen, wobei Anregungen außerhalb vordefinierter Domänen vollständig vernachlässigt werden. Bislang fehlte jedoch ein rigoroses Kriterium für die Einteilung der Domänen, so dass diese Verfahren anfällig für Artefakte, beispielsweise Unstetigkeitsstellen in Potentialhyperflächen [25–27], sind.

In einem alternativen Ansatz konnten Almlöf und Häser [28–30] mit Hilfe der Laplace-Transformation ebenfalls die Bindung an die kanonischen Molekülorbitale aufheben und ermöglichten dadurch eine Atomorbital-basierte Formulierung der MP2-Gleichung. Darauf aufbauend konnten Ayala und Scuseria [31, 32] ein linear skalierendes Verfahren formulieren, das ähnlich zu den lokalen Verfahren auf einer paarweisen Vernachlässigung von Wechselwirkungsdomänen beruht. Die Kriterien zur Auswahl der Domänen sind jedoch ebenfalls von einem Abstandsparameter abhängig, der keine numerisch rigorose Kontrolle des Fehlers zulässt.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation besteht in der Entwicklung einer linear skalierenden Korrelationsmethode, wobei im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen rigorose Screeningverfahren eingesetzt werden, so dass der Fehler numerisch kontrolliert werden kann. Anstelle eines empirischen Parameters für die Domänengröße findet ein numerischer Schwellenwert (*Threshold*) Verwendung, wobei durch rigorose Screeningkriterien sichergestellt wird, dass stets alle numerisch signifikanten Beiträge berücksichtigt werden. Für das rigorose Integralscreening hat sich eine Kombination aus dem Schwarz’schen Screening von Häser [30] und dem von Lambrecht *et al.* [33–35] entwickelten MBIE-Screening (*Multipole based integral estimates*) als besonders effizient erwiesen.

Ausgehend von der Laplace-Transformation von Häser und Almlöf [28–30] werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt, die zu einem linearen Skalenverhalten führen: (1) die Verwendung von Dichtematrizen, die eine Behandlung in der Atomorbital-Basis (AO) ermöglichen, und (2) die Verwendung von lokalisierten Molekülorbitalen (LMO), die auf einer Cholesky-Zerlegung der Dichtematrix [36] basieren. Mit Hilfe der linear skalierenden AO-MP2-Methode konnte erstmals eine wellenfunktionsbasierte Berechnung der Korrelationsenergie eines DNA-Fragments, bestehend aus 16 Adenin-Thymin-Basenpaaren mit mehr als 1000 Atomen und mit mehr als 10 000 Basisfunktionen durchgeführt werden, ohne dabei empirische Einschränkungen vorzunehmen.

Eine Möglichkeit die Anwendbarkeit der AO-MP2-Methode auf noch größere Systeme zu erweitern, besteht in einer parallelen Implementierung, die ebenfalls im

---

Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Das lineare Skalenverhalten wirkt sich sehr vorteilhaft auf die benötigte Rechenkapazität aus: Zur Berechnung der doppelten Systemgröße wird die doppelte Rechenkapazität benötigt. Im Gegensatz dazu wird bei parallelen Implementierungen konventioneller  $\mathcal{O}(M^5)$ -skalierender MP2-Methoden [37–39] für die doppelte Systemgröße die 32-fache und für die vierfache Systemgröße bereits die 1024-fache Rechenkapazität benötigt. Mit der parallelen AO-MP2-Methode konnte somit beispielsweise ein RNA-Molekül mit 1664 Atomen und 19 182 Basisfunktionen berechnet werden.

Neben der linear skalierenden AO-MP2-Methode wurden im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren zur Verbesserung der Start-Dichtematrix entwickelt, das die Konvergenz der iterativen SCF-Verfahren beschleunigt und damit eine Verringerung des Rechenaufwandes ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde die etablierte SAD-Dichtematrix, die durch Superposition von Atomdichten gebildet wird, auf Molekülfragmente erweitert. Motiviert durch Untersuchungen des Basissatzsuperpositionsfehlers (BSSE) konnten zusätzliche Verbesserungen der Start-Dichtematrix durch die Verwendung von Fragment-Dichtematrizen in der dimerzentrierten Basis erreicht werden.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Diels-Alder-Ribozyms, eines katalytisch aktiven RNA-Moleküls. Katalytisch aktive Substanzen besitzen in biochemischen Prozessen eine überaus große Relevanz, da durch Biokatalysatoren ein Großteil der Stoffwechselprozesse gesteuert werden. Lange Zeit herrschte die Annahme, dass lediglich Enzyme in der Lage sind, katalytisch zu wirken. Erst zu Beginn der 1980er Jahre wurde die biokatalytische Eigenschaft von RNA-Molekülen, sogenannter Ribozymen, erkannt. Neben den natürlich vorkommenden Ribozymen sind insbesondere auch künstlich hergestellte Systeme von Interesse, wie beispielweise das Diels-Alder-Ribozym, bei dem zum ersten Mal beobachtet wurde, dass Ribozyme eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktion katalysieren können [40, 41]. Dadurch wurde die Theorie einer frühen „RNA-Welt“ [42] bestärkt, die davon ausgeht, dass zu Beginn der Evolution beide Funktionen, die Speicherung der Erbinformation und die katalytische Steuerung von Reaktionen, von RNA-Molekülen übernommen wurde und erst später im Zuge der Evolution die Funktionen auf DNA-Moleküle und Enzyme aufgeteilt wurden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte linear skalierende AO-MP2-Methode ermöglichte erstmals die Berechnung der Elektronenkorrelation für große Molekülauschnitte aus dem Diels-Alder-Ribozym, was für eine verlässliche Beschreibung derartiger Systeme unerlässlich ist, da starke dispersive Wechselwirkungen auftreten. Die Berechnung dieser Wechselwirkungen liefert einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der katalytischen Funktionsweise von Ribozymen. Darüber hinaus werden Untersuchungen zu Mutationen am Ribozym und der Einflüsse gezielter Änderungen funktioneller Gruppen auf die katalytische Aktivität vorgestellt.

# 2 Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur

## 2.1 Schrödinger-Gleichung

Die zentrale Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik wurde 1926 von Erwin Schrödinger als Wellengleichung aufgestellt [1]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}, t). \quad (2.1)$$

Dabei beschreibt die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  mathematisch exakt die räumliche und zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Zustandes im Potential  $U(\mathbf{r}, t)$ . Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ergibt sich nach dem Korrespondenzprinzip aus der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , welche die zeitliche Entwicklung eines klassischen Teilchens mit der Position  $\mathbf{r}$  und dem Impuls  $\mathbf{p}$  beschreibt. Darin enthalten ist die nicht-relativistische Masse  $m$  und der Laplaceoperator  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ . Während in der klassischen Mechanik die Position eines Teilchens zu jedem Zeitpunkt exakt festgelegt ist, kann in der Quantenmechanik nur eine Wahrscheinlichkeit angegeben werden, ein Teilchen am Ort  $\mathbf{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  ist dabei durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^* \psi. \quad (2.2)$$

Im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators  $\hat{H}(\mathbf{r})$  lässt sich die Wellenfunktion in einen orts- und einen zeitabhängigen Anteil separieren

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t}. \quad (2.3)$$

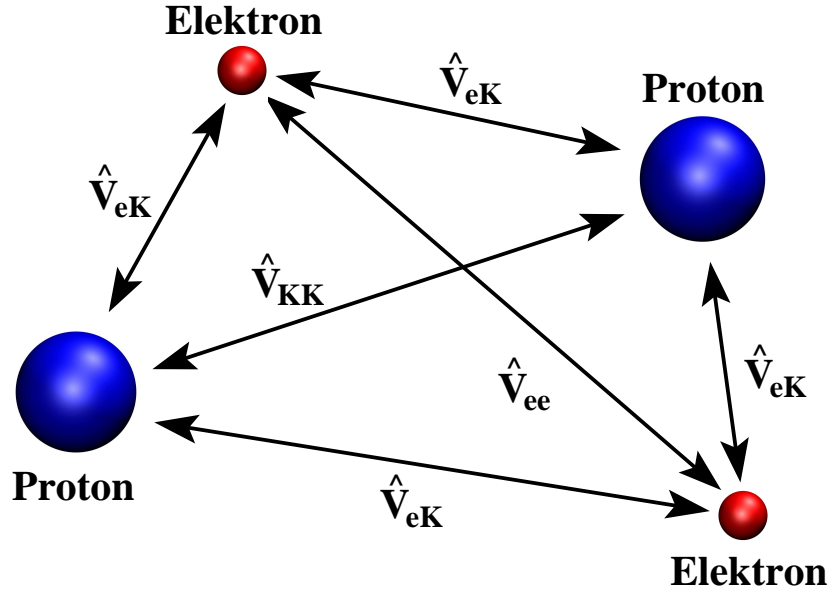
Die zeitunabhängige Schrödingergleichung kann dann als Eigenwertaufgabe gelöst werden

$$\hat{H} \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

mit den reellen Eigenwerten  $E_n$  und den stationären Eigenfunktionen  $\psi_n(\mathbf{r})$ . Analog zur zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte (Gl. 2.2) lässt sich die stationäre Wahrscheinlichkeitsdichte formulieren:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.5)$$

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zur Wechselwirkung zweier Elektronen mit zwei Protonen (H<sub>2</sub>-Molekül).



Für die Berechnung molekularer Systeme, die sich aus Kernen und Elektronen zusammensetzen, ergeben sich fünf Beiträge zum Hamiltonoperator: der Operator der kinetischen Energie der Elektronen ( $\hat{T}_e$ ) und der kinetische Energie der Kerne ( $\hat{T}_K$ ) sowie der Operator der potentiellen Energie der Elektron-Elektron- ( $\hat{V}_{ee}$ ), der Kern-Kern- ( $\hat{V}_{KK}$ ) und der Elektron-Kern-Wechselwirkung ( $\hat{V}_{eK}$ ) (siehe Abb. 2.1)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{eK} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\Delta_A}{M_A} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit der relativen Masse  $M$  und der Kernladungszahl  $Z$ . Durch die Verwendung atomarer Einheiten (siehe Anhang B) resultiert einerseits eine Vereinfachung der komplizierten quantenmechanischen Gleichungen und andererseits wird eine Unabhängigkeit von den Naturkonstanten geschaffen, die experimentellen Ungenauigkeiten unterliegen. Für den Vergleich mit experimentellen Daten wird in das SI-System umgerechnet.

Eine weitere Vereinfachung zur Berechnung molekularer Systeme wird durch die Born-Oppenheimer-Näherung [43] erreicht, bei der die Elektronenbewegung von der

Kernbewegung separiert wird und zum elektronischen Hamiltonoperator führt

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.7)$$

Die resultierende elektronische Wellenfunktion

$$\psi_{el} = f(\{r_i\}_{ex}, \{R_A\}_{pa}) \quad (2.8)$$

besitzt somit eine parametrische (pa) Abhängigkeit von den Kernkoordinaten  $R_A$  und eine explizite (ex) Abhängigkeit von den Elektronenkoordinaten  $r_i$ . Die daraus resultierende parametrische Abhängigkeit der elektronischen Energie

$$E_{el} = f(\{R_A\}_{pa}) \quad (2.9)$$

von den Kernkoordinaten führt zum Konzept der Potentialhyperflächen [44].

## 2.2 Hartree-Fock

Eine der größten Herausforderungen der heutigen Quantenchemie besteht in der Berechnung der korrelierten Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die durch den Operator  $\hat{V}_{ee}$  beschrieben wird (siehe Gl. 2.6). Bestünde der Hamiltonoperator nur aus Eielektronenoperatoren, so wäre die Wellenfunktion separierbar und könnte als Produkt aus Eielektronen-Wellenfunktionen (Hartree-Produkt) beschrieben werden [45]

$$\psi(1 \dots N) = \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{x}_N) = \prod_i^N \varphi_i(\mathbf{x}_i), \quad (2.10)$$

mit den Spinorbitalen  $\varphi_i$ , die sich aus einem ortsabhängigen Orbital  $\phi_i$  und einer spinabhängigen Funktion  $\alpha$  bzw.  $\beta$  zusammensetzen:

$$\varphi_i(\mathbf{x}_k) = \phi_i(\mathbf{r}_k) \cdot \begin{cases} \alpha(\sigma_k) \\ \beta(\sigma_k) \end{cases} = \begin{cases} \phi_i \\ \bar{\phi}_i \end{cases}. \quad (2.11)$$

Der einfache Produktansatz berücksichtigt allerdings nicht das Antisymmetrie-Prinzip von Pauli [45–47], gemäß dem die Wellenfunktion der Elektronen (Fermionen) bei Vertauschung zweier Koordinaten ein antisymmetrisches Verhalten zeigen muss (Änderung des Vorzeichens). Der von Slater eingeführte Determinanten-Ansatz für

die  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion

$$\psi(1 \dots N) = |\varphi_i \varphi_j \dots \varphi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) & \varphi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

berücksichtigt dagegen das Antisymmetrie-Prinzip. In der Hartree-Fock-Näherung wird als Wellenfunktion eine einzige Slater-Determinante gewählt (Eindeterminanten-Ansatz) und die Spinorbitale  $\varphi_i$  dieser Slater-Determinante werden mit Hilfe des Variationsverfahrens optimiert. Physikalisch wird damit nicht die exakte gegenseitige Wechselwirkung aller Elektronen beschrieben, sondern die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem, von den restlichen Elektronen erzeugten, gemittelten Feld. Die Hartree-Fock-Gleichung folgt als Bestimmungsgleichung der Spinorbitale. Durch Variation der Spinorbitale  $\varphi \rightarrow \varphi + \delta\varphi$  wird nach der minimalen Energie  $\delta E = 0$  gesucht, wobei als Nebenbedingung die Orthogonalität der Spinorbitale  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$  gefordert wird. Diese zwei Bedingungen werden über ein Lagrange-Funktional  $\mathcal{L}$  mit  $\varepsilon_{ij}$  als Lagrange-Multiplikatoren miteinander verknüpft. Die Lösung der Variationsaufgabe  $\delta\mathcal{L} = 0$  führt dann zur kanonischen Hartree-Fock-Gleichung [45]:

$$\hat{f}(i)|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \quad (2.13)$$

mit dem Fockoperator

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{v}_{\text{HF}}(i) = \hat{h}(i) + \sum_j \left( \hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right). \quad (2.14)$$

Der Coulomboperator

$$\hat{J}_j(i)|\varphi_i(1)\rangle = \left\{ \int d\mathbf{x}_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \right\} |\varphi_i(1)\rangle \quad (2.15)$$

entspricht dabei einer klassischen, elektrostatischen Wechselwirkung der Ladungsverteilungen, während der Austauschoperator

$$\hat{K}_j(i)|\varphi_i(1)\rangle = \left\{ \int d\mathbf{x}_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right\} |\varphi_j(1)\rangle \quad (2.16)$$

kein klassisches Analogon besitzt und ausschließlich aus der Antisymmetrieforderung resultiert.



Um eine algebraische Form zu erhalten, entwickelten Roothaan und Hall die Raumorbitale  $\{\phi\}$  in einem Satz aus Basisfunktionen  $\{\chi\}$ :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Die resultierende Roothaan-Hall-Gleichung [48, 49]

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.18)$$

ermöglicht eine effiziente Berechnung durch den Einsatz von Computern. Als Basis-satz können prinzipiell beliebige Funktionen verwendet werden, wie z. B.

- Gaußfunktionen (GTO, *Gauss-type orbitals*),
- Slaterfunktionen (STO, *slater-type orbitals*),
- Ebene Wellen (*Plane waves*) oder
- Wavelets.

In dieser Arbeit werden ausschließlich GTOs verwendet, da diese durch eine effiziente Beschreibung kovalenter Bindungen bei molekularen Systemen wesentliche Vorteile zeigen [45]. In Anhang C.1 ist eine Übersicht aller Basissätze zu finden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

## 2.2.1 Methode des selbstkonsistenten Feldes

Die Hartree-Fock-Gleichung (siehe Gl. 2.13) wird iterativ mit der Methode des selbstkonsistenten Feldes (SCF, *Self-consistent field*) gelöst, deren Ablauf schematisch in Abb. 2.2 skizziert ist: Im ersten Iterationsschritt wird die Fockmatrix mit Hilfe einer Start-Dichtematrix (*Initial guess*) berechnet, wobei hier eine Superposition aus Atom-Dichtematrizen sehr gute Ergebnisse liefert. Eine Erweiterung auf Fragment-Dichtematrizen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und die Konvergenz beschleunigen kann, wird in Kap. 6.5 vorgestellt.

Die Roothaan-Hall-Gleichung (Gl. 2.17) wird durch eine Orthogonalisierung in ein Eigenwertproblem überführt, welches anschließend durch eine Diagonalisierung der orthogonalisierten Fockmatrix gelöst wird. Mit der rücktransformierten Koeffizientenmatrix wird dann die neue Dichtematrix gebildet (siehe Gl. 2.19). Das Verfahren erreicht Konvergenz, wenn ein bestimmtes Kriterium, z. B. die Matrixnorm der Differenzmatrix zwischen alter und neuer Dichtematrix, einen vorgegebenen Schwellenwert unterschreitet. Weitere Iterationen bewirken nur noch nichtsignifikante Änderungen in der Dichtematrix, womit eine selbstkonsistente Lösung erreicht wurde.

---

Der dominierende Schritt im SCF-Verfahren ist die Berechnung der Zweielektronen-Vierzentrenintegrale ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ). Hierbei kann zwischen zwei Varianten unterschieden werden: Beim integralindirekten Verfahren werden die Integrale zu Beginn berechnet und auf der Festplatte zwischengespeichert, wohingegen beim integraldirekten Verfahren die Integrale bei Bedarf neu berechnet werden [4, 5, 50]. Da die heutigen Prozessoren um ein Vielfaches schneller sind als Festplattenzugriffe, ist das integraldirekte Verfahren trotz der Mehrfachberechnungen gegenüber dem integralindirekten Verfahren bevorzugt. Die Reduktion der Anzahl der zu berechnenden Integrale durch effiziente Screeningverfahren oder durch die Verwendung von Differenz-Dichtematrizen begünstigt zusätzlich das integraldirekte Verfahren.

## 2.2.2 Dichtematrix

Analog zur Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  (siehe Gl. 2.5) kann für eine diskrete Basis eine Dichtematrix

$$P_{\text{occ},\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad (2.19)$$

formuliert werden<sup>1</sup>, in die nur besetzte Orbitale (occ) eingehen. Für die Bildung der virtuellen Dichtematrix

$$P_{\text{virt},\mu\nu} = \sum_a^{\text{virt}} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.20)$$

werden dagegen nur die nichtbesetzte Orbitale (virt) verwendet. Da in der Hartree-Fock-Methode lediglich die besetzten Orbitale optimiert werden, hat die virtuelle Dichtematrix keine physikalische Bedeutung. Während die kanonischen Molekülorbitale in der Regel über das gesamte Molekül delokalisiert sind, zeigen sowohl die besetzte als auch die virtuelle Dichtematrix bei molekularen Systemen mit signifikanten HOMO-LUMO-Abstand ein lokales Verhalten (siehe Abb. 2.3(a)). Die konvergierte Dichtematrix besitzt folgende Eigenschaften [45, 51, 52]:

- Die besetzte Dichtematrix und die virtuelle Dichtematrix sind hermitesch (im Fall reeller Basisfunktionen symmetrisch):

$$\mathbf{P}_{\text{occ}} = \mathbf{P}_{\text{occ}}^\dagger \quad \text{und} \quad \mathbf{P}_{\text{virt}} = \mathbf{P}_{\text{virt}}^\dagger. \quad (2.21)$$

- Die besetzte Dichtematrix und die virtuelle Dichtematrix sind orthonormal:

$$\mathbf{P}_{\text{occ}} \mathbf{S} \mathbf{P}_{\text{virt}} = \mathbf{0} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{P}_{\text{occ}} \mathbf{S} + \mathbf{P}_{\text{virt}} \mathbf{S} = \mathbf{1}. \quad (2.23)$$

<sup>1</sup>Zur Unterscheidung von der Schwarzmatrix  $\mathbf{Q}$  wird in dieser Arbeit durchgehend  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$  für die besetzte und  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$  für die virtuelle Dichtematrix verwendet.

Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf des SCF-Verfahrens. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf des direkten SCF-Algorithmus wieder, bei dem die Zweielektronenintegrale bei jeder Iteration neu berechnet werden.

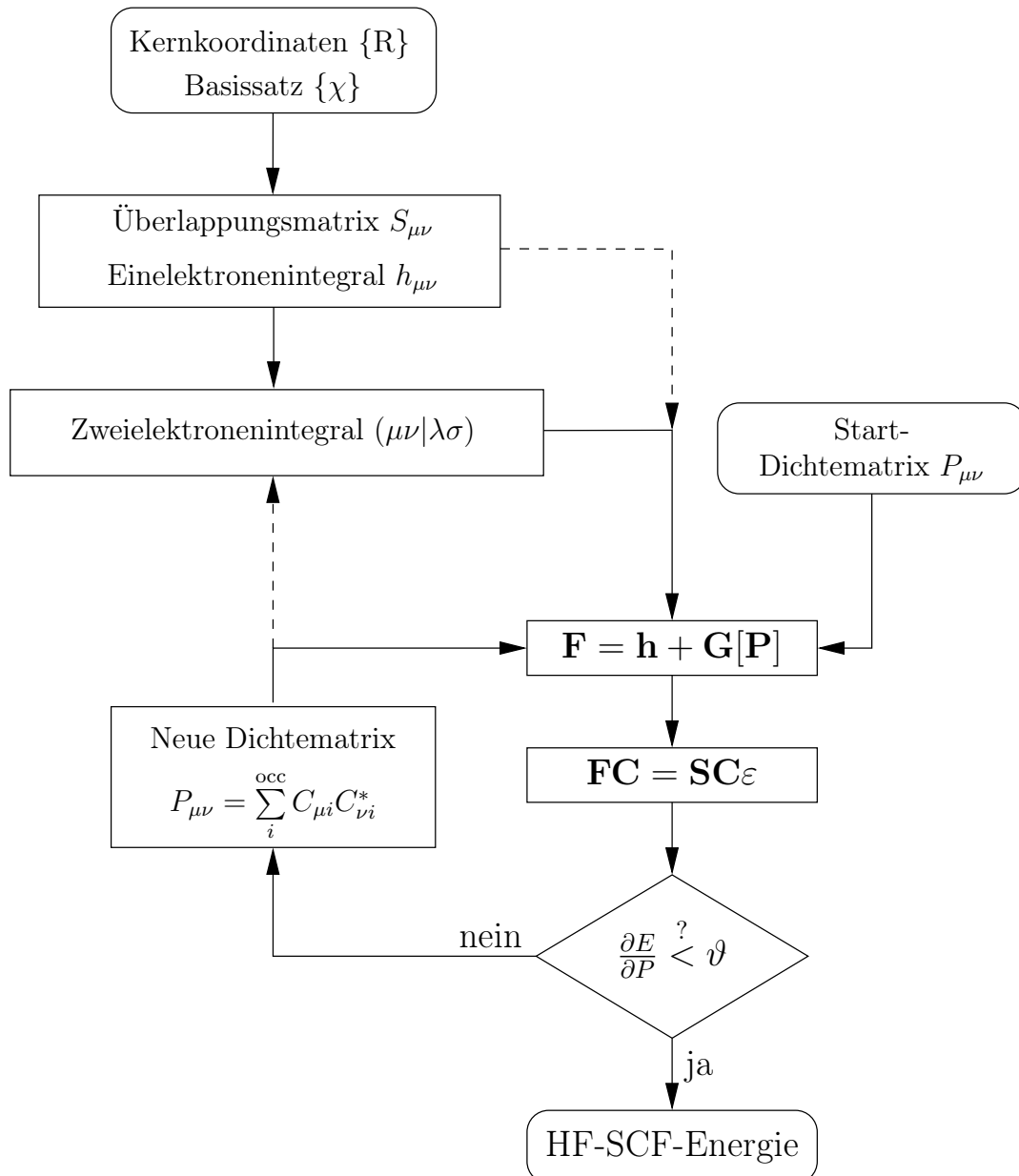
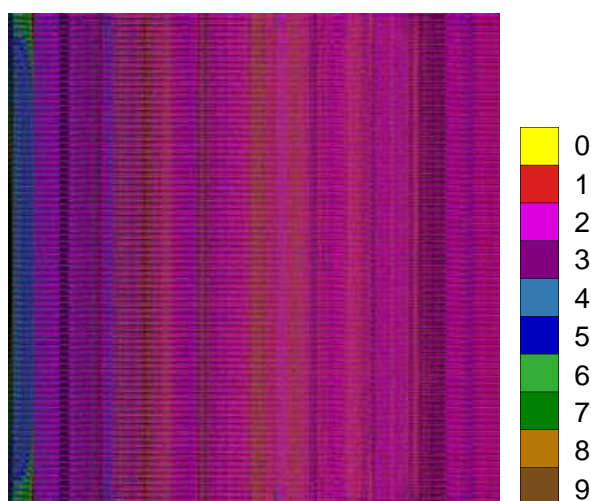
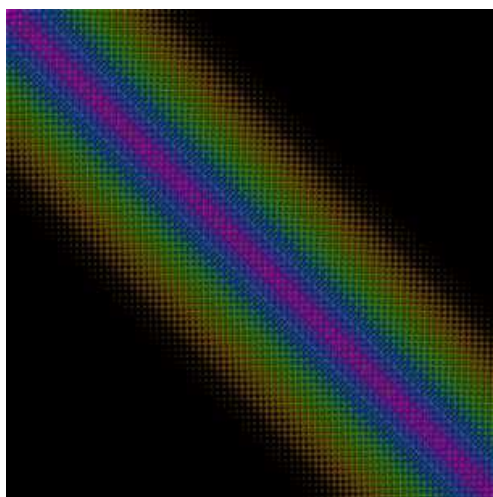


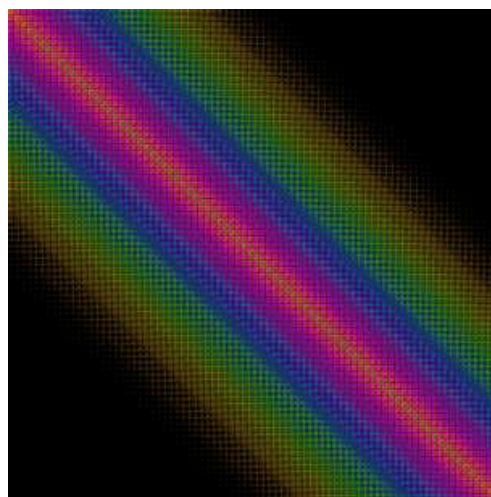
Abbildung 2.3: Besetzungsgrad der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ , der besetzten Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$  und der virtuellen Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$  für das lineare Alkan  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  (6-31G\*). Der Farbcode gibt die Größenordnung des signifikanten Matrixelements an ( $|\text{Wert}| \geq 10^{-x}$ ). Alle Elemente kleiner  $10^{-9}$  sind schwarz.



(a) Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$



(b) Besetzte Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$



(c) Virtuelle Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$

- Die Spur der besetzten Dichtematrix entspricht der Anzahl an Elektronen:

$$\text{tr}(\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{S}) = N_e. \quad (2.24)$$

- Die besetzte Dichtematrix ist idempotent:

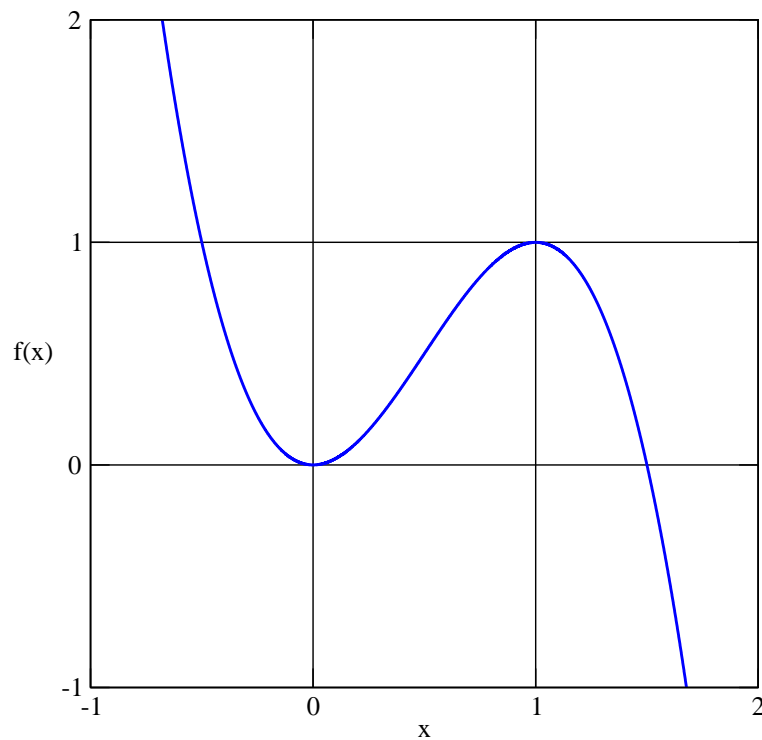
$$\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{S}\mathbf{P}_{\text{occ}} = \mathbf{P}_{\text{occ}}. \quad (2.25)$$

Das bedeutet, dass ein mehrfaches Anwenden am Ergebnis keine weitere Änderung bewirkt  $f(f(x)) = f(x)$ .

Bei einer nicht konvergierten Dichtematrix kann die Idempotenz und die Eigenschaft der Spur durch die Reinheitstransformation von McWeeny [51] hergestellt werden. Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren, dass die Funktion  $f(x) = 3x^2 + 2x^3$  (siehe Abb. 2.4) benutzt

$$\tilde{\mathbf{P}}_{\text{occ}} = 3\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{S}\mathbf{P}_{\text{occ}} + 2\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{S}\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{S}\mathbf{P}_{\text{occ}}. \quad (2.26)$$

Abbildung 2.4: Funktion  $f(x) = 3x^2 - 2x^3$  zur Herstellung der Idempotenz nach McWeeny [51].



## 2.3 Elektronenkorrelation

Während sich die Elektronen in der Hartree-Fock-Theorie lediglich in einem gemittelten Feld bewegen, wird die direkte Wechselwirkung der Elektronen nicht berücksichtigt. Dabei handelt es sich um eine korrelierte Bewegung, in der ein Elektron instantan auf die Bewegung eines anderen Elektrons reagiert. Zwei Ursachen für die korrelierte Bewegung der Elektronen werden unterschieden:

- **Fermi-Korrelation**

Aufgrund der Antisymmetrie der fermionischen Wellenfunktion dürfen Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen (Pauli-Prinzip) und somit nicht dieselbe Position im Raum einnehmen. Die Fermi-Korrelation wird in der Hartree-Fock-Theorie durch die Slater-Determinante berücksichtigt. Der Bereich in der Paardichte  $\pi^{\alpha\alpha}$  wird auch als *Fermi-Loch* bezeichnet (siehe Abb. 2.5(a)).

- **Coulomb-Korrelation**

Aufgrund der negativen Ladung stoßen sich Elektronen ab. Damit wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in der Nähe eines zweiten Elektrons erniedrigt. Der Bereich in der Paardichte  $\pi^{\alpha\beta}$  wird auch als *Coulomb-Loch* bezeichnet (siehe Abb. 2.5(b)).

Die Korrelationsenergie ist definiert als Differenz zwischen der exakten, nichtrelativistischen elektronischen Energie und der Hartree-Fock-Energie im Basissatzlimit

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF-Limit}}. \quad (2.27)$$

Ein allgemeiner Weg zur Bestimmung der Korrelationsenergie besteht in der Bildung von Elektronenkonfigurationen aus den optimierten Spinorbitalen der Hartree-Fock-Berechnung. Dazu werden Elektronen aus besetzten Orbitalen ( $i, j, k, \dots$ ) in virtuelle ( $a, b, c, \dots$ ) Orbitale „angeregt“. Dabei handelt es sich um fiktive Zustände, die keine physikalische Bedeutung haben und nicht mit thermischen oder optischen Anregungen zu verwechseln sind. Ausgehend von der Elektronenkonfiguration mit der niedrigsten Energie, der Hartree-Fock-Determinanten  $|\Psi_0\rangle$ , können Einfach- (*Singles*), Zweifach- (*Doubles*), Dreifach- (*Triples*), Vierfach- (*Quadruples*), usw. angeregte Konfigurationen gebildet werden:

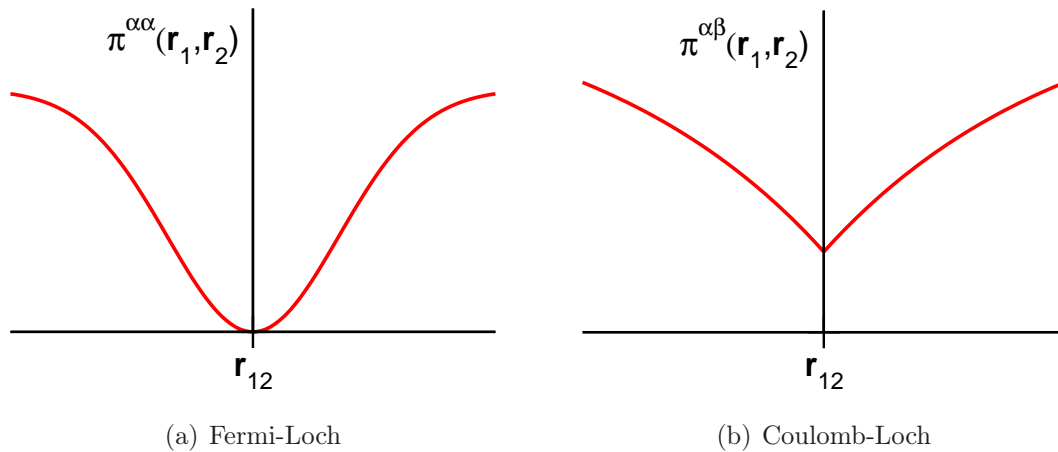
$$|\Psi_0\rangle = |\dots, i, j, k, \dots\rangle \quad (2.28)$$

$$|\Psi_i^a\rangle = |\dots, a, j, k, \dots\rangle \quad (2.29)$$

$$|\Psi_{ij}^{ab}\rangle = |\dots, a, b, k, \dots\rangle \quad (2.30)$$

$$|\Psi_{ijk}^{abc}\rangle = |\dots, a, b, c, \dots\rangle. \quad (2.31)$$

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Paardichte zweier Elektronen mit gleichen Spins  $\pi^{\alpha\alpha}$  (Fermi-Loch) sowie zweier Elektronen mit entgegengesetzten Spins  $\pi^{\alpha\beta}$  (Coulomb-Loch). Die Coulomb-Korrelation tritt in beiden Fällen auf, wird aber im Fall zweier Elektronen mit gleichem Spin durch die stärkere Fermi-Korrelation überlagert.



Weiterhin kann die Coulomb-Korrelation in zwei Arten unterschieden werden, deren Grenzen allerdings nicht klar trennbar sind und ineinander übergehen:

- **Statische Korrelation (langreichweitig)**

Tragen zur Beschreibung der exakten Wellenfunktion zwei oder mehrere Elektronenkonfigurationen mit ähnlicher Energie, bei so spricht man von einer statischen Korrelation. Typische Beispiele hierfür sind die Dissoziation von  $\text{H}_2$  oder das Ozon-Molekül ( $\text{O}_3$ ). Bei der HF-Wellenfunktion wird die ionische Dissoziation in  $\text{H}^+$  und  $\text{H}^-$  überbewertet. Erst durch die Einbeziehung weiterer Slater-Determinanten wird die Dissoziation in zwei Radikale  $\text{H}\cdot$  korrekt beschrieben.

- **Dynamische Korrelation (kurzreichweitig)**

Die dynamische Korrelation wird durch die Singularität  $r_{ij} = 0$  (Elektron-Elektron-Cusp) im Hamiltonoperator verursacht. Für eine gute Beschreibung dieser Singularität werden im Gegensatz zur statischen Korrelation sehr viele Elektronenkonfigurationen benötigt, woraus ein hoher Rechenaufwand resultiert.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Methoden zur Berechnung der dynamischen Elektronenkorrelation kurz besprochen werden. Für eine ausführliche Behandlung

sei jedoch auf die gängigen Lehrbücher verwiesen [44, 45, 53].

### 2.3.1 Konfigurationswechselwirkung

Bei der Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI, *Configuration interaction*) wird eine Linearkombination der Elektronenkonfigurationen aufgestellt [54, 55]. Die Koeffizienten werden nach dem Variationsprinzip bestimmt

$$\begin{aligned}
 |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle \\
 & + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{ijkabc} c_{ijk}^{abc} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{ijklabcd} c_{ijkl}^{abcd} |\Psi_{ijkl}^{abcd}\rangle + \dots,
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

wobei der Faktor  $(1/n!)^2$  die Symmetrie der  $n$ -ten angeregten Konfiguration berücksichtigt:

$$\Psi_{ij}^{ab} = \Psi_{ji}^{ab} = \Psi_{ij}^{ba} = \Psi_{ji}^{ba}. \tag{2.33}$$

Die Korrelationsenergie wird mittels einer Diagonalisierung der Hamiltonmatrix

	$\Psi_0$	$\Psi_{i'}^{a'}$	$\Psi_{i'j'}^{a'b'}$	$\Psi_{i'j'k'}^{a'b'c'}$	...
$\Psi_0$	$\langle \Psi_0   \hat{H}   \Psi_0 \rangle$	0	$\langle \Psi_0   \hat{H}   \Psi_{i'j'}^{a'b'} \rangle$	0	
$\Psi_i^a$		$\langle \Psi_i^a   \hat{H}   \Psi_{i'}^{a'} \rangle$	$\langle \Psi_i^a   \hat{H}   \Psi_{i'j'}^{a'b'} \rangle$	$\langle \Psi_i^a   \hat{H}   \Psi_{i'j'k'}^{a'b'c'} \rangle$	
$\Psi_{ij}^{ab}$			$\langle \Psi_{ij}^{ab}   \hat{H}   \Psi_{i'j'}^{a'b'} \rangle$	$\langle \Psi_{ij}^{ab}   \hat{H}   \Psi_{i'j'k'}^{a'b'c'} \rangle$	
$\Psi_{ijk}^{abc}$				$\langle \Psi_{ijk}^{abc}   \hat{H}   \Psi_{i'j'k'}^{a'b'c'} \rangle$	
$\vdots$					

bestimmt. Da der Hamiltonoperator nur aus Ein- und Zweielektronenoperatoren besteht, können gemäß den Slater-Regeln [45] nur Matrixelemente, deren Determinanten sich in der Zahl der Anregungen um maximal zwei unterscheiden, einen Wert ungleich Null liefern. Nach dem Brillouin-Theorem [45] ist auch die Wechselwirkung der einfach angeregten Konfigurationen mit der Grundzustandskonfiguration gleich Null. Die einfach angeregten Konfigurationen haben allerdings indirekten Einfluss über die Wechselwirkung mit den zweifach angeregten Konfigurationen.

Werden sämtliche Konfigurationen berücksichtigt, die sich mit den gegebenen Elektronen und Orbitalen bilden lassen, spricht man von der Full-CI-Methode. Innerhalb der stationären Born-Oppenheimer-Näherung liefert die Full-CI-Methode bei einer vollständigen Basis die exakte, nichtrelativistische Energie. Allerdings steigt die Zahl der Determinanten mit  $\binom{m}{n}$ , wobei  $m$  die Anzahl an Spinorbitalen und  $n$  die Anzahl an Elektronen bezeichnet, stark an.



Beschränkt man sich auf bestimmte Determinanten, z. B. nur einfach und doppelt angeregte Konfigurationen (CISD), so ist des Ergebnis nicht mehr größenkonsistent (*size-consistent*): Die separate Berechnung zweier nicht wechselwirkenden Systeme liefert in der Summe nicht die Energie des Gesamtsystems, wodurch sich große Probleme bei der Berechnung von Reaktions- und Wechselwirkungsenergien ergeben [44].

### 2.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Basierend auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (RS) wird in der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) die Summe der Fockoperatoren als ungestörter Hamiltonian gewählt [15, 45, 53, 56]. Für den Störoperator  $\mathcal{V}$  folgt damit

$$\mathcal{V} = \hat{H}_{\text{el}} - \sum_i \hat{f}(i) = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \hat{v}_{\text{HF}}(i) \quad (2.34)$$

mit dem exakten Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{el}}$  (siehe Gl. 2.7) und den Fockoperatoren  $\hat{f}(i)$  (siehe Gl. 2.14). Als Referenz wird die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $|0\rangle = \Psi_0$  verwendet. Die Summe der Energien der nullten und ersten Störordnung ergibt die Hartree-Fock-Energie:

$$E_{\text{HF}} = E^{(0)} + E^{(1)}, \quad (2.35)$$

so dass sich erst ab der zweiten Störordnung eine Korrektur gegenüber der Hartree-Fock-Methode ergibt.

## 2. Ordnung

Durch Einsetzen der zweifach angeregten Determinanten  $|n\rangle = \Psi_{ij}^{ab}$  in den RS-Ausdruck zweiter Ordnung

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.36)$$

wird die MP2-Energiegleichung

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{\langle ij || ab \rangle \langle ab || ij \rangle}{\Delta_{ij}^{ab}} \quad (2.37)$$

erhalten mit dem antisymmetrisierten Zweielektronenintegral  $\langle ij || ab \rangle = \langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle$  (Dirac-Schreibweise) und der Orbitalenergiedifferenz  $\Delta_{ij}^{ab} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j$ . Es kann zwischen Termen mit parallelen Spins (*same-spin*)  $E_{\text{SS}}^{(2)}$  und Termen mit antiparallelen Spins (*opposite-spin*)  $E_{\text{OS}}^{(2)}$  unterschieden werden:

	El. 1	El. 2	Coulomb-artig	Austausch-artig
SS	$\alpha$	$\alpha$	$\langle ij ab\rangle \langle ij ab\rangle$	$\langle ij ab\rangle \langle ij ba\rangle$
OS	$\alpha$	$\beta$	$\langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle \langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle$	0
OS	$\beta$	$\alpha$	$\langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle \langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle$	0
SS	$\beta$	$\beta$	$\langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle \langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle$	$\langle \bar{i}\bar{j} \bar{a}\bar{b}\rangle \langle \bar{i}\bar{j} \bar{b}\bar{a}\rangle$

Während bei den Integralausdrücken mit parallelen Spins (SS) Coulomb- und Austausch-artige Terme auftreten, kommen bei den Integraltermen mit antiparallelen Spins (OS) nur Coulomb-artige Terme vor. Bei geschlossenschaligen Molekülen kann der Spinanteil eliminiert werden. Die resultierenden Ortsorbitale können dann ebenfalls in einen Coulomb-artigen Term  $E_J^{(2)}$  und einen Austausch-artigen Term  $E_K^{(2)}$  unterteilt werden:

$$E^{(2)} = 2E_J^{(2)} - E_K^{(2)} \quad (2.38)$$

mit

$$E_J^{(2)} = \sum_{ij,ab} \frac{\langle ij|ab\rangle \langle ij|ab\rangle}{\Delta_{ij}^{ab}} \quad (2.39)$$

und

$$E_K^{(2)} = \sum_{ij,ab} \frac{\langle ij|ab\rangle \langle ij|ba\rangle}{\Delta_{ij}^{ab}}. \quad (2.40)$$

Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Beiträgen der Spin- und Ortsorbitale:

$$E_J^{(2)} = E_{OS}^{(2)} \quad (2.41)$$

$$E_K^{(2)} = E_{OS}^{(2)} - E_{SS}^{(2)}. \quad (2.42)$$

Der Coulomb-artige Beitrag über Ortsorbitale wird doppelt gezählt (siehe Gl. 2.38), während der OS-Beitrag über Spinorbitale intrinsisch bereits zweimal vorkommt.

### 3. Ordnung

Durch Einsetzen der zweifach angeregten Determinaten  $|n\rangle = \Psi_{ij}^{ab}$  und  $|m\rangle = \Psi_{kl}^{cd}$  in den RS-Ausdruck dritter Ordnung

$$E^{(3)} = \sum_{nm \neq 0} \frac{\langle 0|\mathcal{V}|n\rangle \langle n|\mathcal{V}|m\rangle \langle m|\mathcal{V}|0\rangle}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})(E_0^{(0)} - E_m^{(0)})} - E^{(1)} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|\mathcal{V}|n\rangle|^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad (2.43)$$

resultieren drei Kontraktionstypen [45]:

$$E_1^{(3)} = \frac{1}{8} \sum_{ij,abcd} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle ab||cd \rangle \langle cd||ij \rangle}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ij}^{cd}} \quad (2.44)$$

$$E_2^{(3)} = \frac{1}{8} \sum_{ijkl,ab} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle kl||ij \rangle \langle ab||kl \rangle}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{kl}^{ab}} \quad (2.45)$$

$$E_3^{(3)} = \sum_{ijk,abc} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle kb||cj \rangle \langle ac||ik \rangle}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ik}^{ac}}. \quad (2.46)$$

Mittels Spinintegration lassen sich sich für geschlossenschalige Systeme wiederum Coulomb-artige

$$E_{J1}^{(3)} = +2 \sum_{ij,abcd} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle ab||cd \rangle \langle cd||ij \rangle}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ij}^{cd}} \quad (2.47)$$

sowie Austausch-artige MP3-Terme

$$E_{K1}^{(3)} = - \sum_{ij,abcd} \frac{\langle ij||ba \rangle \langle ab||cd \rangle \langle cd||ij \rangle}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ij}^{cd}} \quad (2.48)$$

formulieren, wie exemplarisch für den Term  $E_1^{(3)}$  (Gl. 2.44) gezeigt wird.

### 2.3.3 Parametrisierte Korrelationsmethoden

Beiträge mit parallelen Spins (SS) und antiparallelen Spins (OS) zeigen ein unterschiedliches Konvergenzverhalten [57, 58]. Grimme konnte zeigen, dass durch unterschiedliche Skalierungsfaktoren der beiden Beiträge eine systematische Verbesserung der MP2-Energie erreicht werden kann [59]

$$E_{SCS-MP2}^{(2)} = c_{OS} E_{OS}^{(2)} + c_{SS} E_{SS}^{(2)}, \quad (2.49)$$

wobei die Parameter  $c_{OS} = 6/5$  und  $c_{SS} = 1/3$  verwendet werden. Diese Methode wird *spin-component scaled* (SCS-)MP2 genannt. Die SCS-MP3-Methode zeigt ebenfalls deutliche Verbesserungen gegenüber konventionellem MP3 [60]. Bei der  $\mathcal{O}(N^4)$ -skalierenden *scaled opposite-spin* (SOS-)MP2-Methode von Jung *et al.* [61], die in Kapitel 3.4 detailliert besprochen wird, wird nur der Coulomb-artige Term zur Parametrisierung verwendet

$$E_{SOS-MP2}^{(2)} = c_{OS} E_{OS}^{(2)}. \quad (2.50)$$

Des Weiteren kann für eine Parametrisierung auch ausschließlich der Austausch-artige Term verwendet werden [62]:

$$E_{SSS-MP2}^{(2)} = c_{SS} E_{SS}^{(2)}, \quad (2.51)$$

wobei diese Variante im Folgenden als *scaled same-spin* (SSS-)MP2 bezeichnet wird. Während diese Methoden für Reaktionsenergien und Übergangszustände deutliche Verbesserungen erzielen, werden bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien große Fehler beobachtet.

Ausgehend von dem S22-Datensatz von Hobza *et al.* [63] wurden deshalb weitere Parametrisierungen durchgeführt [64]. Die Systeme des S22-Datensatzes sind in Abb. 4.10 aufgeführt. Die basissatzabhängigen Parameter für die sogenannten *molecular interaction* (MI)-MP2 Methoden sind in Tab. 2.1 und die entsprechenden Genauigkeiten in Tab. 2.2 aufgeführt. Es zeigt sich eine starke Basissatzabhängigkeit, wobei der Parameter  $c_{OS}$  zwischen 1.8 und 2.6 und der Parameter  $c_{SS}$  zwischen 1.8 und 2.7 variiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Parameter  $c_{OS}$  und  $c_{SS}$  analog zu Ref. [64] für den Basissatz 6-31G\*\* ergänzt. Dazu wurden die (OS)-MP2-Energien sowie die (SS)-MP2-Energien gegen die hochgenauen Coupled-Cluster-Korrelationsenergien von Hobza *et al.* [63] aufgetragen (siehe Abb. 2.6). Anschließend wurden durch lineare Regression die optimalen Parameter  $c_{OS} = 2.60$  und  $c_{SS} = 2.68$  bestimmt. Bei Vergrößerung der Basis ist bei allen Methoden eine Abnahme der Fehler zu beobachten. Dabei ist der Fehler (MAE und RMSD) der SSS-(MI)-MP2-Methode deutlich geringer als derjenige der SOS-(MI)-MP2-Methode und der konventionellen MP2-Methode. Die SSS-(MI)-MP2-Methode erreicht dabei mit einer *double-zeta*-Basis eine höhere Genauigkeit als die konventionelle MP2- oder die SOS-(MI)-MP2-Methode unter Verwendung einer *quadruple-zeta*-Basis. Die Fehler bei SCS-(MI)-MP2 sind nur unwesentlich geringer als bei SSS-(MI)-MP2 (siehe Tab. 2.2 und Abb. 2.6).

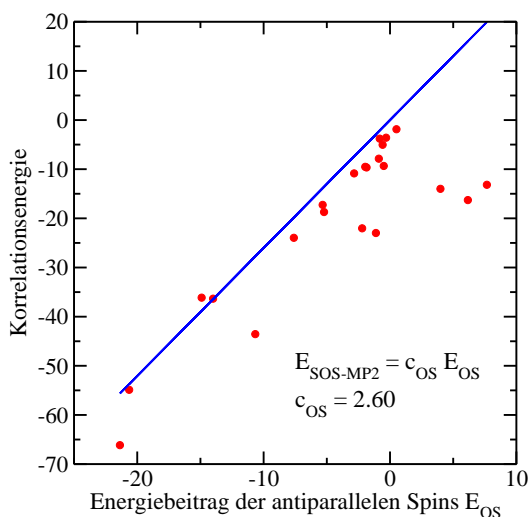
Tabelle 2.1: Parameter für SOS-, SSS- und SCS-(MI)-MP2 durch lineare Regression unter Verwendung des S22-Testsatzes von Hobza *et al.* [63]. Die Parameter für die Basissätze cc-pVXZ (X = D,T und Q) wurden der Literaturstelle [64] entnommen. Die Parameter für den Basissatz 6-31G\*\* wurden in analoger Weise im Rahmen dieser Arbeit erstellt.

	SOS	SSS	SCS	
	$c_{OS}$	$c_{SS}$	$c_{OS}$	$c_{SS}$
6-31G**	2.60	2.68	—	—
cc-pVDZ	2.30	2.54	—	—
cc-pVTZ	1.97	1.90	0.17	1.75
cc-pVQZ	1.81	1.75	0.31	1.46

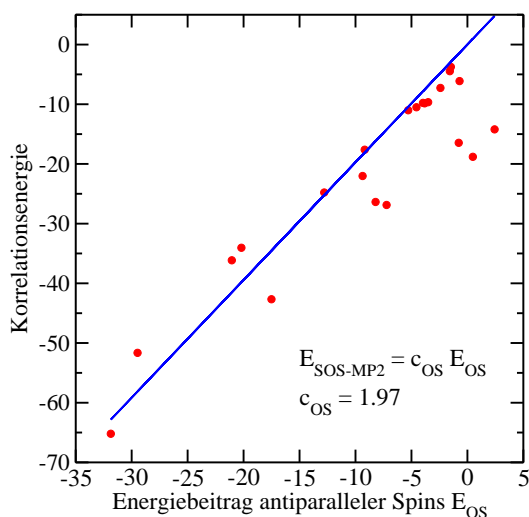
Tabelle 2.2: Fehler (RMSD und MAE in kJ/mol) für HF, B3LYP, MP2 und den parametrisierten MP2-Methoden SOS-, SSS- und SCS-(MI)-MP2 unter Verwendung des S22-Testsatzes von Hobza *et al.* [63]. Die Angaben für die Basissätze cc-pVXZ (X = D, T und Q) wurden der Literaturstelle [64] entnommen. Die Angaben für den Basissatz 6-31G\*\* wurden in analoger Weise im Rahmen dieser Arbeit erstellt.

		HF	B3LYP	MP2	SOS	SSS	SCS
6-31G**	RMSD	26.4	22.3	10.0	13.5	3.1	—
	MAE	66.2	60.3	20.7	33.1	7.8	—
cc-pVDZ	RMSD	26.8	22.3	10.4	15.4	2.3	—
	MAE	65.7	59.1	19.0	35.4	5.5	—
cc-pVTZ	RMSD	26.5	21.4	3.8	8.2	1.6	1.4
	MAE	65.2	56.8	8.0	19.8	3.8	3.1
cc-pVQZ	RMSD	28.1	—	3.8	6.0	1.8	1.2
	MAE	68.0	—	9.2	14.7	4.8	2.6

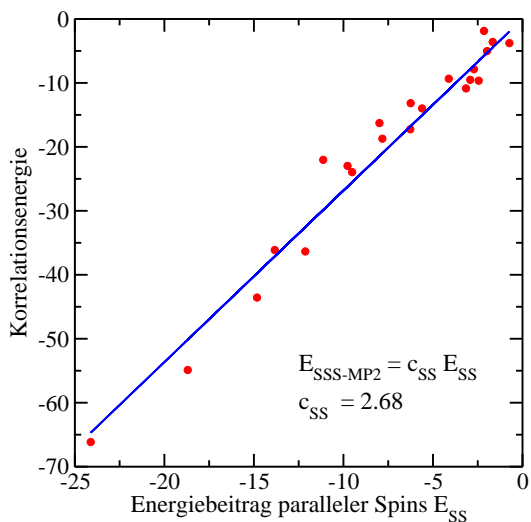
Abbildung 2.6: Lineare Regression zur Ermittlung der Parameter  $c_{OS}$  und  $c_{SS}$  für SOS- und SSS-MP2 unter Verwendung der Basissätze 6-31G\*\* und cc-pVTZ. Alle Energien sind in kJ/mol angegeben.



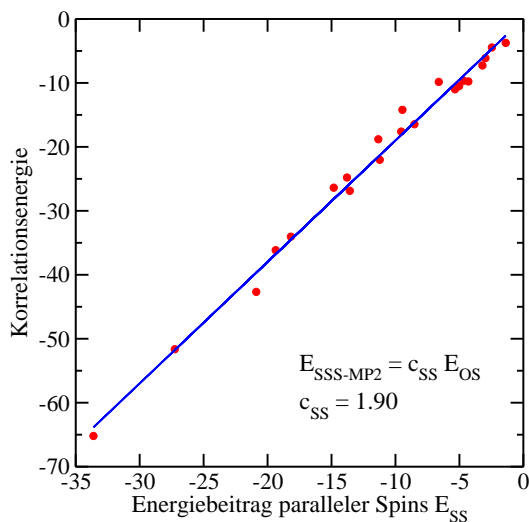
(a) SOS-MP2/6-31G\*\*



(b) SOS-MP2/cc-pVTZ



(c) SSS-MP2/6-31G\*\*



(d) SSS-MP2/cc-pVTZ

## 2.4 Zerlegung der Zweielektronen-Vierzentrenintegrale

Eine weitere Möglichkeit den Rechenaufwand zu reduzieren bieten Methoden, die auf einer Zerlegung der Vierzentrenintegrale basieren. Diese Idee geht auf Beebe und Linderberg [65] zurück, die mit Hilfe der Cholesky-Zerlegung Vierzentrenintegrale in Dreizentrenintegrale zerlegen konnten. Feyereisen *et al.* [66, 67] konnten mit Hilfe der Zerlegung des Identitätsoperators (RI, *Resolution of the Identity*) die Vierzentrenintegrale in Zwei- und Dreizentrenintegrale zerlegen. Bevor die RI- und Cholesky-Zerlegungen genauer betrachtet werden, sei noch auf verwandte Methoden wie die Pseudospektralmethode [68–70] und die Fourier-transformierte Coulomb-Methode [71, 72] verwiesen. Ebenfalls sei noch die Multipol-Zerlegung erwähnt, die im Rahmen des Integralscreenings (Kap. 4.5.2) besprochen wird.

### 2.4.1 Zerlegung des Identitätsoperators

Mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation (Identität) einer orthonormalen Basis  $|P\rangle$

$$\mathbf{1} = \sum_P^{N_{\text{aux}}} |P\rangle \langle P| \quad (2.52)$$

kann das Vierzentrenintegral in Drei- und Zweizentrenintegrale zerlegt werden:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{PQ}^{N_{\text{aux}}} (\mu\nu|P)(P|Q)^{-1}(Q|\lambda\sigma). \quad (2.53)$$

Für eine ausreichende Genauigkeit werden für die Hilfsbasis (*Auxiliar basis*) typischerweise dreimal mehr Basisfunktionen verwendet als für die reguläre Basis ( $N_{\text{aux}} \approx 3N$ ) [73]. Durch eine symmetrische Zerlegung der Zweizentrenintegrale  $(P|Q)^{-1} = (P|K)^{-1/2}(K|Q)^{-1/2}$  kann eine modifizierte Dreizentrenmatrix  $\mathbf{B}$  definiert werden

$$B_{\mu\nu}^K = \sum_P (\mu\nu|P)(P|K)^{-1/2}, \quad (2.54)$$

wobei die Vierzentrenintegrale durch Kontraktion über den Auxiliarindex  $K$  gebildet werden:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_K B_{\mu\nu}^K B_{\lambda\sigma}^K. \quad (2.55)$$

Der große Vorteil der RI-Zerlegung zeigt sich vor allem bei den Korrelationsmethoden: Anstatt die Vierzentrenintegrale  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  zu transformieren (Aufwand  $\mathcal{O}(N^5)$ ),

werden die in ihrer Anzahl deutlich reduzierten Dreizentrenintegrale  $\mathbf{B}$  transformiert (Aufwand  $\mathcal{O}(N^4)$ )

$$B_{ia}^K = \sum_{\mu\nu} B_{\mu\nu}^K C_{\mu i} C_{\nu a}, \quad (2.56)$$

die anschließend zu den transformierten Vierzentrenintegrale kontrahiert werden (Aufwand  $\mathcal{O}(N^5)$ )

$$(ia|jb) = \sum_K B_{ia}^K B_{jb}^K. \quad (2.57)$$

Im Endeffekt ergibt sich dadurch zwar keine Verbesserung des asymptotischen Skalenverhaltens, aber eine deutliche Reduktion des Vorfaktors. Eine Reduktion des Skalenverhaltens im Zusammenhang mit SOS-Methoden wird in Kap. 3.4 vorgestellt. Eine weitere Reduktion bis hin zu einem linearen Skalenverhalten kann durch eine lokale Beschränkung der Auxiliärbasis erreicht werden [74, 75].

## 2.4.2 Cholesky-Zerlegung

Eine weitere Möglichkeit zur Zerlegung der Zweielektronen-Vierzentrenintegrale besteht in dem Cholesky-Verfahren [76]:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_K^{N_{\text{aux}}} L_{\mu\nu}^K L_{\lambda\sigma}^K, \quad (2.58)$$

wobei  $N_{\text{aux}}$  die Anzahl an signifikanten Cholesky-Vektoren  $\mathbf{L}$  darstellt. Der Vorteil gegenüber der RI-Zerlegung ist, dass hier die Zweizentrenmatrix  $(P|Q)^{-1}$  nicht erstellt werden muss und damit die aufwendige Matrixinversion umgangen werden kann. Ein Nachteil ist allerdings, dass zur Bildung der Cholesky-Vektoren Vierzentrenintegrale berechnet werden müssen, während bei RI die Dreizentrenintegrale direkt gebildet werden können.



