RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND BIOCHEMIE
LEHRSTUHL FÜR THEORETISCHE CHEMIE

RUB

Explizit korrelierte lokale Korrelationsmethoden unter Verwendung von paarspezifischen natürlichen Orbitalen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

von

Gunnar Alexander Schmitz

„Der unermeßlich reichen, stets sich erneuernden Natur gegenüber wird der Mensch, soweit er auch in der wissenschaftlichen Erkenntnis fortgeschritten sein mag, immer das sich wundernde Kind bleiben und muß sich stets auf neue Überraschungen gefaßt machen."

Max Planck

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Prof. Christof Hättig, der es mir ermöglichte an diesem spannenden Projekt zu arbeiten und während meiner Promotion immer hilfsbereit zur Seite stand. Seine Tür stand immer offen, wenn ich einmal nicht weiter wusste. Durch zahlreiche Diskussionen half er mir meinen wissenschaftlichen Horizont kontinuierlich zu erweitern. Mehr kann man sich als Doktorand nicht wünschen. Durch ihn konnte ich noch sehr viel über Quantenchemie und die effiziente Umsetzung von Algorithmen lernen.
Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Volker Staemmler dafür bedanken, dass er sich für meine Arbeit interessiert und das Koreferat übernommen hat. Sein generell großes Interesse, das sich z.B. in den Seminaren äußert, ist bemerkenswert und ein Ansporn für einen jungen Wissenschaftler dafür, dass man sich die nötige Neugier auch über eine lange wissenschaftliche Laufbahn erhalten kann.
Dr. David P. Tew danke ich für den angenehmen Aufenthalt in Bristol, bei dem er mir half mich in dem bestehenden F12-Code des Turbomole-Paketes zurecht zu finden. Thank you for your help and the time in Bristol! Without your patience and guidance everything might have taken much longer.
Jun.-Prof. Joachim Friedrich gilt mein Dank für die Integration, der in dieser Dissertation entstanden Methoden, in sein Inkrementsystem und die Erlaubnis die dadurch entstanden noch nicht publizierten Daten in meiner Diskussion zu verwenden.
Prof. Sotiris Xantheas bin ich für die Zusendung seiner Molekülstrukturen für den Calix[4]aren-Wasser-Komplex dankbar.
Ich danke ebenfalls meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen in der Arbeitsgruppe Hättig für das gute Arbeitsklima und die schönen gemeinsamen Aktivitäten und Ausflüge. Dabei muss ich besonders Dr. Benjamin Helmich-Paris danken, mit dem ich lange das Büro teilen durfte und der mit hilfreichen Tipps oft geholfen hat. Ebenfalls danke ich Nora Graf für die gemeinsame Bewältigung der Cluster-Administration, die gegenseitige Unterstützung im Promotionsstudium sowie die vielen Gespräche über verschiedene Themen.
An dieser Stelle ist auch unser Systemadministrator Dr. Holger Langer für die Unterstützung bei der Betreuung der Cluster in der Arbeitsgruppe Hättig sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit zu nennen. Die Anmerkungen waren mir eine große Hilfe.
Auch das Sekretariat am Lehrstuhl für Theoretische Chemie in Bochum wird mir in guter Erinnerung bleiben. Frau Doris Fischer-Niess und Frau Sylke Kohlpoth waren bei organisatorischen Dingen immer sehr hilfsbereit und haben dadurch sicher viele Dinge vereinfacht.
An dieser Stelle möchte ich mich ebenfalls bei Daniela Wintrich bedanken, die freundlicher-

weise diese Dissertation Korrektur gelesen hat und mir dadurch einige Denkanstöße gegeben hat. Aber nicht nur für die Korrekturen und Anmerkungen bin ich dankbar, sondern auch für deinen Humor und deine Freundschaft. Es war eine glückliche Fügung, dass wir uns im ersten Praktikum kennen gelernt haben. Allein dafür hat sich das Chemie-Studium schon gelohnt.
Aber auch anderen guten Freunden wie Marcel Rudolph oder Kathrin Ohly sowie Stefan Bansemir gilt mein Dank dafür, dass ich mit ihnen meine Freizeit verbringen durfte um wieder den nötigen Abstand zur Arbeit zu gewinnen. Danke für die gemeinsame Zeit und die gute Freundschaft, die ich nicht missen möchte!
Bei meinen Eltern Dr. Inge und Theo Schmitz möchte ich mich für die Unterstützung im Studium bedanken sowie dafür, dass sie mich zur Promotion ermutigt haben. Ich konnte mich immer auf sie verlassen und habe Danke ihrer Unterstützung eine kleine Sammlung an Fachbüchern, die ich immer gerne konsultiere und die mich in meiner Promotion weiter gebracht haben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung **v**

1. Einleitung **1**

2. Theorie **5**
2.1. Stand der Wissenschaft 6
2.1.1. Lokale Methoden 6
2.1.2. Basissatzkonvergenz 8
2.1.3. Kombination von PNOs mit F12-Theorie 9
2.2. Coupled-Cluster-Korrelationsmethoden 11
2.3. Møller-Plesset-Störungstheorie 15
2.3.1. Störungstheoretische Triples-Korrektur 17
2.4. Explizite Elektronenkorrelation 19
2.4.1. Der Hylleraas-Ansatz für Helium 20
2.4.2. Grundlagen der R12- und F12-Methoden 21
2.4.3. Explizit korreliertes MP2 und CCSD 25
2.4.4. Fixed-Amplitude-Ansatz 27
2.4.5. Arbeitsgleichungen für die Modelle MP2-F12-SP, CCSD[F12]-SP und CCSD(F12*)-SP 28
2.4.6. CCSD-F12a, CCSD-F12b, CCSD-F12c und CCSD(2)$_{\overline{\mathrm{F12}}}$ 33
2.4.7. Die CABS-Singles Korrektur 34
2.4.8. Berücksichtigung von expliziter Elektronenkorrelation in der Triples-Korrektur 35
2.5. Beschleunigte Auswertung von 4-Indexintegralen mittels Dichte-Fitten . . . 36

3. Theorie der PNOs und ihre Konstruktion in konventionellen und explizit korrelierten Methoden **39**
3.1. Tensorzerlegungen des Doppelanregungs-Raumes 39
3.1.1. Paarspezifische natürliche Orbitale 40
3.1.2. Orbitalspezifische virtuelle Orbitale 43
3.1.3. Projizierte Atomorbitale 43
3.2. Lokales Dichte-Fitten 44
3.2.1. Erzeugung spezifischer lokaler DF-Basen 45

3.3. Kombination von PNOs, OSVs und PAOs 47
3.3.1. Iterativer hybrider OSV-PNO-Ansatz 48
3.3.2. Hybrider PAO-OSV-PNO Ansatz 52
3.4. Kombination von OSVs und PNOs mit der F12-Theorie 55
3.5. Zusammenfassung 62

4. Details der PNO-MP2-F12-Implementierung 63
4.1. Formulierung von MP2-F12 in der PNO-Basis 63
4.2. Effizienz der PNO-MP2-F12-Implementierung 69
4.3. Zusammenfassung 70

5. Details der PNO-CCSD-Implementierungen 71
5.1. Das konventionelle PNO-CCSD-Modell 71
5.2. Die explizit korrelierten PNO-CCSD-Modelle 73
5.2.1. PNO-CCSD[F12] 73
5.2.2. PNO-CCSD(F12*) 78
5.2.3. Effizienz von PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) 82
5.3. Zusammenfassung 85

6. Details der störungstheoretischen Triples-Korrektur 87
6.1. Vorselektion der Triples 87
6.1.1. Vorüberlegungen zur Vorselektion 88
6.1.2. Umsetzung der Vorselektion 89
6.2. Konstruktion der TNO-Basis 91
6.3. Triples-Korrektur in der TNO-Basis 94
6.4. Laplace transformiertes CCSD(T) 96
6.5. Auswertung der TNO-Integrale 100
6.5.1. AO-Basis 100
6.5.2. PAO-Basis 101
6.5.3. Berechnung der 4-Indexintegrale 103
6.6. Berücksichtigung von expliziter Elektronenkorrelation 103
6.7. Genauigkeit der Triples-Korrektur 104
6.7.1. Fehler in dem Energiebeitrag einzelner Triples 104
6.7.2. Genauigkeit bezüglich Reaktionsenergien und Performance der Laplace-Triples-Korrektur 106
6.8. Effizienz von PNO-CCSD(T) 115
6.9. Zusammenfassung 118

7. Anwendungen 119
7.1. Technische Details und Anmerkungen 119

7.2. Untersuchung und Erweiterungen des S66 Testsatzes 120
7.2.1. PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) 121
7.2.2. PNO-CCSD(F12*)(T) 125
7.2.3. Neue Basissatzlimits 126
7.3. Anwendungsbeispiele an pharmazeutisch relevanten Molekülen 131
7.4. Wasser-Cluster als Herausforderung für hochgenaue lokale Rechnungen . . 134
7.5. Calix[4]aren-Wasser-Komplex 140
7.6. Ausblick 142
7.7. Zusammenfassung 143

8. Zusammenfassung und Ausblick **145**

A. Anhang **149**
A.1. Verwendete statistische Kenngrößen 149
A.2. Der Projektionsoperator 150
A.3. Das B-Intermediat in MP2-F12 151
A.4. Schranken für die Integrale über den Korrelationsfaktor 153
A.5. Analyse der Spur der Dichte in der PAO-Basis 157
A.6. Basissatzlimits für den S66-Testsatz 159
A.7. Fourier-Entwicklung einer Dreiecksfunktion 161

1. Einleitung

Die Theoretische Chemie ist heutzutage ein wichtiges Teilgebiet der Chemie, in dem mit Hilfe mathematischer Verfahren auf der Basis von physikalischen Modellen Vorhersagen über Struktur und Eigenschaften von Molekülen gemacht werden.
Die nicht-relativistische Quantenmechanik bildet hierbei die Grundlage für die vorliegende Arbeit. Sie ermöglicht es, ohne empirische Parameter *ab initio* Vorhersagen über molekulare Systeme zu machen.
In der Quantenmechanik werden die Energieniveaus E eines physikalischen Systems durch die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung erhalten

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad , \tag{1.1}$$

in der der Hamilton-Operator $\hat{H}$ auf die Wellenfunktion ψ wirkt. Auf Grund der mathematischen Komplexität ist eine exakte Lösung der Schrödingergleichung nur für einige Modellsysteme sowie Zweiteilchensysteme möglich. Daher müssen approximative Lösung der Schrödingergleichung entwickelt werden. Diese Schlussfolgerung ist nicht neu und geht bereits auf Dirac (1929) zurück:[1]

> *„The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that applications of these laws leads to equations that are too complex to be solved. ... hence it would be desirable to develop practical approximation schemes for the application of quantum mechanics.“*

Obgleich die Forderung von Dirac ca. 90 Jahre zurückliegt, ist die Suche nach neuen Näherungen zur effizienten Berechnung immer noch ein großes und aktives Forschungsgebiet. Die im Laufe der Jahre etablierte Hierarchie von Rechenverfahren ermöglicht es, systematisch genauere Ergebnisse zu erzielen. Dennoch liegt der wissenschaftliche Fokus darauf, genauere und effizientere Methoden zu entwickeln, um es möglich zu machen, Systeme mit mehr als 100 Atomen mit genauen Methoden zu untersuchen. Ein derartiger Effizienzgewinn durch neue Techniken bzw. Algorithmen ist ein Hauptaspekt dieser Arbeit.
Basis für die meisten *ab initio* Methoden bildet das Hartree-Fock-Verfahren (HF). Im Rahmen der HF-Methode wird eine einzige Slaterdeterminante, aufgebaut aus (Spin-)Orbitalen, als Wellenfunktionsansatz verwendet. Mit Hilfe des Variationsprinzips wird der Erwartungswert der Energie für diesen Ansatzes minimiert, wodurch man n gekoppelte nichtlineare

Gleichungen für die n Spinorbitale erhält, welche iterativ selbstkonsistent gelöst werden müssen (SCF: self consisting field). Die SCF-Lösung verhält sich, als ob jedes Elektron ein gemitteltes Feld der anderen Elektronen spürt. Es wird daher von einem *mean field* Verfahren gesprochen.
Mittels HF lassen sich bis zu 98 % der Gesamtenergie bestimmen. Allerdings sind die fehlenden 2 % für viele Anwendungen oft signifikant, um hinreichend genaue Ergebnisse zu gewährleisten. Durch Verwendung einer Slaterdeterminante berücksichtigt HF zwar die Fermikorrelation, jedoch keine weitere Art von Elektronenkorrelation. Bei den noch fehlenden Beiträgen an Korrelation wird zwischen zwei Effekten unterschieden: Ein statischer langreichweitiger Effekt, der auf Entartungen von Konfigurationen zurückzuführen ist, und ein dynamischer kurzreichweitiger Effekt, der sich durch ein „Coulomb"-Loch in der Paardichte äußert, der an den Stellen auftritt, an denen der interelektronische Abstand gegen Null geht. Die statische Elektronenkorrelation wird wichtig z. B. beim Brechen kovalenter Bindungen und Atomen mit offenen Schalen. Ein prominentes Beispiel ist die homolytische Dissoziation, bei der mindestens zwei Konfigurationszustandsfunktionen (CSF) für eine qualitativ richtige Beschreibung benötigt werden. Ferner trifft man bei manchen Übergangsmetallverbindungen auf entartete Konfigurationen oder braucht Multireferenz-Verfahren zur Beschreibung von angeregten Zuständen. Eine Berücksichtigung der statischen Korrelation ist durch Multikonfigurationansätze (MCSCF) möglich, bei dem die Wellenfunktion als eine Linearkombination mehrerer Determinanten bzw. CSFs angesetzt wird. Das Verfahren besitzt konzeptionell einige Gemeinsamkeiten mit der HF-Methode. Da nicht nur die Orbitalbesetzung, sondern ebenfalls die Entwicklungskoeffizienten der einzelnen CSFs optimiert werden, sind zum Einen die Rechenkosten deutlich größer, zum Anderen aber auch die Anforderungen an die numerische Stabilität der Algorithmen zur Lösung dieses nicht-linearen Problems.
Während die Effekte der statischen Korrelation nur bei einigen Anwendungen groß sind, ist der Einfluss der dynamischen Elektronenkorrelation für nahezu alle Anwendungen signifikant. Die verschiedenen Verfahren zur Berücksichtigung dynamischer Elektronenkorrelation beruhen im Prinzip darauf, Anregungen aus einer HF- oder MCSCF-Wellenfunktion durchzuführen und die Wellenfunktion als eine Linearkombination aus den Referenz- und den angeregten Determinanten darzustellen. Die konzeptionell einfachste Methode zur Berücksichtigung von dynamischer Elektronenkorrelation ist die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), bei der die Elektronenkorrelation als Störung des *mean fields* aufgefasst wird.[2] MP2 skaliert bereits mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$, wobei $\mathcal{N}$ ein Maß für die Systemgröße ist, d. h. die Kosten einer MP2-Rechnungen wachsen um einen Faktor 32 an, wenn die Systemgröße verdoppelt wird. Andere genauere Methoden wie Coupled-Cluster-Verfahren (CC) zeigen eine noch unvorteilhaftere Skalierung mit der Systemgröße, aber haben eine schnellere Konvergenz mit dem Anregungsniveau zum FCI-Limit. *Coupled Cluster Singles and Doubles mit störungstheoretischer Triples-Korrektur* gilt als der „Goldstandard der Quantenchemie" und skaliert mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^7)$. Hier führt eine Verdoppelung der Systemgröße zu

einer Steigerung der Rechenkosten um einen Faktor 128. Dies ist zum Einen unerfreulich für Anwendungen, zum Anderen unphysikalisch, da die zu beschreibenden Wechselwirkungen recht schnell mit dem interelektronischen Abstand abfallen, und ein Artefakt der kanonischen Molekülorbitalbasis (MO), die aus der HF-Rechnung stammt. Neben der schlechten Skalierung ist ein weiteres Problem dieser post-HF-Methoden oder wellenfunktionsbasierten Methoden die langsame Basissatzkonvergenz der Korrelationsenergie. Es werden große Basissätze mit hohen Drehimpulsen benötigt, um konvergierte Ergebnisse zu erhalten. Beides limitiert das routinemäßige Einsatzgebiet für korrelierte Methoden stark. Bei einer genügend großen Basis, um genaue Ergebnisse zu gewährleisten, sind MP2-Rechnungen auf Systeme mit rund 100 Atomen und für CCSD(T)-Rechnungen auf Systeme um die 15–20 Atome beschränkt.
Mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) gibt es zwar eine Alternative, die Elektronenkorrelation berücksichtigt und mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ eine gute Skalierung sowie eine schnelle Basissatzkonvergenz aufweist.[3–5] Aber das DFT-Verfahren ist nur begrenzt systematisch verbesserbar. Mit LDA-, GGA-, meta-GGA- sowie Hybrid-Funktionalen gibt es zwar eine grobe Hierarchie, aber für viele Anwendungen muss auf empirisches Wissen zurückgegriffen werden, ob das jeweilige Funktional für das vorliegende Problem geeignet ist. Dies widerspricht selbst bei Funktionalen, die frei von empirischen Parametern sind, dem ab initio-Gedanken. Ein weiterer Nachteil ist, dass die DFT Probleme hat, van-der-Waals-Wechselwirkungen zu beschreiben, da dies mittels semilokaler Funktionale nicht möglich ist. Für angeregte Zustände kommt bei Verwendung der gängigen semilokalen Funktionale noch der Nachteil hinzu, dass Charge-Transfer-Übergänge zum Teil gar nicht oder nur ungenau beschrieben werden.[6]
Wellenfunktionsmethoden haben diese Nachteile nicht. Sie gelten als hochgenau und lassen sich systematisch durch Vergrößerung des Basissatzes sowie der Anregungsklassen in einem CC- oder CI-Formalismus (Configuration Interaction) verbessern. Daher ist es sinnvoll effizientere wellenfunktionsbasierte Methoden zu entwickeln. Hierfür muss berücksichtigt werden, dass die schlechte Skalierung keine physikalische Ursache hat und somit im Prinzip auch niedrig-skalierende Methoden möglich sein sollten. So lässt sich sogar zeigen, dass die MP2-Korrelationsenergie mit r^{-6} abfällt. Zur Entwicklung von niedrig-skalierenden Methoden ist es daher essentiell diese kurzreichweitige Natur der Elektronenkorrelation auszunutzen. Ferner hat ebenfalls die schlechte Basissatzkonvergenz keine physikalische Ursache, sondern resultiert nur aus dem verwendeten Wellenfunktionsansatz. Somit sollten sich beide Hindernisse zur Anwendung von wellenfunktionsbasierten Methoden auf große molekulare Systeme prinzipiell lösen lassen und hierfür gibt es in der Literatur auch verschiedene Ansätze[7–47], die im Verlauf der Arbeit noch näher erläutert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei besonders vielversprechende Ansätze miteinander kombiniert. Dies sind die paarspezifischen natürlichen Orbitale (PNOs)[23–27] sowie die F12-Theorie[44–47]. PNOs sind Linearkombinationen von virtuellen Orbitalen, die spezifisch für ein gegebenes Paar von besetzen Orbitalen sind und in der die Beiträge bezüglich ihrer Relevanz für

das betreffende Paar sortiert sind. Eine nähere Analyse zeigt dabei, dass die Anzahl an signifikant beitragenden PNOs pro Paar relativ schnell konstant wird, wenn zunehmend größere molekulare Systeme untersucht werden. Diese ermöglicht die Implementierung von niedrig-skalierenden Methoden, indem der PNO-Raum jeweils auf die signifikanten Beiträge beschränkt wird.[27–29,48–52]
Im Rahmen der F12-Theorie werden die konventionellen Doppelanregungen durch Anregungen in Paarfunktionen ergänzt, die eine bessere Beschreibung des Elektron-Elektron-Cusp (engl. für Spitze) ermöglichen und so zu einer verbesserten Basissatzkonvergenz führen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt werden, wie sich beide Ansätze effizient miteinander verbinden lassen und dabei voneinander profitieren, um die Entwicklung kostengünstiger und dennoch genauer Methoden zu ermöglichen. Ohne die verbesserte Basissatzkonvergenz ist die Anwendbarkeit von niedrig-skalierenden Methoden dennoch limitiert, da sonst weiterhin große Basissätze verwendet werden müssen und hiermit der Overhead für den niedrig-skalierenden Algorithmus steigt. Die Gewinnschwelle gegenüber kanonischen Implementierungen verschiebt sich hin zu größeren Systemen.
Ziel dieser Arbeit ist es daher F12-Methoden mit dem PNO-Ansatz zu kombinieren. Dabei wird besonderes Augenmerk darauf gelegt, beschleunigte Verfahren zur PNO-Erzeugung zu erarbeiten und mit einander zu verbinden, um so effiziente Implementierungen für MP2-F12, CCSD[F12], CCSD(F12*) und CCSD(F12*)(T) zu realisieren. Das Potential dieser neuen PNO-Methoden wird dann anhand an typischen Anwendungen evaluiert, um sowohl die neuen Möglichkeiten als auch Grenzen auszuloten.
Die nachfolgenden Kapitel sind wie folgt gegliedert: Zunächst wird im Abschnitt „Theorie“ der derzeitige Stand der Wissenschaft umrissen und die nötigen theoretischen Grundlagen für die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Implementierungen von korrelierten Wellenfunktionsmethoden erläutert. In den darauf folgenden Kapiteln 3–6 werden entstandene Implementierungen von PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12], PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD(F12*)(T) im Detail vorgestellt. Im vorletzten Kapitel „Anwendungen“ wird anhand des S66-Testsatzes[53] für schwache intermolekulare Wechselwirkung die Genauigkeit der Methoden näher evaluiert und dieser Testsatz um weiteres Referenzmaterial ergänzt. Des Weiteren werden Anwendungen an pharmazeutisch relevanten Molekülen demonstriert, die mittels kanonischer Methoden nicht zugänglich sind. Ferner wird die Bindungsenergie in einem aus 20 Wassermolekülen bestehenden Cluster untersucht, was eine nicht triviale Aufgabe für lokale Methoden darstellt. Den Abschluss bildet die Berechnung der Bindungsenergie eines Wasser-Moleküls in einem Calix[4]aren-Wasser-Komplex. Diese Anwendung liegt weit außerhalb der Reichweite von kanonischen Implementierungen und zeigt, dass explizit korrelierte lokale Methoden dazu beitragen können Fragestellungen mit biochemischer und industrieller Relevanz zu beantworten.

2. Theorie

Im Folgenden sollen die wichtigsten theoretischen Grundlagen erarbeitet werden, um eine Basis für die in dieser Arbeit entstandenen Korrelationsmethoden PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12](T) und PNO-CCSD(F12*)(T) zu geben, welche im Kapitel 3 vorgestellt werden. Dabei wird von den Rechenregeln der zweiten Quantisierung Gebrauch gemacht, die in der Lehrliteratur genauer beschrieben sind.[54]
Bevor die theoretischen Grundlagen im Detail vorgestellt werden, soll der derzeitige Stand der Wissenschaft bezüglich lokaler Korrelationsmethoden sowie der Verbesserung der Basissatzkonvergenz umrissen werden, um diese Arbeit besser einzuordnen.
Bei der Erörterung der Grundlagen wird dann zunächst auf konventionelle CC-Methoden eingegangen und aufgezeigt, welche Gemeinsamkeiten zu störungstheoretischen Ansätzen bestehen. Dieser Zusammenhang ist später hilfreich, um Näherungen einzuführen. Im Anschluss an die konventionellen Methoden werden nähere Details zur expliziten Elektronenkorrelation präsentiert. Zudem wird veranschaulicht, wie sich praktikable, explizit korrelierte Rechenverfahren für MP2 und CCSD erarbeiten lassen.
Die in dieser Arbeit verwendete Notation ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Im weiteren Verlauf des Textes folgen Präzisierungen.

Tabelle 2.1. Zusammenfassung der Indexkonventionen.

$p, q, r, ...$	Orbitale in der HF-Basis
$i, j, k, ...$	Aktive besetzte Orbitale
$a, b, c, ...$	Aktive virtuelle Orbitale
$K, L, M, ...$	Inaktive und aktive besetzte Orbitale
$P, Q, R, ...$	Auxiliarfunktionen (DF)
$a', b', c', ...$	CABS Orbitale
$a'', b'', c'', ...$	Menge der virtuellen und CABS-Orbitale
$p'', q'', r'', ...$	Menge der HF- und CABS-Orbitale
$\mu, \nu, \kappa, ...$	Atomorbitale der MO-Basis
$\mu', \nu', \kappa', ...$	Atomorbitale der CABS-Basis
$\mu'', \nu'', \kappa'', ...$	Atomorbitale der MO und CABS-Basis

2.1. Stand der Wissenschaft

2.1.1. Lokale Methoden

Die Ausnutzung der lokalen Natur der dynamischen Elektronenkorrelation war früh ein aktives Forschungsgebiet mit vielen Beiträgen, aber um die Zusammenfassung der Arbeiten der verschiedene Gruppen knapp zu halten, soll hier lediglich auf die Ansätze aus den letzten zwei Dekaden eingegangen werden.
Ein konzeptionell direkter Weg zur Ausnutzung von Lokalität besteht darin, Moleküle in Untereinheiten zu zerlegen, für die konventionelle Rechnungen durchgeführt werden. Die Rechnungen an diesen Fragmenten werden dann durch verschiedene Schemata kombiniert. In Arbeiten von Stoll und Paulus[9,10] sowie Dolg und Friedrich[11–13] wurde ein solches Vorgehen zunächst im Rahmen der Inkrement-Methoden demonstriert. Des Weiteren haben Jørgensen und seine Mitarbeitern mit den DEC-Methoden (Divide Expand Consolidate)[14–16] ebenfalls die Grundidee dieses Konzeptes aufgegriffen, aber verwenden sowohl für die besetzten als auch virtuellen Orbitale lokalisierte Orbitale, was linear skalierende Algorithmen ermöglicht. In diesem Zusammenhang ist auch der CIM-Ansatz (Cluster in Molecules) zu nennen, der von Li *et al.*[55] vorgeschlagen und später von Piecuch *et al.*[56] sowie Kállay *et al.*[57] aufgegriffen wurde. Die Inkrement-, DEC- sowie CIM-Methoden unterscheiden sich alle in der Festlegung der Fragmente, aber beruhen auf dem gleichen Grundprinzip. Ihr Vorteil ist die triviale Parallelisierbarkeit und das Standard-Programme für die Berechnungen an den Untereinheiten verwendet werden können. Jedoch muss eine Vielzahl an redundanten Rechnungen durchgeführt werden, um die benötigte Überlappung der Fragmente zu gewährleisten.
Neben den Inkrement-, DEC- und CIM-Methoden gibt es die Möglichkeit, lokale Informationen direkt aus den Parametern der Wellenfunktion zu extrahieren. Zu erwähnen sind die Arbeiten von Scuseria *et al.*[58] sowie Ochsenfeld und seinen Mitarbeitern[7,8]. Beide Forschergruppen verwenden eine Formulierung von MP2 in der Atomorbitalbasis (AO-Basis), die auf Almlöf und Häser zurück geht[59,60], sowie Integralscreening Techniken, um linearskalierende Algorithmen zu ermöglichen.
Werner und Schütz haben einen Ansatz weiterentwickelt, der ursprünglich auf Arbeiten von Pulay und Saebø zurückgeht[17,18]. In diesem Ansatz wird der virtuelle Raum mit Hilfe von projizierten Atomorbitalen (PAOs) aufgespannt, die orthogonal zu den besetzten Orbitalen und lokal sind. Es lassen sich nach verschiedenen Kriterien[19] räumlich lokale PAO-Domänen festlegen. Für Doppel-, Dreifach- und Mehrfach-Anregungen werden dann Vereinigungsmengen aus diesen lokalen Domänen gebildet, auf die die Anregungen beschränkt sind. Mit diesen Techniken konnten Werner und Schütz sehr effiziente linear skalierende Algorithmen für MP2, CCSD und CCSD(T) vorstellen.[20–22] Nachteilig bei PAO-basierten Algorithmen ist die schwierige Fehlerkontrolle, da die lokalen Domänen a priori festgelegt werden und keine Information bezüglich der Elektronenstruktur in die Selektion eingeht, sondern nur Struktur und Basissatz berücksichtigt werden.

Alternativ zu PAOs lässt sich der virtuelle Raum auch durch paarspezifische natürliche Orbitale (PNOs) aufspannen, die ursprünglich auf Löwdin zurückgehen[23] und in den 70er Jahren von Meyer in CI-Methoden aufgegriffen wurden.[61] PNOs sind Linearkombinationen von virtuellen Orbitalen, die spezifisch für ein Paar von besetzten Orbitalen ij sind. Diese Linearkombinationen können durch die Analyse einer Einelektronendichte bestimmt werden, wodurch sich die PNO-Konstruktion selbst an das zu untersuchende System anpasst. Die PNO-Entwicklung wird nach einem benutzerdefinierten Schwellenwert für die Besetzungszahlen T_{PNO} abgebrochen, der die Genauigkeit von PNO-basierten Methoden festlegt. Es folgten schnell Arbeiten von Ahlrichs, Kutzelnigg, Lischka und Staemmler[24–26], aber das Interesse klang wieder ab, als sich herausstellte, dass die für die PNOs benötigten Integraltransformationen ein Bottleneck darstellen. Zwar sind PNOs eine besonders kompakte Darstellung des virtuellen Raums für ein Paar, doch besitzt jedes Paar einen eigenen Satz virtueller Orbitale, wodurch die Anzahl an PNOs deutlich über der Anzahl von virtuellen Orbitalen liegt. Erst 2008 wurde dieses Forschungsgebiet von Neese und seinen Mitarbeitern wiederbelebt.[27,28] Sie lösten das Problem der teureren Integraltransformationen mittels Dichte-Fitten zur Berechnung von 4-Indexintegralen.
Ähnlich wie bei den PAOs wird der Raum der Doppelanregungen jeweils auf die PNOs des betreffenden Paares beschränkt. Die Anzahl an benötigten PNOs pro Paar wird mit wachsender Molekülgröße schnell konstant und liegt in der Regel bei 40–50 PNOs pro Paar um die signifikanten Beiträge in den Paarenergien zu erfassen. Dies stellt eine enorme Kompression des Informationsgehalts im virtuellen Raum dar und motivierte verschiedene Gruppen nach 2008 ebenfalls die Entwicklung von PNO-basierten Methoden voranzutreiben. So zeigten z. B. Helmich und Hättig wie sich PNOs für angeregte Zustände konstruieren lassen.[29] Einen wichtigen Beitrag leisteten Yang *et al.* die erkannten, dass PNOs und PAOs zwei Varianten einer Tensorzerlegung der Doublesamplituden sind, und mit den orbitalspezifischen virtuellen Orbitalen (OSVs) eine weitere Zerlegung einführten. OSVs sind eine für ein einzelnes (lokalisiertes) besetztes Orbital spezifische Linearkombination von virtuellen Orbitalen.[30] In Kooperation mit anderen Wissenschaftlern entstanden so Implementierungen von OSV-CCSD und OSV-CCSD(T0).[30,31]
In der Reihenfolge PAOs, OSVs und PNOs nimmt die Komplexität zur Konstruktion der spezifischen Orbitalräume, sowie die Kompaktheit der Darstellung zu. Unabhängig voneinander kombinierten Hättig *et al.* sowie Krause und Werner OSVs mit PNOs in einem hybriden OSV-PNO-Ansatz. Dabei werden die PNOs in einem durch OSVs aufgespannten und damit bereits komprimierten Raum konstruiert, wodurch sich die Kompaktheit der PNOs mit der günstigeren OSV-Konstruktion verbinden lässt.[48,49] Im Anschluss stellten Schmitz *et al.* einen iterativen hybriden OSV-PNO-Ansatz vor, in dem die OSVs iterativ erzeugt werden, was zu einer weiteren Reduktion der Skalierung beitrug und kubisch skalierendes PNO-MP2 ermöglichte.[50] Riplinger *et al.* kombinierten PAOs mit PNOs und ermöglichten so die erste fast linear skalierende PNO-CCSD- und später eine PNO-CCSD(T)-Variante, die sie als DLPNO-CCSD und DLPNO-CCSD(T) bezeichnen.[51,52] Kürzlich folgten dann

vollständig linear skalierende Versionen für DLPNO-MP2 und DLPNO-CCSD(T) die zusätzliche Integralscreening-Verfahren verwenden.[62,63] Dieser hybride Ansatz wurde von Werner *et al.* in ihrer PNO-LMP2-Variante aufgegriffen.[64]
Neben diesen Methoden, die die Lokalität der Elektronenkorrelation direkt ausnutzen, gibt es ebenfalls alternative Methoden zur Reduktion der Skalierung. Eine Reduktion auf $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ ist für eine Reihe von Korrelationsmethoden wie MP2, MP3 und CC2 ebenfalls mit der Tensorhyperkontraktion möglich.[36–38]

2.1.2. Basissatzkonvergenz

Alle diese Arbeiten zeigen, dass sich das Problem der schlechten Skalierung mit der Systemgröße lösen lässt. Es bleibt aber noch die unvorteilhafte Basissatzkonvergenz der Korrelationsenergie bestehen. Einen Weg, um dieses Problem zu umgehen, bietet die Basissatzextrapolation. Einige Klassen von Basissätzen sind systematisch aufgebaut und erlauben dadurch die Extrapolation bis zum Basissatzlimit (CBS).[65–68] Hierzu eignen sich z. B. die korrelationskonsistenten Basissätze cc-pVXZ[69–71], wobei X mit D,T,Q,5 usw. die Kardinalzahl und damit die Güte der Basis angibt. Die Extrapolation ist durch zwei Rechnungen in Basen mit unterschiedlicher Kardinalzahl möglich. Obgleich dieser Ansatz sehr häufig verwendet wird, verbessert er nicht die Qualität der zugrunde liegenden Wellenfunktion und ist spätestens bei der Berechnung von Gradienten, Hessematrizen und mancher Eigenschaften problematisch. Ein besserer Weg lässt sich finden, indem zunächst die Quelle der schlechten Konvergenz herausgearbeitet wird. Diese Analyse zeigt, dass der genutzte Wellenfunktionsansatz als Determinante von Orbitalen (1-Elektronenwellenfunktionen) die schlechte Konvergenz bedingt. Mittels dieses Ansatzes lässt sich der Cusp nur schwer darstellen, die in der exakten Wellenfunktion an Stellen vorhanden sein muss, an denen der interelektronische Abstand gegen Null geht. Jedoch konvergiert der daraus resultierende Basissatzfehler bei der Verwendung von Gauss-Funktionen nur langsam mit dem Drehimpuls. Schon seit der Frühzeit der Quantenmechanik waren mit dem Hylleraas-Ansatz für die Wellenfunktion des Heliums Ansätze bekannt, die eine bessere Konvergenz zeigen, da sie den interelektronischen Abstand explizit als Variable berücksichtigen.[39,40] Wegen dieser expliziten Abhängigkeit werden sie als explizit korreliert bezeichnet. Es stellt sich jedoch als besonders schwierig heraus, die Hylleraas-Wellenfunktion oder ähnliche Ansätze routinemäßig auf Systeme mit mehr als zwei Elektronen anzuwenden, da (komplizierte) 3- und 4-Elektronenintegrale auftreten, deren analytische Auswertung zwar möglich, aber dennoch sehr rechenintensiv ist. Über die Jahre gab es verschiedene Versuche, praktikable, explizit korrelierte Methoden zu entwickeln. Besonders erwähnenswert sind die exponentiell korrelierten Gaußfunktionen (ECG), die unabhängig von Boys[41] und Singer[42] vorgestellt wurden. Es handelt sich dabei um eine besondere Klasse von Produkten aus kartesischen Gaußfunktionen mit einem Gauß-Korrelationsfaktor. Boys und Singer zeigten, wie sich relativ einfache analytische Ausdrücke für die auftretenden Integrale formulieren lassen. Dieser Ansatz wurde später auch für CC und MP2 aufgegriffen, um Ergebnisse mit bis-

her unerreichter Genauigkeit zu erzielen.[43] Nachteilig ist allerdings die große Anzahl an nicht linearen Parametern. In einem System mit n_{bas} Basisfunktionen und n Atomen müssen $n_{\text{bas}} \cdot (3n + n(n+1)/2)$ Parameter optimiert werden. Dies erzeugt zum Einem enorme Rechenkosten und stellt zum Anderen auch große Anforderungen an die Algorithmen zur Lösung des nicht linearen Problems dar, so dass die Anwendung dieses Ansatzes auf sehr kleine Systeme beschränkt ist.
Ein großer Durchbruch gelang 1985 Kutzelnigg mit den R12-Methoden zunächst im Rahmen des CI-Formalismus.[44] Zusammen mit Klopper stellte er die Idee später auf dem MP2-Niveau vor.[45] Bei den R12-Methoden wird, wie üblich, eine HF-Referenzdeterminante verwendet. In Korrelationsrechnungen wird dann die CC- oder CI-Entwicklung um explizit korrelierte Terme ergänzt. Diese Terme, die als Geminale bezeichnet werden, sind Paarfunktionale und weisen eine explizite Abhängigkeit vom interelektronischen Abstand auf. In den Geminalen wird dabei nur der wichtigste Teil des Hylleraas-Ansatzes, der linear in r_{12} ist, als Korrelationsfaktor beibehalten. Die Geminale werden über einen Projektor orthogonal zum konventionellen, d. h. nicht explizit korrelierten, Beitrag gewählt. Zur Vermeidung von 3- oder 4-Elektronenintegralen wird eine genährte Auflösung der Identität (RI) eingeführt, die zu einer Zerlegung in eine Summe über Produkte von 2-Elektronenintegralen führt. In den ursprünglichen Arbeiten erfolgte die Auflösung der Identität in der Orbitalbasis, sodass nur große spezielle Basen verwendet werden konnten. Dies limitierte einen routinemäßigen Einsatz der R12-Theorie bis Klopper und Samson später die Auflösung der Identität in einer speziell optimierten Auxiliarbasis (ABS) durchführten, wodurch normale Standard-Basissätze verwendet werden konnten.[72] Aber auch dieses Vorgehen ist problematisch, da die Optimierung der ABS-Basen nicht trivial ist. Valeev erkannte als Erster, dass es die Implementierung erleichtert, wenn zur Approximation der Identität die Vereinigungsmenge der Orbitalbasis mit einer komplementären Hilfsbasis (CABS) verwendet wird.[73] Weitere Fortschritte durch verschiedene Gruppen[46,47,74] führten zu der heute gebräuchlichen F12-Theorie, in der als Korrelationsfaktor nicht der lineare Term r_{12}, sondern eine Exponentialfunktion verwendet wird. Dies ermöglicht es, ein größeres Volumen des Cusp richtig zu beschreiben, was zu einer signifikant höheren Genauigkeit führt. Vergleiche von explizit korrelierten Rechnungen im Rahmen der F12-Theorie mit konventionellen Rechnungen, zeigen, dass Resultate in einem Basissatz mit der Kardinalzahl X von der Genauigkeit her konventionellen Ergebnissen in einem Basissatz mit der Kardinalzahl X+2 entsprechen.

2.1.3. Kombination von PNOs mit F12-Theorie

Die F12-Theorie löst das Problem der schlechten Basissatzkonvergenz von Korrelationsmethoden. PNOs bieten einen Zugang, um die lokale Natur der dynamischen Elektronenkorrelation auszunutzen und dadurch niedrig skalierende Methoden zu implementieren. Beide für sich lösen jeweils ein Problem von wellenfunktionsbasierten Methoden. Es ist daher sinnvoll, beide Ansätze miteinander zu kombinieren, was im Rahmen dieser Arbeit erfolgt und auf Vorarbeiten von Tew *et al.* zurückgreift.[48,75] Es werden hier die explizit korrelierten Me-

thoden PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12], PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD(F12*)(T) vorgestellt. Aufgrund der Randbedingung, dass eine gemeinsame Implementierung mit Response-Methoden möglich sein soll, wird darauf verzichtet, einen linear skalierenden hybriden PAO-PNO-Ansatz zu verwenden, wie es in Arbeiten von den Gruppen um Neese und Werner demonstriert wurde. Auch wenn es einige Verbesserungen bei der Festlegung der PAO-Domänen gab, wird dabei dennoch primär auf räumliche Informationen zurückgegriffen. Dies führt gerade für Response-Methoden zu schwerer kontrollierbaren Fehlern, wie es die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet zeigten.[76] Auch wenn es in späteren bzw. anderen Arbeiten gelang, eine bessere Fehlerkontrolle zu gewährleisten, indem zustandsspezifische PAO-Räume an Hand der Analyse eines CIS-Eigenvektors konstruiert wurden, traten andere Probleme auf. So konnten mit diesem Ansatz z. B. nur Zustände gefunden werden, die denen des CIS-Referenzvektors ähnlich sind.[77] Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf einer effizienten Integration der explizit korrelierten Terme im Rahmen des PNO-Formalismus. Hierbei zeigt sich, dass die Kombination von F12-Theorie mit PNOs mehr als die Summe ihrer Teile ist. Der virtuelle Raum lässt sich durch spezielle F12-PNOs noch weiter komprimieren als mit konventionellen PNOs. Ferner reduzieren die explizit korrelierten Terme den PNO-Fehler, wie es schon bei PAO-basierten Algorithmen wie in Ref. [78] festzustellen war. Während diese Arbeit entstanden ist, wurde die Kombination von PNOs mit F12-Theorie ebenfalls von anderen Gruppen unabhängig zu dieser Arbeit aufgegriffen. So zeigten Werner *et al.* eine Version von PNO-MP2-F12, die PAOs und OSVs als Zwischengröße nutzt und auf ihren älteren explizit korrelierten PAO-MP2-Methoden aufbaut. Des Weiteren demonstrierten Pavošević *et al.* die Implementierung einer explizit korrelierten CCSD-Variante PNO-CCSD(2)$_{\overline{\text{F12}}}$.[79] Hier werden die explizit korrelierten Terme aber nur als störungstheoretische Korrektur des konventionellen (PNO)-CCSD berechnet, was zu einer geringeren Genauigkeit als bei PNO-CCSD[F12] oder PNO-CCSD(F12*) führt. Die im Rahmen dieser Arbeit entstandene CCSD-Varianten sind die ersten publizierten explizit korrelierten PNO-CCSD-Methoden, bei der explizit korrelierte Terme beim Optimieren der Amplituden in den CC-Gleichungen berücksichtigt werden und daher eine bessere Genauigkeit versprechen.

2.2. Coupled-Cluster-Korrelationsmethoden

CC-Korrelationsmethoden gehören heutzutage zu den geläufigsten Verfahren zur Berücksichtigung von dynamischer Elektronenkorrelation in wellenfunktionsbasierten Methoden. Ursprünglich wurde dieser Ansatz von Coester und Kümmel im Rahmen der Kernphysik[80,81] eingeführt und später von Čížek auch für Berechnungen an Atomen und Molekülen eingesetzt[82]. Eine größere Verbreitung fanden die CC-Verfahren durch die Arbeiten von Bartlett *et al.*[83–85]
Im Rahmen des CC-Ansatzes wird eine exponentielle Parametrisierung der Wellenfunktion verwendet

$$|\mathrm{CC}\rangle = \exp(\hat{T})|\mathrm{HF}\rangle \quad , \tag{2.1}$$

wobei von einer closed-shell HF-Referenz ausgegangen wird. Der Operator $\hat{T}$ ist der so genannte Cluster-Operator

$$\hat{T} = \sum_{\mu_n} t_{\mu_n} \hat{\tau}_{\mu_n} \tag{2.2}$$

und enthält Anregungsoperatoren $\hat{\tau}_{\mu_n}$, die mit den dazugehörigen Amplituden t_{μ_n} multipliziert werden. Die Anregunsoperatoren $\hat{\tau}_{\mu_n}$ beschreiben n-fach Anregungen aus der $|\mathrm{HF}\rangle$ Referenzdeterminante. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich geschlossenschalige Systeme betrachtet werden, ist eine Formulierung mit Hilfe von spinfreien Operatoren möglich. Die Clusteroperatoren für Einfach- und Doppel-Anregungen nehmen dann die Form[54]

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_a^i E_{ai} \tag{2.3}$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{aibj} t_{ab}^{ij} E_{ai} E_{bj} \tag{2.4}$$

an, wobei E_{pq} ein spinfreier Anregungsoperator ist, der sich aus den Erzeuger- $a_{p\sigma}^\dagger$ und Vernichter-Operatoren $a_{q\sigma}$ zusammensetzt, die auf Spinorbitale wirken

$$E_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \quad . \tag{2.5}$$

Die Amplituden parametrisieren die Wellenfunktion. Sie werden in den gängigen CC-Methoden jedoch nicht variationell bestimmt. Dies ist zwar möglich, aber der Energie-Erwartungswert

$$E = \frac{\langle \mathrm{HF}|\exp(\hat{T}^\dagger)\hat{H}\exp(\hat{T})|\mathrm{HF}\rangle}{\langle \mathrm{HF}|\exp(\hat{T}^\dagger)\exp(\hat{T})|\mathrm{HF}\rangle} \tag{2.6}$$

lässt sich nur mit relativ hohen Kosten auswerten, da bei einem System mit n_{el} Elektronen Matrixelemente zwischen bis zu n_{el}-fach angeregten Slater-Determinanten berücksichtigt

werden müssen. Aus diesem Grund wird ein alternativer Ansatz zur Bestimmung verwendet. Die Schrödingergleichung der CC-Wellenfunktion

$$\hat{H}|\mathrm{CC}\rangle = E|\mathrm{CC}\rangle \tag{2.7}$$

wird von links mit $\exp(-\hat{T})$ multipliziert, wodurch man eine ähnlichkeitstransformierte Schrödingergleichung erhält

$$\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E|\mathrm{HF}\rangle \quad . \tag{2.8}$$

Um die Amplituden und damit ebenfalls die Energie zu bestimmen, wird die Gleichung mit der Projektionsmanigfaltigkeit $\{|\mathrm{HF}\rangle, |\mu_i\rangle\}$ multipliziert, wobei $|\mu_i\rangle$ alle in $\hat{T}$ berücksichtigten Anregungen enthält.

$$\langle \mathrm{HF}|\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E \tag{2.9}$$

$$\Omega_{\mu_i} = \langle \mu_i|\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})|\mathrm{HF}\rangle = 0 \tag{2.10}$$

Für jede Anregungsklasse wird das Residuum (auch Vektorfunktion genannt) $\Omega_{\mu_i}(t_{\mu_i})$ erhalten. Um die Amplituden t_{μ_i} zu bestimmen, wird die Größe $||\Omega||^2$ soweit minimiert, bis sie nicht mehr signifikant ist. Da die CC-Gleichungen in der Regel nicht linear in t_{μ_i} sind, erfolgt dies iterativ über einen Newton-Raphson ähnlichen Algorithmus[54] in Kombination mit dem Verfahren des Direct-Inversion-of-the-iterative-Subspace (DIIS)[86,87] zur Verbesserung der Konvergenz.
Zur Auswertung der CC-Bestimmungsgleichungen wird die Campbell-Hausdorff-Entwicklung des ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operators zur Hilfe genommen.

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H},\hat{T}] + \frac{1}{2}[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}] + \frac{1}{3!}[[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}] + \frac{1}{4!}[[[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}] \tag{2.11}$$

Es wird dabei ausgenutzt, dass diese Entwicklung für den vorliegenden Fall nach dem vierten Glied abbricht. Da das CCSD-Modell[83] für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung ist, soll auf diese spezielle Methode genauer eingegangen werden. Hierzu wird zunächst mit $\exp(\hat{T}_1)$ der ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator eingeführt,

$$\hat{\bar{H}} = \exp(-\hat{T}_1)\hat{H}\exp(\hat{T}_1) \quad , \tag{2.12}$$

was die Manipulation der CC-Gleichungen vereinfacht.[88] Im Prinzip ist hiermit die Komplexität auf das Niveau von CCD reduziert worden.[54,88] Die T1-Transformation ändert nicht den Rang des Hamiltonoperators. Es werden nur T1-transformierte Integrale benötigt, die im Folgenden mit dem Hut-Symbol kenntlich gemacht werden. Der Hamilton-Operator schreibt sich mit diesen Integralen als

$$\hat{\bar{H}} = \sum_{pq} \hat{h}_{pq}E_{pq} + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} \hat{g}_{pqrs}\underbrace{(E_{pq}E_{rs} - \delta_{qr}E_{ps})}_{e_{pqrs}} + h_{\mathrm{nuc}} \quad , \tag{2.13}$$

wobei die modifizierten Integrale als

$$\hat{h}_{pq} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \Lambda^p_{\mu p} \Lambda^h_{\nu q} \qquad \text{und} \tag{2.14}$$

$$\hat{g}_{pqrs} = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} (\mu\nu|\kappa\lambda) \Lambda^p_{\mu p} \Lambda^h_{\nu q} \Lambda^p_{\kappa r} \Lambda^h_{\lambda s} \quad . \tag{2.15}$$

definiert sind. Dabei wurden die Transformationsmatrizen $\mathbf{\Lambda}^p$ und $\mathbf{\Lambda}^h$ für Partikel- und Loch-Operatoren eingeführt, die wiederum über die kanonischen MO-Koeffizienten $\mathbf{C}$ und Singles-Amplituden t^i_a mit einer Hilfsmatrix $\mathbf{t_1}$ definiert sind:

$$\mathbf{\Lambda^p} = \mathbf{C}\left(\mathbf{1} - \mathbf{t_1^T}\right) \qquad \text{und} \tag{2.16}$$

$$\mathbf{\Lambda^h} = \mathbf{C}\left(\mathbf{1} + \mathbf{t_1}\right) \tag{2.17}$$

mit

$$\mathbf{t_1} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \{t^i_a\} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad , \tag{2.18}$$

wobei $\mathbf{t_1}$ in Blockform geschrieben ist, mit Blöcken für besetzte und virtuelle Orbitale. Durch die T1-Transformation ergibt sich eine geringere Symmetrie der transformierten Integrale bzgl. der Permutation der Indizes, da $\hat{\tilde{H}}$ nicht mehr hermitesch ist, aber es wird eine sehr kompakte Form für die CCSD-Bestimmungsgleichungen ermöglicht:[88]

$$E_{\mathrm{CCSD}} = \langle \mathrm{HF}|\hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle \quad , \tag{2.19}$$

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \mu_1|\hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle = 0 \qquad \text{und} \tag{2.20}$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2|\hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2}[[\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad . \tag{2.21}$$

Zur Auswertung werden die Bra- und Ket-Zustände so gewählt, dass sie eine biorthogonale Basis bilden. Für die Ket-Zustände gilt $|^a_i\rangle = E_{ai}|\mathrm{HF}\rangle$, $|^{ab}_{ij}\rangle = E_{ai}E_{bj}|\mathrm{HF}\rangle$. Während die Bra-Zustände mit

$$\langle^a_i| = \frac{1}{2}\langle \mathrm{HF}|E_{ia} \tag{2.22}$$

$$\langle^{ab}_{ij}| = \frac{1}{6}\langle \mathrm{HF}|(2E_{ia}E_{jb} + E_{ja}E_{ib}) \tag{2.23}$$

so gewählt werden müssen, dass die Relation $\langle^a_i|^c_k\rangle = \delta_{ai,ck}$ sowie die Relation $\langle^{ab}_{ij}|^{cd}_{kl}\rangle = \delta_{aick}\delta_{bj,dl} + \delta_{ai,dl}\delta_{bj,ck}$ erfüllt ist.

Die Verwendung der biorthogonalen Basis vereinfacht die Manipulation der Gleichungen und ermöglicht nach einigen Rechenschritten folgende Aufteilung für die Vektorfunktion der Singles Ω_a^i und Doubles Ω_{ab}^{ij} :[54,88,89]

$$\Omega_a^i = \Omega_a^{i,\mathrm{G}} + \Omega_a^{i,\mathrm{H}} + \Omega_a^{i,\mathrm{I}} + \Omega_a^{i,\mathrm{J}} \tag{2.24}$$

$$\Omega_{ab}^{ij} = \left(\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{A}} + \Omega_{ab}^{ij,\mathrm{B}} + \hat{P}_{ab}^{ij}\left[\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{C}} + \Omega_{ab}^{ij,\mathrm{D}} + \Omega_{ab}^{ij,\mathrm{E}}\right] + \Omega_{ab}^{ij,\mathrm{F}}\right)\left(1 + \delta_{ij}\delta_{ab}\right)^{-1} \tag{2.25}$$

Dabei ist $\hat{P}_{ab}^{ij}$ ein Permutationsoperator, der sich durch seine Wirkung $\hat{P}_{ab}^{ij} X_{ai,bj} = X_{ai,bj} + X_{bj,ai}$ auszeichnet. Der Operator $\hat{P}_{ij}$ hingegen vertauscht die Indices $\hat{P}_{ij} X_{ij} = X_{ji}$. Die auftretenden Terme bzw. Residuen sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2. Residuen der Singles Ω_a^i und Doubles Ω_{ab}^{ij} für das CCSD-Modell.