# 3 Laplace-Transformation in der Møller-Plesset-Störungstheorie

## 3.1 Motivation

Nachdem im vorangegangenen Kapitel allgemeine Grundlagen der Quantenchemie besprochen wurden, befasst sich das folgende Kapitel mit der Laplace-Transformation im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie.

In Abschnitt 3.2 wird zunächst der von Almlöf und Häser [28–30] eingeführte Laplace-Ansatz zur Eliminierung des MP2-Nenners vorgestellt. Auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Ansätze zur Erweiterung der Laplace-Transformation auf höhere MP-Ordnungen werden hier behandelt. Anschließend wird in Abschnitt 3.3 die numerische Lösung des Laplace-Integrals mittels Quadratur besprochen. Hier stehen vor allem praktische Aspekte, wie etwa die Gewichtung der Quadraturstützstellen im Vordergrund. In diesem Kontext wird auch die Konvergenz der Laplace-Quadratur und der Einfluss eingefrorener Orbitale behandelt.

Des Weiteren wird in Abschnitt 3.4 eine allgemeine Erweiterung zur Reduktion des Skalenverhaltens für Coulomb-artige Møller-Plesset-Terme auf höhere MP-Ordnungen vorgestellt. Diese Reduktion des Skalenverhaltens um jeweils eine Potenz wurde in Analogie zu den SOS-MP2-Methoden (siehe Abschnitt 2.4) von Jung *et al.* [61] und Aquilante *et al.* [77] entwickelt. Mit Hilfe der Laplace-Transformation und einer Zerlegung der Vierzentrenintegrale (siehe Abschnitt 2.4.1) wird eine Reduktion des Skalenverhaltens für Coulomb-artige Møller-Plesset-Terme ermöglicht, ohne dabei eine räumliche Lokalisierung auszunutzen.

Ergänzend sei hier noch darauf hingewiesen, dass die Laplace-Transformation zur Eliminierung der Orbitalenergien auch in anderen Bereichen der Quantenchemie Einsatz findet. Beispielsweise konnte im Rahmen der CPSCF-Theorie (*Coupled-perturbed self-consistent field theory*) gezeigt werden, dass mit Hilfe der Laplace-Transformation eine Effizienzsteigerung erzielt werden kann [78].

## 3.2 Laplace-Transformation

Bei der Laplace-Transformation  $\mathcal{L}$  handelt es sich um eine Integraltransformation [79], bei der eine Funktion  $f(t)$  aus dem reellen Bereich (z. B. Zeit) in den komplexen Spektralbereich  $F(x)$  (z. B. Frequenz) überführt werden kann

$$\mathcal{L}\{f(t)\}(x) = F(x) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-xt} dt \quad \text{mit } x \in \mathbb{C}. \quad (3.1)$$

Aus der konstanten Funktion  $f(t) = 1$  resultiert die Hyperbelfunktion [79]:

$$F(x) = \int_0^{\infty} e^{-xt} dt = \frac{1}{x}. \quad (3.2)$$

### 3.2.1 Anwendung auf die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

Die von Almlöf [28] vorgeschlagene Laplace-Transformation (Gl. 3.2) ermöglicht eine Entkopplung der Orbitalenergien, so dass die Bindung an die kanonischen Orbitale aufgehoben werden kann. Dazu wird der Nenner des MP2-Energieausdrucks der aus einer Summe von Orbitalenergien besteht (siehe Gl. 2.37) gemäß

$$\frac{1}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} = \int_0^{\infty} e^{-(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)t} dt \quad (3.3)$$

umgeformt. Durch die anschließende Übertragung der Exponentialterme auf die Orbitale

$$|i(t)\rangle = |i\rangle e^{\frac{1}{2}\varepsilon_i t} \quad (3.4)$$

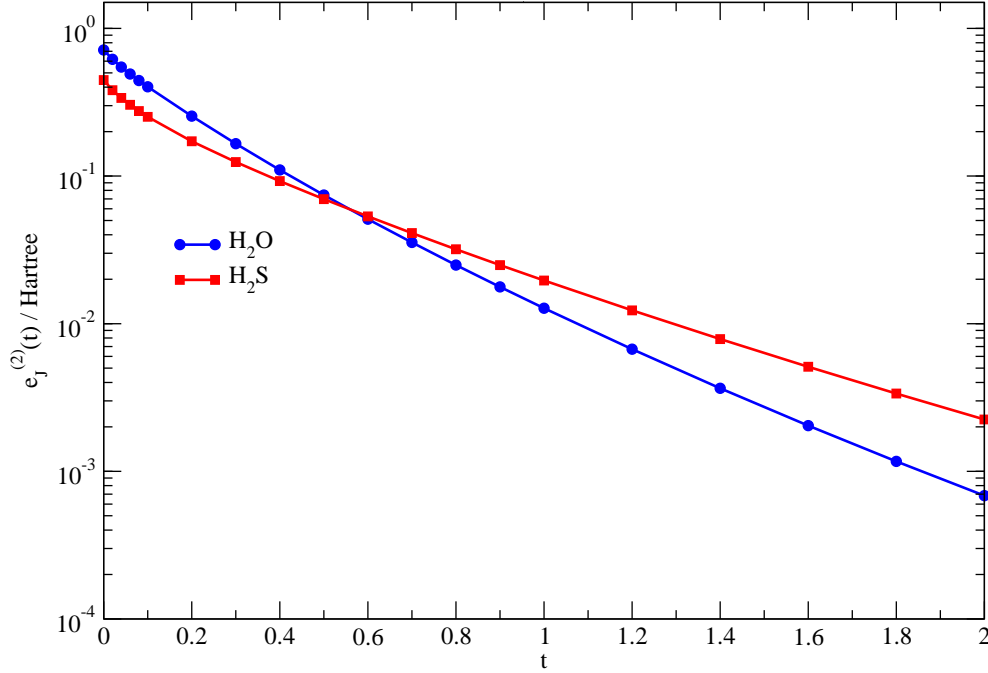
bzw.

$$|a(t)\rangle = |a\rangle e^{-\frac{1}{2}\varepsilon_a t} \quad (3.5)$$

entsteht eine  $t$ -Abhängigkeit der Orbitale, wobei für  $t = 0$  die kanonischen Orbitale vorliegen. Auf diese Weise zeigen der Coulomb-artige MP2-Term  $e_J^{(2)}(t)$  und der Austausch-artige MP2-Term  $e_K^{(2)}(t)$  (siehe Gl. 2.38)

$$E^{(2)} = \int_0^{\infty} 2 e_J^{(2)}(t) - e_K^{(2)}(t) dt \quad (3.6)$$

Abbildung 3.1: Veranschaulichung der Laplace-Transformation des Coulomb-artigen MP2-Energiterms (logarithmische Auftragung). Die exakte Coulomb-artige MP2-Energie  $E_J^{(2)}$  ist durch das Integral der Funktion  $e_J^{(2)}(t)$  gegeben, die hier für die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (G2-Datensatz) unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*\* dargestellt ist.



mit

$$e_J^{(2)}(t) = (i(t)a(t)|j(t)b(t))(i(t)a(t)|j(t)b(t)) \quad (3.7)$$

und

$$e_K^{(2)}(t) = (i(t)a(t)|j(t)b(t))(i(t)b(t)|j(t)a(t)) \quad (3.8)$$

ebenfalls eine  $t$ -Abhängigkeit. Die exakte Coulomb-artige MP2-Energie  $E_J^{(2)}$  ist durch das Integral der Funktion  $e_J^{(2)}(t)$ , also durch den Flächeninhalt unter der Kurve, gegeben. Die Funktion für den Coulomb-artigen MP2-Terms  $e_J^{(2)}(t)$ , die in Abb. 3.1 für die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem G2-Datensatz [80] gezeigt wird, ist streng monoton fallend und stets positiv.

### 3.2.2 Anwendung auf höhere Ordnungen der Møller-Plesset-Störungstheorie

Bei höheren MP-Ordnungen besteht der Nenner aus Produkten von Orbitalenergie-differenzen, wie z. B. der MP3-Term  $E_1^{(3)}$  (siehe Gl. 2.44):

$$\frac{1}{xy} = \frac{1}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_c - \varepsilon_d)} \quad (3.9)$$

Im folgenden werden drei Möglichkeiten zur Laplace-Transformationen des MP3-Nenners vorgestellt:

1. Laplace-Transformation des gesamten Produkts  $xy$ , bei der Kreuzterme entstehen, so dass die Orbitalenergien nicht separiert werden können:

$$\begin{aligned} \frac{1}{xy} &= \int_0^\infty e^{-xyt} dt \\ &= \int_0^\infty e^{\varepsilon_i \varepsilon_k t} e^{\varepsilon_i \varepsilon_l t} e^{-\varepsilon_i \varepsilon_a t} e^{-\varepsilon_i \varepsilon_b t} e^{\varepsilon_j \varepsilon_k t} e^{\varepsilon_j \varepsilon_l t} e^{-\varepsilon_j \varepsilon_a t} e^{-\varepsilon_j \varepsilon_b t} \\ &\quad e^{-\varepsilon_a \varepsilon_k t} e^{-\varepsilon_a \varepsilon_l t} e^{\varepsilon_a^2 t} e^{\varepsilon_a \varepsilon_b t} e^{-\varepsilon_b \varepsilon_k t} e^{-\varepsilon_b \varepsilon_l t} e^{\varepsilon_b \varepsilon_a t} e^{\varepsilon_b^2 t} dt. \end{aligned} \quad (3.10)$$

2. Laplace-Transformation der Funktion  $\frac{e^{xt} - e^{yt}}{x - y}$ , bei der ebenfalls keine Separation der Orbitalenergien erreicht werden kann:

$$\frac{1}{xy} = \frac{1}{(p - x)(p - y)} = \int_0^\infty \frac{e^{xt} - e^{yt}}{x - y} e^{-pt} dt \quad \text{mit} \quad p = 0. \quad (3.11)$$

3. Zweifache Laplace-Transformation, die eine vollständige Separation der Orbitalenergien ermöglicht

$$\frac{1}{xy} = \int_0^\infty e^{-xt} dt \int_0^\infty e^{-ys} ds. \quad (3.12)$$

Außerdem kann diese Art der Laplace-Transformation auf beliebige MP-Ordnungen erweitert werden, so dass für die  $n$ -te MP-Ordnung eine  $(n - 1)$ -fache Laplace-Transformation benötigt wird. So wird für den MP4-Nenner eine dreifache Laplace-Transformation

$$\frac{1}{xyz} = \int_0^\infty e^{-xt} dt \int_0^\infty e^{-ys} ds \int_0^\infty e^{-zu} du \quad (3.13)$$

benötigt. Diese Art der Laplace-Transformation wurde auch von Surján [81] in der Entwicklung der MP-Energie als Funktional der Hartree-Fock-Dichtematrix verwendet.

### 3.2.3 Alternative $t$ -Abhängigkeit der MP2-Energie

Eine interessante Alternative zum Laplace-transformierten MP2-Ausdruck

$$e_{\text{Laplace}}^{(2)}(t) = \sum_{ijab} (ia|jb)[2(ia|jb) - (ib|ja)] e^{-\Delta_{ij}^{ab} t}, \quad (3.14)$$

bei der ebenfalls eine  $t$ -Abhängigkeit des MP2-Ausdrucks verwendet wird, wurde von Ayala und Scuseria [82] vorgestellt. Dabei wird der Nenner des MP2-Energieausdrucks um  $t$  erweitert

$$e_{\text{Extrapolation}}^{(2)}(t) = \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)[2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\Delta_{ij}^{ab} + t}, \quad (3.15)$$

wobei für  $t = 0$  die MP2-Energie  $e^{(2)}(0) = E_{MP2}$  reproduziert wird. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes mit zunehmenden Werten von  $t$ , so dass damit eine Möglichkeit gegeben ist, Systeme mit sehr kleinem HOMO-LUMO-Abstand durch eine Extrapolation auf  $t = 0$  zu berechnen [82].

## 3.3 Laplace-Quadratur

Das Laplace-Integral wird numerisch über die Integralquadratur

$$\frac{1}{x_q} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} e^{-x_q t} dt \approx \sum_{\alpha}^{\tau} \omega^{(\alpha)} e^{-x_q t^{(\alpha)}} \quad (3.16)$$

im Intervall  $(x_{\min}, x_{\max})$  mit den Stützstellen  $x_q$  und  $\tau$  Quadraturpunkten berechnet. Zur Bestimmung der Exponentialkoeffizienten  $t^{(\alpha)}$  und deren Gewichtungsfaktoren  $\omega^{(\alpha)}$  bietet der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [83–86], der auf einer Gauß-Legendre-Minimierung der Fehlerquadrate basiert, eine schnelle und ausreichend genaue Möglichkeit<sup>1</sup>:

$$\sum_q^{N_{grid}} f(q) \left[ \frac{1}{x_q} - \sum_{\alpha}^{\tau} \omega^{(\alpha)} \exp(-x_q t^{(\alpha)}) \right]^2 \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.17)$$

<sup>1</sup>Eine kürzlich von Takatsuka, Ten-no und Hackbusch [87] veröffentlichte Minimax-Quadratur, die auf einer Minimierung der Chebyshev-Norm basiert, zeigt gegenüber der Gauß-Legendre-Minimierung der Fehlerquadrate ein besseres Konvergenzverhalten.

Für Genauigkeiten unter 1  $\mu$ Hartree kann es aufgrund der höheren Anzahl an Freiheitsgraden zu Konvergenzproblemen kommen. Alternativ hierzu kann der Downhill-Simplex-Algorithmus verwendet werden [86, 88]. Für eine genaue Beschreibung der Funktionsweise und der Implementierung beider Algorithmen sei auf meine Diplomarbeit verwiesen [89].

Um Orbitalenergien separieren zu können, wird bei MP3-Termen die zweifache Laplace-Transformation

$$\frac{1}{xy} \approx \sum_{\alpha}^{\tau} \omega^{(\alpha)} \exp(-xt_{\alpha}) \sum_{\beta}^{\tau} \omega^{(\beta)} \exp(-yt^{\beta}) \quad (3.18)$$

verwendet (Gl. 3.12), bei der von Nachteil ist, dass die Anzahl der Integrationspunkte auf  $\tau^2$  ansteigt. Die Anzahl der Integrationspunkte kann mittels Ausnutzung der Symmetrie  $e^{(\alpha\beta)} = e^{(\beta\alpha)}$  auf  $\frac{\tau^2+\tau}{2}$  reduziert werden. Für die nächst höhere Ordnung (MP4) werden infolge der dreifachen Laplace-Transformation (Gl. 3.13) entsprechend  $\tau^3$  Integrationspunkte benötigt:

$$\frac{1}{xyz} \approx \sum_{\alpha}^{\tau} \omega^{(\alpha)} \exp(-xt^{(\alpha)}) \sum_{\beta}^{\tau} \omega^{(\beta)} \exp(-yt^{(\beta)}) \sum_{\gamma}^{\tau} \omega^{(\gamma)} \exp(-zt^{(\gamma)}). \quad (3.19)$$

### 3.3.1 Gewichtungsfunktion

Die Stützstellen  $q$  für die Quadratur werden durch den MP2 Nenner  $x_q = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j$  vorgegeben. Die Anzahl an Stützstellen skaliert mit  $\mathcal{O}(\text{occ}^2 \text{virt}^2) \approx \mathcal{O}(N^4)$  sehr ungünstig und ist schon bei kleinen Molekülen zu groß für eine direkte Verwendung. Der Quadraturbereich  $(x_{\min}, x_{\max})$  mit  $x_{\min} = 2 (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}})$  und  $x_{\max} = 2 (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}})$  wird deshalb in  $N_{\text{grid}}$  Subintervalle unterteilt, wobei zwischen linearem und logarithmischem Grid gewählt werden kann [29]. Über die Gewichtungsfunktion  $f(q)$  (Gl. 3.17) können die Stützstellen unterschiedlich stark in die Quadratur eingehen. Im Folgenden werden vier Gewichtungsfunktionen vorgestellt und verglichen. Q1–Q3 stammen aus der Arbeit von Häser und Almlöf [29] und Q4 wird im Rahmen dieser Arbeit neu eingeführt:

**Q1:** Als Gewichtungsfunktion werden die exakten Integralwerte verwendet

$$f(q) = \sum_q^{N(q)} (ia|jb)^2 \quad \text{für den Coulomb-artigen Term} \quad (3.20)$$

und

$$f(q) = \sum_q^{N(q)} (ia|jb)(ib|ja) \quad \text{für den Austausch-artigen Term.} \quad (3.21)$$

**Q2:** Alle Quadraturpunkte werden gleich gewichtet

$$f(q) = 1.$$

**Q3:** Die Quadraturpunkte werden nach der Anzahl  $N(q)$  der Kontraktionsterme gewichtet

$$f(q) = N(q).$$

**Q4:** Die Quadraturpunkte mit Kontraktionstermen werden gleich gewichtet und Quadraturpunkte ohne Kontraktionsterme nicht gewichtet (*Important region weighting*)

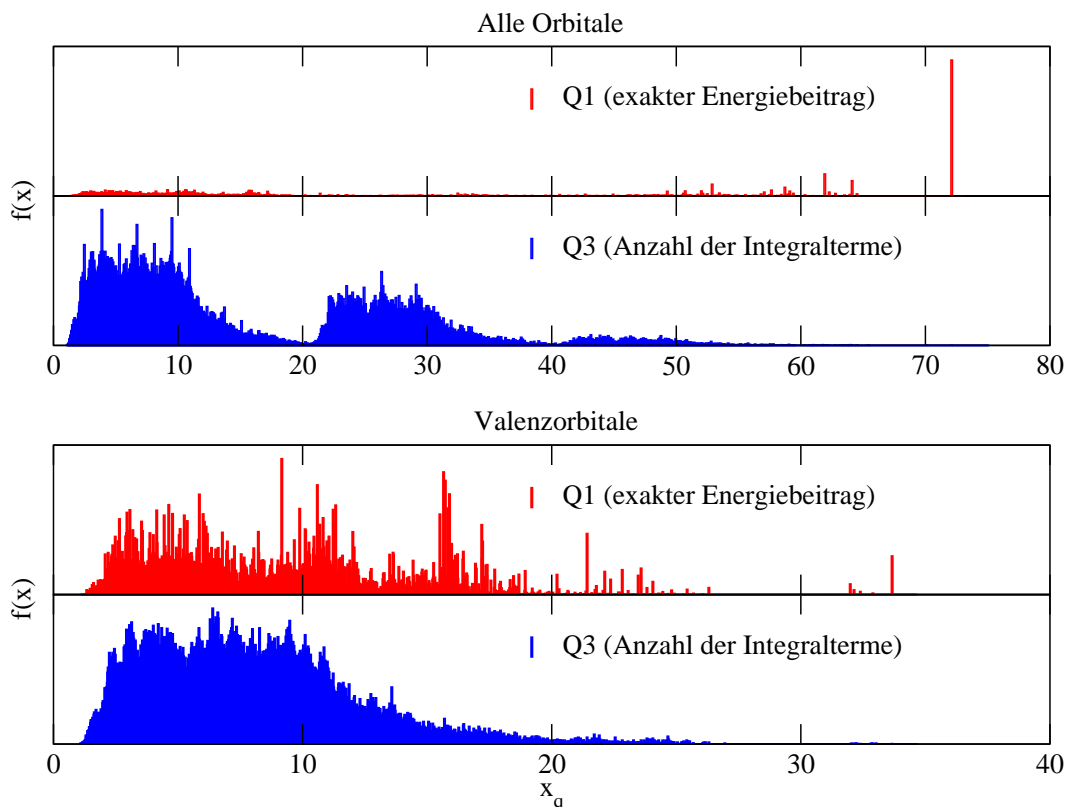
$$\begin{aligned} f(q) &= 1 && \text{wenn } N(q) > 0 \\ f(q) &= 0 && \text{wenn } N(q) = 0. \end{aligned}$$

Allgemein konvergieren alle Gewichtungsschemata vergleichsweise gut. Q1 ist die bestmögliche Gewichtungsfunktion, da die exakten Integralwerte benutzt werden. Diese stellt aber keine praktisch anwendbare Methode dar, da die Vierzentrenintegrale in der MO-Basis, deren Bildung mit  $\mathcal{O}(N^5)$  skaliert, ja gerade umgangen werden sollen. Q1 wird aber als Referenz zu den anderen Gewichtungsfunktionen aufgeführt. Die Gleichgewichtung Q2 skaliert unabhängig von der Systemgröße ( $\mathcal{O}(1)$ ) und stellt bei der Verwendung einer diagonalisierungsfreien HF-Methode, bei der keine Molekülorbitale bestimmt werden, bislang die einzige Möglichkeit dar. Allerdings fluktuiert der Fehler in Abhängigkeit mit der Anzahl der Laplace-Punkte. Diese Fluktuationen sind bei der Gewichtung Q3 deutlich reduziert, was mit den Beobachtungen von Häser and Almlöf [29] übereinstimmt. Der Rechenaufwand skaliert mit  $\mathcal{O}(N^4)$ , kann aber auf  $\mathcal{O}(N^2)$  reduziert werden [90].

Obwohl heutzutage meistens die Gewichtung Q3 verwendet wird, stellt sie eigentlich keine gute Wahl dar, da die Anzahl der Kontraktionsterme innerhalb eines Intervalls nicht mit dem tatsächlichen Beitrag korreliert: Aus einer hohen Anzahl an Kontraktionstermen resultiert nicht zwangsläufig auch ein großer Energiebeitrag. Dies soll am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Moleküls verdeutlicht werden (siehe Abb. 3.2). Die Tatsache, dass die Anzahl der Terme nicht mit dem Energiebeitrag korreliert, führte zu der Gewichtung Q4, bei der Bereiche, in denen Integralterme vorkommen, gewichtet  $f(q) = 1$  und leere Bereiche nicht gewichtet  $f(q) = 0$  werden. Die Gewichtung Q4 zeigt gegenüber Q2 weniger Fluktuationen und eine bessere Konvergenz als Q3 (siehe Abb. 3.3).

In Abb. 3.4 werden die Unterschiede zwischen den Gewichtungsschemata deutlich: Bei Q1 werden Stützstellen, die einen hohen Energiebeitrag liefern, stark gewichtet. Dies ist besonders am Kontraktionsterm mit der höchsten Anregungsenergie ( $x_q =$

Abbildung 3.2: Vergleich der Gewichtungsfunktionen Q1 (Energiebeitrag) und Q3 (Anzahl der Integralterme) für das H<sub>2</sub>O-Molekül (G2-Datensatz) unter Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVTZ.



72 a.u.) zu sehen, der den größten Beitrag zur Energie liefert. Bei Q3 wird dieser Term stark untergewichtet, da die Anzahl der Kontraktionsterme in diesem Bereich sehr gering ist. Selbst die Gleichgewichtung Q2 liefert hier bessere Ergebnisse, da die Genauigkeit der Quadratur nicht, wie bei Q3, von den Bereichen mit wenig Beiträgen zu Bereichen mit vielen Beiträgen verschoben wird.

Bei Verwendung der Gewichtungsfunktionen Q2–Q4 in Kombination mit dem Basissatz 6-31G\*\* werden jeweils sechs Laplace-Punkte benötigt um  $\mu$ Hartree-Genauigkeit erreichen. Dagegen sind bei der Gewichtung Q1 vier Laplace-Punkte ausreichend. Für den Basissatz aug-cc-pVTZ werden mit der Gewichtung Q3 zehn und mit den Gewichtungsfunktionen Q2 und Q3 acht bzw. neun Laplace-Punkte für  $\mu$ Hartree-Genauigkeit benötigt. Dagegen reichen bei der exakten Gewichtung Q1 schon fünf Laplace-Punkte aus (siehe Abb. 3.3).

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Gewichtung Q3 verwendet, da die verbesserte Gewichtung Q4 erst später entwickelt wurde. Die Gewichtung Q4 wird jedoch



Abbildung 3.3: Numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur (in Hartree) für das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül (G2-Datensatz) unter Verwendung des Basissatzes (a) 6-31G\*\* und (b) aug-cc-pVTZ.

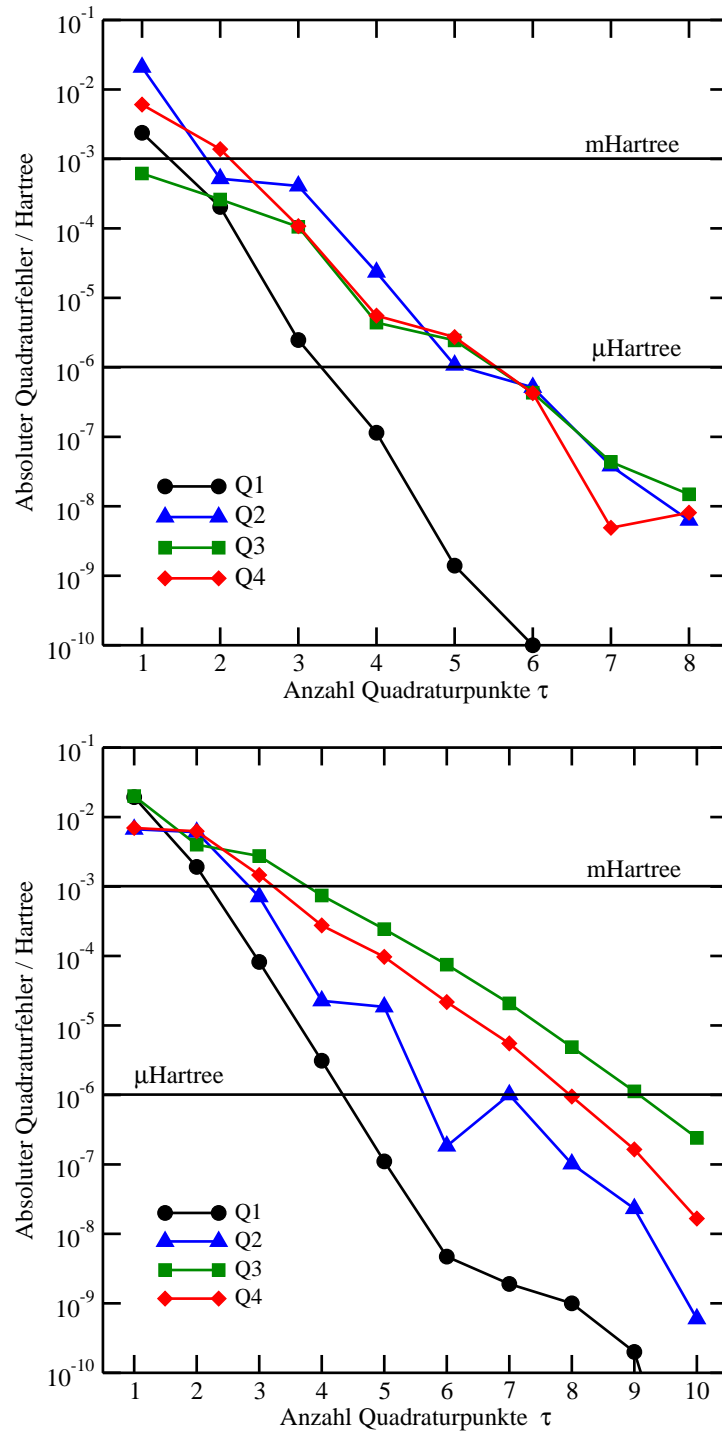
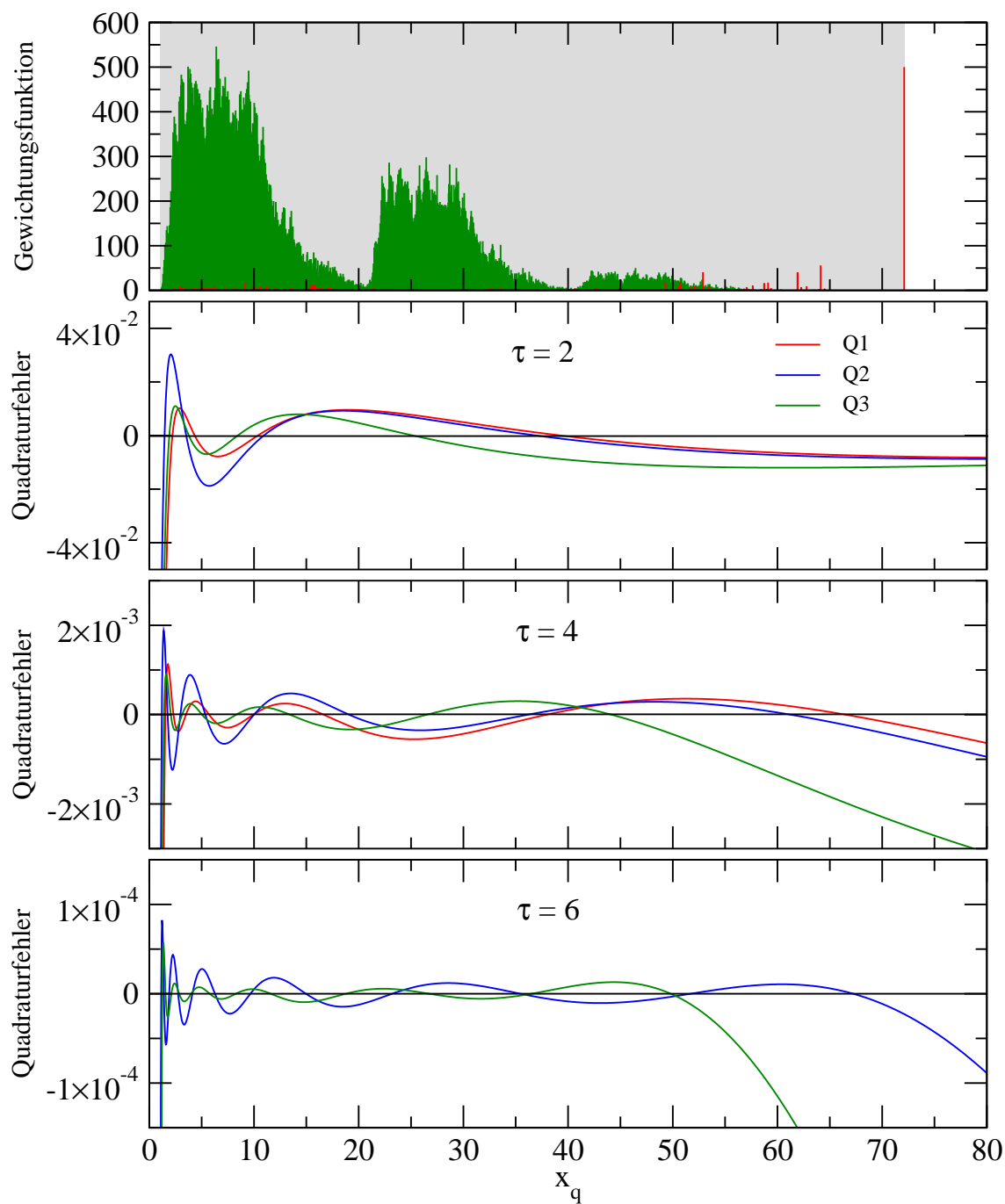


Abbildung 3.4: Vergleich der Gewichtungsfunktionen Q1-Q3 der Laplace-Quadratur für das H<sub>2</sub>O-Molekül (G2-Datensatz) unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes. Oben: Gewichtungsfunktion Q1 und Q3. Der Quadraturbereich ist grau unterlegt. Unten: Quadraturfehler bei der Verwendung von 2, 4 oder 6 Quadraturpunkten.



in Zukunft Verwendung finden.

### 3.3.2 Eingefrorene Molekülorbitale

Molekülorbitale für den Kernbereich und energetisch hochliegende virtuelle Molekülorbitale leisten einen sehr geringen Beitrag zu relativen Energien, verschlechtern jedoch die Effizienz der Laplace-Quadratur durch Anheben der oberen Grenze des Quadraturbereichs ( $x_{\min}$ ,  $x_{\max}$ ) [29]. Um den Quadraturfehler zu verbessern, können Terme, die einer Anregung aus Kernorbitalen oder einer Anregung in hochliegende virtuelle Orbitale entsprechen, ausgeschlossen werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Einfrieren der Orbitale (*frozen-orbitals*) [44]. Während die *frozen-core*-Näherung standardmässig Verwendung findet, wird die *frozen-virtual*-Näherung nur selten verwendet. Energetisch sehr hochliegende Orbitale resultieren aus der Verwendung von Basissätzen, die zu antibindenden Kernorbitalen führen [44]. Dies ist beispielsweise beim Basissatz TZVP der Fall (siehe Abb. C.1 im Anhang).

Eine weitere Ursache für hochliegende Orbitale sind Geisteratome (*ghost atoms*), die in der *Counterpoise*-Korrektur [91] bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien verwendet werden (vgl. Kap. 6.3): Dies soll am Beispiel des Dimers A-B verdeutlicht werden: Für die *Counterpoise*-Korrektur wird jedes Monomer in der Dimerbasis berechnet. Dabei beinhaltet die Dimerbasis für Monomer A zusätzlich die Basisfunktionen von Monomer B. Die Kernorbitale, die bei der Berechnung von Monomer B auftreten, bilden in der Dimerbasis von Monomer A hochliegende virtuelle Orbitale, die jedoch eingefroren werden können. Die Anzahl der virtuellen Orbitale, die für die Berechnung von Monomer A in der Dimerbasis eingefroren werden können, richtet sich dabei nach der Anzahl an Kernorbitalen von Monomer B. Insgesamt ist die Abweichung in der *Counterpoise*-korrigierten Wechselwirkungsenergie durch das Einfrieren der virtuellen Orbitale gering (siehe Kap. 4.7.1).

Während das Einfrieren von Orbitalen bei MO-basierten Korrelationsmethoden (kanonisch oder lokalisiert) eine direkte Reduktion der Rechenzeit zur Folge hat, ändert sich die Rechenzeit bei AO-MP2 für einen Laplace-Punkt nur unwesentlich. Die Rechenzeit wird bei AO-MP2 lediglich durch die verringerte Anzahl an benötigten Quadraturpunkten reduziert.

### 3.3.3 Numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur

Nach der Betrachtung der Genauigkeit in Bezug auf die Gewichtungsfunktionen, wird jetzt die numerische Genauigkeit in Abhängigkeit der Basissatzgröße untersucht. Dafür wird die Differenz zwischen der Coulomb-artigen AO-MP2- und der

---

konventionellen MP2-Energie für verschiedene Basissätze gegenübergestellt (siehe Tab. 3.1): Während bei Verwendung der 6-31G\*-Basis und fünf Laplace-Punkten ein Quadraturfehler von 2  $\mu$ Hartree entsteht, resultiert bei Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVQZ ein Quadraturfehler von 2.5 mHartree. Dagegen wird bei der Beschränkung der Korrelation auf die Valenzelektronen (*frozen-core*) eine größere Genauigkeit bei gleicher Anzahl an Laplace-Punkten erreicht. Der Quadraturfehler beträgt bei 6-31G\* nur 0.04  $\mu$ Hartree und bei aug-cc-pVQZ 12  $\mu$ Hartree. Bei der Korrelation aller Elektronen nimmt der Quadraturfehler stärker mit der Basissatzgröße zu als bei Verwendung der *frozen-core*-Näherung (siehe Tab. 3.1).

Der Quadraturfehler steigt linear mit der Molekülgröße an (siehe Tab. 3.2). Bei Verwendung von fünf Laplace-Punkten beträgt der Quadraturfehler 25  $\mu$ Hartree für C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> und 49  $\mu$ Hartree für C<sub>10</sub>H<sub>22</sub><sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Das Skalenverhalten des Fehlers liegt etwas unter eins ( $N^{0.97}$ ), da die Anzahl der Basisfunktionen von C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (99 BF) zu C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> (194 BF) ebenfalls sublinear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome skaliert.

---

Tabelle 3.1: Numerische Genauigkeit ( $\Delta E = E_{\text{AO-MP2}_J} - E_{\text{MO-MP2}_J}$ ) der Laplace-Quadratur (in  $\mu\text{Hartree}$ ) am Beispiel des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls (G2-Datensatz) unter Verwendung der Basissätze 6-31G\*, cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ (X = T und Q): (a) Korrelation aller Elektronen und (b) Verwendung der *frozen-core*-Näherung.

	$\tau$	6-31G*	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ	aug-cc-pVQZ
(a)	1	617.12	17888.09	20017.55	37260.77	31228.29
	2	260.83	2272.19	4044.70	13738.24	15964.48
	3	105.42	1235.11	2765.50	7475.22	9285.37
	4	4.41	273.82	754.87	3842.03	5000.65
	5	2.44	77.17	266.51	1891.50	2493.50
	6	0.43	19.86	101.05	856.83	1173.92
	7	0.04	4.53	33.12	381.21	553.79
	8	0.01	1.09	11.69	164.63	243.11
	9	— <sup>(a)</sup>	0.25	4.12	66.82	102.12
(b)	1	-827.34	8648.48	10503.51	13344.69	9867.11
	2	108.20	-2.96	1261.40	823.93	1622.43
	3	-0.71	24.79	6.04	-204.46	5.91
	4	0.52	4.41	8.31	15.84	2.39
	5	0.04	0.58	2.03	7.57	11.72
	6	0.00	0.11	0.64	2.43	3.80
	7	— <sup>(a)</sup>	0.02	0.08	0.19	0.79

<sup>(a)</sup> Keine Konvergenz des Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

Tabelle 3.2: Numerische Genauigkeit ( $\Delta E = E_{\text{AO-MP2}_j} - E_{\text{MO-MP2}_j}$ ) der Laplace-Quadratur (in  $\mu\text{Hartree}$ ) für lineare Alkane unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*.

$\tau$	C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
1	1679.73	16559.30	37920.33
2	1196.77	4993.96	9697.57
3	151.15	635.49	1235.24
4	36.81	133.35	262.32
5	9.41	25.08	49.32
6	1.79	4.00	7.82
7	0.39	0.56	1.10
8	— <sup>(a)</sup>	0.05	0.11

<sup>(a)</sup> Keine Konvergenz des Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

### 3.4 Reduktion des Skalenverhaltens für Coulomb-artige Møller-Plesset-Terme in der kanonischen MO-Basis

Die Verwendung der Laplace-Transformation in Kombination mit einer Zerlegung der Vierzentrenintegrale, wie beispielsweise mittels RI- oder Cholesky-Zerlegung (siehe Kap. 2.4), ermöglicht die Reduktion des Skalenverhaltens für Coulomb-artige MP-Terme [61, 77, 92]. Der Coulomb-artige MP2-Term  $E_J^{(2)}$  (siehe Gl. 2.39, hier Mulliken-Schreibweise)

$$E_J^{(2)} = \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \quad (3.22)$$

lautet in der Laplace-Darstellung unter Verwendung von Dreizentrenintegralen

$$E_J^{(2)} = \sum_{\alpha} \sum_{ijab} \sum_K B_{ia}^K B_{jb}^K \sum_L B_{ia}^L B_{jb}^L \quad (3.23)$$

mit

$$B_{ia}^K = \sum_{\mu\nu} B_{\mu\nu}^K C_{\mu i} e^{\frac{1}{2}\varepsilon_i t^{(\alpha)}} C_{\nu a} e^{-\frac{1}{2}\varepsilon_a t^{(\alpha)}} \quad (3.24)$$

als transformierte **B**-Matrix (siehe Gl. 2.54). Anstelle der RI-Dreizentrenmatrix **B** können hier auch die Cholesky-Vektoren **L** (siehe Gl. 2.58) verwendet werden. Die direkte Bildung der Vierzentrenintegrale kann umgangen werden, indem die MO-Indizes zu einer Matrix **X** kontrahiert werden (Aufwand  $\mathcal{O}(N^4)$ )

$$X^{KL} = \sum_{ia} B_{ia}^K B_{ia}^L. \quad (3.25)$$

In einem zweiten Schritt wird die Matrix **X** dann zur Energie kontrahiert (Aufwand  $\mathcal{O}(N^2)$ ):

$$E_J^{(2)} = \sum_{KL} X^{KL} X^{KL}. \quad (3.26)$$

Das Skalenverhalten wird damit von  $\mathcal{O}(N^5)$ , dass durch die Bildung der Vierzentrenintegrale vorgegeben wird, um eine Ordnung auf  $\mathcal{O}(N^4)$ , welches aus der Bildung der Matrix **X** herrührt, reduziert.

Die Reduktion des Skalenverhaltens durch Vertauschen der Summation wurde in der Literatur bislang ausschließlich für die zweite Ordnung durchgeführt (siehe Ref. [61, 77, 92]). Im Folgenden soll gezeigt werden, wie in analoger Weise das Skalenverhalten auch für höhere (dritte und vierte) Ordnungen reduziert werden kann.

### 3. Ordnung

Die Reformulierung der MP3-Energie zur Reduktion des Skalenverhaltens wird exemplarisch am Term (Gl. 2.47)

$$E_{J1}^{(3)} = \sum_{ij,abcd} \frac{(ia|jb)(ac|bd)(ci|dj)}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ij}^{cd}}. \quad (3.27)$$

gezeigt. Im Gegensatz zur MP2-Methode, bei der das Skalenverhalten durch die Integraltransformation dominiert wird, wird dieses bei höheren MP-Ordnungen durch die Integralkontraktion vorgegeben. Aufgrund der Integralkontraktion skaliert MP3 mit  $\mathcal{O}(\text{occ}^2 \text{virt}^4) \approx \mathcal{O}(N^6)$ . Zur Umformulierung wird die zweifache Laplace-Transformation benutzt, um das Produkt aus zwei Orbitalenergie-differenzen im Nenner zu eliminieren (siehe Kap. 3.2)

$$E_{J1}^{(3)} = \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij,abcd} \sum_K B_{ia}^K B_{jb}^K \sum_L B_{ac}^L B_{bd}^L \sum_M B_{ci}^M B_{dj}^M. \quad (3.28)$$

Zuerst werden jeweils zwei **B**-Matrizen zu einer Matrix **X** kontrahiert (Aufwand  $\mathcal{O}(N^5)$ )

$$\begin{aligned} X_{ic}^{KL} &= \sum_a B_{ia}^K B_{ac}^L \\ X_{bd}^{KM} &= \sum_j B_{jb}^K B_{dj}^M, \end{aligned} \quad (3.29)$$

die anschließend mit einer dritten **B**-Matrix kontrahiert werden (Aufwand  $\mathcal{O}(N^5)$ )

$$\begin{aligned} Y^{KLM} &= \sum_{ic} X_{ic}^{KL} B_{ci}^M \\ Y^{KLM} &= \sum_{bd} X_{bd}^{KM} B_{bd}^L. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Der Aufwand für die Kontraktion zur Energie skaliert mit  $\mathcal{O}(N_{aux}^3)$

$$E_{J1}^{(3)} = \sum_{KLM} Y^{KLM} Y^{KLM}. \quad (3.31)$$

Auf diese Weise kann das Skalenverhalten für den Gesamtaufwand für den Coulomb-artigen MP3-Term um eine Ordnung von  $\mathcal{O}(N^6)$  auf  $\mathcal{O}(N^5)$  reduziert werden.

### 4. Ordnung

Die Reduktion des Skalenverhaltens für die Coulomb-artige MP4-Energie wird exemplarisch am Term (Gl. 2.47)

$$E_{J1}^{(4)} = \sum_{ijk,abcde} \frac{(ia|jb)(ac|kd)(ce|bk)(ei|dj)}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ijk}^{abc} \Delta_{ij}^{de}} \quad (3.32)$$



gezeigt. Hier skaliert die Kontraktion formal mit  $\mathcal{O}(\text{occ}^3\text{virt}^5) \approx \mathcal{O}(N^8)$ . Bereits ohne Laplace-Transformation kann das Skalenverhalten durch Vorkontraktionen auf  $\mathcal{O}(N^7)$  reduziert werden:

$$A_{ijkbcd} = \sum_a \frac{(ia|jb)(ac|kd)}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ijk}^{abc}} \quad \mathcal{O}(N^7) \quad (3.33)$$

$$B_{ijde} = \sum_{bck} A_{ijkbcd} (ce|bk) \quad \mathcal{O}(N^7) \quad (3.34)$$

$$E_{J_1}^{(4)} = \sum_{ijde} B_{ijde} \frac{(ei|dj)}{\Delta_{ij}^{de}}. \quad \mathcal{O}(N^4) \quad (3.35)$$

$$(3.36)$$

Eine weitere Reduktion kann durch die Verwendung der dreifache Laplace-Transformation (siehe Kap. 3.2) in Verbindung mit Dreizentrenintegralen

$$E_{J_1}^{(4)} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ijkabcde} \sum_K B_{ia}^K B_{jb}^K \sum_L B_{ac}^L B_{kd}^L \sum_M B_{ce}^M B_{bk}^M \sum_N B_{ei}^N B_{dj}^N. \quad (3.37)$$

erreicht werden. Dazu werden wiederum zwei  $\mathbf{B}$ -Matrizen zu einer Matrix  $\mathbf{X}$  kontrahiert (Aufwand  $\mathcal{O}(N^5)$ ):

$$X_{ic}^{KL} = \sum_a B_{ia}^K B_{ac}^L \quad (3.38)$$

$$X_{bd}^{KM} = \sum_j B_{jb}^K B_{dj}^M. \quad (3.39)$$

Die Bildung der  $\mathbf{Y}$ -Matrizen besitzt das höchste Skalenverhalten (Aufwand  $\mathcal{O}(N^6)$ ):

$$Y^{KLMN} = \sum_{ic} X_{ic}^{KL} B_{ic}^{MN} \quad (3.40)$$

$$Y^{KLMN} = \sum_{bd} X_{bd}^{KN} B_{bd}^{LM}. \quad (3.41)$$

Der Aufwand für die Kontraktion zur Energie skaliert mit  $\mathcal{O}(N^4)$ :

$$E_{J_1}^{(4)} = \sum_{KLMN} Y^{KLMN} Y^{KLMN}. \quad (3.42)$$

Demzufolge kann das Skalenverhalten für den dominierenden Schritt der Coulomb-artigen MP4-Energie um eine Ordnung von  $\mathcal{O}(N^7)$  auf  $\mathcal{O}(N^6)$  reduziert werden.



# 4 Linear skalierende AO-basierte Møller-Plesset-Störungstheorie

## 4.1 Motivation

Die dynamische Elektronenkorrelation beschreibt die instantane Bewegung der Elektronen. In molekularen Systemen, die typischerweise eine signifikante Energielücke zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Orbital aufweisen, sind die Elektronen an den Atomzentren lokalisiert, so dass ein Elektron nur mit Elektronen aus seiner näheren Umgebung signifikante Wechselwirkungsbeiträge liefern kann. Aufgrund dieses lokalen Verhaltens steigt bei einer Vergrößerung des Systems die Anzahl der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen linear mit der Anzahl der Elektronen an, so dass eine Formulierung einer linear skalierenden Methode zur Berechnung der Korrelationsenergie prinzipiell möglich sein sollte. Eine Möglichkeit dieses kurzreichweitige Verhalten zu berücksichtigen, besteht in der Anwendung eines sogenannten lokalen Ansatzes [20–24, 31, 32], bei dem die Wechselwirkungen über ein Abstandskriterium ausgewählt werden. Dabei ist die Domänengröße vom Lokalisierungsgrad der Elektronen abhängig und muss für das jeweilige System angepasst werden. Der große Nachteil der lokalen Näherung ist, dass es bislang kein rigoroses Kriterium zur Bestimmung eines Abstandskriteriums gibt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein linear skalierendes Verfahren entwickelt, das eine numerische Kontrolle der Genauigkeit ermöglicht. Ausgangspunkt ist der Laplace-Ansatz von Almlöf und Häser [28–30], der infolge der Eliminierung der Orbitalenergien eine Atomorbital-basierte Formulierung gestattet. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der Generierung sowie den Eigenschaften der sogenannten Pseudodichtematrizen. Anschließend wird in Abschnitt 4.3 die AO-basierte Reformulierung der Møller-Plesset-Theorie für die zweite und dritte Störordnung vorgestellt. Die im AO-Formalismus benötigten Produkte transformierter Vierzentrenintegrale zeigen ein extrem frühes Einsetzen des linearen Skalenverhaltens. Entsprechende Untersuchungen an den Vierzentrenintegralen und den Integralprodukten sowie ein Vergleich des Verhaltens in der AO- und der MO-Basis werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Um das frühe Einsetzen des linearen Skalenverhaltens adäquat nut-

zen zu können, wurde ein rigoroses Screeningverfahren basierend auf der Cauchy-Schwarz'schen Ungleichung [5, 30] und einer Multipol-basierten Integralabschätzung (MBIE) [33–35] entwickelt, welches in Abschnitt 4.5 genauer besprochen wird.

Die Reduktion des Skalenverhaltens geht häufig mit einer Vergrößerung des Vorfaktors einher, wodurch linear skalierende Methoden erst ab einer bestimmten Systemgröße (*Crossover*) effizienter als die konventionellen Methoden werden. Um diesen *Crossover* bereits für möglichst kleine Moleküle zu erreichen, ist eine effiziente Implementierung von grundlegender Bedeutung. Die Beschreibung der Implementierung mit den Screeningprozeduren, der Integraltransformation und -kontraktion erfolgt in Abschnitt 4.6. In diesem Zusammenhang wird auch die Verwendung von integralindirekten und -direkten Algorithmen besprochen. In Abschnitt 4.7 erfolgen ausführliche Untersuchungen zur Genauigkeit, Skalenverhalten und Effizienz gegenüber konventionellen Methoden anhand verschiedener Testsysteme. Abschließend wird in Abschnitt 4.8 eine parallele Implementierung der AO-MP2-Methode vorgestellt und der dadurch erreichte Rechenzeitgewinn besprochen. Darüber hinaus wird in diesem Zusammenhang eine parallele Ausführung einer Matrix-Matrix-Multiplikation mit Hilfe der *Hyperthreading*-Technologie vorgestellt, die unter anderem eine Beschleunigung der Integraltransformation auf symmetrischen Mehrkernprozessoren (SMP) ermöglicht.

## 4.2 Pseudodichtematrizen

Für die Atomorbital-basierte Reformulierung der konventionellen Møller-Plesset-Theorie spielen sogenannte Pseudodichtematrizen eine zentrale Rolle, da sie aufgrund der Eigenschaft einer natürlichen Lokalisierung einen linear skalierenden Algorithmus erst ermöglichen. Der erste Abschnitt beschäftigt sich deshalb ausführlich mit der Generierung sowie mit den Eigenschaften der Pseudodichtematrizen. Die Laplace-Transformation des MP2-Nenners (siehe Kap. 3.2) gestattet die Definition einer besetzten Pseudodichtematrix

$$\underline{P}_{\mu\nu}^{(\alpha)} = |w^{(\alpha)}|^{\frac{1}{4}} \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i} C_{\nu i} e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_F) t^{(\alpha)}} \quad (4.1)$$

sowie einer virtuellen Pseudodichtematrix

$$\overline{P}_{\mu\nu}^{(\alpha)} = |w^{(\alpha)}|^{\frac{1}{4}} \sum_a^{\text{virt}} C_{\mu a} C_{\nu a} e^{(\varepsilon_F - \varepsilon_a) t^{(\alpha)}}, \quad (4.2)$$

wobei  $\omega^{(\alpha)}$  den linearen und  $t^{(\alpha)}$  den exponentiellen Laplace-Koeffizienten sowie  $\varepsilon_F$  die Fermi-Energie bezeichnet. Der lineare Laplace-Koeffizient kann direkt bei der

Tabelle 4.1: Einfluss der linearen  $\omega^{(\alpha)}$  und exponentiellen  $t^{(\alpha)}$  Laplace-Koeffizienten auf die Norm der besetzten  $\|\underline{\mathbf{P}}^{(\alpha)}\|$  und virtuellen  $\|\overline{\mathbf{P}}^{(\alpha)}\|$  Pseudodichtematrix sowie auf die Laplace-Energie  $e_J^{(\alpha)}$  für das lineare Alkan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (6-31G\*, fünf Laplace-Punkte). Zusätzlich ist die Norm der ungewichteten Pseudodichtematrix  $\|\underline{\mathbf{P}}_{\omega=1}^{(\alpha)}\|$  und  $\|\overline{\mathbf{P}}_{\omega=1}^{(\alpha)}\|$  sowie die Laplace-Energie  $e_{J,\omega=1}^{(\alpha)}$  angegeben (siehe Diskussion im Text).

$\alpha$	$\omega^{(\alpha)}$	$t^{(\alpha)}$	$\ \underline{\mathbf{P}}^{(\alpha)}\ $	$\ \overline{\mathbf{P}}^{(\alpha)}\ $	$e_J^{(\alpha)}$	$\ \underline{\mathbf{P}}_{\omega=1}^{(\alpha)}\ $	$\ \overline{\mathbf{P}}_{\omega=1}^{(\alpha)}\ $	$e_{J,\omega=1}^{(\alpha)}$
1	0.072	0.027	1.29	167.80	0.127856	2.50	324.29	1.783628
2	0.199	0.158	1.18	167.98	0.193594	1.76	251.50	0.972783
3	0.437	0.461	1.20	121.72	0.151503	1.47	149.71	0.346697
4	0.943	1.119	1.07	61.44	0.050347	1.09	62.34	0.053378
5	2.196	2.578	0.72	22.97	0.004114	0.59	18.87	0.001874

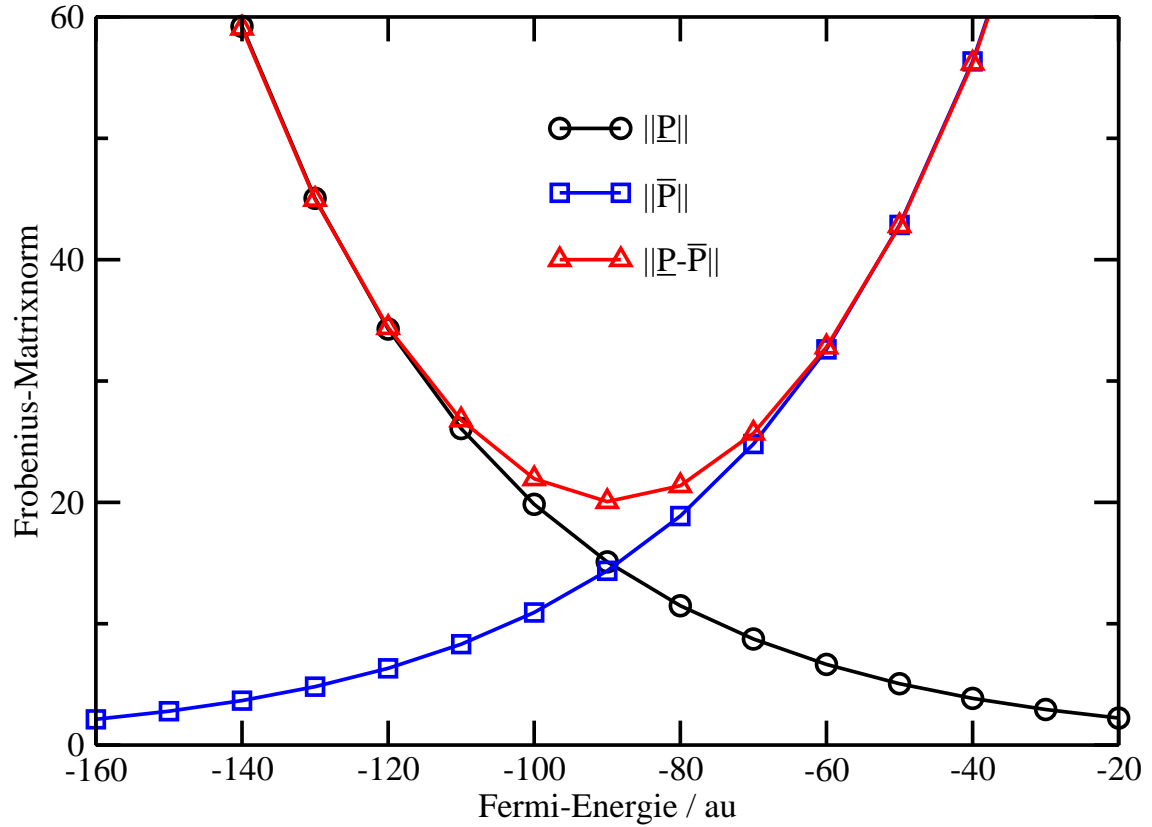
Bildung der Pseudodichtematrizen einbezogen werden (wie in Gl. 4.1 bzw. Gl. 4.2) oder erst zur Gewichtung des Energiebeitrags  $e_{J,\omega=1}^{(\alpha)}$  verwendet werden

$$E^{(2)} = \sum_{\alpha}^{\tau} |w^{(\alpha)}| e_{J,\omega=1}^{(\alpha)}. \quad (4.3)$$

Die Pseudodichtematrizen ohne linearen Laplace-Koeffizienten  $\underline{\mathbf{P}}_{\omega=1}^{(\alpha)}$  bzw.  $\overline{\mathbf{P}}_{\omega=1}^{(\alpha)}$  besitzen allerdings eine größere Matrixnorm, wodurch der Rechenaufwand gegenüber der gewichteten Pseudodichtematrizen zunimmt (siehe Tab. 4.1). Die ungewichteten Pseudodichtematrizen werden hier lediglich zur Verdeutlichung der Einflüsse der Laplace-Koeffizienten herangezogen, finden aber in der praktischen Umsetzung keine Verwendung, da die gewichteten Pseudodichtematrizen den Vorteil besitzen, dass sich die Matrixnorm nach dem tatsächlichen Energiebeitrag richtet. Die Matrixnorm der Pseudodichtematrizen nimmt gleichzeitig mit der Größe des exponentiellen Laplace-Koeffizienten  $t^{(\alpha)}$  ab und damit auch der Energiebeitrag (siehe Tab. 4.1).

Die Wahl der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  hat keinen Einfluss auf die Korrelationsenergie und kann deshalb beliebig gewählt werden. Üblicherweise wird  $\varepsilon_F = 0$  oder der arithmetische Mittelwert zwischen HOMO- und LUMO-Energie  $\varepsilon_F = (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}})/2$  verwendet. Allerdings wird die Matrixnorm und damit der Besetzungsgrad (*Sparsity*) der Pseudodichtematrizen (außer für  $t^{(\alpha)} = 0$ ) durch die Fermi-Energie beeinflusst (siehe Abb. 4.1). Durch Erniedrigung der Fermi-Energie wird die Matrixnorm der besetzten Pseudodichte  $\|\underline{\mathbf{P}}\|$  zu Lasten der Matrixnorm der virtuellen Pseudodichte

Abbildung 4.1: Einfluss der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  auf die Frobenius-Matrixnorm der besetzten  $\|\underline{\mathbf{P}}\|$  und der virtuellen Pseudodichtematrix  $\|\overline{\mathbf{P}}\|$  sowie auf die Differenz der beiden Pseudodichtematrizen  $\|\underline{\mathbf{P}} - \overline{\mathbf{P}}\|$  zur Bestimmung der optimalen Fermi-Energie für das lineare Alkan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (6-31G\*, Laplace-Punkt:  $\omega = 0.072$ ,  $t = 0.027$ ).



$\|\overline{\mathbf{P}}\|$  erhöht und umgekehrt. Eine optimale Fermi-Energie, bei der ein ausgewogener Besetzungsgrad zwischen besetzter und virtueller Pseudodichtematrix vorliegt, kann als Minimum der Matrixnorm der Differenz  $\|\underline{\mathbf{P}} - \overline{\mathbf{P}}\|$  formuliert werden (siehe Abb. 4.1).