Singles	Doubles
$\Omega_a^{i,\mathrm{G}} = \sum_{cdl}\left(2t_{cd}^{il} - t_{dc}^{il}\right)\hat{g}_{dc}^{la}$	$\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{A}} = \sum_{kl} t_{ab}^{kl}\left(\hat{K}_{kl}^{ij} + \sum_{cd} t_{cd}^{ij} K_{cd}^{kl}\right)$
$\Omega_a^{i,\mathrm{H}} = -\sum_{dkl}\left(2t_{ad}^{kl} - t_{da}^{kl}\right)\hat{g}_{di}^{lk}$	$\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{B}} = \sum_{cd} t_{cd}^{ij}\hat{g}_{ab}^{cd}$
$\Omega_a^{i,\mathrm{I}} = -\sum_{ck}\left(2t_{ac}^{ik} - t_{ca}^{ik}\right)\hat{F}_c^k$	$\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{C}} = -\left(\frac{1}{2} + \hat{P}_{ij}\right)\sum_{ck} t_{cb}^{jk}\left(\hat{g}_{ac}^{ki} - \frac{1}{2}\sum_{dl} t_{ad}^{li} K_{cd}^{lk}\right)$
$\Omega_a^{i,\mathrm{J}} = \hat{F}_a^i$	$\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{D}} = \frac{1}{2}\sum_{kc}\left(2t_{bc}^{jk} - t_{cb}^{jk}\right)\left(\hat{L}_{ac}^{ik} - \frac{1}{2}\sum_{ld}\tilde{K}_{cd}^{kl}\left(2t_{da}^{li} - t_{ad}^{li}\right)\right)$
	$\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{E}} = \sum_c t_{ac}^{ij}\left(\hat{F}_{bc} - \sum_{dkl} t_{bd}^{kl}\tilde{K}_{dl}^{lk}\right) - \sum_k t_{ab}^{ik}\left(\hat{F}_{kj} + \sum_{cd} t_{cd}^{jl}\tilde{K}_{dc}^{lk}\right)$
	$\Omega_{ab}^{ij,\mathrm{F}} = \hat{K}_{ab}^{ij}$
	Notation einiger intermediate
$K_{pq}^{ij} = (pi\|qj)$	$L_{pq}^{ij} = 2K_{pq}^{ij} - J_{pq}^{ij}$
$J_{pq}^{ij} = (ij\|pq)$	$\tilde{K}_{pq}^{ij} = 2K_{pq}^{ij} - K_{qp}^{ij}$
$g_{pq}^{rs} = (pr\|qs)$	$\hat{F}_p^q = \hat{h}_{pq} + \sum_k \hat{L}_{kkpq}$

2.3. Møller-Plesset-Störungstheorie

Die Møller-Plesset-Störungstheorie ist eines der einfachsten Verfahren, um dynamische Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. Die Elektronenkorrelation wird hierbei als Störung der Hartree-Fock-Lösung aufgefasst, die mit Hilfe der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie behandelt werden kann. Dabei wird der Hamiltonoperator in einen ungestörten Teil $\hat{H}^{(0)}$ und einen gestörten Teil $\hat{H}^{(1)}$ aufgeteilt

$$\hat{H}(\lambda) = \underbrace{E_{\mathrm{HF}} + \hat{F}_{\mathrm{D,N}}}_{\hat{H}^{(0)}} + \lambda \underbrace{\left(\hat{F}_{\mathrm{OD}} + \hat{W}_{\mathrm{N}}\right)}_{\hat{H}^{(1)}} \quad , \tag{2.26}$$

wobei hier normalgeordnete Operatoren

$$\hat{O}_{\mathrm{N}} = \hat{O} - \langle \mathrm{HF}|\hat{O}|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.27}$$

verwendet werden. $\hat{F}_{\mathrm{D,N}}$ beinhaltet die Diagonalelemente des Fockoperators, $\hat{F}_{\mathrm{OD}}$ die Außerdiagonalelemente (so fern vorhanden) und $\hat{W}_{\mathrm{N}}$ beschreibt das Fluktuationspotential.[I] Die Energie sowie die Wellenfunktion werden in Ordnungen des Störparameters λ entwickelt. In den Grundvorlesungen zur Theoretischen Chemie erfolgt diese Entwicklung meist im linearen (Full)CI-Formalismus. Es ist aber auch möglich den CC-Formalismus zu verwenden.[54] Zunächst wirkt dieser Ansatz komplizierter, jedoch zeigt er Gemeinsamkeiten mit CC-Methoden auf. Dies ist insbesondere hilfreich, um bei CC-Methoden Näherung wie z. B. das Vernachlässigen von Termen störungstheoretisch zu begründen. Die Ausdrücke für die Energie ergeben sich als

$$E(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_{\mathrm{MP}n} \qquad \text{und} \tag{2.28}$$

$$E_{\mathrm{MP}n} = \frac{1}{n!}\frac{d^n}{d\lambda^n}\langle \mathrm{HF}|\hat{H}(\lambda)\exp(\hat{T}(\lambda)|\mathrm{HF}\rangle|_{\lambda=0} \quad . \tag{2.29}$$

Die Amplituden, die die Wellenfunktion parametrisieren, werden ebenfalls in Ordnungen der Störung entwickelt

$$t_\mu(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n t_\mu^{(n)} \qquad \text{und} \tag{2.30}$$

$$\hat{T}(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \hat{T}^{(n)} \quad . \tag{2.31}$$

Die Bestimmungsgleichungen für diese Amplituden erhält man aus der Forderung, dass die Cluster-Gleichungen in jeder Ordnung der Störung erfüllt sind:

$$\frac{d^n}{d\lambda^n}\langle \mu|\exp(-\hat{T}(\lambda))\hat{H}(\lambda)\exp(\hat{T}(\lambda))|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad . \tag{2.32}$$

[I] Es gibt auch die alternative Partitionierung $\hat{H}(\lambda) = V_{\mathrm{nuc}} + \hat{F}_{\mathrm{D}} + \lambda\left(\hat{F}_{\mathrm{OD}} + \hat{W}\right)$, die sich durch Verschiebung des konstanten Terms $\langle \mathrm{HF}|\hat{W}|\mathrm{HF}\rangle$ zwischen $\hat{H}^{(0)}$ und $\hat{H}^{(1)}$ unterscheidet.

Für den Energiebeitrag nullter Ordnung ergibt sich mit der erwähnten Partitionierung für die Energie

$$E_{\mathrm{MP0}} = \langle \mathrm{HF}| \left(E_{\mathrm{HF}} + \hat{F}_{\mathrm{D,N}} \right) \exp(\hat{T}^{(0)}) |\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{HF}} \quad . \tag{2.33}$$

Die Amplituden nullter Ordnung haben die triviale Lösung $\hat{T}^{(0)} = 0$. In erster Ordnung Störungstheorie ergibt sich für die Energie und die Bestimmungsgleichungen der Amplituden:

$$E_{\mathrm{MP1}} = \langle \mathrm{HF}|\hat{F}_{\mathrm{OD}} + \hat{W}_{\mathrm{N}} + [\hat{F}_{\mathrm{D,N}}, \hat{T}^{(1)}]|\mathrm{HF}\rangle = 0 \qquad \text{und} \tag{2.34}$$

$$\langle \mu|[\hat{F}_{\mathrm{D,N}}, \hat{T}^{(1)}] + \hat{F}_{\mathrm{OD}} + \hat{W}_{\mathrm{N}}|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad . \tag{2.35}$$

Zur Vereinfachung wird die Matrix $J^{(0)}_{\mu\nu} = \langle \mu|[\hat{F}_{\mathrm{D,N}}, \tau_\nu]|\mathrm{HF}\rangle$ eingeführt. Hiermit lässt sich der erste Term in Gleichung 2.35 als

$$\langle \mu|[\hat{F}_{\mathrm{D,N}}, \hat{T}^{(1)}]|\mathrm{HF}\rangle = \sum_\nu J^{(0)}_{\mu\nu} t^{(1)}_\nu = \varepsilon_\mu t^{(1)}_\mu \tag{2.36}$$

schreiben, wobei im letzten Schritt von kanonischen MOs ausgegangen wurde. Es ist möglich Gleichung 2.35 in Anregungsklassen zu unterteilen.

$$t^{(1)}_{\mu_1} = -\varepsilon^{-1}_{\mu_1} \langle \mu_1|\hat{F}_{\mathrm{OD}}|\mathrm{HF}\rangle \quad , \tag{2.37}$$

$$t^{(1)}_{\mu_2} = -\varepsilon^{-1}_{\mu_2} \langle \mu_1|\hat{W}_{\mathrm{N}}|\mathrm{HF}\rangle \qquad \text{und} \tag{2.38}$$

$$t^{(1)}_{\mu_3} = 0 \quad \text{für } n \geq 3 \quad . \tag{2.39}$$

Für closed-shell und unrestricted Hartree-Fock verschwindet der Beitrag von $\hat{F}_{\mathrm{OD}}$ und damit auch der Beitrag der Einfachanregungen. Mit den ermittelten Amplituden 1. Ordnung lässt sich dann die MP2-Korrektur zur Energie berechnen als:

$$E_{\mathrm{MP2}} = \langle \mathrm{HF}|[\hat{F}_{\mathrm{OD}} + \hat{W}_{\mathrm{N}}, \hat{T}^{(1)}]|\mathrm{HF}\rangle \quad . \tag{2.40}$$

Mit dem bisher vorgestellten Vorgehen lassen sich jeweils mit den Amplituden der Ordnung n die Energie-Korrekturen bis zur Ordnung $n+1$ berechnen. Für höhere Ordnungen ist es effizienter die Energie-Korrektur durch Ableitung der CC-Lagrangefunktion zu berechnen. Dies erlaubt mit den Amplituden und den Lagrangemultiplikatoren zur Ordnung n alle Energie-Korrekturen bis zur Ordnung $2n+1$ zu berechnen. Die Lagrangefunktion wird konstruiert, indem der Energieausdruck mit den Cluster-Gleichungen als Randbedingungen kombiniert wird:

$$\begin{aligned} L =& L(\lambda, t_\mu, \bar{t}_\mu) = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}(\lambda)\exp(\hat{T}(\lambda))|\mathrm{HF}\rangle \\ &+ \sum_\nu \bar{t}_\nu \langle \nu|\exp(-\hat{T}(\lambda))\hat{H}(\lambda)\exp(\hat{T}(\lambda))|\mathrm{HF}\rangle \quad . \end{aligned} \tag{2.41}$$

Die Lagrangemulitiplikatoren werden durch einen Überstrich kenntlich gemacht. Sie werden durch die Forderung bestimmt, dass $L(\lambda, t_\mu, \bar{t}_\mu)$ stationär in den Amplituden t_μ ist:

$$\begin{aligned}\frac{dL(\lambda, t_\mu, \bar{t}_\mu)}{dt_\mu} =& \langle \mathrm{HF}|[\hat{H}(\lambda), \tau_\mu]\exp(\hat{T}(\lambda))|\mathrm{HF}\rangle \\ &+ \sum_\nu \bar{t}_\nu \langle \nu|\exp(-\hat{T}(\lambda))[\hat{H}(\lambda), \tau_\mu]\exp(\hat{T}(\lambda))|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad .\end{aligned} \tag{2.42}$$

Die Energie wird dann über die Ableitungen der Lagrangefunktion bestimmt:

$$E_{\mathrm{MP}n} = \frac{1}{n!}\frac{d^n L}{d\lambda^n} \quad . \tag{2.43}$$

Analog zu den Amplituden werden die Multiplikatoren in Ordnungen der Störung entwickelt.

2.3.1. Störungstheoretische Triples-Korrektur

Ein wichtiger Punkt dieser Arbeit neben MP2 ist die störungstheoretische Triples-Korrektur für das CCSD-Modell. Der Zusammenhang zwischen Störungstheorie und CC-Formalismus lässt sich ausnutzen, um eine genauere Korrelationsenergie zu erhalten.
In einem Vergleich mit der störungstheoretischen Reihenentwicklung zeigt sich, dass CCSD alle Terme bis zur 2. Ordnung Störungstheorie in den Amplitudengleichungen vollkommen berücksichtigt. Dies reicht aus, um alle Energiebeiträge bis zur 3. Ordnung zu berechnen. Ferner berücksichtigt CCSD einen Teil der Beiträge, die erst in 4. Ordnung in die Energie eingehen. Diese hängen von den Singles und Doubles Amplituden, aber nicht von den Triples ab. Der fehlende Beitrag durch die Triples lässt sich nun störungstheoretisch durch den Ausdruck

$$E_{\mathrm{MP4(T)}} = \sum_{i=1,2}\sum_{\nu_i} \bar{t}^{(1)}_{\nu_i} \langle \nu_i|[\hat{W}_{\mathrm{N}}, \hat{T}^{(2)}_3]|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.44}$$

berechnen um eine Methode zu erhalten, die formal vollständig alle Energiebeiträge bis zur 4. Ordnung Störungstheorie beinhaltet. Für diesen fehlenden Beitrag werden die Amplituden 1. Ordnung Störungstheorie benötigt. Um deren Berechnung zu vermeiden, werden sie durch die CCSD-Amplituden ersetzt, was zu der Bestimmungsgleichung

$$t_{\mu_3} = -\varepsilon^{-1}_{\mu_3} \langle \mu_3|[\hat{W}_{\mathrm{N}}, \hat{T}^{\mathrm{CCSD}}_2]|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.45}$$

für die Triples-Amplituden führt. Ferner werden im Energieausdruck die Lagrangemultiplikatoren durch die Cluster-Amplituden ersetzt. Unter der Annahme, dass das Brillouin-Theorem erfüllt ist, gilt das von Urban *et al.* vorgeschlagene CCSD[T]-Modell,[90] bei dem sich die Energie berechnet als:

$$E_{\mathrm{CCSD[T]}} = E_{\mathrm{CCSD}} + E_{\mathrm{[T]}} \tag{2.46}$$

mit

$$E_{[\mathrm{T}]} = \sum_{\nu_2} t_{\nu_2}^{(\mathrm{CCSD})} \langle \nu_2 | [\hat{W}_{\mathrm{N}}, \hat{T}_3^{(\mathrm{CCSD})}] | \mathrm{HF} \rangle \quad . \tag{2.47}$$

Es hat sich jedoch gezeigt, dass bessere Ergebnisse erhalten werden, wenn diese Annahme nicht gemacht wird. Dieses Modell führt dann zum CCSD(T)-Verfahren, welches von Raghavachari *et al.* publiziert wurde.[91] Die Energie berechnet sich in diesem Ansatz als:

$$E_{\mathrm{CCSD(T)}} = E_{\mathrm{CCSD}} + E_{(\mathrm{T})} \tag{2.48}$$

mit

$$E_{(\mathrm{T})} = \sum_{i=1,2} \sum_{\nu_i} t_{\nu_i}^{(\mathrm{CCSD})} \langle \nu_i | [\hat{W}_{\mathrm{N}}, \hat{T}_3^{(\mathrm{CCSD})}] | \mathrm{HF} \rangle \quad . \tag{2.49}$$

Der Beitrag der Singles-Amplituden wird berücksichtigt, obwohl er erst in 5. Ordnung Störungstheorie beiträgt. Der zusätzlich nötige Rechenaufwand ist jedoch minimal und insbesondere in Fällen mit größeren Korrelationseffekten ist CCSD(T) etwas genauer als CCSD[T]. Die Beibehaltung des Terms lässt sich dadurch begründen, dass die Sonderrolle der Singles aus dem Brillouin-Theorem nicht mehr gerechtfertigt ist, wenn eine störungstheoretische Korrektur zur CCSD-Energie und Wellenfunktion berechnet wird.[92]
Eine Auswertung der Kommutatoren für CCSD(T) führt dann zu

$$E_{(\mathrm{T})} = E_{[\mathrm{T}]} + E_{5\mathrm{s}} \quad , \tag{2.50}$$

$$E_{[\mathrm{T}]} = \sum_{i \geq j \geq k} \sum_{a,b,c} \varepsilon_{ijk}^{abc} t_{abc}^{ijk} \Big(4t_{abc}^{ijk} + t_{abc}^{jki} + t_{abc}^{kij} - 2t_{abc}^{jik} - 2t_{abc}^{ikj} - 2t_{abc}^{kij} \Big) \qquad \text{und} \tag{2.51}$$

$$\begin{aligned} E_{5\mathrm{s}} = - \sum_{i \geq j \geq k} \sum_{a,b,c} & \Big(t_{abc}^{ijk} - t_{bac}^{ijk} \Big) \Big(g_{bc}^{jk} t_a^i - g_{bc}^{ik} t_a^j \Big) \\ & + \Big(t_{abc}^{ijk} - t_{acb}^{ijk} \Big) \Big(g_{ca}^{ki} t_b^j - g_{ca}^{ji} t_b^k \Big) \\ & + \Big(t_{abc}^{ijk} - t_{cba}^{ijk} \Big) \Big(g_{ab}^{ij} t_c^k - g_{ab}^{kj} t_c^i \Big) \quad , \end{aligned} \tag{2.52}$$

wobei t_{acb}^{ijk} die Triples-Amplituden sind, welche im kanonischen Fall gegeben sind als:

$$t_{abc}^{ijk} = {\varepsilon_{ijk}^{abc}}^{-1} \hat{P}_{abc}^{ijk} \Big(\sum_{d}^{n_v} g_{ab}^{id} t_{dc}^{jk} - \sum_{l}^{n_o} g_{al}^{ij} t_{bc}^{lk} \Big) \tag{2.53}$$

und ε_{ijk}^{abc} als Kurzschreibweise für die Orbitalenergiedifferenzen $(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)$ eingeführt wurde. Ferner wurden n_o bzw. n_v als Dimensionen für die besetzten bzw. die virtuellen Orbitale definiert.

2.4. Explizite Elektronenkorrelation

Korrelierte Wellenfunktionen zeigen eine langsame Basissatzkonvergenz mit der Kardinalzahl, d. h. dem maximalen Drehimpuls L in einer Basis. Dieses Verhalten lässt sich auf den Cusp in der Wellenfunktion zurückführen, der auftritt, wenn sich zwei Elektronen im Koaleszenzpunkt beliebig nahe kommen. In diesem Punkt tritt eine Singularität in der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen auf. Da jedoch für die exakte Wellenfunktion die lokale Energie an diesen Stellen kontinuierlich ist, muss diese Singularität durch den Operator der kinetischen Energie kompensiert werden. Dies lässt sich am Beispiel eines Zweielektronensystems veranschaulichen. Die Schrödingergleichung nimmt für diesen Fall folgende Form an:

$$E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \hat{H}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \left(V_{NN} + \sum_{i=1}^{2} V_{eN}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^{2}\frac{1}{2}\Delta_i + \frac{1}{r_{12}}\right)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \quad . \tag{2.54}$$

Das Kern-Kern-Wechselwirkungspotential V_{NN} und das Kern-Elektronenpotential[II] $V_{eN}(\vec{r}_i)$ weisen einen endlichen Wert auf. Die Singularität im Term $1/r_{12}$ bei $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \to 0$ kann nur von dem Operator der kinetischen Energie ausbalanciert werden, um zu gewährleisten dass E weiterhin endlich bleibt. Dies ist allerdings nur möglich, wenn am Koaleszenzpunkt die Wellenfunktion in dem interelektronischen Abstand r_{12} linear ist. Arbeiten von Kato[93] zu diesem Problem führten zu der Cusp-Bedingung:

$$\left(\frac{\partial\psi(r_{12})}{\partial r_{12}}\right)_{r_{12}\to 0} = \frac{1}{2}\psi\left(r_{12}=0\right) \quad , \tag{2.55}$$

die die exakte Wellenfunktion erfüllen muss. Hieraus folgt, dass das führende Glied in einer Entwicklung für die exakte Wellenfunktion an diesem Punkt linear im interelektronischen Abstand r_{12} sein muss:

$$\psi(r_{12})|_{r_{12}\to 0} = \frac{1}{2}r_{12}\psi(r_{12}=0) + \mathcal{O}(r_{12}^2) \tag{2.56}$$

Die als Slaterdeterminante von Orbitalen aufgebaute Wellenfunktion, welche in den konventionellen Methoden verwendet wird, erfüllt diese Bedingung jedoch nicht. Sie zeigt eine schlechte Basissatzkonvergenz, bei der hohe Drehimpulse benötigt werden, um den Elektron-Elektron-Cusp näherungsweise zu beschreiben. Dies ist in Abbildung 2.1 illustriert. Es werden Funktionen mit großem L benötigt, um den Cusp nach und nach besser zu beschreiben. Die Problematik liegt darin, dass eine Funktion mit einer diskontinuierlichen Ableitung (nach r_{12}) in Funktionen entwickelt wird, die diese Diskontinuität in den Ableitungen nicht aufweisen. Ähnliche Probleme treten z. B. bei der Entwicklung einer Dreiecks- oder Sägezahn-Funktion mittels einer Fourier-Reihe auf. Zur Veranschaulichung findet sich hierfür in Abschnitt A.7 des Anhangs ein Beispiel.

[II] Die Wellenfunktion wird an einem Punkt betrachtet, in dem die Elektronen sich nicht im Kern befinden. Ferner wird von einer Singulett-Spinkopplung ausgegangen.

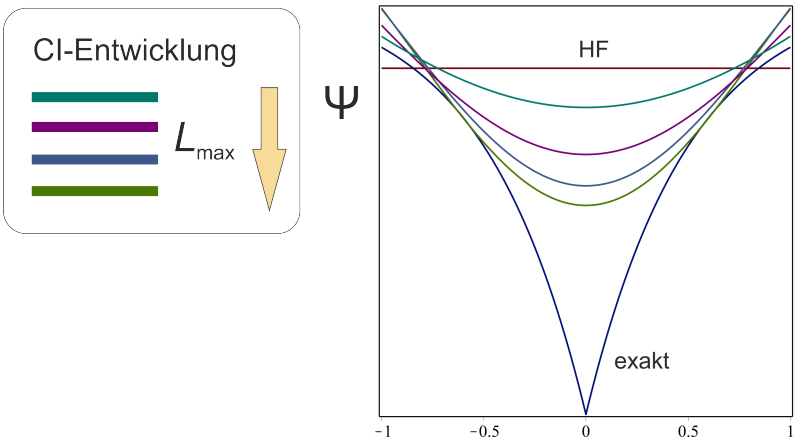


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung der exakten Wellenfunktion bei $r_{12} \to 0$, einer CI-Entwicklung sowie der Hartree-Fock-Wellenfunktion.

2.4.1. Der Hylleraas-Ansatz für Helium

Schon sehr früh waren Wellenfunktionsansätze bekannt, die diese Problematik nicht aufweisen. So schlug Hylleraas 1929 für die Wellenfunktion des Heliums den Ansatz

$$\Psi = \exp(-\alpha(r_1 + r_2)) \sum_{klm}^{N} c_{klm}(r_1 + r_2)^k (r_1 - r_2)^{2l} r_{12}^m \tag{2.57}$$

vor mit $l+m+n \leq N$, der eine explizite Abhängigkeit vom interelektronischen Abstand r_{12} aufweist.[39,40] Die Hylleraas-Funktion zeigt eine deutlich bessere Konvergenz mit dem maximalen Drehimpuls. Dies verdeutlicht Tabelle 2.3, in der konventionelle Rechnungen von Carroll *et al.*[94] sowie Rechnungen unter der Verwendung des Hylleraas-Ansatzes aus der Habilitationsschrift von Klopper[95] miteinander verglichen werden. Der Hylleraas-Ansatz konvergiert mindestens doppelt so schnell wie die CI-Entwicklung.
Der Hylleraas-Ansatz hat aber den Nachteil, dass komplizierte 3- und 4-Elektronenintegrale auftreten, was einen routinemäßigen Einsatz für molekulare Systeme erschwert.

Tabelle 2.3. Vergleich der Konvergenz einer CI Entwicklung für Helium aus Ref. [94] mit einem Hylleraas-Ansatz aus der Habilitationschrift von Klopper[95].

CI-Ansatz			Hylleraas-Ansatz		
$L_{\max}$	E (E_h)	ΔE (E_h)	$N_{\max}$	E (E_h)	ΔE (E_h)
0	-2,879 028 77		0	-2,847 656 25	
1	-2,900 516 22	-0,021 487 45	1	-2,891 232 38	-0,043 576 13
2	-2,902 766 82	-0,002 250 60	2	-2,903 425 86	-0,012 193 48
3	-2,903 321 08	-0,000 554 26	3	-2,903 640 47	-0,000 214 61
4	-2,903 518 60	-0,000 197 52	4	-2,903 713 47	-0,000 073 47
5	-2,903 605 71	-0,000 087 11	5	-2,903 729 97	-0,000 007 02
6	-2,903 649 88	-0,000 044 17	6	-2,903 723 70	-0,000 002 73
7	-2,903 674 59	-0,000 024 71			
8	-2,903 689 47	-0,000 014 88			
9	-2,903 698 95	-0,000 009 48			
10	-2,903 705 27	-0,000 006 32			
11	-2,903 709 64	-0,000 004 37			
∞	-2,903 724 38		∞	-2,903 724 38	

2.4.2. Grundlagen der R12- und F12-Methoden

Es hat recht lange gedauert, bis praktikable explizit korrelierte Wellenfunktionansätze vorgestellt wurden. Der Durchbruch gelang Kutzelnigg 1985 im Rahmen der R12-Theorie[96], welche die Basis für die vorliegende Arbeit bildet. Im Rahmen der R12-Theorie sowie der neueren F12-Theorie, wird die übliche Orbitalbasis, welche z. B. aus einer Hartree-Fock-Rechnung stammt, um Paarfunktionen, den so genannten Geminalen, erweitert:

$$\chi_{ij}(r_{12}) = \hat{Q}_{12} f_{12}(r_{12}) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \quad . \tag{2.58}$$

Die Geminale haben über den Korrelationsfaktor $f_{12}(r_{12})$ eine explizite Abhängigkeit zum interelektronischen Abstand und werden durch den Projektor $\hat{Q}_{12}$, der weiter unten näher erläutert wird, orthogonal zu der Orbitalbasis gehalten.
Wie angedeutet werden zur Konstruktion der Geminale in den üblichen Methoden die besetzten Orbitale verwendet. Es ist ebenfalls möglich zusätzlich virtuelle Orbitale zu verwenden, aber da die aus den besetzten Orbitalen gebildeten Geminale den größten Beitrag liefern, sofern die HF-Wellenfunktion eine gute Näherung ist, und die Menge der virtuellen Orbitale in der Regel deutlich größer ist als die der Besetzten, wird aus Effizienzgründen davon Abstand genommen.
Auf Grund der Cusp-Bedingung (Gl. 2.55) muss $f_{12}(r_{12})$ die Bedingung

$$\frac{\partial f_{12}(r_{12})}{\partial r_{12}} = 1 + \mathcal{O}(r_{12}^2) \tag{2.59}$$

erfüllen. In der R12-Theorie wird dafür nur der einfachste und wichtigste Term aus dem Hylleraas-Ansatz, der linear in r_{12} ist, beibehalten. Der Korrelationsfaktor ist dann $r_{12}(r_{12})$.

Im Rahmen der F12-Theorie wird hingegen $f_{12}(r_{12}) = (-1/\gamma \cdot \exp(-\gamma r_{12})$ als Korrelationsfaktor verwendet.[46,47] Der exponentielle Faktor hat den Vorteil, dass ein größeres Volumen des Cusp beschrieben wird, was zu einer Verbesserung der Genauigkeit führt. In den meisten Implementierungen wird dabei die Exponentialfunktion über eine Linearkombination von Gaußfunktionen angenähert, da dies die Integralberechnung erleichtert.[47] Der Parameter γ wurde für einzelne Basissätze optimiert und liegt meist nahe an Eins. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils die für die einzelnen Basissätze vorgeschlagenen Werte aus der Ref. [97] verwendet.
Neben dem Korrelationsfaktor bestimmt der Orthogonalitätsprojektor $\hat{Q}_{12}$ den Ansatz für die explizit korrelierte Wellenfunktion. In der Literatur finden sich zurzeit 3 Ansätze:[98]

$$\text{Ansatz 1} \qquad \hat{Q}_{12} = \left(1 - \hat{P}_1\right)\left(1 - \hat{P}_2\right) \tag{2.60}$$

$$\text{Ansatz 2 (alt)} \qquad \hat{Q}_{12} = \left(1 - \hat{O}_1\right)\left(1 - \hat{O}_2\right) \tag{2.61}$$

$$\text{Ansatz 2} \qquad \hat{Q}_{12} = \left(1 - \hat{O}_1\right)\left(1 - \hat{O}_2\right)\left(1 - \hat{V}_1\hat{V}_2\right) \tag{2.62}$$

Die Buchstaben O, V und P deuten dabei jeweils die besetzten, die virtuellen sowie die Menge aller HF-Orbitale an und werden dazu verwendet, die Projektion auf die jeweiligen Räume zu kennzeichnen. Die Projektion für die besetzten Orbitale lässt sich z. B. als

$$\hat{O} = \sum_K |K\rangle\langle K| \tag{2.63}$$

formulieren. Für die anderen Orbitale werden analoge Ausdrücke verwendet.
Ansatz 1 wird heutzutage entweder gar nicht mehr oder nur für Beträge höherer Ordnung verwendet, da er gegenüber Ansatz 2 (alt) und 2 ungenauer ist. Die Wirkung von $\hat{Q}_{12}$ wird in Abbildung 2.2 skizziert. Zum besseren Verständnis wird hierzu eine formal komplementäre Basis $\{\phi_{\alpha_\perp}\}$ eingeführt, die die Orbitalbasis $\{\phi_p\} = \{\phi_i\} \cup \{\phi_a\}$ bestehend aus den besetzen und virtuellen Orbitalen zu einer vollständigen Basis $\{\phi_\kappa\} = \{\phi_p\} \cup \{\phi_{\alpha_\perp}\}$ ergänzt. Der Teil $\left(1 - \hat{O}_1\right)\left(1 - \hat{O}_2\right)$ entfernt die Anteile der Referenzdeterminante sowie Einfachanregungen und Pauli-verbotene Beiträge (grün markiert). Übrig bleiben echte Doppelanregungen, wobei Ansatz 2 durch $\left(1 - \hat{V}_1\hat{V}_2\right)$ dann zusätzlich die konventionellen Doppelanregungen entfernt (blau markiert). Ansatz 1 würde zusätzliche die rot hervorgehobenen Beiträge entfernen. Werden konventionelle und explizit korrelierte Doppelanregungen nicht unterschiedlich behandelt oder Näherungen bei der Berechnung von Matrixelementen eingeführt, sind Ansatz 2 (alt) und Ansatz 2 äquivalent. Da aber in Ansatz 2 dafür gesorgt wird, dass die explizit korrelierten Doppelanregungen orthogonal zu den Konventionellen sind, sind die Kopplungselemente zwischen konventionellen Doppelanregungen und den Geminalen klein, was einige Vorteile zur Einführung von Näherungen bringt. Bei Ansatz 2 (alt) verschwinden die Kopplungselemente zwischen konventionellen und explizit korrelierten Doppelanregungen im Basissatzlimit nicht und daher führen Näherungen in den Matrixelementen auch zu Änderungen des Basissatzlimits. Dies gilt nicht für Ansatz 2, weswegen er

$$\widehat{Q}_{12} = (1\text{-}O_1)(1\text{-}O_2)(1\text{-}V_1V_2)$$
$$\widehat{Q}_{12} = (1\text{-}P_1)(1\text{-}P_2) \text{ (entfernt grün, blau und rot)}$$

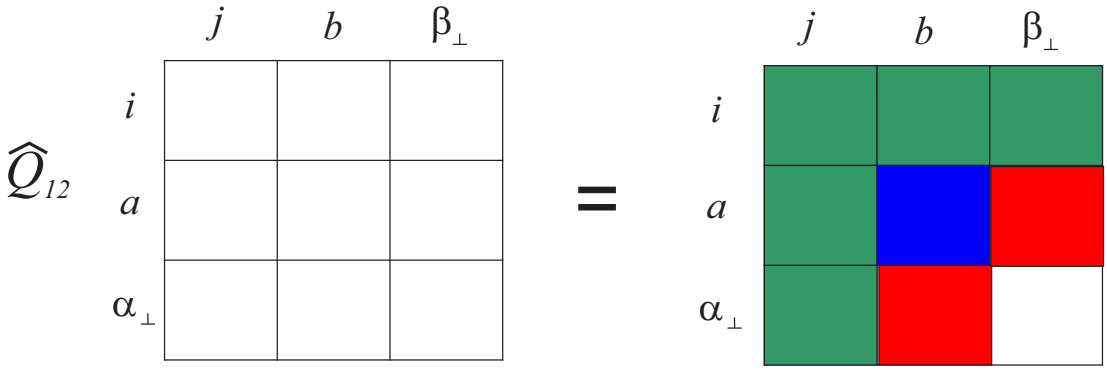


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung der Wirkung des Projektionsoperators. Anteile die grün bzw. blau markiert sind, wurden von den entsprechend eingefärbten Teilen des Projektors entfernt. Die roten Anteile entfallen zusätzlich bei Verwendung von Ansatz 1.

in den gängigen Implementierungen heutzutage vorgezogen wird. Ferner hat Ansatz 2 (alt) insbesondere für CC einige numerische Nachteile. Durch die großen Kopplungselemente ist die Lösung der CC-Gleichungen deutlich instabiler und es werden signifikant mehr Iterationen benötigt. Wird der Ausdruck für den Projektor weiter ausgewertet, treten Terme auf, die nur einen Projektor enthalten und zu 3- und 4-Elektronenintegralen führen. Um deren Auswertung zu vereinfachen bzw. zu vermeiden, wird eine genährte Auflösung der Identität (RI) (englisch: Resolution-of-the-Identity) eingeführt. Das Prinzip soll hier am Beispiel des Coulomb-Operators veranschaulicht werden:

$$r_{12}^{-1} r_{13} \approx \sum_{rst} r_{12}^{-1} \left|\phi_r \phi_s \phi_t\right\rangle \left\langle \phi_r \phi_s \phi_t \right| r_{13} \tag{2.64}$$

Durch die Auflösung der Identität lässt sich das 4-Elektronenintegral in eine Summe aus 2-Elektronenintegralen zerlegen:

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_k(1)\phi_l(2)\phi_p(3) \right| r_{12}^{-1} r_{13} \left|\chi_{mq}(1,3)\phi_n(2)\right\rangle &\approx \left\langle \phi_k\phi_l\phi_p \right| \left(\sum_{rst} r_{12}^{-1} \left|\phi_r\phi_s\phi_t\right\rangle \left\langle \phi_r\phi_s\phi_t \right| r_{13} \right) \\ &\quad \times \left|\chi_{mq}\phi_n\right\rangle \\ &= \sum_{rst} \left\langle \phi_k\phi_l \right| r_{12}^{-1} \left|\phi_r\phi_s\right\rangle \delta_{pt} \left\langle \phi_r\phi_t \right| r_{13} \left|\chi_{mq}\right\rangle \delta_{ns} \\ &= \sum_{r} \left\langle \phi_k\phi_l \right| r_{12}^{-1} \left|\phi_r\phi_n\right\rangle \left\langle \phi_r\phi_p \right| r_{13} \left|\chi_{mq}\right\rangle \end{aligned} \tag{2.65}$$

In den ursprünglichen Arbeiten erfolgte die Auflösung der Identität in der Orbitalbasis, weshalb nur relativ große Basissätze verwendet werden konnten, damit der Fehler in der

approximierten Identität nicht die Genauigkeit limitiert. Dies führte aber zu einer beschränkten Anwendbarkeit der Methode. Eine Effizienzsteigerung ermöglichten Samson und Klopper, indem sie zur Darstellung der Identität eine speziell optimierte Hilfsbasis (ABS) einführten.[72] Die Konstruktion dieser Hilfsbasis war aber recht kompliziert (vide infra) und veranlasste Valeev dazu, die Auflösung der Identität in einer Vereinigungsmenge aus der Orbitalbasis und einer Hilfsbasis (CABS) vorzuschlagen.[73] Dieser Vorschlag erleichterte die Konstruktion der Hilfsbasen und ermöglichte einfachere Implementierungen. Die Atomorbitale der CABS-Basis μ' werden gegen die HF-Basis orthogonalisiert, um die komplementäre Darstellung des virtuellen Raums (CA) in der CABS-Basis a' zu erzeugen. Dies geschieht in der Regel mit einer Singulärwertzerlegung, bei der alle Vektoren, die zu einem Singulärwert kleiner als ein Schwellenwert (typischerweise 10^{-8}) gehören, verworfen werden. Im Folgenden wird die Vereinigungsmenge aus virtuellen und CA Orbitalen

$$a'' = \{a\} \cup \{a'\} \tag{2.66}$$

mit einem Doppelstrich angedeutet. Für die Vereinigungsmenge aus CA-AOs und den gewöhnlichen AOs wird μ'' verwendet sowie für die Vereinigungsmenge aus CA- und HF-Basis p''. Dabei bildet p'' wie die Orbitalbasis eine orthonormale Basis.
Zur Verwendung der genäherten Identität wird in dem Orthogonalitätsprojektor an Stellen, welche nur einen Projektor aufweisen, ein zweiter Projektor auf die Vereinigungsmenge aus CABS und Orbitalbasis eingeführt. Hiermit wird die Näherung

$$\begin{aligned} {}^{A}\hat{Q}_{12} &\approx 1 - \hat{O}_1\left(\hat{P}_2 + \hat{V}_2'\right) - \hat{O}_2\left(\hat{P}_1 + \hat{V}_1'\right) + \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{V}_1\hat{V}_2 \\ &= 1 - \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_1\hat{V}_2'' - \hat{V}_1''\hat{O}_2 - \hat{V}_1\hat{V}_2 \end{aligned} \tag{2.67}$$

erhalten. Für eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Schritte sei dabei auf den Abschnitt A.2 im Anhang verwiesen. Es ist aber wichtig, noch einmal zu der ABS-Hilfsbasis zurückzukommen, um zu erläutern, warum die Verwendung der CABS-Basis Vorteile bringt. Würde an dieser Stelle die ABS-Basis verwendet, die für den folgenden Abschnitt mit P_1' gekennzeichnet werden soll, um die Identität zu approximieren ($P_1' \approx 1$), würde der Ausdruck

$$\hat{Q}_{12} \approx 1 - \hat{P}_1'\hat{O}_2 - \hat{O}_1\hat{P}_2' + \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{V}_1\hat{V}_2 \tag{2.68}$$

erhalten. Das Problem ist nun, dass $\hat{O}_1\hat{O}_2$ Anteile wieder hinzufügen kann, die vorher von $-\hat{P}_1'\hat{O}_2$ und $-\hat{O}_1\hat{P}_2'$ entfernt wurden. Daher ist es notwendig, dass die ABS-Basis zumindest die besetzten Orbitale gut beschreiben kann. Dies führt zum Einen zu einer nicht trivialen Optimierung der Hilfsbasis und zum Anderen bedingt es, dass die ABS-Basis größer ist als die CABS-Basis. Die CABS-Basis muss nur den komplementären Raum aufspannen und und keine zusätzliche Teile des Orbitalraums. Die Gesamtbasis (MOs und (C)ABS-AOs) ist unter Verwendung der ABS-Basis deutlich größer und es müssen mehr Integrale berechnet werden, was zu einer ineffizienteren Implementierung führt.

Auch mit der Näherung ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ kann es in einzelnen Fällen durch den Identitätsoperator 1 im Projektor z. B. für den Austausch-Operator zu 3- und 4-Elektronenintegralen kommen. In einer weiteren Näherung ${}^{B}\hat{Q}_{12}$ wird auch dies vermieden, indem 1 durch $\left(\hat{P}_1 + \hat{V}_1'\right)\left(\hat{P}_2 + \hat{V}_2'\right)$ approximiert wird:

$$ {}^{B}\hat{Q}_{12} \approx \hat{V}_1\hat{V}_2' + \hat{V}_1'\hat{V}_2 + \hat{V}_1'\hat{V}_2' \quad . \tag{2.69} $$

${}^{B}\hat{Q}_{12}$ ist weniger genau als ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ und wird nur dort verwendet, wo ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ nicht zu der gewünschten Zerlegung der Integrale führt.

2.4.3. Explizit korreliertes MP2 und CCSD

Um für die verschiedenen korrelierten Wellenfunktionsmethoden explizite Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, werden die konventionellen Doppelanregungen $\hat{T}_2$ um Anregungen in die Geminale $\hat{T}_{2'}$ ergänzt.
Die MP1-Wellenfunktion lässt sich dann beispielsweise als Linearkombination von Doppelanregungen in virtuelle Orbitale und Geminale ansetzen

$$ |\mathrm{MP1}\rangle = \left(\frac{1}{2}\sum_{aibj} t_{ab}^{ij}\tau_{aibj} + \frac{1}{2}\sum_{kilj} c_{kl}^{ij}\tau_{kilj}\right)|\mathrm{HF}\rangle = \left(\hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}\right)|\mathrm{HF}\rangle \quad , \tag{2.70} $$

wobei c_{kl}^{ij} die Geminalkoeffizienten sind und die explizit korrelierten Doppel-Anregungen mit einem Strich kenntlich gemacht werden. Die Gleichungen für die Amplituden t_{ab}^{ij} sowie für die Geminalkoeffizienten c_{kl}^{ij}, werden analog zum konventionellen Fall bestimmt,

$$ \Omega_{\mu_2} = \langle\mu_2|[\hat{F}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \hat{W}|\mathrm{HF}\rangle = 0 \qquad \text{und} \tag{2.71} $$

$$ \Omega_{\mu_{2'}} = \langle\mu_{2'}|[\hat{F}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \hat{W}|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad . \tag{2.72} $$

Dabei ergeben sich nun zwei Gleichungen, eine für die konventionellen Amplituden und eine für die explizit korrelierten Beiträge. Die explizit korrelierte MP2-Energie berechnet sich dann als

$$ E_{\text{MP2-F12}} = \langle\mathrm{HF}|\hat{H}\left(\hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}\right)|\mathrm{HF}\rangle \quad . \tag{2.73} $$

Ähnlich wie bei MP2 werden auch bei dem CC-Ansatz zusätzliche Doppelanregungen in Geminale berücksichtigt:

$$ |\text{CCSD-F12}\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'})|\mathrm{HF}\rangle \quad . \tag{2.74} $$

Die Bestimmungsgleichungen nehmen folgende Form an:

$$ E_{\text{CCSD-F12}} = \langle\mathrm{HF}|\hat{\tilde{H}} + [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}]|\mathrm{HF}\rangle \quad , \tag{2.75} $$

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \mu_1 | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \quad , \tag{2.76}$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2 | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \frac{1}{2}[[\hat{\bar{H}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}], \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \qquad \text{und} \tag{2.77}$$

$$\Omega_{\mu_{2'}} = \langle \mu_{2'} | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}], \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{2.78}$$

Die Auswertung der Kommutatoren ist analog mit denen für MP2-F12. Jedoch treten Terme auf, die nichtlinear in den Geminalen sind und für die Auswertung der Matrixelemente eine mehrfache Auflösung der Identität benötigen. Dies ist zum Einem mit hohen Kosten verbunden und zum Anderen konvergieren die Terme nur langsam mit der (Auxiliar-)Basis und gleichzeitig sind die Beiträge dieser Terme relativ klein.[99] Klopper schlug daher die CCSD(F12)-Näherung vor, in der nur der quadratische Beitrag in den Geminalen beibehalten wird, der bereits in 2. Ordnung Störungstheorie beiträgt.[99,100] Mit dem Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperator

$$\hat{\bar{H}} = \exp(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2) \hat{H} \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \tag{2.79}$$

und der Partitionierung in die Beiträge

$$\hat{\bar{H}}^{(0)} = \exp(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2) \left(E_{\mathrm{HF}} + \hat{F}_{\mathrm{D,N}} \right) \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \tag{2.80}$$

$$\hat{\bar{H}}^{(1)} = \exp(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2) \left(\hat{F}_{\mathrm{OD}} + \hat{W}_{\mathrm{N}} \right) \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \quad , \tag{2.81}$$

lassen sich die CC-Gleichungen für CCSD-F12 in kompakter Form schreiben als:

$$E_{\mathrm{CCSD(F12)}} = \langle \mathrm{HF} | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}, \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle \quad , \tag{2.82}$$

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \mu_1 | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}, \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \quad , \tag{2.83}$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2 | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}, \hat{T}_{2'}] + \frac{1}{2}[[\hat{\bar{H}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \qquad \text{und} \tag{2.84}$$

$$\Omega_{\mu_{2'}} = \langle \mu_{2'} | \hat{\bar{H}} + [\hat{\bar{H}}^{(0)}, \hat{T}_{2'}] + [\hat{\bar{H}}^{(1)}, \hat{T}_{2'}] + \frac{1}{2}[[\hat{\bar{H}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \quad , \tag{2.85}$$

wobei für CCSD(F12) die rot eingefärbten Beiträge vernachlässigt werden. Benchmarkrechnungen zeigen, dass CCSD(F12) genauso schnell mit dem Orbitalbasissatz konvergiert wie CCSD-F12.[101]

Die Kommutator-Ausdrücke für MP2-F12 sowie CCSD(F12) lassen sich mit den Regeln der zweiten Quantisierung auswerten. Dies soll allerdings nicht an dieser Stelle erfolgen, da mit dem Fixed-Amplitude-Ansatz erst eine weitere Näherung vorgestellt werden soll, die heute Standard ist und zu einem deutlichen Effizienzgewinn führt. Dieser Ansatz wird im nächsten Abschnitt vorgestellt. Im Anschluss folgen dann detaillierte „Arbeitsgleichungen“ für MP2-F12 sowie weitere Modifikationen von CCSD(F12), die zu den Näherungen CCSD[F12] und CCSD(F12*) führen, die im späteren Verlauf dieser Arbeit in der PNO-Basis formuliert werden. Zusätzlich werden aber ebenfalls die explizit korrelierten Varianten CCSD-F12a, CCSD-F12b, CCSD-F12c und CCSD(2)$_{\overline{\mathrm{F12}}}$ vorgestellt. Diese Modelle werden in dieser Arbeit nicht näher verfolgt, aber sind der Vollständigkeit halber zu erwähnen.

2.4.4. Fixed-Amplitude-Ansatz

Die Optimierung der Koeffizienten c_{kl}^{ij} der F12-Anregungen ist auf MP2-Niveau vermeidbar. Dies geschieht, indem sie aus der Forderung bestimmt werden, dass die Schrödingergleichung in der Umgebung des Cusp bis zur ersten nicht verschwindenden Ordnung in r_{12} exakt gelöst wird.[74,102] Es lässt sich ableiten, dass hier im Basissatzlimit gelten muss

$$c_{ij}^{ij} + c_{ji}^{ij} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad c_{ij}^{ij} - c_{ji}^{ij} = \frac{1}{4} \tag{2.86}$$

sowie

$$c_{kl}^{ij} = 0 \quad \text{für} \quad ij \neq kl, lk \quad . \tag{2.87}$$

Hieraus folgt:

$$c_{ij}^{ij} = \frac{3}{8} \quad \text{und} \quad c_{ji}^{ij} = \frac{1}{8} \quad . \tag{2.88}$$

Die erste Gleichung folgt aus der Cusp-Bedingung für Singulett-gekoppelte Elektronenpaare und die zweite aus der Bedingung für Triplett-gekoppelte Paare. Der hier vorgestellte Weg zur Bestimmung der Geminalkoeffizienten wird in der Literatur als SP-Ansatz (s- und p-Koaleszenzbedingung) oder Fixed-Amplitude-Ansatz bezeichnet. Bei Verwendung des SP-Ansatzes erfolgt die Berechnung der Energie über eine Lagrangefunktion

$$L_{\text{CC-F12-SP/MP2-F12-SP}} = E_{\text{CC-F12/MP2-F12}} + \sum_{\mu_{2'}} \bar{c}_{\mu_{2'}} \Omega_{\mu_{2'}} \quad , \tag{2.89}$$

die die nicht exakt gelösten Amplituden als Randbedingung enthält. Die Lagrangefunktion berücksichtigt näherungsweise die Fehler durch die ungelösten Gleichungen für die Geminalkoeffizienten und garantiert für MP2-F12, dass das Ergebnis nicht fälschlicherweise tiefer liegt als mit optimierten Koeffizienten.
Es lässt sich zeigen, dass die Koeffizienten im Basissatzlimit zu den Werten des SP-Ansatzes konvergieren, wenn sie über die MP1-Gleichungen bestimmt werden. Daher ist der Fixed-Amplitude-Ansatz für MP2-F12 nicht als Näherung aufzufassen, was im Gegensatz wiederum nicht für CCSD gilt, wo er ebenfalls verwendet wird. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Unterschiede in Reaktionsenergien mit und ohne optimierten Koeffizienten auch hier sehr gering sind.[103,104] Mit einer Tilde soll im Folgenden die Kontraktion mit den Geminalkoeffizienten angedeutet werden:

$$|\widetilde{ij}\rangle = \frac{3}{8}\phi_i(1)\phi_j(2) + \frac{1}{8}\phi_j(1)\phi_i(2) \tag{2.90}$$

$$\langle\widetilde{ij}| = \frac{5}{8}\phi_i(1)\phi_j(2) - \frac{1}{8}\phi_j(1)\phi_i(2) \quad . \tag{2.91}$$

Die SP-Näherung führt neben der Einsparung der Rechenkosten für die Bestimmung der Geminalkoeffizienten zu weiteren Vorteilen. Auf MP2-Niveau ermöglicht sie eine $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$-Skalierung ohne die Orbitalinvarianz zu zerstören. Ferner führt sie zu einer besseren numerischen Stabilität.

2.4.5. Arbeitsgleichungen für die Modelle MP2-F12-SP, CCSD[F12]-SP und CCSD(F12*)-SP

Es wurde bereits dargelegt, dass der Fixed-Amplitude- bzw. SP-Ansatz einige Vorteile bringt. Er ist für Anwendungen heute Standard und wird ebenfalls in dieser Arbeit verwendet. Auf MP2-F12-Niveau ermöglicht er eine orbitalinvariante $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$-skalierende Implementierung. Wertet man die Kommutatoren für die Lagrangefunktion aus, ergibt sich der Ausdruck

$$\begin{aligned} L_{\mathrm{MP2-F12}} = &\sum_{i\leq j}(2-\delta_{ij})\sum_{ab} u_{ab}^{ij}\left(g_{ab}^{ij}+\mathcal{C}_{ab}^{ij}\right) \\ &+\sum_{i\leq j}(2-\delta_{ij})\left(B_{ij}^{ij}-X_{ij}^{ij}\left(\varepsilon_i+\varepsilon_j\right)+2V_{ij}^{ij}\right) \quad , \end{aligned} \tag{2.92}$$

wobei die Kurzschreibweise $u_{ab}^{ij} = 2t_{ab}^{ij} - t_{ab}^{ji}$ für die „2C-K“ (2×Coulomb - Austausch)-Kombination der Amplituden eingeführt wurde sowie weitere (explizit korrelierte) Terme. Diese sind definiert als:

$$B_{ij}^{ij} = \langle\widetilde{ij}|f_{12}\hat{Q}_{ij}\left(\hat{F}_1+\hat{F}_2\right)\hat{Q}_{ij}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \quad , \tag{2.93}$$

$$\mathcal{C}_{ab}^{ij} = \langle ab|\left(\hat{F}_1+\hat{F}_2\right){}^{B}\hat{Q}_{ij}f_{12}(r_{12})|\widetilde{ij}\rangle \quad , \tag{2.94}$$

$$X_{ij}^{ij} = \langle\widetilde{ij}|f_{12}{}^{A}\hat{Q}_{ij}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \tag{2.95}$$

und

$$V_{ij}^{ij} = \langle ij|g_{12}{}^{A}\hat{Q}_{ij}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \quad , \tag{2.96}$$

wobei durch den SP-Ansatz nur die Diagonalen ij, ij benötigt werden. Für die $\mathcal{C}$-, X- und V-Intermediate führt das Einsetzen der Näherungen für den Orthogonalitätsprojektor ${}^{A}\hat{Q}_{ij}$ bzw. ${}^{B}\hat{Q}_{ij}$ zu direkt auswertbaren Ausdrücken:

$$\mathcal{C}_{ab}^{ij} = \left(\frac{3}{8}+\frac{1}{8}\hat{P}_{ij}\right)r_{a\ddot{b}}^{ij} + r_{\ddot{a}b}^{ij} \quad , \tag{2.97}$$

$$X_{ij}^{ij} = \bar{x}_{\widetilde{ij}}^{\widetilde{ij}} - \sum_{pq} r_{pq}^{\widetilde{ij}}r_{pq}^{\widetilde{ij}} - \sum_{a'L} r_{a'L}^{\widetilde{ij}}r_{a'L}^{\widetilde{ij}} - \sum_{Kb'} r_{Kb'}^{\widetilde{ij}}r_{Kb'}^{\widetilde{ij}} \quad \text{und} \tag{2.98}$$

$$V_{ij}^{ij} = \bar{v}_{\widetilde{ij}}^{\widetilde{ij}} - \sum_{pq} r_{pq}^{\widetilde{ij}}g_{pq}^{ij} - \sum_{a'L} r_{a'L}^{\widetilde{ij}}g_{a'L}^{ij} - \sum_{Kb'} r_{Kb'}^{\widetilde{ij}}g_{Kb'}^{ij} \quad , \tag{2.99}$$

wobei die folgende Größen eingeführt wurden:

$$\bar{x}_{\widetilde{ij}}^{\widetilde{ij}} = (2-\hat{P}_{\widetilde{ij}})x_{ij}^{\widetilde{ij}} = 2\langle\widetilde{ij}|f_{12}^2|\widetilde{ij}\rangle - \langle\widetilde{ij}|f_{12}^2|\widetilde{ji}\rangle \quad , \tag{2.100}$$

$$\bar{v}_{ij}^{\widetilde{ij}} = (2-\hat{P}_{ij})v_{ij}^{\widetilde{ij}} = 2\langle ij|f_{12}g_{12}|\widetilde{ij}\rangle - \langle ij|f_{12}g_{12}|\widetilde{ji}\rangle \quad , \tag{2.101}$$

$$r_{pq}^{ij} = \langle pq|f_{12}|ij\rangle \quad , \tag{2.102}$$

$$r_{\ddot{a}b}^{ij} = \langle \ddot{a}b | f_{12} | ij \rangle \quad , \tag{2.103}$$

$$|\ddot{a}\rangle = \sum_{b'} F_{a,b'} |b'\rangle \quad . \tag{2.104}$$

Im Vergleich zu konventionellen Methoden treten neben Integralen über den Coulomboperator $g_{12} = r_{12}^{-1}$ auch Integrale über den Korrelationsfaktor $f_{12}(r_{12})$ sowie zusammengesetzte Operatoren wie $f_{12}g_{12}$ und f_{12}^2 auf. Bei der Berechnung des B-Intermediates werden zusätzlich Integrale über $f_{12}^2 r_{12}^2$ benötigt. Bei $|\ddot{a}\rangle$ handelt es sich um modifizierte Orbitale, die eine Transformation mit der Fockmatrix beinhalten. Das B-Intermediat ist etwas komplizierter auszuwerten und bedingt eine Kaskade von Zwischengrößen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die bestehenden Ausdrücke aus der Literatur[98,105,106] werden ohne zusätzlichen Näherungen verwendet. Für explizite Ausdrücke sei daher auf die Literatur und den Abschnitt A.3 im Anhang verwiesen, in dem eine kurze Zusammenfassung der Hauptideen zur Auswertung zu finden ist. Wichtig zu erwähnen ist, dass Näherungen für das B-Intermediat mit Bedacht gewählt werden müssen, da es den größten explizit korrelierten Beitrag liefert. Ferner ist seine (implizite) Invertierung erforderlich, um die Geminalkoeffizienten zu bestimmen, falls der SP-Ansatz nicht verwendet wird. Daher muss bei der Einführung von Näherungen und insbesondere bei der Optimierung der Koeffizienten strikt darauf geachtet werden, dass das B-Intermediat positiv definit bleibt.