Die Pseudodichtematrizen zeigen analog zur besetzten und virtuellen Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$  bzw.  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$  der Hartree-Fock-Methode (siehe Kap. 2.2.2) folgende Eigenschaften:

- Hermitezität:

$$\underline{\mathbf{P}} = \underline{\mathbf{P}}^\dagger \quad \text{und} \quad \overline{\mathbf{P}} = \overline{\mathbf{P}}^\dagger \quad (4.4)$$

- Orthogonalität:

$$\underline{\mathbf{P}}\overline{\mathbf{P}} = \mathbf{0}. \quad (4.5)$$

Ayala und Scuseria [31] stellten 1999 eine Methode vor, die es erlaubt, die Pseudodichten ohne Koeffizientenmatrix und Orbitalenergien zu berechnen. Damit können diagonalisierungsfreie HF-Methoden verwendet werden, bei denen diese Größen nicht bestimmt werden. Dieses Verfahren wurde 2005 von P. Surján [81] verbessert. Hierbei wird direkt von der energiegewichteten Dichtematrix

$$\mathbf{W} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{P}_{\text{occ}} = \mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{F}\mathbf{P}_{\text{occ}} = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (4.6)$$

ausgegangen. Damit können die Pseudodichtematrizen als

$$\underline{\mathbf{P}}^{(\alpha)} = e^{t^{(\alpha)}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}}\mathbf{P}_{\text{occ}} \quad (4.7)$$

$$\overline{\mathbf{P}}^{(\alpha)} = e^{-t^{(\alpha)}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}}\mathbf{P}_{\text{virt}} \quad (4.8)$$

oder alternativ als

$$\underline{\mathbf{P}}^{(\alpha)} = e^{t^{(\alpha)}\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{F}}\mathbf{P}_{\text{occ}} \quad (4.9)$$

$$\overline{\mathbf{P}}^{(\alpha)} = e^{-t^{(\alpha)}\mathbf{P}_{\text{virt}}\mathbf{F}}\mathbf{P}_{\text{virt}} \quad (4.10)$$

formuliert werden. Da ausschließlich Größen zum Einsatz kommen, deren natürliche Lokalisierung ausgenutzt werden kann, wird die Bildung der Pseudodichtematrizen mit linear skalierendem Aufwand möglich.

Die Berechnung des Matrixexponentials  $e^{\mathbf{A}}$  (mit  $\mathbf{A} = t^{(\alpha)}\mathbf{P}_{\text{occ}}\mathbf{F}$  bzw.  $-t^{(\alpha)}\mathbf{P}_{\text{virt}}\mathbf{F}$ ) ist über eine Taylorreihe definiert [81, 93–95]:

$$\begin{aligned} e^{\mathbf{A}} &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{A}^k \\ &= \mathbf{A} + \frac{1}{2}\mathbf{A}^2 + \frac{1}{6}\mathbf{A}^3 + \dots \end{aligned} \quad (4.11)$$

Während die Taylorreihe bei einer kleinen Matrixnorm  $\|\mathbf{A}\|$  gut konvergiert, kann die schlechte Konvergenz bei einer großen Matrixnorm durch die *scaling and squaring*-Methode

$$e^{m\mathbf{A}} = [e^{\mathbf{A}}]^m \quad (4.12)$$

verbessert werden [94–96].

## 4.3 Atomorbital-basierte Formulierung

### 4.3.1 AO-MP2

Die Pseudodichtematrizen ermöglichen eine Atomorbital-basierte Reformulierung der MP2-Gleichung. Statt der von Häser [30] eingeführten volltransformierten Integrale werden halbtransformierte Integrale verwendet. Der Ansatz über halbtransformierte Integrale wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit formuliert. Der AO-MP2-Energiebeitrag eines Laplace-Punkts ( $\alpha$ ) setzt sich aus einem Coulomb-artigen und einem Austausch-artigen Beitrag zusammen (siehe Gl. 2.38):

$$e^{(\alpha)} = 2e_J^{(\alpha)} - e_K^{(\alpha)} \quad (4.13)$$

mit

$$e_J^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (4.14)$$

und

$$e_K^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})(\mu\sigma|\lambda\nu), \quad (4.15)$$

wobei die volltransformierten Vierzentrenintegrale (FTI, *Fully transformed integral*) über Transformationen mit den Pseudodichtematrizen gebildet werden:

$$(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) = \sum_{\mu'\nu'\lambda'\sigma'} (\mu'\nu'|\lambda'\sigma') \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'} \underline{P}_{\lambda\lambda'} \bar{P}_{\sigma\sigma'}. \quad (4.16)$$

Die hermitesche Eigenschaft der Pseudodichtematrizen erlaubt eine äquivalente Formulierung, bei der die vier Transformationen auf zwei Integrale verteilt werden können:

$$e_J^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) \quad (4.17)$$

mit den halbtransformierten Integralen (HTI, *Half-transformed integral*):

$$(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma) = \sum_{\mu'\nu'} (\mu'\nu'|\lambda\sigma) \underline{P}_{\mu\mu'} \bar{P}_{\nu\nu'}. \quad (4.18)$$

Eine vergleichbare Aufspaltung, bei der jeweils eine besetzte und eine virtuelle Pseudodichtematrix pro Integral verwendet wird, ist für die Austausch-artige Kontraktion nicht möglich.



Dagegen lassen sich bei der Transformation eines Integrals mit zwei besetzten bzw. zwei virtuellen Pseudodichtematrizen, sowohl eine Coulomb-artige

$$e_J^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) \quad (4.19)$$

als auch eine Austausch-artige Kontraktion

$$e_K^{(\alpha)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\underline{\mu\bar{\sigma}}|\underline{\lambda\bar{\nu}}) \quad (4.20)$$

mit

$$(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma}) = \sum_{\mu'\lambda'} (\mu'\nu|\lambda'\sigma) \underline{P}_{\mu\mu'} \underline{P}_{\lambda\lambda'} \quad (4.21)$$

und

$$(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) = \sum_{\sigma'\nu'} (\mu\sigma'|\lambda\nu') \bar{P}_{\sigma\sigma'} \bar{P}_{\nu\nu'} \quad (4.22)$$

formulieren.

Der HTI-Formalismus besitzt gegenüber dem FTI-Formalismus entscheidende Vorteile. Für die Coulomb-artige Kontraktion kann die HTI-Matrix  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})$  durch einfaches Transponieren der HTI-Matrix  $(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\sigma})$  erzeugt werden:

$$(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) = (\underline{\lambda\bar{\sigma}}|\underline{\mu\nu})^T, \quad (4.23)$$

wodurch die Anzahl an Transformationsschritten halbiert wird. Bei der Austausch-artigen Kontraktion sind weiterhin vier Transformationsschritte nötig. Allerdings sind bei Verwendung halbtransformierter Integralprodukte gegenüber den volltransformierten Integralprodukten bei beiden Kontraktionsarten weniger Integralprodukte numerisch signifikant. Dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. Der größte Vorteil ist technischer Natur: Die Bildung halbtransformierter Integrale ist sehr effizient, da sich Vorteile in der Schleifenstruktur ergeben (die untransformierten Indizes können jeweils als äußere Schleife verwendet werden).

### 4.3.2 AO-MP3

In Kapitel 3.2 wurde gezeigt, wie mit Hilfe der zweifachen Laplace-Transformation der Nenner der MP3-Terme eliminiert werden kann. Analog zu AO-MP2 werden bei AO-MP3 die kanonischen Koeffizientenmatrizen zu Pseudodichtematrizen kontrahiert, um ein lineares Skalenverhalten zu erzielen. Da die Orbitalenergie  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  in

beiden Orbitalenergiedifferenzen vorkommen, müssen zusätzliche Pseudodichtematrizen eingeführt werden, die von beiden Exponentialtermen  $t^{(\alpha)}$  und  $t^{(\beta)}$  abhängen. Zur Unterscheidung von den Pseudodichtematrizen mit einem Exponentialterm  $\underline{\mathbf{P}}$  und  $\overline{\mathbf{P}}$  werden die zusätzlichen Pseudodichtematrizen mit zwei Unterstrichen

$$\underline{\underline{P}}_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} = |\omega^{(\alpha)}|^{1/4} |\omega^{(\beta)}|^{1/4} \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i} C_{\nu i} e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)(t^{(\alpha)} + t^{(\beta)})} \quad (4.24)$$

bzw. mit zwei Überstrichen

$$\overline{\overline{P}}_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} = |\omega^{(\alpha)}|^{1/4} |\omega^{(\beta)}|^{1/4} \sum_a^{\text{virt}} C_{\mu a} C_{\nu a} e^{(\varepsilon_F - \varepsilon_a)(t^{(\alpha)} + t^{(\beta)})} \quad (4.25)$$

gekennzeichnet. Beispielsweise lautet der MP3-Term (siehe Gl. 2.47):

$$E_{J1}^{(3)} = \sum_{ij,abcd} \frac{(ia|jb)(ac|bd)(ci|dj)}{\Delta_{ij}^{ab} \Delta_{ij}^{cd}} \quad (4.26)$$

somit in der AO-Darstellung:

$$\begin{aligned} e_{J1}^{(3)} &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} \underline{\underline{\nu}}^{(\alpha)} | \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)} \underline{\underline{\sigma}}^{(\alpha)}) (\nu\rho|\sigma\delta) (\overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} \underline{\underline{\mu}} | \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)} \lambda) \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} \underline{\underline{\nu}}^{(\alpha)} | \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)} \underline{\underline{\sigma}}^{(\alpha)}) (\nu \overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} | \sigma \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)}) (\rho \underline{\underline{\mu}} | \delta \lambda) \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} \nu | \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)} \sigma) (\overline{\overline{\nu}}^{(\alpha)} \rho | \overline{\overline{\sigma}}^{(\alpha)} \delta) (\overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} \underline{\underline{\mu}} | \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)} \lambda) \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} \nu | \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)} \sigma) (\overline{\overline{\nu}}^{(\alpha)} \overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} | \overline{\overline{\sigma}}^{(\alpha)} \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)}) (\rho \underline{\underline{\mu}} | \delta \lambda) \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} e_{J1}^{(3)} &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}} \overline{\overline{\nu}}^{(\alpha)} | \underline{\underline{\lambda}} \overline{\overline{\sigma}}^{(\alpha)}) (\nu\rho|\sigma\delta) (\overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} \underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} | \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)} \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)}) \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}} \overline{\overline{\nu}}^{(\alpha)} | \underline{\underline{\lambda}} \overline{\overline{\sigma}}^{(\alpha)}) (\nu \overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} | \sigma \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)}) (\rho \underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} | \delta \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)}) \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}} \nu | \underline{\underline{\lambda}} \sigma) (\overline{\overline{\nu}}^{(\alpha)} \rho | \overline{\overline{\sigma}}^{(\alpha)} \delta) (\overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} \underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} | \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)} \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)}) \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\rho\delta} (\underline{\underline{\mu}} \nu | \underline{\underline{\lambda}} \sigma) (\overline{\overline{\nu}}^{(\alpha)} \overline{\overline{\rho}}^{(\beta)} | \overline{\overline{\sigma}}^{(\alpha)} \overline{\overline{\delta}}^{(\beta)}) (\rho \underline{\underline{\mu}}^{(\alpha\beta)} | \delta \underline{\underline{\lambda}}^{(\alpha\beta)}). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Während es bei AO-MP2 nur zwei Möglichkeiten der Transformation gibt, nämlich FTI oder HTI, existieren für den AO-MP3-Term  $e_{J1}^{(3)}$  dagegen schon acht Transformationsmöglichkeiten.

Damit wurde gezeigt, dass auch für höhere Ordnungen der Møller-Plesset-Störungstheorie ein lineares Skalenverhalten erreicht werden kann. Allerdings wird sich die steigende Anzahl an Kontraktionen sowie der Quadraturpunkte stark auf den Vorfaktor auswirken.

## 4.4 Vierzentrenintegrale und Integralprodukte

Für die Untersuchung des Skalenverhaltens der AO-MP2-Methode wird zunächst das exakte Verhalten der untransformierten und der transformierten Zweielektronen-Vierzentrenintegrale betrachtet. Die AO-transformierten Coulomb- und Austauschartigen Integralprodukte werden analysiert, um ein Kriterium für die Qualität des Integralscreenings zu erhalten und um anhand der Anzahl und des Skalenverhaltens signifikanter Elemente Aussagen über die zu erwartenden Effizienz der Methode treffen zu können.

### AO-basierte Vierzentrenintegrale

Die Anzahl der Zweielektronen-Vierzentrenintegrale

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\varphi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda^*(\mathbf{r}_2)\varphi_\sigma(\mathbf{r}_2) \quad (4.29)$$

skaliert formal mit  $\mathcal{O}(N^4)$ . Würde man beispielsweise alle Integrale für das lineare Alkan  $C_{40}H_{82}$  abspeichern, so entspräche das einem Speicherbedarf von 2.5 TB. Da allerdings nur ca. 1% dieser Elemente numerisch signifikant ( $\geq 10^{-8}$ ) sind, lässt sich der Speicherbedarf auf 36 GB komprimieren (siehe Tab. 4.2).

Der Integralwert nimmt exponentiell mit dem Abstand der Basisfunktionszentren zwischen  $\mu$  und  $\nu$  bzw. zwischen  $\lambda$  und  $\sigma$  ab [97]. Dieses exponentielle Verhalten innerhalb der Ladungsverteilung  $\Omega_{\mu\nu}$  bzw.  $\Omega_{\lambda\sigma}$  führt zu einem quadratischen Skalenverhalten der Anzahl signifikanter Elemente. Zusätzlich nimmt der Integralwert mit dem Abstand zwischen der Ladungsverteilung  $\Omega_{\mu\nu}$  und der Ladungsverteilung  $\Omega_{\lambda\sigma}$  mit  $1/R$  ab. Diese im Vergleich zum exponentiellen Verhalten sehr langsame Abnahme des Integralwerts führt asymptotisch zu einem linearen Skalenverhalten, dass sich jedoch erst bei sehr großen Systemen auswirkt. Dagegen wächst der numerische Fehler durch die Vernachlässigung nichtsignifikanter Integrale linear mit der Systemgröße an, so dass der *Threshold* an die Molekülgröße angepasst werden muss. Bei Berücksichtigung einer vergleichbaren Genauigkeit resultiert letztlich ein asymptotisch quadratisches Skalenverhalten.

Tabelle 4.2: Anzahl (in Millionen) numerisch signifikanter Vierzentrenintegrale ( $\geq 10^{-8}$ ) und deren Skalenverhalten  $\mathcal{O}(N^x)$  sowie deren Besetzungsgrad BG (in %) für lineare Alkane unter Verwendung des 6-31G\*-Basissatzes. Zum Vergleich ist die formale Anzahl  $N^4$  angegeben.

	$N$	$N^4$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$		
			Anzahl	$\mathcal{O}(N^x)$	BG
$C_5H_{12}$	99	96	55	—	56%
$C_{10}H_{22}$	194	1416	301	(2.5)	21%
$C_{20}H_{42}$	384	21743	1275	(2.1)	6%
$C_{40}H_{82}$	764	340701	4842	(1.9)	1%

Durch Berücksichtigung der Indexsymmetrie

$$\begin{aligned}
 (\mu\nu|\lambda\sigma) &= (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = \\
 (\lambda\sigma|\mu\nu) &= (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\lambda\sigma|\nu\mu) = (\sigma\lambda|\nu\mu)
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

bei Verwendung reeller Basisfunktionen wird die Anzahl der zu berechnenden Vierzentrenintegrale um einen Faktor von acht<sup>1</sup> verringert.

### MO-basierte Vierzentrenintegrale

Für die konventionelle Berechnung der Korrelationsenergie werden die Vierzentrenintegrale in der MO-Basis benötigt, die durch die Transformation mit der Koeffizientenmatrix erhalten werden

$$(ia|jb) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) C_{\mu i} C_{\nu a} C_{\lambda j} C_{\sigma b} . \tag{4.32}$$

Die Anzahl der MO-basierten Vierzentrenintegrale skaliert formal mit  $\mathcal{O}(\text{occ}^2\text{virt}^2)$ , wobei occ die Anzahl der besetzten und virt die Anzahl der virtuellen MOs angibt. Da bei AO-MP2 die Dimension der transformierten ERIs nicht eingeschränkt wird, ist das formale Skalenverhalten um den Faktor  $f = N^4/\text{occ}^2\text{virt}^2$  schlechter als bei MO-MP2. In Tab. 4.3 ist der Faktor  $f$  für die Atome Wasserstoff, Kohlenstoff, Silizium

<sup>1</sup>Der genaue Faktor

$$\frac{8 N^3}{(N-1)(N-2)(N-3) + 8(N-1)(N-2) + 12(N-1)} \tag{4.31}$$

ist von der Anzahl der Basisfunktionen abhängig und beträgt 7.8 bei 100 Basisfunktionen [98].

Tabelle 4.3: Formaler Mehraufwand  $N^4/\text{occ}^2\text{virt}^2$  von AO-MP2 gegenüber MO-MP2 (ein Laplace-Punkt). Durch die *frozen-core*-Näherung wird die Dimension des besetzten Raums für Kohlenstoff um ein MO (1s), für Silizium um fünf MOs (1s2s2p) und für Germanium um neun MOs (1s2s2p3s3p) eingeschränkt.

	Alle Elektronen			Valenzelektronen		
	6-31G**	cc-pVTZ	cc-pVQZ	6-31G**	cc-pVTZ	cc-pVQZ
H	123	843	3723	123	843	3723
C	39	123	376	88	278	846
Si	18	37	91	226	458	1120
Ge	16	18	31	85	96	161
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	58	263	978	100	453	1685
DNA(A-T) <sub>1</sub>	40	146	488	75	273	914

und Germanium und für die Basissätze 6-31G\*\*, cc-pVTZ und cc-pVQZ aufgelistet. Bei Vergrößerung der Basis nimmt  $f$  zu, da die Anzahl der virtuellen Orbitale (virt) zunimmt, während die Anzahl der besetzten Orbitale (occ) unverändert bleibt. Dies gilt auch für die Verwendung der *frozen-core*-Näherung (siehe Kap. 3.3.2), da sich die Einschränkung der besetzten Orbitale nur auf MO-MP2 auswirkt (siehe Tab. 4.3). Somit sind für das DNA-Basenpaar DNA(A-T)<sub>1</sub> bei Verwendung der *frozen-core*-Näherung und einer 6-31G\*\*-Basis formal 75-mal mehr AO-transformierte als MO-transformierte Integrale zu berechnen. Der Faktor vergrößert sich bei Verwendung einer cc-pVTZ-Basis auf 273. Bei schwereren Atomen ist der Faktor  $f$  günstiger als bei leichteren Atomen.

### Dichtematrix-transformierte Integrale und Integralprodukte

Am Beispiel der linearen Alkane wird die Anzahl numerisch signifikanter Integrale und Integralprodukte sowie deren Skalenverhalten für die unterschiedlichen Transformationsarten mit den Pseudodichtematrizen untersucht (siehe Tab. 4.4 und Tab. 4.5). Betrachtet man die Anzahl der Elemente  $\geq 10^{-6}$ , so zeigt das halbtransformierte Integral  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)$  etwas weniger signifikante Elemente als das untransformierte Integral  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ . Das volltransformierte Integral  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})$  zeigt dagegen deutlich weniger signifikante Elemente. Bei C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> sind nur halb so viele Elemente signifikant als bei

dem untransformierte Integral  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ . Betrachtet man dagegen die Anzahl der Elemente  $\geq 10^{-8}$ , so sind bei allen transformierten Integralen mehr Elemente signifikant als bei den untransformierten Integralen. Trotz des uneinheitlichen Verhaltens der Anzahl signifikanter Elementen wird jedoch keine wesentliche Änderung im Skalenverhalten der transformierten Integrale  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)$ ,  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})$ ,  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})$  und  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\bar{\sigma})$  gegenüber den untransformierten Integralen  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  beobachtet.

Die Integralprodukte zeigen dagegen ein ganz anderes Verhalten: Die Anzahl der signifikanten Elemente ( $\geq 10^{-8}$ ) des Integralprodukts  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma)$  skaliert bei einer Vergrößerung von  $C_4H_{10}$  auf  $C_5H_{12}$  mit  $N^{1.7}$  (siehe Tab. 4.5). Dagegen skalieren die Integrale  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  mit  $N^{3.4}$  bzw.  $N^{3.2}$  (siehe Tab. 4.4). Um auszuschließen, dass der Grund für das niedrige Skalenverhalten allein in der Produktbildung zu finden ist, wurde zusätzlich das Quadrat der untransformierten Integrale  $(\mu\nu|\lambda\sigma)^2$  betrachtet. Hier zeigt sich mit  $N^{2.3}$  eine höheres Skalenverhalten und fast viermal so viele signifikante Elemente als in dem Produkt  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma)$  (siehe Tab. 4.5). Die Verwendung halbtransformierter Integralprodukte  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\sigma})$  führt zu einer weiteren Verbesserung: Die Anzahl der signifikanten Elemente wird gegenüber dem Integralprodukt  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma)$  nahezu halbiert und das Skalenverhalten sinkt auf  $N^{1.5}$  (siehe Tab. 4.5). Die zweite Möglichkeit zur Coulombartigen Kontraktion halbtransformierter Integralprodukte  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})$  zeigen dagegen ein ähnliches Verhalten wie die volltransformierte Variante. Auch bei den Austauschartigen Integralprodukten besitzen die halbtransformierten Integralprodukte  $(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\underline{\mu\sigma}|\underline{\lambda\nu})$  mit  $N^{1.5}$  das günstigste Skalenverhalten, wobei die volltransformierte Variante mit  $N^{1.6}$  nur geringfügig schlechter skaliert. Insgesamt zeigen die AO-basierten Integralprodukte, vor allem die halbtransformierten Integralprodukte, ein extrem frühes Einsetzen des linearen Skalenverhaltens. Um dieses Verhalten ausnutzen zu können, werden allerdings effiziente Screeningverfahren benötigt, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

Tabelle 4.4: Anzahl (in Tausend) numerisch signifikanter ( $\geq \vartheta$ ) AO-transformierter Vierzentrenintegrale für lineare Alkane (6-31G\*, ein Laplace-Punkt:  $\omega = 0.072$ ,  $t = 0.027$ ). In Klammern ist jeweils das Skalenverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

	$\vartheta$	$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma})$		$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\sigma})$		$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\bar{\sigma}})$		$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\bar{\sigma}})$		$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\bar{\sigma}})$	
C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	10 <sup>-6</sup>	194	—	213	—	192	—	211	—	216	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		2374	(4.2)	2265	(3.9)	1771	(3.7)	2213	(3.9)	2458	(4.0)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		9652	(3.8)	8641	(3.6)	6047	(3.3)	8360	(3.6)	10566	(3.9)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		23603	(3.3)	20619	(3.2)	13304	(2.9)	19841	(3.2)	28475	(3.7)
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		42953	(2.8)	38212	(2.9)	22742	(2.5)	36056	(2.8)	58337	(3.4)
C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	10 <sup>-8</sup>	194	—	216	—	215	—	216	—	217	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		2424	(4.2)	2471	(4.0)	2479	(4.1)	2488	(4.1)	2495	(4.1)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		10460	(3.9)	10655	(3.9)	10944	(4.0)	10981	(4.0)	11148	(4.0)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		27671	(3.6)	28838	(3.7)	31540	(3.9)	31379	(3.9)	32898	(4.0)
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		54819	(3.2)	59710	(3.4)	70227	(3.8)	68884	(3.7)	76156	(3.9)

Tabelle 4.5: Anzahl (in Tausend) numerisch signifikanter ( $\geq \vartheta$ ) AO-transformierter Vierzentrenintegralprodukte (Coulomb- und Austausch-artig) für lineare Alkane (6-31G\*, ein Laplace-Punkt:  $\omega = 0.072$ ,  $t = 0.027$ ). In Klammern ist jeweils das Skalenverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

		Coulomb-artig								Austausch-artig					
	$\vartheta$	$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma}) \cdot$		$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\bar{\sigma}}) \cdot$		$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\sigma}) \cdot$		$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma}) \cdot$		$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma}) \cdot$		$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\bar{\sigma}}) \cdot$		$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma}) \cdot$	
		$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma})$	$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma})$	$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma})$	$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\bar{\sigma}})$	$(\underline{\mu\nu} \underline{\lambda\sigma})$	$(\underline{\mu\bar{\nu}} \underline{\lambda\bar{\sigma}})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	$(\underline{\mu\sigma} \underline{\lambda\nu})$	
C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	10 <sup>-6</sup>	165	—	45	—	22	—	44	—	168	—	45	—	42	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1317	(3.5)	137	(1.9)	47	(1.3)	129	(1.8)	1292	(3.4)	126	(1.7)	107	(1.5)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		3646	(2.7)	248	(1.6)	77	(1.3)	233	(1.6)	3218	(2.4)	220	(1.5)	178	(1.4)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		7047	(2.4)	374	(1.5)	107	(1.2)	353	(1.5)	5495	(2.0)	328	(1.5)	256	(1.3)
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		10885	(2.0)	499	(1.4)	140	(1.2)	474	(1.4)	7597	(1.5)	432	(1.3)	333	(1.2)
C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	10 <sup>-8</sup>	189	—	149	—	139	—	162	—	190	—	150	—	164	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1951	(3.9)	957	(3.1)	680	(2.6)	921	(2.9)	1986	(3.9)	942	(3.0)	899	(2.8)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		6483	(3.2)	2308	(2.4)	1400	(1.9)	2127	(2.2)	6343	(3.1)	2193	(2.3)	1934	(2.1)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		13645	(2.7)	4027	(2.1)	2222	(1.7)	3613	(2.0)	12187	(2.4)	3705	(1.9)	3096	(1.7)
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		22346	(2.3)	5761	(1.7)	3028	(1.5)	5172	(1.7)	17977	(1.8)	5178	(1.6)	4229	(1.5)



## 4.5 Integralscreening

Nach der Diskussion des exakten Verhaltens der Vierzentrenintegrale und der Integralprodukte beschäftigt sich dieser Abschnitt mit verschiedenen *Screening*-Methoden zur Abschätzung der Integrale bzw. Integralprodukte. Der Begriff *Screening* bezeichnet die Vorselektion numerisch signifikanter Beiträge, wobei folgende Eigenschaften erfüllt werden sollen:

- **Rigorese obere Schranke**

Der Schätzwert soll eine obere Schranke zum Betrag des exakten Integralwerts bilden:

$$|\text{Integralwert}| \leq \text{Schätzwert}.$$

- **Guter Schätzwert**

Der abgeschätzte Integralwert soll möglichst nahe am exakten Integralwert liegen:

$$\text{Integralwert} \approx \text{Schätzwert}.$$

- **Effizientes Screening**

Der Aufwand für die Berechnung des Schätzwerts soll deutlich geringer sein als der Rechenaufwand für das tatsächliche Integral.

### 4.5.1 Die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung

In jedem Vektorraum gilt die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung [79]

$$|\langle x, y \rangle|^2 \leq \langle x, x \rangle \cdot \langle y, y \rangle, \quad (4.33)$$

die besagt, dass das innere Produkt (Skalarprodukt) zweier Vektoren  $x$  und  $y$  kleiner oder gleich dem Produkt der Beträge der Vektoren ist. Da die Vierzentrenintegrale als inneres Produkt betrachtet werden können [5], kann hier die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung als Abschätzung verwendet werden

$$|(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})| \leq (\underline{\mu\nu}|\underline{\mu\nu})^{\frac{1}{2}}(\underline{\lambda\sigma}|\underline{\lambda\sigma})^{\frac{1}{2}} = Q_{\underline{\mu\nu}}Q_{\underline{\lambda\sigma}} \quad (4.34)$$

mit der sogenannten Schwarzmatrix  $\mathbf{Q}$ . Für die Abschätzung transformierter Vierzentrenintegrale (siehe Gl. 4.32) wurden von Häser [30] die Pseudoschwarzmatrizen  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$  und  $\mathbf{Z}$  eingeführt:

$$X_{\underline{\mu\nu}}^2 = (\underline{\mu\nu}|\underline{\mu\nu}) = \sum_{\lambda\sigma} (\lambda\nu|\sigma\nu) \underline{P}_{\lambda\mu} \underline{P}_{\sigma\mu} \quad (4.35)$$

$$Y_{\underline{\mu\nu}}^2 = (\overline{\mu\nu}|\overline{\mu\nu}) = \sum_{\lambda\sigma} (\lambda\nu|\sigma\nu) \overline{P}_{\lambda\mu} \overline{P}_{\sigma\mu} \quad (4.36)$$

$$Z'_{\underline{\mu\nu}}{}^2 = (\underline{\mu\overline{\nu}}|\underline{\mu\overline{\nu}}) = \sum_{\mu'\nu'\lambda'\sigma'} (\mu'\nu'|\lambda'\sigma') \underline{P}_{\mu\mu'} \overline{P}_{\nu\nu'} \underline{P}_{\mu\lambda'} \overline{P}_{\nu\sigma'}, \quad (4.37)$$

Da aufgrund der Vierfachtransformation die Bildung der Matrix  $\mathbf{Z}'$  für große Moleküle zu aufwendig ist, wird diese über die einfach transformierten Screeningmatrizen  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{Y}$  gebildet:

$$x_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} X_{\mu\lambda} |\bar{P}_{\lambda\nu}| \quad (4.38)$$

$$y_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} Y_{\nu\lambda} |P_{\lambda\mu}|. \quad (4.39)$$

Beide Screeningmatrizen  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  bilden jeweils eine obere Schranke zur exakten Screeningmatrix  $\mathbf{Z}'$ , wobei zur Bildung der Pseudoschwarzmatrix  $\mathbf{Z}$  das jeweils kleinere Element verwendet wird

$$Z'_{\mu\nu} \leq Z_{\mu\nu} = \min(x_{\mu\nu}, y_{\mu\nu}). \quad (4.40)$$

Im Gegensatz zur Schwarzmatrix  $\mathbf{Q}$  sind die Pseudoschwarzmatrizen  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$  und  $\mathbf{Z}$  nicht symmetrisch. Mit Hilfe der Pseudoschwarzmatrizen können transformierte Vierzentrenintegrale, z. B.

$$|(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})| \leq X_{\mu\nu} X_{\lambda\sigma} \quad (4.41)$$

$$|(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})| \leq Y_{\nu\mu} Y_{\sigma\lambda} \quad (4.42)$$

$$|(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\sigma})| \leq Z_{\mu\nu} Z_{\lambda\sigma} \quad (4.43)$$

$$|(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)| \leq Z_{\mu\nu} Q_{\lambda\sigma}, \quad (4.44)$$

sowie Integralprodukte, z. B.

$$|(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\underline{\mu\bar{\nu}}|\underline{\lambda\bar{\sigma}})| \leq Q_{\mu\nu} Q_{\lambda\sigma} Z_{\mu\nu} Z_{\lambda\sigma} \quad (4.45)$$

$$|(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\underline{\mu\bar{\sigma}}|\lambda\bar{\nu})| \leq X_{\mu\nu} X_{\lambda\sigma} Y_{\sigma\mu} Y_{\nu\sigma}, \quad (4.46)$$

abgeschätzt werden. Allerdings hat das Schwarz'sche Screening den Nachteil, dass die  $R^{-1}$ -Abstandsabhängigkeit zwischen den Ladungsverteilungen nicht berücksichtigt wird, so dass die Anzahl der als signifikant abgeschätzten Integrale asymptotisch mit  $\mathcal{O}(N^2)$  skaliert. Die Verwendung eines alternativen Screeningverfahrens, das im nächsten Abschnitt kurz vorgestellt werden soll, ermöglicht die Formulierung einer linear skalierenden AO-MP2-Methode.

## 4.5.2 Multipolbasiertes Integralscreening

Das Vierzentrenintegral (Gl. 4.29) kann, bei Wohlsepariertheit der Ladungsverteilungen [12, 33, 72], als Multipolreihe

$$(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma) = \frac{MM^{(0)}}{R} + \frac{MM^{(1)}}{R^2} + \frac{MM^{(2)}}{R^3} + \dots \quad (4.47)$$

dargestellt werden, wobei  $MM^{(n)}$  Multipolterme  $n$ -ter Ordnung bezeichnen. Beispielsweise beschreibt  $MM^{(0)}$  Wechselwirkungen zwischen zwei Monopolen,  $MM^{(1)}$  Monopol-Dipol-Wechselwirkungen und  $MM^{(2)}$  Wechselwirkungen zwischen zwei Dipolen bzw. zwischen einem Monopol und einem Quadrupol. Durch Definition absoluter, sphärischer Multipolintegrale

$$\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(n)} \equiv \int |\Omega_{\mu\nu} r^n| r^2 dr, \quad (4.48)$$

lässt sich eine obere Integralschranke formulieren:

$$|(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(0)}}{R} + \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(1)}}{R^2} + \frac{\mathcal{M}\mathcal{M}^{(2)}}{R^3} + \mathcal{O}(R^{-4}). \quad (4.49)$$

Durch Aufsummation der höheren Multipolordnungen konnten Lambrecht und Ochsenfeld [12, 33, 72] rigorose obere Integralschranken (MBIE, *Multipol-based integral estimates*) für beliebige Ordnungen (MBIE- $n$ ) ableiten:

$$\text{MBIE-0 : } |(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R' - 1} \right| \quad (4.50)$$

$$\text{MBIE-1 : } |(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R} \right| + \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)}}{R'^2 - R'} \right| \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} \text{MBIE-2 : } |(\mu\nu|\lambda\sigma)| &\leq \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R} \right| + \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)}}{R^2} \right| \quad (4.52) \\ &+ \left| \frac{\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(2)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(1)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)} + \mathcal{M}_{\mu\nu}^{(0)} \mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(2)}}{R'^3 - R'^2} \right|. \end{aligned}$$

Der reduzierte Abstand

$$R' = R - R_{\underline{\mu}\bar{\nu}} - R_{\lambda\sigma} \quad (4.53)$$

wird analytisch über die Konstanten  $R_{\underline{\mu}\bar{\nu}}$  und  $R_{\lambda\sigma}$  berechnet [33] und garantiert, dass der MBIE-Schätzwert eine obere Schranke zur exakten Multipolreihe darstellt. Das MBIE-Screening ist somit erstmals in der Lage die Abstandsabhängigkeit zwischen den beiden Ladungsverteilungen zu berücksichtigen. Im Folgenden wird ausschließlich die MBIE-Gleichung zweiter Ordnung (MBIE-2) verwendet, so dass im Weiteren auf die Angabe der Ordnung verzichtet wird. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass die Abschätzung auf jede beliebige Ordnung erweitert werden kann.

Bei den Korrelationsmethoden spielt die Orthogonalität zwischen besetztem und virtuellem Raum eine besondere Rolle. Durch die Orthogonalität der besetzten und der virtuellen Pseudodichtematrix  $\underline{\mathbf{P}}$  bzw.  $\bar{\mathbf{P}}$  (siehe Gl. 4.5) fallen die Terme, in denen die transformierte Überlappungsmatrix auftritt, weg:

$$\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(0)} \equiv S_{\underline{\mu}\bar{\nu}} = \sum_{\mu'\nu'} \underline{P}_{\mu\mu'} S_{\mu'\nu'} \bar{P}_{\nu\nu'} = \mathbf{0}. \quad (4.54)$$

Damit vereinfacht sich die Ungleichung für die Abschätzung der halbtransformierten Vierzentrenintegrale zu

$$|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma)| \leq \text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\lambda\sigma} \quad (4.55)$$

$$\equiv \frac{\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)}\mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)}}{R^2} + \frac{\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(2)}\mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(0)} + 2\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)}\mathcal{M}_{\lambda\sigma}^{(1)}}{R'^3 - R'^2} \quad (4.56)$$

und für die Abschätzung der volltransformierten Integrale zu

$$|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma})| \leq \text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\underline{\lambda}\bar{\sigma}} \quad (4.57)$$

$$\equiv \frac{2\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(1)}\mathcal{M}_{\underline{\lambda}\bar{\sigma}}^{(1)}}{R'^3 - R'^2}. \quad (4.58)$$

Die höheren Multipolintegrale werden mit den Absolutwerten der Pseudodichtematrizen gemäß

$$\mathcal{M}_{\underline{\mu}\bar{\nu}}^{(n)} = \sum_{\mu'\nu'} |P_{\mu\mu'}| \mathcal{M}_{\mu'\nu'}^{(n)} |\bar{P}_{\nu\nu'}| \quad (4.59)$$

transformiert. Die HTIs zeigen dementsprechend eine  $R^{-2}$ - und die FTIs eine  $R^{-3}$ -Abhängigkeit, im Gegensatz zu den UTIs, deren Integralwert mit  $R^{-1}$  abfällt. Für die Abschätzung eines Integralprodukts können die einzelnen Integralschranken multipliziert werden

$$|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma) (\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})| \leq \text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\lambda\sigma} \cdot \text{MBIE}_{\mu\nu\underline{\lambda}\bar{\sigma}} \quad (4.60)$$

bzw.

$$|(\underline{\mu}\bar{\nu}|\underline{\lambda}\bar{\sigma}) (\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq \text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\underline{\lambda}\bar{\sigma}} \cdot \text{MBIE}_{\mu\nu\lambda\sigma}, \quad (4.61)$$

so dass für beide Transformationsarten (HTI und FTI) eine  $R^{-4}$ -Abhängigkeit zwischen den Ladungsverteilungen  $\Omega_{\mu\nu}$  und  $\Omega_{\lambda\sigma}$  resultiert.

Um das MBIE-Screening mit dem Cauchy-Schwarz-Screening (QQZZ) zu kombinieren wurden zwei Möglichkeiten untersucht: Bei MBIE(MIN) wird das Integralprodukt mit MBIE und QQZZ abgeschätzt und der kleinere Schätzwert wird benutzt [33]:

$$\text{MBIE(MIN)} = \min(\text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\lambda\sigma} \cdot \text{MBIE}_{\mu\nu\underline{\lambda}\bar{\sigma}}, \quad (4.62)$$

$$Z_{\mu\nu} \cdot Q_{\lambda\sigma} \cdot Q_{\mu\nu} \cdot Z_{\lambda\sigma}).$$

Eine deutliche Verbesserung wurde durch zusätzliche, gemischte Screeningterme erreicht. Hier wird innerhalb des Integralprodukts ein Integral mit MBIE und ein

Integral nach QQZZ abgeschätzt [35]:

$$\begin{aligned} \text{MBIE(MIX)} = \min(\text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\lambda\sigma} \cdot \text{MBIE}_{\mu\nu\lambda\bar{\sigma}}, \\ Z_{\mu\nu} \cdot Q_{\lambda\sigma} \cdot Q_{\mu\nu} \cdot Z_{\lambda\sigma}, \\ \text{MBIE}_{\underline{\mu}\bar{\nu}\lambda\sigma} \cdot Q_{\mu\nu} \cdot Z_{\lambda\sigma}, \\ Z_{\mu\nu} \cdot Q_{\lambda\sigma} \cdot \text{MBIE}_{\mu\nu\lambda\bar{\sigma}}). \end{aligned} \quad (4.63)$$

### 4.5.3 Inkrementelles Integralscreening

Das rigorose Integralscreening ermöglicht eine inkrementelle Berechnung der MP2-Energie, wobei der Aufwand gegenüber einer Neuberechnung mit genauerem Threshold  $\vartheta_2 < \vartheta_1$  deutlich reduziert ist. Basierend auf einer vorangehenden Rechnung mit dem Threshold  $\vartheta_1$  werden ausschließlich HTIs berechnet, deren Schätzwert zwischen dem Threshold  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  liegen, so dass keine HTIs und nur eine vergleichsweise kleine Anzahl an UTIs zusätzlich berechnet werden müssen. Damit ist eine systematische Verbesserung der Genauigkeit möglich, wobei der Threshold kontinuierlich verkleinert wird, bis die gewünschte Genauigkeit vorliegt.

Neben der systematischen Verbesserung der Genauigkeit kann das inkrementelle Screeningverfahren auch eingesetzt werden, um sehr speicherintensive Rechnungen in mehrere Teilrechnungen aufzuspalten, wie es beispielsweise für das System DNA(A-T)<sub>16</sub> durchgeführt wurde (siehe Kap. 4.7.2).

### 4.5.4 Anzahl der abgeschätzten Integralprodukte

Die Nichtberücksichtigung der Abstandsabhängigkeit der beiden Ladungsverteilungen in den Vierzentrenintegralen bei Verwendung des Pseudo-Scharz'schen Integralscreenings (QQZZ) führt zu einem quadratischen Skalenverhalten der Anzahl signifikanter Integralprodukte (siehe Abb. 4.2). Das MBIE-Screening zeigt dagegen das erwartete lineare Skalenverhalten und im Fall der linearen Alkane (6-31G\*) bei einer Molekülgröße etwas oberhalb von C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> einen frühen *Crossover* zum QQZZ-Screening. MBIE(MIN) und MBIE(MIX) zeigen keinen Nachteil gegenüber QQZZ, da durch die Bildung des Minimums des Schätzwertes mit QQZZ (Gl. 4.62 und 4.63) stets der bessere Schätzwert verwendet wird. Die Anzahl an signifikant abgeschätzten Integralen nimmt durch die Verwendung von MBIE(MIN) gegenüber MBIE um einen Faktor von zwei und durch MBIE(MIX) sogar um einen Faktor von vier ab. Betrachtet man nur den Fernfeldbereich, für den das MBIE-Screening ausschließlich verwendet werden kann, so werden durch das MBIE(MIX)-Screening sogar 18-mal weniger Integrale gegenüber reinem MBIE als numerisch signifikant abgeschätzt (siehe Abb. 4.2(b)).

Bei Verwendung des cc-pVTZ-Basissatzes sind die Vorteile der kombinierten Screeningverfahren noch deutlicher (siehe Abb. 4.3). Das MBIE-Screening zeigt hier ebenfalls ein lineares Skalenverhalten. Der *Crossover* zu QQZZ wird allerdings erst zwischen  $C_{60}H_{122}$  und  $C_{80}H_{162}$  erreicht. Hier zeigt sich durch das MBIE(MIN)-Screening eine Verringerung der signifikanten Integrale um einen Faktor von vier und durch das MBIE(MIX)-Screening um einen Faktor von fast zehn. Betrachtet man wiederum nur den Fernfeldbereich, so werden durch das MBIE(MIX)-Screening 47-mal weniger Integrale gegenüber reinem MBIE als numerisch signifikant abgeschätzt (siehe Abb. 4.3(b)).

Im Folgenden wird das Verhalten numerisch signifikanter halbtransformierter Integrale (HTIs) und signifikanter untransformierter Integrale (UTIs) mit dem Verhalten signifikanter Basisfunktionspaaren (BFPs) und Dichtematrixelementen für größere Molekülsysteme verglichen (siehe Tab. 4.6). Die Anzahl an signifikanten HTIs zeigt ein sehr frühes Einsetzen des linearen Skalenverhaltens, wobei sich das Skalenverhalten stark an der Anzahl signifikanter Basisfunktionspaaren orientiert. Bei  $C_{20}H_{42}$  wird beispielsweise ein Skalenverhalten von  $N^{1.2}$  bzw.  $N^{1.3}$  bestimmt. Das gleiche Skalenverhalten wird bei  $DNA(A-T)_4$  beobachtet. Bei den UTIs setzt das lineare Skalenverhalten dagegen etwas später ein und richtet sich nach dem Skalenverhalten der Dichtematrix. So wird bei  $C_{80}H_{162}$  ein Skalenverhalten von  $N^{1.2}$  für die UTIs und von  $N^{1.1}$  für die Dichtematrix beobachtet. Bei den Kohlenstoffnanoröhrchen ist das Skalenverhalten der HTIs und der BFPs mit  $N^{1.2}$  bzw.  $N^{1.1}$  für  $CNT(5.0)-C_{160}H_{10}$  ebenfalls nahezu linear. Aufgrund der elektronischen Delokalisierung skalieren jedoch die signifikanten Elemente der Dichtematrix quadratisch, so dass auch die UTIs ein quadratisches Skalenverhalten zeigen.

In Abb. 4.4 sind die signifikanten Integrale für das DNA-Fragment  $DNA(A-T)_{16}$  separiert in Nahfeld- und Fernfeldbereich in Abhängigkeit des Thresholds aufgeführt. Die Integrale im Nahfeldbereich wurden mit QQZZ und die Integrale im Fernfeldbereich mit MBIE(MIX) selektiert. Es ist zu erkennen, dass Integralwerte  $\geq 10^{-5}$  überwiegend aus dem Nahfeldbereich stammen (76 %). Allerdings nimmt die Anzahl der Integrale aus dem Fernfeldbereich mit zunehmender Genauigkeit zu, so dass bei einem Threshold von  $10^{-8}$  schon 60 % der Integralprodukte aus dem Fernfeld stammen.

Tabelle 4.6: Anzahl signifikanter Basisfunktionspaare (BFP) ( $\geq 10^{-10}$ , in Tausend), Dichtematrixelemente  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$  ( $\geq 10^{-6}$ , in Tausend), halbtransformierte Integrale (HTI) ( $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-6}$ , in Millionen) und untransformierte Integrale (UTI) ( $\vartheta_{\text{int}} = 10^{-6}$ , in Millionen) für lineare Alkane, DNA(A-T)-Fragmente (6-31G\*,  $\vartheta = 10^{-6}$ ) und Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0) (6-31G\*\*,  $\vartheta = 10^{-7}$ ). In Klammern ist jeweils das Skalenverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

	BFP		$\mathbf{P}_{\text{occ}}$		HTI		UTI	
<b>Lineare Alkane</b>								
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	5	—	7	—	150	—	147	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	13	(1.5)	28	(2.0)	514	(1.8)	782	(2.5)
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	30	(1.2)	88	(1.7)	1254	(1.3)	2869	(1.9)
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	63	(1.1)	211	(1.3)	2734	(1.1)	7316	(1.4)
$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	96	(1.1)	334	(1.1)	4214	(1.1)	11766	(1.2)
$\text{C}_{80}\text{H}_{162}$	129	(1.0)	457	(1.1)	5694	(1.1)	16215	(1.2)
$\text{C}_{120}\text{H}_{242}$	195	(1.0)	704	(1.1)	8654	(1.0)	25113	(1.1)
$\text{C}_{160}\text{H}_{322}$	262	(1.0)	951	(1.0)	11613	(1.0)	34011	(1.1)
$\text{C}_{200}\text{H}_{402}$	328	(1.0)	1197	(1.0)	14572	(1.0)	42910	(1.0)
<b>DNA-Fragmente Adenin-Thymin</b>								
$\text{DNA}_1$	68	—	257	—	5315	—	12410	—
$\text{DNA}_2$	226	(1.6)	1086	(1.9)	20489	(1.7)	73258	(2.3)
$\text{DNA}_4$	552	(1.2)	3537	(1.6)	52443	(1.3)	288329	(1.9)
$\text{DNA}_8$	1204	(1.1)	8678	(1.3)	116455	(1.1)	760704	(1.4)
$\text{DNA}_{16}$	2507	(1.0)	18962	(1.1)	244049	(1.1)	—	—
<b>Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0)</b>								
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{20}\text{H}_{10}$	53	—	120	—	8481	—	13739	—
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{40}\text{H}_{10}$	144	(1.6)	414	(2.0)	38150	(2.4)	79958	(2.8)
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{80}\text{H}_{10}$	332	(1.3)	1496	(2.0)	107384	(1.6)	361070	(2.3)
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{160}\text{H}_{10}$	708	(1.1)	5635	(2.0)	242680	(1.2)	1309511	(1.9)

Abbildung 4.2: Anzahl signifikanter Integralprodukte (HTI) selektiert mit QQZZ, MBIE, MBIE(MIN) und MBIE(MIX) ( $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-6}$ ): (a) Gesamter Bereich (b) Fernfeldbereich für lineare Alkane unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* (fünf Laplace-Punkte).

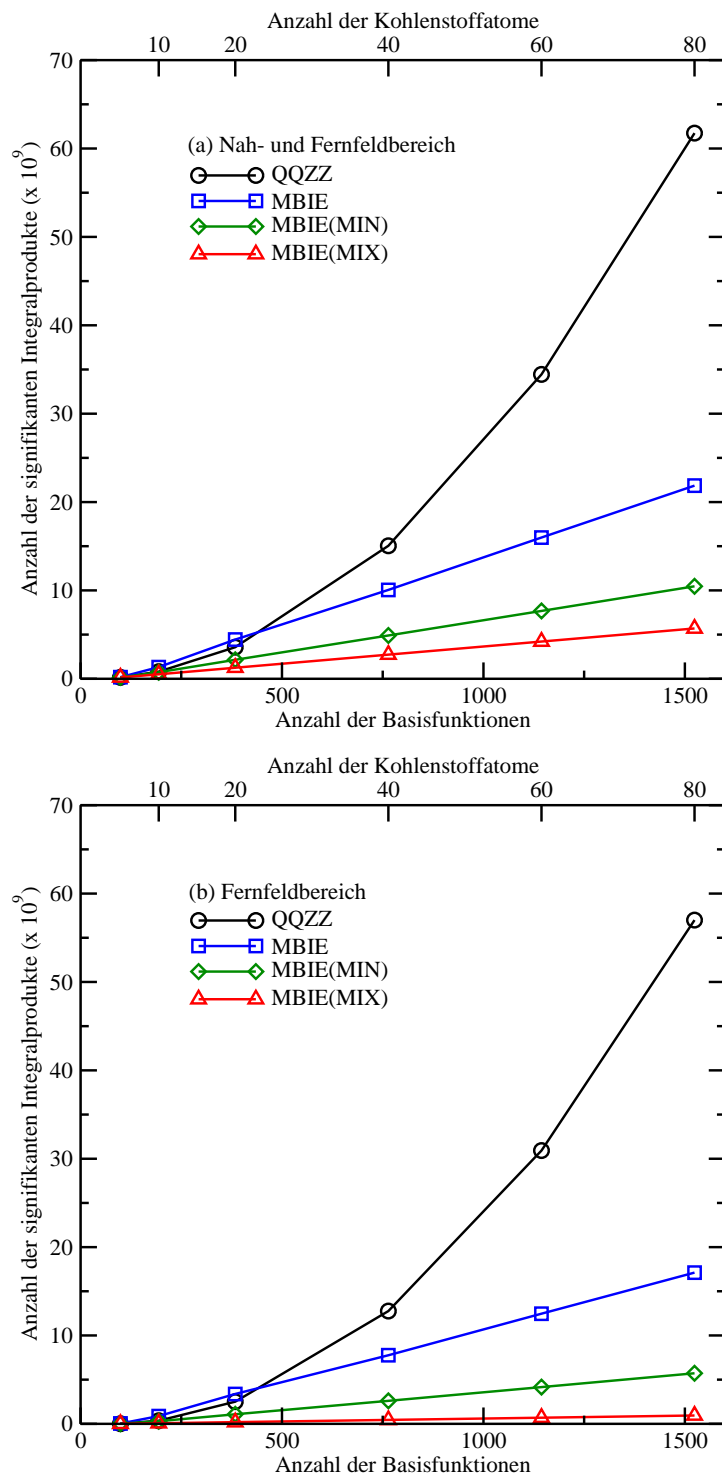




Abbildung 4.3: Anzahl signifikanter Integralprodukte (HTI) selektiert mit QQZZ, MBIE, MBIE(MIN) und MBIE(MIX) ( $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-8}$ ): (a) Gesamter Bereich (b) Fernfeldbereich für lineare Alkane unter Verwendung des Basissatzes cc-pVTZ (fünf Laplace-Punkte).

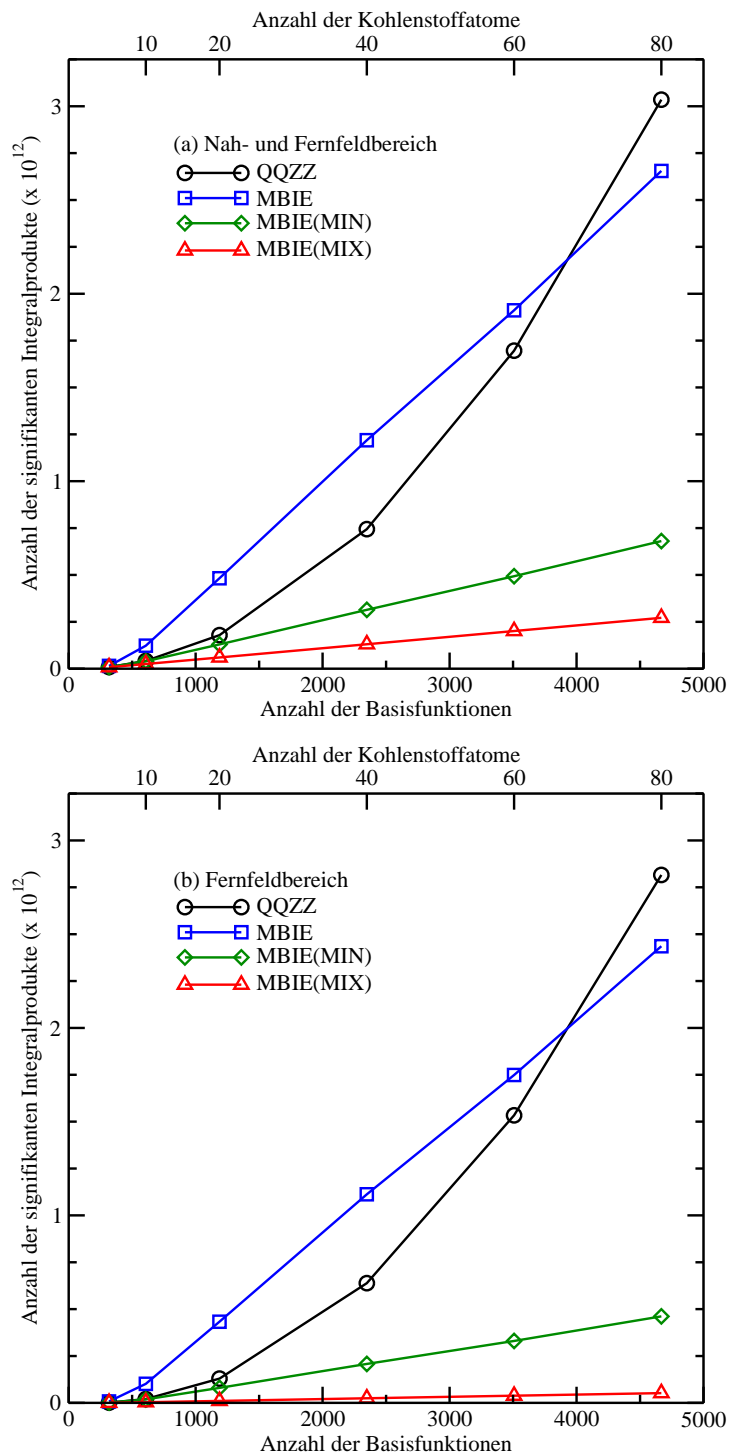
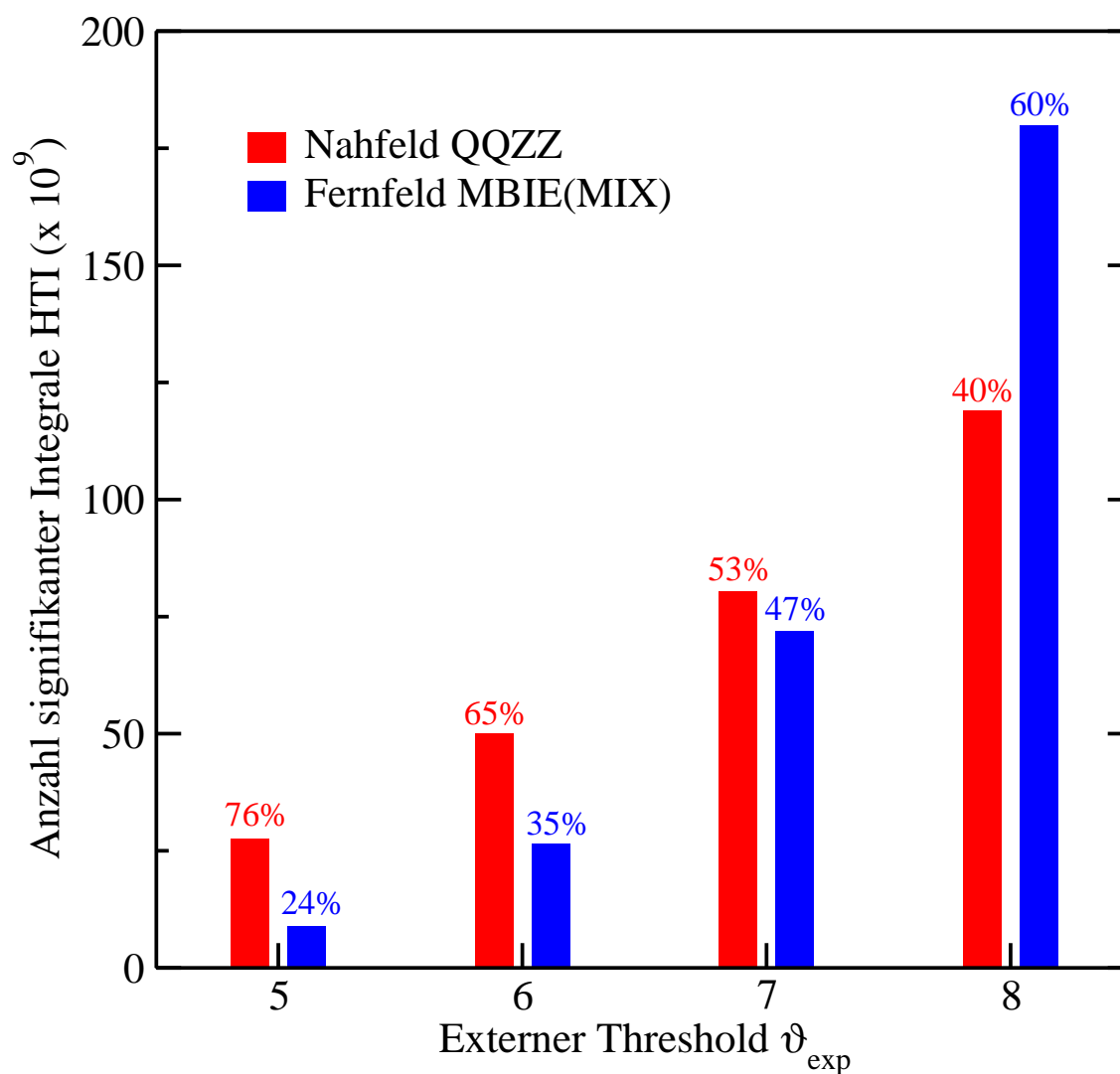


Abbildung 4.4: Anzahl halbtransformierter Coulomb-artiger Integralprodukte (HTIs) eines DNA-Fragments mit 16 Adenin-Thymin-Basenpaaren  $\text{DNA}(\text{A-T})_{16}$  aufgeteilt in Nah- und Fernfeldbereich (6-31G\*). Die Integrale im Nahfeldbereich wurden mit QQZZ und die Integrale im Fernfeldbereich mit MBIE(MIX) abgeschätzt.



## 4.6 Implementierung

In diesem Kapitel wird genauer auf die technischen Aspekte der Implementierung eingegangen, die in einer Entwicklungsversion des Programmpakets Q-Chem 3.0 [99] realisiert wurde. Zunächst wird die technische Umsetzung des Screeningverfahrens behandelt, das für ein lineares Skalenverhalten der AO-MP2-Methode essentiell ist. Die Integraltransformation, die sehr eng mit dem Screening gekoppelt ist, wird direkt im Anschluss besprochen. Abschließend wird die Integralkontraktion vorgestellt. Hierfür wurden zwei Kontraktionschemata entwickelt, die in einem integralindirekten sowie einem integraldirekten Verfahren Verwendung finden.