Wie für MP2-F12-SP lassen sich auch die Kommutatoren für CCSD(F12)-SP auswerten, um Arbeitsgleichungen zu erhalten. Da CCSD(F12)-SP allerdings in dieser Arbeit nur als Ausgangspunkt für weitere Näherungen dient, soll dies hier nicht erfolgen, sondern nur diese Näherungen selbst diskutiert werden.

Seit den Anfängen der R12- bzw. F12-Theorie wurden verschiedene explizit korrelierte CCSD-Varianten vorgestellt und bezüglich ihrer Rechenkosten stetig optimiert.[99,100,107–109] Dabei stellte die Entwicklung von CCSD(F12)-SP einen großen Fortschritt dar, allerdings waren die Kosten im Vergleich zu konventionellem CCSD noch recht hoch. In den Jahren von 2007 bis 2009 wurde durch unabhängige Arbeiten verschiedener Gruppen klar, dass sich explizit korrelierte CCSD-Methoden entwickeln lassen, die gegenüber konventionellem CCSD nur geringe Mehrkosten von 15–20 % aufweisen und dennoch eine ähnliche Genauigkeit wie CCSD(F12)-SP bzw. eine volle CCSD-F12-Rechnung bieten.[110–112] Zur Herleitung wird analysiert, ab welcher Ordnung Störungstheorie die einzelnen explizit korrelierten Terme von CCSD(F12)-SP in der Lagrangefunktion

$$\begin{aligned} L_{\text{CCSD(F12)-SP}} =& \langle \mathrm{HF} | \hat{\bar{H}} + [\hat{H}, \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_{2'}} c_{\mu_{2'}} \langle \mu_{2'} | \hat{H} + [\hat{F}_{D,N}, \hat{T}_{2'}] + [\hat{H}, \hat{T}_1 + \hat{T}_2] \\ &+ \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}_1 + \hat{T}_2], \hat{T}_1 + \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle + (2 - \delta_{ij}) \sum_{i \geq j} \sum_{ab} \Omega_{ab}^{ij} u_{ab}^{ij} + \sum_{ia} \Omega_a^i t_a^i \end{aligned} \tag{2.105}$$

und den CC-Bestimmungsgleichungen

$$\Omega_a^i = \langle \mu_1 | \hat{\bar{H}} + [\hat{H}, \hat{T}_{2'}] + [[\hat{H}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_1] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{2.106}$$

$$\Omega_{ab}^{ij} = \langle \mu_2 | \hat{\bar{H}} + [\hat{H}, \hat{T}_{2'}] + [[\hat{H}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_1 + \hat{T}_2] + \frac{1}{2}[[[\hat{H}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_1], \hat{T}_1] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{2.107}$$

zur Energie beitragen. Es zeigt sich, dass die rot markierten Terme dies erst in vierter oder höherer Ordnung Møller-Plesset Störungstheorie tun, aber einen großen Teil des Rechenaufwands benötigen. Durch Vernachlässigung dieser Terme wird das CCSD[F12]-Modell erhalten.[112] Eine Auswertung der für CCSD[F12] benötigten explizit korrelierten Terme ergibt[112]

$$\langle {}_i^a | [\hat{H}, T_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = \mathcal{V}_a^i + \mathcal{C}_a^i + \mathcal{U}_a^i \quad , \tag{2.108}$$

$$\langle {}_{ij}^{ab} | [\hat{H}, T_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle = \mathcal{V}_{ab}^{ij} + \mathcal{C}_{ab}^{ij} + \mathcal{U}_{ab}^{ij} \quad , \tag{2.109}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mu_{2'}} c_{\mu_{2'}} \langle \mu_{2'} | \hat{H} + [\hat{F}_{D,N}, \hat{T}_{2'}] + [\hat{H}, \hat{T}_{1,2}] | \mathrm{HF} \rangle = & \sum_{ai} \left(\mathcal{V}_a^i + \mathcal{U}_a^i \right) t_a^i \\ & + \sum_{a>b, i>j} \left(\mathcal{V}_{ab}^{ij} + \mathcal{C}_{ab}^{ij} + \mathcal{U}_{ab}^{ij} \right) u_{ab}^{ij} \quad . \end{aligned} \tag{2.110}$$

Die auftretenden Intermediate hängen für den SP-Ansatz nicht von den variablen Amplituden ab und müssen daher nicht in jeder CC-Iteration neu ausgerechnet werden. In der kanonischen Basis sind die neu auftretenden Größen gegeben als:[112]

$$\mathcal{U}_a^i = \sum_j \sum_{kc'} g_{jk}^{ic'} \left(2 r_{ac'}^{\widetilde{jk}} - r_{ac'}^{\widetilde{kj}} \right) \quad , \tag{2.111}$$

$$\mathcal{C}_a^i = \sum_j \sum_{c'} F_{jc'} \left(2 r_{c'a}^{\widetilde{ij}} - r_{c'a}^{\widetilde{ji}} \right) \quad , \tag{2.112}$$

$$\mathcal{V}_a^i = \sum_l \left(2 \mathcal{V}_{al}^{il} - \mathcal{V}_{al}^{li} \right) \quad , \tag{2.113}$$

$$\mathcal{V}_{ab}^{ij} = \underbrace{\langle ab | f_{12} g_{12} | \widetilde{ij} \rangle}_{v_{ab}^{\widetilde{ij}}} - \sum_{cd} g_{ab}^{cd} r_{cd}^{\widetilde{ij}} - \sum_{KL} g_{ab}^{KL} r_{KL}^{\widetilde{ij}} - \sum_{Kc''} g_{ab}^{Kc''} r_{Kc''}^{\widetilde{ij}} - \sum_{c''L} g_{ab}^{c''L} r_{c''L}^{\widetilde{ij}} \quad , \tag{2.114}$$

$$\mathcal{U}_{ab}^{ij} = \frac{1}{2} \sum_{kc'} L_{ak}^{ic'} \left(2 r_{c'b}^{\widetilde{kj}} - r_{c'b}^{\widetilde{jk}} \right) \quad . \tag{2.115}$$

Das Intermediat $\mathcal{C}_{ab}^{ij}$ tritt bereits für MP2-F12 auf und wurde schon beschrieben.

Ein bestehender CCSD-Code lässt sich relativ leicht anpassen, indem die Ausdrücke für die Residuen sowie die Lagrangefunktion angepasst werden:

$$\Omega^i_{a,[\mathrm{F12}]} = \Omega^i_{a,\mathrm{CCSD}} + \mathcal{C}^i_a + \mathcal{V}^i_a + \mathcal{U}^i_a \quad , \tag{2.116}$$

$$\Omega^{ij}_{ab,[\mathrm{F12}]} = \Omega^{ij}_{ab,\mathrm{CCSD}} + \mathcal{C}^{ij}_{ab} + \mathcal{V}^{ij}_{ab} + \mathcal{U}^{ij}_{ab} \quad , \tag{2.117}$$

$$\begin{aligned} L_{[\mathrm{F12}]} = E_{\mathrm{CCSD}} + \Delta E^{\mathrm{unc}}_{\mathrm{MP2-F12}} + \sum_{ai} \left(\mathcal{V}^i_a + \mathcal{U}^i_a\right) t^i_a \\ + \sum_{a>b,i>j} \left(\mathcal{C}^{ij}_{ab} + \mathcal{V}^{ij}_{ab} + \mathcal{U}^{ij}_{ab}\right) u^{ij}_{ab} \quad . \end{aligned} \tag{2.118}$$

Wobei $E_{\mathrm{CCSD}} = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}\exp(\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle$ ist. Die Amplituden $\hat{T}_1$ und $\hat{T}_2$ sind die Lösungen der Glgn. 2.116 und 2.117 und $\Delta E^{\mathrm{unc}}_{\mathrm{MP2-F12}}$ ist der explizit korrelierte Beitrag der MP2-F12-Energie ohne Kopplungselemente zu t^{ij}_{ab}.
CCSD[F12]-SP ist für die meisten Beispiele eine gute Näherung an CCSD-F12. Es zeigte sich allerdings, dass für Moleküle mit großen Korrelationseffekten, wie z. B. elektronenreichen Systemen O_3, CO_2 usw., es in DZ- und TZ-Basen zu einer Überschätzung der Korrelationsenergie kommt. Diese Beobachtung ist die Motivation für das CCSD(F12*)-Modell.[112] Im Rahmen des CCSD(F12*)-SP-Modells wird ausgenutzt, dass der Projektor für Ansatz 1 mehr Terme als der für Ansatz 2 entfernt, aber dennoch brauchbare Ergebnisse liefert. Er wird eingesetzt, um die wichtigsten Beiträge der Terme höherer Ordnung zu berücksichtigen. Man erhält für die Lagrangefunktion

$$\begin{aligned} L_{\mathrm{CCSD(F12^*)}} =& \langle \mathrm{HF}|\hat{\bar{H}} + [\hat{H},\hat{T}_{2'}]|\mathrm{HF}\rangle \\ &+ \sum_{\mu_{2'}} c_{\mu_{2'}} \langle \mu_{2'}|\hat{H} + [\hat{F}_{D,N},\hat{T}_{2'}] + [\hat{H},\hat{T}_{1,2}] + \frac{1}{2}\hat{Q}^{(1)}_{12}[[\hat{H},\hat{T}_{1,2}],\hat{T}_{1,2}]|\mathrm{HF}\rangle \end{aligned} \tag{2.119}$$

und die CC-Bestimmungsgleichungen

$$\Omega^i_a = \langle \mu_1|\hat{\bar{H}} + [[\hat{H},\hat{T}_{2'}] + [[\hat{H},\hat{Q}^{(1)}_{12}\hat{T}_{2'}],\hat{T}_1]|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad , \tag{2.120}$$

$$\begin{aligned} \Omega^{ij}_{ab} = \langle \mu_2|\hat{\bar{H}} + [[\hat{H},\hat{T}_{2'}] + [[\hat{H},\hat{Q}^{(1)}_{12}\hat{T}_{2'}],\hat{T}_{1,2}] \\ + \frac{1}{2}[[[\hat{H},\hat{Q}^{(1)}_{12}\hat{T}_{2'}],\hat{T}_1],\hat{T}_1]|\mathrm{HF}\rangle = 0 \quad . \end{aligned} \tag{2.121}$$

Die in blau eingefärbten neu auftretenden Terme können wie folgt ausgewertet werden:

$$\langle {}^{a}_{i}|[[\hat{H},\hat{Q}^{(1)}_{12}\hat{T}_{2'}],\hat{T}_1]|\mathrm{HF}\rangle = -\sum_k \mathcal{V}^i_k t^k_a \tag{2.122}$$

$$\begin{aligned}\langle {}^{ab}_{ij}|[[\hat{H},\hat{Q}^{(1)}_{12}\hat{T}_{2'}],\hat{T}_{1,2}] & \\ + \frac{1}{2}[[[\hat{H},\hat{Q}^{(1)}_{12}\hat{T}_{2'},\hat{T}_1],\hat{T}_1]|\mathrm{HF}\rangle = & \sum_{kl}\left(2\mathcal{V}^{ij}_{kl}-\mathcal{V}^{ji}_{kl}\right)\left(\frac{1}{2}t^{kl}_{ab}+t^k_a t^l_b\right) \\ & - \hat{P}^{ij}_{ab}\sum_k\left(2\mathcal{V}^{ij}_{ak}-\mathcal{V}^{ji}_{ak}\right)t^k_b \\ & - \hat{P}^{ij}_{ab}\sum_k \mathcal{V}^j_k t^{ik}_{ab} \quad ,\end{aligned} \tag{2.123}$$

wobei ausschließlich neue $\mathcal{V}$-Intermediate auftreten. Im Prinzip müssten die neuen Terme mit dem Projektor aus Ansatz 1 berechnet werden, da die Unterschiede jedoch gering ausfallen, wird der Projektor aus Ansatz 2 verwendet, um so bereits mit $\hat{Q}^{(2)}_{12}$ berechnete Größen nicht nochmals mit $\hat{Q}^{(1)}_{12}$ berechnen zu müssen.
Für diesen Abschnitt wurde explizit in der Notation mit dem Suffix -SP darauf verwiesen, dass der SP-Ansatz verwendet wird. Da jedoch diese Näherung für CCSD[F12] und CCSD(F12*) Standard ist, da sie nur zu geringen Unterschieden in Reaktionsenergien führt und in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wird, soll dieser Suffix im Folgenden entfallen.

2.4.6. CCSD-F12a, CCSD-F12b, CCSD-F12c und CCSD(2)$_{\overline{\text{F12}}}$

Neben den bisher vorgestellten explizit korrelierten CCSD-Varianten gibt es die Varianten CCSD-F12a und CCSD-F12b, die von Adler *et al.* vorgestellt wurden[110] sowie das CCSD(2)$_{\overline{\text{F12}}}$-Verfahren, das von Torheyden und Valeev publiziert wurde[111].
Teilweise findet sich in der Literatur auch die Methode CCSD-F12c. Hierbei handelt es sich allerdings um die Methode CCSD(F12*), wie sie im Molpro-Programmpaket implementiert worden ist.[113]
Im Rahmen von CCSD-F12a und CCSD-F12b wird im Vergleich zu den bisher vorgestellten Methoden ein stärker genäherter Projektor verwendet. Alle Terme, die nicht bereits in MP2-F12 berücksichtigt wurden, werden ohne CABS-Basis berechnet. Die Auflösung der Identität erfolgt wie in den ursprünglichen Arbeiten in der Orbitalbasis mit dem Projektor $\hat{Q}_{12}^{(0)} = 1 - \hat{P}_1\hat{P}_2$. In den CC-Gleichungen für die Doubles-Amplituden werden zusätzlich einige Terme komplett vernachlässigt:

$$\Omega_a^i = \langle \mu_1 | \hat{\tilde{H}} + [\hat{H}, \hat{Q}_{12}^{(0)}\hat{T}_{2'}] + [[\hat{H}, \hat{Q}_{12}^{(0)}\hat{T}_{2'}], \hat{T}_1] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{2.124}$$

$$\begin{aligned}\Omega_{ab}^{ij} =& \langle \mu_1 | \hat{\tilde{H}} + [\hat{F}_{D,N}, \hat{T}_{2'}] + [\hat{H}^{(1)}, \hat{Q}_{12}^{(0)}\hat{T}_{2'}] + [[\hat{H}, \hat{Q}_{12}^{(0)}\hat{T}_{2'}, \hat{T}_1 + \cancel{\hat{T}_2}] \\ &+ \cancel{\frac{1}{2}[[[\hat{H}, \hat{Q}_{12}^{(0)}\hat{T}_{2'}], \hat{T}_1], \hat{T}_1]} | \mathrm{HF} \rangle = 0\end{aligned} \tag{2.125}$$

Für das CCSD-F12b-Modell wird zur Energieauswertung die Lagrangefunktion

$$\begin{aligned}L_{\text{CCSD-F12b}} = \langle \mathrm{HF} | \hat{\tilde{H}} + [\hat{H}, \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle + \sum_{\mu_{2'}} c_{\mu_{2'}} \langle \mu_{2'} | \hat{H} + [\hat{F}_{D,N}, \hat{T}_{2'} + \hat{T}_2] \\ + \hat{Q}_{12}^{(0)} [\hat{H}^{(1)}\hat{T}_{1,2} + \frac{1}{2}\hat{Q}_{12}^{(0)}[[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] | \mathrm{HF} \rangle\end{aligned} \tag{2.126}$$

verwendet, während für CCSD-F12a zusätzlich alle Beiträge vernachlässigt werden, die in dritter oder höherer Ordnung Störungstheorie beitragen:

$$L_{\text{CCSD-F12a}} = \langle \mathrm{HF} | \hat{\tilde{H}} + [\hat{H}, \hat{T}_{2'}] | \mathrm{HF} \rangle + \sum_{\mu_{2'}} c_{\mu_{2'}} \langle \mu_{2'} | \hat{H} + [\hat{F}_{D,N}, \hat{T}_{2'} + \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle \tag{2.127}$$

Hierdurch kommt es zu einer Überschätzung der F12-Korrektur bei CCSD-F12a. Die Methode profitiert dadurch in kleinen Basissätzen (DZ) durch eine Fehlerkompensation mit dem Unvollständigkeitsfehler, aber in größeren Basen geht dieser Effekt schnell verloren.
Die Grundidee der CCSD(2)$_{\overline{\text{F12}}}$-Methode ist es den Energiebeitrag der Geminale ausschließlich störungstheoretisch zu berechnen. Die CC-Gleichungen werden wie im konventionellen CCSD-Fall gelöst, aber die Energieberechnung erfolgt über die Lagrangefunktion

$$L_{\text{CCSD(2)}_{\overline{\text{F12}}}} = E_{\text{CCSD}} + \sum_{i>j} \left(B_{ij}^{ij} + 2V_{ij}^{ij} \right) + \sum_{i>j,a>b} \left(\mathcal{C}_{ab}^{ij} + \mathcal{V}_{ab}^{ij} \right) u_{ab}^{ij} \quad . \tag{2.128}$$

Ist das Brillouin-Theorem nicht erfüllt, muss zusätzlich der Term $2\sum_{ai} \mathcal{V}_a^i t_a^i$ berücksichtigt werden. Die hier dargestellte Form unterscheidet sich leicht von der ursprünglichen

Formulierung von Torheyden und Valeev.[111] In ihrer Arbeit gingen sie von der extended Brillouin-Bedingung (EBC) aus, in der angenommen wird, dass die besetzten und virtuellen Orbitale exakte Eigenfunktionen des Fockoperators sind. In dem Fall verschwinden die Fockmatrixelemente zwischen dem Orbitalbasis- und CABS-Block. Dadurch verschwindet in Gleichung 2.128 der Beitrag von $\mathcal{C}_{ab}^{ij}$. In Ref. [112] konnten Hättig *et al.* aber zeigen, dass es zu einem erheblichen Genauigkeitsgewinn kommt, wenn diese Annahme nicht gemacht wird und die nötigen Rechenkosten nur insignifikant steigen.
Die in diesem Abschnitt vorgestellten Methoden werden routinemäßig eingesetzt, allerdings sind sie im Vergleich zu CCSD(F12*) schlechtere Näherungen für CCSD(F12), wie es in Ref. [112] demonstriert wurde. Aus diesem Grund wurden sie in dieser Arbeit nicht näher verfolgt.

2.4.7. Die CABS-Singles Korrektur

Durch die verbesserte Basissatzkonvergenz der Korrelationsenergie kann der Hartree-Fock-Beitrag schnell zum limitierenden Faktor für die Genauigkeit werden. Es ist zwar möglich die verbesserte Korrelationsenergie mit der HF-Energie in einem größeren Basissatz zu kombinieren um dieses Problem zu kompensieren, allerdings wird auch die HF-Rechnung im größeren Basissatz schnell teuer. Dieser Ansatz würde zudem die Implementierung eines Gradienten erschweren.
Eine konzeptionell einfache Lösung des Problem bietet die CABS-Singles-Korrektur.[110,114] Hierbei werden in MP2-Rechnungen Einfachanregungen in die CABS-Basis berücksichtigt:

$$\hat{T}_{1'} = \sum_{ia'} t_{a'}^{i} E_{a'}^{i} \quad . \tag{2.129}$$

Die Anregungen in die CABS-Basis beschreiben eine Relaxation der Orbitale um so (näherungsweise) unter Erweiterung der Basis eine Basissatzunvollständigkeitskorrektur zur HF-Energie

$$\Delta E_{\mathrm{CABS}} = 2\frac{F_{ip'}^{2}}{\varepsilon_i - \varepsilon_{p'}} \tag{2.130}$$

zu bestimmen, wobei $F_{ip'}$ Elemente des besetzt-CABS-Blocks der Fockmatrix sind.

2.4.8. Berücksichtigung von expliziter Elektronenkorrelation in der Triples-Korrektur

Für viele Anwendungen ist die Berücksichtigung der Triples-Korrektur für CCSD unerlässlich, um Ergebnisse mit chemischer Genauigkeit (1 kcal/mol) zu gewährleisten. Da der Korrelationsfaktor in der R12- und F12-Theorie konstruktionsbedingt nur Paarkorrelation beschreibt, wurden explizit korrelierte Ansätze für die Triples-Korrektur erst spät verfolgt. Deswegen wird in der Regel der konventionelle Ausdruck (Gl. 2.50) mit den explizit korrelierten CCSD-Varianten kombiniert. Dieses Vorgehen lässt sich dadurch rechtfertigen, dass die Triples-Korrektur eine bis zwei Größenordnungen kleiner als die CCSD-Korrelationsenergie ist. In einigen Arbeiten erfolgt deswegen die Berechnung dieses Beitrags z. B. in einer kleineren Basis, um die Effizienz zu steigern und die Genauigkeit nur geringfügig zu beeinflussen.
Die Effekte durch die explizite Elektronenkorrelation wirken sich indirekt auf die Triples-Korrektur aus. Durch die meist etwas kleineren Doubles-Amplituden von CCSD-F12 ist die Triples-Korrektur in der Regel vom Betrag her etwas kleiner und damit eher schlechter als im konventionellen Fall. Deswegen gibt es oft Beispiele, in denen die konventionelle Triples-Korrektur die Genauigkeit limitiert.[115] Es gibt zwar von Köhn Vorschläge zur Berücksichtigung von expliziter Elektronenkorrelation in der Triples-Korrektur, aber diese Ideen konnten bisher nur mittels Codegeneratoren umgesetzt werden, da sie einen erheblichen Programmieraufwand bedeuten.[116,117] Ferner sind die Kosten für diesen Ansatz sehr groß, obgleich sie von einer Formulierung in der PNO/X-PNO-Basis profitieren würden.
Alternativ schlug Knizia die (T*)-Korrektur vor, bei der die konventionelle Triples-Korrektur mit dem Verhältnis der MP2-F12- und MP2-Korrelationsenergie skaliert wird:[115]

$$E_{(\mathrm{T}^*)} = E_{(\mathrm{T})} \frac{E^{\mathrm{corr}}_{\mathrm{MP2-F12}}}{E^{\mathrm{corr}}_{\mathrm{MP2}}} \quad . \tag{2.131}$$

Diese Korrektur wurde ebenfalls in dieser Arbeit aufgegriffen. Wie alle explizit-korrelierten Beiträge verschwindet auch der Unterschied von (T*) zu (T) im Basissatzlimit. Für die Implementierung wurde ausgenutzt, dass die MP2-F12-Energie sich in einen konventionellen und explizit-korrelierten Teil zerlegen lässt

$$\begin{aligned} L_{\text{MP2-F12}} = & \underbrace{\sum_{i \leq j} (2 - \delta_{ij}) \sum_{ab} u^{ij}_{ab} g^{ij}_{ab}}_{E^{\mathrm{corr}}_{\mathrm{MP2}}} \\ & + \underbrace{\sum_{i \leq j} (2 - \delta_{ij}) \left(B^{ij}_{ij} - X^{ij}_{ij} (\varepsilon_i + \varepsilon_j) + 2V^{ij}_{ij} + u^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} C^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} \right)}_{\Delta E^{\mathrm{corr}}_{\mathrm{F12}}} \quad , \end{aligned} \tag{2.132}$$

wodurch keine zusätzlichen Kosten für die MP2-Rechnung entstehen.

2.5. Beschleunigte Auswertung von 4-Indexintegralen mittels Dichte-Fitten

Die Berechnung und, in kanonischen Implementierungen, insbesondere die Speicherung von 4-Indexintegralen stellt ein Problem für eine effiziente Implementierung dar. Zur Vermeidung der direkten Auswertung von 4-Indexintegralen wird in dieser Arbeit daher eine Formulierung genutzt, die es ermöglicht sie in eine Summe über Produkte von 2- und 3-Indexintegrale zu zerlegen. Diese Formulierung gelingt über eine genährte „Auflösung der Identität“ (engl. Resolution-of-the-identity) und wird in der Literatur oft als RI-Näherung oder Dichte-Fitten (engl. density fitting) (DF) bezeichnet.[118–121] Um eine Verwechselung mit dem RI im Rahmen der F12-Theorie zu vermeiden, wird in dieser Arbeit der Ausdruck Dichte-Fitten bzw. die Abkürzung DF bevorzugt. Bei der DF-Näherung wird eine Projektion auf eine Hilfsbasis durchgeführt:

$$\hat{I} \approx \sum_{PQ} |P) \left[V^{-1}\right]_{PQ} (Q| \, \hat{o}_{12} \quad . \tag{2.133}$$

Dabei handelt es sich bei $\hat{o}_{12}$ um einen positiv definiten Operator wie z. B. den Coulomb-Operator r_{12}^{-1}, damit sichergestellt ist, dass die V_{PQ} Matrix

$$(P| \, Q) = V_{PQ} = \int\int P(r_1) \cdot \hat{o}_{12} \cdot Q(r_2) dr_1 dr_2 \tag{2.134}$$

invertierbar ist. Die Matrix $[V^{-1}]_{PQ}$ sorgt dafür, dass $\hat{I}$ idempotent ist, d. h. $\hat{I}^2 = \hat{I}$. Der Operator $\hat{I}$ ist nur dann exakt eine Auflösung der Identität, wenn es sich bei der verwendeten Hilfsbasis um eine vollständige Basis handelt. Da dies für praktische Anwendungen nicht der Fall ist, wird hier eine Näherung gemacht. Allgemein lässt sich die (exakte) Identität in ein Integral einsetzen, ohne dessen Ergebnis zu ändern, jedoch ermöglicht sich dadurch eine Formulierung als eine Summe von Produkten aus 2- und 3-Indexintegralen:

$$\begin{aligned} (pq| \, rs) \approx (pq| \, rs)_{DF} &= \sum_{PQ} (pq| \, Q) \left[V^{-1}\right]_{PQ} (rs| \, P) \\ &= \sum_{P} C_{Ppq} \, (rs|P) \quad . \end{aligned} \tag{2.135}$$

Das Intermediat C_{Ppq} ist formal als $C_{Qpq} = \sum_Q (pq| \, Q) \, [V^{-1}]_{PQ}$ definiert. Eine Invertierung der V_{PQ}-Matrix wird vermieden, indem C_{Ppq} als Lösung des äquivalenten linearen Gleichungssystems

$$\sum_Q V_{PQ} C_{Qpq} = (P| \, pq) \tag{2.136}$$

mit Hilfe der Cholesky-Zerlegung der V_{PQ}-Matrix

$$V_{PQ} = \sum_R I_{PR} I_{QR} \tag{2.137}$$

bestimmt wird. Die Kosten zur Berechnung der 4-Indexintegrale in Gleichung 2.135 skalieren mit $n_q n_p n_r n_s X$, wobei X die Anzahl an Auxiliarfunktion wiedergibt und $n_{p,q,r,s}$ die Dimensionen der entsprechenden Orbitalräume (z. B. besetzte oder virtuelle Orbitale). Die nötigen 3-Indexintegrale können hingegen mit $N_p N^2 X$ Kosten aus den AO-Integralen $(Q|\mu\nu)$ berechnet werden, wobei N_p die nicht verschwindenden AO-Schalenpaare angibt und N die Dimension der Orbitalbasis. Die Kosten für eine konventionelle Auswertung der 4-Indexintegrale skalieren mit $N_p N^4$. Die Auxiliarbasis ist typischerweise drei- bis vier-mal größer als die Orbitalbasis. Dies legt den Schluss nahe, dass ein Effizienzgewinn durch die DF-Näherung nur möglich ist wenn bei der Transformation von der AO- in die MO-Basis mindestens ein MO-Raum beteiligt ist, der deutlich kleiner als die (zugehörige) AO-Basis ist. Dies ist z. B. für MP2 und MP2-F12 der Fall, wo Integrale der Form $(ai|bj)$, $(a'i|f_{12}|b'j)$ etc. auftreten. Wird für die Integrale auch die Metrik des jeweiligen Operators z. B. $\hat{o}_{12} = g_{12} = r_{12}^{-1}$ oder $\hat{o}_{12} = f_{12}(r_{12})$ verwendet d. h.

$$V_{PQ}^{(g_{12})} = \int\int P(r_1) \cdot g_{12} \cdot Q(r_2) dr_1 dr_2 \tag{2.138}$$

und

$$V_{PQ}^{(f_{12})} = \int\int P(r_1) \cdot f_{12} \cdot Q(r_2) dr_1 dr_2 \quad , \tag{2.139}$$

kann eine Auswertung der 4-Indexintegrale analog nach Gleichung 2.135 erfolgen, wobei garantiert ist, dass der Fehler in der Energie quadratisch im Fehler durch das Dichte-Fitten ist. Ist der jeweilige Operator nicht positiv definit, ist dieses Vorgehen nicht möglich, da in dem Fall nicht garantiert ist, das V_{PQ} invertiert werden kann. Es ist aber möglich, den Fit in der Metrik eines anderen Operators wie z. B. g_{12} durchzuführen. Allerdings ist dann nicht mehr sichergestellt, dass der Fehler in der Energie quadratisch im DF-Fehler ist. Um dies wieder zu garantieren, muss auf das so genannte „robuste Dichte-Fitten“ zurückgegriffen werden, das von Manby eingeführt wurde.[122] Die Berechnung mittels robusten DF kann auf verschiedene Formen gebracht werden. Um zu demonstrieren, dass es äquivalent zu Gleichung 2.135 ist, wenn die eigene Metrik des Operators verwendet wird, ist die „3-Term“-Formel geeignet:

$$\begin{aligned}(ip|\hat{o}_{12}|jq) \approx \quad & \sum_{PQ} (ip|g_{12}|P) {V_{PQ}^{(g_{12})}}^{-1} (Q|\hat{o}_{12}|jq) \\ & + \sum_{PQ} (ip|\hat{o}_{12}|P) {V_{PQ}^{(g_{12})}}^{-1} (Q|g_{12}|jq) \\ & - \sum_{PQ} (ip|g_{12}|P) {V_{PQ}^{(g_{12})}}^{-1} V_{PQ}^{(\hat{o}_{12})} {V_{PQ}^{(g_{12})}}^{-1} (Q|g_{12}|jq) \quad .\end{aligned} \tag{2.140}$$

Für $\hat{o}_{12} = g_{12}$ reduziert sich die Formel zu einer mit Gleichung 2.135 identischen Form:

$$(ip|\hat{o}_{12}|jq) \approx \sum_{PQ} (ip|g_{12}|P) {V_{PQ}^{(g_{12})}}^{-1} (Q|g_{12}|jq) = \sum_{Q} C_{Qip} \, (Q|jp) \quad . \tag{2.141}$$

3. Theorie der PNOs und ihre Konstruktion in konventionellen und explizit korrelierten Methoden

Das vorliegende Kapitel soll die wichtigen grundlegende Aspekte der entstandenen lokalen Korrelationsmethoden erläutern. Dazu werden PNOs, OSVs und PAOs als alternative Darstellungen des virtuellen Raumes vorgestellt und aufgezeigt, wie sie dessen Datenmenge auf die signifikanten Beiträge reduzieren können. Im Anschluss wird demonstriert, wie die Berechnung der 4-Indexintegrale mit lokalem Dichte-Fitten (LDF) beschleunigt werden kann. Für eine beschleunigte PNO-Erzeugung werden verschiedene hybride Schemata diskutiert, in denen PNOs, OSVs und PAOs kombiniert werden. Zum Abschluss wird dann gezeigt, wie sich speziell für explizit korrelierte Methoden optimierte PNOs (F12-PNOs) erzeugen lassen, die eine weitere Komprimierung des virtuellen Raumes ermöglichen. Ferner werden so genannte Auxiliar-PNOs (X-PNOs) vorgestellt, die benötigt werden um eine Darstellung des Orthogonalitätsprojektor zu ermöglichen, die unabhängig von der Systemgröße ist.

3.1. Tensorzerlegungen des Doppelanregungs-Raumes

Für eine effiziente Implementierung von Korrelationsmethoden ist es notwendig die großen Datenmenge, die sich beispielsweise in der Anzahl der virtuellen Orbitalen widerspiegelt, auf die wirklich signifikanten Beiträge zu reduzieren. Da die Doppelanregungen den größten Beitrag zu der Korrelationsenergie liefern, soll das Augenmerk zunächst darauf liegen, wie sich (deren Parametrisierung durch) die Doubles-Amplituden t_{ab}^{ij} in die signifikanten Beiträge zerlegen lässt. Hierfür gibt es mit den paarspezifischen natürlichen Orbitalen (PNOs), die auf Arbeiten von Meyer, Ahlrichs, Lischka, Staemmler und Kutzelnigg in den 70er[24–26,61] zurückgehen und den projizierten Atomorbitalen (PAOs) von Sabø und Pulay[17–19] aus den 80er bereits erste vielversprechende Ansätze.
Während PAO-basierte Algorithmen dank den Arbeiten von Werner und Schütz[20–22] Verbreitung gefunden haben, waren PNOs im Prinzip in Vergessenheit geraten, bis Nesse und seine Mitarbeiter 2008 wieder das Augenmerk auf sie lenkten.[27] Dies führte zu einem neuen stärkeren wissenschaftlichen Fokus auf lokale Methoden. Yang *et al.* stellten fest, dass es sich bei PAOs und PNOs um eine Tensorzerlegung der Doubles-Amplituden handelt.[30] Diese Erkenntnis veranlasste sie mit den Orbitalspezifischen virtuellen Orbitalen (OSVs)

eine dritte Wahl für eine derartige Zerlegung einzuführen:

$$t_{ab}^{ij} = \sum_{\bar{a}_{ij},\bar{b}_{ij}} t_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} d_{a\bar{a}_{ij}}^{ij} d_{b\bar{b}_{ij}}^{ij} \qquad \text{PNO} \tag{3.1}$$

$$t_{ab}^{ij} = \sum_{\bar{a}_i,\bar{b}_j} t_{\bar{a}_i\bar{b}_j}^{ij} d_{a\bar{a}_i}^{i} d_{b\bar{b}_j}^{j} \qquad \text{OSV} \tag{3.2}$$

$$t_{ab}^{ij} = \sum_{\bar{\mu},\bar{\nu}} t_{\bar{\mu}\bar{\nu}}^{ij} d_{a\bar{\mu}} d_{b\bar{\nu}} \qquad \text{PAO} \tag{3.3}$$

Alle drei sind alternative Darstellungen des virtuellen Raumes und werden in der Reihenfolge PAO, OSV und PNO zunehmend kompakter, bei stetig steigenden Konstruktionskosten. In den folgenden Abschnitten sollen diese Darstellungen zunächst vorgestellt werden, um im Anschluss zu demonstrieren, wie sie sich effizient kombinieren lassen.

3.1.1. Paarspezifische natürliche Orbitale

PNOs sind spezifisch für ein Paar von besetzen Orbitalen ij. In der vorliegenden Arbeit werden (konventionelle) PNOs als Linearkombination virtueller Orbitalen $|a\rangle$ so gewählt

$$|\bar{a}\rangle = \sum_a |a\rangle d_{a\bar{a}}^{ij} \quad , \tag{3.4}$$

dass sie den Anteil D_{ab}^{ij} des Paares ij zum virtuell-virtuell Block an der MP2-Einelektronen-Dichtematrix diagonalisieren

$$\sum_{ab} d_{a\bar{a}}^{ij} D_{ab}^{ij} d_{b\bar{b}}^{ij} = n_{\bar{a}}^{ij} \delta_{\bar{a}\bar{b}} \quad . \tag{3.5}$$

Die Eigenwerte $n_{\bar{a}}^{ij}$ von D_{ab}^{ij} sind die Besetzungszahlen des PNO und fallen bei absteigender Sortierung schnell gegen Null ab. Zur Notation wird ein Überstrich über dem virtuellen Index verwendet. Der Paarindex wird in manchen Fällen zusätzlich verwendet, um zu verdeutlichen, zu welchen Paar die jeweiligen PNOs gehören.
Die Dichtematrix lässt sich auf MP2-Niveau konstruieren als

$$D_{ab}^{ij} = 2 \sum_c \left(u_{ac}^{ij} t_{bc}^{ij} + u_{ac}^{ji} t_{bc}^{ji} \right) \quad , \tag{3.6}$$

wobei u_{ab}^{ij} eine Kurzform für $u_{ab}^{ij} = 2t_a^{ij} - t_{ab}^{ji}$ ist und die Doubles-Amplituden durch

$$t_{ab}^{ij} = -\frac{(ia|jb)}{\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j} = -\frac{K_{ab}^{ij}}{\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j} \tag{3.7}$$

gegeben sind. Dieser Ausdruck hat nur Gültigkeit, wenn kanonische MOs verwendet werden. Aus Effizienzgründen wird aber ebenfalls ein analoger Ausdruck genutzt, falls lokalisierte Orbitale verwendet werden. In diesem Fall werden die Orbitalenergien durch die Diagonalelemente der Fockmatrix ersetzt (z. B. $\varepsilon_a \rightarrow F_{aa}$). Diese Näherung wird in der Literatur

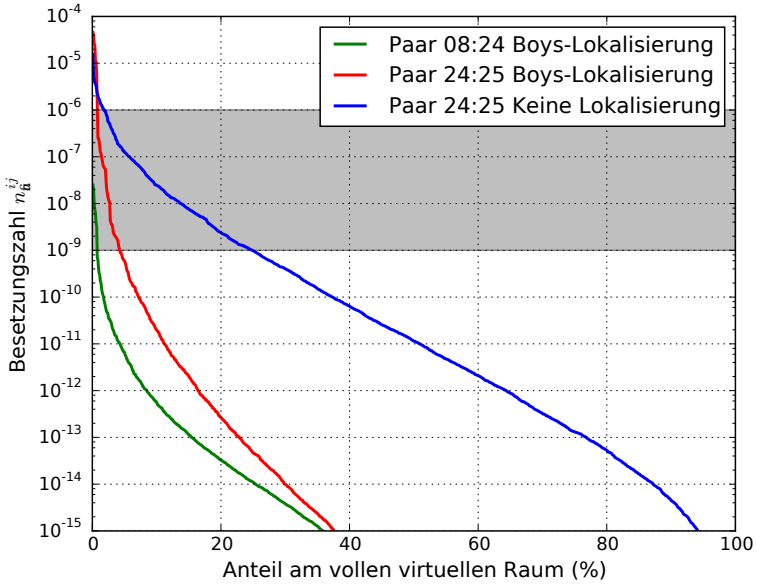


Abbildung 3.1. Abfall der PNO-Besetzungszahl für ausgewählte LMO-Paare von Gly_4 (aug-cc-pVTZ-Basis) mit und ohne Lokalisierung. Der in Anwendungen relevante Bereich zur Begrenzung der PNO-Entwicklung ist mit grauer Farbe hinterlegt.

als Diagonalnäherung bezeichnet und die dadurch eingeführten Fehler stellen sich als insignifikant dar.[27]

Konstruktionsbedingt sind PNOs für ein Paar orthogonal zueinander. Dies gilt allerdings nicht für PNOs von verschiedenen Paaren ij und kl. Hier wird der Überlapp mit Hilfe der PNO-Koeffizienten berechnet:

$$S_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,kl} = \sum_c d_{c\bar{a}_{ij}}^{ij} d_{c\bar{b}_{kl}}^{kl} \quad . \tag{3.8}$$

Der virtuelle Raum, der durch die PNOs aufgespannt wird, lässt sich komprimieren, indem nur die PNOs verwendet werden, deren Besetzungszahl über einen benutzerdefinierten Schwellenwert T_{PNO} liegt. Bei Verwendung von lokalisierten besetzten Orbitalen (LMOs) sind die PNOs ebenfalls lokal und ihre Besetzungszahlen fallen schneller gegen Null ab. Dies ermöglicht eine bessere Komprimierung.[27] Der Abfall der Besetzungszahlen ist in Abbildung 3.1 für ausgewählte Paare eines Polypeptides bestehend aus 4 Glycin-Einheiten (Gly_4) mit und ohne Lokalisierung (Boys-Lokalisierung[123]) gezeigt. Es wurden ein Diagonalpaar (24:24), ein Fernpaar (08:24) sowie ein räumlich nahe beieinander liegendes Paar (24:25) ausgewählt. In grau ist der Bereich kenntlich gemacht, in dem typischerweise eine Beschränkung der PNO-Entwicklung erfolgt. Es ist ersichtlich, dass unter Verwendung der Boys-Lokalisierung die Besetzungszahlen deutlich schneller abfallen und eine kompaktere

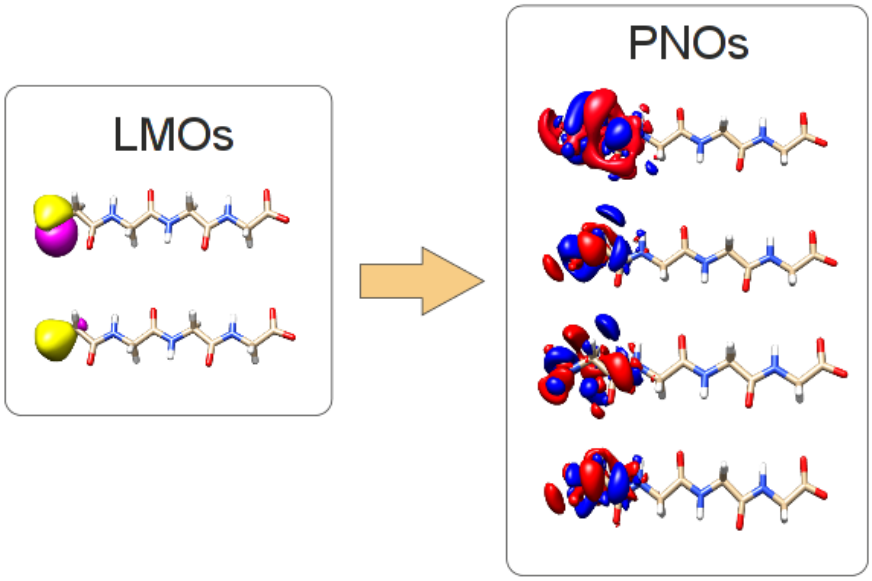


Abbildung 3.2. Darstellung einiger PNOs für das Gly_4 für das ebenfalls dargestellte Paar von LMOs. Die PNOs sind lokal im Raum in der Nähe der LMOs.

Darstellung des virtuellen Raumes ermöglicht wird. Allerdings flachen die Kurven in allen Fällen gegen Ende hin ab. Die PNOs, welche zu diesem „Schwanz“ gehören, haben einen deutlich stärkeren diffuseren Charakter. Dies hängt damit zusammen, dass im Limit keiner PNO-Abschneidung der volle virtuelle Raum aufgespannt werden muss. In dem für Anwendungen interessanten Bereich sind die PNOs jedoch lokal und klar differenziert. Als Lokalisierung können sowohl Boys-[123] oder Pipek-Mezey-Lokalisierung[124] verwendet werden. Letztere erzeugt jedoch nur schwach lokalisierte Orbitale, wenn diffuse Basissätze verwendet werden, so dass im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mittels Boys-Lokalisierung erzeugte Orbitale verwendet werden. Im Zeitraum der Entstehung dieser Arbeit wurden von Knizia die „Intrinsic Bonding Orbitals“ (IBOs) als weitere Lokalisierungsmöglichkeit eingeführt.[125] Sie stellen eine Modifikation der Pipek-Mezey-Lokalisierung dar, die eine Lokalisierung mit diffusen Basisfunktionen ermöglicht. Die Verwendung von IBOs wurde ebenfalls implementiert, aber es stellte sich keine signifikante Verbesserung gegenüber mittels Boys-Lokalisierung erzeugten Orbitalen in Form von kompakteren PNO-Räumen oder einem geringeren PNO-Fehler heraus. Aus diesem Grund wurde die Verwendung der Boys-Lokalisierung beibehalten um konsistent innerhalb der Arbeit zu sein.
In Abbildung 3.2 werden einige PNOs für ein ausgewähltes Paar von LMOs für das Gly_4 exemplarisch dargestellt. Die PNOs sind wie die LMOs lokal und im selben Raumbereich wie das Paar an LMOs lokalisiert.

3.1.2. Orbitalspezifische virtuelle Orbitale

OSVs werden für jedes besetzte LMO konstruiert. Sie haben einige Gemeinsamkeiten mit den PNOs und lassen sich so wählen, dass sie identisch zu den PNOs der Diagonalpaare sind. Die Erzeugung erfolgt (hier) über eine Diagonalisierung

$$\sum_{ab} d^i_{a\tilde{a}} t^{ii}_{ab} d^i_{b\tilde{b}} = \tau^i_{\tilde{a}} \delta_{\tilde{a}\tilde{b}} \tag{3.9}$$

der Amplituden

$$t^{ii}_{ab} = -\frac{K^{ii}_{ab}}{\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j} \quad , \tag{3.10}$$

wobei $d^i_{a\tilde{a}}$ die Eigenvektoren und $\tau^i_{\tilde{a}}$ die Eigenwerte sind. Die Eigenvektoren der Amplituden und der entsprechenden Dichte D^{ii}_{ab} sind identisch und die Eigenwerte sind über die Relation $n^i_{\tilde{a}} = 4(\tau^i_{\tilde{a}})^2$ miteinander verknüpft. Neben diesem Vorgehen gibt es andere Wege OSVs zu erzeugen, die von Yang *et al.* in Ref. [30] diskutiert wurden, auf die aber nicht eingegangen werden sollen, da sie nicht relevant für diese Arbeit sind.
Für die Notation von OSVs wird eine Tilde verwendet sowie der LMO-Index, wenn dies zur Unterscheidung nötig ist.
Um die Äquivalenz zu den PNOs der Diagonalpaare zu gewährleisten, erfolgt die Selektion der OSVs an Hand von $n^i_{\tilde{a}} = 4(\tau^i_{\tilde{a}})^2$ und nicht an Hand von $\tau^i_{\tilde{a}}$. Analog zu den PNOs werden nur die OSVs berücksichtigt, deren Besetzungszahl größer als ein benutzerdefinierter Schwellenwert T_{OSV} ist. Wie bei den PNOs sind die OSVs eines LMO orthogonal, was aber nicht automatisch für OSVs verschiedener LMOs gilt. OSVs sind eine weniger kompakte Darstellung für den Raum der Doppelanregungen, können aber mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ skalierenden Kosten erzeugt werden.

3.1.3. Projizierte Atomorbitale

PAOs sind definiert als AOs, die auf den virtuellen Raum projiziert werden[17,18]

$$|\bar{\nu}\rangle = \sum_{\mu} P_{\mu\bar{\nu}} |\mu\rangle \tag{3.11}$$

$$P_{\mu\bar{\nu}} = \mathbf{1} - \sum_{i\lambda} C_{\mu i} C_{\lambda i} S^{\mathrm{AO}}_{\lambda\nu} \quad . \tag{3.12}$$

Im Folgenden werden PAOs mit einem Überstrich über den AO-Index kenntlich gemacht. Die Entwicklungskoeffizienten der virtuellen Orbitale bzw. deren Linearkombinationen sind in der PAO-Basis mit denen in der AO-Basis identisch:

$$\sum_{\nu} P_{\mu\bar{\nu}} C_{\nu a} = C_{\mu a} - \sum_{i\lambda} C_{\mu i} C_{\lambda i} S_{\lambda\nu} C_{\nu a} = C_{\mu a} - \sum_{i} C_{\mu i} \underbrace{S^{MO}_{ia}}_{=0} = C_{\mu a} \quad . \tag{3.13}$$

Konstruktionsbedingt sind PAOs orthogonal zu den besetzten Orbitalen. Untereinander sind sie es jedoch nicht und bilden sogar eine redundante linear abhängige Basis. Diese Abhängigkeiten müssen in späteren Rechenschritten z. B. durch symmetrische Orthogonalisierung entfernt werden. Die Konstruktion der redundanten PAO-Basis ist trivial. Der für Anwendungen wichtige Punkt besteht darin, die lokalen PAO-Domänen zu bestimmen, auf welche die Anregungen in Korrelationsrechnungen beschränkt sind. Erste Arbeiten hierzu gehen auf Pulay und Sabø zurück[17,19], diese wurden später von Werner und Schütz aufgegriffen und stark optimiert. Auf diese Arbeiten soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da in Abschnitt 3.3.2 ein anderes Verfahren zur Festlegung von PAO-Domänen vorgestellt wird, das in einem hybriden Ansatz, der PNOs, OSVs und PAOs miteinander kombiniert, eingesetzt wird.
Bevor die verschiedenen Möglichkeiten zur Kombination dieser Ansätze eingegangen wird, soll jedoch lokales Dichte-Fitten vorgestellt werden, das in diesen hybriden Ansätzen sowie in der gesamten Implementierung eingesetzt wird um 4-Indexintegrale zu berechnen.

3.2. Lokales Dichte-Fitten

In der Implementierung wird die DF-Näherung verwendet, um alle 4-Indexintegrale zu berechnen. Ohne zusätzliche Näherungen wäre dies jedoch ein ineffektives Vorgehen, da die Auxiliarbasis ca. drei bis vier-mal so groß ist wie die Orbitalbasis und somit schnell die Kontraktionen über den Auxiliarindex die Anwendbarkeit limitieren würden. Es ist daher essentiell zu untersuchen, wie sich lokale Informationen auch hier nutzen lassen, um die Anzahl an Hilfsfunktionen zu reduzieren.
Dafür muss rekapituliert werden, dass durch die Auxiliarfunktionen versucht wird das Coulomb-Potential des Produktes pq zweier Basisfunktionen p und q zu approximieren und dass dies der Grund für die Größe der Auxiliarbasis ist, da nur so die verschiedenen Produktkombinationen approximiert werden können. Für ein Funktionenpaar werden aber lediglich die Auxiliarfunktionen Q benötigt, welche einen nicht verschwindenden Beitrag im gleichen Raumbereich wie das Basisfunktionenprodukt pq liefern. Dies legt den Schluss nahe, ein Überlappkriterium auf Basis der 3-Indexintegrale (Qpq) zu verwenden, um eine Kompression der Auxiliarbasis zu ermöglichen. In einigen Fällen kann aber (Qpq) verschwinden, obwohl Q und pq Anteile im selben Raumbereich haben. Deswegen ist es sinnvoller Quadrate der Funktionen $(QQppqq)$ oder das Integral über den Betrag der Funktionen $\int |Q| \cdot |p| \cdot |q| d\tau$ zu verwenden.[50] Die exakte Auswertung dieser beiden Ansätze wäre jedoch zu teuer. Ein günstiger, hier ausreichender, Ansatz basiert auf den Schwarz-Bedingungen für 3-Indexintegrale:

$$\frac{|(Qpq)|}{\sqrt{(QQ)}} \leq \frac{\sqrt{(QQqq)}\sqrt{(pp)}}{\sqrt{(QQ)}} \tag{3.14}$$

Für den Spezialfall eines kanonischen virtuellen Orbitals $p = a$ und eines lokalisierten Besetzten Orbitals $q = i$ ergibt sich

$$\frac{|(Qpq)|}{\sqrt{(QQ)}} \leq \frac{\sqrt{(QQii)}}{\sqrt{(QQ)}} = \mathcal{S}_{Qi} \quad , \tag{3.15}$$

da $(aa) = 1$ ist. S_{Qi} geht nur gegen null, wenn auch $(QQaaii)$ und $\int |Q| \cdot |a| \cdot |i| d\tau$ gegen null gehen. Des Weiteren ist S_{Qi} wie $(QQaaii)$ positiv definit. Durch einen Vergleich mit diesem Überlapp ist es möglich lokale DF-Basen (LDF) zu erzeugen. Während in der Literatur [126] die Selektion der LDF-Basis aufgrund einer Mulliken- oder Löwdin-Populationsanalyse erfolgt, wird in dieser Arbeit ein anderes Selektionskriterium verwendet, welches im folgenden Kapitel erläutert wird.

3.2.1. Erzeugung spezifischer lokaler DF-Basen

Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass verschiedene Arten von spezifischen lokalen DF-Basen benötigt werden, um eine effiziente und gute Fehlerkontrolle zu gewährleisten. So treten z. B. sowohl die Integraltypen $(\bar{a}i|\bar{b}j)$ als auch Integrale der Art $(\bar{a}\bar{b}|\bar{c}j)$ auf, welche verschiedene Anforderungen zum Fit der Dichte haben. Ferner gibt es LMO-, Paar- und Triple-spezifische Größen, für die sich auch unterschiedliche LDF-Basen definieren lassen. Deswegen wird zwischen 5 verschiedenen Basen unterschieden. Dazu zählen die LMO-spez. Basis $\mathcal{Q}_i$ und die vereinheitlichte Basis $\mathcal{Q}_{iu}$, welche alle LMO-spezifischen Basen enthält, deren LMOs miteinander Paare bilden, die in den nicht gescreenten Paarlisten enthalten sind. Zudem wird zwischen zwei paarspezifischen Basen $\mathcal{Q}_{ij}^{(1)}$ und $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$ sowie einer triplespezifischen Basis $\mathcal{Q}_{ijk}$ unterschieden.

Erzeugung LMO-spezifischer LDF-Basen

Eine LMO-spezifische Basis $\mathcal{Q}_i$ wird z. B. während der OSV-Erzeugung benötigt. Sie kann erzeugt werden, indem alle Auxiliarfunktionen selektiert werden, bei denen das Überlappkriterium oberhalb eines benutzerdefinierten Schwellenwertes T_{DF} liegt

$$\mathcal{Q}_i = \{\, Q |\, \mathcal{S}_{Qi} \geq \mathrm{T_{DF}} \} \quad . \tag{3.16}$$

Dabei werden jedoch nicht einzelne Auxiliarfunktionen selektiert, sondern Schalen von Auxiliarfunktionen. Dies führt zu einer erheblichen Einsparung für den benötigten Speicherplatz für die Buchhaltung über die lokalen Sätze an Auxiliarfunktionen und sorgt dafür, dass die Ergebnisse rotationsinvariant sind. Letzteres ist nicht gewährleistet, wenn einzelne Funktionen entfernt werden. $\mathcal{S}_{Qi}$ enthält demnach nicht die Information für jede Auxiliarfunktion, sondern die der Schalen-Maxima an Auxiliarfunktionen.
Die vereinigte Basis $\mathcal{Q}_{iu}$ beinhaltet alle LMO-spezifischen Funktionen die untereinander Paare bilden können. Bei der Implementierung von PNO-MP2 stellte sich heraus, dass auch

diese Basis relativ schnell eine konstante Größe annimmt, weswegen sie bei der Berechnung genutzt wird um die Buchhaltung zu erleichtern und die Speicherplatzanforderungen zu senken.[50] So können z. B. die Lese- und Schreib-Operationen für 3-Indexintermediate, die über Q_{ij} kontrahiert werden, aber sonst keine zusätzlichen Paarinformationen enthalten, reduziert werden.

Erzeugung paarspezifischer LDF-Basen I

Neben der LMO-spezifischen Auxiliarbasis wird ebenfalls eine paarspezifische Auxiliarbasis benötigt. Eine Variante $\mathcal{Q}_{ij}^{(1)}$ lässt sich als Vereinigungsmenge der LMO-spezifischen Basen $\mathcal{Q}_i$ und $\mathcal{Q}_j$ konstruieren:

$$\mathcal{Q}_{ij}^{(1)} = \{Q|\, \mathcal{S}_{Qi} \cdot f_{ij} \geq T_{\mathrm{DF}} \text{ or } \mathcal{S}_{Qj} \cdot f_{ij} \geq T_{\mathrm{DF}}\} \quad . \tag{3.17}$$

Dabei wird über einen paarspezifischen Faktor

$$f_{ij} = 10 \cdot {e_{ij}^{\text{SOS-MP2}}}^{1/3} \tag{3.18}$$

mit einer Abschätzung der Paarenergie $e_{ij}^{\text{SOS-MP2}}$ (siehe Abschnitt 3.3.1) schwachen Paaren eine kleinere Basis zugeordnet. Ohne f_{ij} würden schwache Paare durch die Vereinigung disjunkter Mengen den größten Satz an Auxiliarfunktionen erhalten. Die (so bestimmten) paarspezifischen LDF-Basen sind optimal für die Berechnung von Integralen wie $(\bar{a}i|\bar{b}j)$. Da für CCSD auch Integrale der Form $(\bar{a}\bar{b}|\bar{c}k)$ auftreten, wird ein weiterer Satz $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$ an paarspezifischen Funktionen benötigt, um eine gute Fehlerkontrolle zu gewährleisten.

Erzeugung paarspezifischer LDF-Basen II

Die Menge an Funktionen $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$ wird auf einem leicht anderen Weg bestimmt. Zunächst erfolgt die Berechnung des Überlapp-Kriteriums

$$\mathcal{S}_{Q\mu} = \frac{\sqrt{(QQ\mu\mu)}}{\sqrt{(QQ)}} \quad . \tag{3.19}$$

Die Schalen-Maxima von $\mathcal{S}_{Q\mu}$ werden in einem weiteren Schritt mit den Schalen-Maxima der PNO-Koeffizienten kontrahiert, um ein modifiziertes Überlapp-Kriterium $\mathcal{S}_{Q\bar{a}}$ zu bestimmen. Die LDF-Basis wird dann analog wie bei $\mathcal{Q}_i$ über einen Vergleich des Überlappkriteriums mit dem Parameter T_{DF} bestimmt

$$\mathcal{Q}_{ij}^{(2)} = \left\{Q|\, \mathcal{S}_{Q\bar{a}} \cdot f_{ij}^{(2)} \geq T_{\mathrm{DF}}\right\} \quad , \tag{3.20}$$

der Faktor

$$f_{ij}^{(2)} = k_{ij}^{(2)} \cdot \sqrt{\left(||t_{ab}^{ij}||\right)} \tag{3.21}$$

enthält dabei die maximale Norm der Doubles-Amplitude für dieses Paar. Dies ermöglicht die Selektion an den Beitrag des jeweiligen Paares anzupassen. Die Proportionalitätskonstante $k_{ij}^{(2)}$ wurde nach Testrechnungen auf $5 \cdot 10^{-2}$ festgelegt.

Triplespezifische LDF-Basen

Der benötigte triplespezifische Satz an Funktionen $\mathcal{Q}_{ijk}$ ist analog zu $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$ definiert, allerdings werden an Stelle der PNO-Koeffizienten die TNO-Koeffizienten (vgl. Abschnitt 6.2) sowie ein anderer Parameter f verwendet:

$$f_{ijk} = k_{ijk} \cdot \sqrt{\max\left(||t_{ab}^{ij}||, ||t_{ab}^{ik}||, ||t_{ab}^{jk}||\right)} \quad . \tag{3.22}$$

Es wird die maximale Norm der Doubles-Amplituden der Paare ij, ik und jk verwendet. Die Proportionalitätskonstante k_{ijk} wurde an Hand von verschiedenen Testrechnungen auf $2,5 \cdot 10^{-3}$ festgelegt.
Als Beispiel wird in Tabelle 3.1 die mittlere Größe der LDF-Basis der $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$ und $\mathcal{Q}_{ijk}$-Basis für Glycinketten in der def2-TZVP-Basis[127] aufgelistet. Es wurde bei der Bestimmung des Parameters k darauf geachtet, dass der Fehler durch das LDF die Genauigkeit nicht limitiert. Es zeigt sich, dass für die Triples-Korrektur härtere Kriterien zur Selektion gewählt werden können. Dies hängt damit zusammen, dass diese Korrektur vom Betrag her klein ist und somit größere Näherungen erlaubt ohne dass die Fehler signifikant werden. So zeigt sich, dass $\mathcal{Q}_{ijk}$ kleiner als $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$ gewählt werden kann. Für beide LDF-Basen ist zu erkennen, dass die Anzahl an Basisfunktionen im asymptotischen Limit konstant wird und die Kosten für das LDF nur noch mit der Anzahl an Paaren bzw. Triple anwächst.

Tabelle 3.1. Mittlere Anzahl an Auxiliarfunktionen für die $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$- und $\mathcal{Q}_{ijk}$-Basis sowie die volle Basis $\mathcal{Q}$ bei $T_{\mathrm{DF}} = 10^{-3}$ ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$). Als Orbitalbasis diente der def2-TZVP-Basissatz.

	Gly_1	Gly_2	Gly_4	Gly_8
$\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$	455	795,2	1202,3	1430,2
$\mathcal{Q}_{ijk}$	454,9	698	877,6	949,5
$\mathcal{Q}$	455	804	1502	2898

3.3. Kombination von PNOs, OSVs und PAOs

Bereits in Kapitel 3.1 wurden die theoretischen Grundlagen von PNOs, OSVs und PAOs erörtert. Alle drei sind alternative Darstellungen für den virtuellen Raum und haben ihre Vor- und Nachteile. In der Reihenfolge PAOs, OSVs, PNOs werden die Darstellungen immer kompakter, was vorteilhaft für niedrig-skalierende Algorithmen ist, aber ebenfalls nehmen die Kosten zur Konstruktion zu. Dies kompensiert dann zu einem großen Teil diesen Vorteil wieder. Es liegt daher nahe zu untersuchen, wie sich die verschiedenen Ansätze kombinieren lassen, um gleichzeitig von der Kompaktheit der PNOs und den günstigen Konstruktionskosten von OSVs und PAOs zu profitieren. Dazu werden in diesem Abschnitt ein hybrider OSV-PNO-Ansatz sowie ein hybrider PAO-OSV-PNO-Ansatz vorgestellt.

3.3.1. Iterativer hybrider OSV-PNO-Ansatz

Die Kosten für die Konstruktion der MP2-Dichte, die für die PNO Erzeugung genutzt wird, skalieren mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$. Ohne weitere Näherungen ist dies dann ebenfalls die Skalierung für die PNO-Generierung selbst. In einem ersten Schritt ist eine Reduktion auf $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ möglich, wenn ein hybrider OSV-PNO-Ansatz verwendet wird.[48,49] In einem Zwischenschritt werden zunächst OSVs erzeugt. Die OSVs $d^i_{a\tilde{a}}$ und $d^j_{a\tilde{b}}$ für das LMO i und j werden gegeneinander orthogonalisiert, um eine vorläufige paarspezifische pre-PNO-Basis $d^{ij}_{c\tilde{c}_{ij}}$ zu erhalten. Zur Erzeugung quasi-kanonischer pre-PNOs wird die Fockmatrix in der vorläufigen pre-PNO-Basis aufgebaut und diagonalisiert. In der quasi-kanonischen pre-PNO-Basis werden anschließend die Amplituden

$$t^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}} = -\frac{K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}}{F_{\tilde{a}\tilde{a}} - F_{ii} + F_{\tilde{b}\tilde{b}} - F_{jj}} \tag{3.23}$$

aufgebaut, wobei die Diagonalnäherung eingeführt wurde, d. h. die Außerdiagonalelemente im besetzt-besetzt Block der Fockmatrix werden vernachlässigt und die Außerdiagonalelemente im virtuell-virtuell Block wurden durch die Diagonalisierung in der pre-PNO-Basis entfernt.
Diese genährten Amplituden werden dann dazu verwendet die Paardichte aufzubauen um die PNOs zu konstruieren. Der dominierende Schritt bei diesem Vorgehen ist die OSV-Konstruktion.
Bezüglich der Genauigkeit hat sich gezeigt, dass es genügt den OSV-Schwellenwert T_{OSV} eine Größenordnung kleiner zu wählen als den PNO-Schwellenwert, damit nur der Fehler durch die PNO-Abschneidung weiterhin die Genauigkeit limitiert.[48,50]
Zur weiteren Effizienzsteigerung wird im Rahmen des hybriden Ansatzes ein SOS-MP2 ähnlicher Energieausdruck in der OSV-Basis berechnet

$$e^{\text{SOS-MP2}}_{ij} \approx c_{OS}\,(1+\delta_{ij}) \sum_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j} \frac{2K^{ij}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j} K^{ij}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}}{\varepsilon_i - F_{\tilde{a}_i\tilde{a}_i} + \varepsilon_j - F_{\tilde{b}_j\tilde{b}_j}} \quad , \tag{3.24}$$

um die Paarliste vor der pre-PNO/PNO-Konstruktion zu verkleinern. Hierfür erfolgt ein Vergleich der Paarenergie-Abschätzung mit einem Schwellenwert T_{pair}. An Stelle der kanonischen virtuellen Orbitalenergien werden die Diagonalelemente der Fockmatrix $F_{\tilde{a}_i\tilde{a}_i}$ in der quasi-kanonischen pre-PNO-Basis verwendet.
Die $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-Skalierung für die Konstruktion der PNOs in dem hybriden OSV-PNO-Ansatz ist ein Fortschritt. Eine weitere Reduktion ist möglich, indem ausgenutzt wird, dass nur einige wenige Eigenwerte und Eigenvektoren bei der Diagonalisierung zur OSV-Konstruktion benötigt werden. Dies ermöglicht den Einsatz von iterativen Diagonalisierungs-Algorithmen, wie dem Block-Davidson-Algorithmus[128] (DA). Bei diesem wird die Diagonalisierung sukzessiv in einem größer werdenden Unterraum durchgeführt bis eine gewünscht Genauigkeit in den Eigenvektoren und Eigenwerten erreicht ist. Der DA benötigt lediglich den Ausdruck

für ein beliebiges Matrix-Vektor-Produkt der zu diagonalisierenden Matrix mit einem Testvektor. Die Skalierung für die Auswertung dieses Matrix-Vektor-Produktes entspricht dann ebenfalls der Skalierung für die Diagonalisierung selbst. Unter Kombination verschiedener Näherungen und Techniken ist dies mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^3)$ Kosten möglich.[50] Zunächst wird der Ausdruck der Amplituden in eine faktorisierbare Form überführt, indem der Energienenner in den Amplituden durch einen äquivalenten Laplace-transformierten Ausdruck ersetzt wird:

$$\frac{1}{x} = \mathcal{L}[1](x) = \int_0^\infty e^{-x\cdot t} dt \quad . \tag{3.25}$$

Dieser wird numerisch auf einem Gitter mit n_L Gitterpunkten und Gewichten ω_z ausgewertet:

$$\frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j} = \int_0^\infty e^{-(\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j)t} dt \approx \sum_z^{n_L} \omega_z e^{(-\varepsilon_a + \varepsilon_i - \varepsilon_b + \varepsilon_j)t_z} \quad . \tag{3.26}$$

Die Anzahl an nötigen Stützstellen hängt nicht von der Geometrie des Moleküls ab. Stattdessen hängt sie von der Spannweite der Orbitalenergiedifferenzen $\Delta\varepsilon_{\max} = 2\,(\varepsilon_a^{\max} - \varepsilon_i^{\min})$ und $\Delta\varepsilon_{\min} = 2\,(\varepsilon_a^{\min} - \varepsilon_i^{\max})$ ab. Zur Bestimmung der nötigen Gitterpunkte wurde auf bereits bestehende Arbeiten zurückgegriffen.[34]
Mit Hilfe der LDF-Näherung in Kombination mit der Laplace-Transformation lässt sich das Matrix-Vektor-Produkt ausdrücken als

$$\begin{aligned} \sigma_a^k &= \sum_c t_{ac}^{ii} d_c^{i,(k)} \\ &= -\sum_z^{n_L} \omega_z \sum_\nu C_{\nu a}^z \sum_{Q_i} (Q_i|\nu i^z) \sum_{P_i} \left[{}^{(ii)}V^{-1}\right]_{Q_i P_i} \sum_\mu (P_i|\mu i^z) \sum_c C_{\mu c}^z d^{i,(k)_c} \end{aligned} \quad , \tag{3.27}$$

wobei $d_c^{i,(k)}$ den k-ten Versuchsvektor für die iterative Diagonalisierung darstellt. Es treten sowohl gitterpunktabhängige Integrale $(Q_i|\nu i^z) = (Q_i|\nu\mu)C_{\mu i}^z$ als auch MO-Koeffizienten $C_{\mu a}^z = C_{\mu a} e^{-\varepsilon_a t_z}$ auf. Die modifizierten Koeffizienten $C_{\mu i}^z$ sind als $C_{\mu i}^z = \sum_j C_{\mu j} e^{\varepsilon_j t_z} T_{ij}$ gegeben, wobei T_{ij} die LMO-Koeffizienten in der kanonischen MO-Basis enthält. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass der Ausdruck für die Amplituden bis auf den Fehler der numerischen Integration sowie den Fehler der LDF-Näherung exakt ist. Die Diagonalnäherung wird hier nicht benötigt, da die Außerdiagonalelemente durch die Laplace-Transformation berücksichtigt werden.
Die in dem Ausdruck auftretenden Transformationen in die LMO-Basis skalieren quadratisch (pro LMO), aber haben einen geringen Vorfaktor. Alle andern Transformationen skalieren (pro LMO) linear mit der Systemgröße. Die Berechnung der halbtransformierten Integrale verursachen Rechenkosten, die quadratisch anwachsen. Sie werden aus 3-Index-Intermediaten in der AO-Basis berechnet, wobei die Information aus den LDF-Basen mit dem Schwarz-Screening[129] kombiniert wird:

$$(Q_i|\mu i) = \sum_\mu (Q_i|\mu\nu) C_{\nu i} \tag{3.28}$$

Die Anzahl an LDF-Basisfunktionen X^i ist im asymptotischen Limit konstant und die Anzahl an AO-Schalenpaaren N_p, die selektiert werden, wächst durch Ausnutzung des Schwarz-Screenings linear mit der Systemgröße an.
Wie in früheren Arbeiten[50] konnte keine gute Vorkonditionierung für den DA gefunden werden, weswegen zum Start des Algorithmus (falls vorhanden) die Lösung des vorangegangenen LMOs verwendet wird. Hierzu werden die LMOs räumlich sortiert. Ist keine vorherige Lösung vorhanden, werden Einheitsvektoren erzeugt, deren Einträge bezüglich der größten Elemente von

$$t_{ab}^{ii} \approx -\sum_z \omega_z \sum_\mu (C_{\mu a}^z)^2 \sum_{P_i} (P_i|\mu i^z)^2 \tag{3.29}$$

gewählt werden.[50]
Ein weiterer Punkt ist, dass mittels der OSVs die Speicherung der PNO-Koeffizienten in der kanonischen Basis vermieden werden kann. Die pre-PNOs werden in OSVs entwickelt und es ist möglich den Satz an OSVs für die LMOs i und j mit einer (nicht unitären) Transformation in die pre-PNO-Basis zu transformieren:

$$d_{c\tilde{a}_{ij}} = \begin{pmatrix} d_{c\tilde{b}_i} & d_{c\tilde{b}_j} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{X}^{\text{OSV}\to\text{pre-PNO}} \tag{3.30}$$

Wird die Transformationsmatrix $\mathbf{X}^{\text{OSV}\to\text{prePNO}}$ mit den PNO-Entwicklungskoeffizienten in der pre-PNO-Basis multipliziert, ist eine direkte Transformation von dem Satz der OSVs in die PNO-Basis möglich. Hiermit ist die Speicherung der PNO-Koeffizienten in der virtuellen MO-Basis obsolet, da diese später on-the-fly aus den OSV-Koeffizienten in der kanonischen Basis erzeugt werden können. Je nach Anpassung der Schleifenstruktur kann so der nötige I/O insbesondere für die pre-PNO-Koeffizienten reduziert werden.
Da die PNOs mit diesem Ansatz in OSVs entwickelt werden, ist es wichtig zu analysieren wie groß der OSV-Raum sein muss damit ein PNO mit hinreichender Genauigkeit beschrieben wird. Frühere Arbeiten zu diesem Sachverhalt zeigen, dass es genügt den OSV-Schwellenwert T_{OSV} eine Größenordnung kleiner zu wählen als den PNO-Schwellenwert T_{PNO}.[48] Tabelle 3.2 zeigt für eine Auswahl an Molekülen die maximale sowie mittlere Anzahl an OSVs pro LMO und Paar für die cc-pVTZ-F12[130][I] und als Vergleich die entsprechenden Größen für die PNOs. Die Anzahl an OSVs pro Paar ist deutlich größer als die der PNOs. Es können Faktoren von 2,5 bis 7 in der Anzahl ausgemacht werden. Dies demonstriert den Vorteil, der sich durch die Kombination der OSVs mit den PNOs ergibt. Die zusätzlichen Kosten durch die PNO-Konstruktion sind klein im Vergleich durch die Ersparnisse, die sich in den späteren Kontraktionen durch die PNO-Basis ergeben.
Die signifikant größeren OSV-Räume resultieren nicht (alleine) aus dem niedrigeren Schwellenwert für die Selektion, wie es der Vergleich für die verschiedenen Schwellenwerte zeigt. Der Zuwachs ist deutlich kleiner und liegt hier im Mittel bei ca. 1,5.

[I] Die für F12-Methoden optimierte Basis wird verwendet um einen späteren Vergleich mit explizit korrelierten PNO-Methoden zu vereinfachen.

Tabelle 3.2. Maximale $N^{\max}$ und mittlere Anzahl $\bar{N}$ an OSVs und PNOs pro LMO und Paar für eine Auswahl an Molekülen in der cc-pVTZ-F12-Basis für die PNO-Schwellenwerte $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$ und $= 10^{-8}$.

	Aceton	Azobenzol	Adenine-Thymin	Norbornan	Triphenyl-MeOH	Trityldimer
			$T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$			
$N_{\mathrm{OSV}}^{\max}$/LMO	141	226	222	163	230	230
$\bar{N}_{\mathrm{OSV}}$/LMO	110	152	132	131	154	158
$N_{\mathrm{OSV}}^{\max}$/Paar	282	452	441	326	459	460
$\bar{N}_{\mathrm{OSV}}$/Paar	204	299	262	249	307	319
$N_{\mathrm{PNO}}^{\max}$/Paar	84	132	126	95	133	134
$\bar{N}_{\mathrm{PNO}}$/Paar	56	46	38	52	37	33
			$T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$			
$N_{\mathrm{OSV}}^{\max}$/LMO	194	335	329	236	331	346
$\bar{N}_{\mathrm{OSV}}$/LMO	148	217	189	189	219	228
$N_{\mathrm{OSV}}^{\max}$/Paar	304	670	654	472	662	692
$\bar{N}_{\mathrm{OSV}}$/Paar	264	421	373	361	430	461
$N_{\mathrm{PNO}}^{\max}$/Paar	133	219	214	153	221	224
$\bar{N}_{\mathrm{PNO}}$/Paar	95	83	60	98	65	54

Nähere Details zur Einschränkung der Paarlisten

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde bereits angedeutet, dass neben der Komprimierung des virtuellen Raums ebenfalls die Paarlisten eingeschränkt werden, um die Effizienz zu steigern. An Hand der Paarenergieabschätzung mit Hilfe von Gleichung 3.24 werden nur die Paare vorselektiert, die signifikante Beiträge liefern. Dies ist eine weitere Näherung, die sich mit dem Schwellenwert für die Paarselektion T_{pair} kontrollieren lässt. Zusätzlich lässt sich der Fehler durch diese Näherung kompensieren, indem die Energieabschätzung aus Gleichung 3.24 der vernachlässigten Paare als Korrekturterm mit berücksichtigt wird. Sowohl für die konventionellen als auch explizit korrelierten PNO-Methoden erfolgt diese Korrektur. Für die konventionellen PNO-Methoden erfolgt zusätzlich eine Korrektur für vernachlässigte PNOs. Hierzu wird der kanonische MP2-Energieausdruck vor dem Lösen der Amplitudengleichungen für die Doubles in der quasi-kanonischen pre-PNO- und PNO-Basis berechnet und dessen Differenz zur Kompensation für vernachlässigte PNOs verwendet. Für die explizit korrelierten Methoden ist dies nicht ohne erheblichen Mehraufwand möglich, da sowohl für den konventionellen als auch explizit korrelierten Beitrag eine Berechnung in der pre-PNO- und PNO-Basis erfolgen müsste. Die nötigen explizit korrelierten Intermediate werden aber direkt in der PNO-Basis berechnet. Eine zusätzlich Auswertung in der pre-PNO-Basis ist unnötig und teuer. Die Berechnung der Korrektur für nur den konventionellen Beitrag ist ebenfalls keine Option, da es nicht trivial ist zu gewährleisten, dass die Geminale orthogonal zu Beiträgen des Korrekturterms sind.

3.3.2. Hybrider PAO-OSV-PNO Ansatz

Für die Triples-Korrektur, welche in Abschnitt 6 vorgestellt wird, wurden ebenfalls die Möglichkeiten eines hybriden PAO-OSV-PNO-Ansatzes erforscht, um die Kosten für spätere Integraltransformationen zu reduzieren. Dabei werden die lokalen PAO-Domänen nicht wie sonst üblich nur über die Informationen aus der räumlichen Struktur und dem Basissatz festgelegt, sondern ebenfalls über Informationen aus der Elektronenstruktur. Die wird möglich, indem die PAO-Domänen dynamisch während der OSV-Erzeugung festgelegt werden. So wird garantiert, dass die PAO-Räume groß genug sind um das OSV-Eigenwertproblem hinreichend genau zu beschreiben. Hierzu muss das OSV-Eigenwertproblem

$$\sum_b t_{ab}^{ii} d_{a\tilde{a}}^i = \tau^{\tilde{a}} d_{a\tilde{a}}^i \quad , \tag{3.31}$$

das noch in der kanonischen virtuellen MO-Basis vorliegt, in der PAO-Basis ausgedrückt werden. Dabei soll auf die iterative OSV-Erzeugung zurückgegriffen werden. Dies ermöglicht die Verwendung des Laplace-transformierten Ausdrucks $t_{ab}^{ii} = \sum_z \sum_{\mu\nu} C_{\mu a}^z t_{\mu\nu}^{ii,z} C_{\nu b}^z$, wobei $t_{\mu\nu}^{ii,z}$ den Amplitudenausdruck für eine Stützstelle darstellt. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit der Wiederverwendung der Routinen für den iterativen OSV-PNO-Ansatz. Nach einigen algebraischen Manipulation wird in der PAO-Basis der Ausdruck

$$\sum_{\bar{\nu}} t_{\bar{\mu}\bar{\nu}}^{ii} d_{\bar{\nu}\tilde{a}}^i = \tau^{\tilde{a}} \sum_{\bar{\nu}} S_{\bar{\mu}\bar{\nu}}^{\mathrm{PAO}} d_{\bar{\nu}\tilde{a}}^i \tag{3.32}$$

erhalten, wobei folgende Größen eingeführt wurden:

$$d_{\bar{\nu}\tilde{a}}^i = \sum_c C_{\bar{\nu}c} d_{c\tilde{a}}^i \quad , \tag{3.33}$$

$$t_{\bar{\mu}\bar{\nu}}^{ii} = \sum_a S_{\mu a}^{\mathrm{PAO,MO}} \sum_b t_{ab}^{ii} S_{\nu b}^{\mathrm{PAO,MO}} = \sum_z \sum_{\mu\nu} P_{\mu\bar{\mu}}^z t_{\mu\nu}^{ii,z} P_{\nu\bar{\nu}}^z \tag{3.34}$$

und

$$P_{\nu\bar{\nu}}^z = \sum_b C_{\nu b}^z S_{\bar{\nu}b}^{\mathrm{PAO,MO}} = \sum_\mu \left(\sum_b C_{\nu b}^z C_{\mu b} \right) S_{\bar{\nu}\bar{\mu}}^{\mathrm{PAO}} = \sum_\mu \left(\sum_b C_{\nu b}^z C_{\mu b} \right) S_{\nu\mu}^{\mathrm{AO}} \quad . \tag{3.35}$$

Das Residuum für den DA zur iterativen OSV-Erzeugung lässt sich formulieren als

$$R_\mu^{\tilde{a}} = \sum_{\bar{\nu}} \left(t_{\bar{\mu}\bar{\nu}}^{ii} - \tau^{\tilde{a}} S_{\bar{\mu}\bar{\nu}}^{\mathrm{PAO}} \right) d_{\bar{\nu}\tilde{a}}^i = \sum_b \left(\sigma_{\mu b} d_{b\tilde{a}}^{red,i} - s_{\mu b}^i d_{b\tilde{a}}^{red,i} \tau^{\tilde{a}} \right) \quad , \tag{3.36}$$

wobei $d_{b\tilde{a}}^{red,i}$ die Vektoren im reduzierten Raum sind und die Sigmavektoren

$$\sigma_{\mu b} = \sum_\nu t_{\mu\nu}^{ii} d_{\nu b}^i \tag{3.37}$$

sowie die kontravarianten Basisvektoren

$$s_{\mu b}^i = \sum_\nu d_{\nu b}^i S_{\nu\mu}^{\mathrm{PAO}} \tag{3.38}$$

eingeführt wurden. Für die PAO-Selektion wird zunächst die redundante PAO-Basis erzeugt. Im Anschluss erfolgt die Festlegung der lokalen PAO-Domänen on-the-fly während des Lösens des OSV-Eigenwertproblems.
Für jedes LMO i wird mit einer Löwdin-Populationsanalyse ein erster Satz an PAOs ausgewählt. Hat ein PAO eine Löwdin-Ladung $> 0{,}01$, werden alle PAOs am selben Atom der Domäne hinzugefügt. Dieser initiale Satz wird mittels symmetrischer Orthogonalisierung von linearen Abhängigkeiten befreit und orthogonalisiert, so dass

$$\sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} d^i_{\mu\tilde{a}} d^i_{\nu\tilde{b}} = \delta_{\tilde{a}\tilde{b}} \tag{3.39}$$

gilt, wobei $d^i_{\mu\tilde{a}}$ die Basisvektoren des selektierten PAO-Satzes sind. Weitere PAOs werden der lokalen Domäne hinzugefügt, indem die Spur der Dichte $\mathbf{D}^{ii} = t^{ii} \cdot t^{ii}$ in der PAO-Basis mit einer gewissen Genauigkeit approximiert wird. Hierzu wird die Differenz der Spur der Dichte für den vollen PAO-Satz und dem aktuell selektierten Satz genauer analysiert. Nach einigen algebraischen Umformungen, die im Abschnitt A.5 des Anhangs demonstriert werden, lässt sich zeigen, dass

$$\delta_\mu = \sum_{\tilde{c}} \bar{\sigma}_{\bar{\mu}\tilde{c}} \sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} - \sum_{\tilde{c}\tilde{a}} \bar{\sigma}_{\bar{\mu}\tilde{c}} T^{red}_{\tilde{c}\tilde{a}} s^i_{\mu\tilde{a}} \tag{3.40}$$

ein Maß für den Anteil der nicht selektierten PAOs an der Spur ist. Dabei wurde die Kurzschreibweise $\bar{\sigma}_{\bar{\mu}\tilde{c}} = \sum_\kappa \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} D^{vir,ao}_{\kappa\mu}$ eingeführt sowie die Amplitudenmatrix $T^{red}_{\tilde{c}\tilde{a}}$ im reduzierten Raum. Da $\tilde{R}^{\tilde{a}}_{\bar{\mu}}$ orthogonal zu den bereits selektierten PAOs ist

$$\tilde{R}^{\tilde{c}}_\mu = \sum_{\tilde{a}} R^{\tilde{a}}_\mu d^{red,\tilde{a}}_{\tilde{c}} = \sigma_{\mu\tilde{c}} - s^i_{\mu b} \left(\sum_{\tilde{a}} d^{i,\mathrm{red}}_{b\tilde{a}} \tau^{\tilde{a}} d^{i,\mathrm{red}}_{\tilde{c}\tilde{a}} \right) \quad , \tag{3.41}$$

gilt dies ebenfalls für δ_μ. Nachdem der initiale Satz an PAOs bestimmt wurde, wird δ_μ berechnet und alle PAOs den Domänen hinzugefügt für die δ_μ größer als ein benutzerdefinierter Schwellenwert T_{PAO} ist. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis keine PAOs mehr nach diesem Kriterium selektiert werden. Es erfolgt dann die Lösung des OSV-Eigenwertproblems in der PAO-Basis. Mit diesem Verfahren werden die OSVs und später die PNOs in den PAOs entwickelt. Daher ist es wichtig zu klären, welche Unterschiede sich ergeben, wenn der hybride PAO-OSV-PNO-Ansatz verfolgt wird. Der Hauptunterschied betrifft die Berechnung des Überlapps, da PAOs eine nicht-orthogonale Basis bilden. Werden OSVs und PNOs in der PAO-Basis entwickelt, muss bei der Berechnung des Überlapps die Überlappmatrix in der PAO-Basis mit berücksichtigt werden:

$$S_{\bar{a}\bar{b}} = \sum_{\bar{\nu}\bar{\mu}} d^i_{\bar{\nu}\bar{a}} S^{PAO}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} d^i_{\bar{\mu}\bar{b}} \quad . \tag{3.42}$$

Es muss also explizit zwischen kovarianten $d^i_{\bar{\mu}\bar{b}}$ und kontravarianten Vektoren $s^i_{\bar{\mu}\bar{b}}$ unterschieden werden. Da dies den Hauptunterschied darstellt, wird in der Diskussion nicht an

jeder Stelle hierauf eingegangen werden. Der erarbeitete Prozess zur Erzeugung der PAOs ist noch einmal als Pseudocode 1 zusammengefasst.
Für die Effizienz ist es wichtig zu untersuchen, wie viele PAOs im Durchschnitt benötigt werden um ein OSV hinreichend genau zu beschreiben. In Tabelle 3.3 ist dies für einige Polycene in dem cc-pVTZ- und aug-cc-pVTZ-Basissatz [69–71] dargestellt. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem diffusen und nicht diffusen Basissatz. Es zeigt sich, dass im nicht-diffusen Basissatz cc-pVTZ die Anzahl an selektierten PAOs schneller abklingt. In beiden Fällen ist im Rahmen der Anzahl an Benzol-Untereinheiten noch keine Absättigung der Anzahl der PAOs erreicht. Es ist dennoch erkennbar, dass im asymptotischen Limit die Anzahl konstant sein wird.

Algorithmus 1 Iterative PAO Selektion während der OSV-Erzeugung

Erzeuge initialen Satz von PAOs für das LMO i:
Schleife über alle $\bar{\nu}$ mit einer Löwdin-Ladung $> 0{,}01$

- Füge alle $\bar{\mu}$ am selben Atom hinzu und orthogonalisiere den Satz um kovariante $\mathbf{d}^c$ und kontravariante $\mathbf{s}_{\tilde{c}} = \mathbf{S}^{\mathrm{PAO}}\mathbf{d}_c$ Basisvektoren im reduzierten Raum zu erhalten.

Ende der Schleife

- Reorthonormiere Basis für eine verbesserte numerische Stabilität

Füge weitere PAOs iterativ hinzu:
Schleife zur PAO-Selektion

- Berechne für die aktuelle Basis $\mathbf{d}_c$ die Sigma-Vektoren $\sigma_c = \mathbf{t}^{ii,\mathrm{PAO}}\mathbf{d}_c$
- Berechne die kovarianten Sigma-Vektoren $\bar{\sigma}_c = \mathbf{D}^{vir,ao}\sigma_c$
- Berechne die Amplituden im reduzierten Raum $T^{red}_{ab} = \bar{\sigma}_a\mathbf{d}_b$
- Berechne für jedes PAO die Gewichte δ_μ und selektiere die PAOs mit $\delta_\mu \geq T_{\mathrm{PAO}}$
- Wenn keine neuen PAOs hinzugefügt wurden beende Schleife

Ende der Schleife

- Diagonalisiere $\mathbf{T}^{red}$ zur OSV-Konstruktion
- Wähle die OSVs mit $n^i_{\tilde{a}} \geq T_{\mathrm{OSV}}$ aus
- Projiziere Lösung des reduzierten Raums auf den vollen virtuellen Raum.

Tabelle 3.3. Mittlere Anzahl an benötigten PAOs für ein OSV sowie in Klammern der Anteil an dem gesamten Raum der AOs. Der verwendete PAO-Schwellenwert ist $T_{\mathrm{PAO}} = 10^{-9}$ bei einem PNO-Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$.

	Benzol	Naphthalin	Anthracen	Tetracen	Pentacen
aug-cc-pVTZ	391 (94,44 %)	585 (90,84 %)	745 (85,24 %)	796 (72,10 %)	800 (59,97 %)
cc-pVTZ	238 (90,15 %)	340 (82,52 %)	408 (72,86 %)	458 (64,69 %)	493 (57,59 %)

3.4. Kombination von OSVs und PNOs mit der F12-Theorie

Im Rahmen der F12-Theorie lassen sich spezielle F12-PNOs formulieren, die einige Vorteile gegenüber den bisher vorgestellten konventionellen PNOs bieten. F12-PNOs stellen eine kompaktere Darstellung des virtuellen Raumes dar, da bei ihrer Konstruktion ausgenutzt wird, dass die Geminale ebenfalls Teile des virtuellen Raumes beschreiben können. Hierzu wird nicht die MP2-Paardichte zur PNO-Erzeugung herangezogen, sondern eine Differenzdichte aus den konventionellen Doublesamplituden und den Integralen über den Korrelationsfaktor $r_{ab}^{\widetilde{ij}} = \langle ab|\, f_{12}|\widetilde{ij}\rangle$:[75]

$$\Delta_{ab}^{ij} = t_{ab}^{ij} - r_{ab}^{\widetilde{ij}} \quad . \tag{3.43}$$

Bei $r_{ab}^{\widetilde{ij}}$ handelt es sich um die Amplitude für die Doppelanregung $ij \rightarrow ab$, die durch das Geminal χ_{ij} berücksichtigt würde, wenn man dieses nicht auf die Orbitalbasis orthogonalisiert. Ist Δ_{ab}^{ij} klein, lässt sich die Anregung gut über die Geminale beschreiben, wodurch weniger PNOs benötigt werden. Es wird somit eine gewisse Redundanz zwischen den Geminalen und den konventionellen Doppelanregungen ausgenutzt um den PNO-Raum pro Paar weiter zu reduzieren. In Tabelle 3.4 sind einige ausgewählte Beispiele für die durchschnittliche Anzahl an benötigten PNOs pro Paar, sowohl für die explizit korrelierten Methoden, als auch für konventionelle Methoden aufgeführt. Es zeigt sich eine signifikante Reduktion der Anzahl an benötigten PNOs. Grob lässt sich abschätzen, dass die Anzahl an nötigen F12-PNOs bei einem festen PNO-Schwellenwert vergleichbar mit der Anzahl an konventionellen PNOs in einer Rechnung mit einem um eine Größenordnung kleineren Schwellenwert ist. Diese zusätzliche Kompaktheit der Implementierung führt direkt zu einer effizienteren Implementierung.

Tabelle 3.4. Maximale $N^{\max}$ und mittlere Anzahl $\bar{N}$ an PNOs und F12-PNOs pro Paar für eine Auswahl an Molekülen für die cc-pVTZ-F12-Basis bei verschiedenen PNO-Schwellenwerten.

	Aceton	Azobenzol	Adenine-Thymin	Norbornan	Triphenyl-MeOH	Trityldimer
			$T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$			
$N^{\max}_{\mathrm{PNO}}$/Paar	84	132	126	95	133	134
$\bar{N}_{\mathrm{PNO}}$/Paar	56	46	38	52	37	33
$N^{\max}_{\mathrm{F12\text{-}PNO}}$/Paar	59	81	80	60	79	81
$\bar{N}_{\mathrm{F12\text{-}PNO}}$/Paar	36	28	24	32	22	21
			$T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$			
$N^{\max}_{\mathrm{PNO}}$/Paar	133	219	214	153	221	224
$\bar{N}_{\mathrm{PNO}}$/Paar	95	83	60	98	65	54
$N^{\max}_{\mathrm{F12\text{-}PNO}}$/Paar	99	145	143	108	145	148
$\bar{N}_{\mathrm{F12\text{-}PNO}}$/Paar	66	53	39	63	41	34

Neben den PNOs für den virtuellen Raum werden zusätzliche Auxiliar-PNOs (X-PNOs) benötigt, um eine paarspezifische Formulierung für die beiden Darstellungen des Orthognalitätsoperators ${}^{A}Q$ und ${}^{B}Q$ zu ermöglichen. Hierfür haben Tew und Hättig in Ref. [75] verschiedene Vorschläge diskutiert, die die Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden. Wie in Ref. [75] wird für ${}^{B}\hat{Q}_{12}$ der Ansatz

$$ {}^{B}\hat{Q}_{12} = \bar{V}_1\bar{V}_2' + \bar{V}_1'\bar{V}_2 + \bar{V}_1'\bar{V}_2' \tag{3.44} $$

gewählt. Für ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ wird die Näherung ${}^{A_3}\hat{Q}_{12}$ aus Ref. [75] verwendet, da sie die kompakteste Darstellung für die verschiedenen Orbitalräume bietet:

$$ {}^{A_3}\hat{Q}_{12} = 1 - \bar{\bar{O}}_1\bar{\bar{O}}_2 - \bar{V}_1\bar{V}_2 - \bar{O}_1\bar{V}_2'' - \bar{V}_1''\bar{O}_2\,. \tag{3.45} $$

Die Näherung ${}^{A_3}\hat{Q}_{12}$ wurde in Ref. [75] vorgeschlagen, aber nicht implementiert, da sie in der damaligen $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierenden Implementierung nicht zur Reduktion der Rechenzeit beigetragen hätte, sondern nur den Vorfaktor erhöht hätte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-Schritte eliminiert, sodass sich die Näherung ${}^{A_3}\hat{Q}_{12}$ ausnutzen lässt um eine möglichst kompakte Darstellung für die verschiedenen Orbitalräume zu wählen. Die Symbole V, V', V'' und O stehen für die virtuellen Orbitale, die Orbitale in der CABS-Basis (CA) sowie die Orbitale in deren Vereinigungsmenge.

$$^{B}\hat{Q}_{ij} = \bar{V}_1\bar{V}_2' + \bar{V}_1'\bar{V}_2 + \bar{V}_1'\bar{V}_2' \qquad ^{A}\hat{Q}_{ij} = 1 - \bar{\bar{O}}_1\bar{\bar{O}}_2 - \bar{V}_1\bar{V}_2 - \bar{O}_1\bar{V}_2'' - \bar{V}_1''\bar{O}_2$$

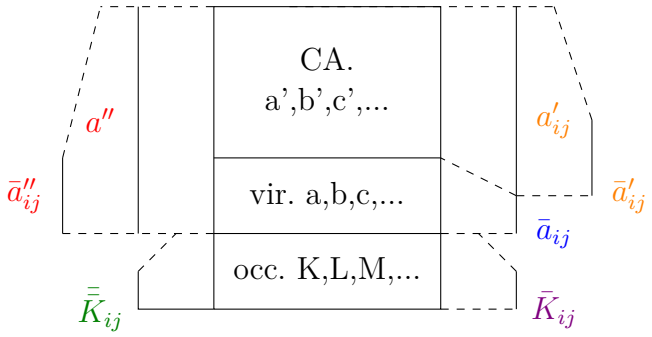


Abbildung 3.3. Graphische Darstellung der Bedeutung der verschiedenen Orbitalräume.

Analog zu den konventionellen PNOs werden die F12-PNOs sowie die Auxiliar-PNOs über die Diagonalisierung von (Pseudo-)Dichten erhalten. Diese Dichten werden definiert als

$$\text{(OPNOs-1)} \qquad \bar{\bar{K}}_{ij}: \quad D^{ij}_{KL} = 2\sum_{M}\left(s^{\widetilde{ij}}_{KM}r^{\widetilde{ij}}_{LM} + s^{\widetilde{ji}}_{KM}r^{\widetilde{ji}}_{LM}\right) \quad , \tag{3.46}$$

$$\text{(OPNOs-2)} \qquad \bar{K}_{ij}: \quad D^{ij}_{KL} = 2\sum_{c''}\left(s^{\widetilde{ij}}_{Kc''}r^{\widetilde{ij}}_{Lc''} + s^{\widetilde{ji}}_{Kc''}r^{\widetilde{ji}}_{Lc''}\right) \quad , \tag{3.47}$$

$$\text{(CA-PNOs-1)} \qquad \bar{a}''_{ij}: \quad D^{ij}_{a''b''} = 2\sum_{M}\left(s^{\widetilde{ij}}_{a''M}r^{\widetilde{ij}}_{b''M} + s^{\widetilde{ji}}_{a''M}r^{\widetilde{ji}}_{b''M}\right) \tag{3.48}$$

und

$$\text{(CA-PNOs-2)} \qquad \bar{a}'_{ij}: \quad D^{ij}_{a'_{ij}b'_{ij}} = 2\sum_{\bar{c}_{ij}}\left(s^{\widetilde{ij}}_{a'_{ij}\bar{c}_{ij}}r^{\widetilde{ij}}_{b'_{ij}\bar{c}_{ij}} + s^{\widetilde{ji}}_{a'_{ij}\bar{c}_{ij}}r^{\widetilde{ji}}_{b'_{ij}\bar{c}_{ij}}\right) \quad , \tag{3.49}$$

wobei $s^{\widetilde{ij}}_{pq}$ eine Kurzform für $2r^{\widetilde{ij}}_{pq} - r^{\widetilde{ji}}_{pq}$ ist. Die Orbitale $\bar{\bar{K}}_{ij}$ und $\bar{K}_{ij}$ spannen beide den besetzen (inaktiven + aktiven) Raum auf. Für $\bar{K}_{ij}$ wird jedoch bei der Konstruktion berücksichtigt, dass die Orbitale im Projektor zusammen mit den PNOs für die Vereinigungsmenge aus virtuellen und CA Orbitalen auftreten. Die Bedeutung der verschiedenen Orbitalräume ist in Abbildung 3.3 skizziert. In dieser Skizze ist auch kenntlich gemacht, dass virtuelle Orbitale, die in der F12-PNO-Konstruktion vernachlässigt wurden, zum CA Raum hinzugefügt werden und somit für die CA-PNO-2-Konstruktion verwendet werden können.

Tabelle 3.5. Mittlere Anzahl an X-PNOs pro Paar für eine Auswahl von drei Molekülen (cc-pVDZ-F12-Basis) bei einem festen PNO-Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$. In Klammern sind die vollen Dimensionen angegeben.

	Azobenzol	Adenin-Thymin	Triphenyl-MeOH
OPNOs-1	17 (48)	15,8 (68)	15,5 (69)
OPNOs-2	22,7 (48)	21,3 (68)	22,0 (69)
CAPNOs-1	33,7 (1606)	31,3 (2097)	31,2 (2347)
CAPNOs-2	27,9 (1606)	23,8 (2097)	22,0 (2347)

Da die im Projektor auftretenden Orbitalräume teilweise sehr verschieden von den Virtuellen sind, ist es interessant zu betrachten, welche Kompression sich mittels der X-PNOs erzielen lässt. Hierzu sind die entsprechenden Dimensionen in Tabelle 3.5 für verschiedene Moleküle in der cc-pVDZ-F12-Basis[130] zusammengefasst.
Für die OPNOs-1 und -2 ist eine moderate Kompression feststellbar. Da der Raum der besetzten Orbitale aber an sich klein ist, ist eine nur geringe Verkleinerung nicht verwunderlich. Es werden mehr OPNOs-2 als OPNOs-1 benötigt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die OPNOs-1 ausschließlich für den besetzten Raum konstruiert werden, während die OPNOs-2 im Projektor zusammen mit den PNOs für die Vereinigungsmenge aus virtuellen und CA Orbitalen stehen. Die erreichte Kompression ist sowohl für die CA-PNOs-1 als auch CA-PNOs-2 bemerkenswert groß. Dies mag auf den ersten Blick verwunderlich sein, lässt sich aber relativ leicht begründen. Die PNO-Konstruktion ist in ihrer Form einer Singulärwert-Zerlegung (SVD) der Amplituden bzw. der $r_{pq}^{\widetilde{ij}}$ Intermediate sehr ähnlich. In einem Spinorbital-Formalismus mit spin-spezifischen PNOs entspricht die PNO-Konstruktion sogar exakt einer SVD. Die von Null verschiedenen Singulärwerte sind auf den Rang der Matrix beschränkt. Bei den Zwischengrößen $r_{b''M}^{\widetilde{ij}}$, die für die Konstruktion der CA-PNOs-1 verwendet werden, kann der Rang maximal gleich der Anzahl an besetzten MOs sein, ferner gilt für $r_{b'_{ij}\bar{c}_{ij}}^{\widetilde{ij}}$, dass der maximale Rang durch die Anzahl an F12-PNOs bestimmt wird.
In Abbildung 3.4 wird die mittlere Anzahl an CAPNOs-1 und CAPNOs-2 und in Abbildung 3.5 die mittlere Anzahl an OPNOs-1 und OPNOs-2 pro Paar gegen T_{PNO} für verschiedene Basissätze aufgetragen. Für die CAPNOs-2 ist der schnellste Zuwachs auszumachen. Dies liegt daran, dass der maximale Rang durch die F12-PNOs festgelegt ist und somit für jeden Schwellenwert selbst wächst. Die Anzahl an CAPNOs-1 ist bis zu einem T_{PNO} zwischen 10^{-7} und 10^{-8} kleiner als die der CAPNOs-2. Die mittlere Anzahl an OPNOs-1 ist stets kleiner als die der OPNOs-2 und es zeigt sich eine sehr ähnliche Steigung in den Kurven. Interessant ist, dass die mittlere Anzahl an OPNOs-1, OPNOs-2 und CAPNOs-1 in der kleineren Basis geringfügig größer ist als in der größeren Basis. Die Integrale $r_{KL}^{\widetilde{ij}}$ und $t_{Kc'}^{\widetilde{ij}}$ können wohl in der der größeren Basis mit weniger Basisfunktionen akkurat beschrieben werden. Für die CAPNOs-2 ist dieser Trend nicht zu beobachten.

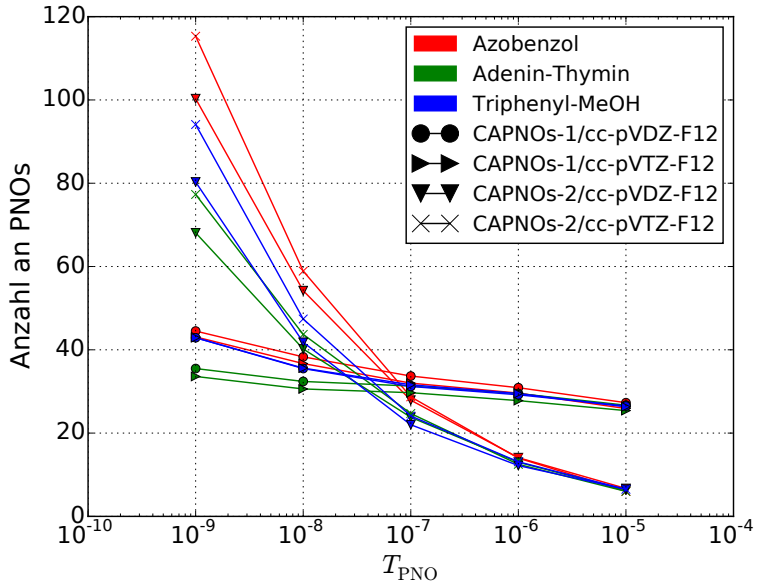


Abbildung 3.4. Auftragung der mittleren Anzahl an CAPNOs-1 und CAPNOs-2 gegen den PNO-Schwellenwert für verschiedene Basissätze.

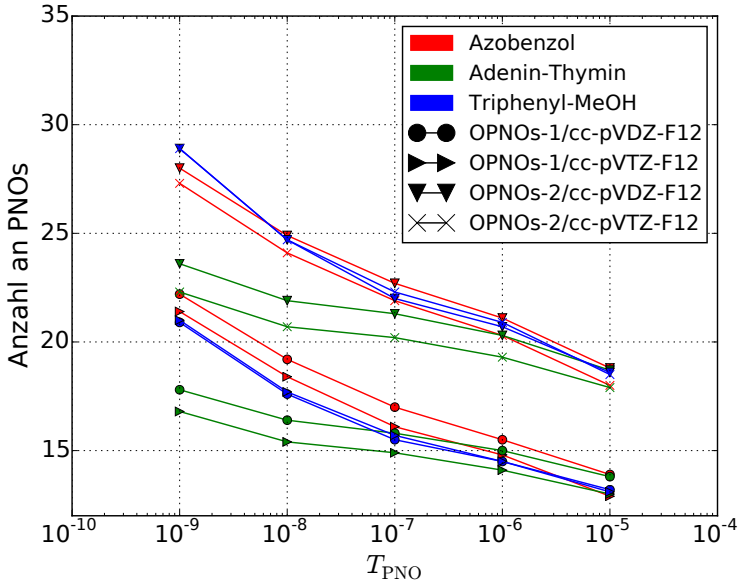


Abbildung 3.5. Auftragung der mittleren Anzahl an OPNOs-1 und OPNOs-2 gegen den PNO-Schwellenwert für verschiedene Basissätze.