### 4.6.1 Screening

Für ein lineares Skalenverhalten der AO-MP2-Methode sind zwei Screeningverfahren notwendig. Das erste Screening selektiert die transformierten Integralprodukte, die einen signifikanten Beitrag zur Energie liefern. Dieses wird als „externes“ Screening bezeichnet, da es sich außerhalb der eigentlichen Integralberechnung befindet. Das zweite Screening selektiert die untransformierten Integrale, die einen signifikanten Beitrag zur Bildung der HTIs liefern, wobei hierfür der Begriff „internes“ Screening benutzt wird.

Da der Rechenaufwand für die Screeningprozeduren so gering wie möglich sein soll, werden diese über Schalen formuliert. Für die Bildung der Screeningmatrizen über Schalen wird für das Schalenpaar  $IJ$  das maximale, absolute Element der zugehörigen Basisfunktionspaare verwendet, wie hier am Beispiel der Schwarzmatrix gezeigt wird:

$$Q_{IJ}^{max} = \max_{\substack{\mu \in I \\ \nu \in J}} |Q_{\mu\nu}|. \quad (4.64)$$

Eine solche Matrixkompression zur Effizienzsteigerung der Screeningverfahren wurde bereits 1981 von Karlström [100] im Zusammenhang mit der Entwicklung integraldirekter SCF-Methoden eingeführt.

#### Externes Screening

Die Schalenquadrupel der als signifikant abgeschätzten HTIs (siehe Gl. 4.63) werden in einer Indexliste (HTidx) als Nummerncode gespeichert, der wie folgt aufgebaut wird:

$$IJKL = I \cdot N^3 + J \cdot N^2 + K \cdot N + L. \quad (4.65)$$

---

Der Nummerncode hat den Vorteil, dass er wenig Speicherplatz benötigt und leicht sortiert werden kann. Die Indizes können durch

$$\begin{aligned}
 I &= IJKL \operatorname{div} N^3 \\
 J &= (IJKL \bmod N^3) \operatorname{div} N^2 \\
 K &= (IJKL \bmod N^2) \operatorname{div} N \\
 L &= IJKL \bmod N
 \end{aligned} \tag{4.66}$$

mit dem Modulus (mod) und der Integerdivision (div) wieder hergestellt werden. Da nur Indexquadrupel signifikanter HTIs abgespeichert werden entspricht der HTidx intrinsisch einem *sparse*-Format<sup>2</sup>.

Zur Erstellung der HTidx-Liste werden zwei Schleifen über die signifikanten Schalenpaare  $IJ$  und  $KL$

```

Loop over significant shell pairs  $IJ$ 
  Loop over significant shell pairs  $KL$ 
    If (  $\text{MBIE}_{IJKL} \geq \vartheta_{\text{ext}}$  ) store in HTidx(IJKL)
  EndLoop
EndLoop

```

benötigt. Der Rechenaufwand für das externe Screening skaliert zur Zeit noch quadratisch, wobei aufgrund des niedrigen Vorfaktors für eine Linearisierung allerdings noch keine Notwendigkeit besteht. Eine linear skalierende Implementierung kann durch die Verwendung eines *Boxing*-Schemas analog zu CFMM [6, 8] erreicht werden.

### Internes Screening

Das interne Screening selektiert diejenigen untransformierten Integrale (UTI, *Untransformed integrals*), die für HTIs signifikante Beiträge liefern. Die HTIs selbst werden durch zwei aufeinander folgende Transformationen berechnet (siehe Gl. 4.19):

$$\text{T1:} \quad (\underline{\mu\nu'}|\lambda\sigma) = \sum_{\mu'} (\mu'\nu'|\lambda\sigma) \underline{P}_{\mu\mu'} \tag{4.67}$$

und

$$\text{T2:} \quad (\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma) = \sum_{\nu'} (\underline{\mu\nu'}|\lambda\sigma) \bar{P}_{\nu\nu'}. \tag{4.68}$$

---

<sup>2</sup>Bei einem Speicherverfahren im *sparse*-Format werden nur numerisch signifikante Elemente dünn besetzter Matrizen abgespeichert.

Daraus lassen sich zwei Ungleichungen

$$\text{T1:} \quad |(\underline{\mu\nu'}|\lambda\sigma)| \leq \sum_{\mu'} Q_{\mu'\nu'} Q_{\lambda\sigma} |P_{\mu\mu'}| \quad (4.69)$$

und

$$\text{T2:} \quad |(\underline{\mu\bar{\nu}}|\lambda\sigma)| \leq \sum_{\nu'} X_{\underline{\mu\nu'}} Q_{\lambda\sigma} |\bar{P}_{\nu\nu'}| \quad (4.70)$$

ableiten, um signifikante Beiträge abzuschätzen.

Bei der praktischen Ausführung des internen Screenings wird mit der zweiten Transformation (Gl. 4.68) begonnen, wobei all diejenigen einfach transformierten Integrale (STI, *Single transformed integrals*) mit

$$\text{T2:} \quad X_{IJ} P_{JJ'}^{max} \geq \vartheta_{\text{int}} \quad (4.71)$$

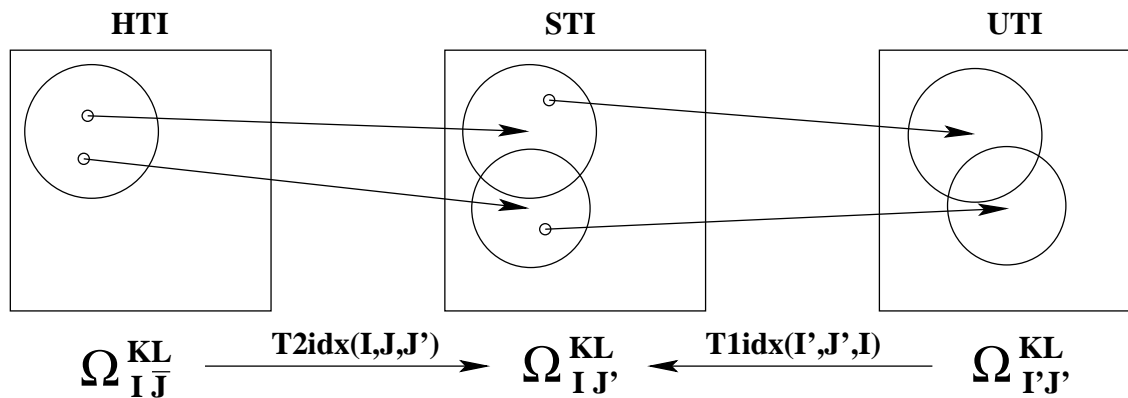
selektiert werden, die einen signifikanten Beitrag zu den HTIs liefern. Die rigorose obere Schranke (Gl. 4.70) stellt dabei sicher, dass alle selektierten Beiträge größer als der interne Threshold  $\vartheta_{\text{int}}$  sind. Anschließend werden die UTIs, welche für die erste Transformation (Gl. 4.67) einen signifikanten Beitrag zu den STIs liefern über

$$\text{T1:} \quad Q_{IJ} \bar{P}_{II'}^{max} \geq \vartheta_{\text{int}} \quad (4.72)$$

bestimmt. Auch hier wird durch die rigorose obere Schranke (Gl. 4.69) sichergestellt, dass alle selektierten Beiträge größer als der interne Threshold sind.

Um die Transformationen T1 und T2 effizient umzusetzen, ist die Zuordnung zwischen UTIs und HTIs wichtig. Dies wird mit Hilfe zweier weiterer Indexlisten T1idx und T2idx realisiert. Der Zusammenhang zwischen den Indexlisten T1idx und T2idx und der Zuordnung von UTIs zu HTIs ist in Abb. 4.5 schematisch dargestellt: Für jedes signifikante HTI der Menge ( $\Omega_{IJ}^{KL} \in \text{HTidx}$ ), die mit Hilfe des externen Screenings bestimmt wurden, werden die signifikanten STIs  $\in \Omega_{IJ'}^{KL}$  nach Gl. 4.71 selektiert. Ein STI kann dabei für verschiedene HTIs einen signifikanten Beitrag liefern, was als Schnittmenge dargestellt ist. Sämtliche signifikanten STIs werden zu einer gemeinsamen Menge  $\Omega_{IJ'}^{KL}$  vereint, wobei die Verknüpfung, welches STI zu welchem HTI gehört, in der Indexliste T2idx gespeichert wird. Analog wird für jedes signifikante STI ( $\Omega_{IJ}^{KL} \in \text{T2idx}$ ) diejenigen UTIs selektiert, die nach Gl. 4.72 einen signifikanten Beitrag liefern und zur Schnittmenge  $\Omega_{I'I'}^{KL}$  zusammengefasst. Die Zuordnung zwischen STIs und UTIs wird in der Indexliste T1idx gespeichert. Die Menge  $\Omega_{I'I'}^{KL}$  beinhaltet damit alle UTIs, die für mindestens ein HTI einen signifikanten Beitrag liefern. Diese Vorgehensweise verhindert eine Mehrfachberechnung von UTIs, auch wenn diese für mehrere HTIs benötigt werden.

Abbildung 4.5: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der beiden Indexlisten T1idx und T2idx, welche die signifikanten UTIs mit den signifikanten HTIs verknüpfen.



### 4.6.2 Integraltransformation

Die Bildung der HTIs beinhaltet zwei Teile (siehe Abb. 4.6), das interne Screening, welches im letzten Abschnitt besprochen wurde, und die eigentliche Integraltransformation. Mit Hilfe der T1idx-Liste, die durch das interne Screening erstellt wurde, werden die signifikanten UTIs berechnet und direkt zu STIs transformiert. Da das Screening über Schalen vollzogen wird, treten bei der expliziten Berechnung zusätzliche Schleifen über Basisfunktionen auf. Die zweite Transformation wird analog mit Hilfe der T2idx-Liste durchgeführt. Die HTIs werden dabei in der Reihenfolge der HTidx-Liste abgespeichert. Für einen Indexeintrag werden dabei mehrere Integrale abgespeichert, da der Aufbau der HTidx-Liste über Schalen und nicht über Basisfunktionen erfolgt.

### 4.6.3 Integralkontraktion

Im finalen Schritt der AO-MP2-Methode werden die HTIs des Typs  $(\underline{\mu}\underline{\nu}|\underline{\lambda}\underline{\sigma})$  mit den HTIs des Typs  $(\underline{\mu}\underline{\nu}|\underline{\lambda}\underline{\sigma})$  zum Coulomb-Anteil der MP2-Energie kontrahiert (siehe Gl. 4.17). Die dazu benötigten HTIs  $(\underline{\mu}\underline{\nu}|\underline{\lambda}\underline{\sigma})$  müssen dafür nicht neu erstellt werden, da diese den transponierten HTIs  $(\underline{\lambda}\underline{\sigma}|\underline{\mu}\underline{\nu})$  entsprechen. Der zusätzliche Speicheraufwand einer zweiten HTI-Matrix kann allerdings umgangen werden, sofern eine Möglichkeit besteht die Position des transponierten HTI zu bestimmen, wobei zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass die HTIs für größere Systeme nicht komplett im Arbeitsspeicher gehalten werden können sondern stapelweise (*Batching*) verarbeitet werden müssen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei alternative Implementierungen entwickelt: (1) ein integralindirekter und (2) ein integraldirekter Algorithmus. In beiden Algorithmen wird jedes HTI nur einmal berechnet. Allerdings werden beim indirekten Algorithmus HTIs mehrfach eingelesen und beim direkten Algorithmus UTIs mehrfach berechnet. Im Folgenden werden ebenfalls zwei Kontraktionsschemata vorgestellt und anschließend deren Verwendung im Rahmen der integralindirekten und integraldirekten AO-MP2-Methode besprochen. Es sei darauf hingewiesen, dass beide Kontraktionsschemata prinzipiell für beide Methoden verwendet werden können. Allerdings zeigt jeweils ein Kontraktionsschema für eine Methode deutliche Vorteile.

#### 4.6.4 Kontraktionsschema I: Transponierte Positionsliste

Im Folgenden soll die Funktionsweise der Positionsliste für die transponierte HTI-Matrix an einem vereinfachten Beispiel gezeigt werden. Die numerisch signifikanten HTIs sind in einer HTIdx-Liste als eindeutiger Nummerncode  $IJKL = IJ \cdot N^2 + KL$  gespeichert, wobei die Schalenpaare ebenfalls über Nummerncodes  $IJ = I \cdot N + J$  und  $KL = K \cdot N + L$  gebildet werden. Durch die Verwendung der Integerdivision  $IJ = IJKL \text{ div } N^2$  und dem Modulus  $KL = IJKL \bmod N^2$  können die einzelnen Indizes wiederhergestellt werden.

Der Nummerncodes für die transponierten HTIs werden in gleicher Weise  $KLIJ = KL \cdot N^2 + IJ$  in einer HTTIdx-Liste gespeichert. Der *Quicksort*-Algorithmus [86, 101] wird auf die HTTIdx-Liste angewandt und erzeugt eine Positionsliste HTTpos, in der die Reihenfolge der Einträge  $KLIJ$  aufsteigend sortiert vorliegen. Durch diese Positionsliste ist eine direkte Verbindung der HTIs mit den entsprechenden transponierten HTIs gegeben. Die Benutzung des sehr effizienten *Quicksort*-Algorithmus ist nur für symmetrische Matrizen möglich, was im Fall der HTI-Matrix jedoch gegeben ist. In Tab. 4.7 ist ein Beispiel für  $N = 2$  gezeigt: Das erste HTI ( $\underline{00}|00$ ) (Position 0) wird mit dem HTI ( $\underline{00}|00$ ) (Position 0), also mit sich selbst, kontrahiert. Das nächste HTI ( $\underline{00}|01$ ) wird mit dem HTI and der Position 4 ( $\underline{01}|00$ ) kontrahiert, dann das HTI an Position 2 wieder mit sich selbst, das HTI an Position 3 mit dem HTI an Position 5 und so weiter. Der vereinfachte Pseudocode ohne die Berücksichtigung der Basisfunktionen und des Batchings lautet somit:

```

Loop i over significant shell quadrupels  $IJKL \in \text{HTIdx}$ 
   $e_J += \text{HTI}[i] * \text{HTI}[\text{HTTpos}[i]]$ 
EndLoop

```

Tabelle 4.7: Schematische Darstellung der transponierten Positionsliste (Kontraktionschema I).

Position	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1
J	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1
K	0	1	0	1	0	0	1	1	1	1
L	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1
IJ	0	0	1	1	2	2	2	2	3	3
KL	0	2	1	2	0	1	2	3	2	3
HTidx	0	2	5	6	8	9	10	11	14	15
HTTidx	0	8	5	9	2	6	10	14	11	15
HTTpos	0	4	2	5	1	3	6	8	7	9

#### 4.6.5 Kontraktionschema II: Direkte Positionierung

Beim integraldirekten Algorithmus wird die IJ-KL-Symmetrie der HTI-Matrix gestört, um eine HTI-Mehrfachberechnung zu verhindern. Dadurch kann die Positionsliste nicht mehr durch den *Quicksort*-Algorithmus erzeugt werden und ein alternatives Kontraktionsschema wird benötigt. Dabei wird für jedes HTI die Position des transponierten HTI durch eine binäre Suche [86] ermittelt, welche für große Listen einen sehr effizienten Suchalgorithmus darstellt und mit  $\mathcal{O}(N \log N)$  skaliert:

```

Loop i over significant shell quadrupels IJKL ∈ HTidx
  Binary search j of shell quadrupels KLIJ ∈ HTidx
  eJ += HTI[i] * HTI[j]
EndLoop

```

#### 4.6.6 Integralindirekte AO-MP2-Methode

Bei Verwendung der indirekten AO-MP2-Methode werden alle signifikanten HTIs auf der Festplatte gespeichert und anschließend zur Kontraktion stapelweise wieder eingelesen (siehe Abb. 4.7). Der Speicherbedarf für die vollständige HTI-Matrix kann für große Moleküle oder Basissätze schnell zum limitierenden Faktor werden. Bei-



spielsweise benötigt die Berechnung des größten Testsystems, ein DNA Fragment mit 16 Adenin-Thymin-Basenpaaren (10 674 Basisfunktionen) einen Festplattenspeicher von 571 GB ( $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-6}$ ) bzw. 1.1 TB ( $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-7}$ ). Für die stapelweise Kontraktion kann ein wiederholtes Einlesen der HTIs nicht umgangen werden, wobei beim Einlesen einzelner HTIs die Systemzeit stark ansteigt. Der Hauptnachteil der indirekten AO-MP2-Methode ist somit der hohe Speicherbedarf und die große I/O-Zeit bei großen Systemen.

#### 4.6.7 Integraldirekte AO-MP2-Methode

Bei der direkten AO-MP2-Methode wird der große Speicherbedarf und die damit verbundenen Lese- und Schreibvorgänge umgangen, indem die HTidx-Liste in Sublisten  $HTidx^B$  unterteilt wird. Die halbtransformierten Integrale haben im Gegensatz zu den volltransformierten Integralen den Vorteil, dass die beiden untransformierten Indizes für die Aufteilung verwendet werden können. Im Gegensatz zur Kontraktion bei der indirekten Methode kann hier ein effizienteres Kontraktionsschema benutzt werden (siehe Abb. 4.8): Innerhalb der Schleife über die Anzahl der Batches  $M$  werden die HTIs berechnet, die in der Subliste  $HTidx^B$  stehen. Dabei können diejenigen Integrale, deren Gegenstück sich ebenfalls in der Subliste  $HTidx^B$  befinden kontrahiert und zur Gesamtenergie addiert werden. Diese Art von Kontraktion wird Diagonalkontraktion genannt. In einem zweiten Schritt (Kreuzkontraktion) werden die zur vollständigen Kontraktion des Batches fehlenden Integrale berechnet und ebenfalls zur Gesamtenergie addiert. Eine Mehrfachberechnung der HTIs wird durch die doppelte Berücksichtigung der Kreuzkontraktionsbeiträge und dem Entfernen dieser aus den nachfolgenden Sublisten verhindert. Eine Mehrfachberechnung einiger UTIs kann jedoch nicht umgangen werden, was sich bei kompakten Strukturen und großen Basissätzen ungünstig auswirkt.

Abbildung 4.6: Algorithmus für die Integraltransformation

```

Loop over shell pairs  $KL \in HTidx$ 
  Internal screening :
   $\vartheta'_{\text{int}} = \vartheta_{\text{int}}/Q_{KL}^{\text{max}}$ 
  Loop over shell pairs  $\underline{I}\bar{J} \in HTidx(KL)$ 
    Loop over shell  $J' \in \bar{P}_J^{\text{max}}$ 
      If  $(X_{\underline{I}J'}^{\text{max}} \bar{P}_{JJ'}^{\text{max}} \geq \vartheta'_{\text{int}})$  store in  $T2idx(\underline{I}\bar{J}J')$ 
    EndLoop
  EndLoop
  Loop over shells  $\underline{I}$  and  $J' \in T2idx(\underline{I}\bar{J}J')$ 
    Loop over shell  $I' \in \underline{P}_I^{\text{max}}$ 
      If  $(Q_{I'J'}^{\text{max}} \underline{P}_{II'}^{\text{max}} \geq \vartheta'_{\text{int}})$  store in  $T1idx(I'J'\underline{I})$ 
    EndLoop
  EndLoop
  Integral transformation :
  Loop over shells  $I'J' \in T1idx$ 
    Loop over basis functions  $\mu'\nu'\lambda\sigma \in I'J'KL$ 
      Calculate  $(\mu'\nu'|\lambda\sigma)$ 
    EndLoop
    Loop over shells  $\underline{I} \in T1idx(I'J')$ 
      Loop over basis functions  $\mu'\nu'\underline{\mu}\lambda\sigma \in I'J'\underline{I}KL$ 
         $(\underline{\mu}\nu'|\lambda\sigma) += (\mu'\nu'|\lambda\sigma)\underline{P}_{\mu\mu'}$ 
      EndLoop
    EndLoop
  EndLoop
  Loop over shells  $\underline{I}\bar{J}J' \in T2idx$ 
    Loop over basis functions  $\nu', \underline{\mu}, \bar{\nu}, \lambda, \sigma \in J', \underline{I}, \bar{J}, K, L$ 
       $(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma) += (\underline{\mu}\nu'|\lambda\sigma)\bar{P}_{\nu\nu'}$ 
    EndLoop
  EndLoop
EndLoop

```

Abbildung 4.7: Integralindirekte AO-MP2-Methode

```

Create  $HTidx(IJKL)$  via external screening
Loop over shell quadrupels  $IJKL \in HTidx$ 
  Calculate UTIs  $(\mu'\nu'|\lambda\sigma)$  via internal screening
  Calculate HTIs  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma) += (\mu'\nu'|\lambda\sigma)\underline{P}_{\mu\mu'}\overline{P}_{\nu\nu'}$ 
  Store  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)$  on disk
EndLoop
Split  $HTidx$  into  $M$  batches  $HTidx^B$ 
Loop B1 over  $M$  batches
  Read  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)$  from disk
   $e_J += (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}})$ 
  Loop B2 over significant B1-1 batches
    Read  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)$  from disk
     $e_J += 2 * (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}})$ 
  EndLoop
EndLoop

```

Abbildung 4.8: Integraldirekte AO-MP2-Methode

```

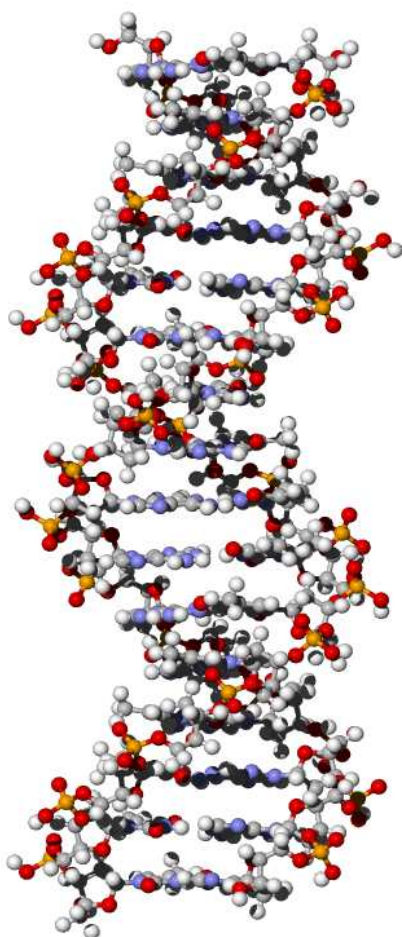
Create  $HTidx(IJKL)$  via external screening
Split  $HTidx$  into  $M$  batches  $HTidx^B$ 
Loop over batches  $HTidx^B$ 
  Loop over shell quadrupels
     $(IJKL \in HTidx^B) \wedge (KLIJ \notin HTidx^X), \forall X < B$ 
    Calculate UTIs  $(\mu'\nu'|\lambda\sigma)$  via internal screening
    Calculate HTIs  $(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma) += (\mu'\nu'|\lambda\sigma)\underline{P}_{\mu\mu'}\overline{P}_{\nu\nu'}$ 
    If  $(KLIJ \in HTidx^B)$   $e_J += (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}})$ 
  EndLoop
  Loop over shell quadrupels
     $(IJKL \in HTidx^B) \wedge (KLIJ \notin HTidx^B)$ 
    Calculate UTIs  $(\mu\nu|\lambda'\sigma')$  via internal screening
    Calculate HTIs  $(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}}) += (\mu\nu|\lambda'\sigma')\underline{P}_{\lambda\lambda'}\overline{P}_{\sigma\sigma'}$ 
     $e_J += 2 * (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\bar{\sigma}})$ 
  EndLoop
EndLoop

```

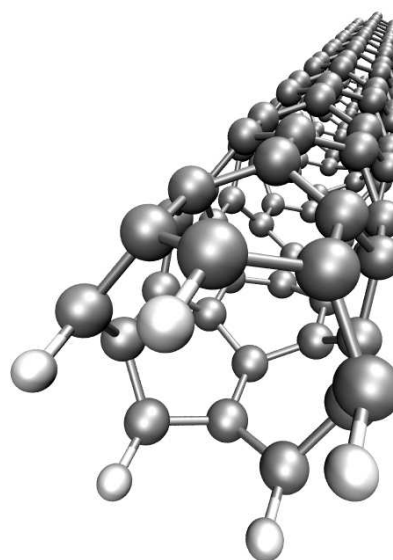
Abbildung 4.9: Verwendete Testsysteme: (a) Lineare Alkane, (b) Fragmente der DNA  $\alpha$ -Doppelhelix mit Adenin-Thymin-Basenpaaren und (c) Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0).



(a) Lineares Alkan



(b) DNA-Doppelhelix



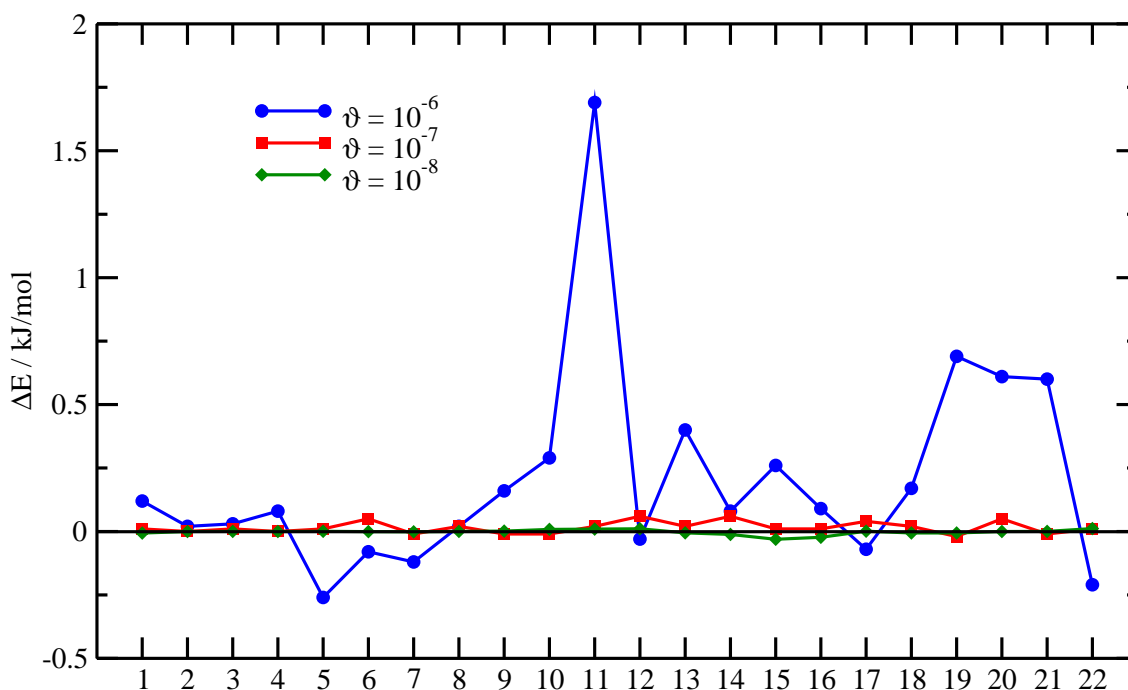
(c) Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0)

## 4.7 Benchmarks

Zur Beurteilung der Genauigkeit der AO-MP2-Methode und der Effizienz der Implementierung erfolgt in diesem Kapitel eine umfangreiche Untersuchung an verschiedenen Testsystemen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

- Die homologe Reihe der linearen Alkane  $C_nH_{2n+2}$  (*trans*-Konformation) dient als eindimensionale, leicht erweiterbare Testreihe, die systematische Untersuchungen des optimalen Skalenverhaltens erlauben. Die Strukturen besitzen einheitliche C-C-Bindungslängen von 1.54 Å, C-H-Bindungslängen von 1.1 Å und Bindungswinkel von 120° (siehe Abb. 4.9(a)).
- Als typisch biochemische Moleküle wurden Fragmente einer DNA  $\alpha$ -Doppelhelix mit Adenin-Thymin-Basenpaaren verwendet (siehe Abb. 4.9(b)). Im Gegensatz zu den Alkanen sind hier Wasserstoffbrücken und Dispersionswechselwirkungen von besonderer Bedeutung. Die Strukturen wurden mit dem Programmpaket Spartan [102] erstellt und werden im Folgenden mit DNA(A-T) $_n$  abgekürzt. Das System DNA(A-T) $_{16}$  mit 1052 Atomen, 3520 korrelierten Elektronen und 10 674 Basisfunktionen (6-31G\*) ist dabei das bislang größte System, dessen Korrelationsenergie basierend auf einer Wellenfunktionsmethode ohne empirische Einschränkungen berechnet werden konnte.
- Die Kohlenstoffnanoröhrchen (*Carbon nanotubes*) vertreten die Klasse elektronisch delocalisierter Systeme (siehe Abb. 4.9(c)). In dieser Arbeit wurde ausschließlich das CNT(5.0) verwendet, wobei es sich nach der  $(2n + m)/3$ -Regel um einen Halbleiter handelt [103, 104]. Die Angabe (5.0) definiert den Abrollvektor  $\vec{C} = n\vec{a} + m\vec{b}$  mit den beiden Richtungsvektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  sowie den ganzen Zahlen  $n$  und  $m$ . Die Strukturen wurden mit einer C-C-Bindungslänge von 1.421 Å unter Verwendung des Programms TubeGen3.3 [105] generiert. Die Positionen der zur Absättigung erforderlichen Wasserstoffatome wurden mit dem Kraftfeld MMFFs [106] des Programmes Macromodel [107] optimiert.
- Für Genauigkeitsstudien von Wechselwirkungsenergien wurde der S22-Testsatz von Hobza *et al.* [63] genutzt. Dabei handelt es sich um sieben wasserstoffverbrückte Systeme, acht Systeme die über Dispersionswechselwirkungen gebunden werden und sieben Systeme mit gemischten Bindungen (siehe Abb. 4.10).
- Für Genauigkeitsstudien mit großen Basissätzen wurde das H<sub>2</sub>O-Molekül aus dem G2-Testsatz [108] verwendet.

Abbildung 4.10: Numerische Genauigkeit der Wechselwirkungsenergien ( $\Delta E = E_{\text{AO-SOS-MP2}} - E_{\text{MO-SOS-MP2}}$ , in kJ/mol) des S22-Testsatzes unter Verwendung der 6-31G\*\*-Basis. Für alle Rechnungen wurden fünf Laplacepunkte verwendet ( $\vartheta = \vartheta_{\text{ext}} = \vartheta_{\text{int}}$ ). Für die *Counterpoise*-Korrektur wurde die *frozen-ghost-virtual*-Näherung benutzt (siehe Kap. 3.3.2) sowie der Parameter  $c_{\text{OS}} = 2.6$  für die SOS-MP2-Energie (siehe Kap. 2.3.3).



Wasserstoffbrückenbindung		Dispersive Bindung		Gemischte Bindung	
1	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	(CH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	16	Ethen / Ethin
2	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	9	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	17	Benzol / H <sub>2</sub> O
3	Ameisensäuredimer	10	Benzol / CH <sub>4</sub>	18	Benzol / NH <sub>3</sub>
4	Formamiddimer	11	Benzoldimer (S)	19	Benzol / HCN
5	Uracildimer	12	Pyrazindimer	20	Benzoldimer (T)
6	2-Pyridoxin / 2-Aminopyridin	13	Uracildimer	21	Indol / Benzol (T)
7	Adenin / Thymin (WC)	14	Indol / Benzol (S)	22	Phenoldimer
		15	Adenin / Thymin (S)		

(WC) Watson-Crick, (S) gestapelt, (T) T-Form

### 4.7.1 Einfluss der numerischen Thresholds

Die numerische Genauigkeit durch die Vernachlässigung nichtsignifikanter Beiträge wird durch die beiden Thresholds  $\vartheta_{\text{ext}}$  und  $\vartheta_{\text{int}}$  des externen und internen Screenings vorgegeben. Die Angabe eines Thresholds für die Genauigkeit des Endergebnisses, hier der kontrahierten MP2-Energie, ist prinzipiell möglich (siehe Kap. 4.5.3), wird aber durch Kompensationseffekte der AO-basierten MP2-Methode erschwert. Da die Wahl der Thresholds starken Einfluss auf die Effizienz der Methode hat, ist es wichtig, den Zusammenhang zwischen Threshold und numerischer Genauigkeit zu kennen. Hierzu wird die Energiedifferenz der AO-basierten zur konventionellen MO-basierten Coulomb-artigen MP2-Energie ( $\Delta E = E_{\text{AO-MP2}_J} - E_{\text{MO-MP2}_J}$ ) für verschiedene Thresholds ( $\vartheta_{\text{ext}}/\vartheta_{\text{int}}$ ) untersucht (siehe Tab. 4.8 und Tab. 4.9).

Da der numerische Fehler kein systematisches Verhalten zeigt, muss für die Fehlerabschätzung relativer Energien davon ausgegangen werden, dass sich die Fehler der Absolutenergien aufaddieren können. Um für die Wechselwirkungsenergie, die als Differenz aus drei Absolutenergien gebildet wird (siehe Gl. 6.1), eine numerische Genauigkeit von 1 kJ/mol zu erreichen (entspricht chemischer Genauigkeit [44]), muss der Fehler in den Absolutenergien kleiner als 0.33 kJ/mol (126  $\mu\text{Hartree}$ ) sein. Für alle Rechnungen wurden jeweils fünf Laplace-Punkte verwendet, mit denen eine ausreichende numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur erreicht wird (siehe Kap. 3.3.3). Damit beinhalten alle folgenden Ergebnisse den Quadraturfehler, der für das System DNA(A-T)<sub>1</sub> mit 16  $\mu\text{Hartree}$  am größten ausfällt. Bei Verwendung sehr genauer Thresholds ( $\vartheta_{\text{ext}} = \vartheta_{\text{int}} = 10^{-10}$ ) wird der Gesamtfehler hauptsächlich durch die abgeschnittene Laplace-Quadratur verursacht (vgl. Tab. 3.1).

Bei der Verwendung einer *double-zeta*-Basis (6-31G\*/6-31G\*\*) wird mit einem externen Threshold von  $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-7}$  der erwünschte Fehler jeweils unterschritten (siehe Tab. 4.8). Allerdings werden mit einem externen Threshold von  $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-6}$  bereits Genauigkeiten besser als 0.1  $\mu\text{Hartree}$  erreicht, die für chemische Fragestellungen ausreichend sein können. Bei der Verwendung größerer Basissätze wird der Fehler hauptsächlich vom externen Threshold ( $\vartheta_{\text{ext}}$ ) vorgegeben (siehe Tab. 4.9).

Die Wechselwirkungsenergien des S22-Testsatzes zeigen, dass mit einem Threshold von  $\vartheta_{\text{ext}} = \vartheta_{\text{int}} = 10^{-7}$  Genauigkeiten besser als 0.1 kJ/mol erreicht werden (siehe Abb. 4.10). Der BSSE wurde durch die *Counterpoise*-Methode korrigiert (siehe Kap. 6.3). Der Fehler durch die eingefrorenen virtuellen Orbitale (siehe Kap. 3.3.2) ist innerhalb der MO-MP2-Methode sehr gering (MAE = 0.04 kJ/mol und RMSD = 0.01 kJ/mol). Bei ausschließlicher Verwendung der *frozen-core*-Näherung, konvergiert die Laplace-Quadratur schlechter, so dass bei Verwendung von fünf Laplace-Punkten ein viel größerer Fehler (MAE = 1.2 kJ/mol und RMSD = 0.6 kJ/mol) vorliegt.

Tabelle 4.8: Numerische Genauigkeit ( $\Delta E = E_{\text{AO-MP2}_J} - E_{\text{MO-MP2}_J}$  in  $\mu\text{Hartree}$ , fünf Laplace-Punkte) in Abhängigkeit des externen und internen Thresholds  $\vartheta_{\text{ext}}$  und  $\vartheta_{\text{int}}$  für die linearen Alkane  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  und  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  (6-31G\*), das DNA-Fragment  $\text{DNA}(\text{A-T})_1$  (6-31G\*) und das Kohlenstoffnanoröhrchen  $\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{20}\text{H}_{10}$  (6-31G\*\*).

$\vartheta_{\text{ext}}$	$\vartheta_{\text{int}}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	$\text{DNA}(\text{A-T})_1$	$\text{CNT}(5.0)$
		6-31G*			6-31G**
5	10	-546.4	-1118.8	418.6	802.8
6	5	-2049.9	-5386.0	1318.0	-97250.4
6	6	-22.4	-16.5	51.2	223.1
6	7	26.6	67.9	111.8	53.7
6	8	30.4	77.6	104.3	62.2
6	9	30.3	77.2	103.9	61.3
6	10	30.3	77.2	103.9	61.4
7	5	-2750.2	-6786.4	1848.3	-105224.0
7	6	-94.3	-208.0	-55.7	706.2
7	7	-3.5	-6.4	21.7	-32.1
7	8	0.6	4.6	16.3	15.9
7	9	0.4	4.1	16.1	13.5
7	10	0.4	4.2	16.1	13.5
8	5	-2928.5	-7216.6	1759.1	-104953.4
8	6	-90.4	-188.2	-16.8	543.9
8	7	-7.6	-16.5	10.4	-6.8
8	8	-0.8	-0.5	14.7	14.4
8	9	-0.8	-0.5	14.4	13.6
8	10	-0.8	-1.8	14.3	13.5
9	10	0.1	-0.2	15.7	12.5
10	10	0.2	0.4	15.6	12.4



Tabelle 4.9: Numerische Genauigkeit ( $\Delta E = E_{\text{AO-MP2}_J} - E_{\text{MO-MP2}_J}$  in  $\mu\text{Hartree}$ , fünf Laplace-Punkte) in Abhängigkeit des externen und internen Thresholds  $\vartheta_{\text{ext}}$  und  $\vartheta_{\text{int}}$  für das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül (G2-Datensatz) unter Verwendung der Basissätze cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ mit  $X = \text{T, Q}$ .

$\vartheta_{\text{ext}}$	$\vartheta_{\text{int}}$	$\text{H}_2\text{O}$			
		cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ	aug-cc-pVQZ
5	10	5938.6	8269.2	13168.0	14221.6
6	5	576.1	-2401.4	-6349.2	-188563.2
6	6	663.6	1256.0	2009.6	1054.2
6	7	664.6	1281.4	1953.1	2505.4
6	8	664.6	1282.8	1957.1	2574.8
6	9	664.6	1282.8	1957.4	2575.8
6	10	664.6	1282.8	1957.4	2575.8
7	5	26.2	-4792.4	-8572.8	-251000.5
7	6	55.0	101.4	193.9	-1027.0
7	7	54.7	136.4	218.8	350.3
7	8	54.7	136.8	219.2	364.3
7	9	54.7	136.9	219.6	364.8
7	10	54.7	136.9	219.6	364.7
8	5	-10.7	-5256.5	-9670.3	-267679.3
8	6	4.5	-15.8	1.7	-1502.7
8	7	3.4	12.9	27.0	46.6
8	8	3.4	12.9	25.7	48.4
8	9	3.4	12.9	25.8	48.8
8	10	3.4	12.9	25.8	48.8
9	10	0.7	2.7	8.7	14.7
10	10	0.6	2.0	7.6	11.7

## 4.7.2 Verhalten der Rechenzeit

### Lineare Alkane

Zunächst werden die Zeiten für die einzelnen AO-MP2-Teilschritte betrachtet, um deren Effizienz und Skalenverhalten genauer zu untersuchen. Bei allen aufgeführten Zeiten handelt es ausschließlich um die Bestimmung des Coulomb-artigen MP2-Energieterms, was durch den tiefgestellten Index ( $J$ ) an den Methoden kenntlich gemacht ist.

Bei der integralindirekten Methode besteht der größte Anteil an der Rechenzeit in der Bildung der HTIs (siehe Tab. 4.10). Bei kleinen linearen Alkanen ( $C_{10}H_{22}$ ) beträgt dieser Anteil etwa 80% der Rechenzeit, verringert sich aber durch das quadratische Skalenverhalten der Screeningprozeduren bis auf 39% bei  $C_{200}H_{402}$ . Der Aufwand für die Integralkontraktion ist mit ca. 2% der Gesamtzeit für  $C_{200}H_{402}$  sehr gering und zeigt, wie die Anzahl der HTIs (Tab. 4.6), ein sehr frühes Einsetzen des linearen Skalenverhaltens. Der zusätzliche Aufwand durch den Festplatten-I/O tritt erst ab der Molekülgröße  $C_{40}H_{82}$  auf, da vorher alle HTIs im Hauptspeicher (RAM) gehalten werden können und noch keine Kreuzkontraktionen auftreten (siehe auch Kap. 4.6.6).

Bei der integraldirekten Methode (siehe Tab. 4.10) tritt keine I/O-Zeit auf, wobei jedoch die Rechenzeiten der restlichen Schritte durch die Mehrfachberechnung der UTIs ansteigen (vgl. Tab. 4.10 mit Tab. 4.11). Während sich die Rechenzeit für die Kontraktion bei den linearen Alkanen verdreifacht, wird diese bei den DNA-Fragmenten nur unwesentlich vergrößert. Die Rechenzeit für die Bildung der HTIs steigt für DNA(A-T)<sub>4</sub> dagegen um mehr als das Doppelte (122 %) an, während diese für das lineare Alkan  $C_{200}H_{402}$  nur um 17 % zunimmt.

Vergleicht man die Gesamtrechenzeit der indirekten AO-MP2-Methode mit der konventionellen MO-MP2 Methode (siehe Abb. 4.11), so liegt der *Crossover* ungefähr bei  $C_{40}H_{82}$  ( $\vartheta = 10^{-6}$ ). Der Zeitgewinn im konventionellen Fall ist durch die Verwendung der RI-Näherung bei kleinen Basissätzen nicht besonders groß: Die Rechenzeit für RI-MO-MP2<sub>J</sub> beträgt für  $C_{40}H_{82}$  ca. 40 % und für  $C_{80}H_{162}$  ca. 60 % der MO-MP2<sub>J</sub>-Rechenzeit. Dieser Zeitgewinn durch die RI-Näherung nimmt für größere Moleküle aufgrund eines schlechteren Skalenverhaltens ab. Da für den Basissatz 6-31G\* keine Hilfsbasis für die konventionelle RI-MP2 Methode vorhanden ist, wurde die Hilfsbasis aux-SVP [73] verwendet. Der *Crossover* von AO-MP2<sub>J</sub> zu RI-MP2<sub>J</sub> liegt nur unwesentlich oberhalb der Molekülgröße von  $C_{40}H_{82}$ . Bei Verwendung genauerer Thresholds ( $10^{-7}$ ) liegt der *Crossover* verglichen zu MO-MP2<sub>J</sub> zwischen  $C_{40}H_{82}$  und  $C_{60}H_{122}$  und verglichen zu RI-MO-MP2<sub>J</sub> ungefähr bei  $C_{60}H_{122}$ .

Bei Verwendung des Basissatzes cc-pVTZ ist der Zeitgewinn durch die RI-Näherung wesentlich größer (siehe Abb. 4.12). Die Rechenzeit für RI-MO-MP2<sub>J</sub> beträgt zwi-

Tabelle 4.10: Einzelzeiten (in Sekunden) der Teilschritte der integralindirekten AO-MP2-Methode (fünf Laplace-Punkte) für lineare Alkane, DNA(A-T)-Fragmente (6-31G\*,  $\vartheta = 10^{-6}$ ) und Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0) (6-31G\*\*,  $\vartheta = 10^{-7}$ ). In Klammern ist jeweils das Skalungsverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

	Screening		HTI		Kontraktion		I/O		Gesamt	
<b>Lineare Alkane</b>										
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	89	—	838	—	74	—	0	—	1039	—
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	402	(2.2)	2829	(1.8)	168	(1.2)	0	—	3500	(1.8)
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	1576	(2.0)	6955	(1.3)	360	(1.1)	1099	—	10286	(1.6)
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	3533	(2.0)	11143	(1.2)	550	(1.1)	3046	(2.5)	18877	(1.5)
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>	5946	(1.8)	15384	(1.1)	739	(1.0)	5086	(1.9)	28121	(1.4)
C <sub>120</sub> H <sub>242</sub>	13127	(2.0)	24064	(1.1)	1122	(1.0)	8934	(1.4)	49379	(1.4)
C <sub>160</sub> H <sub>322</sub>	23263	(2.0)	32650	(1.1)	1509	(1.0)	13456	(1.4)	74774	(1.4)
C <sub>200</sub> H <sub>402</sub>	37231	(2.1)	41648	(1.1)	1897	(1.0)	18241	(1.4)	105698	(1.6)
<b>DNA-Fragmente Adenin-Thymin</b>										
DNA <sub>1</sub>	843	—	8061	—	397	—	2869	—	12412	—
DNA <sub>2</sub>	9660	(3.2)	57583	(2.5)	1130	(1.4)	44192	(3.5)	115257	(2.9)
DNA <sub>4</sub>	60205	(2.7)	214773	(1.8)	2751	(1.2)	241626	(2.3)	536088	(2.1)
DNA <sub>8</sub>	279856	(2.2)	561012	(1.4)	6151	(1.1)	734636	(1.6)	1640233	(1.6)
DNA <sub>16</sub> <sup>(a)</sup>	1365430	(2.3)	1740267	(1.6)	14610	(1.2)	737538	—	4214916	(1.3)
<b>Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0)</b>										
C <sub>20</sub> H <sub>10</sub>	123	—	2979	—	152	—	940	—	4180	—
C <sub>40</sub> H <sub>10</sub>	1048	(3.5)	26958	(3.6)	593	(2.2)	17366	(4.7)	45821	(3.9)
C <sub>80</sub> H <sub>10</sub>	6930	(2.9)	156839	(2.7)	2279	(2.1)	138643	(3.2)	303432	(2.9)

<sup>(a)</sup> Die Rechnung für DNA<sub>16</sub> wurde in zwei Schritten mit doppelter Batchgröße durchgeführt (siehe Diskussion im Text).

schen 3 und 5% der MO-MP2<sub>J</sub>-Rechenzeit. Der *Crossover* von AO-MP2<sub>J</sub> ( $\vartheta = 10^{-7}$ ) verglichen zu MO-MP2<sub>J</sub> liegt zwischen C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> und C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> und für  $\vartheta = 10^{-7}$  ungefähr bei C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>. Wenn die Rechenzeit, wie bei den DNA-Fragmenten, konservativ, d. h. mit dem Skalenverhalten der vorhergehenden Datenpunkte, extrapoliert wird, ist ein *Crossover* gegenüber RI-MO-MP2<sub>J</sub> ungefähr bei C<sub>80</sub>H<sub>162</sub> zu erwarten ( $\vartheta = 10^{-7}$ ).

### DNA-Fragmente

Für die DNA-Fragmente wird zwischen DNA(A-T)<sub>2</sub> und DNA(A-T)<sub>4</sub> ein Skalenverhalten von  $N^{2.1}$  und zwischen DNA(A-T)<sub>4</sub> und DNA(A-T)<sub>8</sub> ein Skalenverhalten von  $N^{1.6}$  beobachtet (siehe Tab. 4.10). Das spätere Einsetzen des linearen Skalenverhaltens gegenüber den linearen Alkanen liegt am höheren Besetzungsgrad der Dichtematrix (siehe Tab. 4.6). Das Skalenverhalten der Kontraktion fällt mit  $N^{1.4}$  für DNA(A-T)<sub>4</sub> aufgrund der geringen Anzahl an signifikanten HTIs (siehe Tab. 4.6) deutlich besser aus. Allerdings wird das Skalenverhalten der Gesamt-Rechenzeit durch die Screeningprozeduren und durch den I/O-Aufwand verschlechtert. Verglichen zu MO-MP2<sub>J</sub> liegt der *Crossover* zwischen DNA(A-T)<sub>1</sub> und DNA(A-T)<sub>2</sub> und gegenüber RI-MO-MP2<sub>J</sub> zwischen DNA(A-T)<sub>2</sub> und DNA(A-T)<sub>3</sub> (siehe Abb. 4.13).

Das lineare Skalenverhalten und der kleine Vorfaktor von AO-MP2 ermöglichen die Berechnung sehr großer Systeme. Das größte berechnete Molekül ist das DNA(A-T)<sub>16</sub> bestehend aus 1052 Atomen mit 10 674 Basisfunktionen (6-31G\*). Die Berechnung dieses Systems würde mit der konventionellen MO-MP2-Methode mehr als 100 Jahre benötigen, was konservativ mit dem Skalenverhalten  $N^{4.4}$  von DNA(A-T)<sub>1</sub> auf DNA(A-T)<sub>2</sub> extrapoliert wurde. Dagegen benötigt die Berechnung mit AO-MP2 etwas mehr als 40 Tage.

Die Berechnung wurde aufgrund des hohen Anspruchs an Festplattenspeicher (ca. 600 GB) mit Hilfe der inkrementellen Screening-Methode (siehe Kap. 4.5.3) in zwei Teilschritte aufgeteilt. Dabei wurde für die erste Rechnung der externe Threshold  $10^{-5}$  benutzt und anschließend mit dem inkrementellen Verfahren die fehlenden HTIs zum Threshold  $10^{-6}$  ergänzt. Durch das inkrementelle Screeningverfahren werden wie bei der integralkontraktion Methode einige UTIs mehrfach berechnet, wodurch sich die Rechenzeit bei AO-MP2 etwas verlängert.

### Kohlenstoffnanoröhrchen

Das Skalenverhalten der Gesamt-Rechenzeit für die Kohlenstoffnanoröhrchen ist mit  $N^{2.9}$  für CNT(5.0)-C<sub>80</sub>H<sub>10</sub> relativ groß. Allerdings wird das Skalenverhalten dabei durch den großen I/O-Aufwand verschlechtert. Die Rechenzeit der Integralkontraktion skaliert quadratisch und die Bildung der HTIs mit  $N^{2.7}$ . Damit ist das erwartete

Tabelle 4.11: Einzelzeiten (in Sekunden) der Teilschritte der integraldirekten AO-MP2-Methode (fünf Laplace-Punkte) für lineare Alkane und DNA(A-T)-Fragmente (6-31G\*,  $\vartheta = 10^{-6}$ ). In Klammern ist jeweils das Skalenverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

	Screening		HTI		Kontraktion		Gesamt	
<b>Lineare Alkane</b>								
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	86	—	828	—	232	—	1160	—
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	401	(2.3)	3021	(1.9)	535	(1.2)	3999	(1.8)
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	1621	(2.0)	7662	(1.4)	1147	(1.1)	10575	(1.4)
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	3667	(2.0)	12459	(1.2)	1763	(1.1)	18250	(1.4)
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>	6539	(2.0)	17275	(1.1)	2337	(1.0)	26941	(1.4)
C <sub>120</sub> H <sub>242</sub>	16498	(2.3)	27190	(1.1)	3542	(1.0)	50129	(1.5)
C <sub>160</sub> H <sub>322</sub>	34327	(2.6)	37894	(1.2)	4735	(1.0)	84898	(1.8)
C <sub>200</sub> H <sub>402</sub>	65240	(2.9)	48837	(1.1)	5932	(1.0)	138025	(2.2)
<b>DNA-Fragmente</b>								
DNA(A-T) <sub>1</sub>	968	—	12404	—	495	—	13966	—
DNA(A-T) <sub>2</sub>	11513	(3.2)	110741	(2.8)	1315	(1.3)	124563	(2.8)
DNA(A-T) <sub>4</sub>	101903	(3.0)	475958	(2.0)	3185	(1.2)	593589	(2.1)

asymptotische Skalenverhalten von  $\mathcal{O}(N^2)$  noch nicht erreicht (siehe Kap. 4.7.4). Die Rechenzeit für die Screeningprozeduren skaliert mit  $N^{2.9}$  besitzt aber mit 3% der Gesamtrechenzeit einen kleinen Vorfaktor (siehe Tab. 4.10).

Abbildung 4.11: Rechenzeit für AO-, RI- und MO-MP2<sub>J</sub> für lineare Alkane unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*. Für RI-MP2<sub>J</sub> wurde die Hilfsbasis aux-SVP verwendet.

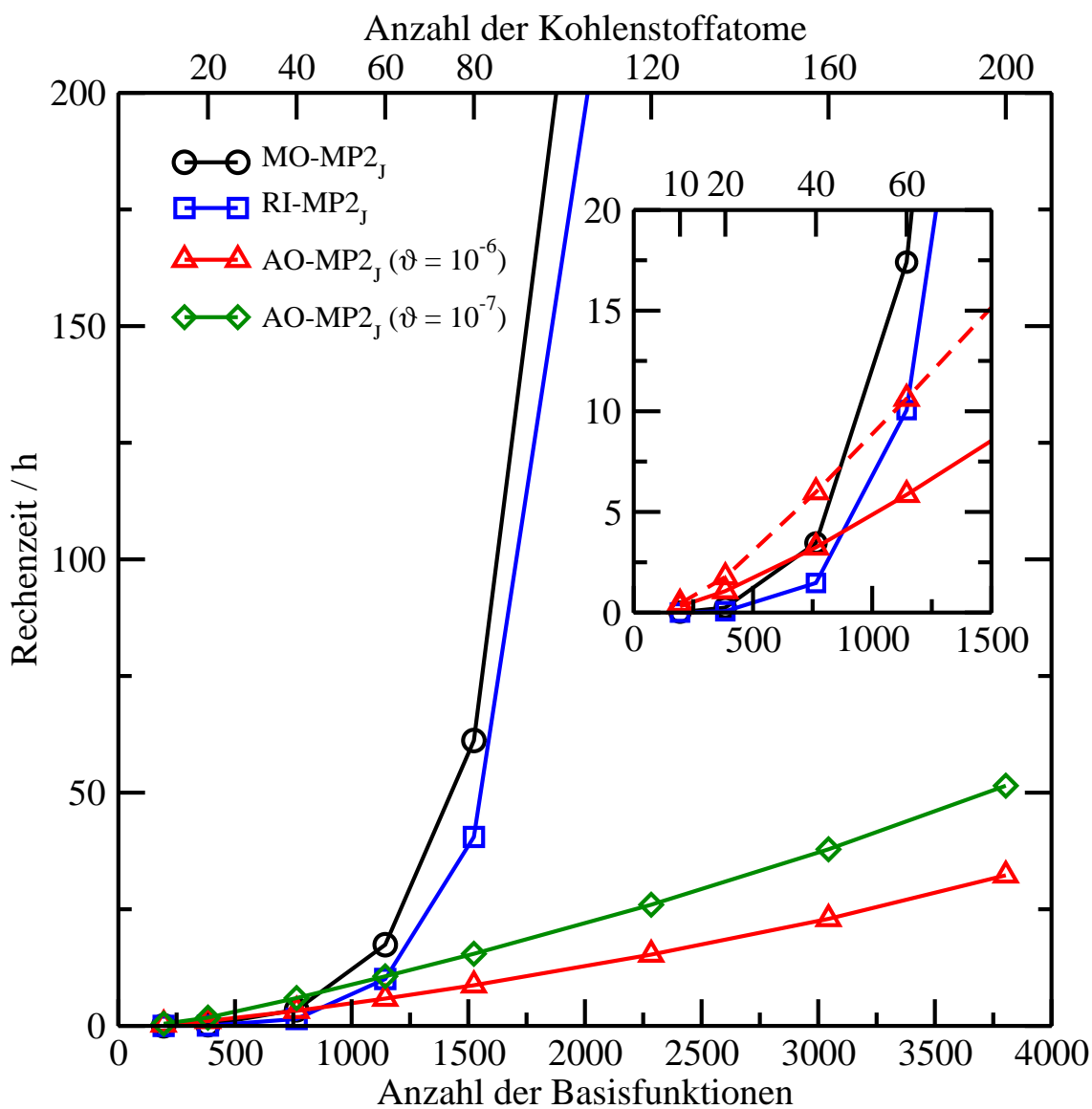


Abbildung 4.12: Rechenzeit für AO-, RI- und MO-MP2<sub>J</sub> für lineare Alkane unter Verwendung des Basissatzes cc-pVTZ. Der gekennzeichnete Datenpunkt (\*) wurden konservativ mit dem Skalenverhalten des vorangehenden Datenpunktes extrapoliert.

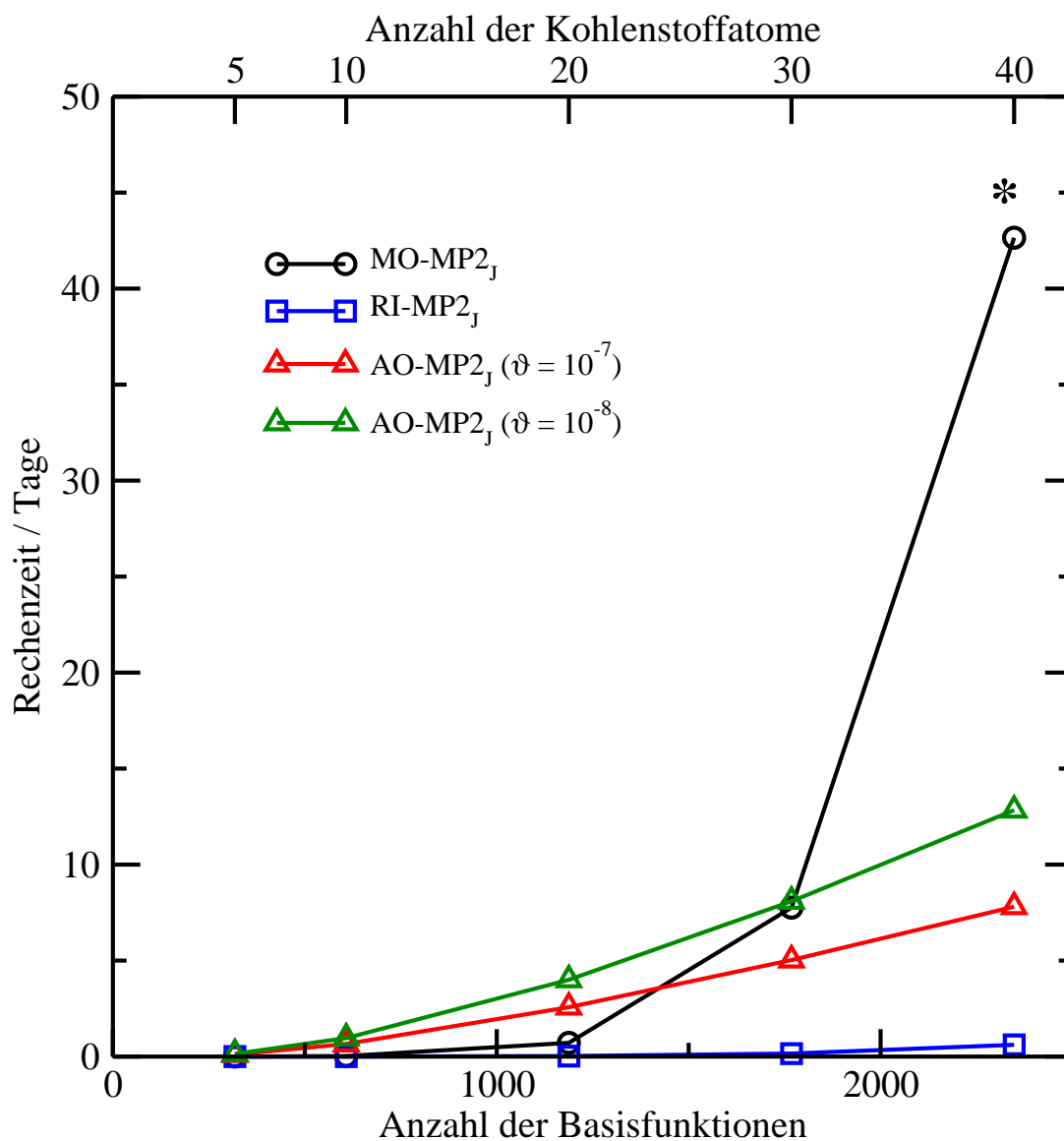


Abbildung 4.13: Rechenzeit für AO-, RI- und MO-MP2<sub>J</sub> für DNA-Fragmente DNA(A-T)<sub>n</sub> unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*. Für RI-MP2 wurde die Hilfsbasis aux-SVP verwendet. Die gekennzeichneten Datenpunkte (\*) wurden konservativ mit dem Skalenverhalten der jeweils vorangehenden Datenpunkte extrapoliert. Die Rechnung für das DNA(A-T)<sub>16</sub> wurde aufgrund des limitierten Speicherplatzes in zwei Schritten berechnet, wodurch die Rechenzeit etwas verlängert wird (siehe Diskussion im Text).