Die F12-PNOs und X-PNOs können analog zum konventionellen Fall in einer paarspezifischen pre-PNO-Basis berechnet werden, um die Kosten sowie die Skalierung für die Konstruktion der nötigen Intermediate zu reduzieren. Die pre-PNO-Basis wird dabei jeweils von F12-OSVs und Auxiliar-OSVs (OSX) aufgespannt, die sich durch Diagonalisierung der entsprechenden Pseudodichten ergeben:

$$\text{(F12-OSVs)} \qquad \tilde{a}_i: \quad D^{ii}_{ab} = 4\sum_c \Delta^{ii}_{ac}\Delta^{ii}_{bc} \quad , \tag{3.50}$$

$$\text{(OSOs-1)} \qquad \tilde{\tilde{K}}_i: \quad D^{ii}_{KL} = 4\sum_M r^{\widetilde{ii}}_{KM} r^{\widetilde{ii}}_{LM} \quad , \tag{3.51}$$

$$\text{(OSOs-2)} \qquad \tilde{K}_i: \quad D^{ii}_{KL} = 4\sum_{p''} r^{\widetilde{ii}}_{Kp''} r^{\widetilde{ii}}_{Lp''} \quad , \tag{3.52}$$

$$\text{(CAOSVs-1)} \qquad \tilde{\tilde{a}}''_i: \quad D^{ii}_{a''b''} = 4\sum_{p''} r^{\widetilde{ii}}_{a''p''} r^{\widetilde{ii}}_{b''p''} \quad , \tag{3.53}$$

$$\text{(CAOSVs-2)} \qquad \tilde{a}''_i: \quad D^{ii}_{a''b''} = 4\sum_{c''} r^{\widetilde{ii}}_{a''c''} r^{\widetilde{ii}}_{b''c''} \quad . \tag{3.54}$$

Für die F12-OSVs, die OSOs-1 sowie die CAOSVs-2 ist direkt ersichtlich warum die entsprechenden r-Intermediate zur OSV-Konstruktion gewählt wurden. Hingegen werden für die OSOs-2 und die CAOSVs-1 jeweils Integrale verwendet, bei denen der zweite Index über die Vereinigungsmenge von HF- und CABS-Basis läuft. Diese Anforderung an den zweiten Index lässt sich wie folgt ableiten: Das Ziel ist es mit z. B. den OSOs-2 die Integrale $r^{\widetilde{ij}}_{Kc''} = \langle Kc''|f_{12}|\widetilde{ij}\rangle$ möglichst gut anzunähern. Dies ist möglich wenn die OSOs für i und j jeweils $r^{\widetilde{ii}}_{Kc''}$ und $r^{\widetilde{jj}}_{Kc''}$ gut darstellen können. Aus der Schwarz-Bedingung

$$||\langle Kc''|f_{12}|\widetilde{ii}\rangle|| \leq \sqrt{r^{\widetilde{ii}}_{KK}} \cdot \sqrt{r^{\widetilde{ii}}_{c''c''}} \tag{3.55}$$

folgt zusätzlich, dass dazu sowohl die Integrale $r^{\widetilde{ii}}_{KK}$ als auch die $r^{\widetilde{ii}}_{c''c''}$ nötig sind. Aus diesem Grund werden die Integrale $r^{\widetilde{ii}}_{Kp''}$ zur OSV-Konstruktion verwendet. Analoge Überlegungen gelten ebenfalls für die CAOSVs-1.
Die F12-OSV/OSX Erzeugung lässt sich beschleunigen, indem auf die iterative Diagonalisierung zurückgegriffen wird. Für die OSXs, die über die Analyse von quadratischen Amplituden (OSOs-1 und CAOSVs-2) bestimmt wurden, ist die Adaption einfach. Mit allgemeinen Indices p, q lässt sich der Ausdruck schreiben als:

$$\begin{aligned}\sigma^k_a =& \sum_q r^{ii}_{pq} d^{i,(k)}_q = \\ &- \sum_\nu C_{\nu p} \sum_{Q_i} (Q_i|f_{12}|\nu i) \sum_{P_i} \left[{}^{(ii)}V^{-1}_{f_{12}}\right]_{Q_i P_i} \sum_\mu (P_i|f_{12}|\mu i) \sum_q C_{\mu q} d^{i,(k)}_q \,,\end{aligned} \tag{3.56}$$

wobei hier 3 Index-Integrale über den Korrelationsfaktor verwendet werden. Dies ermöglicht auch die Verwendung weitreichender bzw. neuer Screening-Techniken, da der Korrelationsfaktor kurzreichweitiger ist als der Coulomb-Operator. Das verwendete Screening-Verfahren wird im Detail im Abschnitt A.4 im Anhang besprochen. Es ist an dieser Stelle

nur zu erwähnen, dass sich die Überlegungen bezüglich des Skalierungsverhaltens für die konventionellen OSVs direkt auf den explizit korrelierten Fall übertragen lassen. Ferner ergeben sich durch die Ausnutzung des kurzreichweitigen Effekts von f_{12} weitere Vorteile für die Berechnung der halbtransformierten Integrale.
Im Gegensatz zur iterativen Erzeugung der konventionellen OSVs wird keine Laplace-Transformation benötigt, da kein Orbitalenergienenner auftritt. Dies führt zu geringeren Kosten bei der Auswertung. In den Fällen, in denen die Amplituden keine quadratischen Matrizen sind, wie es für die OSOs-2 und CAOSVs-2 der Fall ist, können die Amplituden nicht direkt iterativ diagonalisiert werden, sondern es muss eine Diagonalisierung der Dichten erfolgen. Eine Anpassung des vorgestellten Verfahrens ist möglich. Ein Ausdruck für ein beliebiges Matrix Vektor Produkt der Dichte mit einem Testvektor lässt sich als

$$\begin{aligned}\sigma_p^k =& \sum_q D_{pq}^{ii} d_q^{i,(k)} = \\ &- \sum_{\nu^*} C_{\nu^* p} \sum_{Q_i} (Q_i|f_{12}|\nu^* i) \sum_{P_i} \left[{}^{(ii)}V_{f_{12}}^{-1}\right]_{Q_i P_i} \sum_{\mu''} (P_i|f_{12}|\mu'' i) \sum_{b''} C_{\mu'' b''} \\ &\times \sum_{\kappa''} C_{\kappa'' b''} \sum_{R_i} (R_i|f_{12}|\kappa'' i) \sum_{S_i} \left[{}^{(ii)}V_{f_{12}}^{-1}\right]_{R_i S_i} \times \sum_{\lambda^*} (S_i|f_{12}|\lambda^* i) \sum_q C_{\lambda^* q} d_q^{i,(k)}\end{aligned} \tag{3.57}$$

formulieren, wobei der Stern * im Superskript genutzt wird, um deutlich zu machen, dass sowohl die AO-Basis als auch die Vereinigungsmenge aus AOs und CA-Basis für die verschiedenen OSX-Typen verwendet wird. Um eine schnelle Konvergenz in der CAOSV-Konstruktion zu gewährleisten, werden zum Start des Algorithmus die konventionellen OSVs desselben LMOs verwendet, wobei der CABS-Block zunächst mit Nullen gefüllt wird. Für die OSOs-1 und OSOs-2 wird dieselbe Strategie wie bei den konventionellen OSVs verfolgt, die in Abschnitt 3.3.1 vorgestellt wurde. Bei den F12-OSVs werden zum Start die Koeffizienten der konventionellen OSVs verwendet. Die Berechnung der konventionellen OSVs stellt keine unnötige Berechnung dar, da sie ebenfalls für die Abschätzung der Paarenergie nach Gleichung 3.24 benötigt werden. Es ist noch zu erwähnen, dass die Eigenwerte der Differenzamplituden sowohl positiv als auch negativ sein können. Daher muss der Betrag des Eigenwerts betrachtet werden.

3.5. Zusammenfassung

Mit den PNOs, OSVs und PAOs gibt es alternative Darstellungen für den virtuellen Raum, die sich dazu eignen dessen Datenmenge auf die signifikanten Beiträge zu komprimieren. Dabei ist eine effiziente Kombination von PNOs mit OSVs und PAOs möglich, um die Kompaktheit der PNOs mit den niedrigeren Konstruktionskosten für OSVs und PAOs zu verbinden. Es wurde hierfür ein hybrider OSV-PNO-Ansatz mit iterativer Erzeugung der OSVs vorgestellt, der es in Kombination mit einer LDF-Näherung ermöglicht PNOs mit kubisch skalierenden Kosten zu erzeugen. Als Alternative wurde ebenfalls ein hybrider PAO-OSV-PNO-Ansatz demonstriert, in dem die PAO-Domänen on-the-fly während der OSV-Erzeugung durch Analyse der Spur der Einelektronendichte festgelegt werden. Dies ermöglicht eine direktere Fehlerkontrolle als in bisher vorgestellten Lösungen.
Der virtuelle Raum in explizit korrelierten PNO-Methoden lässt sich von F12-PNOs aufspannen, die gegenüber konventionellen PNOs eine kompaktere Darstellung erlauben, indem ausgenutzt wird, dass Teile des virtuellen Raumes ebenfalls durch die Geminale beschrieben werden können. Zwecks der Formulierung des Orhtogonalitätsprojektors in einer paarspezifischen Basis, wurden weitere Arten von PNOs, so genannte X-PNOs, eingeführt. Sowohl die F12-PNOs als auch X-PNOs werden in einem iterativen hybriden OSV-PNO-Ansatz mit kubisch skalierenden Kosten erzeugt.

4. Details der PNO-MP2-F12-Implementierung

Im folgenden Kapitel soll die PNO-MP2-F12-Implementierung näher vorgestellt werden. Dazu werden zunächst die nötigen Gleichungen in der F12- bzw. X-PNO-Basis formuliert und demonstriert, wie die nötigen 4-Indexintegrale mittels LDF-Näherung berechnet werden. Zum Abschluss erfolgt eine Analyse der Effizienz der entstandenen Methode im Vergleich zu kanonischen MP2-F12 und älteren PNO-basierten Implementierungen.

4.1. Formulierung von MP2-F12 in der PNO-Basis

Die PNO-MP2-F12-Korrelationsenergie wird über die Lagrangefunktion

$$\begin{aligned} L_{\mathrm{PNO-MP2-F12}} = &\sum_{i\leq j}(2-\delta_{ij})\sum_{\bar{a}\bar{b}} u^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\left(g^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}+\mathcal{C}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\right) \\ &+\sum_{i\leq j}(2-\delta_{ij})\left(B^{ij}_{ij}-X^{ij}_{ij}\left(\varepsilon_i+\varepsilon_j\right)+2V^{ij}_{ij}\right) \end{aligned} \tag{4.1}$$

in der PNO-Basis berechnet. Da der Fixed-Amplitude Ansatz verwendet wird, werden von den auftretenden Größen nur die Diagonalen A^{ij}_{ij} benötigt.
Alle auftretenden Größen sind analog zu den üblichen F12-Größen definiert, werden jedoch in der PNO- bzw. X-PNO-Basis mit paarspezifischen Orthogonalitätsprojektors $\hat{Q}_{ij}$ ausgewertet.

$$B^{ij}_{ij} = \langle\widetilde{ij}|f_{12}\hat{Q}_{ij}\left(\hat{F}_1+\hat{F}_2\right)\hat{Q}_{ij}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \quad , \tag{4.2}$$

$$\mathcal{C}^{ij}_{ab} = \langle\bar{a}\bar{b}|\left(\hat{F}_1+\hat{F}_2\right)^{B}\hat{Q}_{ij}f_{12}(r_{12})|\widetilde{ij}\rangle \quad , \tag{4.3}$$

$$X^{ij}_{ij} = \langle\widetilde{ij}|f_{12}{}^{A3}\hat{Q}_{ij}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \quad , \tag{4.4}$$

$$V^{ij}_{ij} = \langle ij|g_{12}{}^{A3}\hat{Q}_{ij}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \quad . \tag{4.5}$$

Es konnte auf viele bestehende Routinen und logische Abläufe aus der MP2-F12-Implementierung in TURBOMOLE zurückgegriffen werden.[105] Für das $\mathcal{C}$-, X- und V-Intermediat

führt das Einsetzen von ${}^{A3}\hat{Q}_{ij}$ bzw. ${}^{B}\hat{Q}_{ij}$ zu den Ausdrücken:

$$\mathcal{C}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} = \left(\frac{3}{8} + \frac{1}{8}\hat{P}_{ij}\right) r^{ij}_{\bar{a}\bar{\bar{b}}} + r^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} \quad , \tag{4.6}$$

$$X^{ij}_{ij} = \bar{x}^{\widetilde{ij}}_{\widetilde{ij}} - \sum_{\bar{\bar{K}}>\bar{\bar{L}}} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} r^{\widetilde{ij}}_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} - \sum_{\bar{a}>\bar{b}} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{a}\bar{b}} r^{\widetilde{ij}}_{\bar{a}\bar{b}} - \sum_{\bar{K}\bar{d}''} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{K}\bar{d}''} r^{\widetilde{ij}}_{\bar{K}\bar{d}''} - \sum_{\bar{c}''\bar{L}} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{c}''\bar{L}} r^{\widetilde{ij}}_{\bar{c}''\bar{L}} \quad , \tag{4.7}$$

$$V^{ij}_{ij} = \bar{v}^{\widetilde{ij}}_{\widetilde{ij}} - \sum_{\bar{\bar{K}}>\bar{\bar{L}}} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} g^{\widetilde{ij}}_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} - \sum_{\bar{a}>\bar{b}} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{a}\bar{b}} r^{\widetilde{ij}}_{\bar{a}\bar{b}} - \sum_{\bar{K}\bar{d}''} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{K}\bar{d}''} g^{\widetilde{ij}}_{\bar{K}\bar{d}''} - \sum_{\bar{c}''\bar{L}} s^{\widetilde{ij}}_{\bar{c}''\bar{L}} g^{\widetilde{ij}}_{\bar{c}''\bar{L}} \quad . \tag{4.8}$$

Für die modifizierten Orbitale $|\ddot{a}\rangle$ wird keine gesonderte Art von PNOs konstruiert, sondern die Entwicklungskoeffizienten der CA-PNOs-2 verwendet:

$$d_{\mu'\bar{\ddot{a}}} = \sum_{\mu'} C_{\mu'\ddot{a}} d^{ij}_{\mu'\bar{a}'} \tag{4.9}$$

Für das B-Intermediat werden keine zusätzlichen Näherungen außer der Formulierung in der PNO- bzw. X-PNO-Basis eingeführt und alle Rechenschritte erfolgen analog zu kanonischen MP2-F12. Es werden lediglich die Kontraktionen über MO- und CABS-Indices durch Kontraktionen über die entsprechenden PNO- und X-PNO-Indices ersetzt, was dazu führt, dass hauptsächlich bestehender Code angepasst werden muss. Daher soll dieser Teil der PNO-MP2-F12-Implementierung nicht näher vertieft werden. Stattdessen soll auf die eingearbeiteten Änderungen eingegangen werden. Die Implementierungen von PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) werden dann detailreicher erörtert, da sie von Grund auf neu implementiert wurden.
Da für die obigen Größen nur die Diagonalelemente benötigt werden und alle Kontraktionen über PNO-Indices erfolgen, skalieren die Rechenkosten zur Konstruktion der B-, V-, X- und $\mathcal{C}$-Intermediate linear mit der Anzahl an Paaren. Dies gilt nicht für die hierfür nötigen 4-Index-Zwischengrößen wie z. B. $r^{\widetilde{ij}}_{\bar{c}''\bar{L}}$, deren Konstruktion der zeitbestimmende Schritt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Effizienz dieses Schrittes mittels LDF verbessert. Dies soll im Folgenden erläutert werden: Für die Integrale über die Operatoren $\hat{o}_{12} = f_{12}$, $f_{12}g_{12}$ und f^2_{12} wird die Metrik des jeweiligen Operators für die V_{PQ}-Matrix verwendet, d. h. $V_{PQ} = (P|\hat{o}_{12}|Q)$. Dies ermöglicht die Auswertung wie in Gleichung 2.135 in einer paarspezifischen DF-Basis. Für den Operator $f^2_{12}r^2_{12}$ ist dies aber nicht möglich, da er (in seiner Implementierung) nicht strikt positiv definit ist. Hier muss auf robustes DF [122] zurückgegriffen werden:

$$(ip|f^2_{12}r^2_{12}|jq) \approx (ip|f^2_{12}r^2_{12}|jq)_{DF} = \sum_Q C^{(g_{12})}_{Qpi} B^{(f^2_{12}r^2_{12})}_{Qqj} + \sum_Q B^{(f^2_{12}r^2_{12})}_{Qpi} C^{(g_{12})}_{Qqj} \quad , \tag{4.10}$$

$$B^{(f^2_{12}r^2_{12})}_{Qpi} = \left(Q|f^2_{12}r^2_{12}|pi\right) - \frac{1}{2}\sum_P V^{(f^2_{12}r^2_{12})}_{QP} C^{(g_{12})}_{Ppi} \quad . \tag{4.11}$$

Die Konstruktion der 4-Indexintegrale aus den 3-Indexgrößen mittels der LDF-Näherung ist im Pseudocode 2 und 3 veranschaulicht. Im Vorfeld müssen die halbtransformierten

Integrale $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\mu i)$ berechnet werden. Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert, ist dies unter Ausnutzung des Schwarz-Screenings ein $\mathcal{O}(\mathcal{N}^2)$-Schritt. Im vorliegenden Fall werden aber sowohl die Integrale $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\mu i)$ als auch $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\mu'' i)$ benötigt, da neben PNO-Integralen auch X-PNO-Integrale auftreten. Für die PNO-Integrale erfolgt die Transformation direkt aus der AO-Basis und für X-PNO-Integrale aus der Vereinigungsmenge aus der AO- und CABS-Basis. Die halbtransformierten Integrale werden aus $(Q_{iu}|\hat{o}_{12}|\mu\nu)$ bzw. $(Q_{iu}|\hat{o}_{12}|\mu\nu'')$ berechnet. Die Entwicklungskoeffizienten der PNOs und X-PNOs in der AO-Basis werden aus denen in der MO-Basis berechnet, was stellvertretend für die F12-PNOs gezeigt wird:

$$d^{ij}_{\mu\bar{a}} = \sum_a C_{\mu a} d^{ij}_{a\bar{a}} \quad . \tag{4.12}$$

Dieser Schritt skaliert zwar kubisch mit der Systemgröße, hat aber einen geringen Vorfaktor. Die Transformation vom AO-Index in die PNO bzw. X-PNO-Basis skaliert mit $\mathcal{O}(PNV^{ij}X^{ij})$, wobei V die Anzahl an aktiven virtuellen Orbitalen bzw. PNOs, und P die Anzahl an Paaren angibt. Die Kosten sind somit im asymptotischen Limit quadratisch skalierend. Hinzu kommen noch die Kosten um das LDF-C-Intermediat als Lösung des Gleichungssystems

$$\sum_{Q_{ij}} V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} C^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{a}i} = (P_{ij}|\hat{o}_{12}|\bar{a}i) \tag{4.13}$$

zu bestimmen, welche mit $\mathcal{O}(PV^{ij}(X^{ij})^2)$ linear skalieren. Zur Lösung wird die Cholesky-Zerlegung $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} = \sum_{R_{ij}} I^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}R_{ij}} I^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}R_{ij}}$ der $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}}$-Matrix verwendet, um diesen Schritt möglichst effizient zu gestalten. Die Kosten der Kontraktion der LDF-Intermediate zu den 4-Indexintegralen skalieren ebenfalls linear, so dass für die Berechnung mittels LDF-Näherung im Maximum eine quadratische Skalierung angegeben werden kann, solange Gleichung 4.12 noch nicht die Kosten dominiert.
Der Fehler durch die LDF-Näherung wird durch den Schwellenwert T_{DF} kontrolliert, der die Größe der lokalen Auxiliarbasis festlegt. Bereits in Ref. [50] wurde aus Testrechnungen die Beziehung

$$\log_{10} T_{DF} \leq 0,5 + 0,5 \log_{10} T_{PNO} \tag{4.14}$$

zwischen T_{DF} und T_{PNO} hergeleitet, sodass der PNO-Fehler weiterhin limitierend ist. Diese Beziehung wurde für PNO-MP2-F12 nicht modifiziert. Rechnungen auf dem PNO-MP2-F12-Level zeigen eine ähnliche Abhängigkeit zu T_{DF}. In Abbildung 4.1 ist für einige ausgewählte Moleküle der Fehler durch die LDF-Näherung gegen den Schwellenwert T_{DF} aufgetragen. Es erfolgten Rechnungen für die Schwellenwerte von $T_{\mathrm{DF}} = 10^{-2}$ bis $T_{\mathrm{DF}} = 10^{-8}$ in der cc-pVDZ-F12-Basis. Der relative LDF-Fehler berechnet sich als

$$\Delta^{\mathrm{rel}}_{\mathrm{LDF}} = \left| \frac{E_{\mathrm{DF}} - E_{\mathrm{LDF}}}{E_{\mathrm{DF}}} \right| \quad , \tag{4.15}$$

wobei E_{DF} und E_{LDF} die Korrelationsenergie ohne LDF- (konventionelle DF-Näherung) respektive mit LDF-Näherung darstellen. Der relative Fehler nimmt systematisch mit T_{DF}

ab. Einige Knicke rühren daher, dass der LDF-Fehler sowohl positiv als auch negativ sein kann und an diesen Stellen ein Vorzeichenwechsel des Fehlers stattgefunden hat. Dennoch zeigt sich ein recht glatter Verlauf mit schnell sinkenden Fehlern. Die Kurven für die diversen Beispiele liegen recht nahe beieinander, so dass keine große Streuung vorliegt.
Bereits bei $T_{\mathrm{DF}} = 10^{-2}$ ist der Fehler kleiner als 10^{-4} und nimmt weiter mit T_{DF} ab. Wird kein Punkt mehr angezeigt, ist der Fehler durch das LDF Null, d. h. die volle Auxiliarbasis wird verwendet. In allen Fällen ist dies für $T_{\mathrm{DF}} = 10^{-8}$ der Fall. Bei den kleineren Systemen tritt es auch etwas früher auf. Bei dem Phe-Val-Asn zeigt sich gegen Ende eine langsame Konvergenz, aber der relative Fehler ist dann aber schon im Bereich von 10^{-8}. Für alle sinnvollen Anwendungen wäre der PNO-Fehler deutlich größer. Aus den Daten von Ref. [131] lässt sich zusätzlich schließen, das der Fehler in dem Punkt geringer ist als der typischerweise zu erwartende DF-Fehler (in einer vollen Auxiliarbasis), so dass dies kein Problem darstellt.

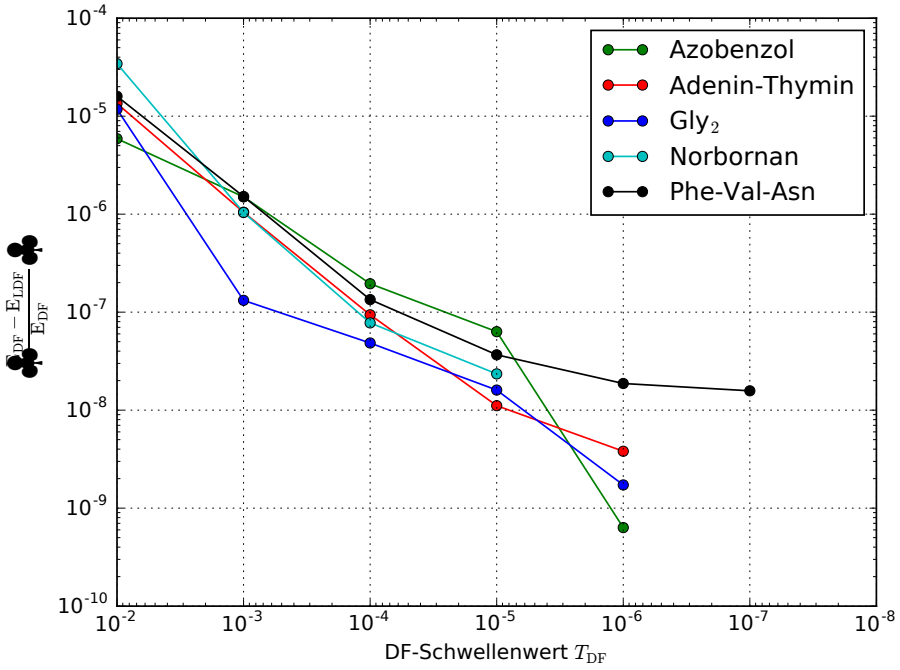


Abbildung 4.1. Abhängigkeit des Fehlers durch die LDF-Näherung vom Schwellenwert T_{DF}, der die Größe der Auxiliarbasis festlegt. Die Rechnungen erfolgten in der cc-pVDZ-F12-Basis.

Algorithmus 2 Konstruktion der 4-Indexintegrale $X^{ij}_{\bar{p}\bar{q}} = \langle \bar{p}\bar{q}|\hat{o}_{12}|ij\rangle$ in der (pre-)PNO-Basis in LDF-Näherung. Die Indices $\bar{p}$ und $\bar{q}$ stehen stellvertretend für alle Arten von PNOs und können sich im Typ unterscheiden. Zur einfacheren Notation wird die vereinigte AO-Basis μ'' verwendet. Die Berechnungen und Transformationen erfolgen aber jeweils in der nötigen Untermenge.

Konstruiere PNO-Entwicklungskoeffizienten in der AO/AO+CABS-Basis:

- $C_{\mu''\bar{p}} = \sum_p C_{\mu''p} d_{p\bar{p}}$
- $C_{\nu''\bar{q}} = \sum_q C_{\nu''q} d_{q\bar{q}}$

Erzeuge Submatrix $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}}$ der vollen Matrix $V^{(\hat{o}_{12})}_{PQ} = (P|\hat{o}_{12}|Q)$

- $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} \leftarrow V^{(\hat{o}_{12})}_{PQ}$ (Kopiervorgang)

Lese 3-Indexintegrale:

- $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\mu''i)$ und $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\nu''j)$ ein

Transformiere AO-Index z. B. in die pre-PNO-Basis:

- $\Big(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\bar{p}i\Big) = \sum_{\mu''} \Big(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\mu''i\Big) C_{\mu''\bar{p}}$
- $\Big(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\bar{q}j\Big) = \sum_{\nu''} \Big(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\nu''j\Big) C_{\nu''\bar{q}}$

Cholesky-Zerlegung:

- $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} = \sum_{R_{ij}} I^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}R_{ij}} I^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}R_{ij}}$

Löse Gleichungssystem mittels $I^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}R_{ij}}$

- $\sum_{Q_{ij}} V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} C^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{p}i} = (\,P_{ij}|\,\hat{o}_{12}|\bar{p}i)$

Berechne 4-Indexintegrale in der pre-PNO-Basis:

- $X^{ij}_{\bar{p}\bar{q}} = \sum_{Q_{ij}} C^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{p}i} \,(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\bar{q}j)$

Algorithmus 3 Verwendung der robusten LDF-Näherung zur Konstruktion der 4-Indexintegrale $X^{ij}_{\bar{p}\bar{q}} = \langle \bar{p}\bar{q}|\hat{o}_{12}|ij\rangle$ in der (pre-)PNO-Basis. Die Indices $\bar{p}$ und $\bar{q}$ stehen stellvertretend für alle Arten von PNOs und können sich im Typ unterscheiden. Zur einfacheren Notation wird die vereinigte AO-Basis μ'' verwendet. Die Berechnungen und Transformationen erfolgen aber jeweils in der nötigen Untermenge.

Konstruiere PNO-Entwicklungskoeffizienten in der AO/AO+CABS-Basis:

- $C_{\mu''\bar{p}} = \sum_p C_{\mu''p} d_{p\bar{p}}$
- $C_{\nu''\bar{q}} = \sum_q C_{\nu''q} d_{q\bar{q}}$

Erzeuge Submatrix $V^{(g_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}}$ der vollen Matrix $V^{(g_{12})}_{PQ} = (P|g_{12}|Q)$

- $V^{(g_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} \leftarrow V^{(g_{12})}_{PQ}$ (Kopiervorgang)

Erzeuge Submatrix $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}}$ der vollen Matrix $V^{(\hat{o}_{12})}_{PQ} = (P|\hat{o}_{12}|Q)$

- $V^{(\hat{o}_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} \leftarrow V^{(\hat{o}_{12})}_{PQ}$ (Kopiervorgang)

Lese Integrale für $\hat{o}_{12}$ und g_{12} ein:

- $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\mu''i)$, $(Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\nu''j)$ sowie $(Q_{ij}|g_{12}|\mu''i)$ und $(Q_{ij}|g_{12}|\nu''j)$

Transformation in die pre-PNO-Basis wie in Code 2

Cholesky-Zerlegung:

- $V^{(g_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} = \sum_{R_{ij}} I^{(g_{12})}_{P_{ij}R_{ij}} I^{(g_{12})}_{Q_{ij}R_{ij}}$

Löse Gleichungssysteme mittels $I^{(g_{12})}_{P_{ij}R_{ij}}$ und $I^{(g_{12})}_{P_{ij}R_{ij}}$:

- $\sum_{Q_{ij}} V^{(g_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} C^{(g_{12})}_{Q_{ij}\bar{p}i} = (P_{ij}|g_{12}|\bar{p}i)$
- $\sum_{Q_{ij}} V^{(g_{12})}_{P_{ij}Q_{ij}} C^{(g_{12})}_{Q_{ij}\bar{q}j} = (P_{ij}|g_{12}|\bar{q}j)$

Konstruiere robuste DF-Intermediate:

- $B^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{p}i} = (Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\bar{p}i) - \frac{1}{2}\sum_{P_{ij}} V^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}P_{ij}} C^{(g_{12})}_{P_{ij}\bar{p}i}$
- $B^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{q}j} = (Q_{ij}|\hat{o}_{12}|\bar{q}j) - \frac{1}{2}\sum_{P_{ij}} V^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}P_{ij}} C^{(g_{12})}_{P_{ij}\bar{q}j}$

Berechne 4-Indexintegrale in der pre-PNO-Basis:

- $X^{ij}_{\bar{p}\bar{q}} = \sum_{Q_{ij}} C^{(g_{12})}_{Q_{ij}\bar{p}i} B^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{q}j} + \sum_{Q_{ij}} B^{(\hat{o}_{12})}_{Q_{ij}\bar{p}i} C^{(g_{12})}_{Q_{ij}\bar{q}j}$

4.2. Effizienz der PNO-MP2-F12-Implementierung

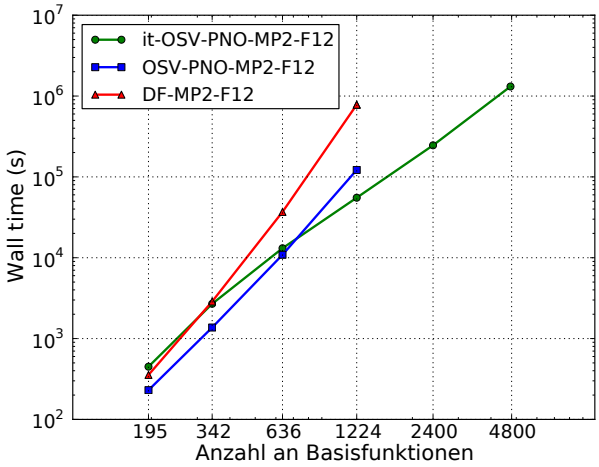


Abbildung 4.2. Wall-Time (s) für sequentielle Rechnungen an den Glycin-Ketten $(\mathrm{Gly})_n$ mit $n = 1, 2, 4, 8, 16, 32$ in der cc-pVDZ-F12-Basis mit der kanonischen DF-MP2-F12 und zwei PNO-MP2-F12-Varianten bei einem PNO-Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$.

Tabelle 4.1. Ermittelte Potenzgesetze für die Wall-Time der kanonischen DF-MP2-F12-Implementierung sowie der beiden PNO-MP2-F12-Varianten in der Basis cc-pVDZ-F12.

T_{PNO}	PNO-MP2-F12	PNO-MP2-F12 (alt)	DF-MP2-F12
10^{-6}	$10^{-2,89} N_{bas}^{2,42}$	$10^{-5,43} N_{bas}^{3,37}$	$10^{-6,47} N_{bas}^{3,93}$
10^{-7}	$10^{-2,81} N_{bas}^{2,44}$	$10^{-5,48} N_{bas}^{3,41}$	$10^{-6,47} N_{bas}^{3,93}$
10^{-8}	$10^{-2,81} N_{bas}^{2,47}$	$10^{-5,59} N_{bas}^{3,48}$	$10^{-6,47} N_{bas}^{3,93}$

Um die Effizienz der PNO-Implementierung zu überprüfen, wurden Rechnungen an Glycinketten als Modellsystem durchgeführt und die Wall-Time[I] mit der kanonischen Implementierung im TURBOMOLE[132] verglichen.
Für PNO-MP2-F12 erfolgte ein Vergleich zu der kanonischen DF-MP2-F12-Implementierung sowie der $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierenden PNO-MP2-F12-Variante ohne iterative Erzeugung der OSVs.

[I] Differenz der Uhrzeit zwischen Programmstart und Programmende, die neben der reinen Rechenzeit auch die Zeit für I/O berücksichtigt.

Die Wall-Time ist in Abbildung 4.2 doppellogarithmisch aufgetragen. Für beide PNO-Varianten zeigt sich eine frühe Gewinnschwelle zur kanonischen Implementierung. Ab ca. 350 Basisfunktionen ist die it-OSV-PNO-MP2-F12-Methode effizienter als das kanonische Gegenstück. Der Crossover mit der anderen PNO-MP2-F12-Variante ist etwas später, aber immer noch bei einer sinnvollen Systemgröße. Die nötige Wall-Time in diesem Punkt beträgt ca. 3 Stunden und die der kanonischen Implementierung 9 Stunden. Bei so geringen Zeitdifferenzen ist auf Grund der höheren Genauigkeit die kanonische Variante noch vorzuziehen. Erst bei Rechnungen, die im kanonischen Fall um einen Tag dauern, ist der Einsatz PNO basierter Algorithmen sinnvoll und in diesen Fällen bietet die $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierende PNO-MP2-F12-Variante keine Vorteile mehr gegenüber der in dieser Arbeit entstandenen PNO-MP2-F12-Methode. Es zeigt sich, dass sich mit der aktuellen PNO-MP2-F12-Version Rechnungen an deutlich größeren Systemen durchführen lassen als mit kanonischen MP2-F12 oder $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierenden PNO-MP2-F12.
Die effektive Skalierung der verschiedenen Methoden wurde analysiert, indem die Datenpunkte aus einer Auftragung der Wall-Time gegen die Anzahl an Basisfunktionen gegen ein Potenzgesetz der Form $10^b \cdot N_{\text{bas}}^n$ gefittet wurden. Die Ergebnisse für die verschiedene PNO-Schwellenwerte sind in Tabelle 4.1 zu finden. Es zeigt sich eine effektive sub-kubische Skalierung für die it-OSV-PNO-MP2-F12-Variante. Die Steigung ist deutlich kleiner als für OSV-PNO-MP2-F12. An dem Datenmaterial zeigt sich auch, dass die kanonischen Rechnungen in dem ausgewählten Bereich (noch) durch $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-Schritte dominiert werden. Für noch größere Systeme wird die Skalierung aber in $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$ übergehen.

4.3. Zusammenfassung

Für PNO-MP2-F12 können die benötigten F12-Intermediate mit geringem Aufwand aus MP2-F12 adaptiert werden. Es ist lediglich nötig, sie in der F12-PNO- bzw. X-PNO-Basis zu formulieren, was im Rahmen dieser Arbeit geschehen ist. Zur Effizienzsteigerung und Eliminierung aller $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-Schritte werden alle 4-Indexintegrale mit Hilfe der LDF-Näherung berechnet. Die Fehler durch diese Näherung sind klein und lassen sich so kontrollieren, dass die Genauigkeit der Methode weiterhin durch die PNO-Abschneidung limitiert ist.
PNO-MP2-F12 zeigt einen frühen Crossover zu kanonischen MP2-F12 bezüglich der Rechenzeiten und erlaubt Rechnungen an deutlich größeren Systemen. Der Vergleich mit einer älteren $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierenden PNO-MP2-F12-Variante zeigt ebenfalls eine frühe Gewinnschwelle, so dass es kein Argument gibt in folgenden Arbeiten sowohl die $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ als $\mathcal{O}(\mathcal{N}^3)$-skalierende Variante zu pflegen.

5. Details der PNO-CCSD-Implementierungen

Neben PNO-MP2-F12 erfolgte ebenfalls eine Implementierung der explizit korrelierten PNO-CCSD-Varianten PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*), die im folgenden Kapitel näher vorgestellt werden sollen. Hierzu werden zunächst die wichtigsten Gleichungen für PNO-CCSD zusammengefasst und im Anschluss die nötigen Intermediate für PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) in der F12- und X-PNOs-Basis formuliert. Ferner wird demonstriert wie sich diese effizient berechnen lassen. Analog zur Vorstellung von PNO-MP2-F12 erfolgt ein Vergleich zu kanonischen Methoden zur Analyse der Effizienz.

5.1. Das konventionelle PNO-CCSD-Modell

Da das Augenmerk dieser Arbeit nicht auf dem konventionellen PNO-CCSD-Modell liegt und Teile auch aus anderen Arbeiten stammen[133–136], sollen an dieser Stelle die Intermediate für die Vektorfunktion nur kurz in Tabelle 5.1 zusammengefasst werden. In der Nomenklatur wird ab dieser Stelle nicht mehr explizit auf den hybriden OSV-PNO-Ansatz hingewiesen, da die Energieunterschiede geringer sind als der PNO-Fehler. Es entfällt daher der Präfix OSV-, aber dennoch wird der hybride Ansatz durchweg verwendet.
Im PNO-CCSD, sowie später auch bei den explizit korrelierten Varianten werden die Residuen der Singles-Vektorfunktion in der vollen virtuellen Basis ausgedrückt. Es wäre möglich sie in der OSV-Basis zu formulieren, da die Berechnung in der derzeitigen Implementierung nur moderat zu den Gesamtkosten beiträgt, wurde davon Abstand genommen.
Im explizit korrelierten Teil werden dann Ähnlichkeiten zu den konventionellen Termen ausgenutzt, um eine gemeinsame Implementierung zu ermöglichen.
Die PNO-CCSD-Energie wird über eine Lagrangefunktion berechnet, welche die Residuen als Randbedingungen enthält:

$$L_{\mathrm{CCSD}} = \sum_{ia} t_a^i \left(\hat{F}_a^i + 2\Omega_a^i\right) + (2 - \delta_{ij}) \sum_{i \leq j} \sum_{\bar{a}\bar{b}} \left(2t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} - t_{\bar{a}\bar{b}}^{ji}\right) \left(K_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} + \Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}\right) \tag{5.1}$$

Tabelle 5.1. Singles Ω_a^i und Doubles $\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}$ der PNO-CCSD-Vektorfunktion.

Singles	Doubles
$\Omega_a^{i,\mathrm{G}} = \sum_\mu \Lambda_{\mu a}^p \underbrace{\sum_{Q_{i_u}\nu} \Gamma_{\nu i}^{Q_{i_u}} (Q_{i_u}\|\mu\nu)}_{\sigma_\mu^{i,\mathrm{G}}}$	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{A}} = \sum_{kl} \sum_{\bar{a}_{kl}\bar{b}_{kl}} S_{\bar{a}_{ij}\bar{a}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{b}_{ij}\bar{b}_{kl}}^{ij,kl} t_{\bar{a}_{kl}\bar{b}_{kl}}^{kl} \times \left(\hat{K}_{kl}^{ij} + \Gamma_{kl}^{T2,ij}\right)$
$\Omega_a^{i,\mathrm{H}} = -\sum_{dkl} \left(2t_{\bar{a}\bar{d}}^{kl} - t_{\bar{d}\bar{a}}^{kl}\right) \hat{g}_{\bar{d}i}^{lk} = -\sum_{\bar{a}} d_{a\bar{a}}^{ij} \left(\sum_{Q_{kl}k} Y_{\bar{a}k}^{Q_{kl}} (Q_{kl}\hat{\|}ik) + \sum_{Q_{kl}l} Y_{\bar{a}l}^{Q_{kl}} (Q_{kl}\hat{\|}il)\right)$	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{B}} = \sum_{\bar{c}\bar{d}} t_{\bar{c}\bar{d}}^{ij} \breve{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}\bar{d}} + \sum_{kl} t_{\bar{a}_{ij}}^{k} t_{\bar{b}_{ij}}^{l} \Gamma_{kl}^{T2,ij}$
$\Omega_a^{i,\mathrm{I}} = -\sum_k \sum_{\bar{a}} d_{a\bar{a}}^{ij} \sum_{\bar{c}} \left(2t_{\bar{a}\bar{c}}^{ik} - t_{\bar{c}\bar{a}}^{ik}\right) \hat{F}_{\bar{c}}^{k}$	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{C}} = -\left(\frac{1}{2} + \hat{P}_{ab}\right) \sum_k \sum_{\bar{b}_{kj}\bar{c}_{kj}} \Big(J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{ik} + J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{T1o,ik} + \sum_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}} S_{\bar{a}_{ij}\bar{a}_{ik}}^{ij,ik} \left[J_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}}^{T1v,ik} + C_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}}^{T2,ik}\right] \times S_{\bar{c}_{ik}\bar{c}_{jk}}^{ik,jk}\Big) t_{\bar{b}_{kj}\bar{c}_{kj}}^{kj} S_{\bar{b}_{jk}\bar{b}_{ij}}^{jk,ij}$
$\Omega_a^{i,\mathrm{J}} = \sum_\mu \Lambda_{\mu a}^p \Big(\sum_\nu \bar{J}_{\mu\nu} \Lambda_{\nu i}^h - \sum_j \sum_{Q_{j_u}} (Q_{j_u}\|\mu\bar{j}) C_{Q_{j_u}j\hat{i}}\Big)$	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{D}} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\bar{b}_{jk}\bar{c}_{jk}} \left(L_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{ik}}^{ik} + L_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{jk}}^{T1,ik} + D_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{jk}}^{T2,ik}\right) \times u_{\bar{c}_{jk}\bar{b}_{jk}}^{kj} S_{\bar{b}_{jk}\bar{b}_{ij}}^{jk,ij}$
	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{E1}} = -\sum_{\bar{c}} t_{\bar{a}\bar{c}}^{ij} \sum_{bc} d_{b\bar{b}}^{ij} d_{c\bar{c}}^{ij} \times \left(\sum_{kl} \sum_{\bar{b}_{kl}\bar{c}_{kl}} d_{b\bar{b}}^{kl} E_{\bar{a}_{kl}\bar{c}_{kl}}\right) d_{c\bar{c}}^{kl}$
	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{E2}} = -\sum_k \left(\sum_{\bar{a}_{ik}\bar{b}_{ik}} S_{\bar{a}_{ik}\bar{a}_{jk}}^{ik,jk} S_{\bar{b}_{ik}\bar{b}_{jk}}^{ik,jk} t_{\bar{a}_{ik}\bar{b}_{ik}}^{ik}\right) E_{jk}$
	$\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,\mathrm{F}} = (\bar{a}i\hat{\|}\bar{b}j) = \sum_{Q_{ij}} C_{Q_{ij}\bar{a}i} (Q_{ij}\|\bar{b}j)$

Notation einiger Intermediate

$Y_{Q_j,\bar{a}j} = \sum_{\bar{b}} \left(2t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} - t_{\bar{a}\bar{b}}^{ji}\right) C_{Q_{ij},\bar{b}j}$	$\breve{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}\bar{d}} = g_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}\bar{d}} - \sum_k \left(g_{k\bar{b}}^{\bar{c}\bar{d}} t_{\bar{a}}^{k} + g_{\bar{a}k}^{\bar{c}\bar{d}} t_{\bar{b}}^{k}\right)$
$(Q_{j_u}\|\mu\bar{j}) = \sum_\nu (Q_{j_u}\|\mu\nu) \Lambda_{\nu j}^h$	$\bar{\Lambda}_{\mu j}^h = \sum_b C_{\mu b} t_b^j$
$\bar{J}_{\mu\nu} = \sum_Q \bar{j}_Q (Q\|\mu\nu)$	$\bar{j}_Q = \sum_j \sum_{P_{j_u}} [V^{(j)}]_{Q_{j_u}P_{j_u}}^{-1} \sum_\mu (P_{j_u}\|\mu j) \bar{\Lambda}_{\mu j}^h$
$\Gamma_{\nu i}^{Q_{i_u}} = \sum_{j\in\mathcal{J}(i)} \sum_{\bar{a}_{ij}} Y_{\bar{a}_{ij}i}^{Q_{ij}} C_{\bar{a}_{ij}\nu}$	$E_{\bar{a}\bar{c}} = \sum_{\bar{d}} t_{\bar{a}\bar{d}}^{kl} \tilde{K}_{\bar{d}\bar{c}}^{lk}$
$\sigma_\mu^{j,\mathrm{JG}} = 2J_{\mu j} - K_{\mu j} + \sigma_\mu^{j,\mathrm{G}}$	$E_{jk} = \sum_\mu C_{\mu k} \sigma_\mu^{j\mathrm{JG}}$
$J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{jk}}^{T1o,ik} = -\sum_{lc} t_{\bar{a}_{ij}}^{l} J_{lc}^{ik} d_{c\bar{a}}^{jk}$	$J_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}}^{T1v,ik} = \sum_{\bar{b}_{ik}} t_{\bar{b}_{ik}}^{i} J_{\bar{a}_{ik}k}^{\bar{b}_{ik}k}$

$$\Gamma_{kl}^{T2,ij} = \sum_{\bar{c}_{ij}\bar{d}_{ij}} t_{\bar{c}_{ij}\bar{d}_{ij}}^{ij} \sum_{\bar{c}_{kl}\bar{d}_{kl}} S_{\bar{c}_{ij}\bar{c}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{d}_{ij}\bar{d}_{kl}}^{ij,kl} \hat{K}_{\bar{c}_{kl}\bar{d}_{kl}}^{kl}$$

$$C_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}}^{T2,ik} = -\frac{1}{2} \sum_l \sum_{\bar{a}_{il}} \left(\sum_{\bar{d}_{il}} K_{\bar{c}_{ik}\bar{d}_{il}}^{lk} \left(t_{ba_{il}\bar{d}_{il}}^{li} + 2t_{\bar{a}_{il}}^{l} t_{\bar{d}_{il}}^{i}\right)\right) S_{\bar{a}_{il}\bar{a}_{ik}}^{il,ik}$$

$$L^{T1,ik} = -\sum_l \left(\sum_a d_{a\bar{a}}^{ij} t_a^l\right) \left(\sum_c L_{lc}^{ik} d_{c\bar{a}}^{jk}\right) + \sum_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}} S_{\bar{a}_{ij}\bar{a}_{ik}}^{ij,ik} L_{\bar{a}_{ik}\bar{c}_{ik}}^{\bar{b}_{ik}k} \left(\sum_b t_b^i d_{b\bar{b}}^{ik}\right) S_{\bar{c}_{jk}\bar{a}_{ik}}^{jk,ik}$$

$$D_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{jk}}^{T2,ik} = \sum_{\bar{c}_{ik}} S_{\bar{c}_{jk}\bar{c}_{ik}}^{jk,ik} \sum_{\bar{a}_{ik}} S_{\bar{a}_{ik}\bar{a}_{ij}}^{ik,ij} \left[\frac{1}{2} \sum_l \sum_{\bar{a}_{il}} \left(\sum_{\bar{d}_{il}} \tilde{K}_{\bar{c}_{ik}\bar{d}_{il}}^{kl} u_{\bar{d}_{il}\bar{a}_{il}}^{li}\right) S_{\bar{a}_{il}\bar{a}_{ik}}^{il,ik}\right]$$

5.2. Die explizit korrelierten PNO-CCSD-Modelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die explizit korrelierten CCSD-Varianten CCSD[F12] und CCSD(F12*) für eine Verwendung mit PNOs adaptiert. Dazu wurden die kanonischen Ausdrücke, die in Kapitel 2.4.5 vorgestellt wurden, in der PNO-Basis bzw. X-PNO-Basis formuliert und weitere Näherungen eingeführt, wenn dies nötig war um eine effiziente Implementierung zu gewährleisten. Diese Schritte sollen im Folgenden erörtert werden.

5.2.1. PNO-CCSD[F12]

Für PNO-CCSD[F12] werden zusätzlich zu den PNO-CCSD-Termen die explizit korrelierten Terme $\mathcal{U}_a^i$, $\mathcal{C}_a^i$, $\mathcal{V}_a^i$, $\mathcal{C}_{ab}^{ij}$, $\mathcal{V}_{ab}^{ij}$ und $\mathcal{U}_{ab}^{ij}$ benötigt. Das Intermediat $\mathcal{C}_{ab}^{ij}$ ist bereits aus PNO-MP2-F12 vorhanden und muss daher nicht neu implementiert werden. Dies gilt nicht für die anderen Größen. Bei ihrer Implementierung sollen Ähnlichkeiten zu konventionellen Termen im PNO-CCSD ausgenutzt werden um keinen redundanten Code zu erzeugen und um auf bestehende Abläufe zurückgreifen zu können. So lässt sich beispielsweise

$$\mathcal{C}_a^i = \sum_j \sum_{\bar{a}} d_{a\bar{a}}^{ij} \sum_{\bar{c}'} \left(2r_{\bar{a}\bar{c}'}^{\widetilde{ij}} - r_{\bar{a}\bar{c}'}^{\widetilde{ji}} \right) \Big(\sum_{c'} F_{jc'} d_{c'\bar{c}'}^{ij} \Big) \tag{5.2}$$

in der PNO-Basis mit den selben Techniken wie beim I-Term

$$\Omega_a^{i,\mathrm{I}} = -\sum_k \sum_{\bar{a}} d_{a\bar{a}}^{ij} \sum_{\bar{c}} \left(2t_{\bar{a}\bar{c}}^{ik} - t_{\bar{c}\bar{a}}^{ik} \right) \hat{F}_{\bar{c}}^k \tag{5.3}$$

berechnen, indem eine Verallgemeinerung der auftretenden Dimensionen eingeführt wird. Der besetzt-CABS Block der Fockmatrix $F_{jc'}$ ist aus dem PNO-MP2-F12 vorhanden und kann eingelesen werden. Ferner ist die Zwischengröße $\mathcal{U}_a^i$ ein Analogon zu dem H-Term

$$\Omega_a^{i,\mathrm{H}} = -\sum_{dkl} \left(2t_{\bar{a}\bar{d}}^{kl} - t_{\bar{d}\bar{a}}^{kl} \right) \hat{g}_{\bar{d}i}^{lk} \tag{5.4}$$

und kann daher mit denselben Strategien ausgewertet werden. Eine nähere Auswertung von $\mathcal{U}_a^i$ in der PNO-Basis ergibt

$$\mathcal{U}_a^i = -\sum_{kl} \sum_{\bar{a}} d_{a\bar{a}}^{kl} \sum_{\bar{d}'} \left(2r_{\bar{a}\bar{d}'}^{\widetilde{kl}} - r_{\bar{a}\bar{d}'}^{\widetilde{lk}} \right) (l\bar{d}'|ki) \quad . \tag{5.5}$$

Zur Berechnung wird das Intermediat $Y_{Q_{ij},\bar{a}j}$ verwendet, um einen geringen I/O zu gewährleisten. $Y_{Q_{ij},\bar{a}j}$ lässt sich in zwei Schritte berechnen als:

$$C_{Q_j,\bar{b}'j} = \sum_{P_{ju}} \left(j\bar{b}'|P_{j_u} \right) \left[{}^{j_u}V^{-1} \right]_{P_{ju}Q_{ju}} \tag{5.6}$$

und

$$Y_{Q_j,\bar{a}j} = \sum_{\bar{b}'} \left(2r_{\bar{a}\bar{b}'}^{\widetilde{ij}} - r_{\bar{a}\bar{b}'}^{\widetilde{ji}} \right) C_{Q_j,\bar{b}'j} \quad . \tag{5.7}$$

In einer Schleife über die LMOs k und l werden die einzelnen Beiträge berechnet. Dies stellt Pseudocode 4 näher dar. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass alle Routinen dahingehend optimiert wurden den I/O zu reduzieren. Dazu erfolgt das Einlesen und Schreiben von Größen batch-weise, d. h. es wird z. B. überprüft, wie viele der Integrale $(Q_{kl}|ik)$ gleichzeitig im Hauptspeicher gehalten werden können. Diese Menge wird dann in einem Batch eingelesen und/oder geschrieben. Die nötigen Anpassungen an den Schleifenstrukturen sind nicht kompliziert, aber werden hier und im Folgenden nicht im Pseudocode aufgezeigt, da es nicht zum Verständnis beiträgt. Hingegen wird angedeutet, wie die Rechenschritte mit der Systemgröße als Gesamtschritt[I] skalieren. Die hierbei auftretenden Dimensionen wurden im Laufe des Textes bereits definiert, aber sind zur Übersicht ebenfalls im Abschnitt A.7 des Anhangs zu finden.

Algorithmus 4 Berechnung des $\mathcal{U}_a^i$ Intermediates in der PNO-Basis.

- Berechne Integrale $(Q|ij)$ $\sim \mathcal{O}(O^2\mathcal{N})$
- Berechne $C_{Q_{ij},\bar{b}'j} = \sum_{P_{ij}} (j\bar{b}'|P_{ij})[{}^{(ij)}V^{-1}]_{P_{ij}Q_{ij}}$ $\sim \mathcal{O}(PV^{ij}(X^{ij})^2)$
- Berechne $Y_{Q_{ij},\bar{a}ij} = \sum_{\bar{b}'} \left(2\widetilde{r}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}'} - \widetilde{r}^{ji}_{\bar{a}\bar{b}'}\right) C_{Q_{ij},\bar{b}'j}$ $\sim \mathcal{O}(PV^{ij}V^{nij}X^{ij})$

for LMOs l **do**

- Lese $(Q_{l_u}|il)$

for LMOs $k \leq l$ **do**

- Lese $(Q_{kl}|ik)$
- Lese $Y_{Q_{kl},\bar{a}k}$ und $Y_{Q_{kl},\bar{a}l}$

Kontraktion der Integrale:

- $\Omega^i_{\bar{a}} = \sum_{Q_{kl}i,kl} \left[Y_{Q_{kl},\bar{a}k}\,(Q_{kl}|ik) + Y_{Q_{kl},\bar{a}l}\,(Q_{kl}|il)\right]$ $\sim \mathcal{O}(POV^{ij}X^{ij})$

Projiziere Ergebnis auf vollen Raum und füge es $\mathcal{U}_a^i$ Intermediat hinzu:

- $\mathcal{U}_a^i \mathrel{-}= \sum_{\bar{a}} d_{a\bar{a}}\Omega^i_{\bar{a}}$ $\sim \mathcal{O}(PVV^{ij})$

end for

end for

[I] Beinhaltet z. B. schon ebenfalls angedeutete Schleifen.

Bei dem Term $\mathcal{V}_a^i$ handelt es sich um einen komplizierteren Ausdruck, aber Zwischenschritte in der Berechnung von $\mathcal{U}_a^i$ können dennoch ausgenutzt werden. Durch Einsetzen des paarspezifischen Projektors ergibt sich

$$\Omega_a^{G',i} = \sum_l \left(2\mathcal{V}_{al}^{il} - \mathcal{V}_{al}^{li}\right) \tag{5.8}$$

$$= \sum_l \delta_{jl}\left(2 - \hat{P}_{ij}\right)\Big[v_{al}^{\widetilde{ij}} - \sum_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} r_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}}^{\widetilde{ij}} g_{al}^{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} - \sum_{\bar{c}\bar{d}} r_{\bar{c}\bar{d}}^{\widetilde{ij}} g_{al}^{\bar{c}\bar{d}} \tag{5.9}$$

$$- \sum_{\bar{c}''\bar{L}} r_{\bar{c}''\bar{L}}^{\widetilde{ij}} g_{al}^{\bar{c}''\bar{L}} - \sum_{\bar{K}\bar{d}''} r_{\bar{K}\bar{d}''}^{\widetilde{ij}} g_{al}^{\bar{K}\bar{d}''}\Big]$$

$$= \sum_j \left[\tfrac{5}{8}(ai|f_{12}g_{12}|jj) - \tfrac{1}{8}(aj|f_{12}g_{12}|ji)\right] \tag{5.10}$$

$$- \sum_{\bar{c}\bar{d},j}\left(2r_{\bar{c}\bar{d}}^{\widetilde{ij}} - r_{\bar{d}\bar{c}}^{\widetilde{ij}}\right)(j\bar{d}|a\bar{c}) - \sum_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}},j}\left(2r_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}}^{\widetilde{ij}} - r_{\bar{\bar{L}}\bar{\bar{K}}}^{\widetilde{ij}}\right)(j\bar{\bar{L}}|a\bar{\bar{K}})$$

$$- \sum_{\bar{c}''\bar{L}j}\left(2r_{\bar{c}''\bar{L}}^{\widetilde{ij}} - r_{\bar{c}''\bar{L}}^{\widetilde{ji}}\right)(\bar{L}j|a\bar{c}'') - \sum_{\bar{L}\bar{c}''j}\left(2r_{\bar{K}\bar{c}''}^{\widetilde{ij}} - r_{\bar{K}\bar{c}''}^{\widetilde{ji}}\right)(\bar{c}''j|a\bar{K}) \quad .$$

Der erste Term wird in der LDF-Näherung in einer gesonderten Routine berechnet. Die Faktoren von $\frac{5}{8}$ und $-\frac{1}{8}$ resultieren aus dem Geminal-Koeffizienten $v_{pq}^{\widetilde{ij}} = \frac{3}{8}v_{pq}^{ij} + \frac{1}{8}v_{pq}^{ji}$. Die anderen Bestandteile von $\mathcal{V}_a^i$ weisen eine gemeinsame Struktur auf, die sich ausnutzen lässt, um die Beiträge mit einem vereinheitlichten Schema zu berechnen. Dazu werden diese Beiträge mit verallgemeinerten Indices p und q als

$$\mathcal{V}_a^i \mathrel{+}= \sum_{\bar{p}\bar{q},j} s_{\bar{p}\bar{q}}^{\widetilde{ij}}\,(j\bar{q}|a\bar{p}) \tag{5.11}$$

formuliert. Zur Auswertung wurden ähnliche Techniken wie für $\mathcal{U}_a^i$ angewandt, wie es in Pseudocode 5 veranschaulicht wird, der die gesamte Berechnung von $\mathcal{V}_a^i$ skizziert. Dabei erfolgt die Berechnung der einzelnen Beiträge in der AO-Basis. Die Integrale $\frac{5}{8}(\mu i|f_{12}g_{12}|jj) - \frac{1}{8}(\mu j|f_{12}g_{12}|ji)$ werden vorweg in einer gesonderten Routine berechnet und zur Initialisierung von $\mathcal{V}_\mu^i$ eingelesen. Ferner werden die nötigen $C_{Q_{iu},\bar{q}j}$-Intermediate für die verschiedenen PNO-Typen ausgerechnet. Im Anschluss folgt eine Schleife über Paare von PNO-Typen, die im Projektor enthalten sind. Hier werden zunächst die $C_{Q_{iu},\bar{q}j}$-Intermediate mit den 4-Indexintegralen über den Korrelationsfaktor kontrahiert um die Y-Intermediate in der jeweiligen PNO-Basis zu erzeugen. Durch Kontraktion mit den 3-Index-LDF-Integralen in der AO-Basis und Summation über alle besetzten Indices j, die in den Paarlisten ij enthalten sind, wird der jeweilige Beitrag zu $\mathcal{V}_\mu^i$ berechnet. Außerhalb der Schleife über die Paare von PNO-Typen erfolgt die Transformation des AO-Indexes in die virtuelle MO-Basis. Die Formulierung in der AO-Basis hat den Vorteil, dass neben $\mathcal{V}_a^i$ ebenfalls $\mathcal{V}_k^i$ bestimmt werden kann, welches später noch für PNO-CCSD(F12*) benötigt wird.

Algorithmus 5 Berechnung des $\mathcal{V}_a^i$ Intermediates in der PNO-Basis.

- Berechne $\bar{v}_{\mu j}^{\widetilde{ij}} = \frac{5}{8}(\mu i|f_{12}g_{12}|jj) - \frac{1}{8}(\mu j|f_{12}g_{12}|ji)$ (LDF) $\sim \mathcal{O}(\mathcal{N}^2)$

Initialisiere $\mathcal{V}_\mu^i$ mit den Integralen aus der 1 im Projektor:

- $\mathcal{V}_\mu^i = \sum_j \frac{5}{8}(\mu i|f_{12}g_{12}|jj) - \frac{1}{8}(\mu j|f_{12}g_{12}|ji)$

Berechne für die verschiedenen Paare von PNO-Typen $\bar{p}\bar{q} = (\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}},\ \bar{c}''\bar{L},\ \bar{K}\bar{d}'',\ \bar{c}\bar{d})$:

- $C_{Q_{iu},\bar{q}j} = \sum_{P_{iu}} (j\bar{q}|P_{iu}) \left[{}^{iu}V^{-1}\right]_{P_{iu}Q_{iu}}$ $\sim \mathcal{O}(PV^{ij}(X^{iu})^2)$

Füge die anderen Beiträge aus dem Projektor hinzu:

for $\bar{p}\bar{q} = (\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}},\ \bar{c}''\bar{L},\ \bar{K}\bar{d}'',\ \bar{c}\bar{d})$ **do**

- Berechne $Y_{Q_{iu},\bar{p}ij} = \sum_{\bar{q}} s_{\bar{p}\bar{q}}^{\widetilde{ij}} C_{Q_{iu},\bar{q}j}$ $\sim \mathcal{O}(PV_1^{ij}V_2^{ij}X^{iu})$

if $\bar{c}''\bar{L}$ oder $\bar{K}\bar{d}''$ **then**

- Berechne $\Gamma_{Q_{iu},\nu''i} = \sum_{j\in\mathcal{J}(i)} \sum_{\bar{p}} Y_{Q_{iu},\bar{p}ij} C_{\nu''\bar{p}}$ $\sim \mathcal{O}(PV''^{ij}X^{iu}N'')$
- $\mathcal{V}_\mu^i = \mathcal{V}_\mu^i - \sum_{Q_{iu},\nu''} \Gamma_{Q_{iu},\nu''i}\,(Q_{iu}|\mu\nu'')$ $\sim \mathcal{O}(PN_p''X^{iu})$

else

- Berechne $\Gamma_{Q_{iu},\nu i} = \sum_{j\in\mathcal{J}(i)} \sum_{\bar{p}} Y_{Q_{iu},\bar{p}ij} C_{\nu\bar{p}}$ $\sim (PV^{ij}X^{iu}N)$
- $\mathcal{V}_\mu^i = \mathcal{V}_\mu^i - \sum_{Q_{iu},\nu} \Gamma_{Q_{iu},\nu''i}\,(Q_{iu}|\mu\nu)$ $\sim \mathcal{O}(PN_pX^{iu})$

end if

end for

Transformiere AO-Index in die virtuelle MO-Basis:

- $\mathcal{V}_a^i = \sum_\mu \mathcal{V}_\mu^i C_{\mu a}$ $\sim \mathcal{O}(PNV)$

Die noch fehlenden Beiträge für die Doubles können als

$$\mathcal{V}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} = v_{\bar{a}\bar{b}}^{\widetilde{ij}} - \sum_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} r_{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}}^{\widetilde{ij}} g_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}}} - \sum_{\bar{c}\bar{d}} r_{\bar{c}\bar{d}}^{\widetilde{ij}} g_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}\bar{d}} - \sum_{\bar{K}\bar{d}''} r_{\bar{K}\bar{d}''}^{\widetilde{ij}} g_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{K}\bar{d}''} - \sum_{\bar{c}''\bar{L}} r_{\bar{c}''\bar{L}}^{\widetilde{ij}} g_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}''\bar{L}} \tag{5.12}$$

und

$$\mathcal{U}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k\bar{c}'} \left(2K_{\bar{a}_{ij}\bar{c}'_{jk}} - J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}'_{jk}}\right) \sum_{\bar{b}_{jk}} \left(2r_{\bar{c}'_{kj}\bar{b}_{kj}}^{\widetilde{kj}} - r_{\bar{c}'_{kj}\bar{b}_{kj}}^{\widetilde{kj}}\right) S_{\bar{b}_{kj}\bar{b}_{ij}}^{kj,ij} \quad . \tag{5.13}$$

formuliert werden. Wie für $\mathcal{V}_a^i$ erfolgt bei $\mathcal{V}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}$ die Berechnung des Beitrages der Identität im Projektor separat. Im Anschluss werden die anderen Beiträge berücksichtigt. Die benötigten Integrale $g_{\bar{p}\bar{q}}^{\bar{r}\bar{s}}$ werden in der LDF-Näherung berechnet. Die Intermediate $r_{pq}^{\widetilde{ij}}$ sind bereits aus der PNO-Erzeugung vorhanden. Die Rechenschritte erfolgen analog zu Gleichung 5.12, wobei der Beitrag von $\bar{V}_1''\bar{O}_2 + \bar{O}_1\bar{V}_2''$ (beide letzten Terme) allerdings bereits als Nebenprodukt bei Zwischenschritten zur Berechnung der Integrale für den A- und B-Term als

$$-\hat{P}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} \sum_{Q_{ij}\bar{K}} A_{Q_{ij}\bar{K}\bar{a}}^{ij} B_{Q_{ij}\bar{K}\bar{b}} \tag{5.14}$$

berechnet wurde. Die hierzu neu eingeführten Intermediate sind definiert als

$$A^{ij}_{Q_{ij}\bar{K}\bar{a}} = \sum_{\nu}(Q_{ij}|\bar{a}\nu)\sum_{\bar{c}''} r^{\widetilde{ij}}_{\bar{K}\bar{c}''}C_{\nu\bar{c}''} \tag{5.15}$$

und

$$B_{Q_{ij}\bar{K}\bar{a}} = \sum_{P_{ij}} V^{-1}_{P_{ij}Q_{ij}}(P_{ij}|\bar{K}\bar{a}) \quad . \tag{5.16}$$

Zur Bestimmung von $\mathcal{U}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ werden die Integrale $J^{ik}_{\mu\nu}$ und $K^{ik}_{\mu\nu}$ benötigt. Hierzu werden zunächst die Integrale $(Q|\mu\nu')$, $(Q|\mu' k)$ und $(Q|ik)$ erzeugt. Durch Ausnutzung des Schwarz-Screening[129] sind die Kosten im Vergleich zur Gesamtzeit vernachlässigbar. So erfolgt die Berechnung der Coulomb- und Austausch-Matrizen als

$$J^{ik}_{\mu\nu'} = \sum_{Q_{ijk}P_{ijk}} (\mu\nu'|P_{ijk})[V^{-1}]_{P_{ijk}Q_{ijk}}(Q_{ijk}|ik) \tag{5.17}$$

und

$$K^{ik}_{\mu\nu'} = \sum_{Q_{ijk}P_{ijk}} (\mu i|P_{ijk})[V^{-1}]_{P_{ijk}Q_{ijk}}(Q_{ijk}|\nu' k) \quad . \tag{5.18}$$

In einer Schleife über nicht-verschwindende Triple von besetzten Orbitalen werden die AO-Indices in die jeweilige PNO-Basis transformiert und mit den (projizierten) Amplituden kontrahiert (siehe Gleichung 5.13). Hierbei wird ausgenutzt, dass $\mathcal{U}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ analog zum ersten Teil des D-Terms

$$\Omega^{ij,\mathrm{D}}_{\bar{a}\bar{b}} = \frac{1}{2}\sum_{k}\sum_{\bar{b}_{jk}\bar{c}_{jk}} \left(L^{ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{ik}} + L^{T1,ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{jk}} + D^{T2,ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{jk}}\right) u^{kj}_{\bar{c}_{jk}\bar{b}_{jk}} S^{jk,ij}_{\bar{b}_{jk}\bar{b}_{ij}} \tag{5.19}$$

aufgebaut ist ($L^{ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{ik}} = 2J^{ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{ik}} - K^{ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{ik}}$) und gemeinsam mit diesem implementiert werden kann. Es ist lediglich eine Verallgemeinerung der Indices notwendig.

5.2.2. PNO-CCSD(F12*)

Im Vergleich zu PNO-CCSD[F12] treten nur einige zusätzliche $\mathcal{V}$-Intermediate in den CC-Bestimmungsgleichungen sowie in der Lagrangefunktion auf:

$$\Omega^i_{a,(\mathrm{F12}^*)} = \Omega^i_{a,[\mathrm{F12}]} - \sum_k \mathcal{V}^i_k t^k_a \quad , \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned}\Omega^{ij}_{\bar{a}\bar{b},(\mathrm{F12}^*)} = \Omega^{ij}_{\bar{a}\bar{b},[\mathrm{F12}]} &+ \sum_{kl} \left(2\mathcal{V}^{ij}_{kl} - \mathcal{V}^{ji}_{kl}\right)\left(\frac{1}{2}t^{kl}_{ab} + t^k_a t^l_b\right) \\ &- \hat{P}^{ij}_{ab} \sum_k \left(2\mathcal{V}^{ij}_{ak} - \mathcal{V}^{ji}_{ak}\right) t^k_b \\ &- \hat{P}^{ij}_{ab} \sum_k \mathcal{V}^j_k t^{ik}_{ab} \quad ,\end{aligned} \tag{5.21}$$

$$L_{(\mathrm{F12}^*)} = L_{[\mathrm{F12}]} + \frac{1}{2}\sum_{abij}\left(2\mathcal{V}^{ij}_{ab} - \mathcal{V}^{ji}_{ab}\right) t^i_a t^j_b \quad . \tag{5.22}$$

Zur Auswertung einiger der Größen lassen sich bereits berechnete Zwischengrößen zu Hilfe nehmen. Auf diese Weise kann z. B. $\mathcal{V}^j_k$ leicht aus $\mathcal{V}^j_\mu$ berechnet werden, das als Intermediat für $\mathcal{V}^j_a$ bereits aus PNO-CCSD[F12] vorhanden ist. Dies vereinfacht die Auswertung des zusätzlichen Singles-Beitrag für PNO-CCSD(F12*). Bei der Berechnung von Ω^i_a kann es eingelesen und mit den aktuellen Amplituden t^i_a kontrahiert werden.
Ferner tritt $\mathcal{V}^j_k$ auch im letzten Term in Gl. 5.21 auf. Die Notation in der PNO-Basis

$$-\hat{P}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} \sum_k \mathcal{V}^j_k \sum_{\bar{a}_{ik}\bar{b}_{ik}} \left(t^{ik}_{\bar{a}_{ik}\bar{b}_{ik}} S^{jk,ik}_{\bar{a}_{jk}\bar{a}_{ik}} S^{jk,ik}_{\bar{b}_{jk}\bar{b}_{ik}}\right) \tag{5.23}$$

lässt erkennen, dass er analog zu einem Beitrag für den konventionellen E-Term (E2)

$$\Omega^{ij,\mathrm{E2}}_{\bar{a}\bar{b}} = -\sum_k \left(\sum_{\bar{a}_{ik}\bar{b}_{ik}} S^{ik,jk}_{\bar{a}_{ik}\bar{a}_{jk}} S^{ik,jk}_{\bar{b}_{ik}\bar{b}_{jk}} t^{ik}_{\bar{a}_{ik}\bar{b}_{ik}}\right) E_{jk} \tag{5.24}$$

aufgebaut ist. Es reicht aus die Summe aus E_{jk} und $-\mathcal{V}^j_k$ zu bilden, um die betreffenden Stellen der Implementierung anzupassen.
Der zweite Term in Gleichung 5.21 hingegen ist problematischer, da er drei besetzte Indizes enthält und das Screening dieser Größe erschwert. Es ist jedoch bekannt, dass die Beiträge dieses Terms klein sind[112], weswegen er in der im Rahmen dieser Arbeit entstanden Implementierung vernachlässigt wird.
Der erste Term ist ebenfalls kompliziert, da hier vier besetzte Indizes auftreten. Er kann aber nicht vernachlässigt werden. Um die Auswertung dennoch effizient zu gestalten werden die Paarinformationen der beiden beteiligten Paare ausgenutzt, um die Menge $\{kl, ij\}$ zu beschränken. Ferner wird die exakte Berechnung aller Integrale $g^{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}_{kl}$ mit $kl \neq ij$ durch

die Projektion der Integrale $g_{kl}^{\bar{a}_{kl}\bar{b}_{kl}}$ auf die PNO-Basis des Paares kl vermieden. Hiermit lässt sich der für CCSD(F12*) verbliebene Term formulieren als:

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij} = \left(2 - \hat{P}_{ij}\right)\mathcal{V}_{kl}^{ij} = 2\langle kl|f_{12}g_{12}|\widetilde{ij}\rangle - \langle kl|f_{12}g_{12}|\widetilde{ji}\rangle \\ - \sum_{\bar{\bar{K}}_{ij}>\bar{\bar{L}}_{ij}} r_{\bar{\bar{K}}_{ij}\bar{\bar{L}}_{ij}}^{\tilde{ij}} \sum_{\bar{\bar{K}}_{kl}>\bar{\bar{L}}_{kl}} S_{\bar{\bar{K}}_{ij}\bar{\bar{K}}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{\bar{L}}_{ij}\bar{\bar{L}}_{kl}}^{ij,kl} g_{kl}^{\bar{\bar{K}}_{kl}\bar{\bar{L}}_{kl}} \\ - \sum_{\bar{a}_{ij}>\bar{b}_{ij}} r_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{\tilde{ij}} \sum_{\bar{a}_{kl}>\bar{b}_{kl}} S_{\bar{a}_{ij}\bar{a}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{b}_{ij}\bar{b}_{kl}}^{ij,kl} g_{kl}^{\bar{a}_{kl}\bar{b}_{kl}} \\ - \sum_{\bar{L}_{ij}\bar{c}''_{ij}} r_{\bar{L}_{ij}\bar{c}''_{ij}}^{\tilde{ij}} \sum_{\bar{L}_{kl}\bar{c}''_{kl}} S_{\bar{L}_{ij}\bar{L}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{c}''_{ij}\bar{c}''_{kl}}^{ij,kl} g_{kl}^{\bar{L}_{kl}\bar{c}''_{kl}} \quad .\end{aligned} \tag{5.25}$$

Es zeigt sich ein analoger Aufbau zu dem Intermediat

$$\Gamma_{kl}^{T2,ij} = \sum_{\bar{c}_{ij}>\bar{d}_{ij}} t_{\bar{c}_{ij}\bar{d}_{ij}}^{ij} \sum_{\bar{c}_{kl}>\bar{d}_{kl}} S_{\bar{c}_{ij}\bar{c}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{d}_{ij}\bar{d}_{kl}}^{ij,kl} \hat{K}_{\bar{c}_{kl}\bar{d}_{kl}}^{kl} \quad , \tag{5.26}$$

das zur Berechnung von $\Omega_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}$ für PNO-CCSD verwendet wird. Diese Gemeinsamkeiten werden ausgenutzt, um die bestehenden Routinen für $\Gamma_{kl}^{T2,ij}$ für die Berechnung von $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij}$ zu verallgemeinern. Die für die Berechnung benötigten Integrale $g_{kl}^{\bar{\bar{K}}_{kl}\bar{\bar{L}}_{kl}}$, $g_{kl}^{\bar{a}_{kl}\bar{b}_{kl}}$ und $g_{kl}^{\bar{L}_{kl}\bar{c}''_{kl}}$ sind bereits aus dem PNO-MP2-F12-Teil vorhanden und müssen nur eingelesen werden. Der Beitrag der Identität im Projektor $(ij|f_{12}g_{12}|kl)$ ist nicht vorhanden. Er kann aber aus den bereits vorhandenen halbtransformierten Integralen $(Q|f_{12}g_{12}|\mu i)$ unter Verwendung der LDF-Näherung berechnet werden. Wird eine PNO-CCSD(F12*)-Rechnung durchgeführt, werden die halbtransformierten Integrale nicht direkt gelöscht, sondern bis zu diesem Schritt aufbewahrt. Um den Operation-Count um einen Faktor 2 zu reduzieren, erfolgte die Berechnung nicht wie in Gleichung 5.25, sondern getrennt nach den Beiträgen aus Singulett und Triplett gekoppelten Paaren.[137] Hierzu werden Plus- und Minus-Kombinationen der auftretenden Intermediate berechnet:

$$g_{kl}^{\bar{p}\bar{q},(+)} = g_{kl}^{\bar{p}\bar{q}} + g_{lk}^{\bar{p}\bar{q}} \qquad \text{und} \qquad g_{kl}^{\bar{p}\bar{q},(-)} = g_{kl}^{\bar{p}\bar{q}} - g_{lk}^{\bar{p}\bar{q}} \tag{5.27}$$

sowie

$$r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(+)} = r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij} + r_{\bar{p}\bar{q}}^{ji} \qquad \text{und} \qquad r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(-)} = r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij} - r_{\bar{p}\bar{q}}^{ji} \quad . \tag{5.28}$$

Die Beiträge aus den Singulett gekoppelten Paaren berechnen sich als

$$\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(S)} = \frac{1}{2}\sum_{\bar{p}\geq\bar{q}} \frac{1}{1+\delta_{\bar{p}\bar{q}}} r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(+)} g_{kl}^{\bar{p}\bar{q},(+)} \tag{5.29}$$

und für Triplett gekoppelte Paare als

$$\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(T)} = \frac{3}{2}\sum_{\bar{p}\geq\bar{q}} \frac{1}{1+\delta_{\bar{p}\bar{q}}} r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(-)} g_{kl}^{\bar{p}\bar{q},(-)} \quad . \tag{5.30}$$

Die so definierten Intermediate weisen eine höhere Symmetrie als $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij}$ auf, wodurch sich der Operation-Count um einen Faktor 2 reduzieren lässt.[137]
Mit den Faktoren von $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ wird die „2C-K“ (2×Coulomb - Austausch) Kombination berücksichtigt. Der Ablauf lässt sich wie folgt beschreiben und ist näher im Pseudocode 6 veranschaulicht: Zunächst werden die Integrale $(ij|f_{12}g_{12}|kl)$ berechnet und Plus- und Minus-Kombinationen gebildet. In einer Schleife über Paare von PNO-Typen werden die anderen Beiträge des Projektors berechnet. Dies geschieht in einer Doppel-Schleife über die Paare ij und kl, dabei wird die zweite Schleife auf die Paare kl beschränkt, bei denen Einträge in den Paarlisten für ik, il, jk und jl existieren $kl \in \mathcal{IJ}(kl)$.
In den betreffenden Schleifen werden die Intermediate $r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij}$ bzw. die Integrale $g_{kl}^{\bar{p}\bar{q}}$ eingelesen. Unterscheiden sich die Paare ij und kl, werden die Integrale $g_{kl}^{\bar{p}_{kl}\bar{q}_{kl}}$ in die PNO-Basis des Paares ij projiziert. Sind die Paare identisch kann direkt fortgefahren werden. Im Anschluss werden die entsprechenden Plus- und Minus-Kombinationen gebildet und $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(+)}$ bzw. $\mathcal{V}_{kl}^{ij,(-)}$ hinzugefügt. Außerhalb der Paarschleifen und der Schleife über die PNO-Typen werden die Singulett- und Triplett-Beiträge berechnet. Mit ihrer Summe lässt sich $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij}$ berechnen.
Der noch fehlende Beitrag zur Lagrangefunktion lässt sich wieder aus bereits für PNO-CCSD[F12] berechneten Intermediaten berechnen. Bei der Berechnung der Lagrangefunktion wird $\mathcal{V}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}$ eingelesen und mit den auf die PNO-Basis projizierten Singles-Amplituden kontrahiert:

$$L_{(\mathrm{F12}^*)} = L_{[F12]} + \frac{1}{2}\sum_{\bar{a}\bar{b}ij}\left(2\mathcal{V}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} - \mathcal{V}_{\bar{a}\bar{b}}^{ji}\right)\sum_a d_{a\bar{a}}^{ij}t_a^i \sum_b d_{b\bar{b}}^{ij}t_b^j \quad . \tag{5.31}$$

Algorithmus 6 Berechnung des $\mathcal{V}_{kl}^{ij}$ Intermediates in der PNO-Basis.

- Berechne $(ij|f_{12}g_{12}|kl)$ mittels LDF $\sim \mathcal{O}(\mathcal{N}^2)$

Füge es $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij}$ hinzu:

- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(+)} = (ik|f_{12}g_{12}|jl) + (jk|f_{12}g_{12}|il)$
- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(-)} = (ik|f_{12}g_{12}|jl) - (jk|f_{12}g_{12}|il)$

Füge die anderen Beiträge aus dem Projektor hinzu:

for $\bar{p}\bar{q} = (\bar{\bar{K}}\bar{\bar{L}},\ \bar{K}\bar{d}'',\ \bar{c}\bar{d})$ **do**

for $ij = 1, ..., N_{\text{pair}}$ **do**

- Lese $r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij}$ ein

for $kl \in \mathcal{IJ}(kl)$ **do**

- Lese Integrale $g_{kl}^{\bar{p}\bar{q}}$ ein

if $ij = kl$ **then**

- $g_{ij}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}} \leftarrow g_{ij}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}}$

else

- $g_{kl}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}} \leftarrow \sum_{\bar{p}_{kl}\bar{q}_{kl}} S_{\bar{p}_{ij}\bar{p}_{kl}}^{ij,kl} S_{\bar{q}_{ij}\bar{q}_{kl}}^{ij,kl} g_{kl}^{\bar{p}_{kl}\bar{q}_{kl}}$ $\sim \mathcal{O}(P(V^{ij})^3)$

end if

Berechne (+) und (-) Kombinationen:

- $g_{kl}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij},(+)} = g_{kl}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}} + g_{lk}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}}$ und $r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(+)} = r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij} + r_{\bar{p}\bar{q}}^{ji}$
- $g_{kl}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij},(-)} = g_{kl}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}} - g_{lk}^{\bar{p}_{ij}\bar{q}_{ij}}$ und $r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(-)} = r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij} - r_{\bar{p}\bar{q}}^{ji}$

Füge Anteile V_{kl}^{ij} hinzu:

- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(+)} = \bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(+)} + \sum_{\bar{p}\geq\bar{q}} \frac{1}{1+\delta_{\bar{p}\bar{q}}} r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(+)} g_{kl}^{\bar{p}\bar{q},(+)}$ $\sim \mathcal{O}(PV^{ij})$
- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(-)} = \bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(-)} + \sum_{\bar{p}\geq\bar{q}} \frac{1}{1+\delta_{\bar{p}\bar{q}}} r_{\bar{p}\bar{q}}^{ij,(-)} g_{kl}^{\bar{p}\bar{q},(-)}$ $\sim \mathcal{O}(PV^{ij})$

end for

end for

end for

Berechne nun Singulett und Triplett Anteil sowie Gesamtbeitrag:

- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(S)} = \frac{1}{2}\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(+)}$
- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(T)} = \frac{3}{2}\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(-)}$
- $\bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij} = \bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(S)} + \bar{\mathcal{V}}_{kl}^{ij,(T)}$

5.2.3. Effizienz von PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*)

Für die konventionellen und explizit korrelierten PNO-CCSD-Varianten wurde eine analoge Analyse der effektiven Skalierung wie für PNO-MP2-F12 durchgeführt. Das Verhalten der Wall-Time ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass selbst für Gly_1 alle PNO-Varianten schneller sind, und das nicht nur gegenüber der explizit korrelierten kanonischen Variante, sondern auch gegenüber der konventionellen Methode. Dies ist wichtig, da durch die Inklusion der explizit korrelierten Beiträge PNO-CCSD(F12*) in einer gegebenen Basis eine bessere Genauigkeit als konventionelles CCSD liefert und dank der Formulierung in der PNO-Basis und der anderen Näherungen ebenfalls schneller ist. Allerdings ist an dieser Stelle festzustellen, dass sich das Kosten-Nutzen-Verhältnis bei dem Vergleich von konventionellen und explizit korrelierten Methoden für die PNO-Implementierungen im Vergleich zu den kanonischen Varianten unterscheidet. Der relative Unterschied in den Rechenkosten für PNO-CCSD[F12]/PNO-CCSD(F12*) zu PNO-CCSD ist deutlich größer als für CCSD[F12]/CCSD(F12*) im Vergleich zu CCSD. Allerdings sind die absoluten Unterschiede, in dem gezeigten Bereich nicht so groß, dass sie über die Durchführbarkeit einer Rechnung entscheiden. Des Weiteren müsste im Prinzip auch ein Vergleich zu einer PNO-CCSD-Rechnung in einer größeren Basis (cc-pVQZ-F12) erfolgen. Die hierdurch entstehenden Kosten sind größer als die Unterschiede in der gleichgroßen Basis.
In den Kurvenverläufen zeigt sich ferner, dass PNO-CCSD[F12] wie zu erwarten etwas schneller als PNO-CCSD(F12*) ist. Aber die Mehrkosten sind insignifikant und werden nie darüber entscheiden, ob eine Rechnung noch durchführbar ist oder nicht.
In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Potenzgesetzte dargestellt, wobei für den Fit der jeweils erste Datenpunkt ausgeschlossen wurde, weil im ersten Datenpunkt die Abweichungen vom asymptotischen Verhalten noch relativ groß sind. Für die meisten Schwellenwerte liegt die effektive Skalierung leicht unterhalb einer kubischen Skalierung. In diesem Punkt sind PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) nahezu identisch und stellen einen großen Effizienzgewinn gegenüber kanonischen CCSD(F12*) bzw. CCSD[F12] dar. Es ist anzumerken, dass für die kanonischen Implementierungen das asymptotische Skalierungsverhalten noch nicht erreicht wurde. Es dominieren noch niedrig-skalierende Schritte, so dass noch keine $\mathcal{O}(\mathcal{N}^6)$-Skalierung zu sehen ist. Allerdings ist in der Abbildung erkennbar, dass die Steigung der Kurven für die kanonischen Methoden weiter zunimmt.

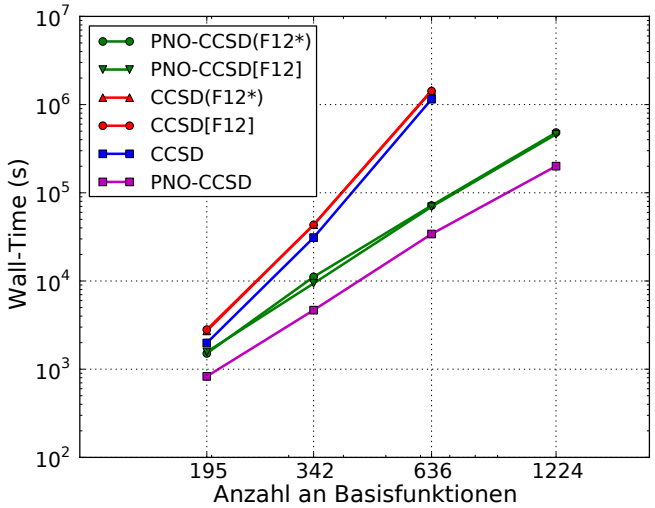


Abbildung 5.1. Wall-Time (s) für sequentielle Rechnungen an den Glycin-Ketten $(\mathrm{Gly})_n$ mit $n = 1, 2, 4, 8$ in der cc-pVDZ-F12-Basis mit der kanonischen CCSD(F12*), CCSD[F12], CCSD sowie den jeweiligen PNO-Implementierungen bei einem PNO-Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$.

Tabelle 5.2. Ermittelte Potenzgesetze für die Wall-Time der kanonischen CCSD[F12], CCSD(F12*)- und CCSD-Implementierung sowie der PNO-Varianten bei Verwendung der cc-pVDZ-F12-Basis.

	PNO-Implementierungen			Kanonische Implementierungen		
T_{PNO}	CCSD[F12]	CCSD(F12*)	CCSD	CCSD[F12]	CCSD(F12*)	CCSD
10^{-6}	$10^{-3,48} N_{bas}^{2,90}$	$10^{-3,48} N_{bas}^{2,90}$	$10^{-3,44} N_{bas}^{2,75}$	$10^{-8,67} N_{bas}^{5,28}$	$10^{-8,77} N_{bas}^{5,32}$	$10^{-9,09} N_{bas}^{5,39}$
10^{-7}	$10^{-3,57} N_{bas}^{2,99}$	$10^{-3,44} N_{bas}^{2,95}$	$10^{-3,53} N_{bas}^{2,86}$	$10^{-8,67} N_{bas}^{5,28}$	$10^{-8,77} N_{bas}^{5,32}$	$10^{-9,09} N_{bas}^{5,39}$
10^{-8}	$10^{-3,56} N_{bas}^{3,05}$	$10^{-3,50} N_{bas}^{3,04}$	$10^{-3,15} N_{bas}^{2,81}$	$10^{-8,67} N_{bas}^{5,28}$	$10^{-8,77} N_{bas}^{5,32}$	$10^{-9,09} N_{bas}^{5,39}$

Da die Glycinketten nur ein Modellsystem darstellen, soll noch kurz auf ein Beispiel mit einem stärkeren Bezug zur Anwendung eingegangen werden. Hierbei handelt es sich um ein mittelgroßes System, das als Modell für Zeolith H-ZSM-5 dient und von Svelle *et al.* in Ref. [138] untersucht wurde. Die Struktur des verwendeten Clusters ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Für ihn erfolgten kanonische CCSD[F12]-Rechnungen sowie mit der analogen PNO-Implementierung im cc-pVTZ-F12-Basissatz, um die Wechselwirkungsenergie des Komplexes mit dem Methanol zu berechnen. An dieser Stelle soll nur exemplarisch auf PNO-CCSD[F12]-Ergebnisse eingegangen werden. Im Kapitel 7 wird der Fokus hauptsächlich auf der Genauigkeit von PNO-CCSD(F12*) liegen. Die zeitlimitierende Rechnung am wechselwirkenden Komplex auf einem Kern dauerte für CCSD[F12] ca. 15 Tage und

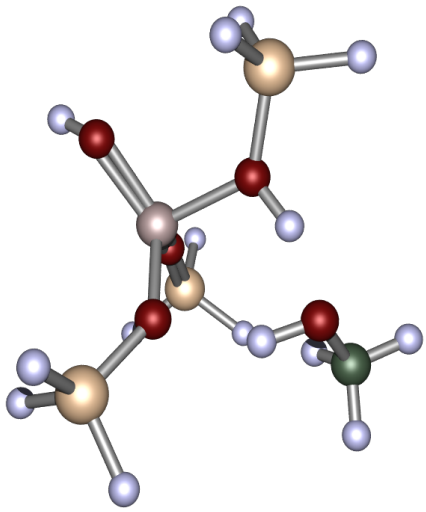


Abbildung 5.2. Struktur des verwendeten Modells für Zeolith H-ZSM-5.

für PNO-CCSD[F12] 1 Tag und 3 Stunden. Es wurden baugleiche Maschinen mit einem Intel Xeon X5670 Prozessor mit 2,93 GHz und 48 GiB Hauptspeicher verwendet. Die counterpoise korrigierten[139] $E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ und nicht korrigierten Wechselwirkungsenergien E_{int} sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Bei dem verwendeten PNO-Schwellenwert von 10^{-8} beträgt der Unterschied zu den kanonischen Ergebnissen lediglich ca. 0,35 kJ/mol und ist damit noch etwas kleiner als der typische verbleibende Basissatzfehler in der cc-pVTZ-F12-Basis von 0,48 kJ/mol[140]. Der Fehler durch die PNO-Abschneidung ist zwar in der gleichen Größenordnung wie der verbleibende Basissatzfehler, aber limitiert noch nicht Genauigkeit. Bei Rechnungen in der cc-pVQZ-F12-Basis müsste der PNO-Schwellenwert aber weiter gesenkt werden, damit weiterhin der verbleibende Basissatzfehler dominiert.
An dem gewählten Beispiel soll auch noch demonstriert werden, wie viel von der kanonischen Korrelationsenergie mittels PNO-CCSD[F12] berücksichtigt werden kann. Dazu ist der jeweilige Prozentanteil für PNO-CCSD[F12] und PNO-MP2-F12 für die verschiedenen Rechnungen in Tabelle 5.4 aufgelistet. Es werden über 99,9 % der kanonischen Korrelationsenergie erfasst und die Prozentanteile liegen nahe beieinander, was wichtig ist, um zu einem gewissen Grad eine Fehlerkompensation zu gewährleisten. Der Anteil an erfasster MP2-F12 und CCSD[F12]-Korrelationsenergie unterscheidet sich kaum, auch wenn tendenziell der Beitrag für MP2-F12 größer ist. Sicherlich haben 5 Rechnungen keinen Anspruch repräsentativ zu sein, aber dennoch zeigten sich generell im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit entstanden Rechnungen kein signifikanter Unterschiede zu dem ausgewählten Beispiel.

Tabelle 5.3. Counterpoise korrigierte $E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ und nicht korrigierte E_{int} Bindungsenergien für das Methanol im Modell für Zeolith H-ZSM-5 bei einem PNO-Schwellenwert von $T_{\text{PNO}} = 10^{-8}$.

Methode	$E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ (kJ/mol)	E_{int} (kJ/mol)
CCSD[F12]/cc-pVTZ-F12	$-87,22$	$-87,91$
PNO-CCSD[F12]/cc-pVTZ-F12	$-87,56$	$-88,29$

Tabelle 5.4. Anteil an kanonischer PNO-CCSD[F12]-Korrelationsenergie bei einem PNO-Schwellenwert von $T_{\text{PNO}} = 10^{-8}$ (cc-pVTZ-F12-Basis) ohne Korrekturterm für vernachlässigte Paare aus Abschnitt 3.3.1.

Rechnung	PNO-CCSD[F12] (%)	PNO-MP2-F12 (%)
Komplex	99,93	99,93
Monomer A	99,94	99,95
Monomer B	99,94	99,94
Ghost A	99,94	99,94
Ghost B	99,94	99,95

5.3. Zusammenfassung

Zur Implementierung von PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) werden im Vergleich zum konventionellen PNO-CCSD-Modell einige explizit korrelierte Terme im Singles- und Doubles-Residuum sowie der Lagrangefunktion benötigt. Für PNO-CCSD[F12] werden alle Terme aus CCSD[F12] übernommen und in der PNO-Basis formuliert. Bei PNO-CCSD(F12*) werden als zusätzliche Näherung Terme vernachlässigt, die vom Betrag her klein sind und durch ihre Struktur eine effiziente lokale Implementierung behindern. Es wurde demonstriert, wie sich die Intermediate für die CCSD-Varianten in der PNO-Basis formulieren lassen und wie sich Ähnlichkeiten zu Intermediaten im konventionellen PNO-CCSD ausnutzen lassen. Es zeigt sich, dass PNO-CCSD[F12] sowie PNO-CCSD(F12*) bereits für kleine Systeme schneller als CCSD[F12], CCSD(F12*) und ebenfalls CCSD ist. Somit konnte im Vergleich zu CCSD in dieser Arbeit eine Methode vorgestellt werden, die CCSD in Schnelligkeit durch die PNO-Formulierung und Genauigkeit durch die Inklusion der explizit korrelierten Terme übertrifft.
Am Beispiel eines Modells für Zeolith H-ZSM-5 konnte demonstriert werden, dass die Abweichungen von PNO-CCSD[T] zu CCSD[T] in den berechneten Bindungsenergien unterhalb von 0,5 kJ/mol liegen und die Rechenkosten gleichzeitig um einen Faktor von 15 geringer sind.

6. Details der störungstheoretischen Triples-Korrektur

Bisher wurde die Implementierung der explizit korrelierten PNO-CCSD-Varianten erläutert, die bereits eine gute Genauigkeit bieten. Allerdings müssen für viele Anwendungen Dreifach-Anregungen berücksichtigt werden, um Ergebnisse mit chemischer Genauigkeit zu gewährleisten. Dies erfolgt in der Regel störungstheoretisch im Rahmen des CCSD(T)- oder CCSD(F12*)(T)-Modells, wobei die störungstheoretische Korrektur keine explizit korrelierten Beiträge enthält. Der Ansatz der Triples-Korrektur wurde ebenfalls in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen und soll im folgenden Kapitel erläutert werden. Analog zu den Paarbeiträgen im übrigen Programm wird die Triples-Korrektur in einer für das Triple ijk spezifischen Basis berechnet, die als TNO-Basis (Triple Natural Orbital) bezeichnet wird und von Riplinger *et al.* eingeführt wurde.[52] In dem nachfolgenden Abschnitt wird zunächst dargelegt, wie die Triples vorselektiert werden, um dann bei der Konstruktion der TNO-Basis und der Berechnung des Energiebeitrags berücksichtigt zu werden. Im Anschluss folgen nähere Details zur TNO-Konstruktion selbst sowie für die Berechnung der Triples-Korrektur. Dabei wird gezeigt, wie auf eine iterative Optimierung der Triples-Amplituden verzichtet werden kann, indem entweder die semi-kanonische (T0)-Näherung eingeführt wird oder auf Techniken der Laplace-Transformation zurückgegriffen wird. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine nähere Analyse der Genauigkeit der Triples-Korrektur sowie dessen Effizienz.

6.1. Vorselektion der Triples

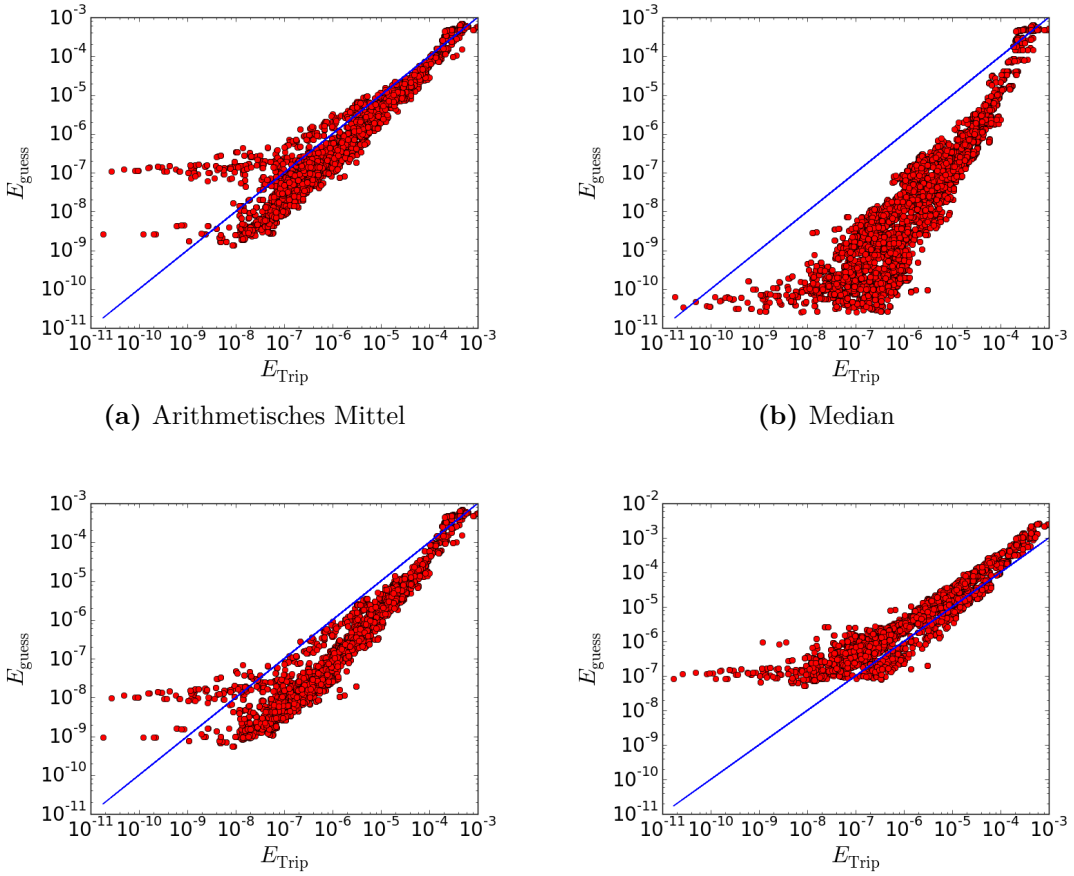
Besonders wichtig für eine effiziente Triples-Korrektur im Rahmen lokaler Methoden ist eine Vorselektion signifikanter Triple, bevor rechenintensive Schritte durchgeführt werden. Erfolgt dies nur an Hand der Paarlisten, ist die Anzahl an Triples im asymptotischen Limit quadratisch skalierend. Aufgrund der großen Menge an Triples würde ein quadratisches Anwachsen schnell die Anwendbarkeit limitieren. Erschwerend kommt hinzu, dass keine kostengünstige Abschätzung des Energiebeitrags eines Triple möglich ist, wie es noch bei der Vorselektion der Paare mittels eines SOS-MP2-Energieausdrucks der Fall war. Es stehen auch wenig triplespezifische Informationen zur Verfügung, um eine Vorselektion vorzunehmen, so dass die Paarinformationen der beteiligen Paare herangezogen werden müssen.

6.1.1. Vorüberlegungen zur Vorselektion

Bevor die verwendete Vorselektion näher diskutiert wird, sollen einige Vorüberlegungen getroffen werden. Hierzu ist es sinnvoll den Ausdruck für die Amplituden

$$\varepsilon_{ijk}^{abc} t_{abc}^{ijk} = \hat{P}_{abc}^{ijk} \Big(\sum_{d}^{n_v} g_{ab}^{id} t_{dc}^{jk} - \sum_{l}^{n_{\bar{o}}} g_{al}^{ij} t_{bc}^{lk} \Big) \tag{6.1}$$

noch einmal heranzuziehen und zu untersuchen. Es werden die CCSD-Doubles-Amplituden verwendet, dadurch übertragen sich die durchgeführten Einschränkungen in den Paarlisten direkt auf die Triples-Amplituden. Ferner lässt sich an der Gleichung feststellen, dass die Summe über die besetzten Orbitale l auf die l beschränkt ist, die Paare mit den am Triple beteiligten LMOs i, j, und k bilden können. Wird der virtuelle Raum durch TNOs eingeschränkt $n_v \rightarrow n_{\bar{v}}$, ist ab einer gewissen Systemgröße die Summe $\bar{N}$ aus $n_{\bar{o}}$ und $n_{\bar{v}}$ konstant. Ab diesem Punkt wachsen die Rechenkosten dann nur noch mit der Anzahl an selektierten Triples an.
Es sind keine kostengünstige Näherungen für die auftretenden Integrale vorhanden, weswegen auf die CCSD-Paarenergien zur Vorselektion ausgewichen werden soll. Es wird dabei angenommen, dass Produkte der Paarenergien ein Maß für die Signifikanz der Triple bilden können. Hierfür wurden zunächst Produkte aus jeweils zwei Paarenergien gebildet und das Maximum aus den drei möglichen Kombinationen bestimmt. Mit diesem Ansatz zeigte sich auch eine Korrelation gegenüber der exakten Energie der Triples, allerdings nur für größere Energiebeiträge. Um ebenfalls für schwache Triples eine genügend gute Abschätzung zu gewährleisten, wurden verschiedene Mittelwerte der Produkte der Paarenergien untersucht. Abbildung 6.1 zeigt eine kleine Auswahl, der untersuchten Modelle. Alle zeigen eine gewisse Korrelation zu den exakten Energien, aber haben dennoch verschiedene Nachteile. So zeigt z. B. das arithmetische Mittel ein Abflachen bei niedrigen Energiebeiträgen. Erschwerend kommt hinzu, dass dieser „Schwanz“ nicht schmal, sondern breit verteilt ist. Er teilt sich in zwei „Arme“ auf und deutet auf eine schlechte Korrelation in diesem Bereich hin. Das Problem lässt sich hauptsächlich darauf zurückführen, dass das arithmetische Mittel aus einem großen und zwei kleinen Produkten gebildet wird. Ähnliches zeigt sich für das geometrische Mittel. Der Median zeigt ein besseres Verhalten, aber eine deutlich schlechtere Korrelation. Ein modifiziertes logarithmisches Mittel zeigt das beste Verhalten und wurde daher weiter verfolgt und angepasst und soll im nächsten Abschnitt näher erläutert werden.



(a) Arithmetisches Mittel

(b) Median

(c) Geometrisches Mittel

(d) Modifiziertes logarithmisches Mittel

Abbildung 6.1. Untersuchte Mittelwerte für die Produkte der Paarenergien für Gly_4 in der def2-TZVP-Basis.

6.1.2. Umsetzung der Vorselektion

Es werden zunächst die drei möglichen verschiedenen Produkte e_1, e_2 und e_3 der Paarenergien gebildet. Wenn sie um mindestens 10^{-12} abweichen, wird folgende Abschätzung verwendet:

$$E_{\text{guess}} = 3{,}5 \left[\frac{(e_1 - e_2) \cdot (e_2 - e_3) \cdot (e_3 - e_1)}{2 \cdot [(e_2 - e_3) \log e_1 + (e_3 - e_1) \log e_2 + (e_1 - e_2) \log e_3]} \right]^{0.4} . \tag{6.2}$$

Diese wird mit einem benutzerdefinierten Schwellenwert T_{trip} verglichen, um festzulegen, ob das Triple berücksichtigt wird. Unterscheiden sich nur zwei Produkte an Paarenergien, erfolgt der Test über

$$E_{\text{guess}} = 3{,}5 \left[\frac{e_1 - e_2}{\log e_1 - \log e_2} \right]^{0.9} . \tag{6.3}$$

Sind alle drei Produkte identisch, erfolgt keine Mittelung und die Paarenergie dient als Abschätzung. Nach Rechnungen an einigen Testsystemen konnte ermittelt werden, dass sich T_{trip} über $T_{\text{trip}} = 10 \cdot T_{\text{TNO}}$ an den TNO-Schwellenwert T_{TNO} koppeln lässt, welcher im nächsten Abschnitt vorgestellt wird und analog zum PNO-Schwellenwert T_{PNO} die Größe der TNO-Basis festlegt.
Exemplarisch ist in Tabelle 6.1 dargestellt, wie die Anzahl der signifikanten Triples für Glycinketten mit der Systemgröße anwächst. Von Gly_1 bis Gly_2 wird das Anwachsen mehr und mehr linear. Des Weiteren ist in Abbildung 6.2 exemplarisch für Gly_4 die Abschätzung des Triple-Beitrags gegen den tatsächlichen Energiebeitrags der Triples aufgetragen. Farblich hervorgehoben sind Selektionen in den Triple-Listen für verschiedene Schwellenwerte. Es ist in weiten Teilen eine gute Korrelation zu erkennen. Bei sehr kleinen Beiträgen flacht die Kurve ebenfalls ab. Dieses Verhalten ist aber weniger stark ausgeprägt als bei den anderen Modellen aus dem vorangegangen Abschnitt.