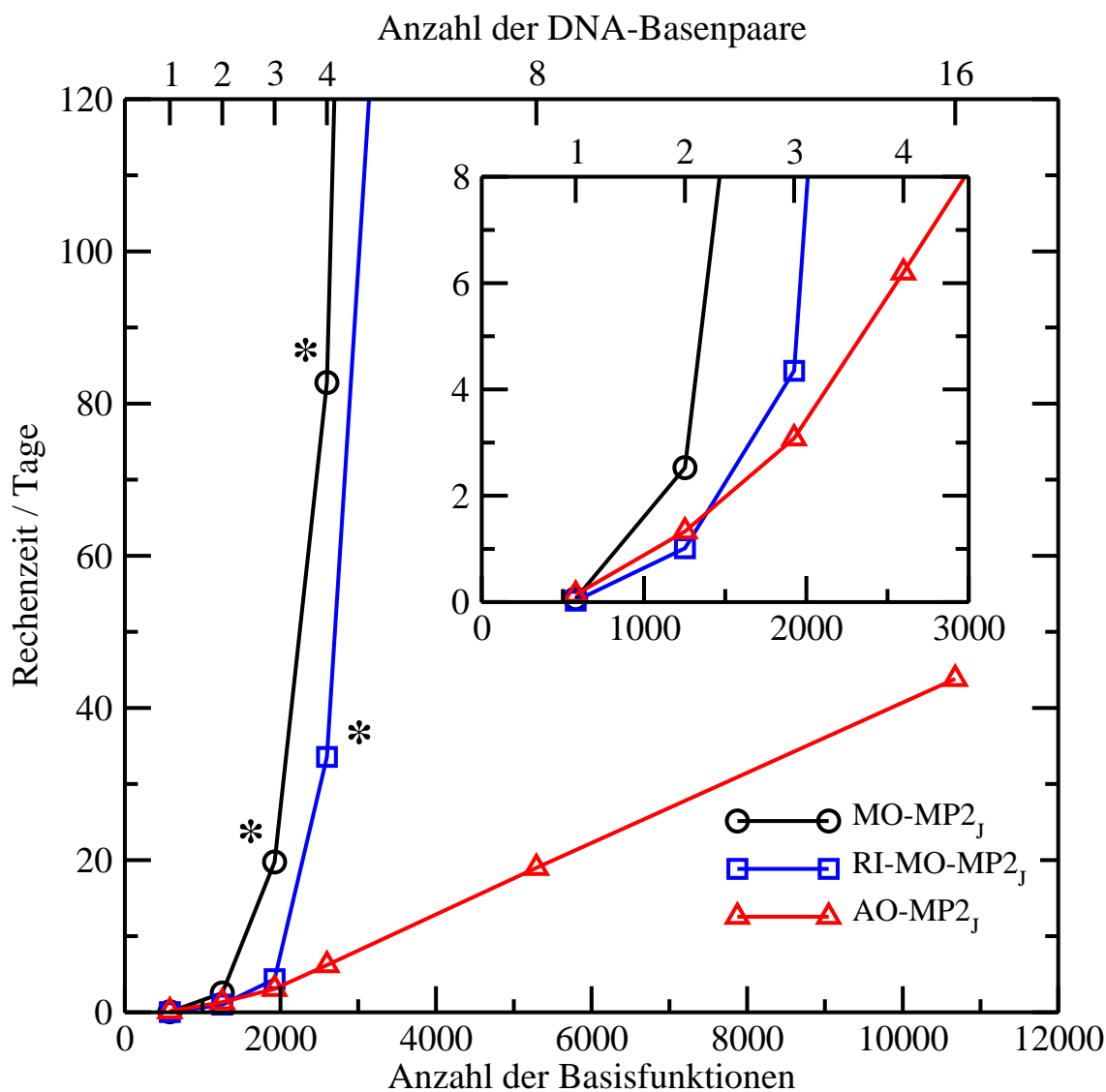




Tabelle 4.12: Anzahl (in Millionen) numerisch signifikanter HTIs (in Millionen), selektiert via MBIE(MIX)-Screening, für lineare Alkane (fünf Laplacepunkte,  $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-6}$  für 6-31G\* und  $\vartheta_{\text{ext}} = 10^{-8}$  für cc-pVTZ, Genauigkeit für  $\text{C}_{20}\text{H}_{42} < 0.1$  mHartree). Zum Vergleich ist die Anzahl transformierter Integrale der konventionellen MO-MP2 Methode ( $\text{occ}^2\text{virt}^2$ ) angegeben. Für alle Daten wurde die *frozen-core*-Näherung verwendet.

	6-31G*				cc-pVTZ			
	$\text{occ}^2\text{virt}^2$		HTIs		$\text{occ}^2\text{virt}^2$		HTIs	
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	2	—	150	—	23	—	7811	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	22	(4.0)	514	(1.8)	309	(4.0)	24856	(1.8)
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	342	(4.0)	1254	(1.3)	4560	(4.0)	60070	(1.3)
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	5324	(4.0)	2734	(1.1)	70027	(4.0)	130549	(1.1)
$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	26713	(4.0)	4214	(1.1)	349668	(4.0)	201003	(1.1)
$\text{C}_{80}\text{H}_{162}$	84055	(4.0)	5694	(1.1)	1097522	(4.0)	271534	(1.1)

### 4.7.3 Basissatzabhängigkeit

Die Anzahl numerisch signifikanter Elemente der Dichtematrix und der Basisfunktionspaare nimmt zwar mit der Größe des Basissatzes zu, jedoch ist der Einfluss auf den Exponenten des Skalenverhaltens sehr gering (siehe Abb. 4.14). Es ist sogar eine Abnahme des Exponenten zu größeren Basissätzen zu beobachten. Allerdings wurden für diese Betrachtung für alle Basissätze der gleiche numerische Threshold verwendet. Wie in Kap. 4.7.1 gezeigt wurde, wird für vergleichbare Genauigkeiten bei größeren Basissätzen ein genauere Threshold benötigt.

Die Anzahl signifikanter HTIs, die nach MBIE(MIX) selektiert wurden, steigt bei Verwendung des cc-pVTZ-Basissatzes gegenüber des 6-31G\*-Basissatzes um ungefähr das 50-fache an (siehe Tab. 4.12). Hierbei wurde für eine vergleichbare Genauigkeit ( $< 0.1$  mHartree) für den cc-pVTZ-Basissatz ein Threshold von  $10^{-8}$  und für den 6-31G\*-Basissatz ein Threshold von  $10^{-6}$  verwendet. Die beide Basissätze zeigen dabei annähernd das gleiche Skalenverhalten (siehe Abb. 4.15).

Abbildung 4.14: Skalenverhalten  $M^x$  der Anzahl signifikanter Elemente der Dichtematrix ( $\geq 10^{-6}$ ) und der Basisfunktionspaare ( $\geq 10^{-10}$ ) bei linearen Alkanen unter Verwendung der Basissätze 6-31G\* und cc-pVXZ mit X = D, T und Q.

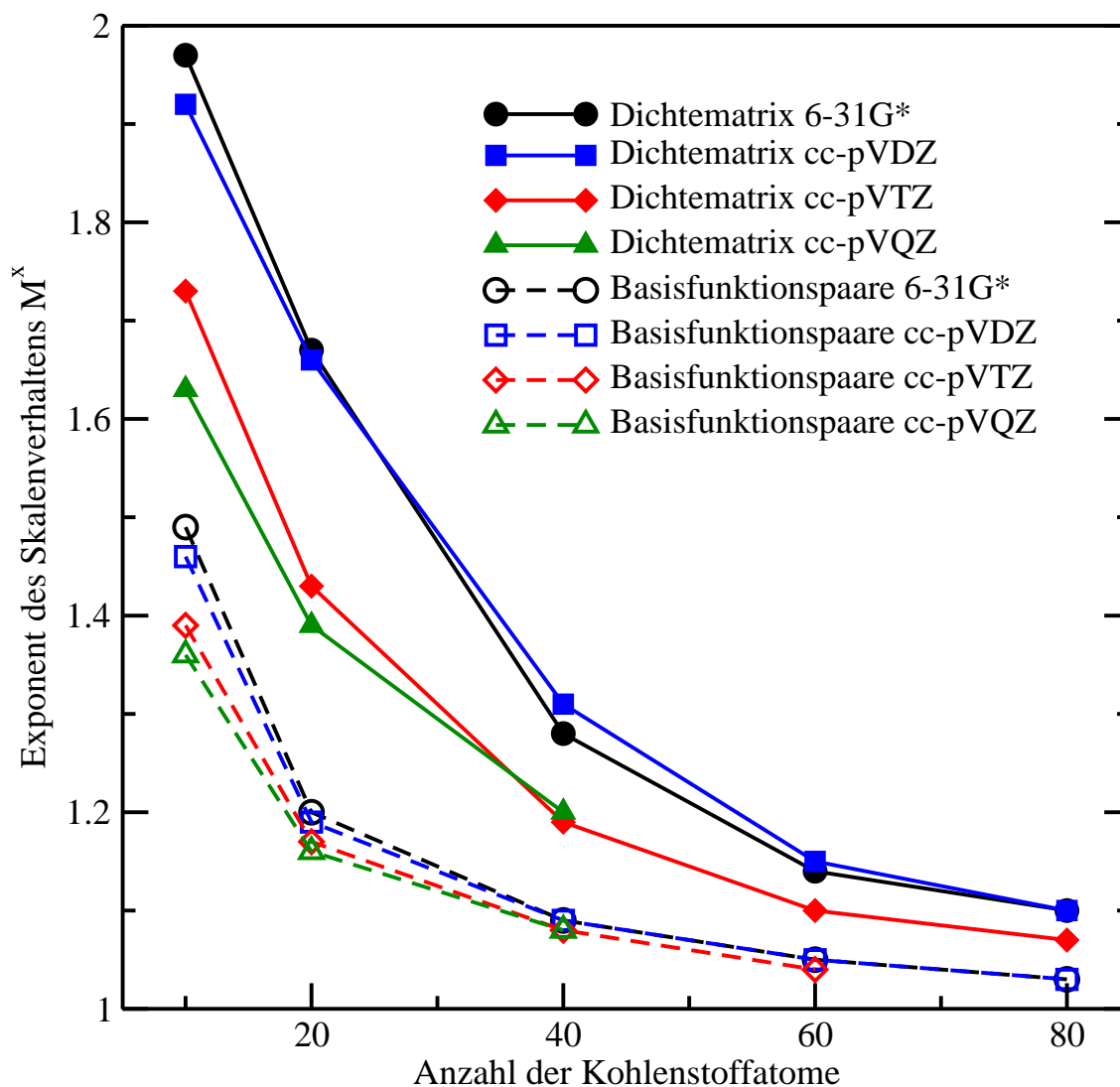
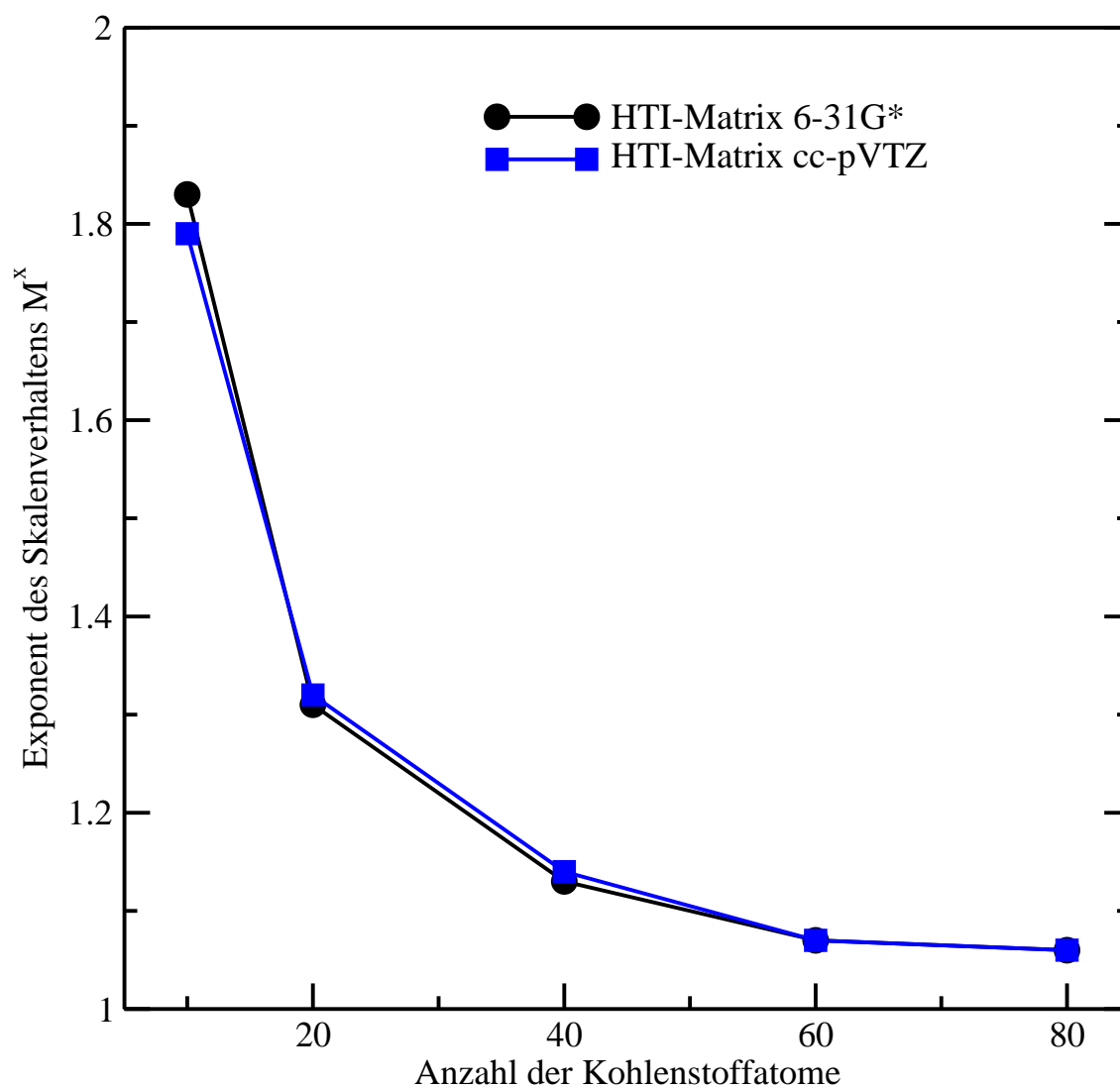


Abbildung 4.15: Skalenverhalten  $M^x$  der Anzahl signifikanter halbtransformierter Integrale (HTIs) für lineare Alkane. Für eine vergleichbare numerische Genauigkeit wurde für den 6-31G\*-Basissatz  $\vartheta = 10^{-6}$  und für den cc-pVTZ-Basissatz  $\vartheta = 10^{-8}$  verwendet.



#### 4.7.4 Elektronisch delokalisierte Systeme

Während bis jetzt nur elektronisch lokalisierte Systeme betrachtet wurden, bei denen ein lineares Skalenverhalten erreicht werden kann, wird im Folgenden das Skalenverhalten für elektronisch delokalisierte Systeme, wie z. B. Kohlenstoffnanoröhrchen, betrachtet. Beim Übergang von elektronisch lokalisierten zu delokalisierten Systemen ändert sich das Skalenverhalten der benötigten Größen wie folgt:

Basisfunktionspaare	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N)$
Pseudodichtematrizen ( $\underline{\mathbf{P}}, \overline{\mathbf{P}}$ )	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$
Halbtransformierte Integrale (HTIs)	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N)$
Einfachtransformierte Integrale (STIs)	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$
Untransformierte Integrale (UTIs)	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$

Bei Verwendung halbtransformierter Integrale skaliert die Anzahl signifikanter HTIs auch bei delokalisierten Systemen linear, wobei die Anzahl signifikanter Elemente der Pseudodichtematrix quadratisch skalieren (siehe Tab. 5.1 in Kap. 5.2). Durch das lineare Skalenverhalten der signifikanten HTIs wird für deren Bildung eine quadratisch skalierende Anzahl an UTIs benötigt. Um das quadratische Skalenverhalten zu verstehen, wird zunächst die zweite Transformation betrachtet. Durch das  $\mathcal{O}(N^2)$ -Skalenverhalten der Dichtematrix geht der Transformationsindex über eine volle Zeile der Dichtematrix, weswegen die STIs quadratisch skalieren. Für die erste Transformation, die wiederum über ein komplette Zeile der Dichtematrix geht, sollte eigentlich ein kubisches Verhalten resultieren. Allerdings kann bei der ersten Transformation zusätzlich das quadratische Skalenverhalten der UTIs ausgenutzt werden, so dass der Aufwand für die ersten Transformation ebenfalls mit  $\mathcal{O}(N^2)$  skaliert.

Externes Screening	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N)$
Internes Screening	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$
Berechnung der UTIs	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$
Erste Transformation	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$
Zweite Transformation	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N^2)$
Kontraktion	$\mathcal{O}(N)$	$\rightarrow$	$\mathcal{O}(N)$

Die AO-MP2-Methode erlaubt damit für die dominierenden Schritte ein quadratisches Skalenverhalten (siehe Tab. 4.10). Nur der Aufwand für die Bildung der Pseudodichtematrizen und der Screeningmatrizen steigt momentan noch kubisch

an, wobei der Vorfaktor in beiden Fällen relativ gering ausfällt. Linear skalierende Methoden, die auf lokalisierte Molekülorbitalen basieren, fallen bei der Berechnung elektronisch delokalisierten System auf das  $\mathcal{O}(N^5)$ -Skalenverhalten der konventionellen MP2-Methode zurück, da eine Linearisierung durch Lokalisierung der Koeffizientenmatrix nicht möglich ist (siehe Tab. 5.1 in Kap. 5.2). Damit ist AO-MP2 bislang die einzige Methode, die auch für delokalisierte Systeme eine Reduktion des Skalenverhaltens erreicht.

## 4.8 Parallelisierung

Die Parallelisierung einer linear skalierenden Methode ist besonders profitabel, da sich die Anzahl an Prozessoren direkt proportional auf den Gewinn an Rechenzeit auswirkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb zwei Verfahren umgesetzt, die eine parallele Ausführung der AO-MP2-Methode ermöglichen. Dabei wurde zum einen die MPI-Programmbibliothek (*Message passing interface*) verwendet, mit der die Ausführung auf einem Computercluster ermöglicht wird. Des Weiteren wurde mit Hilfe der *Hyper-Threading*-Technologie<sup>3</sup> eine parallelisierte Matrixmultiplikation entwickelt.

### 4.8.1 Implementierung

Die Verteilung der einzelnen Laplace-Koeffizienten auf unterschiedliche Rechner wäre eine einfache Möglichkeit eine AO-MP2-Rechnung parallel auszuführen. Allerdings existieren hier gravierende Nachteile: Erstens ist die Anzahl der Laplace-Punkte sehr beschränkt, da selten mehr als fünf Laplace-Punkte benötigt werden und zweitens ist die Rechendauer der einzelnen Laplace-Punkte sehr unterschiedlich. Damit richtet sich die Rechendauer nach dem aufwendigsten Laplace-Punkt, während die anderen Prozessoren in der Zwischenzeit keine Arbeit verrichten können. Eine effiziente Parallelisierung der integraldirekte AO-MP2-Methode ist möglich, da nur eine minimale Kommunikation zwischen den Prozessen notwendig ist und nur Energiebeiträge ausgetauscht werden. Im Gegensatz hierzu würde bei Verwendung der integralindirekten AO-MP2-Methode aufgrund des Austauschs der HTIs eine starke Kommunikation zwischen den Prozessen resultieren, weshalb eine Parallelisierung dieser Methode nicht weiterverfolgt wurde. Es wurden drei Varianten der Lastverteilung implementiert:

---

<sup>3</sup>Hyper-Threading erlaubt eine parallele Verarbeitung über sogenannte Threads, die einen gemeinsamen Adressraum benutzen.

---

- **Statische Lastverteilung:** Es wird vor der Laufzeit festgelegt, welcher Batch von welchem Prozess zu erledigen ist. Vorteil dieser Variante ist, dass alle Prozessoren arbeiten. Nachteile entstehen durch eine ungleiche Verteilung und die daraus resultierenden Wartezeiten.
- **Dynamische Lastverteilung:** Während der Laufzeit übernimmt ein Masterprozessor die Verteilung auf die übrigen Prozessoren (Worker). Nachteil dieser Methode ist, dass der Masterprozessor selbst keine Batches erledigen kann.
- **Dynamische Lastverteilung mit Hyper-Threading:** Im Rahmen dieser Arbeit wurde das *Master-Worker*-Schema der dynamischen Lastverteilung verbessert. Die Verteilung der Batches wird von einem Thread des Masterprozessors übernommen, während ein zweiter Thread des Masterprozessors wie die Workerprozessoren ebenfalls Batches bearbeiten kann. Damit zeigt die dynamische Lastverteilung gegenüber der statischen Lastverteilung keine Nachteile mehr und wird standardmässig verwendet.

## 4.8.2 Beschleunigung der Rechenzeit

Die Beschleunigung der Rechenzeit (*Speed-up*)

$$S(p) = \frac{t(1)}{t(p)} \quad (4.73)$$

ist definiert als das Verhältnis der Rechenzeit  $t(1)$ , die ein Programm auf einem Prozessor benötigt, zu der Rechenzeit  $t(p)$ , die es auf  $p$  Prozessoren benötigt [109, 110]. Da normalerweise nicht alle Teile eines Programms parallelisiert werden können, setzt sich die Gesamtzeit

$$t(p) = \sigma + \frac{\pi}{p} \quad (4.74)$$

aus einem sequentiellen Anteil  $\sigma$  und einem parallelen Anteil  $\pi$  zusammen. Der Faktor

$$f = \frac{\sigma}{\sigma + \pi} \quad (4.75)$$

definiert dabei den Anteil der sequentiellen Rechenzeit  $\sigma$  an der Gesamtrechenzeit  $\sigma + \pi$ . Der maximale Speed-up, der auftritt, da die Gesamtrechenzeit nicht kleiner als der sequentielle Anteil  $\sigma$  werden kann, berechnet sich nach

$$S_{max}^* = f^{-1}. \quad (4.76)$$

Der theoretisch erreichbare Speed-up

$$S^*(p) = \frac{1}{f + (1 - f)/p} \quad (4.77)$$

bei Benutzung von  $p$  Prozessoren gibt den idealen Speed-up unter Berücksichtigung des sequentiellen Anteils  $\sigma$  an. Die parallele Rechenzeit verringert sich zusätzlich durch die Kommunikationszeit, in der die Prozesse ihre Daten austauschen, und durch die Wartezeit, in der die Prozesse auf Zwischenergebnisse warten oder bei unausgewogener Verteilung am Ende untätig verbringen. Die Kommunikations- und Wartezeit  $t_c(p)$  ist von der Anzahl der benutzten Prozessoren abhängig:

$$t(p) = \sigma + \frac{\pi}{p} + t_c(p). \quad (4.78)$$

In Tab. 4.13 sind einige ausgesuchte Systeme, die mit der parallelen AO-MP2-Methode berechnet wurden, aufgeführt. Für die Systeme  $C_{40}H_{82}$  und  $C_{200}H_{402}$  ist der Speed-up moderat und es zeigen sich zwei grundlegende Probleme, die bei der parallelen Ausführung auftauchen können: Bei  $C_{40}H_{82}$  ist die Anzahl an Batches ( $M = 4$ ), die verteilt werden können, kleiner als die Anzahl an zur Verfügung stehenden Prozessoren ( $p = 8$ ), so dass einige Prozessoren im Leerlauf sind und ein schlechter Speed-up von  $S(8) = 3.5$  resultiert. Bei  $C_{200}H_{402}$  sorgt dagegen der hohe sequentielle Zeitanteil von  $f = 27\%$  für den schlechten Speed-up ( $S(8) = 2.7$ ), was ein Vergleich mit dem theoretisch erreichbaren Speed-up ( $S^*(8) = 2.8$ ) zeigt. Bei der Verwendung der cc-pVTZ-Basis sind die Speed-ups besser als 90 % des theoretischen Werts: Beispielsweise wird für  $C_{20}H_{42}$  ein Speed-up von 26.7 bei Verwendung von 32 Prozessoren beobachtet im Vergleich zu einem theoretisch erreichbaren Speed-up von 28.8.

Für das System  $C_{10}H_{22}$  unter Verwendung des cc-pVTZ-Basissatzes wird die statische und die dynamische Lastverteilung verglichen (siehe Abb. 4.16). Der Speed-up bei Verwendung von acht Prozessoren und der dynamischen Lastverteilung beträgt  $S(8) = 7.6$  (siehe auch Tab. 4.13), wohingegen bei Verwendung der statischen Lastverteilung ein geringerer Speed-up von  $S(8) = 5.8$  resultiert.

Das zur Zeit größte System, das mit der AO-MP2-Methode berechnet wurde, ist das Diels-Alder-Ribozym (siehe Kap. 7) bestehend aus 1664 Atomen mit 19 182 Basisfunktionen (SOS-AO-MP2/6-31G\*\*). Damit konnte mit der parallelen Version der AO-MP2-Methode und bei Verwendung von 15 Prozessoren die Korrelationsenergie in 26 Tagen berechnet werden, während eine serielle Ausführung mehr als 250 Tage benötigen würde.

Tabelle 4.13: Rechenzeiten (in Sekunden) und Speed-up für die parallele Ausführung der AO-MP2-Methode. Gesamtzeit bei Benutzung eines Prozesses  $t(1)$ , Gesamtzeit bei Benutzung von  $p$  Prozessen  $t(p)$ , Leerlaufzeit  $t_c(p)$ , Rechenzeit für den sequentiellen Programmcode  $\sigma$ , prozentualer Anteil an sequentiellen Programmcode an der Gesamtzeit  $f$ , Speed-up  $S(p)$ , idealer Speed-up bei Benutzung von  $p$  Prozessen  $S^*(p)$  und maximal erreichbarer Speed-up  $S_{max}^*$ .

	Basis	N	p	$t(1)$	$t(8)$	$t_c(8)$	$\sigma$	$f$	$S(8)$	$S^*(8)$	$S_{max}^*$
$C_{40}H_{82}$	6-31G*	764	8 <sup>(a)</sup>	13993	4034	1313	1111	7.9%	3.5	5.1	13
$C_{200}H_{402}$	6-31G*	3804	8 <sup>(a)</sup>	125762	46266	1195	33544	26.7%	2.7	2.8	4
$C_5H_{12}$	cc-pVTZ	318	8 <sup>(a)</sup>	88534	14352	2756	604	0.7%	6.2	7.6	147
$C_{10}H_{22}$	cc-pVTZ	608	8 <sup>(a)</sup>	774766	101813	2457	2869	0.4%	7.6	7.8	270
$C_{20}H_{42}$	cc-pVTZ	1188	32 <sup>(b)</sup>	1980999 <sup>(c)</sup>	74248	5432	7133	0.4%	26.7	28.8	278
$C_{40}H_{42}$	cc-pVTZ	2348	32 <sup>(b)</sup>	5443187 <sup>(c)</sup>	234846	22547	43561	0.8%	23.2	25.6	125
Ribozyme	6-31G**	5697	8 <sup>(b)</sup>	1431013 <sup>(c)</sup>	229204	7263	49216	3.4%	6.2	6.4	29

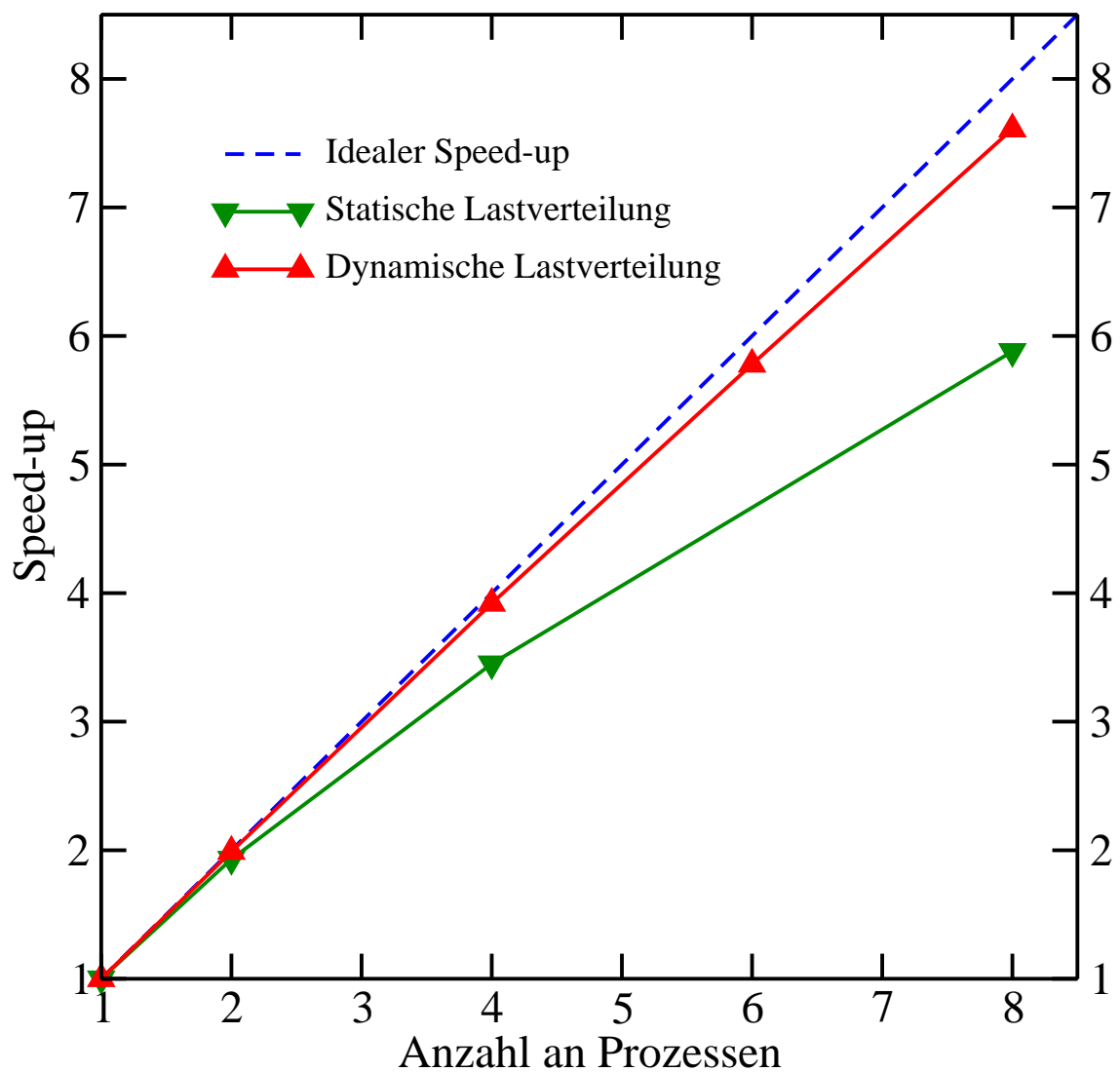
<sup>(a)</sup> Intel Xeon EM64T 3.0 GHz, 4 GB RAM

<sup>(b)</sup> Intel Xeon EM64T Dualcore 2.66 GHz, 8 GB RAM

<sup>(c)</sup> Die Gesamtrechenzeit für die sequentielle Ausführung wurde aus der parallelen Rechnung durch Summation der einzelnen Prozesszeiten bestimmt.



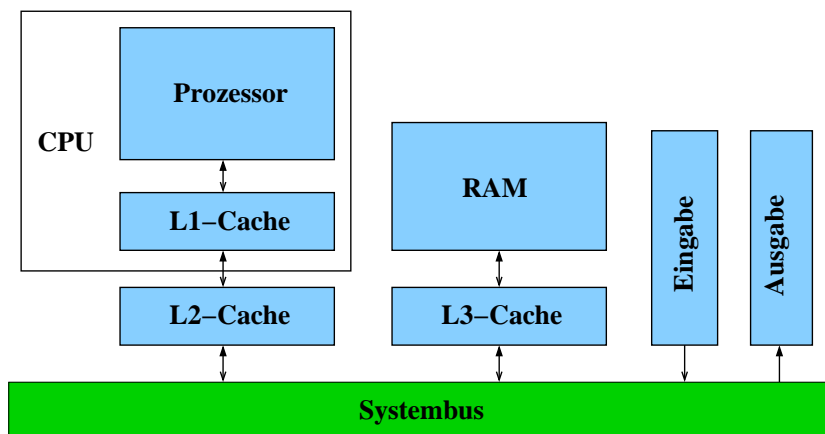
Abbildung 4.16: Speed-up der parallelen AO-MP2-Methode für das lineare Alkan  $C_{10}H_{22}$  (AO-MP2/cc-pVTZ) bei Verwendung der statischen bzw. der dynamischen Lastverteilung.



### 4.8.3 Matrix-Matrix-Multiplikation mit Hyper-Threading

Die meisten heute verwendeten Computer sind nach der Von-Neumann-Architektur aufgebaut, bei der die Recheneinheit (CPU), die Speichereinheit (RAM) und die Einheiten für Ein- und Ausgabe über einen Systembus verbunden sind (siehe Abb. 4.17). Da sich die CPU-Geschwindigkeit in den letzten Jahren erheblich schneller als die

Abbildung 4.17: Architektur einer von-Neumann-Recheneinheit.



Geschwindigkeit der Speichereinheit entwickelt hat, wird die Rechenzeit meist nicht mehr durch die Geschwindigkeit der CPU vorgegeben, sondern durch den Transport der Programme und Daten in die CPU-Einheit. Dieser Effekt wird als Von-Neumann-Flaschenhals [110] bezeichnet. Zwischenspeicher (*Caches*) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und Speichergröße (Level 1-3) sollen diese Entwicklung abschwächen.

Bei der Berechnung der Korrelationsenergie mit AO-MP2 wie auch bei den konventionellen Korrelationsmethoden ist die Transformation der Vierzentrenintegrale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (siehe Kap. 4.6.2). Die hierfür benötigte Matrixmultiplikation

$$C_{ij} = \sum_k^N A_{ik} B_{ki} \quad (4.79)$$

hat deshalb großen Einfluss auf die Rechenzeit von AO-MP2. Standardmäßig wird dabei meist die Routine DGEMM (*Double-precision general matrix multiply*) aus der BLAS-Bibliothek (*Basic linear algebra subprograms*) verwendet, deren Rechenaufwand mit  $\mathcal{O}(N^3)$  skaliert ( $N$  ist die Dimension der Matrix). Bei dünn besetzten Matrizen kann das Skalenverhalten durch die Verwendung der CSR-Multiplikation (*Compressed sparse row*) auf linear reduziert werden [52]. Allerdings zeigt die CSR-Multiplikation bei weniger dünn besetzten Matrizen und Verwendung strenger Thres-

holds große Vorfaktoren. Eine Alternative bildet die BCSR-Multiplikation (*Blocked compressed sparse row*), die über eine Einteilung in Submatrizen den Vorfaktor verringern kann [52]. Hier wird für die Multiplikation der Submatrizen DGEMM und für die Verwaltung der Submatrizen CSR verwendet.

In dieser Arbeit wurden parallelisierte Versionen der Multiplikationsroutinen CSR und BCSR für einen gemeinsamen Adressraum entwickelt, die auf Mehrkernprozessoren Anwendung finden können. In der parallelen Ausführung werden die einzelnen Zeilen der Produktmatrix von verschiedenen Threads berechnet, wobei eine statische Verteilung der Zeilen auf die Threads verwendet wird.

Als Beispiel soll die Matrixmultiplikation  $\mathbf{P}_{\text{occ}} \cdot \mathbf{F}$  betrachtet werden, wobei  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$  die Einteilchendichtematrix und der  $\mathbf{F}$  die Fockmatrix bezeichnet. Dieses Produkt wird beispielsweise für die Berechnung der Pseudodichtematrix  $\mathbf{P}$  benötigt (siehe Gl. 4.9). Für die Matrixmultiplikation eines DNA-Fragments DNA(A-T)<sub>32</sub> (21 442 Basisfunktionen) werden bei Verwendung von DGEMM (Intel MKL 10.0) 1859 s benötigt<sup>4</sup>. Die Rechenzeit der CSR-Multiplikation ist stark von dem Threshold  $\vartheta_{\text{sp}}$  abhängig: Beträgt die Rechenzeit bei einer Genauigkeit von  $\text{RMSD} < 10^{-6}$  noch 138 s, so werden für eine Genauigkeit von  $\text{RMSD} < 10^{-8}$  schon 732 s benötigt (siehe Abb. 4.18 oben). Die Rechenzeit für die BCSR-Multiplikation mit einer durchschnittlichen Blockgröße von 100 beträgt dagegen für eine Genauigkeit von  $\text{RMSD} < 10^{-8}$  nur 216 s.

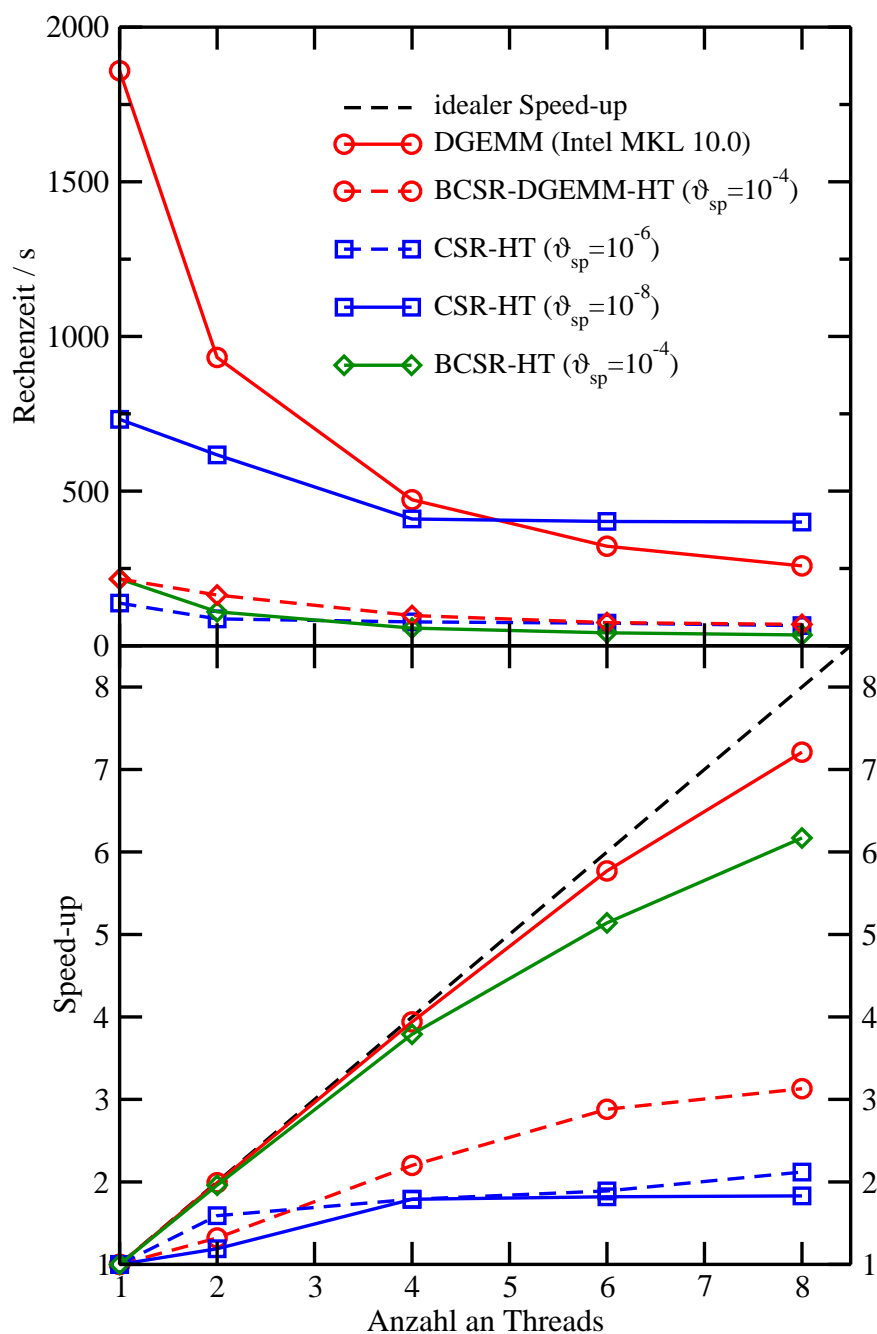
Die MKL-Routine DGEMM zeigt einen sehr kleinen Vorfaktor und eine sehr gute Effizienz bei der Benutzung von Hyper-Threading. Die Effizienz beträgt 93 % bei der Benutzung von acht Threads. Für dünn besetzte Matrizen zeigt die BCSR-gegenüber der CSR-Multiplikation deutliche Vorteile. Auch bei der Benutzung von Hyper-Threading ist die BCSR-HT-Multiplikation der CSR-HT-Multiplikation vorzuziehen. Während der Speed-up der CSR-Multiplikation nicht besser als zwei wird und bei der Verwendung von acht Threads eine Effizienz von nur 24 % aufweist, zeigt die BCSR-Multiplikation bei acht Threads einen Speed-up von 6.2, was einer Effizienz von 78 % entspricht.

---

<sup>4</sup>Alle Zeitmessungen wurden auf der Rechnerarchitektur Intel Xeon EM64T 2x Quadcore 2.86 GHz, 16 GB RAM durchgeführt.

---

Abbildung 4.18: Rechenzeit (in Sekunden) und Speed-up für die Matrix-Matrix-Multiplikation  $\mathbf{P}_{\text{occ}} \cdot \mathbf{F}$  des DNA-Fragments DNA(A-T)<sub>32</sub> (21 442 Basisfunktionen) mit DGEMM-HT (Intel MKL 10.0), CSR-HT ( $\vartheta_{\text{sp}} = 10^{-6}/10^{-8}$ ), BCSR-DGEMM-HT und BCSR-HT (Blockgröße 100,  $\vartheta_{\text{sp}} = 10^{-4}$ ) unter Verwendung der Hyper-Threading-Technologie (HT).



# 5 Linear skalierende CDD-basierte Møller-Plesset-Störungstheorie mittels Cholesky-Lokalisierung

## 5.1 Motivation

Eine Alternative zur AO-basierten Formulierung einer linear skalierenden Møller-Plesset-Methode ist durch die Verwendung lokalisierter Molekülorbitale (LMO) gegeben. Unter den zahlreichen Lokalisierungsmethoden, von denen die wichtigsten in Kap. 5.2 kurz gegenübergestellt werden, zeigt die von Aquilante *et al.* [36] kürzlich veröffentlichte Lokalisierung mittels Cholesky-Zerlegung der Dichtematrix (CDD, *Cholesky-decomposed density*) zwei entscheidende Vorteile: Zum einen kann die Cholesky-Zerlegung für molekulare Systeme mit linear skalierendem Aufwand durchgeführt werden [111] und zum anderen werden durch die Cholesky-Zerlegung der virtuellen Dichtematrix, im Gegensatz zur häufig verwendeten Methode der Projektion der Atomorbitale gegen den besetzten Raum (PAO), orthogonale MOs erhalten, die eine bessere Lokalisierung aufweisen.

In Kap. 5.3 wird der Einfluss der Integralkompensation auf die Anzahl signifikanter Integrale in Hinblick auf die Effizienz und die Genauigkeit der CDD-basierten im Vergleich zur AO-basierten MP2-Methode für die Coulomb-artige Integralkontraktion untersucht. Abschließend wird in Kap. 5.4 auf das Integralscreening eingegangen, wobei ein großer Vorteil der CDD-MP2-Methode in der direkten Ausnutzung einer  $R^{-6}$ -Abstandsabhängigkeit der Ladungsverteilungen in den Zweielektronenintegralen liegt, während die AO-MP2-Methode nur eine  $R^{-4}$ -Abstandsabhängigkeit zeigt.

## 5.2 Lokalisierungsmethoden

Die kanonischen Molekülorbitale, die im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie erhalten werden, sind in der Regel über das gesamte Molekül delokalisiert (siehe Abb. 2.3(a)). Aufgrund der quadratisch skalierenden Anzahl signifikanter Elemente in der Koeffizi-

entenzmatrix  $\mathbf{C}$  ist es nicht möglich, einen linear skalierenden Algorithmus zu formulieren. Aufgrund der Invarianz der Hartree-Fock-Wellenfunktion gegenüber unitären Transformationen (Orbitalrotation)

$$L_{\text{occ},\mu j} = \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i} U_{ij} \quad \text{mit} \quad \mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = 1 \quad (5.1)$$

können allerdings lokalisierte Molekülorbitale (LMOs) formuliert werden, ohne eine Änderung in observable Größen, wie Energie, Elektronendichte, Struktur oder anderen molekularen Eigenschaften, zu bewirken [45, 112]. Im Gegensatz zum quadratischen Skalenverhalten der kanonischen Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$  skaliert die Anzahl signifikanter Elemente der lokalisierten Koeffizientenmatrix  $\mathbf{L}_{\text{occ}}$  für molekulare Systeme mit signifikantem HOMO-LUMO-Abstand ebenfalls linear, so wie die Anzahl der signifikanten Elemente der Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$ .

Für die besetzten MOs sind eine Vielzahl von Lokalisierungsmethoden in der Literatur bekannt, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz gegenüber gestellt werden:

- Bei der Lokalisierungsmethode nach Foster und Boys [113, 114] wird der Erwartungswert für den Abstand zweier Elektronen minimiert

$$\sum_i^{\text{occ}} (ii|r_{12}^2|ii) \stackrel{!}{=} \min, \quad (5.2)$$

wobei der Rechenaufwand mit  $\mathcal{O}(N^5)$  skaliert, aber auf  $\mathcal{O}(N^3)$  reduziert werden kann [44]:

$$\sum_i^{\text{occ}} |(i|r|i)|^2 \stackrel{!}{=} \max. \quad (5.3)$$

Von Nachteil ist eine fehlende Trennung zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen bei Mehrfachbindungen.

- Edminston und Ruedenberg [115, 116] maximieren den Erwartungswert für die Elektronenabstoßung

$$\sum_i^{\text{occ}} (ii|r_{12}^{-1}|ii) \stackrel{!}{=} \max. \quad (5.4)$$

Hier skaliert der Rechenaufwand prinzipiell mit  $\mathcal{O}(N^5)$ , wobei es Subotnik *et al.* [117] vor kurzem gelang, das Skalenverhalten ebenfalls auf  $\mathcal{O}(N^3)$  zu reduzieren.

- Pipek und Mezey [118] minimieren die Anzahl der Atome, an denen das Orbital lokalisiert ist

$$\sum_i^{\text{occ}} \sum_A^M |(i|\hat{P}_A|i)|^2 \stackrel{!}{=} \max \quad (5.5)$$

mit dem Projektor  $\hat{P}_A$ , der ein gegebenes Orbital  $i$  auf die entsprechenden Atomorbitale mit dem Atomzentrum  $A$  projiziert. Diese Methode wird häufig verwendet, da die lokalisierten Orbitale eine  $\sigma/\pi$ -Trennung aufweisen und das Verfahren schnell konvergiert [119].

- Die Cholesky-Zerlegung der besetzten Dichtematrix

$$\mathbf{P}_{\text{occ}} = \mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}'} \mathbf{D} \left( \mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}'} \right)^{\text{T}} \quad (5.6)$$

bietet ebenfalls eine Möglichkeit zur Lokalisierung [36]. Die positiv-definite Diagonalmatrix  $\mathbf{D}$  kann in  $\mathbf{D} = \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{D}^{1/2}$  zerlegt und in den Cholesky-Vektor  $\mathbf{L}$  integriert werden [120]

$$\mathbf{P}_{\text{occ}} = \mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}} \left( \mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}} \right)^{\text{T}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}} = \mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}'} \mathbf{D}^{1/2}. \quad (5.7)$$

Die Cholesky-Zerlegung besitzt gegenüber den anderen Methoden zwei entscheidende Vorteile: (1) Der Algorithmus ist nicht iterativ und (2) kann mit linear skalierendem Rechenaufwand durchgeführt werden. Ein linear skalierender Algorithmus zur Cholesky-Zerlegung von positiv-semidefiniten Matrizen kann prinzipiell durch eine Erweiterung der von Schweizer *et al.* [111, 121] kürzlich veröffentlichten Cholesky-Zerlegung von positiv-definiten Matrizen formuliert werden.

Nach den besetzten MOs wird die Lokalisierung der virtuellen MOs betrachtet. Die Lokalisierung der virtuellen MOs nach Foster-Boys, Edmiston-Ruedenberg oder Pipek-Mezey konvergieren viel schlechter als die Lokalisierung besetzter MOs und sind typischerweise nicht sehr lokal. Deshalb werden alternativ folgende Methoden verwendet:

- Durch Projektion der Atomorbitale (PAO) gegen den besetzten Raum mit dem Projektor

$$\hat{P} = \left( 1 - \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right) \quad (5.8)$$

wird ein Satz nicht-orthogonaler LMOs erzeugt

$$\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{PAO}} = \mathbf{1} - \mathbf{P}_{\text{occ}} \mathbf{S}, \quad (5.9)$$

die ungünstigerweise nachträglich orthogonalisiert werden müssen.

- Dagegen liefert die Cholesky-Zerlegung der virtuellen Dichtematrix

$$\mathbf{P}_{\text{virt}} = \mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{CD}} (\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{CD}})^{\text{T}} \quad (5.10)$$

orthogonale LMOs, die wesentlich lokaler sind als PAOs. Zusätzlich gelten bei der Cholesky-Zerlegung virtueller Orbitale die schon bei den besetzten Orbitalen erwähnten Vorteile.

In Tab. 5.1 ist die Anzahl signifikanter Elemente ( $\geq 10^{-6}$ ) der konventionellen und lokalisierten Koeffizientenmatrix sowie der besetzten und virtuellen Dichtematrix für lineare Alkane, DNA-Fragmente und Kohlenstoffnanoröhrchen mit der 6-31G\*-Basis gezeigt. Dabei zeigen die Dichtematrizen und die lokalisierten Molekülorbitale für die linearen Alkane und die DNA-Fragmente ein asymptotisch lineares Skalenverhalten. Das Einsetzen des linearen Skalenverhaltens ist ungefähr bei gleicher Systemgröße zu beobachten ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42} \rightarrow \text{C}_{40}\text{H}_{82}$ :  $N^{1.3-1.6}$ ), wobei die virtuelle Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$  das schlechteste Skalenverhalten zeigt. Für die elektronisch delokalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen skaliert sowohl die Anzahl der signifikanten Elemente der Dichtematrix als auch die der lokalisierten Koeffizientenmatrizen quadratisch. Die Koeffizientenmatrix kann zwar lokalisiert und dadurch die Anzahl der signifikanten Elemente reduziert werden, wobei allerdings kein lineares Skalenverhalten erreicht wird.

In Tab. 5.2 sind die entsprechenden Angaben für lineare Alkane unter Verwendung der Basissätze cc-pVXZ mit X = D, T und Q aufgeführt. Sowohl bei der Dichtematrix als auch bei den lokalisierten Koeffizientenmatrizen wird bei größeren Basissätzen eine Zunahme der Anzahl signifikanter Elemente beobachtet. Das lineare Skalenverhalten der Anzahl signifikanter Elemente in der besetzten Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$  setzt bei allen Basissätzen ungefähr gleich ein. Bei einer Vergrößerung des Systems von  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  auf  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$  wird dabei ein Skalenverhalten von  $N^{1.2-1.3}$  beobachtet (siehe auch Kap. 4.7.3). Allerdings ist durch die Verwendung eines einheitlichen Thresholds von  $10^{-6}$  kein Kriterium bezüglich einer vergleichbaren Genauigkeit gegeben (siehe Kap. 4.7.3), so dass hier weiterführende Untersuchungen zur Genauigkeit notwendig sein werden.



Tabelle 5.1: Anzahl (in Tausend) an signifikanten Matrixelementen ( $\geq 10^{-6}$ ) der kanonischen Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ , der besetzten Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$ , der virtuellen Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$ , der Pipek-Mezey-lokaliserten Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{PM}}$ , der projizierten Atomorbitale  $\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{PAO}}$  und der Cholesky-lokaliserten Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}}$  und  $\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{CD}}$  für lineare Alkane, DNA-Fragmente und Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0) unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*. In Klammern ist jeweils das Skalenverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

	$\mathbf{C}$		$\mathbf{P}_{\text{occ}}$		$\mathbf{P}_{\text{virt}}$		$\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{PM}}$		$\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{PAO}}$		$\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}}$		$\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{CD}}$	
<b>Lineare Alkane</b>														
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	7	—	7	—	7	—	2	—	7	—	1	—	4	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	25	(2.0)	28	(2.0)	29	(2.0)	7	(2.0)	28	(2.0)	5	(2.0)	13	(2.0)
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	98	(2.0)	88	(1.7)	110	(2.0)	21	(1.6)	100	(1.8)	17	(1.8)	46	(1.8)
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	387	(2.0)	213	(1.3)	333	(1.6)	52	(1.3)	259	(1.4)	41	(1.3)	125	(1.4)
$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	868	(2.0)	337	(1.1)	560	(1.3)	82	(1.1)	419	(1.2)	65	(1.2)	205	(1.2)
$\text{C}_{80}\text{H}_{162}$	1541	(2.0)	462	(1.1)	787	(1.2)	112	(1.1)	579	(1.1)	89	(1.1)	286	(1.2)
<b>DNA-Fragmente</b>														
$\text{DNA}(\text{A-T})_1$	327	—	257	—	331	—	60	—	293	—	56	—	137	—
$\text{DNA}(\text{A-T})_2$	1509	(2.0)	1086	(1.9)	1525	(2.0)	261	(1.9)	1297	(1.9)	244	(1.9)	597	(1.9)
$\text{DNA}(\text{A-T})_4$	6379	(2.0)	3537	(1.6)	6339	(2.0)	872	(1.7)	4782	(1.8)	841	(1.7)	2147	(1.8)
$\text{DNA}(\text{A-T})_8$	25868	(2.0)	8678	(1.3)	20371	(1.6)	2150	(1.3)	12777	(1.4)	2134	(1.3)	5840	(1.4)
$\text{DNA}(\text{A-T})_{16}$	102572	(2.0)	18962	(1.1)	49614	(1.3)	4706	(1.1)	28827	(1.2)	4725	(1.1)	13270	(1.2)
<b>Nanotubes</b>														
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{20}\text{H}_{10}$	122	—	120	—	122	—	23	—	122	—	21	—	59	—
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{40}\text{H}_{10}$	420	(2.0)	414	(2.0)	422	(2.0)	80	(2.0)	421	(2.0)	73	(2.0)	203	(2.0)
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{80}\text{H}_{10}$	1533	(2.0)	1496	(2.0)	1559	(2.0)	300	(2.0)	1539	(2.0)	273	(2.0)	744	(2.0)
$\text{CNT}(5.0)\text{-C}_{160}\text{H}_{10}$	5774	(2.0)	5635	(2.0)	5873	(2.0)	1113	(1.9)	5721	(2.0)	1040	(2.0)	2712	(1.9)

Tabelle 5.2: Anzahl (in Tausend) an signifikanten Matrixelementen ( $\geq 10^{-6}$ ) der kanonischen Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ , der besetzten Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{occ}}$ , der virtuellen Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{virt}}$ , der Pipek-Mezey-lokaliserten Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{PM}}$ , der projizierten Atomorbitale  $\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{PAO}}$  und der Cholesky-lokaliserten Koeffizientenmatrizen  $\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}}$  und  $\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{CD}}$  für lineare Alkanen unter Verwendung des Basissatzes cc-pVXZ (X = D, T und Q). In Klammern ist jeweils das Skalenverhalten  $N^x$  zum nächst kleineren Molekül angegeben.

	$\mathbf{C}$		$\mathbf{P}_{\text{occ}}$		$\mathbf{P}_{\text{virt}}$		$\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{PM}}$		$\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{PAO}}$		$\mathbf{L}_{\text{occ}}^{\text{CD}}$		$\mathbf{L}_{\text{virt}}^{\text{CD}}$	
<b>cc-pVDZ</b>														
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13	—	14	—	14	—	2	—	14	—	2	—	8	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	48	(2.1)	50	(1.9)	53	(2.0)	9	(2.0)	53	(2.0)	9	(2.0)	28	(2.0)
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	187	(2.0)	153	(1.7)	204	(2.0)	31	(1.8)	192	(1.9)	30	(1.9)	95	(1.8)
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	727	(2.0)	373	(1.3)	693	(1.8)	79	(1.4)	544	(1.5)	80	(1.5)	246	(1.4)
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	1628	(2.0)	593	(1.2)	1228	(1.4)	127	(1.2)	900	(1.3)	131	(1.2)	403	(1.2)
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>	2878	(2.0)	814	(1.1)	1764	(1.3)	175	(1.1)	1257	(1.2)	182	(1.2)	560	(1.2)
<b>cc-pVTZ</b>														
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82	—	76	—	87	—	6	—	87	—	5	—	46	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	307	(2.0)	232	(1.7)	322	(2.0)	21	(2.0)	320	(2.0)	19	(2.0)	172	(2.0)
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	1187	(2.0)	602	(1.4)	1232	(2.0)	63	(1.6)	1117	(1.9)	61	(1.8)	564	(1.8)
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	4624	(2.0)	1358	(1.2)	4350	(1.9)	150	(1.3)	3087	(1.5)	158	(1.4)	1493	(1.4)
C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	10268	(2.0)	2114	(1.1)	7998	(1.5)	238	(1.1)	5107	(1.3)	255	(1.2)	2521	(1.3)
C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>	18076	(2.0)	2870	(1.1)	11688	(1.3)	325	(1.1)	7127	(1.2)	353	(1.1)	3608	(1.3)
<b>cc-pVQZ</b>														
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	358	—	198	—	352	—	12	—	351	—	11	—	190	—
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1352	(2.1)	568	(1.6)	1293	(2.0)	40	(1.9)	1285	(2.0)	40	(2.0)	681	(2.0)
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	5152	(2.0)	1443	(1.4)	4942	(2.0)	117	(1.6)	4473	(1.9)	127	(1.7)	2156	(1.7)
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	19999	(2.0)	3271	(1.2)	18095	(1.9)	290	(1.3)	12553	(1.5)	334	(1.4)	5544	(1.4)

### 5.3 Integralkompensation

In der konventionellen sowie in der lokalisierten MO-Basis besitzen alle Coulombartigen Integralprodukte aufgrund der Kontraktion eines Integrals mit sich selbst (Quadrierung) ein positives Vorzeichen:

$$\text{MO-MP2 :} \quad (ia|jb)(ia|jb) = (ia|jb)^2 \quad \in \mathbb{R}_{\geq 0} \quad \forall i, j, a, b \quad (5.11)$$

und

$$\text{CDD-MP2 :} \quad (i\bar{a}|\bar{j}\bar{b})(i\bar{a}|\bar{j}\bar{b}) = (i\bar{a}|\bar{j}\bar{b})^2 \quad \in \mathbb{R}_{\geq 0} \quad \forall i, j, a, b. \quad (5.12)$$

Im Gegensatz dazu haben die Integralprodukte der AO-MP2-Methode, sowohl die halbtransformierten als auch die volltransformierten Integrale, unterschiedliche Vorzeichen:

$$\text{AO-MP2 (HTI) :} \quad (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\sigma}) \quad \in \mathbb{R} \quad \forall \mu, \nu, \lambda, \sigma \quad (5.13)$$

und

$$\text{AO-MP2 (FTI) :} \quad (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad \in \mathbb{R} \quad \forall \mu, \nu, \lambda, \sigma, \quad (5.14)$$

wodurch sich Integralprodukte teilweise gegenseitig kompensieren. Die hypothetische Energie  $E_{\text{abs}}$ , die durch eine Summation von Absolutwerten der Integralprodukte gebildet wird

$$E_{\text{abs}} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} |(\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\sigma})| \geq \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda\sigma}) \quad (5.15)$$

ist stets größer als die tatsächliche Energie. Durch die Integralkompensation resultieren zwei gegenläufige Effekte, welche die Anzahl signifikanter Integrale und damit auch die Effizienz der CDD-MP2-Methode beeinflussen:

- Die Anzahl der numerisch signifikanten Beiträge ist für einen vorgegebenen *Threshold* bei der AO-basierten Methode größer als bei der CDD-basierten Methode, da für die Bildung der Energie durch die gegenseitige Kompensation mehr Integralprodukte benötigt werden.
- Der numerische Fehler, der durch Vernachlässigung nichtsignifikanter Beiträge verursacht wird, ist bei der AO-basierten Methode kleiner als bei der CDD-basierten Methode, da sich auch die nichtsignifikanten Beiträge teilweise kompensieren und somit den Fehler reduzieren. Bei der CDD-basierten Methode ist der Fehler direkt durch die Summe der nichtsignifikanter Beiträge gegeben.