Tabelle 6.1. Anzahl selektierter Triples N^i_{Trip} sowie dessen Anwachsen für Glycinketten bei einem TNO-Schwellenwert von T_{TNO}=10^{-7} in der def2-TZVP-Basis.

	Gly_1	Gly_2	Gly_4	Gly_8
N^i_{Trip}	665	2160	5210	11213
$N^i_{\text{Trip}}/N^{i-1}_{\text{Trip}}$	-	3,25	2,41	2,15

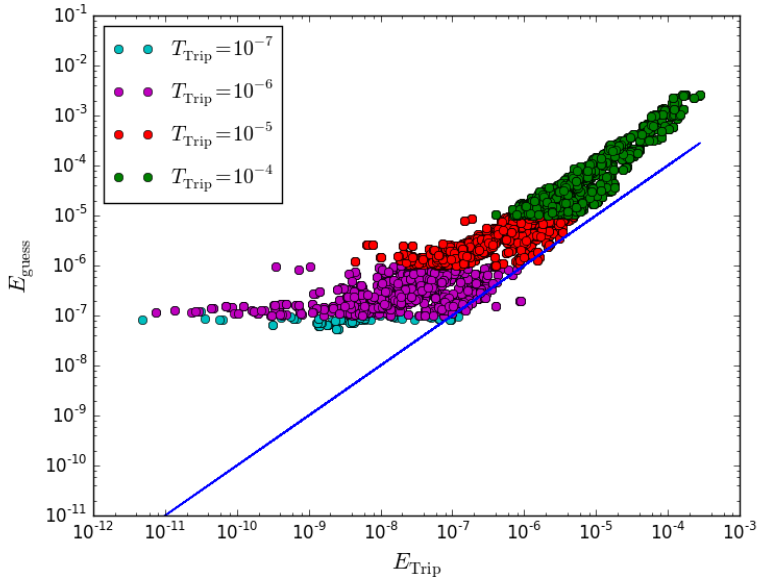


Abbildung 6.2. Auftragung der Abschätzung des Triple-Beitrags für Gly_4 in der def2-TZVP-Basis gegen die Triple-Energie. Farblich werden die Selektionen bei verschiedenen Schwellenwerten T_{trip} hervorgehoben.

6.2. Konstruktion der TNO-Basis

Zur Konstruktion der TNO-Basis wird wie im OSV-PNO-Ansatz eine pre-TNO-Basis als Zwischengröße erzeugt, indem die OSVs für die LMOs i, j und k aufeinander orthogonalisiert werden. Die TNOs für i, j und k werden dann anschließend durch die Diagonalisierung der gemittelten Dichte

$$D^{ijk}_{\tilde{a}_{ijk}\tilde{b}_{ijk}} = \frac{1}{3}\left(D^{ij}_{\tilde{a}_{ijk}\tilde{b}_{ijk}} + D^{ik}_{\tilde{a}_{ijk}\tilde{b}_{ijk}} + D^{jk}_{\tilde{a}_{ijk}\tilde{b}_{ijk}}\right) \tag{6.4}$$

erzeugt, wobei die optimierten CCSD-Doubles Amplituden in die Gleichung eingehen und auf die pre-TNO-Basis projiziert werden. Dadurch, dass nicht direkt die Vereinigungsmenge der PNOs verwendet wird, erlaubt man den TNOs eine gewisse „Relaxation“ und es vereinfacht einige Schritte in der Implementierung, da so Routinen für den OSV-PNO-Ansatz mit einigen Modifikationen übernommen werden können. Wie für die PNOs werden nur die TNOs beibehalten, deren Besetzungszahl über einen Schwellenwert T_{TNO} liegt. In einem letzten Schritt wird die Fockmatrix in der TNO-Basis aufgebaut und diagonalisiert um quasi-kanonische TNOs zu erzeugen.
Die TNOs werden in diesem Ansatz über die pre-TNOs in der OSV-Basis entwickelt. Dies ermöglicht Transformations-Matrizen in der pre-TNO-Basis zu erzeugen, die die OSVs der beteiligten LMOs in die TNO-Basis transformieren. Dafür werden die Transformations-Matrizen $\mathbf{X}^{\mathrm{OSV}\rightarrow\mathrm{preT}}$, die die OSVs in die pre-TNO-Basis überträgt, mit dem TNO-Koeff.

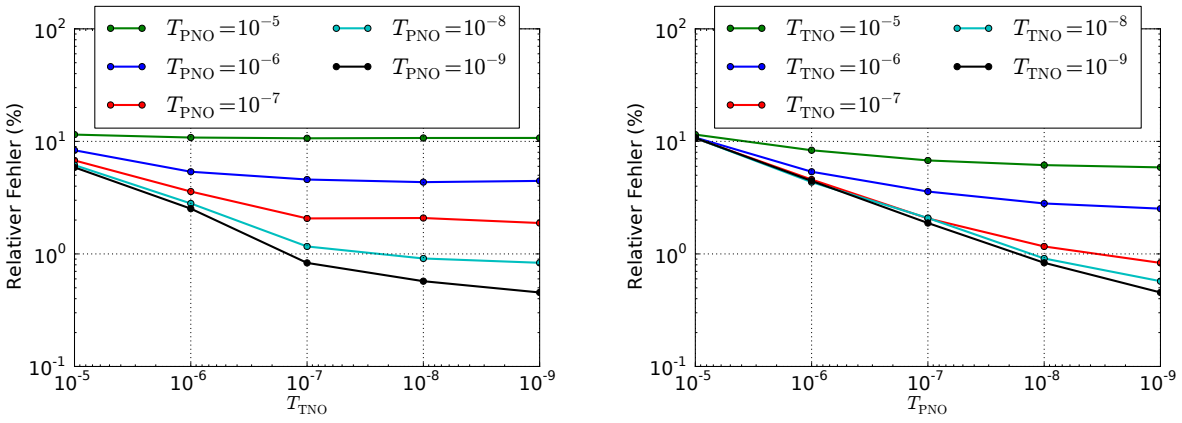
in der pre-TNO-Basis $\mathbf{d}^{\mathrm{preT}\to\mathrm{TNO}}$ kontrahiert:

$$\mathbf{X}^{\mathrm{OSV}\to\mathrm{TNO}} = \mathbf{X}^{\mathrm{OSV}\to\mathrm{preT}} \cdot \mathbf{d}^{\mathrm{preT}\to\mathrm{TNO}} \quad . \tag{6.5}$$

Dies ist für die spätere on-the-fly Erzeugung der TNO-Koeff. aus den OSV-Koeff. von Nutzen und reduziert gleichzeitig den I/O, wenn die Schleifenstrukturen entsprechend angepasst sind.
Da die TNOs mindestens die Vereinigungsmenge aus den PNOs der Paare ij,ik und jk aufspannen müssen, werden etwas mehr TNOs pro Triple benötigt als PNOs pro Paar. Dies verdeutlicht die Relevanz einer guten Vorselektion der Triple. Sind die jeweiligen Paare weit voneinander entfernt, werden zum großen Teil disjunkte Mengen vereinigt und der TNO-Raum für nicht signifikante Triple wird groß.
Tabelle 6.2 stellt die mittlere Anzahl beider Größen für einige Moleküle gegenüber. Es zeigt sich, dass der TNO-Raum signifikant größer ist. Dies ist jedoch von dem (gewählten) Beispiel abhängig und das Verhältnis ist stets kleiner als 2.

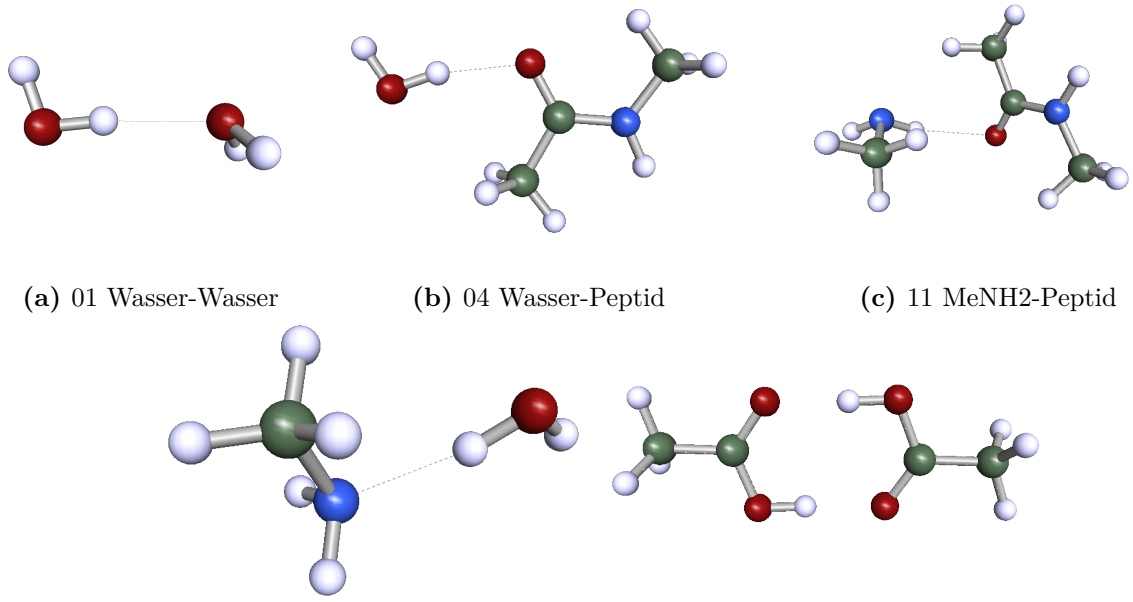
Tabelle 6.2. Beispiele für die mittlere Anzahl an benötigten TNOs pro Triple und PNOs pro Paar bei einem TNO- und PNO-Schwellenwert von 10^{-7} im def2-TZVP-Basissatz.

	Ethandiol	Benzol	Pyrazol	Gly_4
$\bar{N}_{\mathrm{TNO}}$	53,9	70,3	75,9	54,1
$\bar{N}_{\mathrm{PNO}}$	37,1	38,3	58,1	29,8



(a) TNO **(b)** PNO

Abbildung 6.3. Abhängigkeit des relativen Fehlers in Wechselwirkugnsenergien zu dem TNO- und PNO-Schwellenwert ohne Vorselektion der Triples.



(a) 01 Wasser-Wasser **(b)** 04 Wasser-Peptid **(c)** 11 MeNH2-Peptid

(d) 12 MeNH2-Wasser **(e)** 20 AcOH-AcOH

Abbildung 6.4. Darstellung der verwendeten Komplexe zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dm PNO- und TNO-Schwellenwert.

Obgleich noch nicht besprochen wurde, wie sich die PNO-CCSD(T)-Energie berechnen lässt, soll an dieser Stelle gezeigt werden, wie die Genauigkeit mit dem PNO- und TNO-Schwellenwert zusammenhängt. Dazu wurden die Wechselwirkungsenergien der Dimere 01, 04, 11, 12 und 20 aus dem S66 Testsatz[53], die in Abbildung 6.4 dargestellt sind, bei verschiedenen T_{PNO} und T_{TNO} berechnet und der relative Fehler zur kanonischen Implementierung untersucht. Die gemittelten Verläufe sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Es zeigt sich ein stärkerer Zusammenhang mit T_{PNO} als mit T_{TNO}. Es zeigt sich ein Abflachen der Kurve, wenn $T_{\mathrm{TNO}} = T_{\mathrm{PNO}}$ ist. Ab diesem Punkt ist kein signifikanter Gewinn der Genauigkeit mehr möglich. Dies ist nicht direkt intuitiv klar, da es sich bei T_{TNO} und T_{PNO} nicht um Energieschwellenwerte handelt, sondern um Parameter, die die Größe des virtuellen Raums festlegen. Allerdings ist der virtuelle Raum im Falle der TNO-Konstruktion zum größten Teil bereits durch die Vereinigungsmenge der beteiligten PNO-Räume festgelegt. Das Spektrum der Eigenwerte der gemittelten Dichte in Gleichung 6.4 ist durch das Spektrum der Eigenwerte der PNO-CCSD-Doubles-Amplituden vorbestimmt.
Diese Beobachtung führt zu der Entscheidung den TNO-Schwellenwert, wenn vom Benutzer nicht anders angegeben, gleich dem PNO-Schwellenwert zu setzen.

6.3. Triples-Korrektur in der TNO-Basis

Nach der Konstruktion der TNO-Basis erfolgt die Berechnung der Triples-Korrektur analog zu Gleichung 2.50 aus den Triples-Amplituden, die im Vorfeld bestimmt werden müssen. Dabei wird in der vorliegende Implementierung eine Idee aufgegriffen, die von Noga und Valiron für kanonisches CCSD(T) entwickelt wurde, um den Operation-Count zu reduzieren.[141] Ein zentraler Aspekt ihrer Arbeit ist die Reformulierung der Gleichung für die Triples-Amplituden

$$\varepsilon_{ijk}^{abc} t_{abc}^{ijk} = \hat{P}_{abc}^{ijk} \Big(\sum_{d}^{n_v} g_{ab}^{id} t_{dc}^{jk} - \sum_{l}^{n_o} g_{al}^{ij} t_{bc}^{lk} \Big) \tag{6.6}$$

in eine Supermatrix-Form

$$\varepsilon_{ijk}^{abc} t_{abc}^{ijk} = \hat{P}_{abc}^{ijk} \sum_{r}^{N} K_{ab}^{ir} L_{rc}^{jk} = \hat{P}_{abc}^{ijk} \Lambda_{abc}^{ijk} \quad , \tag{6.7}$$

die eine bessere Performance bei den Matrix-Matrix-Multiplikationen ermöglicht. Ferner ergibt sich mit den Hilfsmatrizen $\mathbf{\Lambda}$ eine effizientere Aufteilung der Rechenschritte. Die Matrizen $\mathbf{\Lambda}$ werden über die so genannten **K**- und **L**-Matrizen berechnet.[141] Diese Matrizen müssen in der TNO-Basis ausgewertet werden. Eine Projektion von Gleichung 6.6 auf die TNO-Basis ergibt

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ijk}^{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}\bar{c}_{ijk}} t_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}\bar{c}_{ijk}}^{ijk} = \hat{P}_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}\bar{c}_{ijk}}^{ijk} \Bigg(& \sum_{\bar{d}_{ijk}}^{n_{\bar{v}}} g_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}}^{i\bar{d}_{ijk}} \sum_{\bar{d}_{jk}\bar{c}_{jk}}^{n_{\bar{v}}} S_{\bar{d}_{ijk}\bar{d}_{jk}}^{ijk,jk} S_{\bar{c}_{ijk}\bar{c}_{jk}}^{ijk,jk} t_{\bar{d}_{jk}\bar{c}_{jk}}^{jk} \\ & - \sum_{l}^{n_{\bar{o}}} g_{\bar{a}_{ijk}l}^{ij} \sum_{\bar{b}_{lk}\bar{c}_{lk}}^{n_{\bar{v}}} S_{\bar{b}_{ijk}\bar{b}_{lk}}^{ijk,jk} S_{\bar{c}_{ijk}\bar{c}_{lk}}^{ijk,jk} t_{\bar{b}_{lk}\bar{c}_{lk}}^{lk} \Bigg) \end{aligned} \tag{6.8}$$

und ermöglicht die Definition der **K**- und **L**-Matrizen als

$$K_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}}^{ir} = \begin{cases} -t_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}}^{ir} & r \in < 1, n_{\bar{o}} > \\ g_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}}^{i(r-n_{\bar{o}})_{ijk}} & r \in < n_{\bar{o}}+1, \bar{N} > \end{cases} \tag{6.9}$$

und

$$L_{r\bar{c}_{ijk}}^{jk} = \begin{cases} g_{r\bar{c}_{ijk}}^{jk} & r \in < 1, n_{\bar{o}} > \\ t_{(r-n_{\bar{o}})_{ijk}\bar{c}_{ijk}}^{jk} & r \in < n_{\bar{o}}+1, \bar{N} > \end{cases} \quad . \tag{6.10}$$

Die benötigten PNO-CCSD-Doubles-Amplituden in Gleichung 6.9 und 6.10 werden auf die TNO-Basis projiziert

$$-t^{ir}_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}} \approx -\sum_{\bar{a}_{ir}\bar{b}_{ir}}^{n_{\bar{v}}} S^{ijk,ir}_{\bar{a}_{ijk}\bar{a}_{ir}} S^{ijk,ir}_{\bar{b}_{ijk}\bar{b}_{ir}} t^{ir}_{\bar{a}_{ir}\bar{b}_{ir}} \tag{6.11}$$

$$t^{jk}_{(r-n_o)_{ijk}\bar{c}_{ijk}} \approx \sum_{(r-n_{\bar{o}})_{jk}\bar{c}_{jk}}^{n_{\bar{v}}} S^{ijk,jk}_{(r-n_o)_{ijk}(r-n_{\bar{o}})_{jk}} S^{ijk,jk}_{\bar{c}_{ijk}\bar{c}_{jk}} t^{jk}_{(r-n_{\bar{o}})_{jk}\bar{c}_{jk}} \quad , \tag{6.12}$$

indem die TNO/PNO-Überlappmatrix

$$S^{ijk,jk}_{\bar{a}_{ijk}\bar{a}_{jk}} = \sum_c d^{ijk}_{c\bar{a}_{ijk}} d^{jk}_{c\bar{a}_{jk}} \tag{6.13}$$

verwendet wird. Mit diesen Anpassungen lassen sich die Triples-Amplituden mit dem von Noga vorgestellten Algorithmus berechnen.[141] Mit Hilfe der Hilfsmatrizen $\mathbf{\Lambda}$ lassen sich die Rechenschritte für $\varepsilon^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}_{ijk} t^{ijk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}$ so umstellen, dass der FLOP-Count (floating point operation Count) um einen Faktor Zwei geringer als in der üblichen Formulierung ist:[141]

$$\varepsilon^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}_{ijk} t^{ijk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = \Omega^{(ijk)}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} + \Omega^{(jki)}_{\bar{b}\bar{c}\bar{a}} + \Omega^{(kij)}_{\bar{c}\bar{a}\bar{b}} \quad . \tag{6.14}$$

Die Intermediate Ω sind definiert als

$$\Omega^{(ijk)}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = (K^{ir}_{\bar{a}\bar{b}} + K^{jr}_{\bar{b}\bar{a}}) \cdot (L^{ik}_{r\bar{c}} + L^{jk}_{r\bar{c}}) - \Lambda^{iik}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} - \Lambda^{jjk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \quad . \tag{6.15}$$

Die Kosten der Konstruktion der Triples-Amplituden skalieren mit $\mathcal{O}(T \cdot (V^{ijk})^3 \bar{N})$, wobei T die Anzahl an Triples angibt. Allerdings gilt es zu beachten, dass im Rahmen der LMO und TNO-Basis die Fockmatrix nicht diagonal ist und somit Gleichung 6.6 keine Lösung für die Amplituden darstellt. In der Literatur findet sich die semi-kanonische (T0)-Näherung für dieses Problem.[22,142] Hierbei werden die Außerdiagonalelemente im virtuell-virtuell Block der Fockmatrix durch Diagonalisierung in der TNO-Basis entfernt und die Außerdiagonalelemente im besetzt-besetzt Block vernachlässigt. Dadurch werden rechenintensive iterative Algorithmen zur Lösung der Gleichungen vermieden, doch gleichzeitig eine weitere Näherung eingeführt. Reaktionsenergien und Bindungsenergien von CCSD(T) und CCSD(T0) unterscheiden sich oft nur gering, jedoch existieren Fälle, wo sie signifikant voneinander abweichen. Aus diesem Grund ist eine Überprüfungsmöglichkeit wünschenswert, mit der die Genauigkeit der T0 Näherung untersucht werden kann. Schütz und seine Mitarbeiter haben in PAO basierten Implementierungen daher die (T1)-Korrektur vorgeschlagen, welche eine modifizierte erste Iteration in einem iterativen Optimierungsalgorithmus darstellt. Sie zeigten ebenfalls, dass es prinzipiell möglich ist die Amplituden vollkommen iterativ zu lösen.[142] Beide Ansätze sind im Vergleich zu (T0) extrem kostenintensiv. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine dritte Alternative vorgestellt, die eine numerische Laplace-Transformation des Energienenners $\varepsilon^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}-1}_{ijk}$ verwendet.

6.4. Laplace transformiertes CCSD(T)

Der Orbitalenergienenner lässt sich wie bereits in Abschnitt 3.3.1 besprochen mit Hilfe von Laplace-Transformations-Techniken in eine faktorisierbare Form überführen, die es ermöglicht, den analytischen Ausdruck der kanonischen Triples-Amplituden in eine beliebige Orbitalbasis zu transformieren. Wird der Orbitalenergienenner durch den nummerisch auswertbaren äquivalenten Laplacetransformierten Ausdruck ersetzt, ergibt sich für die Amplituden

$$\begin{aligned} t^{ijk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \approx \hat{P}^{ijk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \sum_{z=1}^{n_L} \omega_z \Bigg(\sum_{\bar{d}} e^{(\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a)\cdot t_z} t^{ij}_{\bar{a}\bar{d}} e^{(\varepsilon_k-\varepsilon_c)\cdot t_z} (\bar{c}k|\overline{d}\overline{b}) e^{-\varepsilon_b t_z} \\ - \sum_{l} e^{(\varepsilon_i-\varepsilon_a-\varepsilon_b)t_z} t^{il}_{\bar{a}\bar{b}} e^{(\varepsilon_k-\varepsilon_c)\cdot t_z} (\bar{c}k|lj) e^{\varepsilon_j t_z} \Bigg) \quad , \end{aligned} \tag{6.16}$$

wobei die Exponentialfunktionen mit den 4-Indexintegralen und den Doubles-Amplituden zusammengefasst werden, um Gitterpunktabhängige Größen zu definieren

$$\begin{aligned} t^{ijk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} &\approx \hat{P}^{ijk}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \sum_{z=1}^{n_L} \omega_z \Bigg(\sum_{\bar{d}} t^{i^z j^z}_{\bar{a}^z \bar{d}} (\bar{c}^z k^z | \overline{d}\overline{b}^z) - \sum_{l} t^{i^z l}_{\bar{a}^z \bar{b}^z} (\bar{c}^z k^z | l j^z) \Bigg) \\ &= \sum_{z=1}^{n_L} \omega_z \cdot t^{ijk,(z)}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \quad . \end{aligned} \tag{6.17}$$

Da zum Energienenner nun 6 Orbitale beitragen, werden die Laplace-Stützstellen für ein größeres Interval $\Delta\varepsilon_{\max} = 3\,(\varepsilon_a^{\max} - \varepsilon_i^{\min})$ und $\Delta\varepsilon_{\min} = 3\,(\varepsilon_a^{\min} - \varepsilon_i^{\max})$ als bei der OSV-Erzeugung bestimmt. Zur Auswertung der modifizierten Integrale werden modifizierte MO-Koeffizienten

$$C^z_{\mu k} = \sum_j C_{\mu j} e^{\varepsilon_j t_z} T_{kj} \tag{6.18}$$

sowie modifizierte TNO-Koeffizienten

$$d^{ijk,z}_{\mu\bar{c}} = \sum_c C_{\mu c} e^{-\varepsilon_c t_z} d^{ijk}_{c\bar{c}} = \sum_c C_{\mu c} d^{ijk,z}_{c\bar{c}} \tag{6.19}$$

benötigt. Dabei enthält T_{kj} die LMO-Koeffizienten in der MO-Basis und $d^{ijk}_{c\bar{c}}$ die TNO-Koeffizienten. Aus Effizienzgründen erfolgt die Berechnung der (Stützstellen-abhängigen)-TNO-Koeff. in der AO- bzw. PAO-Basis mit (Stützstellen-abhängigen)-OSV-Koeff. $d^{i,z}_{\mu\tilde{a}}$ und den Transformations-Matrizen $\mathbf{X}^{\mathrm{OSV}\to\mathrm{TNO}}$, welche während der TNO-Erzeugung erzeugt wurden. Die Berechnungen der $d^{i,z}_{a\tilde{a}}$ Koeffizienten erfolgt aus den normalen OSV-Koeff. $d^{i}_{\mu\tilde{a}}$:

$$d^{i,z}_{\mu\tilde{a}} = \sum_\nu T^z_{\mu\nu} d^i_{\nu\tilde{a}} \quad , \tag{6.20}$$

wobei die Transformation-Matrizen $T^z_{\mu\nu}$ als

$$T^z_{\mu\nu} = \sum_{a\kappa} C_{\nu a} e^{-\varepsilon_a t_z} C_{\mu a} S_{\kappa\mu} \tag{6.21}$$

bestimmt werden. Bei Verwendung von PAOs muss lediglich der Überlapp in der AO-Basis durch den in der PAO-Basis ausgetauscht werden.
Die Konstruktion der modifizierten Amplituden ist komplizierter. Die Anpassung des TNO-Index lässt sich bewerkstelligen, indem der Überlapp der PNO- und TNO-Räume

$$S^{ij,ijk,z}_{\bar{a}_{ij},\bar{a}_{ijk}} = \sum_a d^{ij}_{a,\bar{a}_{ij}} e^{-\varepsilon_a t_z} d^{ijk}_{a,\bar{a}_{ijk}} \tag{6.22}$$

angepasst wird. Die Problematik entsteht durch die LMO-Indices i und j, die ebenfalls transformiert werden müssen. Die Transformation erfolgt in der PNO-Basis, um die Anzahl an benötigten Überlapp-Matrizen zu reduzieren.[I] Es werden sowohl Amplituden mit einem transformierten besetzten Index $t^{ij^z}_{\bar{a}\bar{b}}$ und $t^{i^z j}_{\bar{a}\bar{b}}$ als auch mit zwei transformierten Indices $t^{i^z j^z}_{\bar{a}\bar{b}}$ benötigt. Die Transformation eines Index ist gegeben durch

$$t^{ij^z}_{\bar{a}\bar{b}} = t^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} T^z_{jj} + \sum_{k\neq j} T^z_{kj} \sum_{\bar{a}_{ik},\bar{b}_{ik}} S^{ik,ij}_{\bar{a}_{ik},\bar{a}_{ij}} S^{ik,ij}_{\bar{b}_{ik},\bar{b}_{ij}} t^{ik}_{\bar{a}_{ik},\bar{b}_{ik}} \quad . \tag{6.23}$$

Für den ersten Term werden die Diagonalelemente der Transformations-Matrix von den LMOs zu den Laplace-modifizierten LMOs $\mathbf{T}^z$ benötigt

$$T^z_{ki} = \sum_j T_{kj} e^{\varepsilon_j t_z} T_{ij} \tag{6.24}$$

sowie die Amplituden für ein festes Paar. Zur Berücksichtigung der Außerdiagonalelemente werden zusätzlich Amplituden benötigt, die einen gemeinsamen LMO-Index mit den zu transformierenden Amplituden haben. Die Erzeugung der modifizierten Amplituden ist zur Veranschaulichung in Pseudocode 7 dargestellt.

Mit diesen Bestandteilen bleibt die Auswertung der Triples-Amplituden ähnlich zu einer kanonischen oder semi-kanonischen Implementierung. In einer Schleife, die über die Stützstellen sowie den semi-kanonischen Fall läuft, werden die Integrale und Amplituden sowie die von den Stützstellen abhängigen Integrale und Doubles-Amplituden berechnet. In diesem Schema werden dabei nicht modifizierten Integrale für die semi-kanonischen-Korrektur im ersten Durchlauf erzeugt. In einer Schleife über die Triples erfolgt im Anschluss die Kontraktion zu den (gitterpunktabhängigen) **K**- und **L**-Matrizen. Mit diesen Zwischengrößen werden die Lambda-Hilfsmatrizen berechnet, aus denen die Triples-Amplituden erzeugt werden. Ferner erfolgt die Berechnung der Austausch-Integrale in der TNO-Basis, die benötigt werden um den Singles-Beitrag zur Energie zu berücksichtigen. Wird die (T0)-Korrektur berechnet, erfolgt die Energieberechnung für jedes Triple direkt und wird aufsummiert. Im Laplace-Fall werden einige Intermediate auf der Festplatte gesichert. Dies sind

[I] Überlapp von Paaren vs. Überlapp von Triples und Paaren.

Algorithmus 7 Erzeugung der Gitterpunkt abhängigen Doubles-Amplituden.

for $i_{\mathrm{run}} = 1$ To 2 **do**
  for $ij_{\mathrm{pr}} = 1$ To N_{pair} **do**
    if $i_{\mathrm{run}} = 1$ **then**
      - $t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij^z} = t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} T_{jj}^z$
      - $t_{\bar{a}\bar{b}}^{i^z j} = t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} T_{ii}^z$

    else
      - $t_{\bar{a}\bar{b}}^{i^z j^z} = t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij^z} T_{ii}^z$

    end if
  end for
  for $ij_{\mathrm{pr}} = 1$ To N_{pair} **do**
    if $i_{\mathrm{run}} = 1$ **then**
      - $t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij^z} += \sum_{k \neq j} T_{kj}^z \sum_{\bar{a}_{ik}, \bar{b}_{ik}} S_{\bar{a}_{ik}, \bar{a}_{ij}}^{ik,ij} S_{\bar{b}_{ik}, \bar{b}_{ij}}^{ik,ij} t_{\bar{a}_{ik}, \bar{b}_{ik}}^{ik}$
      - $t_{\bar{a}\bar{b}}^{i^z j} += \sum_{k \neq i} T_{ki}^z \sum_{\bar{a}_{kj}, \bar{b}_{kj}} S_{\bar{a}_{kj}, \bar{a}_{ij}}^{kj,ij} S_{\bar{b}_{kj}, \bar{b}_{ij}}^{kj,ij} t_{\bar{a}_{kj}, \bar{b}_{kj}}^{kj}$

    else
      - $t_{\bar{a}\bar{b}}^{i^z j^z} += \sum_{k \neq i} T_{ki}^z \sum_{\bar{a}_{kj}, \bar{b}_{kj}} S_{\bar{a}_{kj}, \bar{a}_{ij}}^{kj,ij} S_{\bar{b}_{kj}, \bar{b}_{ij}}^{kj,ij} t_{\bar{a}_{kj}, \bar{b}_{kj}}^{kj^z}$

    end if
  end for
end for

die Austausch-Integrale in der nicht modifizierten TNO-Basis, die T0-Amplituden sowie die Summe der Laplace-abhängigen Triples-Amplituden. Nach dem Durchlauf der Schleifen werden die vollständig berechneten Amplituden und Austauschintegrale eingelesen um die Energiekorrektur zu berechnen. Mit diesem Vorgehen lassen sich die (T)- und (T0)-Korrektur in einer gemeinsamen Routine ohne große Fallunterscheidungen implementieren. Der Unterschied zwischen beiden Korrekturen ist von der technischen Seite nicht groß, es ergibt sich nur der Nachteil, dass die Triples-Amplituden für jeden Gitterpunkt sowie die Austausch-Integrale in der nicht modifizierten TNO-Basis auf der Festplatte gespeichert werden müssen. Die Speicherung der Austausch-Integrale ließe sich verhindern, indem die semi-kanonische Korrektur im Anschluss an die Laplace-abhängigen Amplituden berechnet wird, aber da die Austauschintegrale in der TNO-Basis wenig Speicherplatz benötigen wurde sich gegen dieses Vorgehen entschieden, um dem Benutzer bereits die semi-kanonischen Ergebnisse zur Verfügung zu stellen bevor die Laplace Triples-Korrektur abgeschlossen ist. Der gesamte Prozess ist in Pseudocode 8 veranschaulicht.

Algorithmus 8 Laplace Triples-Korrektur in der TNO-Basis.

for $z = 0$ to N_{lap} **do**
- Auswertung der 3-Idx.-LDF-Integrale für z
- Für $z > 0$ erzeuge Laplace abhängige TNO-Koeff.
- Lese t_{ab}^{ij} und für $z > 0$ Transformation zur Laplace abhängigen Basis.

for $ijk = 1$ to N_{trip} **do**
- Berechne **K** Matrix (Gleichung 6.9)
- Berechne **L** Matrix (Gleichung 6.10)
- Berechne Lambda-Hilfsmatrizen $\Lambda_{abc}^{(ijk)}$ (Gleichung 6.7)
- Berechne benötigte Austausch-Integrale in der TNO-Basis.

if $z > 0$ **then**
- Berechne $t_{abc}^{ijk,(z)}$ (Gleichung 6.17)
- Speichere $t_{abc}^{ijk,(z)}$ in Batches auf der Platte

else
- Berechne E_{ijk}(T0) (Gleichungen 2.50, 2.51 und 2.52)
- Addiere E_{ijk}(T0) zur Gesamtenergie

if do_Laplace **then**
- Speichere Austausch-Integrale

end if

end if

end for

end for

if do_Laplace **then**

for $z = 0$ to N_{lap} **do**
- Lese $t_{abc}^{ijk,(z)}$ und addiere es zu t_{abc}^{ijk}
- $t_{abc}^{ijk} = \sum_z \omega_z t_{abc}^{ijk,(z)}$

end for

for $ijk = 1$ to N_{trip} **do**
- Berechne E_{ijk}(T) (Gleichungen 2.50, 2.51 und 2.52)
- Addiere E_{ijk}(T) zur Gesamtenergie

end for

end if

Berechne Triples-Korrektur von E_{ijk}(T)/E_{ijk}(T0)
- $E_{(T)} = \sum_{ijk} E_{ijk}$

6.5. Auswertung der TNO-Integrale

Für die semi-kanonische als auch für die Laplace-transformierte Triples-Korrektur werden die TNO-Integrale $(i_x\bar{a}_{ijk}|\bar{b}_{ijk}\bar{c}_{ijk})$ und $(i_x\bar{a}_{ijk}|kl)$ mit $i_x = i, j, k$ benötigt. Diese Integrale werden über 3-Index-LDF-Intermediate $(Q_{ijk}|\bar{a}_{ijk}i_x)$, $(Q_{ijk}|\bar{b}_{ijk}\bar{c}_{ijk})$ und $(Q_{ijk}|i_xl)$ berechnet. Für $(Q_{ijk}|i_xl)$ kann der Index l auf die Untermenge eingeschränkt werden, für die die Paare il, kl und jl nicht vernachlässigt werden.
Bei Verwendung von PAOs unterscheidet sich die Konstruktion der Integrale etwas, weswegen das Vorgehen für beide Fälle gesondert besprochen werden soll.

6.5.1. AO-Basis

Wird die AO-Basis verwendet, werden zunächst die Integrale $(Q|\mu\nu)$ berechnet. Dabei wird das Schwarz-Screening verwendet, um die Berechnung insignifikanter Beiträge zu vermeiden. In einer Schleife über die Atome wird die Untermenge $(Q^{[A]}|\mu\nu)$ an Integralen eingelesen, bei denen sich die Schalen an Auxiliarfunktionen an dem entsprechenden Atom A befinden. Es folgt eine weitere Schleife über die Triples ijk, in der die Transformationen erfolgen:

$$(Q_{ijk}|\bar{a}\nu) \leftarrow \sum_{\mu}(Q^{[A]}_{ijk}|\mu\nu)d^{ijk}_{\mu\bar{a}} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk}N_pV^{ijk}) \tag{6.25}$$

$$(Q_{ijk}|\bar{a}i_x) \leftarrow \sum_{\nu}(Q^{[A]}_{ijk}|\bar{a}\nu)C_{\nu i_x} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk}N\cdot 3\cdot V^{ijk}) \tag{6.26}$$

$$(Q_{ijk}|\bar{a}\bar{b}) \leftarrow \sum_{\nu}(Q^{[A]}_{ijk}|\bar{a}\nu)d^{ijk}_{\nu\bar{b}} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk}N(V^{ijk})^2) \tag{6.27}$$

$$(Q_{ijk}|i_x\nu) \leftarrow \sum_{\mu}(Q^{[A]}_{ijk}|\mu\nu)C_{\mu i_x} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk}N_p\cdot 3) \tag{6.28}$$

$$(Q_{ijk}|i_xl) \leftarrow \sum_{\nu}(Q^{[A]}_{ijk}|i_x\nu)C_{\nu l} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk}NO^{ijk}\cdot 3) \tag{6.29}$$

Bei der Transformation und der Berechnung wird ausgenutzt, dass die Transformationsmatrizen sowie die AO-Integrale dünnbesetzt sind, um die Transformation für unbedeutender Schalenpaare $\mu\nu$ zu vermeiden. So werden auch nur die Integrale $(Q^{[A]}_{ijk}|\mu\nu)$ des AO-Schalenpaares berechnet, die nach den Schwarz-Kriterien nicht verschwindend sind. Ein weitere Selektion erfolgt bei der Transformation über

$$||Q||_{\mu\nu}\cdot||b_{max}||_{\nu}\cdot||d^{ijk}_{\mu\bar{a}}||_{\mu} \quad , \tag{6.30}$$

wobei $||Q||_{\mu\nu}$ die Schranken aus dem Schwarz-Screening für die 3-Index-AO-Integrale sind. Die Frobeniusnorm der TNO-Koeffizienten für die jeweilige Schale ist mit $||d^{ijk}_{\mu\bar{a}}||_{\mu}$ gegeben. Der zusätzlich auftretenden Term ist das Maximum der Norm der TNO- und LMO Koeffizienten:

$$||b_{max}||_{\nu} = \max\left(||d^{ijk}_{a\bar{a}}||_{\nu}, ||C_{\mu i_x}||_{\nu}\right) \quad . \tag{6.31}$$

Die Norm der Laplace-modifizierten TNO-Koeffizienten ist in der Regel kleiner ($t_z < 1$), so dass die Rechenkosten für die modifizierten Integrale ebenfalls etwas sinken.
Die rechenintensivste Transformation betrifft die Erzeugung der Integrale $(Q_{ijk}|\bar{a}\nu)$ und skaliert quadratisch mit der Systemgröße. Dies ist ebenfalls die Skalierung der anderen Transformationen.

6.5.2. PAO-Basis

Werden die Integrale aus Zwischengrößen in der PAO-Basis berechnet, erfolgt die Berechnung der TNO-Integrale auf leicht anderem Wege. Es werden zunächst die Integrale $(Q|\bar{\mu}\bar{\nu})$ und $(Q|\bar{\mu}i)$ in der redundanten PAO-Basis ausgerechnet. Die Menge der Integrale wird dabei dadurch beschränkt, dass die Informationen aus den LDF-Basen mit denen über die PAO-Domänen kombiniert werden. Sowohl für die Schalen an Auxiliarfunktionen als auch Schalenpaare an PAOs gibt es logische Listen $L(ijk) \rightarrow$ True/False, die festlegen, ob die Schale bzw. das Schalenpaar für ein Triple benötigt werden. Von den Integralen $(Q|\bar{\mu}\bar{\nu})$ wird nur die Untermenge benötigt, bei der die Information sowohl in der Liste für die Schalen an Auxiliarfunktionen $L^Q(ijk)$ als auch in der für die PAO-Schalenpaare $L^{\bar{\mu}\bar{\nu}}(ijk)$ vorhanden ist:

$$L^{Q\bar{\mu}\bar{\nu}}(ijk) = L^Q(ijk) \cup L^{\bar{\mu}\bar{\nu}}(ijk) \quad . \tag{6.32}$$

Anschließend erfolgen die Transformationen wie in der AO-Basis über eine Schleife über die Atome gefolgt von einer Schleife über die Triples. Dabei werden die Transformationsmatrizen auf die Vereinigungsmenge der lokalen PAO-Domänen für das LMO i, j und k beschränkt.

$$(Q_{ijk}|\bar{a}\nu) \leftarrow \sum_{\bar{\mu}} (Q^{[A]}_{ijk}|\bar{\mu}\bar{\nu}) d^{ijk}_{\bar{\mu}\bar{a}} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk} N^{ijk}_p V^{ijk}) \tag{6.33}$$

$$(Q_{ijk}|\bar{a}\bar{b}) \leftarrow \sum_{\bar{\nu}} (Q^{[A]}_{ijk}|\bar{a}\bar{\nu}) d^{ijk}_{\bar{\nu}\bar{b}} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk} N^{ijk} (V^{ijk})^2) \tag{6.34}$$

$$(Q_{ijk}|\bar{a}i_x) \leftarrow \sum_{\bar{\mu}} (Q^{[A]}_{ijk}|\bar{\mu}i_x) d^{ijk}_{\bar{\mu}\bar{a}} \qquad \sim \mathcal{O}(TX^{[A]}_{ijk} N^{ijk} \cdot 3 \cdot V^{ijk}) \tag{6.35}$$

Die Integrale mit zwei besetzten Indices werden wie im vorangegangen Abschnitt in der AO-Basis berechnet. Unter der Verwendung der PAO-Basis sind alle Transformationen im asymptotischen Limit linear skalierend. Alle auftretenden Dimensionen sind ab einer gewissen Systemgröße konstant, sodass die Kosten nur noch mit der Anzahl an Triples anwachsen. Nur auf diesem Wege sind linear skalierende Algorithmen möglich.
Es ist aber auch anzumerken, dass die Verwendung der Laplace-Transformation zur Substitution des Orbitalenergienenners Probleme im Zusammenhang mit dem Abschneiden der PAO-Basis birgt. Wie schon Kats *et al.* in Ref. [143] für Laplace-transformiertes PAO-MP2 zeigen konnten überträgt sich die lokale Information für die Amplituden nicht direkt auf

die zur Berechnung nötigen Elektronen-Repulsions-Integrale (ERI), die in dem Laplace-Transformierten Ausdruck auftreten. Bei kleinen Molekülen wie N_2 oder CO kommt es deswegen zu relativ großen Fehlern in der PAO-PNO-CCSD(T)-Energie, wenn lediglich die Information über die lokalen PAO-Domänen genutzt wird um die Transformationen auf eine Untermenge der PAO-Basis zu beschränken. Um dieses Problem zu lösen werden weitere PAOs den lokalen Domänen zur Transformation hinzugefügt. Hierzu muss aber auch die Menge der Integrale $(Q|\bar{\mu}\bar{\nu})$, welche ausgerechnet werden, erhöht werden. Dazu wird die Transformationsmatrix von der PAO-Basis in eine Laplace-modifizierte PAO-Basis bestimmt:

$$L^{(z)}_{\bar{\mu}\bar{\nu}} = \sum_{a\kappa} C_{\bar{\mu}a} e^{-\varepsilon_a t_z} C_{\bar{\kappa}a} S_{\kappa\nu} \quad . \tag{6.36}$$

Für diese Matrix wird die maximale Norm über Schalen von PAOs gebildet, um der lokalen PAO-Basis weitere PAO-Schalenpaare hinzuzufügen. Dies geschieht, indem diese Norm mit einem Schwellenwert T_{lap} verglichen wird. In die Definition von T_{lap} geht der Energie-Schwellenwert zur Konvergenz der Bestimmungsgleichungen T_{en} sowie die maximale Norm aller Doubles-Amplituden (alle Paare) ein:

$$T_{\mathrm{lap}} = k \cdot \frac{\min\left(T_{\mathrm{en}}, 10^{-6}\right)}{\max\left(||t^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}||\right)} \quad . \tag{6.37}$$

Hiermit wird die Menge der zu berechnenden PAO-Integrale $(Q|\bar{\mu}\bar{\nu})$ erhöht. Um bei der Transformation zusätzliche PAOs zu berücksichtigen, wird in zwei Schritten vorgegangen. Zunächst werden mit demselben Kriterium PAOs der TNO-spezifischen Domäne hinzugefügt, wobei allerdings T_{lap} dahingehend abgeändert wird, dass nur die maximale Norm der Doubles Amplituden der beteiligten Paare eingeht und nicht die aller Paare. In dem zweiten Schritt werden aus diesen erweiterten PAO-Domänen wieder PAOs entfernt, indem für Schalen von PAOs ein Vergleich nicht mit den maximalen Normen von $L^{(z)}_{\bar{\mu}\bar{\nu}}$, sondern der Laplace-modifizierten TNO-Koeffizienten erfolgt. Die so angepassten PAO-Domänen sind groß genug, damit kein gravierender zusätzlicher Fehler eingeführt wird, allerdings geht die triviale Festlegung der PAO-Domänen für ein Triple verloren und wird zu großen Teilen wieder wie in der AO-Basis auf Screening zurückgeführt. Damit sind die Vorteile durch die PAOs formal für PNO-CCSD(T) geringer als für PNO-CCSD(T0).

6.5.3. Berechnung der 4-Indexintegrale

Die Berechnung der benötigten 4-Indexintegrale erfolgt mittels der LDF-Näherung aus den 3-Indexintermediaten. Dieser Schritt ist unabhängig von der Verwendung der AO- oder PAO-Basis. Zunächst wird das LDF-C-Intermediat als Lösung des Gleichungssystems

$$^{(ijk)}V_{P_{ijk}Q_{ijk}}C_{Q_{ijk},\bar{a}i_x} = (Q_{ijk}|\bar{a}i_x) \qquad \sim \mathcal{O}(TV^{ijk}(X^{ijk})^2) \tag{6.38}$$

mit Hilfe der Cholesky-Zerlegung der Matrix $V_{P_{ijk}Q_{ijk}}$ bestimmt und dazu verwendet die entsprechenden 4-Indexintegrale zu berechnen:

$$(\bar{a}i_x|\bar{b}\bar{d}) = \sum_{Q_{ijk}} C_{Q_{ijk},\bar{a}i_x}(Q_{ijk}|\bar{b}\bar{d}) \tag{6.39}$$

$$(\bar{a}i_x|k_x l) = \sum_{Q_{ijk}} C_{Q_{ijk},\bar{a}i_x}(Q_{ijk}|k_x l) \tag{6.40}$$

Die Kombination der 3-Index-LDF-Intermediate zu den 4-Indexintegralen skaliert im asymptotischen Limit linear. Ferner zeigt sich in den Rechnungen, dass dieser Schritt gegenüber der Erzeugung der 3-Indexintegrale schnell klein wird. Die Rechenkosten der Triples-Korrektur wird hauptsächlich durch die nötigen Transformationen zur Berechnung der 3-Indexintegrale bestimmt.

6.6. Berücksichtigung von expliziter Elektronenkorrelation

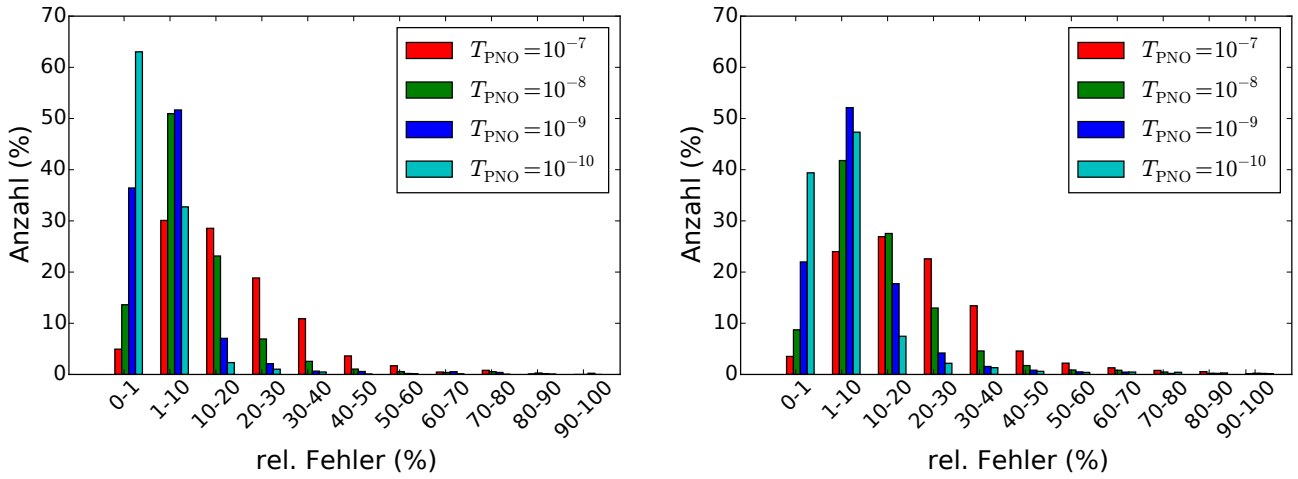
Wie bei kanonischen Implementierungen werden die explizit korrelierten CCSD-Varianten mit der konventionellen Triples-Korrektur kombiniert. Zusätzlich wird die (T*)-Korrektur von Knizia[115] aufgegriffen, bei der die konventionelle Korrektur mit dem Verhältnis der PNO-MP2-F12- und PNO-MP2-Korrelationsenergie skaliert wird. Um eine Neuberechnung der PNO-MP2-Energie zu vermeiden erfolgt analog zum kanonischen Fall eine Aufteilung der PNO-MP2-F12-Energie in einen konventionellen Anteil sowie einer explizit korrelierten Korrektur:

$$\begin{aligned} L_{\text{MP2-F12}} = &\underbrace{\sum_{i\leq j}(2-\delta_{ij})\sum_{\bar{a}\bar{b}} u^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} g^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}}_{E^{\text{corr}}_{\text{PNO-MP2}}} \\ &+ \underbrace{\sum_{i\leq j}(2-\delta_{ij})\left(B^{ij}_{ij} - X^{ij}_{ij}\left(\varepsilon_i+\varepsilon_j\right) + 2V^{ij}_{ij} + u^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\mathcal{C}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\right)}_{\Delta E^{\text{corr}}_{\text{F12}}} \quad . \end{aligned} \tag{6.41}$$

Allerdings ist die so bestimme konventionelle PNO-MP2-Energie etwas geringer, als wenn eine konventionelle Rechnung durchgeführt worden wäre, da der Raum der Virtuellen durch die kompakteren F12-PNOs aufgespannt wird. Da dies aber ebenfalls der Fall für die (T)-Korrektur ist, sollte dies sogar zu einer gewissen weiteren Korrektur führen.

6.7. Genauigkeit der Triples-Korrektur

6.7.1. Fehler in dem Energiebeitrag einzelner Triples



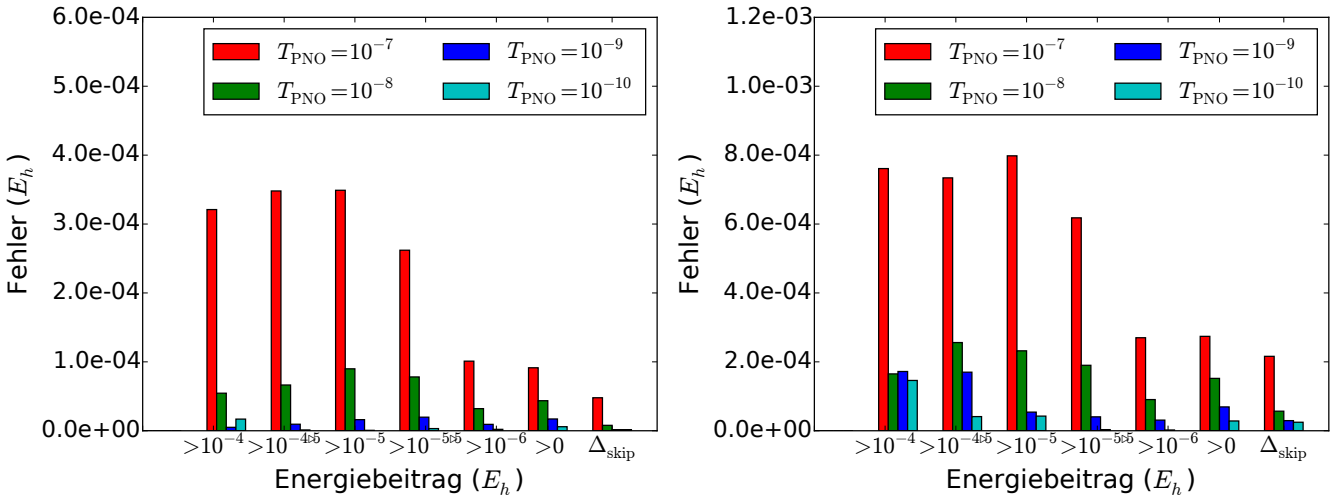
(a) Gly_2 **(b)** Gly_4

Abbildung 6.5. Verteilung der prozentualen relativen Fehler für den Energiebeitrag eines einzelnen Triples über die Anzahl an Triples am Beispiel von Gly_2 und Gly_4 in der def2-TZVP-Basis. (Der TNO-Schwellenwert entspricht dem PNO-Schwellenwert)

Zunächst ist es wichtig zu analysieren wie sich die relativen Fehler in den Triples-Energien verteilen. Dazu erfolgten PNO-CCSD(T0)-Rechnungen bei verschiedenen PNO- und TNO-Schwellenwerten, die mit CCSD(T0)-Rechnungen[II] verglichen werden.
In Abbildung 6.5 ist die Verteilung der relativen Fehler in den einzelnen Triples für die verschiedenen Schwellenwerte dargestellt. Mit sinkenden $T_{\mathrm{PNO}}/T_{\mathrm{TNO}}$ verschiebt sich das Zentrum der Verteilung mehr und mehr zu geringeren Fehlern. Für Triples mit einem geringen Energiebeitrag sind die relativen Fehler aber dennoch recht groß ($> 60\,\%$) und es zeigt sich, dass sie auch recht insensitiv gegenüber dem PNO/TNO-Schwellenwert reagieren, was dazu führt, dass die Verteilung unsymmetrisch ist. Teilweise nimmt die Anzahl von schwachen Triples auch zu wenn der PNO- und TNO-Schwellenwert abgesenkt wird, da dadurch auch mehr Triples vorselektiert werden.
Es zeigt sich, dass bei dem größeren System die Verteilung etwas breiter ist und die Mitte sich leicht nach rechts verschiebt. Dieser Effekt ist aber nicht sonderlich stark ausgeprägt. Im Großen und Ganzen sind die Verläufe aber vergleichbar. Der Fehler lässt sich

[II] CCSD(T)-Rechnung mit lokalisierten Orbitalen

in den starken und mittel-starken Triples systematisch reduzieren, indem der PNO/TNO-Schwellenwert abgesenkt wird.
Zum Vergleich sind in Abbildung 6.6 die absoluten Fehler der Triples dargestellt. Dazu wurden diese in Blöcke unterteilt, die sich anhand des Energiebeitrags orientieren. Die Beiträge aller Blöcke liegen in der gleichen Größenordnung, aber die Fehler in den ersten vier Blöcken, die starken Triples zuzuordnen sind, dominieren. Die Fehler sinken recht systematisch mit der Absenkung von $T_{\mathrm{PNO}}/T_{\mathrm{TNO}}$, allerdings nehmen die absoluten Fehler für die stärken Triples langsamer ab und dominieren für kleine Schwellenwerte die Fehler mehr. Dies ist aber nicht unbedingt unerwartet oder unerwünscht. Eine Dominanz der Fehler der schwachen Triples wäre schlecht, da ihre Anzahl mit der Molekülgröße schneller zunimmt. Wichtig festzustellen ist, dass der Beitrag der vernachlässigten Triples Δ_{skip} im Vergleich zu den anderen Beiträgen klein ist und die Genauigkeit bei keinem der gewählten Schwellenwerten limitiert. Die Beiträge der schwachen Triples sind ebenfalls kleiner, aber es zeigt sich, dass ihre zusätzliche Vernachlässigung eine zu harte Näherung wäre.