Die Effekte, die aus der Integralkompensation resultieren, sollen am Beispiel eines linearen Alkans  $C_5H_{12}$  verdeutlicht werden: Für den Laplace-Punkt ( $\omega = 1.0$ ,  $t = 0.0$ ) beträgt die Energie  $E_{\text{abs}} = 18.8$  Hartree, während die tatsächliche Energie nur 2.2 Hartree beträgt. Das bedeutet, dass 88 % der berechneten Integralprodukte sich gegenseitig kompensieren.

Die Anzahl der signifikanten Integralprodukte  $(\underline{\mu}\bar{\nu}|\lambda\sigma)(\mu\nu|\underline{\lambda}\bar{\sigma})$  ist bei allen Thresholds deutlich größer als die Anzahl der signifikanten Integralprodukte  $(\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b})^2$  (siehe Tab. 5.3). Beispielsweise sind bei der AO-basierten Methode fast 10 Millionen Integralprodukte größer als  $10^{-8}$ , während bei der CDD-basierten Methode nur ca. 450 Tausend Integralprodukte signifikant sind, so dass bei AO-MP2 ungefähr 22-mal mehr Integrale berechnet werden müssen als bei CDD-MP2. Dagegen ist der Fehler bei der CDD-basierten Methode eine Größenordnung schlechter als bei der AO-basierten Methode. Allerdings oszilliert der Fehler der AO-basierten Methode um den exakten Wert, während die CDD-basierte Methode eine untere Schranke zum exakten Coulomb-artigen MP2-Energierterm bildet. Bei gleicher Genauigkeit (AO-MP2:  $10^{-8}$ , CDD-MP2:  $10^{-9}$ ) werden bei der CDD-basierten gegenüber der AO-basierten MP2-Methode für das lineare Alkan  $C_5H_{12}$  unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* ungefähr 13-mal weniger Integrale berechnet. Der formale Mehraufwand  $N^4/\text{occ}^2\text{virt}^2$  beträgt 40 (siehe Tab. 4.3).

## 5.4 Integralscreening

Das Screening für die CDD-basierte MP2-Methode ändert sich gegenüber AO-MP2 (siehe Kap. 4.5) wie folgt:

- Die Dimension der Screeningmatrizen reduziert sich von  $N^2$  (AO-MP2) auf  $\text{occ}^2\text{virt}^2$  (CDD-MP2), wodurch der Rechenaufwand des Screenings reduziert wird.
- Andererseits erhöht sich der Rechenaufwand für das Screening, da die Integralabschätzung bei CDD-MP2 nicht über Schalen formuliert werden kann (vgl. Gl. 4.64).
- Für das MBIE-Screening in der CDD-Basis wird eine Distanzabhängigkeit von  $R^{-6}$  beobachtet, so dass sich gegenüber der  $R^{-4}$ -Abhängigkeit bei Verwendung der AO-Basis die Anzahl signifikanter Integrale deutlich reduzieren wird.

Da sich die Effekte gegenläufig verhalten, kann zum derzeitigen Zeitpunkt noch keine entgeltliche Einschätzung der Effizienz beider Methoden gegeben werden. Erste Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass die CDD-MP2-Methode vor allem bei größeren Basissätzen Vorteile gegenüber der AO-MP2-Methode zeigt.

Tabelle 5.3: Anzahl (in Tausend) numerisch signifikanter Integralprodukte der AO- und CDD-basierten MP2-Methode (Lokalisierung mittels Cholesky-Zerlegung der Pseudodichtematrizen) und die resultierende numerische Genauigkeit  $\Delta E$  (in  $\mu\text{Hartree}$ ) für das lineare Alkan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (6-31G\*, ein Laplace-Punkt:  $\omega = 1.0$ ,  $t = 0.0$ ).

$\vartheta$	$(\mu\bar{\nu} \lambda\sigma)(\mu\nu \underline{\lambda}\bar{\sigma})$		$(i\bar{a} j\bar{b})^2$	
	Anzahl	$\Delta E$	Anzahl	$\Delta E$
$10^{-4}$	18	187579	2	635391
$10^{-5}$	201	-11702	17	221714
$10^{-6}$	1221	-5605	69	55812
$10^{-7}$	4248	-375	203	10307
$10^{-8}$	9895	130	450	1429
$10^{-9}$	17562	3	787	151
$10^{-10}$	25927	1	1137	13
$10^{-11}$	34070	0	1420	1
$10^{-12}$	41418	0	1604	0

### 5.4.1 Schwarz'sches Screening

Die Screeningmatrizen  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{Y}$  werden analog zu Gl. 4.35 und 4.36 gebildet:

$$X_{i\nu}^2 = (i\nu|i\nu) = \sum_{\lambda\sigma} (\lambda\nu|\sigma\nu) L_{\lambda i} L_{\sigma i} \quad (5.16)$$

und

$$Y_{\mu a}^2 = (\mu a|\nu a) = \sum_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\mu\sigma) L_{\lambda a} L_{\sigma a} \quad (5.17)$$

mit den Cholesky-Vektoren  $\mathbf{L}$ , wobei allerdings beliebige LMOs verwendet werden können. Die  $\mathbf{Z}$ -Matrix wird als Minimum der transformierten  $\mathbf{X}$ - und  $\mathbf{Y}$ -Matrix gebildet (siehe Gl. 4.40)

$$Z_{ia} = \min \left( \sum_{\nu} |L_{\nu a}| X_{i\nu}, \sum_{\mu} |L_{\mu i}| Y_{\mu a} \right), \quad (5.18)$$

womit Coulomb-artige Integralprodukte mit

$$(i\bar{a}|j\bar{b})^2 \leq Z_{ia}^2 Z_{jb}^2 \quad (5.19)$$

und Austausch-artige Integralprodukte mit

$$(\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b})(\underline{i}\bar{b}|\underline{j}\bar{a}) \leq Z_{ia}Z_{jb}Z_{ib}Z_{ja} \quad (5.20)$$

abgeschätzt werden können. Analog zur AO-basierten MP2-Methode wird durch das Schwarz'sche Screening bei Coulomb-artigen Integralprodukten keine Abstandsabhängigkeit zwischen den beiden Ladungsverteilungen berücksichtigt, so dass die Anzahl der als signifikant abgeschätzten Integralprodukte quadratisch skaliert.

### 5.4.2 MBIE

Aufgrund der Orthogonalität zwischen besetztem und virtuellem Subraum (siehe Gl. 4.54) fallen bei der MBIE-Gleichung für AO-MP2 die transformierten Terme der Überlappungsmatrix ( $\underline{\mathbf{PSP}}$ ) weg. Da die lokalisierten MOs ebenfalls orthogonal sind gilt

$$\mathcal{M}_{ia}^{(0)} \equiv S_{ia} = \sum_{\mu\nu} L_{\mu i} S_{\mu\nu} L_{\nu a} = \mathbf{0}. \quad (5.21)$$

Damit vereinfacht sich die MBIE-Gleichung (vgl. Gl. 4.50) zu

$$(\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b}) \leq \frac{2\mathcal{M}_{ia}^{(1)}\mathcal{M}_{jb}^{(1)}}{R^3 - R^2}, \quad (5.22)$$

womit sich eine  $R^{-3}$ -Abstandsabhängigkeit für das LMO-transformierte Vierzentrenintegral ergibt und für ein LMO-Integralprodukt

$$(\underline{i}\bar{a}|\underline{j}\bar{b})^2 \leq \frac{2\mathcal{M}_{ia}^{(1)}\mathcal{M}_{jb}^{(1)}}{R^3 - R^2} \frac{2\mathcal{M}_{ia}^{(1)}\mathcal{M}_{jb}^{(1)}}{R^3 - R^2} \quad (5.23)$$

eine  $R^{-6}$ -Abstandsabhängigkeit.

## 5.5 Fazit

Die CDD-MP2-Methode zeigt gegenüber der AO-MP2-Methode eine deutliche Reduktion der Anzahl signifikanter Integrale. Gleichzeitig ist aber auch durch die fehlende Integralkompensation ein Anstieg des numerischen Fehlers durch die Vernachlässigung nichtsignifikanter Integrale zu beobachten. Bei vergleichbarer Genauigkeit werden bei CDD-MP2 gegenüber AO-MP2 für das lineare Alkan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* ungefähr 13-mal weniger Integrale benötigt.

Aufgrund der erforderlichen vollständigen Transformation aller Indizes kann in der CDD-Darstellung eine Vierfachtransformation der Vierzentrenintegrale nicht umgangen werden, so dass die derzeitige Implementierung nur zu Genauigkeitsstudien

an kleinen Molekülen geeignet ist. Die Kombination mit einer RI-Zerlegung der Vierzentrenintegrale zeigt jedoch ein großes Potential der CDD-basierte MP2-Methode [122, 123], vor allem bei Verwendung großer Basissätze.

Bei elektronisch delokalisierten Systemen ist bei der CDD-basierte MP2-Methode im Gegensatz zu AO-MP2 keine Reduktion des Skalenverhalten möglich, da eine Lokalisierung der Molekülorbitale nicht zu einem linearen Skalenverhalten führt. Eine Übersicht der betrachteten Vor- und Nachteile beider Methoden ist in Tab. 5.4 gegeben.

---

Tabelle 5.4: Vergleich der Atomorbital-basierten (AO)-MP2- mit der lokalisierten Molekülorbital-basierten (CDD)-MP2-Methode.

	AO-MP2	CDD-MP2
<b>Lokalisierung</b>	Dichtematrix ist intrinsisch lokal für molekulare Systeme mit signifikantem HOMO-LUMO Abstand	Molekülorbitale sind delokalisiert, daher Lokalisierung erforderlich
<b>Formales Skalenverhalten</b>	Dichtematrix $\mathcal{O}(N^2)$ transformierte Integrale $\mathcal{O}(N^4)$	Koeffizientenmatrix $\mathcal{O}(\text{occ virt})$ transformierte Integrale $\mathcal{O}(\text{occ}^2\text{virt}^2)$
<b>R-Abhängigkeit</b>	$R^{-4}$ bzw. $R^{-6}$	$R^{-6}$
<b>Skalenverhalten der Rechenzeit bei lokalen Systemen</b>	$\mathcal{O}(N)$	$\mathcal{O}(N)$
<b>Skalenverhalten der Rechenzeit bei delokalisierten Systemen</b>	$\mathcal{O}(N^{2-3})$	$\mathcal{O}(N^5)$
<b>Kompensation von Integralbeiträgen</b>	bei Coulomb- und Austausch-artigen MP2-Termen	nur bei Austausch-artigen MP2-Termen
<b>Verwendung geblockter Algorithmen</b>	Matrizen können über Schalen, Atome oder Atomgruppen zusammengefasst (geblockt) werden	nicht möglich



# 6 Intermolekulare Wechselwirkung

## 6.1 Motivation

In diesem Kapitel werden einige ausgewählte Aspekte zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen besprochen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht oder verwendet wurden. Zunächst wird die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie im Rahmen eines supermolekularen Ansatzes besprochen und die dabei entstehenden Fehler untersucht. Im folgenden Abschnitt wird die *Counterpoise*-Korrektur von Boys und Bernardi [91] vorgestellt, die eine einfache und sehr verständliche Methode darstellt, den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) zu korrigieren. Am Beispiel des Benzoldimers werden die Effekte des BSSE und der *Counterpoise*-Korrektur verdeutlicht. Gleichzeitig dient dieser Abschnitt als Vorüberlegung in Bezug auf die Methodengenauigkeit für dispersive Wechselwirkungen, auf die im nächsten Kapitel zurückgegriffen wird. Angeregt durch die Untersuchung an supermolekularen Wechselwirkungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur Verbesserung der Konvergenz von SCF-basierten Verfahren entwickelt, die im letzten Abschnitt vorgestellt wird.

## 6.2 Supermolekularer Ansatz

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Fragmenten  $A$  und  $B$  kann, sofern die verwendete Methode größenkonsistente Ergebnisse liefert, als Differenz der Energie des Gesamtsystems  $E(AB)$  und den Fragmentenergien  $E(A)$  und  $E(B)$  gebildet werden:

$$\Delta E_{WW}(AB) = E(AB) - E(A) - E(B). \quad (6.1)$$

Die Verwendung einer endlichen Basis zur Beschreibung der Wellenfunktion (siehe Kap. 2.2) führt neben dem BSIE (*Basis set incompleteness error*), der durch den Unterschied zwischen endlicher Basis und dem Basissatzlimit

$$E_{\text{BSIE}} = E_{\text{Basissatzlimit}} - E_{\text{Endliche Basis}} \quad (6.2)$$

gegeben ist, zum BSSE (*Basis set superposition error*), der vor allem bei der Berechnung intermolekularer Wechselwirkungsenergien eine wichtige Rolle spielt. Die

Größe beider Basissatzfehler gehen mit der Basissatzgröße asymptotisch gegen Null. Im Gegensatz zum BSIE tritt der BSSE innerhalb eines Basissatzes auf, was am Beispiel der Wechselwirkung zwischen Fragment A und B verdeutlicht werden soll: Bei der Berechnung des Dimers AB kann das Monomer A die Basisfunktionen des Monomers B mitbenutzen und umgekehrt. Damit wird bei der Berechnung des Dimers gegenüber den Monomeren eine künstlich vergrößerte Basis verwendet, wodurch die Energie des Dimers erniedrigt und die Wechselwirkungsenergie überschätzt wird.

Der BSSE tritt auch intramolekular auf. Beispielsweise wurde kürzlich für das Benzolmolekül bei Verwendung der MP2-Methode in Verbindung mit kleinen Basissätzen eine nichtplanare Gleichgewichtsstruktur entdeckt [124], für die der intramolekulare BSSE verantwortlich gemacht werden konnte [125].

### 6.3 Counterpoise-Korrektur

Eine Möglichkeit den BSSE zu korrigieren besteht in der *Counterpoise*-Methode (CP) von Boys und Bernardi [91]. Im Unterschied zur unkorrigierten Wechselwirkungsenergie (Gl. 6.1) lautet der Ausdruck für die *Counterpoise*-korrigierte Wechselwirkungsenergie

$$\Delta E_{WW}^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B), \quad (6.3)$$

wobei der tiefgestellte Index die Struktur und der hochgestellte Index die verwendete Basis angibt. Bei der Berechnung der Monomere in der Dimerbasis ( $E_{AB}^{AB}(A)$  und  $E_{AB}^{AB}(B)$ ) werden für das Monomer A zusätzlich die Basisfunktionen von Monomer B verwendet. Die Größe der BSSE-Korrektur  $\delta_{AB}^{BSSE}$  ist durch

$$\begin{aligned} \delta_{AB}^{BSSE} &= \Delta E_{WW}^{CP}(AB) - \Delta E_{WW}(AB) \\ &= E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) + E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) \end{aligned} \quad (6.4)$$

gegeben.

Zur Berücksichtigung der Monomerrelaxation wird eine Deformationsenergie

$$\Delta E_{\text{deform}}(AB) = E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (6.5)$$

definiert, die aufgewendet wird um das Monomer aus seiner Gleichgewichtsstruktur in die Struktur zu bringen, die es im Dimer einnimmt. Die Deformationsenergie ist stets endotherm und muss durch die Wechselwirkungsenergie überkompensiert werden, wenn das Dimer stabil sein soll. Die *Counterpoise*-korrigierte Wechselwirkungsenergie unter Berücksichtigung der Deformationsenergie lautet somit

$$\begin{aligned} \Delta E^{CP}(AB) &= \Delta E_{WW}^{CP}(AB) + \Delta E_{\text{deform}}(AB) \\ &= E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \\ &\quad - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) + E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B). \end{aligned} \quad (6.6)$$

Die Strukturabhängigkeit der BSSE-Korrektur  $\delta_{AB}^{BSSE}$  bewirkt eine veränderte Gleichgewichtsstruktur. Da der BSSE umso größer ausfällt je kleiner der Abstand zwischen den Fragmenten ist, werden die Gleichgewichtsstrukturen durch den BSSE-Einfluss zu kleineren Abständen verschoben. Der BSSE kann somit als attraktive Kraft zwischen den Fragmenten gedeutet werden und die Korrektur wird daher als Gegenkraft (*Counterpoise*) bezeichnet.

In Abb. 6.1 wird der Effekt des BSSE auf die Wechselwirkungsenergie und auf die Gleichgewichtsstruktur am Beispiel eines Benzoldimers in der Sandwichanordnung auf MP2/6-31G\*\*-Niveau verdeutlicht. Bei der unkorrigierten Potentialkurve wird ein Gleichgewichtsabstand von  $R_{eq} = 3.7 \text{ \AA}$  und eine Wechselwirkungsenergie von  $\Delta E_{WW} = -11 \text{ kJ/mol}$  ermittelt. Durch die *Counterpoise*-Korrektur verschiebt sich der Gleichgewichtsabstand deutlich zu  $R_{eq}^{CP} = 4.2 \text{ \AA}$ , da die BSSE-Korrektur mit dem Abstand abnimmt (siehe Abb. 6.1, Mitte). Die BSSE-korrigierte Wechselwirkungsenergie ist mit  $\Delta E_{WW}^{CP} = -2.8 \text{ kJ/mol}$  wesentlich geringer als die unkorrigierte Wechselwirkungsenergie.

Zur Ermittlung einer *Counterpoise*-korrigierten Gleichgewichtsstruktur werden analytische Gradienten analog zur Energie formuliert [126]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^{CP}(AB)}{\partial R} &= \frac{\partial E_{AB}^{AB}(AB)}{\partial R} \\ &- \frac{\partial E_{AB}^{AB}(A)}{\partial R} - \frac{\partial E_{AB}^{AB}(B)}{\partial R} + \frac{\partial E_{AB}^A(A)}{\partial R} + \frac{\partial E_{AB}^B(B)}{\partial R}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Eine intramolekulare *Counterpoise*-Korrektur ist im Gegensatz zur intermolekularen *Counterpoise*-Korrektur sehr schwierig durchzuführen: Die Definition der Fragmente ist nicht eindeutig und der Aufwand ist aufgrund der großen Anzahl an Fragmenten sehr hoch. Die einzige Möglichkeit den intramolekularen BSSE zu verringern besteht daher meist in einer Vergrößerung der Basis.

## 6.4 Benzoldimer

Das Benzoldimer ist ein beliebtes System zur Untersuchung dispersiver Wechselwirkungen. In der Literatur sind hierzu hochgenaue Rechnungen zu finden [127–131]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienen lediglich als Vorbetrachtung zu den folgenden Untersuchungen zum Diels-Alder-Ribozym (Kap. 7). Das Benzoldimer wird in der Sandwichanordnung betrachtet (siehe Abb. 6.2). Für das Monomer wurde die optimierte Struktur (CCSD(T)/cc-pVQZ) von Gauss und Stanton ( $R(\text{C-C}) = 1.3915 \text{ \AA}$ ;  $R(\text{C-H}) = 1.08 \text{ \AA}$ ;  $D_{6h}$ ) benutzt [132]. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie wurde für verschiedene Monomerabstände

Abbildung 6.1: Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{WW}}$ , *Counterpoise*-Korrektur  $\delta^{\text{BSSE}}$  und *Counterpoise*-korrigierte Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{WW}}^{\text{CP}}$  (in kJ/mol) für das Benzoldimer in Abhängigkeit des Monomerabstandes  $R$  auf HF- und MP2-Niveau unter Verwendung der 6-31G\*\*-Basis.

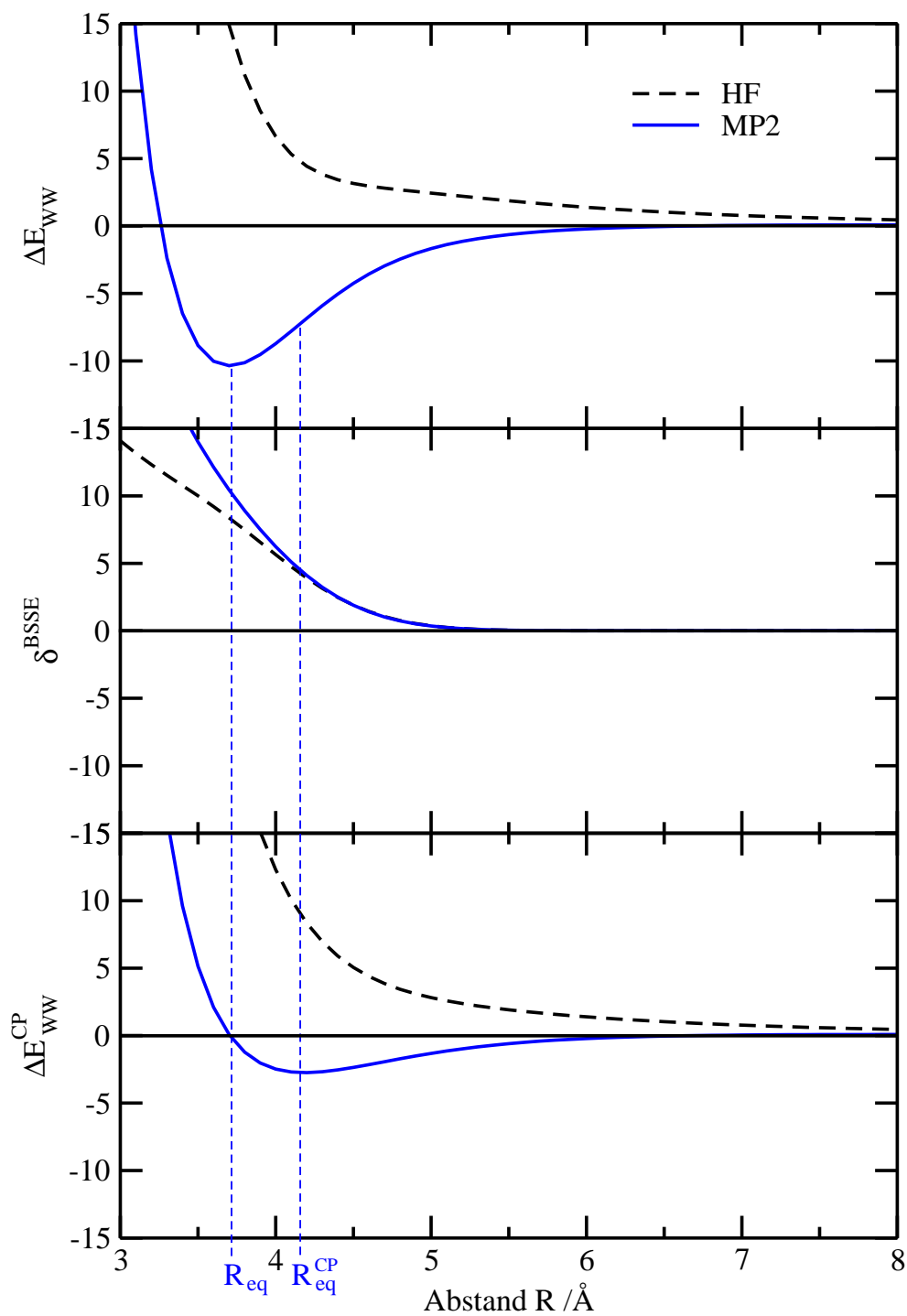
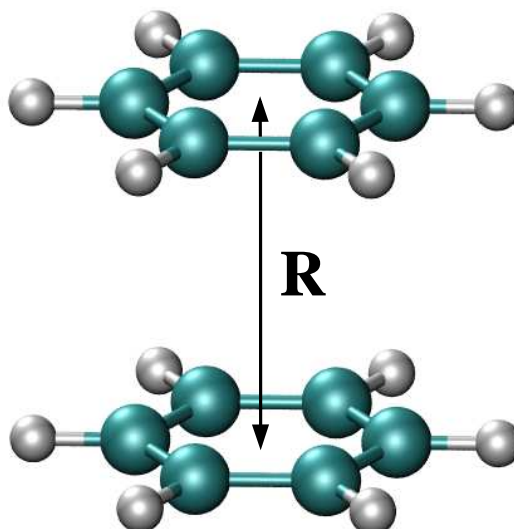


Abbildung 6.2: Struktur des Benzoldimers (Sandwichanordnung) mit Monomerabstand  $R$ .



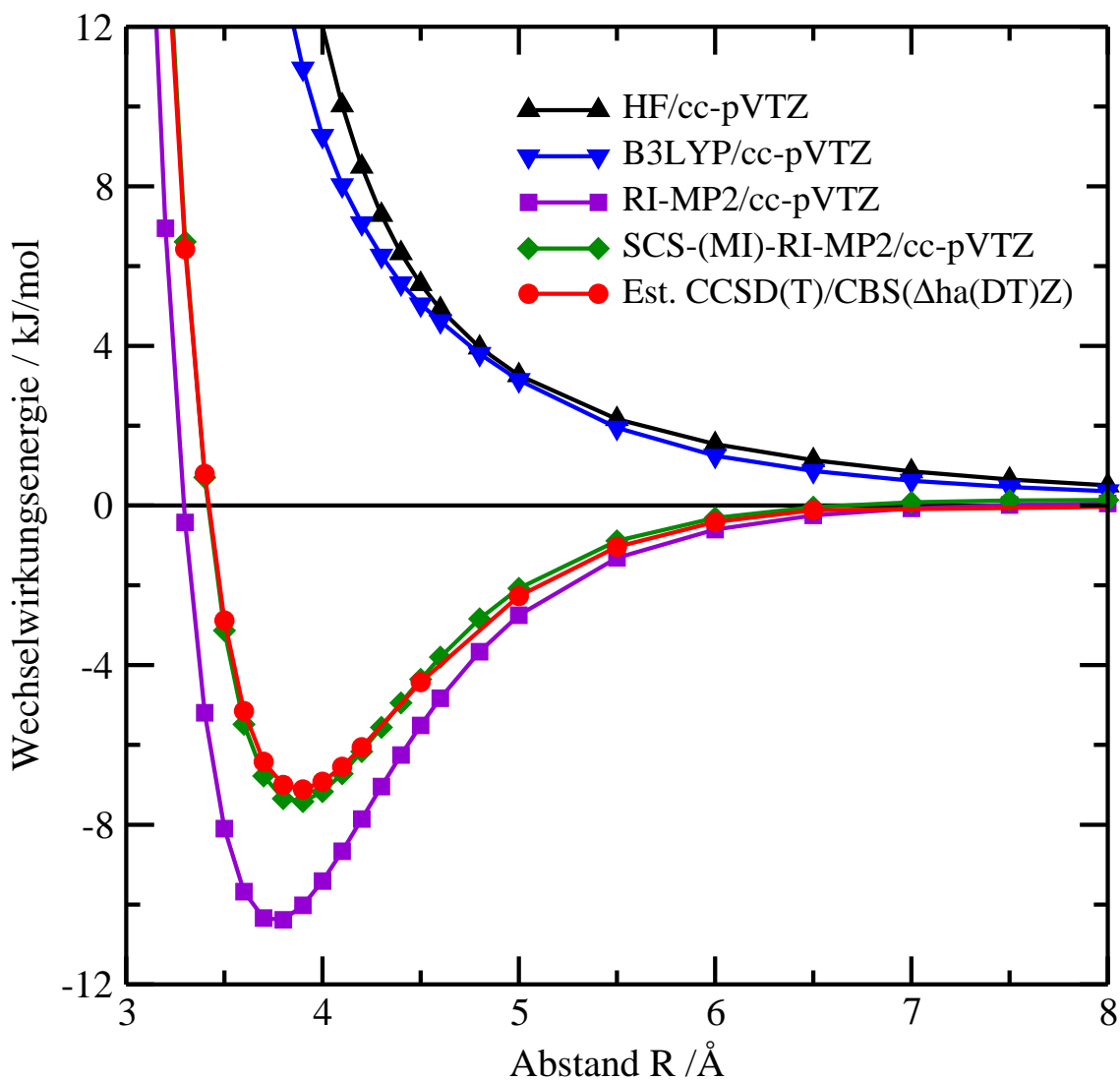
$R$  bei fixierter Monomerstruktur durchgeführt, so dass die Monomerrelaxation hier nicht betrachtet wird (siehe Abb. 6.3).

Sowohl die Hartree-Fock-Methode als auch die Dichtefunktionaltheorie mit dem populären Funktional B3LYP können aufgrund der Näherung des gemittelten Feldes keine dispersiven Wechselwirkungen berücksichtigen, so dass für das Benzoldimer ausschließlich repulsive Wechselwirkungen beobachtet werden. Auf RI-MP2/cc-pVTZ-Niveau wird dagegen ein Gleichgewichtsabstand von  $R_{\text{eq}}^{\text{CP}} = 3.7 \text{ \AA}$  und eine Wechselwirkungsenergie von  $\Delta E = -10.5 \text{ kJ/mol}$  bestimmt. Verglichen mit der hochgenauen und sehr aufwendigen Rechnung (Est. CCSD(T)/CBS( $\Delta\text{ha}(\text{DT})\text{Z}$ )) von Sherrill *et al.* [127, 131] ( $R_{\text{eq}}^{\text{CP}} = 3.9 \text{ \AA}$ ,  $\Delta E_{\text{WW}}^{\text{CP}} = 7.1 \text{ kJ/mol}$ ) wird die Wechselwirkungsenergie deutlich überschätzt. Dagegen zeigt die parametrisierte MP2-Methode (SCS-(MI)-RI-MP2/cc-pVTZ) eine sehr gute Übereinstimmung ( $R_{\text{eq}}^{\text{CP}} = 3.9 \text{ \AA}$ ,  $\Delta E_{\text{WW}}^{\text{CP}} = 7.4 \text{ kJ/mol}$ ) mit dem Coupled-Cluster-Ergebnis.

## 6.5 Fragmentierung der Dichtematrix

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit diente das Benzoldimer als Testsystem zur Fragmentierung der Dichtematrix. Durch die Fragmentierung kann eine verbesserte Startdichte (*Initial guess*) gebildet werden, was zu einer Verbesserung der Konver-

Abbildung 6.3: Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{WW}^{CP}$  (in kJ/mol, *Counterpoise*-korrigiert) des Benzoldimers in Abhängigkeit des Monomerabstandes  $R$ .



genz bei SCF-Verfahren führt. Die Superposition aus Atomdichten (SAD) liefert Startdichten, deren DIIS-Fehler in der Größenordnung von  $10^{-2}$  *a.u.* liegen. Für das Dichtematrix-basierte, quadratisch-konvergente D-QCSCF-Verfahren [133] werden allerdings Startdichten mit einem DIIS-Fehler in der Größenordnung von  $10^{-4}$  *a.u.* benötigt.

Eine Möglichkeit zur Generierung besserer Startdichten bietet die Verwendung konvergierter Dichtematrizen von Molekülfragmenten anstelle von Atomdichten. Das Verfahren wird hier exemplarisch am Beispiel des Benzoldimers gezeigt. Ausführliche Testsysteme sind in der Diplomarbeit von M. Wambach zu finden [134]. Bei Verwendung der SAD-Startdichte werden acht Iterationen bis zur SCF-Konvergenz (DIIS-Fehler  $< 10^{-7}$ ) benötigt (siehe Tab. 6.1). Wird die Startdichte aus der konvergierten Dichtematrix der Monomere konstruiert (SFD, *Superposition of fragment densities*) werden dagegen nur sechs Iterationen bis zur Konvergenz benötigt. Der DIIS-Fehler der SFD-Startdichte ist um zwei Größenordnungen kleiner als bei der SAD-Startdichte.

Ähnlich zur *Counterpoise*-Korrektur bei intermolekularen Wechselwirkungen lässt sich eine weitere Verbesserung der Startdichte durch die Verwendung einer Dimerbasis für die Fragmentdichte (SFD-DB, *Superposition of fragment densities within dimer basis*) erreichen. Zur Generierung der SFD-DB-Startdichte wird die Monomer-Submatrix aus der konvergierten Dichtematrix des Monomers in der Dimerbasis verwendet. Dadurch wird gegenüber der BSSE-unkorrigierten SFD-Startdichte für das Benzoldimer eine weitere Iteration eingespart (siehe Tab. 6.1). Die beschriebenen Ansätze zur Verbesserung der Startdichte stellen damit eine nützliche Alternative zur konventionellen SAD-Startdichte dar.

Tabelle 6.1: Konvergenzverhalten (Differenz der Elektronenanzahl zur Spur der Dichtematrix  $|tr(PS) - N_e/2|$ , Idempotenz nach McWeeny  $\|P - 3PSP - 2PSPSP\|$ , DIIS-Fehler und Anzahl der Iterationen bis zur Konvergenz DIIS-Fehler  $< 10^{-7}$ ) für das Benzoldimer (HF/6-31G\*\*) mit SAD-, SFD- und SFD-DB-Startdichte. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten für die konvergierte Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\text{konv}}$  angegeben.

	SAD	SFD	SFD-DB	$\mathbf{P}_{\text{konv}}$
$ tr(PS) - N_e/2 $	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$5.7 \cdot 10^{-14}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$
$\ P - 3PSP - 2PSPSP\ $	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-16}$
DIIS-Fehler	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-9}$
Iterationen	8	6	5	—



# 7 Diels-Alder-Ribozym

## 7.1 Motivation

Als Ribozyme<sup>1</sup> werden enzymatisch wirksame RNA-Moleküle (RNA, *Ribonucleic acid*) bezeichnet, für deren Entdeckung Altman und Cech 1989 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden [135]. Die Erkenntnis, dass RNA-Moleküle eine katalytische Aktivität aufweisen, hat Theorien über die Entstehung des Lebens wesentlich beeinflusst [136]: In den meisten lebenden Organismen sind die Erbinformationen als Nukleinbasensequenz in der Desoxyribonukleinsäure (DNA, *Deoxyribonucleic acid*) gespeichert. An den Ribosomen<sup>2</sup> findet die von der DNA gesteuerte Synthese der Enzyme statt, welche ihrerseits wiederum zuständig sind für die Katalyse der Nukleinsäuresynthese. Dabei stellt sich nun die Frage, welcher dieser Bausteine (DNA oder Enzym) zuerst entstand („Huhn-Ei-Problematik“). Gemäß der Theorie einer frühen „RNA-Welt“ [42] wurden in den ersten Lebensformen beide Aufgaben von der RNA übernommen, die wie die DNA in der Lage sein soll, Erbinformationen zu speichern, aber auch katalytische Eigenschaften besitzen könnte und somit in der Lage wäre, sich selbst zu replizieren. Neue Bedeutung erlangte diese Hypothese durch das von Jäschke *et al.* [40, 137, 138] synthetisierte Diels-Alder-Ribozym (siehe Abb. 7.1), das über eine Diels-Alder-Reaktion Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bilden kann, so dass eine Selbstreplikation dieser Systeme prinzipiell möglich wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden *ab-initio*-Untersuchungen zur Aufklärung der katalytischen Aktivität und Funktionsweise des Diels-Alder-Ribozyms durchgeführt. Da bei RNA- sowie bei DNA-Molekülen dispersive Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen, ist die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation essentiell. In diesem Zusammenhang war die in Kapitel 4 vorgestellte linear skalierende AO-MP2-Methode von großem Nutzen, da dadurch erstmalig Berechnungen an großen Molekülsystemen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und ohne Einschränkung der Genauigkeit ermöglicht wurden.

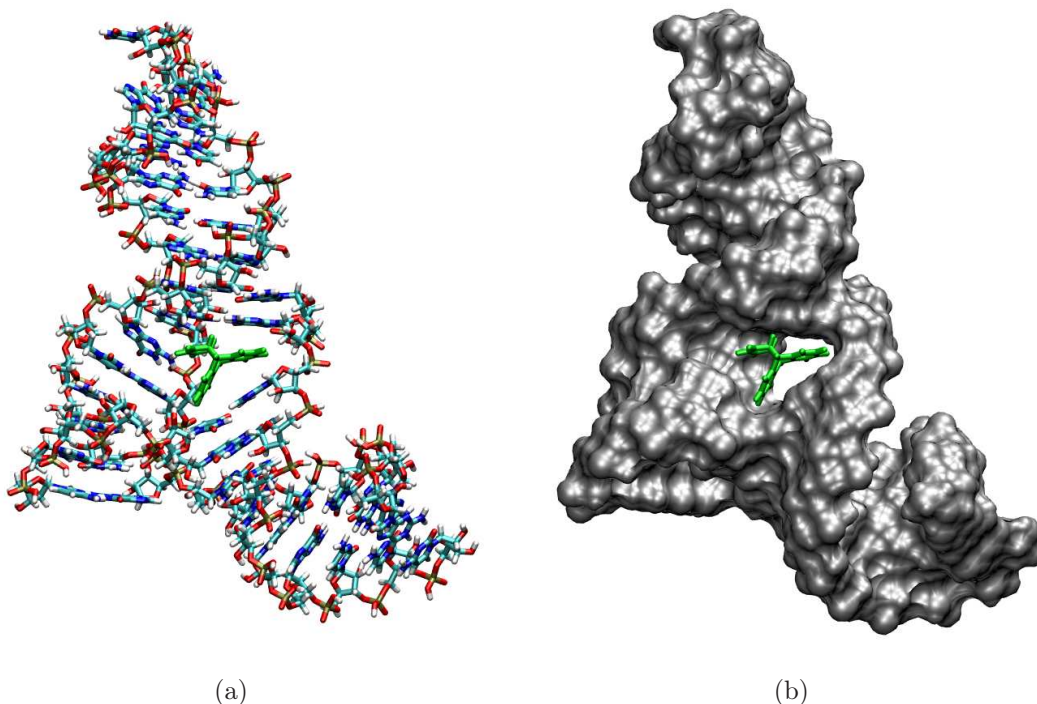
Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des Diels-Alder-Ribozyms wird zunächst in Abschnitt 7.2 die freie, unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion von Malein-

---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung Ribozym setzt sich aus **Ribonukleinsäure** und **Enzym** zusammen.

<sup>2</sup>Ribosome sind Komplexe aus Proteinen und Ribonukleinsäuren

Abbildung 7.1: Diels-Alder-Ribozym: (a) Atomare Darstellung mit Diels-Alder-Produkt (grün) im aktiven Zentrum, (b) SURF-Oberfläche (1.4 Å) [139] mit gut erkennbarer Bindungstasche.

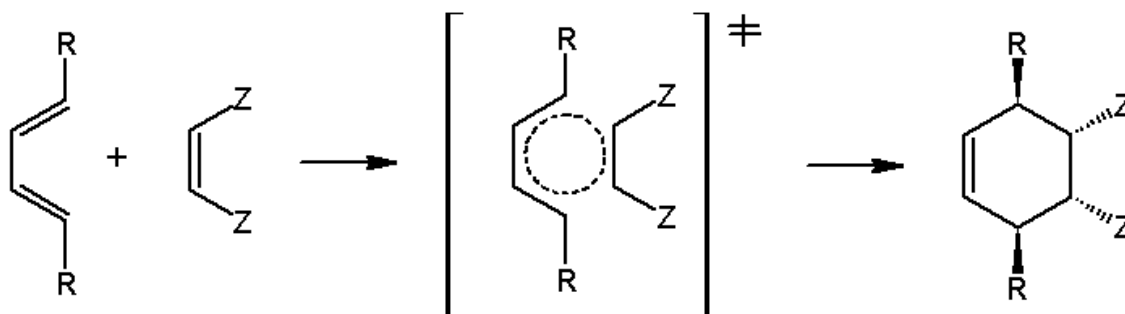


imid und Anthracen betrachtet. In Abschnitt 7.3 werden Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Ribozym und Substrat vorgestellt. Zum einen wird hier mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten AO-MP2-Methode untersucht, welche Systemgröße benötigt wird, um die Wechselwirkung korrekt zu beschreiben. Zum anderen wird durch eine Fragmentierung in einzelne RNA-Basen und Riboseeinheiten untersucht, wie sich die Wechselwirkungsenergie zusammensetzt. Anhand der Ribozym-Substrat-Wechselwirkung wird in Abschnitt 7.4 die katalytische Funktion des Ribozyms untersucht und ein Vergleich mit den experimentell bestimmten kinetischen Daten gezogen. Im letzten Abschnitt wird versucht, über eine Aufteilung der Gesamtwechselwirkung in Beiträge einzelner RNA-Fragmente den Einfluss gezielter Änderungen von funktionellen Gruppen (Ribozym-Mutationen) auf die katalytische Aktivität des Ribozyms vorherzusagen.

## 7.2 Die unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion [140] ist eine pericyclische [4+2]-Cycloaddition eines konjugierten Diens mit einem Dienophil. Es wird angenommen, dass die Bildung zweier Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen konzertiert verläuft, so dass bis zu vier Stereozentren gleichzeitig aufgebaut werden können. Die hohe Stereoselektivität ist eine Folge aus dem konzertierten Reaktionsmechanismus, da aufgrund fehlender Zwischenprodukte keine Konkurrenzreaktionen auftreten können [141]. Daher besitzt diese Reaktion eine sehr große synthetische Bedeutung. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [142] verläuft die Reaktion thermisch angeregt über einen aromatischen Übergangszustand (siehe Abb. 7.2). Dabei wird die Reaktion durch elektronenliefernde Substituenten (R) am Dien und elektronenziehende Substituenten (Z) am Dienophil begünstigt. Trotzdem sind ohne die Anwesenheit eines Katalysators sehr hohe Temperaturen (ca. 100°C) erforderlich, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen auftreten können und die Rückreaktion (Retro-Diels-Alder) ebenfalls stark begünstigt ist, so dass keine gute Ausbeuten erzielt werden können.

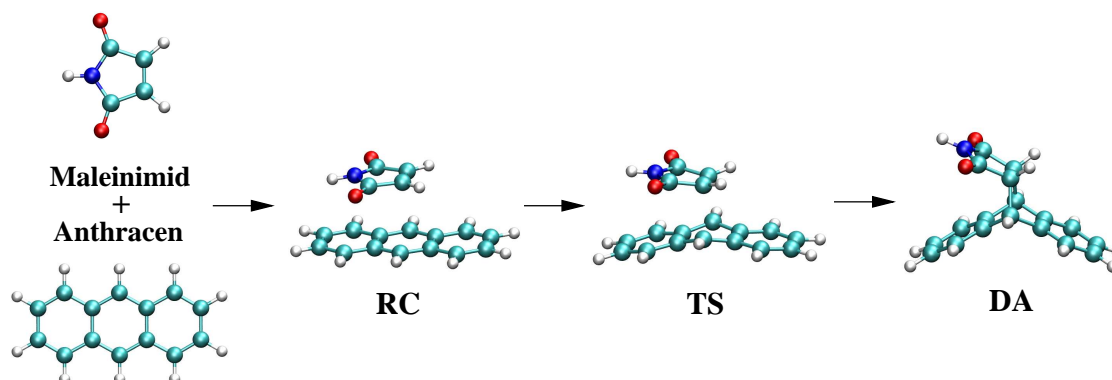
Abbildung 7.2: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Diels-Alder-Reaktion mit aromatischem Übergangszustand unter der Annahme eines konzertierten Reaktionsmechanismus.



Durch den Einsatz eines Katalysators, wie beispielsweise der Lewisäure  $\text{AlCl}_3$ , wird die Aktivierungsbarriere stark erniedrigt, so dass die Reaktion auch bei niedrigen Temperaturen (ca. -100°C) durchgeführt werden kann [141]. Biokatalysatoren arbeiten ebenfalls unter sehr milden Bedingungen, haben aber zusätzlich den Vorteil, dass sie aufgrund ihres chiralen Aufbaus eine große Stereoselektivität aufweisen.

Im Weiteren wird die Diels-Alder-Reaktion von Maleinimid und Anthracen betrachtet. Dabei fungiert das Maleinimid als elektronenarmes Dienophil und das Anthracen als elektronenreiches Dien. Maleinimid und Anthracen bilden einen Reaktandenkomplex (RC), der über dispersive Wechselwirkungen gebunden ist. Die Reaktion

Abbildung 7.3: Diels-Alder-Reaktion von Maleinimid und Anthracen über einen Reaktandenkomplex (RC) und einen Übergangszustand (TS) zum Diels-Alder-Produkt (DA). Alle Strukturen wurden auf MP2/6-31G\*\*-Niveau optimiert.



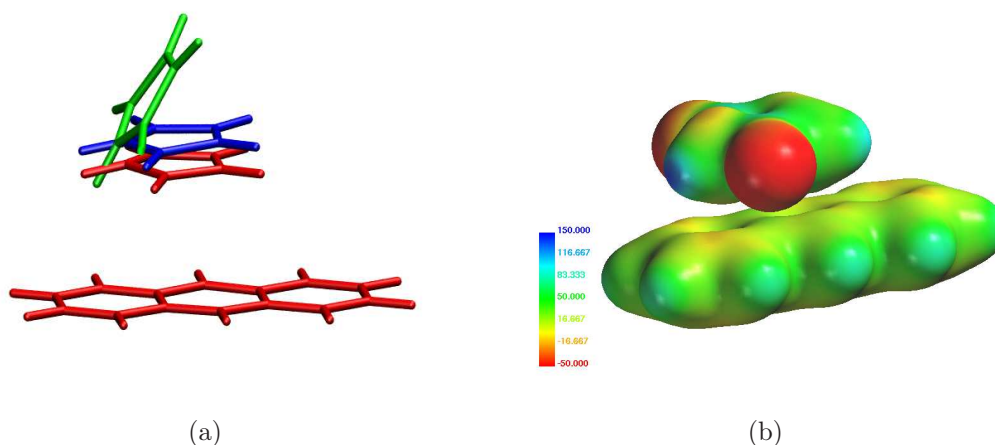
verläuft über einen Übergangszustand (TS) zum Diels-Alder-Produkt (DA) (siehe Abb. 7.3). Im Folgenden werden die Strukturen des Reaktandenkomplexes und des Übergangszustandes genauer betrachtet.

### 7.2.1 Reaktandenkomplex

Für die Struktur des Reaktandenkomplexes wird eine parallele Anordnung der Ringebenen des Maleinimids und des Anthracens angenommen, ähnlich zu einem Komplex zwischen Anthracen und Tetracyanoethylen [143]. Die MP2/6-31G\*\*-optimierte Struktur zeigt einen Abstand der beiden Ringebenen von 3.0 Å. Im Vergleich zum Abstand im Benzoldimer von 3.9 Å (siehe Kap. 6.4) ist der Abstand zwischen Maleinimid und Anthracen sehr gering. Das liegt zum einen daran, dass die MP2-Methode die Bindungsstärke überschätzt und zum anderen, dass der Einfluss des BSSE auf die Struktur bei der Optimierung nicht berücksichtigt wurde (siehe Kap. 6.3).

Die HF- und B3LYP-optimierten Strukturen zeigen aufgrund der Nichtberücksichtigung dispersiver Wechselwirkungen und der daraus resultierenden Abstoßung der beiden  $\pi$ -Systeme deutliche Unterschiede zur Anordnung der MP2-optimierten Struktur (siehe Abb. 7.4(a)). Da jedoch die Wechselwirkung zwischen Maleinimid und Anthracen im Gegensatz zu der Wechselwirkung im Benzoldimer (siehe Kap. 6.4) nicht ausschließlich dispersiv ist, resultiert dennoch eine gebundene Gleichgewichtsstruktur. Die Bindung kommt durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem positiv polarisierten Wasserstoffatom des Maleinimids und dem nega-

Abbildung 7.4: Struktur des Reaktandenkomplexes: (a) Optimierte Strukturen auf HF- (grün), B3LYP- (blau) und MP2-Niveau (rot) unter Verwendung des 6-31G\*\*-Basissatzes, (b) elektrostatisches Potential (HF/6-31G\*\*) der MP2/6-31G\*\*-optimierten Struktur.



tiv polarisierten  $\pi$ -System des Anthracens zustande (siehe Abb. 7.4(b)).

## 7.2.2 Übergangszustand

Für die Optimierung der Struktur des Übergangszustandes wurde die Methode der Eigenvektorverfolgung von Baker [144] verwendet. Dabei wird die Energie entlang einer ausgewiesenen Schwingungsmode maximiert und entlang der restlichen Schwingungsmoden minimiert. Die optimierte Struktur des Übergangszustandes zeigt genau eine imaginäre Schwingungsmode bei  $i345 \text{ cm}^{-1}$  (MP2/6-31G\*\*).

Aufgrund des Radikal-Charakters des Übergangszustandes stellt sich die Frage, inwiefern zur Berücksichtigung der statischen Elektronenkorrelation eine Multireferenz-Wellenfunktion Verwendung finden sollte, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Kürzlich veröffentlichte Studien von Isobe *et al.* [145] und Szeftczyk *et al.* [146] zeigen allerdings, dass für den bevorzugten konzertierten Reaktionsmechanismus die Ergebnisse der Einfachreferenz-Wellenfunktion gut mit den Multireferenz-Ergebnissen [147, 148] übereinstimmen, so dass die Wahl der Einfachreferenz-MP2-Methode gerechtfertigt erscheint.

Tabelle 7.1: Reaktions- ( $\Delta E_R$ ) und Aktivierungsenergie ( $\Delta E^\ddagger$ ) der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion. Die Strukturen wurden auf MP2/6-31G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau optimiert. Die relativen Energien ( $\Delta E(S)$ ) der stationären Zustände ( $S = \text{RC}, \text{TS}$  und  $\text{DA}$ ) beziehen sich jeweils auf die Summe der Energien von Anthracen und Maleinimid. Der BSSE wurde jeweils mittels der *Counterpoise*-Methode korrigiert. Das Basissatzlimit (CBS) wurde mittels Zweipunktextrapolation nach Helgaker berechnet (siehe Anhang C). Die skalierten MP2-Methoden SOS, SSS und SCS wurden in Abschnitt 2.3.3 eingeführt.

	RC	TS	DA	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E_R$
RHF/6-31G**	37.9	180.8	-74.4	142.8	-112.3
UHF/6-31G**	39.4	186.3	-5.6	146.8	-45.0
B3LYP/6-31G**	35.2	114.1	-49.2	78.9	-84.4
MP2/6-31G**	-39.7	39.6	-104.9	79.3	-65.2
RI-MP2/cc-pVDZ	-27.0	30.6	-113.9	57.5	-86.9
RI-MP2/cc-pVTZ	-46.9	2.3	-131.9	49.2	-85.0
RI-MP2/cc-pVQZ	-54.5	-14.1	-161.3	40.3	-106.8
RI-MP2/CBS(D,T)	-55.8	-9.1	-139.1	46.7	-83.4
RI-MP2/CBS(T,Q)	-59.7	-25.3	-181.1	34.4	-121.4
RI-MP2/aug-cc-pVDZ	-51.6	-8.9	-142.6	42.7	-91.1
RI-MP2/aug-cc-pVTZ	-56.0	-10.5	-144.0	45.6	-88.0
RI-MP2/aug-cc-pVQZ	-57.8	-18.9	-166.2	38.9	-108.4
RI-MP2/CBS(aD-aT)	-58.4	-12.6	-148.4	45.7	-90.1
RI-MP2/CBS(aT-aQ)	-59.1	-25.2	-181.7	33.9	-122.6
SOS-(MI)-MP2/6-31G**	-73.3	19.8	-75.9	93.1	-2.6
SSS-(MI)-MP2/6-31G**	-55.4	-31.6	-154.7	23.8	-99.3
SCS-(MI)-RI-MP2/cc-pVTZ	-44.5	-3.5	-157.5	41.0	-113.0
SCS-(MI)-RI-MP2/cc-pVQZ	-43.7	3.2	-160.3	46.8	-116.7
SCS-(MI)-RI-MP2/CBS(D,T)	-44.2	5.2	-153.0	49.5	-108.8
SCS-(MI)-RI-MP2/CBS(T,Q)	-43.9	5.1	-165.2	49.0	-121.3

### 7.2.3 Reaktions- und Aktivierungsenergie

Basierend auf den MP2/6-31G\*\*-optimierten Strukturen wurde die Energie  $\Delta E(S)$  der stationären Zustände ( $S = RC, TS$  und  $DA$ ) der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion nach Gl. 6.6 (BSSE-Korrektur mittels der *Counterpoise*-Methode) berechnet. Die Aktivierungsenergie

$$\Delta E^\ddagger = E(TS) - E(RC) \quad (7.1)$$

und die Reaktionsenergie

$$\Delta E_R = E(DA) - E(RC) \quad (7.2)$$

beziehen sich jeweils auf den Reaktandenkomplex (siehe Tab. 7.1).

Auf RHF-, UHF- bzw. B3LYP-Niveau wird aufgrund der Nichtberücksichtigung der Dispersionswechselwirkung eine repulsive Wechselwirkung zwischen Maleinimid und Anthracen beobachtet. Eine detaillierte Diskussion zur Stabilität der Wellenfunktion (RHF/UHF) erfolgt im nächsten Abschnitt. Dagegen zeigt sich auf MP2-Niveau eine attraktive Wechselwirkung von 40 kJ/mol zwischen Maleinimid und Anthracen.

Da Korrelationsmethoden im Allgemeinen sehr große Basissätze benötigen, wurde versucht unter Verwendung der Basissätze cc-pVXZ sowie aug-cc-pVXZ ( $X = D, T$  und  $Q$ ) die Basissatzkonvergenz abzuschätzen. Zusätzlich wurde mit dem Zweipunktschema nach Helgaker *et al.* [149] (siehe Anhang C) zum Basissatzlimit extrapoliert (CBS, *Complete basis set extrapolation*). Die Extrapolation (RI-MP2/CBS(aT-aQ)) zeigt einen stark exothermen Reaktionsverlauf ( $\Delta E_R = -123$  kJ/mol) und eine Aktivierungsenergie von  $\Delta E^\ddagger = 34$  kJ/mol.

Die speziell auf intermolekulare Wechselwirkung parametrisierte SCS-(MI)-Methode von DiStasio *et al.* [64] zeigen häufig bessere Ergebnisse als die unparametrisierte MP2-Methode (siehe Kap. 2.3.3). Bei Verwendung der 6-31G\*\*-Basis zeigt die SOS-Methode im Vergleich zur konventionellen MP2-Methode deutlich schlechtere Ergebnisse. Im Gegensatz dazu wird durch die SSS-Methode eine deutliche Verbesserung erzielt, so dass die Abweichung zu (RI-MP2/CBS(aT-aQ)) mit 10 bzw. 23 kJ/mol für Aktivierungs- bzw. Reaktionsenergie relativ gering ausfällt. Auffällig bei den parametrisierten Methoden ist die wesentlich bessere Basissatzkonvergenz der Ergebnisse. Die Abweichung zu RI-MP2/CBS(aT-aQ) beträgt für die Reaktionsenergie nur 1 kJ/mol, wohingegen die Abweichung für die Aktivierungsenergie mit 15 kJ/mol sehr groß ausfällt. Da es sich hierbei aber um eine Reaktion und nicht um reine intermolekulare Wechselwirkungen handelt, sind die MI-Parameter wahrscheinlich nicht geeignet.



Tabelle 7.2: Absolutenergie  $E$  (in Hartree) und relative Energie  $\Delta E$  (in kJ/mol) der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion von Anthracen und Maleinimid für RHF und UHF unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*\*. Alle Strukturen wurden auf MP2/6-31G\*\*-Niveau optimiert. Zusätzlich ist die Energiedifferenz zwischen RHF und UHF ( $\Delta E_{\text{reopt}}$ ) und der  $\langle S^2 \rangle$ -Wert angegeben. Die Energien sind nicht *Counterpoise*-korrigiert.

	RHF		UHF		$\Delta E_{\text{reopt}}$	$\langle S^2 \rangle$
	E	$\Delta E$	E	$\Delta E$		
Maleinimid	-357.409969	—	-357.411123	—	-3.0	0.23
Anthracen	-536.013097	—	-536.048916	—	-94.0	1.83
RC	-893.414343	22.9	-893.450206	25.8	-94.2	2.04
TS	-893.362281	159.6	-893.396011	168.1	-88.6	2.08
DA	-893.462819	-104.4	-893.469897	-25.9	-18.6	0.95

## 7.2.4 Stabilität der Wellenfunktion

Die Hartree-Fock-Wellenfunktion zeigt bei allen Strukturen eine mehr oder weniger ausgeprägte Triplett-Instabilität (RHF  $\rightarrow$  UHF) [150]. Dabei ist die Energiedifferenz ( $\Delta E_{\text{reopt}}$ ) zwischen RHF und UHF bei Anthracen (94 kJ/mol) deutlich größer als bei Maleinimid (3 kJ/mol) (siehe Tab. 7.2). Der  $\langle S^2 \rangle$ -Werte für die UHF-Wellenfunktionen deuten beim Maleinimid mit 0.23 eher auf einen Singulett-Zustand und beim Anthracen mit 1.83 eher auf einen Triplett-Zustand hin.

Der Triplett-Zustand bleibt beim Reaktandenkomplex und beim Übergangszustand nahezu unverändert, während sich das Diels-Alder-Produkt mit einem  $\langle S^2 \rangle$ -Wert von 0.95 zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Zustand befindet. Die Energie des Diels-Alder-Produkts wird durch die Verwendung von UHF um 19 kJ/mol gegenüber RHF erniedrigt (siehe Tab. 7.2).

Da sich die RHF/UHF-Energieunterschiede zwischen Reaktandenkomplex und Übergangszustand nicht sehr stark unterscheiden, beobachtet man für die Aktivierungsenergie eine Fehlerkompensation: Der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie auf RHF- und UHF-Niveau beträgt nur 6 kJ/mol. Dagegen kompensiert sich der Fehler bei der Reaktionsenergie nicht, so dass diese auf RHF-Niveau um 67 kJ/mol überschätzt wird (siehe Abb. 7.5).



Tabelle 7.3: Reaktions- ( $\Delta E_R$ ) und Aktivierungsenergie ( $\Delta E^\ddagger$ ) der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion von Anthracen und Maleinimid (Ergänzung zu Tab. 7.1).

	RC	TS	DA	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E_R$
B2PLYP/cc-pVDZ	4.6	87.2	-77.3	82.6	-81.8
B2PLYP/cc-pVTZ	-3.1	76.3	-79.5	79.4	-76.4
B2PLYP-I/cc-pVDZ	-40.0	-6.8	-103.0	33.2	-63.0
B2PLYP-I/cc-pVTZ	-42.7	-5.1	-99.6	37.7	-56.9

### 7.2.5 Doppelhybrid-Dichtefunktional

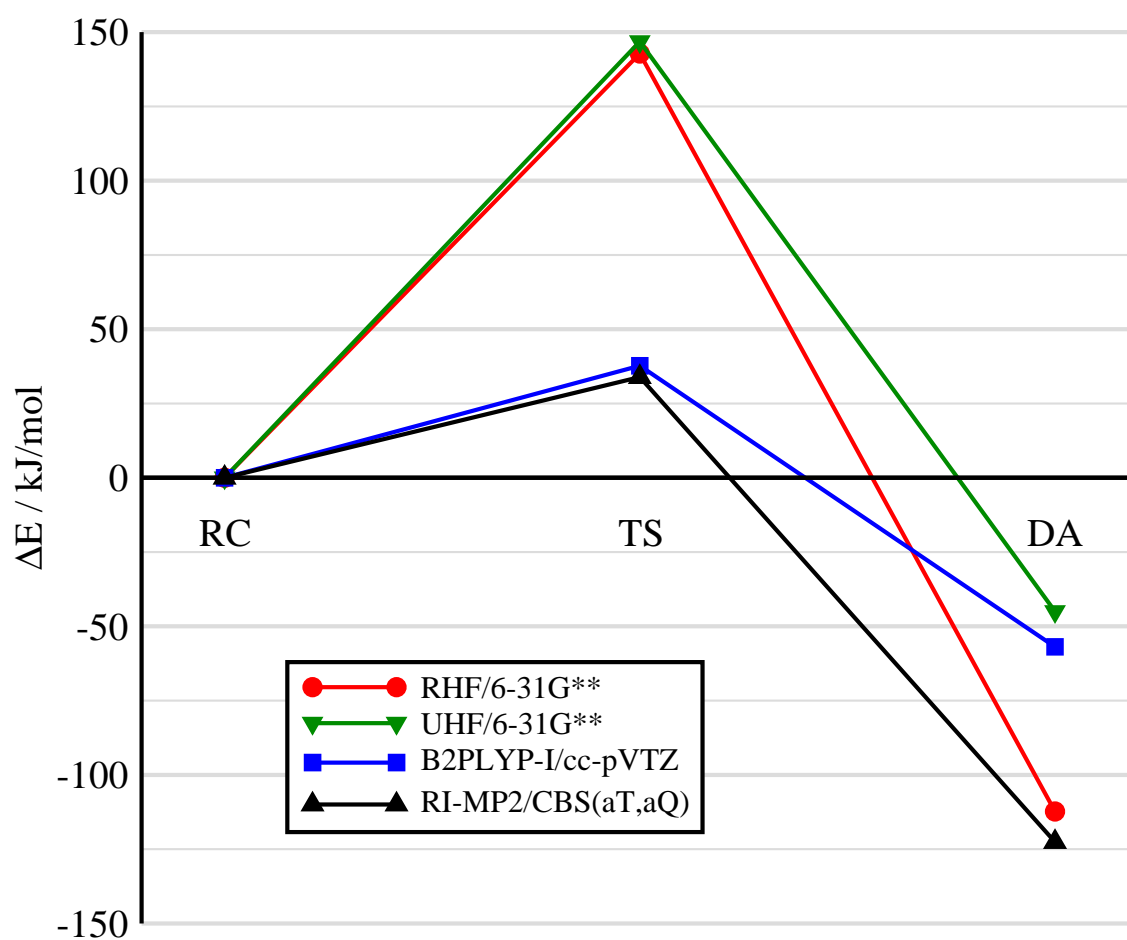
Die Kohn-Sham-Wellenfunktion, die in der Dichtefunktionaltheorie verwendet wird, zeigt dagegen keine Triplett-Instabilität. Deshalb wurde zusätzlich die Doppelhybrid-Dichtefunktionalmethode B2PLYP von Grimme [151] verwendet. Dabei wird die Korrelationsenergie basierend auf MP2 mit Kohn-Sham-Orbitalen berechnet. Durch die doppelte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (Dichtefunktional und MP2) wird die Korrelationsenergie stark überschätzt und muss skaliert werden (ähnlich den SCS-Methoden).

Auf B2PLYP-Niveau werden gegenüber B3LYP deutliche Unterschiede in den Energien der stationären Punkte relative zu den Edukten beobachtet. Allerdings werden alle Energien um den gleichen Betrag von ca. 30-40 kJ/mol erniedrigt, so dass sich die Aktivierungs- und Reaktionsenergie relativ zum Reaktandenkomplex nicht stark unterscheiden (siehe Tab. 7.1 und Tab. 7.3).

Das auf intermolekulare Wechselwirkungen reparametrisierte Doppelhybrid-Dichtefunktional B2PLYP-I [152, 153] zeigt eine Aktivierungsenergie von 38 kJ/mol und stimmt gut mit dem RI-MP2/CBS(aTZ,aQZ)-Ergebnis von 34 kJ/mol überein<sup>3</sup>. Der Unterschied in der Reaktionsenergie ( $\Delta E_R$ ) auf RI-MP2/CBS(aTZ,aQZ)- und B2PLYP-I/cc-pVTZ-Niveau entspricht mit 66 kJ/mol ziemlich genau dem RHF/UHF-Energieunterschied (67 kJ/mol) und zeigt damit, dass die MP2-Methode basierend auf der instabilen RHF-Wellenfunktion aufgrund der Triplett-Instabilität einen ähnlichen Fehler wie die RHF-Methode aufweist und nicht zusätzlich vergrößert wird (siehe Abb. 7.5).

<sup>3</sup>Die Ergebnisse von B2PLYP-I werden nicht innerhalb eines Basissatzes, sondern mit dem höchsten Niveau (hier: RI-MP2/CBS(aTZ,aQZ)) verglichen, da das Doppelhybrid-Dichtefunktional B2PLYP-I [153] auf Coupled-Cluster-Ergebnisse [63] parametrisiert wurde.

Abbildung 7.5: Einfluss der Triplett-Instabilität auf die unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion.



## 7.3 Ribozym-Substrat-Wechselwirkung

### 7.3.1 Struktur des Ribozyms

Strukturelle Grundlage der hier vorgestellten *ab-initio*-Untersuchungen bilden die von Serganov *et al.* [41] veröffentlichten Röntgenkristallstrukturen des Diels-Alder-Ribozyms: (1) das Ribozym mit Diels-Alder-Produkt aus N-Pentylmaleinimid und Anthracen (PDB: 1YKV, 3.3 Å), (2) das Ribozym ohne Diels-Alder-Produkt (PDB: 1YKQ, 3.5 Å) und (3) das Ribozym mit Diels-Alder-Produkt, wobei für eine bessere Auflösung Selenatome eingeführt wurden (PDB: 1YLS, 3.0 Å). Die Überlagerung der beiden Röntgenkristallstrukturen 1YKV und 1YKQ (siehe Abb. 7.6) zeigt keine wesentlichen Strukturunterschiede zwischen der Bindungstasche mit und ohne Substrat, so dass zur Bestimmung der Wechselwirkung ausschließlich die Kristallstruktur mit dem Diels-Alder-Produkt (1YKV) verwendet wurde.

Die Positionen der Wasserstoffatome, die bei der Röntgenstrukturanalyse nicht aufgelöst werden, wurden mit dem Modul MacroModel [107] des Programmpakets Maestro [154] ergänzt und unter Verwendung des Kraftfelds MMFFs [106] optimiert. Anschließend wurde das Diels-Alder-Produkt aus der Kristallstruktur durch die MP2/6-31G\*\*-optimierten, unsubstituierten Substrate RC, TS und DA ersetzt, wobei die Position im aktiven Zentrum durch Superposition mit den kristallographischen Koordinaten bestimmt wurden.

### 7.3.2 Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße

Durch sukzessive Vergrößerung des Ribozymausschnitts um das aktive Zentrum wurden zunächst Untersuchungen zur Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße durchgeführt (siehe Abb. 7.8 und Tab. 7.4). Der kleinste Ausschnitt A beinhaltet sechs RNA-Basen G2, A3, G24, C25, A43 und U45, die dem Substrat räumlich am nächsten liegen (siehe Abb. 7.6, 7.8 und 7.7). Auf HF- und B3LYP-Niveau zeigt sich eine starke repulsive Wechselwirkung von 83 bzw. 58 kJ/mol, wohingegen auf SOS-AO-MP2-Niveau mit -125 kJ/mol eine starke attraktive Wechselwirkung gefunden wird. Obwohl die Ergebnisse der SCF-Methoden in Bezug auf die Wechselwirkungsenergien falsch sind, wurde auch hierfür eine Untersuchung zur Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße durchgeführt.

Für den Ausschnitt B werden zusätzlich die RNA-Basen U23 und U42 mitberücksichtigt. Gegenüber dem Ausschnitt A ergibt sich eine signifikante Änderung der Wechselwirkungsenergie um -23 kJ/mol auf HF- bzw. B3LYP-Niveau und um -24 kJ/mol auf SOS-AO-MP2-Niveau. Bei den Ausschnitten C und D ergeben sich

Abbildung 7.6: Unterschied der Kristallstrukturen mit (rot, 1YKV) und ohne (blau, 1YKQ) Diels-Alder Produkt (grün) [41].

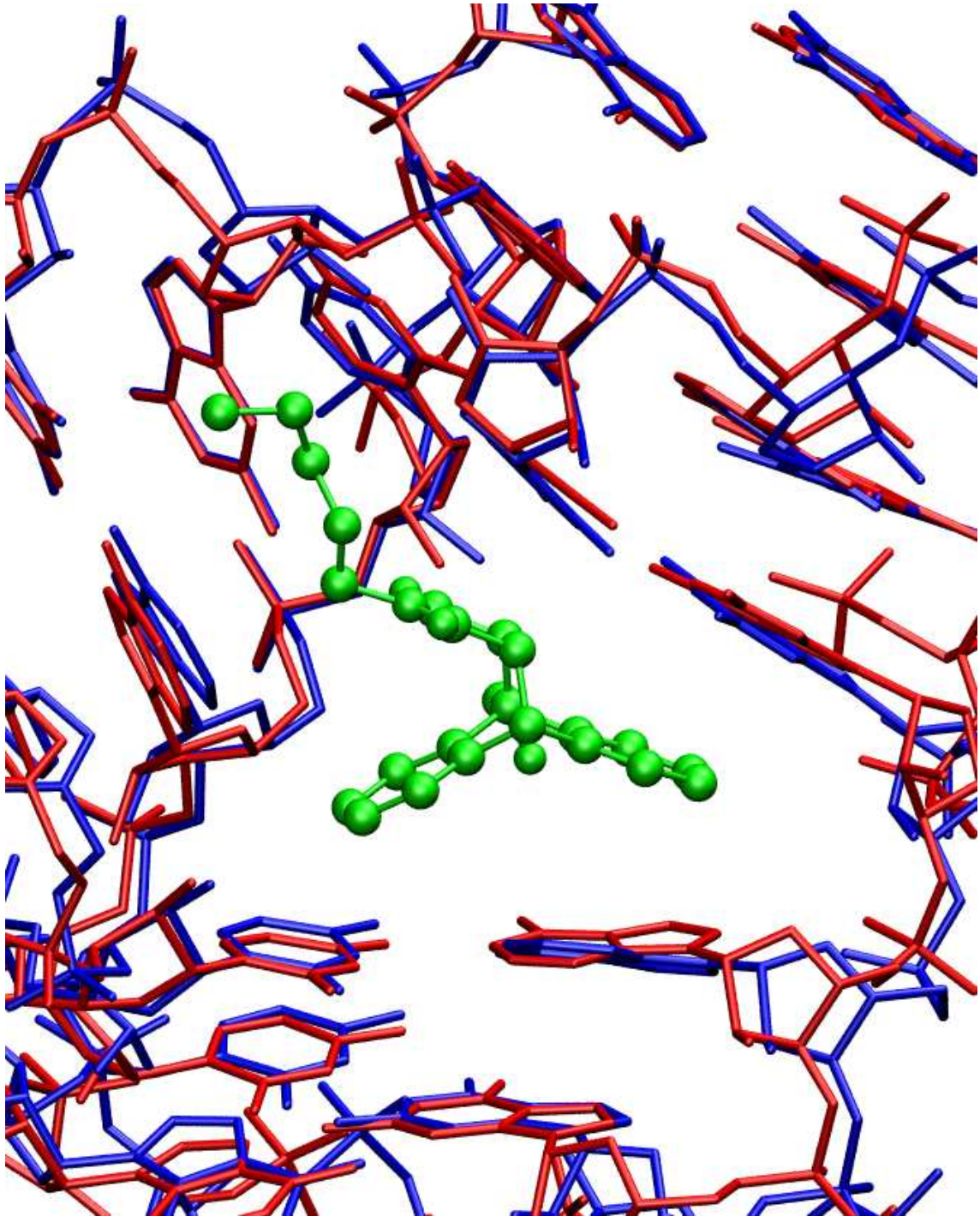


Abbildung 7.7: Ribozymausschnitt B mit U42-Riboseeinheit und Diels-Alder-Produkt. Die Wasserstoffbrücken H1 und H2 zwischen Ribozym und Substrat sind grün eingezeichnet.

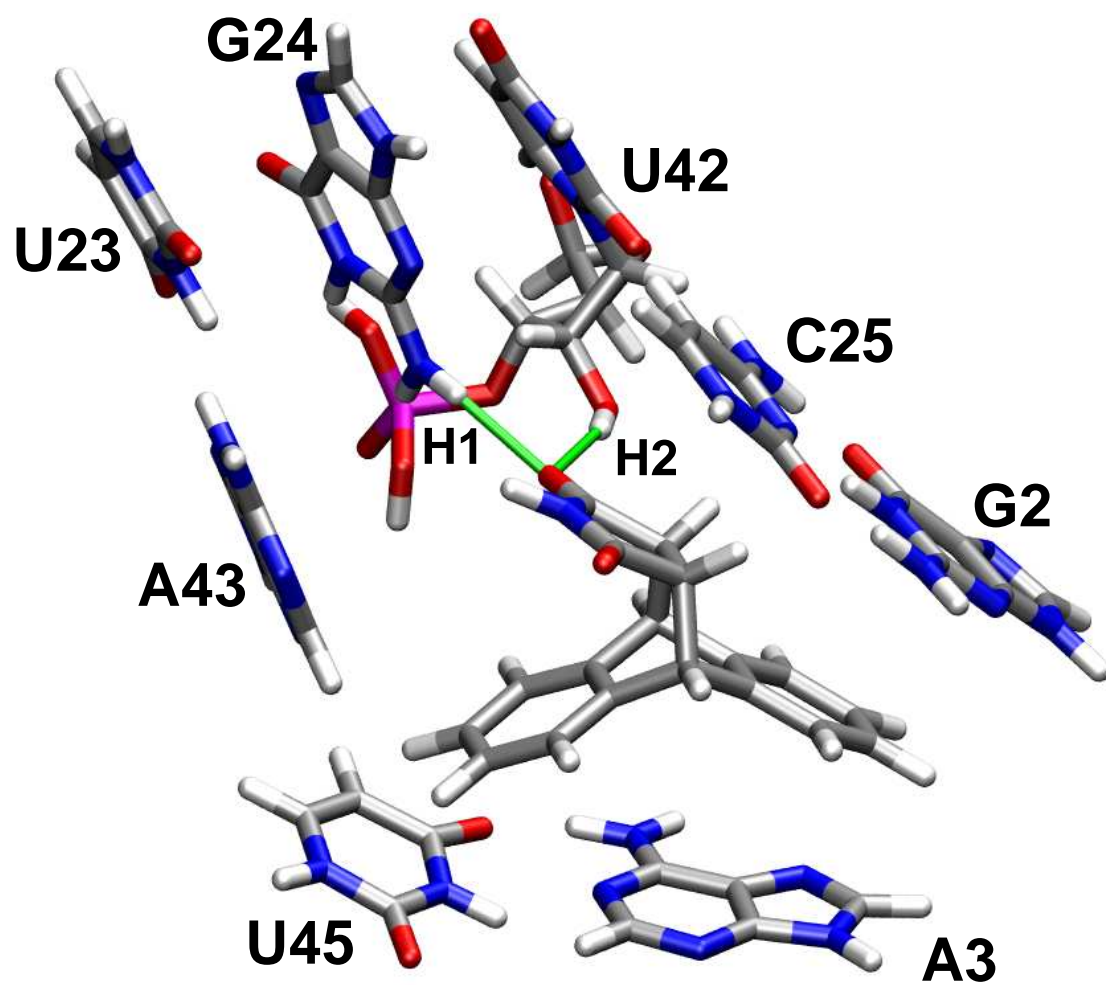
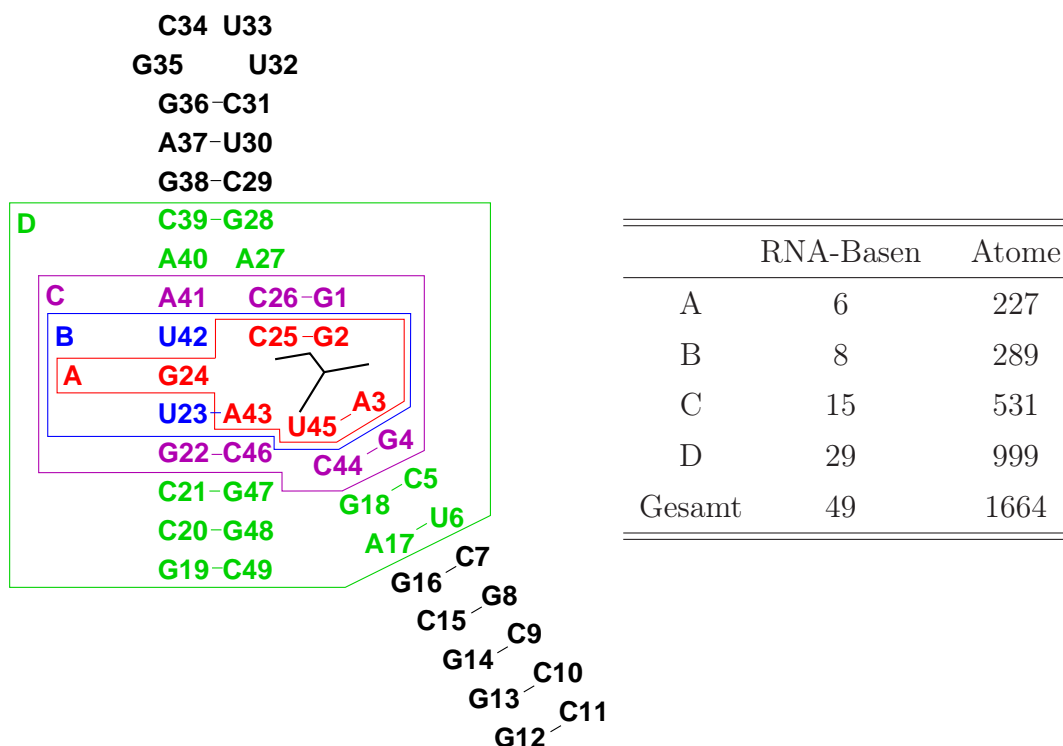


Abbildung 7.8: Ribozymausschnitte zur Untersuchung der Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße.



gegenüber dem Ausschnitt B auf HF- bzw. B3LYP-Niveau keine signifikanten Änderungen mehr ( $< 4$  kJ/mol). Dagegen ist auf SOS-AO-MP2-Niveau noch eine Änderung um  $-11$  kJ/mol zu beobachten. Eine ausreichende Beschreibung der Wechselwirkung mit SOS-AO-MP2/6-31G\*\* ist somit bei dem Ausschnitt C mit 15 RNA-Basen und 531 Atomen gegeben. Damit wird für Korrelationsenergie ein größerer Ausschnitt benötigt als für die SCF-Energie.

### 7.3.3 Beiträge einzelner RNA-Fragmente

Für den Ribozymausschnitt C wurden ferner Wechselwirkungsenergien einzelner RNA-Basen bzw. Basenpaaren mit dem Diels-Alder-Substrat berechnet, um deren Beitrag an der Gesamtwechselwirkung des Ausschnitts zu bestimmen.

Das Diels-Alder-Substrat bildet zwei Wasserstoffbrücken mit dem Ribozym aus, wobei jeweils das Sauerstoffatom des Maleinimids als Akzeptor fungiert. Als Wasserstoffdonoren dienen dabei die Amingruppe der RNA-Base G24 und die Hydro-



Tabelle 7.4: Konvergenz der Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{WW}$  (in kJ/mol) mit der Größe des Ribozymausschnitts zwischen Ribozym und Diels-Alder-Produkt auf HF-, B3LYP- und SOS-AO-MP2-Niveau unter Verwendung des 6-31G\*\*-Basissatzes. In Klammern ist jeweils der Energieunterschied zum nächst kleineren Ausschnitt angegeben. Die SOS-AO-MP2-Ergebnisse wurden unter Verwendung von fünf Laplace-Punkten, den Thresholds  $\vartheta_{\text{ext}} = \vartheta_{\text{int}} = 10^{-7}$  (siehe Kap. 4) und dem SOS-Parameter  $c_{OS} = 2.6$  (siehe Abs. 2.3.3) berechnet.

	HF		B3LYP		SOS-AO-MP2	
A	83.3	—	57.8	—	-124.7	—
B	60.1	(-23.2)	34.6	(-23.2)	-148.9	(-24.2)
C	63.2	(+3.1)	38.2	(+3.6)	-159.8	(-10.9)
D	61.2	(-2.0)	37.6	(-0.6)	-163.4	(-3.6)
Gesamt	61.8	(+0.6)	36.8	(-0.8)	-163.2	(+0.2)

xylgruppe der Riboseeinheit der RNA-Base U42 (siehe Abb. 7.7). Die Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung wird sowohl auf HF- bzw. B3LYP-Niveau als auch auf MP2-Niveau in allen stationären Punkten der Reaktion (RC, TS und DA) als attraktiv beschrieben (siehe Tab. 7.5, 7.6 und 7.7). Die Stärke der Wechselwirkung nimmt dabei vom Reaktandenkomplex zum Diels-Alder-Produkt zu (siehe Abb. 7.9).

Die Wechselwirkungen zu den RNA-Basenpaaren A3-U45, U23-A43 und G2-C25 sind hauptsächlich dispersiver Natur, so dass diese auf HF- bzw. B3LYP-Niveau nicht korrekt beschrieben werden. Das Basenpaar U23◦A43 zeigt auf dabei die geringste Wechselwirkung, die vom Reaktandenkomplex (-15 kJ/mol) bis zum Diels-Alder-Produkt (-9 kJ/mol) leicht abnimmt (siehe Abb. 7.9). Dagegen werden bei den RNA-Basenpaaren U23-A43 und G2-C25 sehr starke attraktive Wechselwirkungen beobachtet, wobei die Wechselwirkung zwischen dem Ribozym und dem Übergangszustand am stärksten ausfällt.

Vergleicht man die Summe aller Beiträge der RNA-Fragmente zur Wechselwirkungsenergie (Tab. 7.7) mit der Wechselwirkungsenergie des Ribozymausschnitts C (Tab. 7.4), so zeigt sich eine Abweichung von ca. 6 kJ/mol (SOS-AO-MP2/6-31G\*\*). Das bedeutet, dass sich die Wechselwirkungsbeiträge der einzelnen RNA-Basen nahezu additiv verhalten und somit die Wechselwirkung zwischen den RNA-Basen wenig Einfluss auf die Ribozym-Substrat-Wechselwirkung hat.

Tabelle 7.5: Beiträge zur Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) zwischen Ribozym-ausschnitt C und dem Reaktandenkomplex.

	6-31G**			cc-pVTZ				
	HF	SOS-AO-MP2		HF	SOS-RI-MP2		SCS-RI-MP2	
		$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$		$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$	$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$
G2 – C25	34.3	-71.2	-36.8	34.9	-81.0	-46.1	-78.9	-44.1
A3 – U45	94.3	-141.7	-47.3	92.8	-146.5	-53.7	-133.5	-40.7
G24	-12.6	2.0	-10.7	-12.4	1.0	-11.4	-1.5	-14.0
U23 ◦ A43	-0.2	-13.9	-14.1	-0.8	-14.4	-15.1	-14.1	-14.9
U42	-0.8	-1.0	-1.8	-0.8	-0.3	-1.1	-0.4	-1.2
G1 – C26	-2.0	-2.1	-4.1	-2.0	-2.3	-4.2	-2.7	-4.7
G4 – C44	1.1	-4.1	-3.1	1.1	-3.3	-2.2	-3.1	-2.0
G22 – C46	1.9	-2.6	-0.7	1.8	-1.6	0.3	-1.1	0.7
A41	-0.1	-1.0	-1.1	-0.1	-0.3	-0.4	-0.3	-0.3
G2 ribose	16.9	-15.9	1.0	16.7	-16.8	-0.1	-14.9	1.9
A3 ribose	1.4	-8.3	-6.9	1.5	-10.8	-9.3	-9.7	-8.2
G24 ribose	0.2	-0.9	-0.8	0.1	-1.3	-1.2	-0.7	-0.6
C25 ribose	0.5	-3.7	-3.2	0.4	-4.1	-3.7	-3.4	-3.0
A43 ribose	14.2	-20.4	-6.2	13.9	-19.5	-5.6	-17.2	-3.4
U45 ribose	8.4	-9.2	-0.8	8.4	-12.6	-4.2	-11.9	-3.4
U23 ribose	-0.7	0.1	-0.6	-0.7	-0.7	-1.3	-0.3	-0.9
U42 ribose	-11.3	-0.9	-12.2	-10.4	-2.6	-13.0	-4.2	-14.6
G1 ribose	1.1	-1.7	-0.6	1.1	-1.7	-0.6	-0.9	0.2
G4 ribose	-0.4	-1.1	-1.4	-0.4	-1.5	-1.9	-1.0	-1.4
G22 ribose	-0.2	-0.3	-0.5	-0.2	0.0	-0.1	0.0	-0.2
C26 ribose	1.2	-2.0	-0.8	1.1	-2.0	-0.8	-1.1	0.0
A41 ribose	-0.3	-0.3	-0.6	-0.3	0.0	-0.3	-0.1	-0.4
C44 ribose	0.4	-1.3	-0.9	0.4	-1.6	-1.3	-1.1	-0.7
C46 ribose	-0.4	-1.0	-1.4	-0.3	-1.8	-2.2	-1.3	-1.6
Summe	146.9	-302.5	-155.5	145.9	-325.5	-179.7	-303.3	-157.4



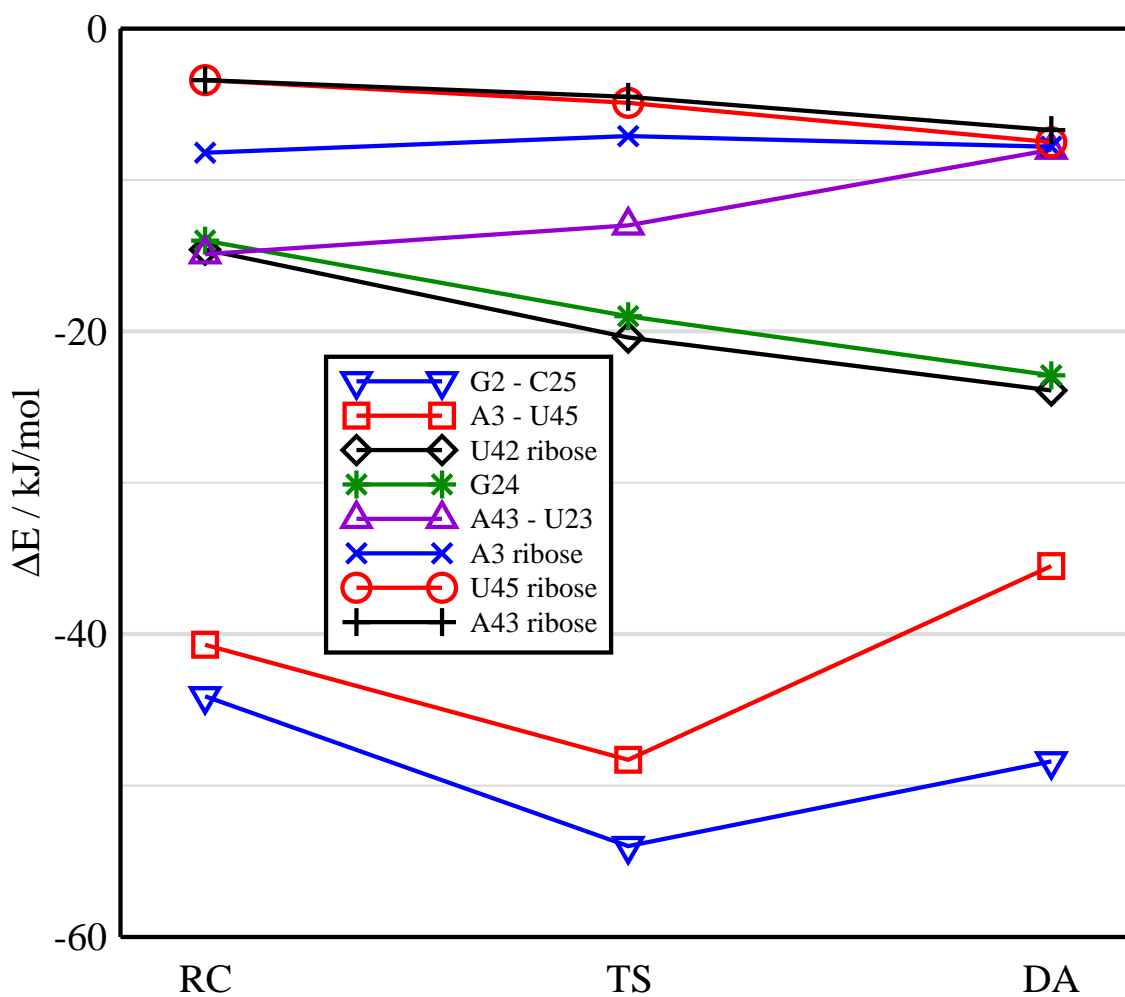
Tabelle 7.6: Beiträge zur Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) zwischen Ribozym-ausschnitt C und dem Übergangszustand.

	6-31G**			cc-pVTZ				
	HF	SOS-AO-MP2		HF	SOS-RI-MP2		SCS-RI-MP2	
		$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$		$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$	$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$
G2 – C25	30.3	-79.6	-49.4	30.5	-86.7	-56.2	-84.5	-54.0
A3 – U45	39.4	-90.5	-51.1	37.4	-89.9	-52.5	-85.7	-48.3
G24	-17.4	3.6	-13.8	-16.8	1.2	-15.6	-2.2	-19.0
U23 ◦ A43	2.1	-14.7	-12.6	1.5	-15.2	-13.8	-14.5	-13.0
U42	0.1	-2.3	-2.1	0.1	-1.0	-0.9	-0.8	-0.7
G1 – C26	-2.5	-2.1	-4.6	-2.4	-2.3	-4.7	-2.9	-5.2
G4 – C44	0.0	-2.5	-2.5	0.1	-2.3	-2.2	-2.3	-2.2
G22 – C46	2.2	-3.4	-1.1	2.1	-1.7	0.4	-1.2	0.9
A41	0.1	-1.4	-1.2	0.1	-0.5	-0.3	-0.4	-0.2
G2 ribose	18.2	-16.6	1.6	17.9	-17.2	0.7	-14.9	3.0
A3 ribose	1.1	-8.3	-7.2	1.2	-9.3	-8.1	-8.3	-7.1
G24 ribose	0.1	-1.5	-1.4	0.1	-1.4	-1.3	-0.8	-0.7
C25 ribose	0.1	-4.3	-4.2	0.0	-4.7	-4.7	-4.0	-3.9
A43 ribose	12.8	-20.2	-7.4	12.5	-19.3	-6.8	-17.0	-4.5
U45 ribose	5.6	-9.1	-3.5	5.7	-11.0	-5.3	-10.6	-4.9
U23 ribose	-1.0	0.1	-0.9	-1.0	-0.6	-1.5	-0.2	-1.2
U42 ribose	-17.2	1.2	-16.0	-15.8	-1.9	-17.7	-4.5	-20.4
G1 ribose	1.3	-1.8	-0.6	1.2	-1.8	-0.6	-0.9	0.3
G4 ribose	0.0	-1.6	-1.6	0.0	-1.6	-1.6	-1.0	-1.0
G22 ribose	-0.3	-0.5	-0.8	-0.2	0.1	-0.1	0.0	-0.2
C26 ribose	1.0	-2.1	-1.1	0.9	-2.0	-1.1	-1.2	-0.2
A41 ribose	-0.5	-0.5	-1.0	-0.4	0.0	-0.4	0.0	-0.5
C44 ribose	0.2	-1.6	-1.4	0.2	-1.5	-1.3	-1.0	-0.7
C46 ribose	-0.7	-1.1	-1.8	-0.6	-1.6	-2.3	-1.2	-1.8
Summe	75.3	-260.9	-185.6	74.3	-272.2	-197.8	-260.0	-185.7

Tabelle 7.7: Beiträge zur Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) zwischen Ribozym-ausschnitt C und dem Diels-Alder-Produkt.

	6-31G**			cc-pVTZ				
	HF	SOS-AO-MP2		HF	SOS-RI-MP2		SCS-RI-MP2	
		$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$		$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$	$E_{corr}^{(2)}$	$E^{(2)}$
G2 – C25	48.1	-89.4	-41.3	48.3	-98.7	-50.4	-96.7	-48.4
A3 – U45	35.1	-69.0	-34.0	33.2	-74.7	-41.6	-68.7	-35.5
G24	-19.7	3.4	-16.4	-18.4	-0.1	-18.5	-4.5	-22.9
U23 ◦ A43	3.4	-12.3	-8.8	3.1	-12.1	-8.9	-11.1	-8.0
U42	-0.8	-1.5	-2.3	-0.8	-1.2	-2.1	-1.3	-2.1
G1 – C26	-1.0	-2.1	-3.1	-0.9	-2.8	-3.7	-3.1	-4.0
G4 – C44	0.3	-1.9	-1.5	0.4	-1.9	-1.5	-1.9	-1.4
G22 – C46	1.4	-1.5	-0.1	1.3	-1.3	-0.1	-1.0	0.3
A41	-0.1	-0.5	-0.6	-0.1	-0.5	-0.6	-0.4	-0.5
G2 ribose	10.0	-10.9	-0.9	9.8	-12.5	-2.7	-10.7	-0.9
A3 ribose	-0.4	-6.1	-6.6	-0.3	-8.2	-8.5	-7.5	-7.8
G24 ribose	0.4	-1.1	-0.7	0.4	-1.8	-1.3	-1.0	-0.6
C25 ribose	1.9	-6.6	-4.7	1.9	-7.5	-5.7	-6.6	-4.7
A43 ribose	6.7	-15.9	-9.1	6.5	-15.2	-8.6	-13.2	-6.7
U45 ribose	0.1	-5.5	-5.5	0.2	-7.8	-7.7	-7.6	-7.5
U23 ribose	-0.6	0.6	0.0	-0.5	-0.6	-1.2	-0.2	-0.8
U42 ribose	-20.0	1.2	-18.8	-18.1	-2.4	-20.5	-5.8	-23.9
G1 ribose	0.7	-1.1	-0.4	0.6	-1.6	-1.0	-0.8	-0.2
G4 ribose	0.2	-1.0	-0.8	0.1	-1.6	-1.4	-0.9	-0.8
G22 ribose	-0.2	0.2	0.0	-0.2	0.1	-0.1	0.0	-0.1
C26 ribose	1.1	-1.6	-0.5	1.0	-2.1	-1.1	-1.2	-0.3
A41 ribose	-0.4	0.2	-0.2	-0.4	-0.5	-0.6	-0.4	-0.5
C44 ribose	-0.1	-0.5	-0.6	-0.1	-1.4	-1.5	-0.9	-0.9
C46 ribose	-0.5	-0.1	-0.6	-0.4	-1.4	-1.9	-0.9	-1.4
Summe	65.6	-223.1	-157.5	66.7	-257.5	-190.8	-246.1	-179.4

Abbildung 7.9: Signifikante Beiträge von RNA-Fragmenten des Ribozymauschnitts C zur Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) zwischen Ribozym und den stationären Punkten der Diels-Alder-Reaktion (RC, TS und DA) auf SCS-(MI)-RI-MP2/cc-pVTZ-Niveau (*Counterpoise*-korrigiert).



## 7.4 Ribozym-katalysierte Diels-Alder-Reaktion

Die Änderung der Aktivierungsenergie  $\Delta\Delta E^\ddagger$  und die Änderung der Reaktionsenergie  $\Delta\Delta E_R$ , die durch die Wechselwirkung mit dem Ribozym hervorgerufen wird, kann durch die Differenz zwischen der unkatalysierten und der katalysierten Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsenergie berechnet werden:

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \Delta E_{\text{cat}}^\ddagger - \Delta E_{\text{uncat}}^\ddagger \quad (7.3)$$

bzw.

$$\Delta\Delta E_R = \Delta E_{R,\text{cat}} - \Delta E_{R,\text{uncat}}. \quad (7.4)$$

Alternativ kann die Änderung der Aktivierungs- bzw. Reaktionsenergie auch über die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{WW}}(S)$  der stationären Zustände ( $S = \text{RC}$ ,  $\text{TS}$  und  $\text{DA}$ ) mit dem Ribozym berechnet werden (siehe Abb. 7.10):

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \Delta E_{\text{WW}}(\text{TS}) - \Delta E_{\text{WW}}(\text{RC}) \quad (7.5)$$

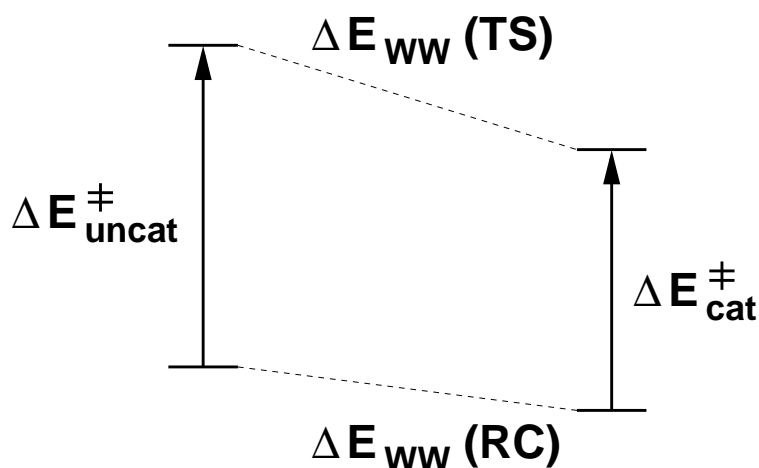
bzw.

$$\Delta\Delta E_R = \Delta E_{\text{WW}}(\text{DA}) - \Delta E_{\text{WW}}(\text{RC}). \quad (7.6)$$

Die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{WW}}(S)$  zwischen dem Ribozym (Ausschnitt C) und den stationären Zuständen des Diels-Alder-Substrats ( $S = \text{RC}$ ,  $\text{TS}$  und  $\text{DA}$ ) wurde auf SOS-AO-MP2/6-31G\*\*-Niveau berechnet. Die Berechnung der Wechselwirkung mit dem gesamten Ausschnitt (in Tab. 7.8 mit (G) gekennzeichnet) wurde mit dem Threshold  $10^{-6}$  und  $10^{-7}$  durchgeführt (siehe Kap. 4.7.1). Der Unterschied in den Wechselwirkungsenergien bei Verwendung der Thresholds  $10^{-6}$  und  $10^{-7}$  ist mit 1-3 kJ/mol relativ gering, so dass die numerische Genauigkeit mit  $10^{-7}$  besser als 1 kJ/mol ist. Nach Gl. 7.5 ergibt sich eine Änderung der Aktivierungsenergie von  $\Delta\Delta E^\ddagger = 22$  kJ/mol und nach Gl. 7.6 eine Änderung der Reaktionsenergie von  $\Delta\Delta E_R = 13$  kJ/mol.

Des Weiteren wurde die Gesamtwechselwirkungsenergie inkrementell über eine Summation von Wechselwirkungsenergien einzelner RNA-Fragmente berechnet (in Tab. 7.8 mit (S) gekennzeichnet). Auf SOS-AO-MP2/6-31G\*\*-Niveau zeigt sich, dass im Gegensatz zur Berechnung der Gesamtwechselwirkungsenergie ein Threshold von  $\vartheta = 10^{-6}$  keine ausreichende Genauigkeit liefert, weil sich die numerischen Fehler der Einzelwechselwirkungen aufsummieren, so dass Fehler in der Größenordnung von 10-20 kJ/mol entstehen. Bei Verwendung des Thresholds  $\vartheta = 10^{-7}$  werden im Vergleich zu den Resultaten für  $\vartheta = 10^{-8}$  deutlich geringere Abweichungen (1-2 kJ/mol) beobachtet (siehe Tab. 7.8).

Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der Änderung der Aktivierungsenergie  $\Delta\Delta E^\ddagger$  durch die Wechselwirkung zwischen Ribozym und Diels-Alder-Substrat.

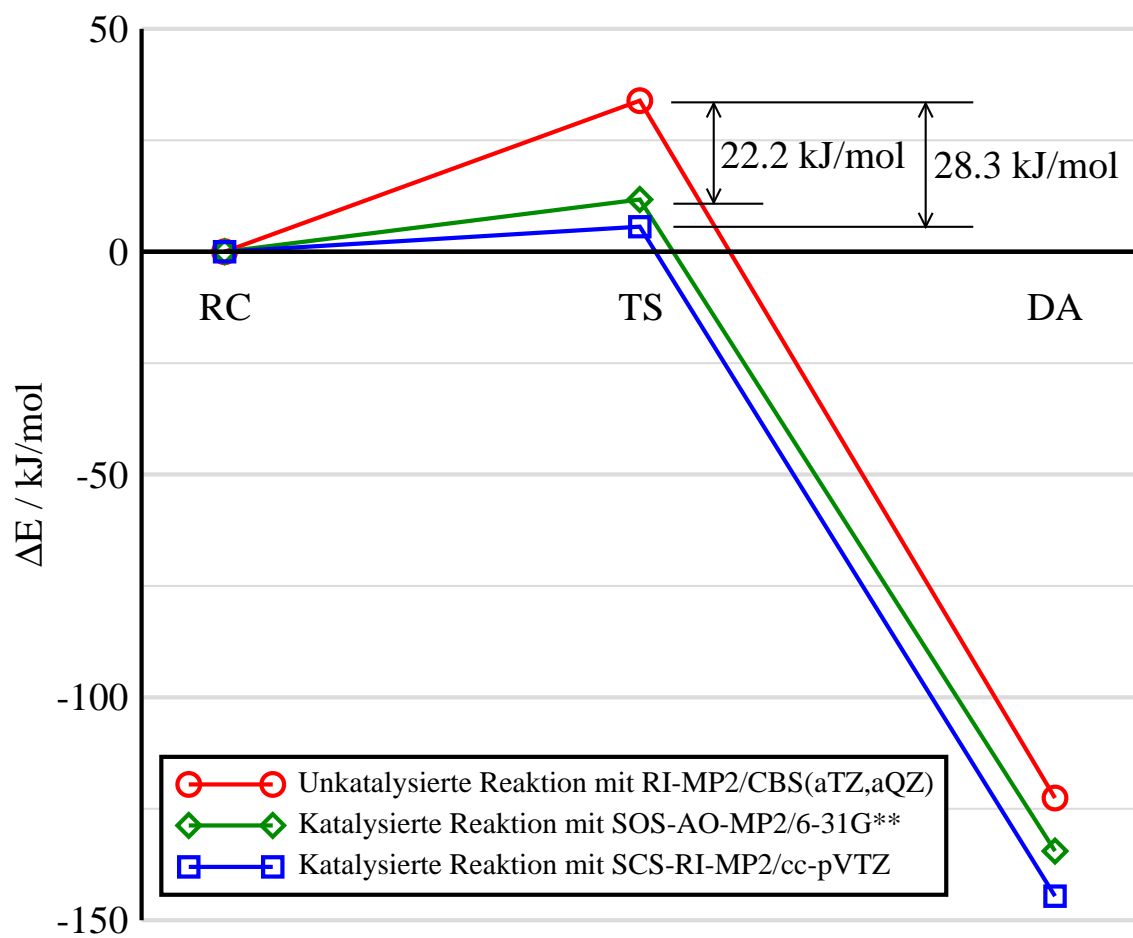


Vergleicht man die Gesamtwechselwirkungsenergie mit der Wechselwirkungsenergie, die durch Aufsummation einzelner Beiträge erhalten wird, so werden Abweichungen von 4-6 kJ/mol beobachtet. Die Abweichung der Aktivierungs- und Reaktionsenergie betragen weniger als 1 kJ/mol und sind damit deutlich geringer. Die Einzelwechselwirkungsenergien verhalten sich nahezu additiv, so dass sich die Gesamtwechselwirkungsenergie somit inkrementell zusammensetzen lässt. Die Möglichkeit die Wechselwirkungsenergie inkrementell zu erfassen, gestatten genauere Untersuchungen auf SCS-RI-MP2/cc-pVTZ-Niveau. Dabei wird eine Änderung der Aktivierungsenergie von  $\Delta\Delta E^\ddagger = 28$  kJ/mol und Änderung der Reaktionsenergie von  $\Delta\Delta E_R = 22$  kJ/mol berechnet. Der Fehler, der durch die Aufsummation der Wechselwirkungsenergie resultiert, ist deutlich geringer als der methodische Fehler von SOS-AO-MP2/6-31G\*\*, mit dem eine Berechnung des Gesamtsystems möglich ist, so dass die SCS-RI-MP2/cc-pVTZ-Resultate als genauer bewertet werden können (siehe Tab. 2.2).

Mit Kenntnis der Aktivierungsenergie der unkatalysierten Reaktion  $\Delta E_{\text{uncat}}^\ddagger$  und der Änderung der Aktivierungsenergie  $\Delta\Delta E^\ddagger$  durch die Wechselwirkung mit dem Ribozym kann über Gl. 7.3 die Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion  $\Delta E_{\text{cat}}^\ddagger$  berechnet werden. Auf SOS-AO-MP2/6-31G\*\*-Niveau wird die Aktivierungsenergie von  $\Delta E_{\text{uncat}}^\ddagger = 34$  kJ/mol (RI-MP2/CBS(aTZ,aQZ)) auf  $\Delta E_{\text{cat}}^\ddagger = 12$  kJ/mol erniedrigt. Auf SCS-RI-MP2/cc-pVTZ-Niveau wird eine noch stärkere Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf  $\Delta E_{\text{cat}}^\ddagger = 5.6$  kJ/mol beobachtet (siehe Abb. 7.11).

Tabelle 7.8: Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{WW}}(S)$  (in kJ/mol) zwischen dem Ribozym (Ausschnitt C) und den stationären Zuständen ( $S = \text{RC}, \text{TS}$  und  $\text{DA}$ ) des Diels-Alder-Substrats und resultierende Änderung der Aktivierungs-  $\Delta\Delta E^\ddagger$  und Reaktionsenergie  $\Delta\Delta E_{\text{R}}$  ((G): Gesamtwechselwirkungsenergie, (S): Summation der Einzelwechselwirkungsenergien von RNA-Fragmenten).

	RC	TS	DA	$\Delta\Delta E^\ddagger$	$\Delta\Delta E_{\text{R}}$
SOS-AO-MP2/6-31G** ( $\vartheta = 6$ ) (G)	-148.5	-171.1	-159.8	-22.6	-11.3
SOS-AO-MP2/6-31G** ( $\vartheta = 7$ ) (G)	-149.9	-172.1	-162.6	-22.2	-12.7
SOS-AO-MP2/6-31G** ( $\vartheta = 6$ ) (S)	-155.5	-185.6	-157.5	-30.1	-2.0
SOS-AO-MP2/6-31G** ( $\vartheta = 7$ ) (S)	-144.6	-166.3	-155.7	-21.7	-11.1
SOS-AO-MP2/6-31G** ( $\vartheta = 8$ ) (S)	-145.2	-167.8	-157.1	-22.6	-11.9
RI-MP2/cc-pVTZ (S)	-176.6	-199.0	-192.0	-22.4	-15.4
SOS-RI-MP2/cc-pVTZ (S)	-179.7	-197.8	-190.8	-18.1	-11.1
SCS-RI-MP2/cc-pVTZ (S)	-157.4	-185.7	-179.4	-28.3	-22.0

Abbildung 7.11: Reaktionsenergie  $\Delta E$  der stationären Zustände der unkatalysierten und der Ribozym-katalysierten Diels-Alder-Reaktion.

## 7.5 Vergleich mit dem Experiment

Experimentell wurde bei der Reaktion eines RNA-verbrückten Anthracens mit N-Biotin-Maleinimid bezogen auf die unkatalysierte Reaktion eine relative Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{rel}}^{\text{exp}} = 20\,000$  ermittelt [40]. Für ungebundene Reaktanden werden dagegen deutlich kleinere relative Geschwindigkeitskonstanten gemessen (siehe Tab. 7.9) [138]. Dabei nimmt  $k_{\text{rel}}^{\text{exp}}$  sogar mit der N-Alkylkettenlänge am Maleinimid ab und ist beim N-Methylmaleinimid experimentell nicht mehr messbar. Der Grund für die geringere katalytische Aktivität beim nicht gebundenem Anthracen liegt wahrscheinlich nicht an einer größeren Aktivierungsenergie, sondern an einer möglichen Inhibition des Anthracens. Die Abnahme der katalytischen Aktivität mit Verkürzung der Alkylketten am Maleinimid könnte entweder durch eine schlechtere Löslichkeit oder eine schlechtere Anordnung im aktiven Zentrum des Ribozyms erklärt werden. Da bei der theoretischen Untersuchung die stationären Zustände der Diels-Alder-Reaktion innerhalb des aktiven Zentrums betrachtet werden, wird zum Vergleich mit dem Experiment das System mit dem RNA-verbrückten Anthracen herangezogen.

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung

$$k = A e^{\frac{-\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (7.7)$$

kann eine Beziehung zwischen Aktivierungsenergie  $\Delta E^\ddagger$  und Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  hergestellt werden [155]. Da der Häufigkeitsfaktor  $A$  im Allgemeinen nicht bekannt ist, können keine direkten Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten getroffen werden. Unter der Annahme, dass sich der Häufigkeitsfaktor der katalysierten und derjenige der unkatalysierten Reaktion nicht stark unterscheiden, kann jedoch eine relative Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_{\text{kat}}}{k_{\text{unkat}}} = \frac{e^{\frac{\Delta E^\ddagger(\text{kat})}{RT}}}{e^{\frac{\Delta E^\ddagger(\text{unkat})}{RT}}} = e^{\frac{\Delta\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (7.8)$$

formuliert werden. Damit ergibt sich für die Änderung der Aktivierungsenergie:

$$\Delta\Delta E^\ddagger = -RT \ln(k_{\text{rel}}). \quad (7.9)$$

Aus der experimentell gemessenen relativen Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{rel}} = 20\,000$  ( $T = 293\text{ K}$ ) ergibt sich damit eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um  $24\text{ kJ/mol}$ . Verglichen mit der berechneten Erniedrigung der Aktivierungsenergie von  $\Delta\Delta E^\ddagger = 22\text{ kJ/mol}$  auf SOS-AO-MP2/6-31G\*\*-Niveau bzw. von  $\Delta\Delta E^\ddagger = 28\text{ kJ/mol}$  auf SCS-RI-MP2/cc-pVTZ-Niveau (siehe Tab. 7.8) ergibt sich somit ein Unterschied von  $2$  bzw.  $4\text{ kJ/mol}$  und damit eine relativ gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen Vorhersage und den experimentellen Daten.



Tabelle 7.9: Experimentell bestimmte relative Geschwindigkeitskonstante  $k_{rel}^{exp}$  für ein C9-substituiertes Anthracen ( $R^1$ ) und ein N-substituiertes Maleinimid ( $R^2$ ). Die Daten wurden der Literaturstelle [138] entnommen.

$R^1$	$R^2$	$k_{rel}^{exp}$
-O-RNA	Biotin	20 000
-CH <sub>2</sub> -OH	Biotin	89
-CH <sub>2</sub> -OHEG	Pentyl	92
-CH <sub>2</sub> -OH	Pentyl	143
-CH <sub>2</sub> -OH	Butyl	62
-CH <sub>2</sub> -OH	Propyl	9
-CH <sub>2</sub> -OH	Ethyl	< 9
-CH <sub>2</sub> -OH	Methyl	0

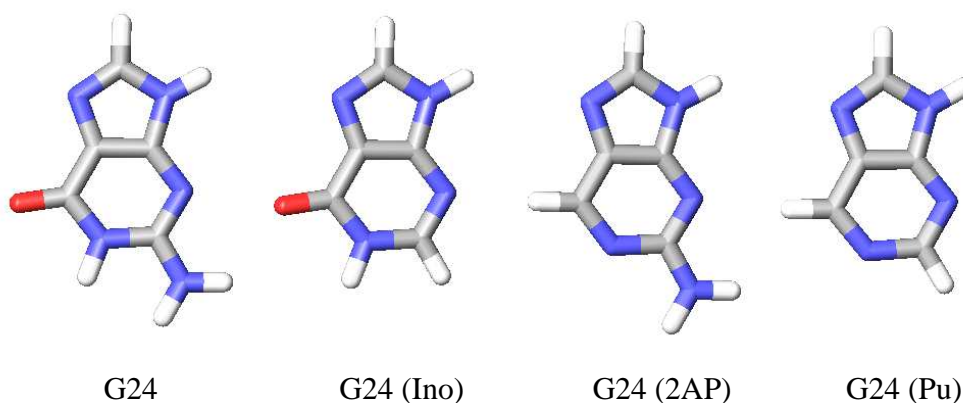
## 7.6 Ribozym-Mutationen

Im Rahmen der experimentellen Untersuchung zur Aufklärung der katalytischen Funktionsweise wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Jäschke [156, 157] funktionelle Änderungen (Mutationen) an einzelnen Struktureinheiten des Ribozyms vorgenommen. Dabei sind insbesondere diejenigen Einheiten von Interesse die Wasserstoffbrücken ausbilden. Bei dem Antikörper 13G5, der ebenfalls eine Diels-Alder-Reaktion katalysiert, wurde beobachtet, dass über 90 % der katalytischen Aktivität auf Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zurückgeführt werden können [158]. Um die Wasserstoffbrücken zwischen Ribozym und Diels-Alder-Substrat zu untersuchen, wurden drei G24-Mutanten (Ino, 2AP und Pu) (siehe Abb. 7.12) sowie eine U42(2'-deoxy)-Mutation betrachtet [157].

Bei den Mutationen G24(Ino) und G24(2AP) ergeben sich für die relative Geschwindigkeitskonstante gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den experimentellen Daten, wohingegen bei den Mutationen G24(Pu) und U42(2'-deoxy) noch größere Abweichungen zu beobachten sind (siehe Tab. 7.10). Für die G24(Ino)-U42(2'-deoxy)-Mutation, bei der zwei Mutationen vorgenommen wurden, gibt es zur Zeit noch keine experimentellen Daten.

Die berechneten Änderungen der Aktivierungsenergie durch Mutationen am Ribozym zeigen, dass beide Wasserstoffbrücken (G24 und U42) einen ausgeprägten Effekt zeigen. Das Fehlen der Wasserstoffbrücken führt dazu, dass sich die Reak-

Abbildung 7.12: G24-Mutationen des Diels-Alder-Ribozyms.



tionsgeschwindigkeit gegenüber der katalysierten Reaktion mit dem unveränderten Ribozym um einen Faktor von 4 bzw. 7 verringert. Dieser Effekt ist allerdings gegenüber der unkatalysierten Reaktion, die eine bis zu 20 000-fach langsamere Reaktion zeigt, eher gering. Das bedeutet, dass die katalytische Aktivität nur zu einem Teil auf Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen basiert und dispersive Wechselwirkungen einen größeren Einfluss besitzen.

Zu diesem Zeitpunkt ist noch unklar, ob die Diskrepanzen experimenteller Natur sind [159] oder durch vernachlässigte Effekte in den Berechnungen verursacht werden, so dass sowohl auf theoretischer als auch auf experimenteller Seite weitere Untersuchungen notwendig sein werden.

## 7.7 Fazit

Die umfangreichen quantenchemischen Untersuchungen zur Ribozym-katalysierten Diels-Alder-Reaktion ermöglichen neue Einblicke in die Funktionsweise des Diels-Alder-Ribozyms. Dabei wurde gezeigt, dass für eine verlässliche Beschreibung der Reaktionsenergie sowie der Ribozym-Substrat-Wechselwirkung die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation essentiell ist. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte linear skalierende AO-MP2-Methode bietet eine Möglichkeit, die Elektronenkorrelation für derartige große biochemische Systeme zu berücksichtigen.

Die Triplett-Instabilität der Hartree-Fock-Wellenfunktion stellt für die Berechnung der unkatalysierten Reaktion ein großes Problem dar. Allerdings ist infolge von Fehlerkompensation der Einfluss auf die Aktivierungsenergie (6 kJ/mol) rela-

Tabelle 7.10: Änderung der Aktivierungsenergie  $\Delta\Delta E^\ddagger$  (in kJ/mol) durch G24- und U42-Mutationen am Ribozym (RI-MP2/cc-pVTZ) und die daraus resultierenden relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}^{\text{calc}}$ . Die experimentell bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rel}}^{\text{exp}}$  wurden der Literaturstelle [157] entnommen.

	$\Delta\Delta E^\ddagger$	$k_{\text{rel}}^{\text{calc(a)}}$	$k_{\text{rel}}^{\text{exp(a)}}$
G24(Ino)-Mutation	3.6	23%	15%
G24(2AP)-Mutation	1.0	66%	80%
G24(Pu)-Mutation	4.6	15%	60%
U42(2'-deoxy)-Mutation	4.3	17%	100%
G24(Ino)-U42(2'-deoxy)-Mutation	8.3	3%	—

<sup>(a)</sup> Die relative Geschwindigkeitskonstante bezieht sich auf das nicht mutierte Ribozym.

tiv gering. Dagegen kann der Einfluss auf die Reaktionsenergie (67 kJ/mol) nicht vernachlässigt werden. Hier bieten die parametrisierten Doppelhybrid-Dichtefunktionale B2PLYP [151] und B2PLYP-I [153] eine Möglichkeit, die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. Hierbei werden Kohn-Sham-Wellenfunktionen als Referenz für die Korrelationsrechnung verwendet, die im Gegensatz zu den Hartree-Fock-Wellenfunktionen für die betrachteten Systeme keine Triplett-Instabilitäten aufweisen.

Untersuchungen zur Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße zeigen, dass für eine verlässliche Beschreibung der Elektronenkorrelation ein Ausschnitt um das aktive Zentrum mit mehr als 500 Atomen benötigt wird. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich die Wechselwirkungsenergie nahezu additiv aus Einzelwechselwirkungsenergien von Fragmenten zusammensetzen lässt. Mit Hilfe der Ribozym-Substrat-Wechselwirkung konnte eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 28 kJ/mol (SCS-RI-MP2/cc-pVTZ) berechnet werden. Aus der experimentell gemessenen relativen Geschwindigkeitskonstante lässt sich eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um 24 kJ/mol berechnen, womit eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden konnte.

Zusätzliche Einflüsse, wie beispielsweise Lösungsmittelleffekte oder die Strukturrelaxation des Ribozyms, wurden noch nicht berücksichtigt und stellen neue Herausforderungen für zukünftige Arbeiten dar. Trotzdem konnten die vorliegenden Untersuchungen wertvolle Beiträge zum Verständnis der Funktionsweise des Diels-Alder-Ribozyms liefern.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aufbauend auf der Laplace-Transformation [28–30] eine neue Atomorbital-basierte MP2-Methode entwickelt, die für molekulare Systeme mit signifikantem HOMO-LUMO-Abstand ein lineares Skalenverhalten des Rechenaufwands zeigt. Im Gegensatz zu anderen linear skalierenden Ansätzen [20–24, 31, 32], bei denen die Reduktion des Skalenverhaltens durch empirische Annahmen und Parameter erreicht wird, werden im vorliegenden Ansatz erstmals rigorose Screening-Verfahren eingesetzt, die eine numerische Kontrolle des Fehlers gewährleisten. Für die Coulomb-artigen Korrelationsbeiträge wurden Multipol-basierte Integralschranken (MBIE) verwendet [33–35], die im Unterschied zur Schwarz’schen Integralabschätzung eine Abstandsabhängigkeit der Ladungsverteilungen in den Vierzentrenintegralen berücksichtigen. Die transformierten Integralprodukte besitzen aufgrund der Orthogonalität zwischen besetztem und virtuellem Subraum eine viel stärkere Abstandsabhängigkeit, nämlich  $R^{-4}$ , als die untransformierten Vierzentrenintegrale mit einer Abstandsabhängigkeit von nur  $R^{-1}$ , woraus ein extrem frühes Einsetzen des linearen Skalenverhaltens resultiert. Die bei dispersiven Wechselwirkungen erwartete  $R^{-6}$ -Abstandsabhängigkeit zeigt sich in den exakten Integralprodukten, wird jedoch durch das aktuelle MBIE-Screening noch nicht berücksichtigt.

Die Verwendung halbtransformierter Integralprodukte (HTIs) ermöglichte eine effiziente Implementierung des Coulomb-artigen Korrelationsbeitrags. So konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein DNA-Fragment bestehend aus 16 Adenin-Thymin Basenpaaren mit 1052 Atomen unter Verwendung von 10 674 Basisfunktionen auf MP2-Niveau berechnet werden. Dies ist das bislang größte System, welches mit einer wellenfunktionsbasierten Korrelationsmethode ohne empirische Einschränkungen auf einem Prozessor berechnet werden konnte [35].

Ein weiterer Vorteil der AO-MP2-Methode ist das reduzierte Skalenverhalten bei stark delokalisierten Systemen, wie am Beispiel der Kohlenstoffnanoröhrchen gezeigt werden konnte. Dabei wird für fast alle Schritte ein quadratisches Skalenverhalten beobachtet, lediglich die Bildung der Pseudo-Dichtematrizen und Screeningmatrizen skaliert kubisch, wobei diese jedoch einen sehr geringen Vorfaktor aufweisen. Dagegen zeigen Methoden, die auf lokalisierten Molekülorbitalen basieren, ein  $\mathcal{O}(N^5)$ -Skalenverhalten, da bei derartigen Systemen eine Lokalisierung nicht möglich ist.

Die Austausch-artigen Integralprodukte zeigen aufgrund der exponentiellen Kopp-

lung der Ladungsverteilungen ein ähnlich frühes Einsetzen des linearen Skalenverhaltens wie die Coulomb-artigen Integralprodukte. Der Austausch-artige Beitrag ist nicht nur für die konventionelle MP2-Methode von Bedeutung, sondern auch in Verbindung mit den skalierten Methoden SCS- bzw. SSS-MP2. Bei letzteren Methoden werden im Gegensatz zu SOS-MP2, bei dem nur der Coulomb-artige Beitrag verwendet wird, deutlich bessere Ergebnisse erzielt [64]. Eine zum Coulomb-artigen MP2-Term vergleichbar effiziente Implementierung des Austausch-artigen MP2-Terms ist für zukünftige Arbeiten geplant.

Die ebenfalls in dieser Arbeit entwickelte linear skalierende CDD-MP2-Methode, deren Lokalisierung mittels Cholesky-Zerlegung der Pseudo-Dichtematrizen ausgeführt wird, zeigt aufgrund der fehlenden Integralkompensation eine deutlich reduzierte Anzahl an signifikanten Integralprodukten. Ein weiterer Vorteil ist, dass die  $R^{-6}$ -Abstandsabhängigkeit zwischen den Ladungsverteilungen bei der MBIE-Abschätzung direkt ausgenutzt werden kann. Allerdings ist bei der CDD-MP2-Methode eine Vierfachtransformation der Integrale erforderlich. Demgegenüber basiert die AO-MP2-Methode auf einer Formulierung mit halbtransformierten Integralen und ist deswegen, vor allem bei Verwendung kleiner Basissätze, effizienter.

Zukünftige Entwicklungen werden vor allem auf eine Anwendbarkeit bei Verwendung großer Basissätze hinarbeiten. Zur Senkung des Vorfaktors können verschiedene Strategien zur Zerlegung der Vierzentrenintegrale verfolgt werden, wie z. B. RI-, Cholesky- oder Multipol-Zerlegung. Dabei sind auch Kombinationen unterschiedlicher Ansätze denkbar: Beispielsweise können die Integrale im Fernfeld Multipol-basiert und im Nahfeld durch die RI-Näherung oder mittels einer Cholesky-Zerlegung berechnet werden [160, 161].

Ebenfalls kann die linear skalierende AO-MP2-Methode im Rahmen eines SAPT-Ansatzes (*Symmetry-adapted perturbation theory*) angewendet werden [162], welcher eine direkte Berechnung der Wechselwirkungsenergie gestattet. Die Berechnung von Wechselwirkungsenergien mit SAPT besitzt gegenüber einer supermolekularen Berechnung den Vorteil, dass keine Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) auftreten. Des Weiteren besteht bei SAPT die Möglichkeit, einzelne Wechselwirkungsbeiträge, wie beispielsweise Polarisation, Induktion oder Dispersion, zu interpretieren [163].

Neben den methodischen Entwicklungen bestand ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit in der *ab-initio*-Untersuchung eines in der Arbeitsgruppe von Prof. Jäschke [40] synthetisierten Ribozyms, welches in der Lage ist eine Diels-Alder-Reaktion von Anthracen und Maleinimide hochselektiv zu katalysieren. Hier konnte mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten AO-MP2-Methode die Wechselwirkung des Ribozyms mit den Substraten berechnet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Einfluss von Basen, die dem Reaktionszentrum direkt benachbart sind, am größten ist und sich die Wechselwirkungsenergie additiv zusammensetzt. Durch die Bestimmung

---

der Wechselwirkungsbeiträge einzelner Fragmente konnte nicht nur die katalytische Funktionsweise, sondern auch der Einfluss funktioneller Änderungen am Ribozym untersucht werden. Ein Vergleich mit experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten [40, 157] zeigt eine gute quantitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Ziel künftiger Arbeiten ist die Mitberücksichtigung der Strukturrelaxation beim Ribozym. Darüber hinaus stellt die Untersuchung eines erweiterten Reaktionspfades, der die Trajektorie der Substrate in das und aus dem aktiven Zentrum des Ribozyms beschreibt, eine große Herausforderung dar.

In der vorliegenden Dissertation wurde durch die Entwicklung der linear skalierenden AO-MP2-Methode ein Weg eröffnet, die dynamische Elektronenkorrelation sehr großer Systeme zu berechnen. Gleichzeitig ermöglichte die Anwendung dieser neuen Methode neue Einblicke in die Funktionsweise der Ribozym-katalysierten Diels-Alder-Reaktion.

---





# A Akronyme und Symbole

<i>ab initio</i>	(lat.) von Anfang an
AO	<i>Atomic orbital</i>
au	<i>Atomic units</i> (siehe Anhang B)
BSSE	<i>Basis set superposition error</i>
BSIE	<i>Basis set incompleteness error</i>
B3LYP	Becke (3. Funktional) Lee-Yang-Parr
CBS	<i>Complete basis set extrapolation</i>
CC	<i>Coupled cluster</i>
CD	<i>Cholesky decomposition</i>
CDD	<i>Cholesky-decomposed density</i>
CFMM	<i>Continous fast multipole method</i>
CI	<i>Configuration interaction</i>
CNT	<i>Carbon nanotube</i>
CP	<i>Counterpoise</i>
DA	<i>Diels-Alder product</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIIS	<i>Direct inversion in iterative subspace</i>
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
D-QCSCF	<i>Density based quadratically convergent SCF</i>
EF	<i>Eigenvektor following</i>
ERI	<i>Electron repulsion integral</i>
FC	<i>Frozen core</i>
FF	Fernfeld
FMM	<i>Fast multipole method</i>
FTI	Volltransformiertes Vierzentrenintegral
G2	Testsatz mit 55 theoretisch und experimentell charakterisierten Molekülen [80]
HF	Hartree-Fock

---

HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HTI	Halbtransformiertes Vierzentrenintegral
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i>
LMP2	Lokales MP2
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MAE	<i>Maximum absolute error</i>
MBIE	<i>Multipole based integral estimate</i>
MO	<i>Molecular orbital</i>
MP $n$	Møller-Plesset-Störungstheorie $n$ -ter Ordnung
NF	Nahfeld
QQ	Schwarz'sche Integralschranke
QQZZ	Pseudoschwarz'sche Integralschranke
RC	<i>Reaktanden complex</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RI	<i>Resolution of the identity</i>
RMSD	<i>Root mean square deviation</i>
RNA	<i>Ribonucleic acid</i>
SAD	<i>Superposition of atomic densities</i>
SAPT	<i>Symmetry-Adapted Perturbation Theory</i>
SCF	<i>Self-consistent field</i>
SCS	<i>Scaled composite spin</i>
SELEX	<i>Systematic evolution of ligands by exponential enrichment</i>
SFD	<i>Superposition of fragment densities</i>
SFD-DB	<i>Superposition of fragment densities within dimer basis</i>
SOS	<i>Scaled opposite spin</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UTI	Untransformiertes Vierzentrenintegral
TS	<i>Transition state</i>
Å	Ångström
C	Koeffizientenmatrix
S	Überlappungsmatrix
F	Fockmatrix

---

---

$\mathbf{P}_{\text{occ}}$	Besetzte Dichtematrix
$\mathbf{P}_{\text{virt}}$	Virtuelle Dichtematrix
$\underline{\mathbf{P}}$	Besetzte Pseudodichtematrix
$\overline{\mathbf{P}}$	Virtuelle Pseudodichtematrix
$\mathcal{O}(a \cdot N^x)$	Skalenverhalten mit Vorfaktor $a$ und Exponent $x$
a,b,c,d,...	Indizes für virtuelle Molekülorbitale
i,j,k,l,...	Indizes für besetzte Molekülorbitale
$\mu,\nu,\lambda,\sigma,\dots$	Indizes für Atomorbitale
$E^{(n)}$	Møller-Plesset-Energie $n$ -ter Ordnung
$e^{(n)}$	Møller-Plesset-Energie $n$ -ter Ordnung für einen Laplace-Punkt
$\Delta_{ij}^{ab}$	Orbitalenergiedifferenz ( $\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j$ )
$\tau$	Anzahl an Laplace-Punkten
$\alpha$	Laplace-Punkt
$M$	Anzahl an Atomen
$N$	Anzahl an Basisfunktionen
$N_e$	Anzahl an Elektronen
occ	Anzahl an besetzten MOs
virt	Anzahl an virtuellen MOs
$\ \cdot\ $	Matrixnorm (hier: Frobeniusnorm)
$\Delta E^\ddagger$	Aktivierungsenergie
$\Delta E_{\text{R}}$	Reaktionsenergie
$\Delta E_{\text{WW}}$	Wechselwirkungsenergie
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_{\text{rel}}$	Relative Geschwindigkeitskonstante

---



# B Atomare Einheiten und Naturkonstanten

Das SI-System ist in der Quantenmechanik sehr unhandlich. Das System der atomaren Einheiten vereinfacht die komplexen Gleichungen. Desweiteren wird dadurch eine Unabhängigkeit von Naturkonstanten erreicht, die einer experimentellen Ungenauigkeit unterliegen.

---

Energie	1 Hartree	$= 4.359744177412 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ $= 2625.5 \text{ kJ/mol}$ $= 627.51 \text{ kcal/mol}$ $= 27.212 \text{ eV}$
Länge	1 Bohr	$= 5.291772108 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ $= 0.5291772108 \text{ \AA}$
Elektronenmasse	$m_e$	$= 9.1093826 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elementarladung	$e$	$= 1.60217653 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Lichtgeschwindigkeit	$c$	$= 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Plancksche Konstante	$\hbar$	$= 6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Avogadro-Zahl	$N_A$	$= 6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

---



# C Technische Details

Die methodischen Entwicklungen sowie die *ab-initio*-Berechnungen wurden vorwiegend unter Verwendung einer Entwicklungsversion des Programmpakets Q-Chem 3.0 [99] durchgeführt. Zusätzlich wurden die Programmpakete Turbomole [164] und Gaussian [165] verwendet. Für die SCF-Wellenfunktionen wurde ein Konvergenzkriterium von  $10^{-7}$  sowie eine Integral-*Threshold* von  $10^{-10}$  benutzt. Die in dieser Arbeit verwendeten Basissätze sind in Tab. C.1 mit entsprechender Literaturstelle und Kontraktionsschema aufgeführt. In Abb. C.1 sind die Orbitalenergien am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Moleküls für verschiedene Basissätze dargestellt. Für die Dichtefunktionalberechnungen wurde ein Grid bestehend aus 86 radialen und 302 sphärischen Punkten verwendet. Der Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) bei Reaktions- und Wechselwirkungsenergien wurde mittels der *Counterpoise*-Methode nach Boys and Bernardi [91] korrigiert (siehe auch Kap. 6.3). Die Kraftfeldrechnungen erfolgten mit dem Modul Macromodel [107] des Programmpakets Maestro 7.5 [154] unter Verwendung des Kraftfeldes MMFFs [106, 166].

Die Extrapolation der Korrelationsenergie zum Basissatzlimit (CBS) wurde in dieser Arbeit mit dem Verfahren nach Helgaker *et al.* [149, 167] durchgeführt:

$$E_X^{\text{corr}} = E^{\text{corr}} + aX^{-3} \quad (\text{C.1})$$

mit der Proportionalitätskonstanten  $a$  und der Kardinalzahl  $X$  der Basissätze cc-pVXZ mit  $X = \text{D, T und Q}$ . Damit ergeben sich folgende Extrapolationsgleichungen:

$$E_{\text{CBS(DZ,TZ)}} = E_{\text{TZ}}^{\text{HF}} + \frac{27}{19} E_{\text{TZ}}^{\text{corr}} - \frac{8}{19} E_{\text{DZ}}^{\text{corr}} \quad (\text{C.2})$$

bzw.

$$E_{\text{CBS(TZ,QZ)}} = E_{\text{QZ}}^{\text{HF}} + \frac{64}{37} E_{\text{QZ}}^{\text{corr}} - \frac{27}{37} E_{\text{TZ}}^{\text{corr}}. \quad (\text{C.3})$$

Die Zeitmessung für die linearen Alkane erfolgte auf einem Intel Xeon EM64T-Rechner mit 3.0 GHz und 4 GB RAM (*Random access memory*), für die DNA-Fragmente auf einem Intel Xeon EM64T Dualcore-Rechner mit 1.86 GHz und 8 GB RAM (DNA(A-T)<sub>1-8</sub>) bzw. 16 GB RAM (DNA(A-T)<sub>16</sub>) und für die Kohlenstoffnanoröhrchen auf einem Intel Xeon EM64T Dualcore-Rechner mit 2.66 GHz und 32

GB RAM. Für alle Zeitmessungen wurde jeweils nur ein Prozessor benutzt. Für die Kompilierung des Programmcodes wurde der Intel EM64T 10.0 Compiler sowie die Intel Math Kernel Library 9.1 verwendet.

---

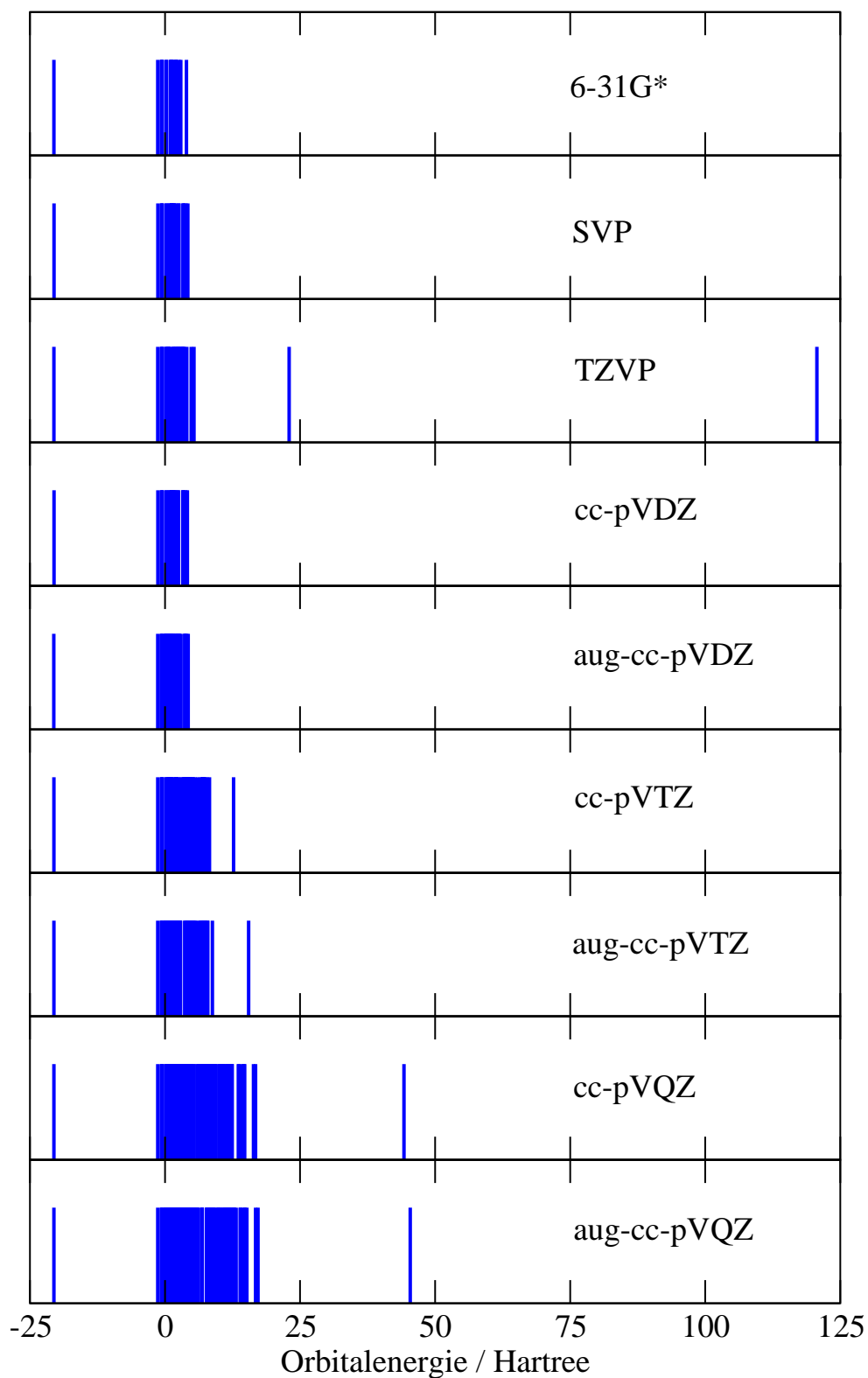


Tabelle C.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Basissätze. Die Hilfsbasissätze der RI-Näherung für die Korrelation sind mit RI-C gekennzeichnet.

Basissatz	1. Periode	2. Periode	Referenz
STO-3G	(3s)/[1s]	(3s3sp)/[1s1sp]	[168, 169]
6-31G	(4s)/[2s]	(6s4sp)/[1s2sp]	[170, 171]
6-31G*	(4s)/[2s]	(6s4sp1d)/[1s2sp1d]	[170, 171]
6-31G**	(4s1p)/[2s1p]	(6s4sp1d)/[1s2sp1d]	[170, 171]
SVP	(4s1p)/[2s1p]	(7s4p1d)/[3s2p1d]	[172]
TZVP	(5s1p)/[3s1p]	(11s6p1d)/[5s3p1d]	[173]
SVP (RI-C)	(4s3p2d)/[3s2p1d]	(8s6p5d3f)/[6s5p4d1f]	[73]
TZVP (RI-C)	(4s3p2d)/[4s2p1d]	(8s6p5d3f)/[7s6p4d1f]	[73]
cc-pVDZ (seg-opt)	(4s1p)/[2s1p]	(15s4p1d)/[3s2p1d]	[174, 175]
cc-pVTZ (seg-opt)	(6s2p1d)/[3s2p1d]	(16s5p2d1f)/[4s3p2d1f]	[174, 175]
cc-pVQZ (seg-opt)	(6s3p2d1f)/[4s3p2d1f]	(19s6p3d2f1g)/[5s4p3d2f1g]	[174, 175]
cc-pVDZ (RI-C)	(3s2p1d)/[3s2p1d]	(7s5p4d2f)/[7s5p4d2f]	[176, 177]
cc-pVTZ (RI-C)	(4s3p2d1f)/[4s3p2d1f]	(8s6p5d3f1g)/[8s6p5d3f1g]	[176, 177]
cc-pVQZ (RI-C)	(5s4p3d2f1g)/[5s4p3d2f1g]	(8s7p6d5f3g1h)/[8s7p6d5f3g1h]	[176, 177]
aug-cc-pVDZ <sup>(a)</sup>	+1s1p	+1s1p1d	[174, 178]
aug-cc-pVTZ <sup>(a)</sup>	+1s1p1d	+1s1p1d1f	[174, 178]
aug-cc-pVQZ <sup>(a)</sup>	+1s1p1d1f	+1s1p1d1f1g	[174, 178]
aug-cc-pVDZ (RI-C) <sup>(a)</sup>	+1s1p1d	+1s1p1d1f	[176]
aug-cc-pVTZ (RI-C) <sup>(a)</sup>	+1s1p1d1f	+1s1p1d1f1g	[176]
aug-cc-pVQZ (RI-C) <sup>(a)</sup>	+1s1p1d1f1g	+1s1p1d1f1g1h	[176]

<sup>(a)</sup> Die Basisfunktionen für die Basissätze aug-cc-pVXZ (X = D, T und Q) sind zusätzlich zu den Basisfunktionen cc-pVXZ.

Abbildung C.1: Orbitalenergien für das H<sub>2</sub>O-Molekül (G2-Datensatz) unter Verwendung verschiedener Basissätze.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Jährliche Entwicklung der berechenbaren Systemgröße für die Hartree-Fock-Methode . . . . .	2
2.1	Schematische Darstellung zur Wechselwirkung zweier Elektronen mit zwei Protonen (H <sub>2</sub> -Molekül) . . . . .	6
2.2	Schematischer Ablauf des SCF-Verfahrens . . . . .	11
2.3	Besetzungsgrad der Koeffizientenmatrix und der Dichtematrix . . . . .	12
2.4	McWeeny-Funktion $f(x) = 3x^2 - 2x^3$ zur Herstellung der Idempotenz . . . . .	13
2.5	Schematische Darstellung der Fermi- und der Coulomb-Korrelation . . . . .	15
2.6	Lineare Regression zur Ermittlung der Parameter $c_{OS}$ und $c_{SS}$ für SOS- und SSS-MP2 . . . . .	22
3.1	Veranschaulichung der Laplace-Transformation des Coulomb-artigen MP2-Energiterms . . . . .	27
3.2	Vergleich der Gewichtungsfunktionen Q1 und Q3 . . . . .	32
3.3	Numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur . . . . .	33
3.4	Vergleich der Gewichtungsfunktionen Q1-Q3 der Laplace-Quadratur für das H <sub>2</sub> O-Molekül (aug-cc-pVTZ) . . . . .	34
4.1	Einfluss der Fermi-Energie auf die Pseudodichtematrizen . . . . .	46
4.2	Signifikante Integralprodukte für lineare Alkane (6-31G*) . . . . .	64
4.3	Signifikante Integralprodukte für lineare Alkane (cc-pVTZ) . . . . .	65
4.4	Aufteilung der HTIs in Nah- und Fernfeldbereich für DNA(A-T) <sub>16</sub> (6-31G*) . . . . .	66
4.5	Schematische Darstellung der Verknüpfung zwischen HTIs und UTIs . . . . .	70
4.6	Algorithmus für die Integraltransformation . . . . .	74
4.7	Integralindirekte AO-MP2-Methode . . . . .	75
4.8	Integraldirekte AO-MP2-Methode . . . . .	75
4.9	Übersicht der verwendeten Testsysteme . . . . .	76
4.10	Numerische Genauigkeit der Wechselwirkungsenergien des S22-Testsatzes (6-31G**) . . . . .	78
4.11	Rechenzeit für AO-, RI- und MO-MP2 <sub>J</sub> für lineare Alkane (6-31G*) . . . . .	86

4.12	Rechenzeit für AO-, RI- und MO-MP2 <sub>J</sub> für lineare Alkane (cc-pVTZ)	87
4.13	Rechenzeit für AO-, RI- und MO-MP2 <sub>J</sub> , DNA Fragmente DNA(A-T) <sub>n</sub> (6-31G*)	88
4.14	Skalenverhalten $M^x$ der Anzahl signifikanter Elemente der Dichtematrix und der Basisfunktionspaare für lineare Alkane (6-31G* und cc-pVXZ mit X = D, T und Q)	90
4.15	Skalenverhalten $M^x$ der Anzahl signifikanter halbtransformierter Integrale (HTIs) für lineare Alkane (6-31G* und cc-pVTZ)	91
4.16	Speed-up der parallelen AO-MP2-Methode für C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (AO-MP2/cc-pVTZ)	97
4.17	Architektur einer von-Neumann-Recheneinheit	98
4.18	Rechenzeit und Speed-up für Matrix-Matrix-Multiplikation mit Hyper-Threading	100
6.1	Wechselwirkungsenergie, <i>Counterpoise</i> -Korrektur und <i>Counterpoise</i> -korrigierte Wechselwirkungsenergie für Benzoldimer (6-31G**)	116
6.2	Struktur des Benzoldimers (Sandwichanordnung)	117
6.3	Wechselwirkungsenergie des Benzoldimers	118
7.1	Diels-Alder-Ribozym	122
7.2	Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Diels-Alder-Reaktion	123
7.3	Diels-Alder-Reaktion von Maleinimid und Anthracen	124
7.4	Struktur des Reaktandenkomplexes	125
7.5	Einfluss der Triplett-Instabilität auf die unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion	130
7.6	Unterschied der Kristallstrukturen des Diels-Alder-Ribozyms	132
7.7	Ribozymausschnitt B mit U42-Riboseeinheit und Diels-Alder-Produkt	133
7.8	Ribozymausschnitte zur Untersuchung der Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße	134
7.9	Signifikante Beiträge von RNA-Fragmenten des Ribozymausschnitts C zur Wechselwirkungsenergie zwischen Ribozym und den stationären Punkten der Diels-Alder-Reaktion	139
7.10	Schematische Darstellung der Änderung der Aktivierungsenergie durch die Wechselwirkung zwischen Ribozym und Diels-Alder-Substrat	141
7.11	Reaktionsenergie der stationären Zustände der unkatalysierten und der Ribozym-katalysierten Diels-Alder-Reaktion	143
7.12	G24-Mutationen des Diels-Alder-Ribozyms	146
C.1	Orbitalenergien für das H <sub>2</sub> O-Molekül	162

# Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter für SOS-, SSS- und SCS-(MI)-MP2 . . . . .	21
2.2	Fehler der parametrisierten MP2-Methoden für den S22-Testsatz . . . . .	21
3.1	Numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur für H <sub>2</sub> O (6-31G*, cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ mit X = T und Q) . . . . .	37
3.2	Numerische Genauigkeit der Laplace-Quadratur für lineare Alkane (6-31G*) . . . . .	38
4.1	Einfluss der Laplace-Koeffizienten auf die Norm der Pseudodichtematrizen und die Laplace-Energie . . . . .	45
4.2	Anzahl numerisch signifikanter Vierzentrenintegrale (exakt) . . . . .	52
4.3	Formaler Mehraufwand $N^4/\text{occ}^2\text{virt}^2$ von AO-MP2 gegenüber MO-MP2 . . . . .	53
4.4	Anzahl an numerisch signifikanten AO-transformierten Vierzentrenintegralen . . . . .	55
4.5	Anzahl numerisch signifikanter AO-transformierter Vierzentrenintegralprodukte . . . . .	56
4.6	Anzahl signifikanter Basisfunktionspaare, Dichtematrixelemente, halbtransformierte Integrale und untransformierte Integrale für lineare Alkane, DNA(A-T)-Fragmente (6-31G*) und Kohlenstoffnanoröhrchen CNT(5.0) (6-31G**) . . . . .	63
4.7	Schematische Darstellung der transponierten Positionsliste (Kontraktionschema I) . . . . .	72
4.8	Numerische Genauigkeit in Abhängigkeit des externen und internen Thresholds ( <i>double-zeta</i> ) . . . . .	80
4.9	Numerische Genauigkeit in Abhängigkeit des externen und internen Thresholds ( <i>triple- und quadruple-zeta</i> ) . . . . .	81
4.10	Einzelzeiten der Teilschritte der integralindirekten AO-MP2-Methode . . . . .	83
4.11	Einzelzeiten der Teilschritte der integraldirekten AO-MP2-Methode . . . . .	85
4.12	Anzahl numerisch signifikanter HTIs, MBIE(MIX), 6-31G** und cc-pVTZ . . . . .	89
4.13	Rechenzeiten und Speed-up für paralleles AO-MP2 . . . . .	96

5.1	Anzahl signifikanter Matrixelemente der Dichte- und Koeffizientenmatrix (kanonisch und lokalisiert) bei linearen Alkanen, DNA-Fragmente und Kohlenstoffnanoröhrchen (6-31G*) . . . . .	105
5.2	Anzahl signifikanter Matrixelemente der Dichte- und Koeffizientenmatrix (kanonisch und lokalisiert) bei linearen Alkanen (cc-pVXZ mit X = D, T und Q) . . . . .	106
5.3	Anzahl numerisch signifikanter Integralprodukte der AO- und CDD-basierten MP2-Methode . . . . .	109
5.4	Vergleich der Atomorbital-basierten (AO)-MP2- mit der lokalisierten Molekülorbital-basierten (CDD)-MP2-Methode . . . . .	112
6.1	Konvergenzverhalten bei Verwendung der SAD-, der SFD- und der SFD-DB-Startdichte für das Benzoldimer . . . . .	119
7.1	Reaktions- und Aktivierungsenergie der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion . . . . .	126
7.2	Vergleich RHF/UHF der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion. . . . .	128
7.3	Reaktions- und Aktivierungsenergie der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion (B2PLYP) . . . . .	129
7.4	Konvergenz der Wechselwirkungsenergie mit der Größe des Ribozymausschnitts zwischen Ribozym und Diels-Alder-Produkt . . . . .	135
7.5	Beiträge zur Wechselwirkungsenergie zwischen Ribozymausschnitt C und dem Reaktandenkomplex . . . . .	136
7.6	Beiträge zur Wechselwirkungsenergie zwischen Ribozymausschnitt C und dem Übergangszustand . . . . .	137
7.7	Beiträge zur Wechselwirkungsenergie zwischen Ribozymausschnitt C und dem Diels-Alder-Produkt . . . . .	138
7.8	Wechselwirkungsenergie zwischen dem Ribozym (Ausschnitt C) und den stationären Zuständen (S = RC, TS und DA) des Diels-Alder-Substrats . . . . .	142
7.9	Experimentell bestimmte relative Geschwindigkeitskonstante $k_{rel}^{exp}$ für ein C9-substituiertes Anthracen (R <sup>1</sup> ) und ein N-substituiertes Maleinimid (R <sup>2</sup> ). Die Daten wurden der Literaturstelle [138] entnommen. . . . .	145
7.10	Änderung der Aktivierungsenergie durch G24- und U42-Mutationen am Ribozym und die daraus resultierenden relativen Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	147
C.1	Übersicht der Basissätze . . . . .	161

# Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem (erste Mitteilung)*, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
- [2] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. I. Theory and methods*, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [4] J. Almlöf, K. Faegri und K. Korsell, *Principles for a Direct SCF Approach to LCAO-MO Ab-initio Calculations*, *J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982).
- [5] M. Häser und R. Ahlrichs, *Improvements on the Direct SCF Method*, *J. Comput. Chem.* **10**, 104 (1989).
- [6] L. Greengard, *Fast Algorithms for Classical Physics*, *Science* **265**, 909 (1994).
- [7] L. Greengard und V. Rokhlin, *Rapid solution of integral equations of classical potential theory*, *J. Comput. Phys.* **60**, 187 (1985).
- [8] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, *The continuous fast multipole method*, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 8 (1994).
- [9] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, *Linear scaling density functional calculations via the continuous fast multipole method*, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 268 (1996).
- [10] C. Ochsenfeld, C. A. White und M. Head-Gordon, *Linear and sublinear scaling formation of Hartree-Fock type exchange matrices*, *J. Chem. Phys.* **109**, 1663 (1998).
- [11] C. Ochsenfeld, *Linear scaling exchange gradients for Hartree-Fock and hybrid density functional theory*, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 216 (2000).
- [12] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und D. S. Lambrecht, *Linear-Scaling Methods in Quantum Chemistry*, in *Reviews in Computational Chemistry*, Hrsg.: K. B.

- Lipkowitz und T. L. Cundari, Band 23, S. 1–82, VCH Publishers, New York, 2007.
- [13] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und F. Koziol, *Ab-Initio NMR Spectra for Molecular Systems with a Thousand and More Atoms: A Linear-Scaling Method*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4485 (2004).
- [14] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, *Electronics* **38** (1965).
- [15] C. Møller und M. S. Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-electron Systems*, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [16] P. Pulay, *Localizability of dynamic electron correlation*, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983).
- [17] S. Saebø und P. Pulay, *Local configuration interaction: An efficient approach for larger molecules*, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 13 (1985).
- [18] P. Pulay und S. Saebø, *Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory*, *Theor. Chem. Acc.* **69**, 357 (1986).
- [19] S. Saebø und P. Pulay, *Fourth-order Møller-Plesset perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method*, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).
- [20] C. Hampel und H.-J. Werner, *Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory*, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996).
- [21] M. Schütz, G. Hetzer und H.-J. Werner, *Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2*, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).
- [22] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll und H.-J. Werner, *Low-order scaling local correlation methods II: Splitting the Coulomb operator in linear scaling local second-order Møller-Plesset perturbation theory*, *J. Chem. Phys.* **113**, 9443 (2000).
- [23] M. Schütz und H.-J. Werner, *Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling*, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 370 (2000).
- [24] M. Schütz, *A new, fast, semi-direct implementation of linear scaling local coupled cluster theory*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3941 (2002).
-



- 
- [25] N. J. Russ und T. D. Crawford, *Potential energy surface discontinuities in local correlation methods*, *J. Chem. Phys.* **121**, 691 (2004).
- [26] J. E. Subotnik und M. Head-Gordon, *A local correlation model that yields intrinsically smooth potential-energy surfaces.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 64108 (2005).
- [27] J. E. Subotnik, A. Sodt und M. Head-Gordon, *The limits of local correlation theory: electronic delocalization and chemically smooth potential energy surfaces.*, *J. Chem. Phys.* **128**, 034103 (2008).
- [28] J. Almlöf, *Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach*, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 319 (1991).
- [29] M. Häser und J. Almlöf, *Laplace transform techniques in Møller-Plesset perturbation theory*, *J. Chem. Phys.* **96**, 489 (1992).
- [30] M. Häser, *Møller-Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules*, *Theor. Chem. Acc.* **87**, 147 (1993).
- [31] P. Y. Ayala und G. E. Scuseria, *Linear scaling second-order Møller-Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems*, *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999).
- [32] G. E. Scuseria und P. Y. Ayala, *Linear scaling coupled cluster and perturbation theories in the atomic orbital basis*, *J. Chem. Phys.* **111**, 8330 (1999).
- [33] D. S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld, *Rigorous Integral Screening for Electron Correlation Methods*, *J. Chem. Phys.* **123**, 184102 (2005).
- [34] D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld, *Multipole-Based Integral Estimates for the Rigorous Description of Distance Dependence in Two-Electron Integrals*, *J. Chem. Phys.* **123**, 184101 (2005).
- [35] B. Doser, D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld, *Tighter Multipole-Based Integral Estimates and Parallel Implementation of Linear-Scaling AO-MP2 Theory*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3335 (2008).
- [36] F. Aquilante, T. B. Pedersen, A. S. de Merás und H. Koch, *Fast noniterative orbital localization for large molecules.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 174101 (2006).
- [37] J. Baker und P. Pulay, *An efficient parallel algorithm for the calculation of canonical MP2 energies.*, *J. Comput. Chem.* **23**, 1150 (2002).
-

- 
- [38] K. Ishimura, P. Pulay und S. Nagase, *A new parallel algorithm of MP2 energy calculations.*, *J. Comput. Chem.* **27**, 407 (2006).
- [39] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, *Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Møller-Plesset perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1159 (2006).
- [40] B. Seelig und A. Jäschke, *A small catalytic RNA motif with Diels-Alderase activity*, *Chem Biol* **6**, 167 (1999).
- [41] A. Serganov, S. Keiper, L. Malinina, V. Tereshko, E. Skripkin, C. Höbartner, A. Polonskaia, A. T. Phan, R. Wombacher, R. Micura, Z. Dauter, A. Jäschke und D. J. Patel, *Structural basis for Diels-Alder ribozyme-catalyzed carbon-carbon bond formation.*, *Nat Struct Mol Biol* **12**, 218 (2005).
- [42] W. Gilbert, *Origin of life - the RNA world*, *Nature* **319**, 618 (1986).
- [43] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* **84**, 475 (1927).
- [44] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley Interscience, Chichester, 2007.
- [45] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, 1996.
- [46] W. Pauli, *The Connection Between Spin and Statistics*, *Phys. Rev.* **58**, 716 (1940).
- [47] W. Pauli, *Collected works*, Band 1-2, Wiley, New York, 1964.
- [48] C. C. J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [49] G. G. Hall, *The molecular orbital theory of chemical valency. VIII - A Method of calculating ionization potentials*, *Proc. Roy. Soc. London* **A205**, 541 (1951).
- [50] D. Cremer und J. Gauss, *An Unconventional SCF Method for Calculations on Large Molecules*, *J. Comput. Chem.* **7**, 274 (1986).
- [51] R. McWeeny, *Some Recent Advances in Density Matrix Theory*, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
-

- 
- [52] J. Kussmann, *Development of Linear Scaling ab initio Methods based on Electron Density Matrices*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2006.
- [53] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, VCH, 1992.
- [54] P. E. M. Siegbahn, *The configuration interaction method*, *Lecture Notes in Chemistry* **58**, 255 (1992).
- [55] C. D. Sherrill und H. F. Schaefer III, *The configuration interaction method: advances in highly correlated approaches*, Band 34, S. 143, Academic Press, 1999.
- [56] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 4. Auflage, 1991.
- [57] W. Klopper, *Highly accurate coupled-cluster singlet and triplet from explicitly correlated calculations in comparison extrapolation techniques*, *Mol. Phys* **99**, 481 (2001).
- [58] G. Ágnes Szabados, *Theoretical interpretation of Grimme's spin-component-scaled second order Møller-Plesset theory*, *J. Chem. Phys.* **125**, 214105 (2006).
- [59] S. Grimme, *Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies*, *J. Chem. Phys.* **118**, 9095 (2003).
- [60] S. Grimme, *Improved third-order Møller-Plesset perturbation theory*, *J. Comput. Chem.* **24**, 1529 (2003).
- [61] Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi und M. Head-Gordon, *Scaled opposite-spin second order Møller-Plesset correlation energy: An economical electronic structure method*, *J. Chem. Phys.* **121**, 9793 (2004).
- [62] J. G. Hill und G. J. A. Platts, *Spin-Component Scaling Methods for Weak and Stacking Interactions*, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 80 (2007).
- [63] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý und P. Hobza, *Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1985 (2006).
-

- 
- [64] R. A. DiStasio und M. Head-Gordon, *Optimized spin-component scaled second-order Møller-Plesset perturbation theory for intermolecular interaction energies*, *Mol. Phys* **105**, 1073 (2007).
- [65] N. H. F. Beebe und J. Linderberg, *Simplifications in the Generation and Transformation of Two-Electron Integrals in Molecular Calculations*, *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 683 (1977).
- [66] M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki, *Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations*, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).
- [67] O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, *Integral approximations for LCAO-SCF calculations*, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514 (1993).
- [68] T. J. Martinez und E. A. Carter, *Pseudospectral Møller–Plesset perturbation theory through third order*, *J. Chem. Phys.* **100**, 3631 (1994).
- [69] D. Walter, A. B. Szilva, K. Niedfeldt und E. A. Carter, *Local weak-pairs pseudospectral multireference configuration interaction*, *J. Chem. Phys.* **117**, 1982 (2002).
- [70] R. A. Friesner, R. B. Murphy, M. D. Beachy, M. N. Ringnalda, W. T. Pollard, B. D. Dunietz und Y. Cao, *Correlated ab Initio Electronic Structure Calculations for Large Molecules*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1913 (1999).
- [71] L. Füsti-Molnár und P. Pulay, *The Fourier transform Coulomb method: Efficient and accurate calculation of the Coulomb operator in a Gaussian basis*, *J. Chem. Phys.* **117**, 7827 (2002).
- [72] D. S. Lambrecht, *Development of rigorous and efficient integral bounds and strategies for the linear-scaling quantum chemical calculation of large molecules*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2008.
- [73] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency*, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [74] H.-J. Werner, F. Manby und P. J. Knowles, *Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations*, *J. Chem. Phys.* **118**, 8149 (2003).
-

- 
- [75] A. Sodt, J. E. Subotnik und M. Head-Gordon, *Linear scaling density fitting*, *J. Chem. Phys.* **125**, 194109 (2006).
- [76] H. Koch, A. S. de Merás und T. B. Pedersen, *Reduced scaling in electronic structure calculations using Cholesky decompositions*, *J. Chem. Phys.* **118**, 9481 (2003).
- [77] F. Aquilante und T. B. Pederson, *Quartic scaling evaluation of canonical scaled opposite spin second-order Møller-Plesset correlation energy using Cholesky decompositions*, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 354 (2007).
- [78] M. Beer und C. Ochsenfeld, *Efficient linear-scaling calculation of response properties: Density matrix-based Laplace-transformed coupled-perturbed self-consistent field theory*, *J. Chem. Phys.* **128**, 221102 (2008).
- [79] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, 2001.
- [80] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks und J. A. Pople, *Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds*, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [81] P. R. Surján, *The MP2 energy as a functional of the Hartree-Fock density matrix*, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 318 (2005).
- [82] P. Y. Ayala, G. E. Scuseria und A. Savin, *Extrapolating the correlation energy*, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 227 (1999).
- [83] K. Levenberg, *A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares*, *Quart. Appl. Math.* **2**, 164 (1944).
- [84] D. W. Marquardt, *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, *J. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [85] P. Gill, W. Murray und M. Wright, *Practical Optimization*, 1981.
- [86] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 2nd. Auflage, 2002.
- [87] A. Takatsuka, S. Ten-no und W. Hackbusch, *Minimax approximation for the decomposition of energy denominators in Laplace-transformed Møller-Plesset perturbation theories*, *J. Chem. Phys.* **129**, 044112 (2008).
-

- 
- [88] J. A. Nelder und R. Mead, *A Simplex Method for Function Minimization*, *Comp. J.* **7**, 308 (1965).
- [89] B. Doser, *Atomorbital-basierte Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2004.
- [90] D. Kats, D. Usvyat und M. Schütz, *On the use of the Laplace transform in local correlation methods*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3430 (2008).
- [91] S. B. Boys und F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [92] Y. Jung, Y. Shao und M. Head-Gordon, *Fast evaluation of scaled opposite spin second-order Møller-Plesset correlation energies using auxiliary basis expansions and exploiting sparsity*, *J. Comput. Chem.* **28**, 1953 (2007).
- [93] C. Moler und C. van Loan, *Nineteen Dubious Ways to Compute the Exponential of a Matrix*, *SIAM Review* **20**, 801 (1978).
- [94] S. Schweizer, B. Doser und C. Ochsenfeld, *An atomic orbital-based reformulation of energy gradients in second-order Møller-Plesset perturbation theory*, *J. Chem. Phys.* **128**, 154101 (2008).
- [95] S. Schweizer, *Atomorbital-basierte Reformulierung von MP2-Energiegradienten und quantenchemische Untersuchungen zum gauche-Effekt in Prolin- und Polyprolinderivaten*, Dissertation, AK Ochsenfeld, Universität Tübingen, 2009.
- [96] T. C. Fung, *Computation of the matrix exponential and its derivatives by scaling and squaring*, **59**, 1273 (2004).
- [97] V. Dyczmons, *No  $N_4$ -dependence in the calculation of large molecules*, *Theor. Chem. Acc.* **28**, 307 (1973).
- [98] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and applications*, Pearson Education Harlow, 2001.
- [99] Es wurde eine Entwicklungsversion des Programmpakets Q-CHEM verwendet (<http://www.q-chem.com>).
-



- 
- [100] G. Karlström, *On the possibility of improving the integral evaluation section in ab initio Hartree-Fock calculations on large molecules*, *J. Comput. Chem.* **2**, 83 (1981).
- [101] C. A. R. Hoare, *Quicksort*, *Comp. J.* **5**, 10 (1962).
- [102] Spartan, Wavefunction Inc., Irvine, CA.
- [103] J. W. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley und C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [104] H. Rafii-Tabar, *Computational Physics of Carbon Nanotubes*, Cambridge University Press, 2008.
- [105] J. T. Frey und D. J. Doren, *TubeGen 3.3*, (<http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>).
- [106] T. A. Halgren, *Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94*, *J. Comput. Chem.* **17**, 490 (1996).
- [107] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Cauffield, G. Chang, T. Hendrickson und W. C. Still, *MacroModel - an Integrated Software System for Modeling Organic and Bioorganic Molecules Using Molecular Mechanics*, *J. Chem. Phys.* **11**, 440 (1990).
- [108] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. Redfern und J. A. Pople, *Assessment of Gaussian-2 and Density Functional Theories for the Computation of Enthalpies of Formation*, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 1063 (1997).
- [109] T. Rauber und G. Rünger, *Parallele und verteilte Programmierung*, Springer, Berlin, 2000.
- [110] H. Bauke und S. Mertens, *Cluster Computing*, Springer, New York, 2006.
- [111] S. Schweizer, J. Kussmann, B. Doser und C. Ochsenfeld, *Linear-Scaling Cholesky Decomposition*, *J. Comput. Chem.* **29**, 1004 (2008).
- [112] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 2. Auflage, 1994.
- [113] S. F. Boys, *Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another*, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
-

- 
- [114] J. M. Foster und S. F. Boys, *Canonical Configurational Interaction Procedure*, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).
- [115] C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Localized Atomic and Molecular Orbitals*, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
- [116] C. Edmiston und K. Ruedenberg, *Localized Atomic and Molecular Orbitals II*, *J. Chem. Phys.* **43**, 97 (1965).
- [117] J. E. Subotnik, Y. Shao, W. Liang und M. Head-Gordon, *An efficient method for calculating maxima of homogeneous functions of orthogonal matrices: applications to localized occupied orbitals.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 9220 (2004).
- [118] J. Pipek und P. G. Mezey, *A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions*, *J. Chem. Phys.* **90**, 4916 (1989).
- [119] J. W. Boughton und P. Pulay, *Comparison of the Boys and Pipek-Mezey Localizations in the Local Correlation Approach and Automatic Virtual Basis Selection*, *J. Comput. Chem.* **14**, 736 (1993).
- [120] L. Clin, *A Study of Integral Transformation in Atomic Orbital Based Møller-Plesset Theory*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2007.
- [121] *SparseCholesky*, <http://www.uni-tuebingen.de/qc>, 2008.
- [122] J. Zienau, *Niedrig-skalierende Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung unter Verwendung von Auxiliärbasen und quantenchemische Berechnung von NMR-Verschiebungen supramolekularer Systeme*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2009.
- [123] J. Zienau, L. Clin, B. Doser und C. Ochsenfeld, *Cholesky-decomposed densities in Laplace-based second-order Møller-Plesset perturbation theory*, *J. Chem. Phys.* **130**, 204112 (2009).
- [124] D. Moran, A. Simmonett, F. Leach, W. Allen, P. Schleyer und H. F. Schaefer III, *Popular Theoretical Methods Predict Benzene and Arenes To Be Nonplanar*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9342 (2006).
- [125] D. Asturiol, M. Duran und P. Salvador, *Intramolecular basis set superposition error effects on the planarity of benzene and other aromatic molecules: A solution to the problem*, *J. Chem. Phys.* **128**, 144108 (2008).
-



- 
- [126] P. S. Sedano, *Implementation and application of basis set superposition error-corrected schemes to the theoretical modeling of weak intermolecular interactions*, Dissertation, University of Girona, 2001.
- [127] M. Sinnokrot und C. Sherrill, *Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer: Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10200 (2004).
- [128] M. Sinnokrot und C. D. Sherrill, *High-Accuracy Quantum Mechanical Studies of pi-pi Interactions in Benzene Dimers*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10656 (2006).
- [129] J. G. Hill, J. A. Platts und H.-J. Werner, *Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4072 (2006).
- [130] T. Janowski und P. Pulay, *High accuracy benchmark calculations on the benzene dimer potential energy surface*, *Chem. Phys. Lett.* **447**, 27 (2007).
- [131] C. D. Sherrill, T. Takatani und E. G. Hohenstein, *An Assessment of Theoretical Methods for Nonbonded Interactions: Comparison to Complete Basis Set Limit Coupled-Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer, the Methane Dimer, Benzene-Methane, and Benzene-H<sub>2</sub>S*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 10146 (2009).
- [132] J. Gauss und J. F. Stanton, *The Equilibrium Structure of Benzene*, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2865 (2000).
- [133] C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon, *A reformulation of the coupled perturbed self-consistent field equations entirely within a local atomic orbital density matrix-based scheme*, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 399 (1997).
- [134] M. Wambach, *Verwendung von Fragmentdichtematrizen in SCF-Methoden*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2006.
- [135] T. R. Cech, *A model for the RNA-catalyzed replication of RNA*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83**, 4360 (1986).
- [136] D. J. Voet, J. G. Voet und C. W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
- [137] B. Seelig, S. Keiper, F. Stuhlmann und A. Jäschke, *Enantioselective Ribozyme Catalysis of a Bimolecular Cycloaddition Reaction*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 4576 (2000).
-

- [138] F. Stuhlmann und A. Jäschke, *Characterization of an RNA Active Site: Interaction between a Diels-Alderase Ribozyme and its Substates and Products*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3238 (2002).
- [139] A. Varshney, F. P. Brooks und W. V. Wright, *Linearly Scalable Computation of Smooth Molecular Surfaces*, *Comp. Graphics and Applications* **14**, 19 (1994).
- [140] O. Diels und K. Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*, *Liebigs Annalen der Chemie* **460**, 98 (1928).
- [141] J. Sauer und R. Sustmann, *Mechanistic Aspects of Diels-Alder Reactions: A Critical Survey*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 779 (1980).
- [142] R. B. Woodward und R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 781 (1969).
- [143] K. E. Wise und R. A. Wheeler, *Donor-Acceptor-Assisted Diels-Alder Reaction of Anthracene and Tetracyanoethylene*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8279 (1999).
- [144] J. Baker, *An algorithm for the location of transition states*, *J. Comput. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [145] H. Isobe, Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, K. Yamaguchi und K. N. Houk, *Systematic Comparisons between Broken Symmetry and Symmetry-Adapted Approaches to Transition States by Chemical Indices: A Case Study of the Diels-Alder Reactions*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 682 (2003).
- [146] B. Szefczyk, T. Andruniów und W. A. Sokalski, *Ab initio multireference study of Hetero-Diels-Alder reaction of buta-1,3-diene with alkyl glyoxylates.*, *J Mol Model* **14**, 727 (2008).
- [147] K. Hirao, *Multireference Møller-Plesset method*, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992).
- [148] H. Nakano, *Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions*, *J. Chem. Phys.* **99**, 7983 (1993).
- [149] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *Basis-set convergence of correlated calculations on water*, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [150] L. E. Dardenne, N. Makiuchi, L. A. C. Malbouisson und J. D. M. Vianna, *Multiplicity, Instability, and SCF Convergence Problems in Hartree-Fock Solutions*, *Int. J. Quantum Chem.* **76**, 600 (2000).
-

- 
- [151] S. Grimme, *Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation*, *J. Chem. Phys.* **124**, 034108 (2006).
- [152] D. Weise, *Reparametrisierung eines Doppelhybrid-Dichtefunktional zur quantenchemischen Berechnung dispersiver Wechselwirkungen*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2007.
- [153] D. Weise, D. S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld, *Towards reliable and economical calculations of interaction energies through parametrized density functional and Møller-Plesset theory: The B2PLYP-I and MP2-I approaches.*, in *Vorbereitung*.
- [154] Maestro 7.5, Schrödinger.
- [155] W. Göpel und H.-P. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, 2000.
- [156] D. Bebenroth, *Über Struktur-Funktions-Beziehungen zur Architektur von Ribozymen für eine Diels-Alder-Reaktion*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2007.
- [157] D. Bebenroth und A. Jäschke, *Atomic Mutagenesis of a Diels-Alderase Ribozyme*, eingereicht zur Publikation (2008).
- [158] A. Heine, E. A. Stura, J. T. Yli-Kauhala, C. Gao, Q. Deng, B. R. Beno, K. N. Houk, K. D. Janda und I. A. Wilson, *An Antibody *exo* Diels-Alderase Inhibitor Complex at 1.95 Angstrom Resolution*, *Science* **279**, 1934 (1998).
- [159] A. Jäschke, *Private Mitteilung*, 2008.
- [160] J. Zienau, *Integralapproximation in der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2004.
- [161] B. Schmitt, *Implementierung einer cartesischen Multipolentwicklung zur Berechnung von Vierzentren-Zweielektronen-Integralen*, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Arbeitskreis Ochsenfeld, 2005.
- [162] D. S. Lambrecht, M. Beer, B. Doser und C. Ochsenfeld, *Linear-Scaling Atomic Orbital-Based Method for Calculating the Dispersion Energy within Symmetry-Adapted Perturbation Theory*, in *Vorbereitung*.
- [163] B. Jeziorski und K. Szalewicz, *Symmetry-adapted perturbation theory*, Band 3 der Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry, S. 232, Wiley, New York, 2003.
-

- [164] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole*, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
- [165] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03 and Revision D.01*, Gaussian and Inc. and Wallingford CT, 2004.
- [166] T. A. Halgren, *MMFF VII. Characterization of MMFF94, MMFF94s, and other widely available force fields for conformational energies and for intermolecular-interaction energies and geometries*, *J. Comput. Chem.* **20**, 730 (1999).
- [167] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O*, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1998).
- [168] W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals*, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [169] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart und J. A. Pople, *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IV. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals. Extension to Second-Row Molecules*, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).
- [170] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules*, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
-

- 
- [171] M. Francl, W. Pietro, W. Hehre, J. Binkley, M. Gordon, D. DeFrees und J. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements*, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).
- [172] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [173] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [174] T. H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [175] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon*, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [176] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, *Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations*, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [177] C. Hättig, *Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple-basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 59 (2005).
- [178] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
-



# Eigene Publikationen

1. J. Gierschner, H.-G. Mack, H.-J. Egelhaaf, S. Schweizer, B. Doser und D. Oelkrug;  
*Optical Spectra of Oligothiophenes: Vibronic States, Torsional Motions, and Solvent Shifts*;  
Synth. Met. **138**, 311 (2003).
2. D. S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*Rigorous Integral Screening for Electron Correlation Methods*;  
J. Chem. Phys. **123**, 184102 (2005).
3. N. Kuhn, K. Eichele, M. Steimann, A. Al-Sheikh, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*Hydrogen Bonds with Cyanide Ions? The Structures of 1,3 Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium Cyanide and 1-Isopropyl-3,4,5-trimethylimidazolium Cyanide*;  
Z. Anorg. Allg. Chem. **632**, 2268 (2006).
4. S. Schweizer, J. Kussmann, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*Linear-Scaling Cholesky Decomposition*;  
J. Comput. Chem. **29**, 1004 (2008).
5. S. Schweizer, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*An atomic orbital-based reformulation of energy gradients in second-order Møller-Plesset perturbation theory*;  
J. Chem. Phys. **128**, 154101 (2008).
6. B. Doser, D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld;  
*Improved Multipole-Based Integral Estimates and Parallel Implementation of Linear-Scaling AO-MP2 Theory*;  
Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 3335 (2008).
7. B. Doser, D. S. Lambrecht, J. Kussmann und C. Ochsenfeld;  
*Linear-Scaling Atomic Orbital-Based Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory by Rigorous Integral Screening Criteria*;  
J. Chem. Phys. **130**, 064107 (2009).

8. J. Zienau, L. Clin, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*Cholesky-decomposed densities in Laplace-based second-order Møller-Plesset perturbation theory*;  
J. Chem. Phys. **130**, 204112 (2009).
  9. B. Doser, J. Zienau, L. Clin, D. Lambrecht und C. Ochsenfeld;  
*A Linear-Scaling MP2 Method for Large Molecules by Rigorous Integral-Screening Criteria*,  
Z. Phys. Chem. in Druck (2009).
  10. B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*An ab-initio Study of the Ribozyme Catalyzed Diels-Alder Reaction*;  
in Vorbereitung.
  11. D. S. Lambrecht, M. Beer, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*A Linear-Scaling Atomic Orbital-Based Method for Calculating the Dispersion Energy within Symmetry-Adapted Perturbation Theory*;  
in Vorbereitung.
  12. B. Doser, K. Sweidan, N. Kuhn und C. Ochsenfeld;  
*Unexpected Dimerization of the 1,3-Dimethyl-5-Methylenbarbituric Acid Detected by the Comparison of Theory and Experiment*;  
in Vorbereitung.
  13. D. Weise, D. S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld;  
*Towards reliable and economical calculations of interaction energies through parametrized density functional and Møller-Plesset theory: The B2PLYP-I and MP2-I approaches*.  
in Vorbereitung.
-



# Liste der akademischen Lehrer

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



# Curriculum Vitae

Name                      Bernd Doser  
Geburtstag/-ort        27. Oktober 1977, Donaueschingen  
Staatsangehörigkeit    deutsch

## Schulische Ausbildung

08/1984 – 06/1988    Eichendorffschule, Donaueschingen  
08/1988 – 06/1994    Realschule, Donaueschingen  
                              Abschluss: Mittlere Reife  
08/1994 – 06/1997    Technisches Gymnasium, VS-Schwenningen  
                              Abschluss: Fachgebundene Hochschulreife

## Wehrdienst

08/1997 – 09/1998    Jägerbataillon 292, Donaueschingen

## Hochschulausbildung

10/1998 – 07/2003    Studium der Chemie, Universität Tübingen  
09/2000                Vordiplom in Chemie („gut“)  
  
08/2003 – 01/2004    Diplomarbeit mit dem Thema „Atomorbital-basierte  
Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung“ am In-  
stitut für Physikalische und Theoretische Chemie in der  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Ochsenfeld  
01/2004                Diplom in Chemie („sehr gut“)  
  
02/2004 – 02/2009    Promotion mit dem Thema „Linear skalierende Møller-  
Plesset-Störungstheorie zur Berechnung der Elektronen-  
korrelation in großen Molekülen“ am Institut für Physika-  
lische und Theoretische Chemie in der Arbeitsgruppe von  
Prof. Dr. C. Ochsenfeld  
02/2009                Promotionsprüfung („summa cum laude“)