(a) Gly_2 **(b)** Gly_4

Abbildung 6.6. Summe der absoluten Fehler aufgeteilt auf Blöcke von Triples am Beispiel von Gly_2 und Gly_4 (def2-TZVP-Basis). Δ_{skip} gibt den Beitrag der vernachlässigten Triples an. (Der TNO-Schwellenwert entspricht dem PNO-Schwellenwert)

6.7.2. Genauigkeit bezüglich Reaktionsenergien und Performance der Laplace-Triples-Korrektur

Die Kosten für die Laplace-transformierte PNO-CCSD(T)-Version sind größer als für die PNO-CCSD(T0)-Variante. Diese Zusatzkosten hängen direkt von der Anzahl an nötigen Laplace Stützstellen ab, um auskonvergierte Energiedifferenzen zu erhalten. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen wurden Rechnungen an 11 Reaktionen durchgeführt, die in Abbildung 6.7 dargestellt sind. Dieser kleine Testsatz wird im Folgenden dazu dienen die Triples-Korrektur näher zu untersuchen.

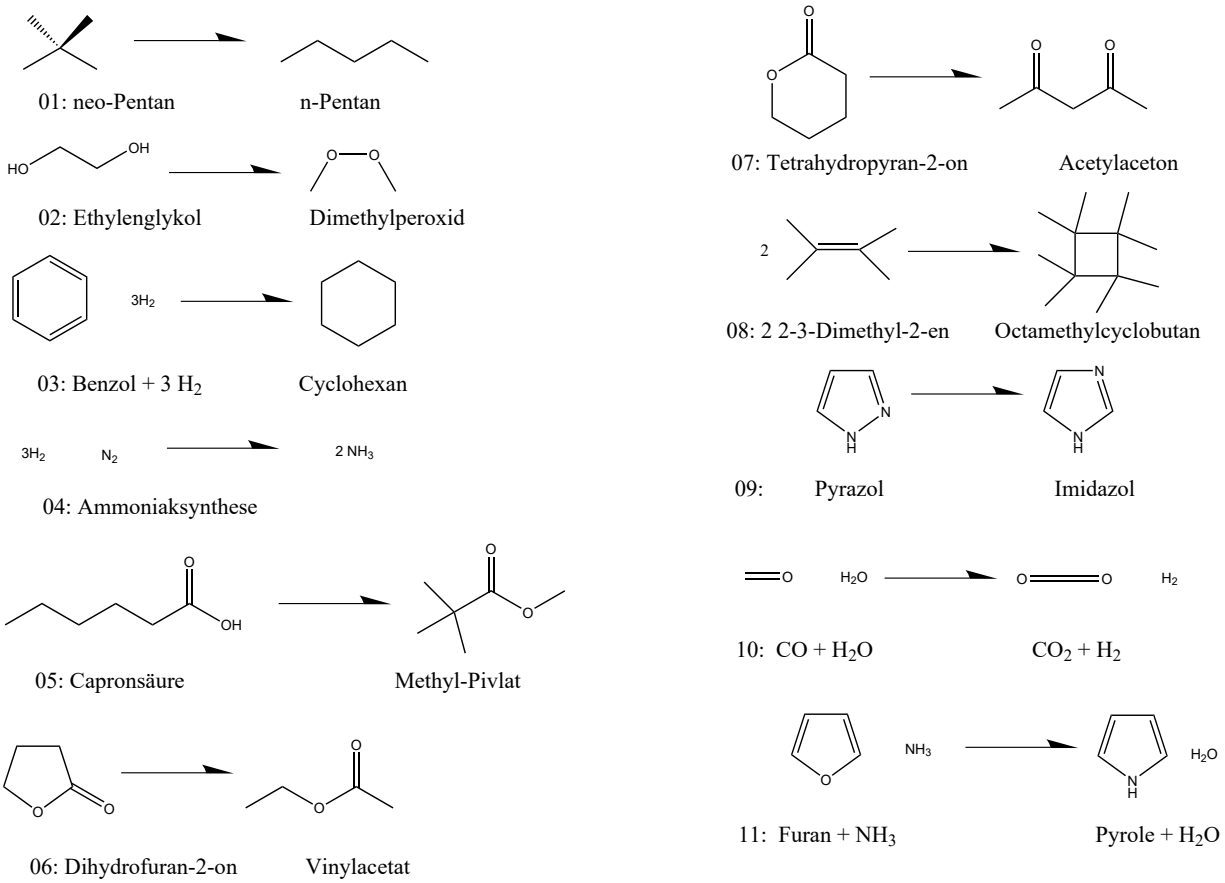


Abbildung 6.7. Strukturformeln der untersuchten Reaktionen.

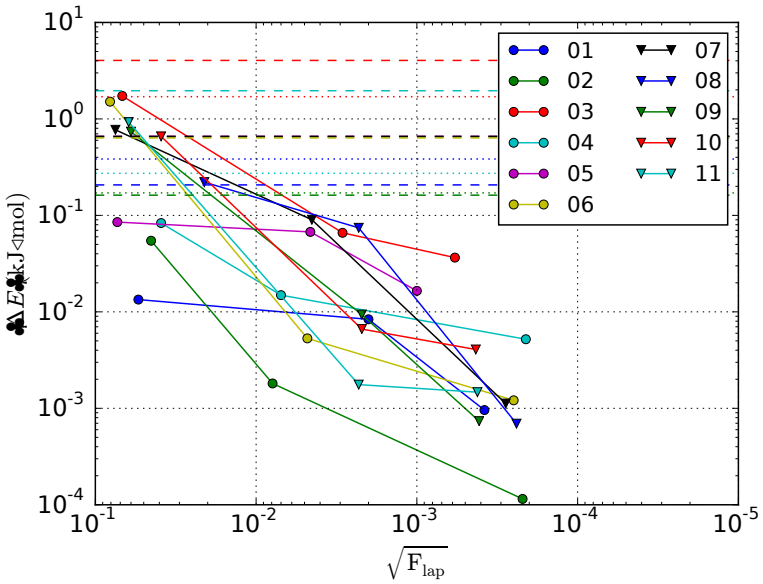


Abbildung 6.8. Abhängigkeit des absoluten Fehlers ΔE (kJ/mol) in Reaktionsenergien von der Wurzel der Laplace-Fehlerfunktion $\sqrt{F_{lap}}$. Die Fehler der T0-Näherung sind als horizontale Linien dargestellt. Die Farbe orientiert sich dabei an denen der entsprechenden Geraden. Für Reaktion 1-7 werden gestrichelte Linien verwendet und für Reaktion 8-11 gepunktete Linien.

In einem ersten Schritte wurden Rechnungen mit verschiedenen Konvergenzkriterien für die Bestimmung der Laplace Stützstellen im Basissatz def2-TZVP durchgeführt und dabei untersucht wie die 11 Reaktionsenergien mit der Anzahl an Laplace-Stützstellen konvergieren. Es genügt die Genauigkeit der numerischen Integration für die Laplace-Transformation so einzustellen, dass sich Reaktionsenergien nicht mehr signifikant ändern.
Zur Analyse wird die Abweichung zu einer Rechnung mit einem sehr geringen Laplace-Fehler gegen die Wurzel der Laplace-Fehlerfunktion

$$\mathrm{F}_{\mathrm{lap}}(z) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \left(\frac{1}{x} - \sum_z \omega_z e^{-x \cdot tz} \right)^2 \tag{6.42}$$

aufgetragen. $\mathrm{F}_{\mathrm{lap}}(z)$ stellt das mittlere Fehlerquadrat der Laplacetransformation des Orbitalenergienenners dar. Als Referenz für die Energien werden Rechnungen verwendet, bei denen gewährleistet ist, dass $\sqrt{\mathrm{F}_{\mathrm{lap}}} \leq 10^{-5}$ ist.
Da für die einzelnen Reaktionspartner $\mathrm{F}_{\mathrm{lap}}(z)$ einen unterschiedlichen Wert haben kann, wurden jeweils der maximale Wert der beteiligten Reaktanden verwendet.
Zum Vergleich sind die entsprechenden Fehler der (T0)-Näherung als horizontale Linien eingetragen. Die Fehler gehen systematisch mit $\sqrt{\mathrm{F}_{\mathrm{lap}}}$ nach unten. Dennoch sind Unterschiede in den Steigungen erkennbar. Im ausgewählten Ausschnitt wirkt die Verteilung der

verschiedenen Kurven recht breit. Dies ist aber dem gewählten Ausschnitt geschuldet und der logarithmischen Skala, die die Unterschiede größer wirken lässt.
Für $\sqrt{F_{lap}} \leq 10^{-2}$ sind die Fehler kleiner als 0,1 kJ/mol und somit kleiner als der zu erwartende Fehler durch die PNO/TNO-Abschneidung. Bei einer Steigerung der Anzahl an Gitterpunkten nimmt der Fehler weiter ab, aber die Unterschiede in den Reaktionsenergien liegen dann jedoch in einem Bereich, der für Anwendungen uninteressant ist und auch selbst nicht die intrinsische Genauigkeit von CCSD(T) widerspiegelt. Es ist festzustellen, dass die nötige Anzahl an Stützstellen zwischen 3 und 4 beträgt, um die geschilderte Genauigkeit zu ermöglichen. Ferner zeigt sich, dass die Fehler der (T0)-Näherung signifikant größer sind. So zeigt sich, dass selbst unter Verwendung von einer oder zwei Stützstellen schon genauere Ergebnisse zu erzielen sind.
Auf Basis der hier erhobenen Daten ist festzustellen, dass für PNO-CCSD(T)-Rechnungen mindestens gewährleistet sein sollte, dass $\sqrt{F_{lap}} \leq 10^{-2}$ gilt, damit der Laplace-Fehler kleiner als der PNO- bzw. TNO-Abschneidefehler ist.

Tabelle 6.3. Nummerierung der untersuchten Reaktionen.

Nummer	Reaktion
01	neo-Pentan → n-Pentan
02	Ethandiol → Dimethylperoxid
03	Benzol + $3H_2$ → Cyclohexan
04	$3\ H_2 + N_2 \rightarrow 2\ NH_3$
05	Capron-Säure → Methylpivlat
06	Dihydrofuran-2(3H)-on → Vinylacetat
07	Tetrahydropyran-2-on → Acetylaceton
08	2 2-3-dimethyl-2-en → Octamethylcyclobutan
09	Pyrazol → Imidazol
10	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
11	Furan + NH_3 → Pyrrol + H_2O

Tabelle 6.4. Fehler für PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) im Vergleich zu kanonischen CCSD und CCSD(T) mit $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-7}$ für den def2-QZVPP-Basissatz. Zum besseren Vergleich werden ebenfalls die kanonischen Reaktionsenergien E^{reac} angegeben.

Reaktion	PNO-CCSD	PNO-CCSD(T0)	PNO-CCSD(T)	$E^{\mathrm{reac}}_{\mathrm{CCSD}}$	$E^{\mathrm{reac}}_{\mathrm{CCSD(T)}}$
			kJ/mol		
01	−0,02	−0,31	−0,10	−13,33	−15,97
02	0,43	1,40	0,82	−273,15	−264,93
03	−0,31	4,03	0,33	−309,41	−291,14
04	0,23	2,16	0,20	−125,42	−118,12
05	−0,41	−1,60	−1,06	39,30	35,08
06	0,04	−0,39	0,10	59,42	57,86
07	0,01	−0,65	−0,05	28,69	27,73
08	−1,11	−4,03	−4,60	−69,45	−80,38
09	0,03	0,29	0,14	−47,81	−45,49
10	−0,42	−2,68	−1,08	−16,03	−25,68
11	0,17	0,31	0,30	−73,98	−74,42
$\bar{\Delta}$	−0,12	−0,13	−0,46		
$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	0,29	1,62	0,80		
Δ_{max}	−1,11	−4,03	−4,60		
Bei $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-8}$:					
08:	−0,57	−2,19	−2,71	−69,45	−80,38

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Unterschied zwischen den PNO-CCSD(T0)- und PNO-CCSD(T)-Reaktionsenergien. Hierzu erfolgten Rechnungen an dem Testsatz im def2-TZVP- und def2-QZVPP-Basissatz, die mit analogen kanonischen Rechnungen verglichen wurden. Zunächst sollen die Ergebnisse in der def2-QZVPP-Basis diskutiert werden, die in Tabelle 6.4 zu finden sind. Die verwendete Nummerierung der Reaktionen richtet sich dabei nach Tabelle 6.3. Es sind sowohl die Fehler von PNO-CCSD gegenüber CCSD, als auch von PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) relativ zu CCSD(T) aufgelistet. Zur Analyse wurden der mittlere Fehler $\bar{\Delta}$ sowie der mittlere absolute Fehler $|\bar{\Delta}|$ herangezogen. Die Betrachtung des $|\bar{\Delta}|$ über den gesamten Testsatz ist dabei von besonderem Interesse. PNO-CCSD zeigt mit 0,30 kJ/mol einen sehr geringen Fehler, der von PNO-CCSD(T) ist mit 0,80 kJ/mol wesentlich größer, liegt aber noch im Rahmen. Im Prinzip ist dies ein Indiz dafür, dass der TNO-Raum noch größer gewählt werden müsste, aber wie in Abschnitt 6.2 bereits beschrieben führt eine Absenkung des TNO-Schwellenwert unterhalb des PNO-Schwellenwertes zu keiner signifikanten Verbesserung mehr, da der maximale TNO-Raum hauptsächlich durch die PNOs der beteiligten Paare festgelegt ist. Der Vergleich von PNO-CCSD(T0) zu PNO-CCSD(T) zeigt einen signifikant größeren Wert für den $|\bar{\Delta}|$. Auch wenn er mit 1,61 kJ/mol immer noch klein ist, ist er ungefähr doppelt so groß wie bei PNO-CCSD(T). Große Unter-

schiede treten bei Reaktionen auf, in denen kleine hochsymmetrische Moleküle involviert sind, wie es die Reaktionen 03, 04 und 10 zeigen. Eine Reaktion, in der sowohl PNO-CCSD(T0) als auch PNO-CCSD(T) schlechte Ergebnisse liefern, ist die Reaktion 08. Dies wird hauptsächlich daran liegen, dass das Octamethylcyclobutan ein sehr kompaktes und sterisch überladenes Molekül ist, in dem ein großer intramolekularer Basissatzsuperposotionsfehler (BSSE) zu vermuten ist. Die Anteile, welche einen BSSE verursachen, werden als erstes durch die PNO-Abschneidung entfernt. Diese Argumentation kann mit der semi-empirischen gCP-Korrektur (geometrical Counterpoise correction) von Kruse und Grimme untermauert werden.[144] Die gCP-Korrektur ist für diverse Basissätze für HF und DFT parametrisiert. Die größte zur Verwendung stehende Basis ist die def2-TZVP-Basis. Auf dem HF-Level ergibt sich für die Reaktion damit eine Korrektur von ca. 5,5 kJ/mol. Es handelt sich hierbei zwar nur um eine semi-empirische Korrektur, die in der def2-QZVPP-Basis auch noch geringer sein wird, und die PNO-Abschneidung entfernt nicht vollständig den BSSE, aber dennoch gibt sie einen Hinweis auf die ungewöhnlich großen Abweichungen von PNO-CCSD(T). Es ist möglich, zu argumentieren, dass damit die vorliegenden PNO-Rechnungen genauer sind, aber diese Schlussfolgerung ist gefährlich, da es schwer ist den BSSE genau zu quantifizieren bzw. das Verhältnis von PNO-Fehler und BSSE. Aber es lässt sich bei Bedarf der Fehler zur kanonischen Referenz reduzieren, indem der PNO- bzw. TNO-Schwellenwert gesenkt wird. Wie es in der Tabelle gezeigt wird, führt eine Absenkung von T_{PNO} und T_{TNO} um eine Größenordnung auf 10^{-8} ungefähr zu einer Halbierung des Fehlers. Dies zeigt, dass die PNO-Methoden immer eine Kontrolle der Genauigkeit bieten, indem überprüft werden kann, ob Reaktionsenergien mit der Wahl von T_{PNO} gegenüber dem kanonischen Ergebnis auskonvergiert sind. Es bleibt auch festzuhalten, dass bei dem ausgewählten Beispiel der Beitrag der Triples-Korrektur zur Reaktionsenergie recht groß ist. Trotz des größeren PNO-Fehlers ist dennoch ein signifikanter Genauigkeitsgewinn durch den Wechsel von PNO-CCSD zu PNO-CCSD(T) vorhanden.
An dieser Stelle gilt es noch zu überprüfen, ob der größere $|\bar{\Delta}|$ von PNO-CCSD(T0) aus der T0-Näherung selbst oder durch eine Kombination dieser Näherung mit der Abschneidung der TNOs entsteht. Hierzu erfolgten Rechnungen im def2-TZVP[145] Basissatz, wobei neben CCSD(T) auch Ergebnisse für eine CCSD(T0)-Referenz ausgerechnet wurden. Die Resultate sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Wird PNO-CCSD(T0) mit CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) mit CCSD(T) verglichen, ergibt sich die gleiche Fehlerstatistik. Dies belegt, dass der größere $|\bar{\Delta}|$ für PNO-CCSD(T0) aus der semi-kanonischen Näherung herrührt. Daraus wird die Relevanz der Laplace-transformierten PNO-CCSD(T)-Variante ersichtlich. Auch im Limit eines TNO-Raumes, der den gesamten virtuellen Raum aufspannt, liefert PNO-CCSD(T0) nicht die kanonische CCSD(T)-Energie, weswegen es sinnvoll und wichtig ist eine Alternative zu haben, um zu überprüfen ob die T0-Näherung ausreichend ist. Diese Überprüfung kann aus Effizienzgründen in einem kleineren Basissatz erfolgen.

Tabelle 6.5. Fehler für PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) relativ zu CCSD, CCSD(T0) und CCSD(T) mit $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-7}$ für den def2-TZVP-Basissatz. Zum Vergleich ist die Energiedifferenz für CCSD(T) und CCSD(T0) als Δ(T0) angegeben.

Reaktion	PNO-CCSD	PNO-CCSD(T0)	PNO-CCSD(T)	Δ(T0)
		kJ/mol		
01	0,07	−0,07	−0,04	−0,22
02	0,32	0,63	0,65	0,69
03	−0,45	−0,09	−0,10	3,58
04	0,08	0,22	0,26	1,94
05	−0,31	−1,02	−0,97	−0,69
06	0,08	0,17	0,15	−0,54
07	−0,13	−0,17	−0,33	−0,60
08	−1,37	−4,39	−4,41	0,28
09	0,00	0,05	0,05	0,16
10	−0,48	−1,00	−1,01	−1,77
11	0,05	0,09	0,09	0,20
$\bar{\Delta}$	−0,19	−0,51	−0,51	0,28
$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	0,30	0,72	0,73	0,97
Δ_{max}	−1,37	−4,39	−4,41	3,58

Die Varianten PNO-CCSD(T) und PNO-CCSD(T0) unterscheiden sich am Anteil an berücksichtigter kanonischer Korrelationsenergie. Tabelle 6.6 stellt dies für die verschiedenen Methoden bei einem PNO-/TNO-Schwellenwert von 10^{-7} gegenüber. Dabei wird ebenfalls die Korrelationsenergie im PNO-CCSD-Modell als Vergleich betrachtet. Es wird zwischen der reinen PNO-CCSD-Korrelationsenergie E_{CCSD} und einer korrigierten Energie $E^{\mathrm{corr}}_{\mathrm{CCSD}}$ unterschieden, die die Korrektur für vernachlässigte Paare aus Abschnitt 3.3.1 berücksichtigt. Des Weiteren wird der Anteil an dem relativen Fehler $\delta^{\mathrm{PNO}}_{\mathrm{Y}} = \frac{E_{\mathrm{Y}} - E_{\mathrm{PNO\text{-}Y}}}{E_{\mathrm{CCSD(T)}}}$ gegenüber der CCSD(T)-Korrelationsenergie für $\delta^{\mathrm{PNO}}_{(\mathrm{CCSD})}$ und die Triples-Korrektur $\delta^{\mathrm{PNO}}_{(\mathrm{T})}$ aufgeschlüsselt. Für PNO-CCSD ergibt sich im Mittel eine Erfassung von 99,86 % der Korrelationsenergie ohne Korrektur und 100,02 % mit Korrektur für vernachlässigte Paare aus Abschnitt 3.3.1. Die Korrektur führt zu einer recht systematischen Verbesserung, was sich aus der geringeren Standardabweichung ableiten lässt. PNO-CCSD(T0) berücksichtigt im Schnitt 91,63 % des (T) Beitrags und PNO-CCSD(T) 96,77 %, was eine signifikante Verbesserung darstellt, aber noch klein gegenüber PNO-CCSD ist. Ferner muss festgehalten werden, dass die Streuung der Werte, deutlich größer ist und zu einer eventuell schlechteren Fehlerkompensation führt. Aussagekräftiger ist eine Analyse der Anteile an dem relativen Fehler. Es zeigt sich, dass der Anteil der (T0)-Korrektur den relativen Fehler klar dominiert und damit die Genauigkeit hauptsächlich limitiert. Für die (T)-Korrektur und die CCSD-Energie zeigt sich ein ungefähr gleichgroßer Anteil. Allerdings ist $\delta^{\mathrm{PNO}}_{\mathrm{CCSD}}$ in den meisten Fällen größer. Diese Beobachtung ist konsistent mit den diskutierten absoluten Fehlern in Reaktionsenergien.

Tabelle 6.6. Prozentualer Anteil an berücksichtigter CCSD-Korrelationsenergie sowie (T)-Korrektur für PNO-CCSD E_{CCSD}, PNO-CCSD mit störungstheoretischer Korrektur für verworfene Paare $E_{\mathrm{CCSD}}^{\mathrm{corr}}$ sowie PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) sowie der Anteil am relativen Fehler $\delta_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{PNO}} = \frac{E_{\mathrm{Y}} - E_{\mathrm{PNO\text{-}Y}}}{E_{\mathrm{CCSD(T)}}}$ gegenüber der CCSD(T)-Korrelationsenergie. Die verwendete Basis ist def2-QZVPP.

Molekül	E_{CCSD}	$E_{\mathrm{CCSD}}^{\mathrm{corr}}$	(T0)	(T)	$\delta_{\mathrm{CCSD}}^{\mathrm{PNO}}$	$\delta_{\mathrm{(T0)}}^{\mathrm{PNO}}$	$\delta_{\mathrm{(T)}}^{\mathrm{PNO}}$
	%		%		%		
Octamethylcyclobutan	99,80	100,01	91,68	95,25	0,19	0,29	0,14
Capronsäure	99,87	100,02	91,18	96,30	0,13	0,26	0,09
n-Pentan	99,90	100,04	93,22	96,76	0,09	0,18	0,07
dihydrofuran-2(3H)-on	99,85	100,01	90,41	96,31	0,15	0,30	0,10
Vinylacetat	99,86	100,01	90,26	96,50	0,13	0,31	0,10
Tetrahydropyran-2-on	99,84	100,01	90,29	95,95	0,15	0,29	0,10
Acetylaceton	99,86	100,01	90,18	96,13	0,14	0,31	0,11
2-3-dimethyl-2-en	99,87	100,03	93,16	97,01	0,12	0,25	0,09
Pyrazol	99,84	100,01	92,05	97,76	0,15	0,40	0,12
Imidazol	99,85	100,01	92,05	97,74	0,15	0,39	0,11
Furan	99,86	100,02	92,27	97,78	0,14	0,36	0,10
Pyrrol	99,86	100,02	92,74	97,79	0,13	0,35	0,10
Ethandiol	99,91	100,03	92,10	96,97	0,08	0,20	0,06
dimethylperoxid	99,89	100,01	91,28	96,61	0,11	0,24	0,07
$\bar{\Delta}$	99,86	100,02	91,63	96,77	0,13	0,29	0,10
Δ_{STD}	0,03	0,01	0,86	0,37	0,03	0,07	0,02

Die bisherige Analyse betraf die Varianten, in der keine PAO-Basis als Zwischengröße verwendet wird. Daher ist es sinnvoll an dieser Stelle einen Vergleich mit den PAO basierten PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) durchzuführen. Es wurden im def2-QZVPP-Basissatz[146] analoge Rechnungen an dem Testsatz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Aus der Gesamtstatistik ist ersichtlich, dass die Fehler leicht größer sind, aber die Genauigkeit nicht signifikant verändert wird. In einigen Fällen wie bspw. Reaktion 10 kann sogar eine Verbesserung beobachtet werden.

Tabelle 6.7. Fehler für PAO basiertes PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) im Vergleich zu kanonischen CCSD und CCSD(T) mit $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-7}$ für die def2-QZVPP-Basis.

Reaktion	PNO-CCSD	PNO-CCSD(T0)	PNO-CCSD(T)
	kJ/mol		
01	−0,07	−0,48	−0,32
02	0,43	1,45	0,88
03	−0,39	3,94	0,24
04	0,18	2,11	0,15
05	−0,49	−1,70	−1,09
06	0,06	−0,29	0,20
07	0,02	−0,51	0,28
08	−2,28	−4,50	−5,17
09	0,02	0,33	0,46
10	0,23	−2,00	−0,38
11	0,13	0,27	0,32
$\bar{\Delta}$	−0,20	−0,12	−0,40
$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	0,39	1,60	0,86
Δ_{max}	−2,28	−4,50	−5,17

In den vorangegangen Abschnitten lag der Fokus auf der Evaluierung der Genauigkeit der konventionellen Triples-Korrektur im Rahmen lokaler PNO-Methoden. Es steht somit noch eine genauere Betrachtung unter dem Aspekt der expliziten Elektronenkorrelation aus. Dies soll in dem verbleibenden Abschnitt erfolgen. Hierzu wurde eine analoge Analyse an dem Testsatz an Reaktionen durchgeführt. Allerdings wurde dabei Reaktion 08 auf Grund der Rechenkosten für die kanonische Referenzrechnung ausgeklammert.
Wie in kanonischen Methoden wird die konventionelle Triples-Korrektur mit einer explizit korrelierten CCSD-Variante kombiniert. Bereits für kanonische Methoden ist bekannt, dass die Kombination von konventioneller Triples-Korrektur mit explizit korreliertem CCSD dazu führt, dass die Triples-Korrektur an Genauigkeit verliert und oft die Genauigkeit limitiert.[115] Durch die kleineren Doubles-Amplituden ist ebenfalls die Korrektur kleiner und somit schlechter. Ähnliches wird im Rahmen einer PNO-Implementierung gelten. Es bleibt aber zu untersuchen, ob die Verwendung von F12-PNOs zu einem weiteren (signifikanten) Genauigkeitsverlust führt. Dies könnte zu erwarten sein, da die F12-PNOs kompakter sind als die konventionellen PNOs. In Tabelle 6.8 sind die Fehler zusammengefasst. Es zeigen sich leicht größere Fehler im Vergleich zu konventionellen PNO-Methoden. Dies ist bereits für PNO-CCSD zu beobachten, aber eine nähere Analyse zeigt, dass dies zum großen Teil mit der Korrektur für vernachlässigte Paare zusammenhängt, die für explizit korrelierte Methoden kleiner ist (vgl. Abschnitt 3.3.1). Ohne diese Korrektur ist die Statistik für explizit korrelierte und konventionelle Methoden sehr ähnlich. Interessanter ist der Vergleich der Fehler mit und ohne (T)-Korrektur. Es zeigt sich kein signifikant schlechteres Bild

als im Fall der konventionellen PNO-Methoden, auch wenn die Fehler tendenziell größer sind. Ferner zeigt der Vergleich von PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD[F12] kein stark anderes Bild. Die Fehler sind im selben Rahmen und die Statistiken sehr ähnlich. Dies zeigt, dass die zusätzlichen Näherungen im PNO-CCSD(F12*)-Modell zu keinen größeren Fehlern relativ zur kanonischen Methode führen als bei PNO-CCSD[F12].

Tabelle 6.8. Fehler für die explizit korrelierten PNO-CCSD-Varianten im Vergleich zu den Kanonischen Varianten CCSD(F12*)(T) und CCSD[F12](T) mit $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-7}$ für den def2-QZVPP-Basissatz. Reaktion 08 fehlt, da die kanonischen Referenzrechnungen nicht mehr durchführbar waren.

	PNO-CCSD					
Reaktion	(F12*)	(F12*)(T0)	(F12*)(T)	[F12]	[F12](T0)	[F12](T)
	kJ/mol					
01	−0,29	−0,83	−0,67	−0,27	−0,80	−0,64
02	0,76	2,30	1,79	0,51	1,99	1,47
03	−0,52	3,99	0,38	−0,77	3,64	−0,02
04	−0,05	1,81	0,04	−0,06	1,78	−0,01
05	−1,04	−2,61	−2,12	−0,90	−2,45	−1,95
06	0,53	0,39	0,92	0,45	0,30	0,84
07	0,66	0,60	1,27	0,60	0,54	1,22
09	0,05	0,40	0,18	−0,03	0,31	0,08
10	−0,43	−1,86	−1,37	−0,56	−3,45	−1,96
11	0,19	0,40	0,26	0,21	0,43	0,29
$\bar{\Delta}$	−0,01	0,46	0,07	−0,08	0,23	−0,07
$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	0,41	1,38	0,82	0,40	1,43	0,77
Δ_{max}	1,04	3,99	2,12	0,90	3,64	1,96
Statistik für PNO-Methoden ohne F12. In Klammern ohne Korrektur für vernachlässigte Paare						
$\bar{\Delta}$	−0,03 (−0,06)	0,26 (0,23)	−0,04 (−0,07)			
$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	0,19 (0,45)	1,26 (1,36)	0,38 (0,66)			
Δ_{max}	0,43 (1,11)	4,03 (4,18)	1,08 (1,77)			

6.8. Effizienz von PNO-CCSD(T)

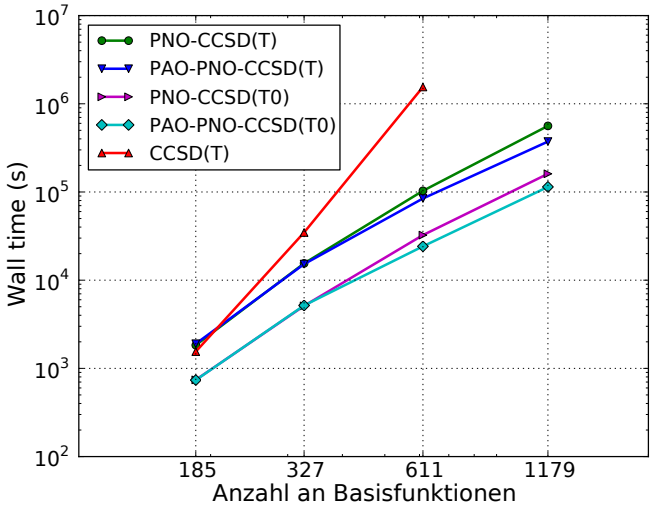


Abbildung 6.9. Wall-Time (s) für sequentielle Rechnungen an den Glycin-Ketten $(\mathrm{Gly})_n$ mit $n = 1, 2, 4, 8$ in der def2-TZVP-Basis mit kanonischen CCSD(T) sowie PNO-CCSD(T) und PAO-PNO-CCSD(T) bei einem PNO- und TNO-Schwellenwert von $T_{\mathrm{TNO}} = T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$.

Tabelle 6.9. Vergleich der DLPNO-CCSD(T)-Methode mit den Methoden PAO-PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T0) für Gly_8 in der def2-TZVP-Basis. DLPNO-CCSD(T)-Rechnungen erfolgten mit den Standard-Einstellungen (Standard: $T_{\mathrm{pair}} = 10^{-4}$, $T_{\mathrm{PNO}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$) sowie zum besseren Vergleich mit den Einstellung der im Rahmen dieser Arbeit entstanden Implementierung (TM-Standard: $T_{\mathrm{pair}} = 4,46 \cdot 10^{-6}$, $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$).

	Gly_8 / min
DLPNO-CCSD(T) (Standard)	1548
DLPNO-CCSD(T) (TM-Standard)	2816
PAO-PNO-CCSD(T0)	1901
PNO-CCSD(T0)	2678

Da für PNO-CCSD(F12*)(T) die konventionelle Triples-Korrektur verwendet wird, wurden zur Untersuchung der Effizienz der Triples-Korrektur konventionelle PNO-CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt, da PNO-CCSD(F12*) nur zu einem Offset der Timings führt. Als Basissatz wurde def2-TZVP verwendet. Die Wall-Time ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

Nur für Gly_1 ist die kanonische Implementierung schneller, danach ist der Gewinn durch die PNO-/TNO-Implementierung signifikant. Die Kurven für PAO-PNO-CCSD(T) und PNO-CCSD(T) liegen lange aufeinander, beginnen aber ab ca. 500 Basisfunktionen mehr und mehr auszuscheren. Ferner ist der Trend erkennbar, dass beide Kurven noch weiter abflachen. Der Unterschied zwischen PAO-PNO-CCSD(T) und PNO-CCSD(T) wird ebenfalls weiter zunehmen, aber ist in dem Bereich bis 1000 Basisfunktionen nicht so stark ausgeprägt, dass sich ein Wechsel von PNO-CCSD(T) zu PAO-PNO-CCSD(T) wirklich lohnt. Diese Schlussfolgerung mag sich ändern, wenn nicht nur die (T)-Korrektur, sondern ebenfalls die anderen Teile des Programms an die PAO-Basis angepasst werden. Analoge Schlussfolgerungen gelten für PNO-CCSD(T0) und PAO-PNO-CCSD(T0). Die entsprechenden Kurven sind zu denen von PNO-CCSD(T)/PAO-PNO-CCSD(T) nur verschoben und weisen die gleiche Steigung auf. Dies zeigt, dass die Laplace-Triples-Korrektur keine weiteren bzw. neuen Bootlenecks einführt. PNO-CCSD(T0)-Rechnungen sind bereits für Gly_1 effizienter als die kanonische Implementierung. Auch der Vergleich zwischen PAO-PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T0) unterscheidet sich nicht wesentlich von den Varianten mit der vollen Triples-Korrektur. Dies ist ein wichtiger Punkt, da für letztere die einfache Festlegung der lokalen PAO-Domänen nicht möglich ist. Durch die zusätzlichen Schritte, um erweiterte Domänen zu erhalten, wird der Effizienzgewinn nicht signifikant beeinträchtigt, obgleich dieser erst spät eintritt.
Der erst späte Performancegewinn durch Verwendung lokaler PAO-Domänen ist nicht auf eine schlechte Umsetzung dieses Konzepts zurückzuführen. Vergleichsrechnungen mittels DLPNO-CCSD(T) [52] an den gleichen Systemen mit Hilfe des ORCA-Programmpaketes [147] in Version 3.0.2 zeigen im Vergleich zu PNO-CCSD(T0) ein ähnliches Bild. Als Beispiel ist die Wall-Time für Gly_8 in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Es wird hier der von den Autoren eingeführte Name DLPNO-CCSD(T) verwendet, obgleich der Name DLPNO-CCSD(T0) angebrachter wäre, da ebenfalls die semi-kanonische Näherung verwendet wird.
Mit Standardeinstellungen ist DLPNO-CCSD(T) etwas schneller als PNO-CCSD(T0) und sehr nahe bei PAO-PNO-CCSD(T0). Werden für DLPNO-CCSD(T) die selben Schwellenwerte (PNO- und Paar-Schwellenwert) wie für PNO-CCSD(T0) verwendet, zeigt letzteres sogar eine bessere Performance. Allerdings ist anzumerken, dass dieser Vergleich dann etwas unfair ist, da DLPNO-CCSD(T) stark für die Default-Einstellungen optimiert wurde. Ferner mag ein erfahrener Nutzer des ORCA-Programmpakets durch gewisse Programmeinstellung zusätzlich an Effizienz gewinnen. Dieses Beispiel wurde gewählt, um zu verdeutlichen, dass die Implementierung vergleichbar mit anderen Referenzimplementierungen ist.
Bei einer Analyse der ermittelten Potenzgesetze in Tabelle 6.10 fällt zunächst auf, dass die effektive Skalierung besser wird, wenn der PNO-/TNO-Schwellenwert abgesenkt wird. Intuitiv ist dies ein Widerspruch, aber lässt sich dadurch erklären, dass der Vorfaktor für die quadratisch skalierende TNO-Integralberechnung größer wird. Hierdurch wird dieser Schritt dominanter und führt zu der besseren Skalierung, aber ebenfalls zu einer deutlichen Vergrößerung des Vorfaktors. Bei der größten Rechnung ist dies ca. ein Faktor um 3

(6 Tage gegenüber 17 Tage auf einem Kern).
Bei der Analyse der Potenzgesetze fällt weiter auf, dass für die ausgewählten Modellsysteme auch CCSD(T) noch recht gut abschneidet. In der Skalierung zeigt sich noch keine vollkommene Dominanz der $\mathcal{O}(\mathcal{N}^7)$-Skalierung. Diese wird aber bei anderen Systemen schnell bemerkbar. So betrug die Wall-Time für die längste CCSD(T)-Rechnung, die in dieser Arbeit durchgeführt wurde, um die 70 Tage, wobei ca. 50 Tage alleine auf die Triples-Korrektur entfielen. Dabei ist zusätzlich zu erwähnen, dass die Rechnung parallel auf 12 Kernen erfolgte und in der kanonischen Triples-Korrektur ein guter Speedup zu erwarten ist, da wenig I/O nötig ist. Bei dieser Rechnung handelt es sich um die Referenzrechnung am Octamethylcyclobutan in der def2-QZVPP-Basis mit 1404 Basisfunktionen. Die entsprechende PNO-CCSD(T)-Rechnung lief parallel auf 4 Kernen und konnte in ca. 10 Tagen absolviert werden. Dies ist ein erheblicher Unterschied, wobei zusätzlich der Unterschied in der Anzahl an verwendeten Kernen zu berücksichtigen ist und dass das ausgewählte Molekül auf Grund seiner sehr kompakten und wenig ausgedehnten Struktur nicht optimal für lokale Methoden ist, um einen frühen Effizienzgewinn zu zeigen.

Tabelle 6.10. Ermittelte Potenzgesetze für die Wall-Time der PNO-CCSD(T)-Varianten sowie der kanonischen CCSD(T)-Implementierung in der def2-TZVP-Basis.

T_{PNO}	PAO-PNO-CCSD(T)	PNO-CCSD(T)	CCSD(T)
10^{-7}	$10^{-2,02}N_{bas}^{2,47}$	$10^{-2,82}N_{bas}^{2,79}$	$10^{-9,96}N_{bas}^{5,79}$
10^{-8}	$10^{-1,53}N_{bas}^{2,50}$	$10^{-1,98}N_{bas}^{2,67}$	$10^{-9,96}N_{bas}^{5,79}$

6.9. Zusammenfassung

Die explizit korrelierten PNO-CCSD-Varianten werden mit einer konventionellen Triples-Korrektur kombiniert, die in einer Triple-spezifischen TNO-Basis ausgerechnet wird. Die Selektion der Triple, die in die Korrelationsrechnung eingehen, erfolgt an Hand eines modifizierten logarithmischen Mittels der Paarenergien. Für die ausgewählten Triple erfolgt die Konstruktion der TNO-Basis. Dabei wird für das Triple ijk eine gemittelte Paardichte der Paare ij, ik und jk ausgerechnet und analog zur PNO-Konstruktion diagonalisiert. Der Raum, in dem die Paardichte aufgebaut wird, wird dabei von den OSVs der drei LMOs aufgespannt. Bei der Berechnung der Triples Korrektur kann nicht direkt auf die kanonische analytische Lösung zurückgegriffen werden, da durch die LMO und TNO-Basis die Fockmatrix nicht mehr diagonal ist. Neben der in der Literatur üblichen semi-kanonischen (T0)-Näherung, bei der der virtuell-virtuell Block der Fockmatrix in der TNO-Basis diagonalisiert wird und die Außerdiagonalelemente im besetzt-besetzt Block vernachlässigt werden, wurde ein weiteres Vorgehen zur Problemlösung vorgestellt. Diese Alternative stellt Laplace transformiertes PNO-CCSD(T) dar. Hier wird der Orbitalenergienenner durch einen äquivalenten Laplacetransformierten Ausdruck ersetzt, der numerisch mittels Gaußquadratur ausgewertet wird. Durch die nun faktorisierbare Form kann eine Transformation/Projektion des analytischen kanonischen Ausdrucks zur LMO-/TNO-Basis erfolgen, ohne dass die Außerdiagonalelemente vernachlässigt werden. PNO-CCSD(T) zeigt einen signifikant geringeren $|\bar{\Delta}|$ als PNO-CCSD(T0). In der Regel reichen dabei 3–4 Laplace-Stützstellen zur numerischen Integration um im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit auskonvergierte Energiedifferenzen zu erhalten. Die benötigten TNO-Integrale können sowohl aus AO-Zwischengrößen als auch PAO-zwischengrößen berechnet werden. Letzteres reduziert die Kosten der nötigen Transformationen. Mittels der PAOs lassen sich die Kosten für die nötigen Integraltransformationen reduzieren. Dieser Effekt wird ab Systemen mit ca. 800 Basisfunktionen deutlich spürbar, wobei die durch die abgeschnittene PAO-Basis eingeführten Fehler gering sind. Alle implementierten PNO-CCSD(T)-Varianten zeigen gegenüber den konventionellen Methoden schon für kleine Systeme einen Effizienzgewinn.

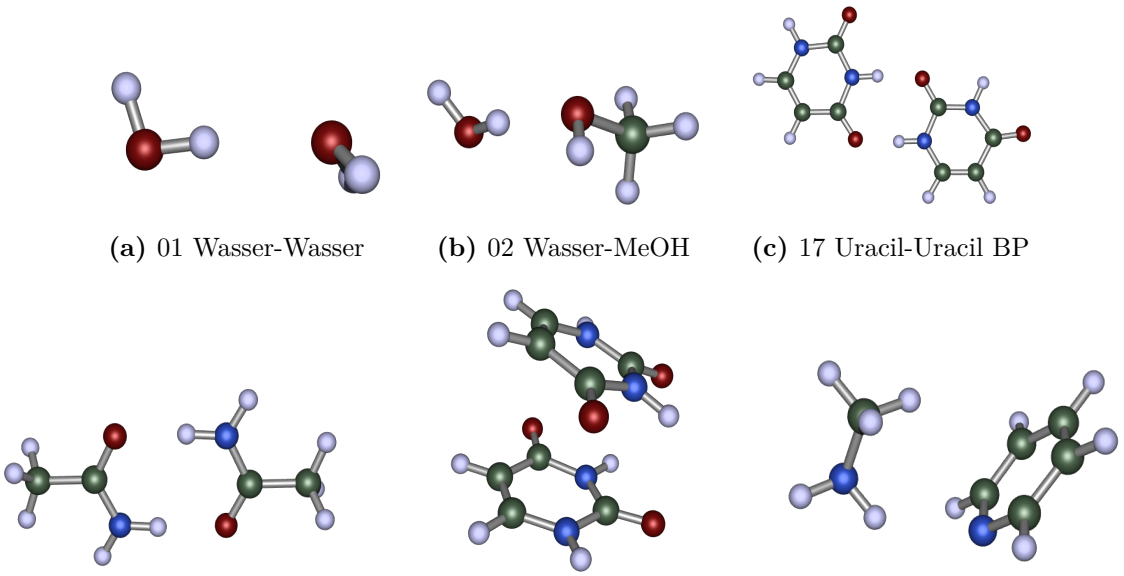
7. Anwendungen

7.1. Technische Details und Anmerkungen

Alle PNO-basierten Rechnungen wurden mit dem pnoccsd-Programm, einer lokalen Entwicklerversion des Programpaketes TURBOMOLE, durchgeführt. Die Vergleichsrechnungen erfolgten mit dem ricc2-Programm[105,112,148] des TURBOMOLE-Pakets in Version 6.6[132]. Diese Version wurde ebenfalls für die benötigten HF-Rechnungen mit dem dscf-Programm[149] sowie für DFT-Geometrieoptimierungen und Berechnung von Schwingungsfrequenzen verwendet. Als Basissätze wurden unter anderem die aug-cc-pVXZ-Basissätze von Dunning *et al.*[69–71] genutzt, die im folgenden mit aXZ abgekürzt werden. Für manche Anwendungen wurde eine Kombination von Basissätzen verwendet, wobei für Wasserstoff und Kohlenstoff die cc-pVXZ-Basen verwendet werden und für die übrigen Atome die aug-cc-pVXZ-Basissätze. Diese Kombination wird im folgenden mit aXZ' abgekürzt werden. Ferner erfolgten Rechnungen in den für F12-Methoden optimierten Basen cc-pVXZ-F12 von Peterson *et al.*[97] und ebenfalls in den Karlsruher Basissätzen def2-XZVPP und def-XZVP.[127,145] Zur Ausnutzung des Dichte-Fittens wurden die entsprechenden Auxiliarbasen aus den Refs. [130, 131, 150] herangezogen.
Abweichend zu den vorangegangenen Kapiteln wird im Folgenden als Einheit für Bindungs- und Reaktions-Energien kcal/mol an Stelle von kJ/mol verwendet, um den Vergleich mit vorhandenen Referenzwerten in dieser Einheit zu vereinfachen.

7.2. Untersuchung und Erweiterungen des S66 Testsatzes

Nachdem die Effizienz der vorgestellten Methode bzw. die effektive Skalierung im vorangegangen Abschnitten demonstriert wurde, ist es notwendig die Genauigkeit näher zu analysieren. Für diesen Zweck wurden Rechnungen an dem S66 Testsatz für schwache intermolekulare Wechselwirkungen von Hobza *et al.* durchgeführt.[53] Dieser Testsatz beinhaltet 66 Komplexe, die in der Größe stark variieren. So ist z. B. ein Wasser-Dimer aber ebenfalls verschiedene Uracil-Uracil sowie Benzol-Uracil Komplexe etc. vertreten. Abbildung 7.1 zeigt eine kleine Auswahl. In dem Testsatz werden Dispersionswechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Wechselwirkungen zwischen Aliphaten sowie zwischen Aliphaten und π-Systemen berücksichtigt. Diese Diversität ermöglicht eine gute Einschätzung der Genauigkeit für ein breites Spektrum intermolekularer Wechselwirkungen, die ein wichtiges Anwendungsgebiet für wellenfunktionsbasierte Methoden und insbesondere MP2 sind. Um die Genauigkeit von PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12], PNO-CCSD(F12*) sowie PNO-CCSD(F12*)(T) zu ermitteln wurden Rechnungen an diesem Testsatz im aDZ- und aTZ-Basissatz durchgeführt. Im Folgenden soll eine Auswertung getrennt nach den Methoden mit und ohne Triples-Korrektur erfolgen, da das Datenmaterial für PNO-CCSD(F12*)(T) Ressourcenbedingt etwas geringer ist.



(a) 01 Wasser-Wasser **(b)** 02 Wasser-MeOH **(c)** 17 Uracil-Uracil BP

(d) 22 $AcNH_2$-$AcNH_2$ **(e)** 26 Uracil-Uracil π-π **(f)** 66 $MeNH_2$-Pyridin

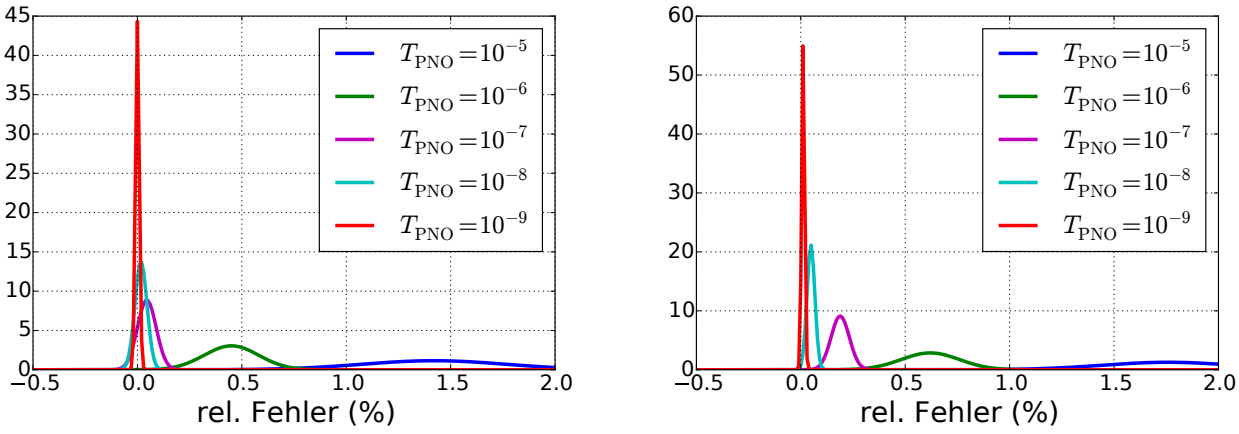
Abbildung 7.1. Exemplarische Auswahl an Komplexen im S66-Testsatz. Die angegebenen Nummern stimmen mit der Nummerierung in dem Testsatz überein.

7.2.1. PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*)

Für PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) konnten für den gesamten Testsatz Referenzrechnungen im aDZ-Basissatz durchgeführt werden, während dies für die aTZ-Basis nur für die S22-Untermenge möglich war. Alle kanonischen Daten wurden für die Fehleranalyse herangezogen. Dabei wurde sowohl der relative Fehler

$$\Delta_{\text{rel}} = \frac{E_c^{\text{can.}} - E_c^{\text{PNO}}}{E_c^{\text{can.}}} \quad , \tag{7.1}$$

in der Korrelationsenergie, der sich durch die PNO-Abschneidung ergibt, untersucht als auch der mittlere absolute Fehler $|\bar{\Delta}|$ in den Wechselwirkungsenergien.
Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch die Normalverteilungen des relativen Fehlers für PNO-CCSD(F12*) bei verschiedenen PNO-Schwellenwerten in der aDZ- und aTZ-Basis. Entsprechende Graphen für PNO-MP2-F12 und PNO-CCSD[F12] werden nicht gezeigt, da sie ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und somit keinen Mehrwert für die Diskussion bieten. In beiden Abbildungen geht der relative Fehler schnell gegen Null. Für $T_{\text{PNO}}= 10^{-8}$ und $T_{\text{PNO}}= 10^{-9}$ zeigen sich sehr schmale Verteilungen mit einem Mittelpunkt sehr nahe um Null. In der aDZ-Basis sind die Kurven an diesen Stellen etwas schärfer, aber nicht signifikant. Die statistischen Größen wie mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}_{\text{rel}}$, Standardabweichung Δ_{STD} und maximaler relativer Fehler Δ_{max} in der Korrelationsenergie für PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) sind in den Tabellen 7.1, 7.2 und 7.3 zu finden.



(a) aDZ **(b)** aTZ

Abbildung 7.2. Normalverteilung der relativen Fehler in der Korrelationsenergie angegeben in % für PNO-CCSD(F12*). Links für die aDZ-Basis bezogen auf den S66-Testsatz und rechts für die aTZ-Basis bezogen auf den S22-Testsatz.

Tabelle 7.1. Mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{bas}}$, Standardabweichung $\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{bas}}$ und maximaler relativer Fehler $\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{bas}}$ in der Korrelationsenergie für PNO-MP2-F12 in der aDZ- und aTZ-Basis.

T_{PNO}	$\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{aTZ}}$	$\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{aTZ}}$	$\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{aTZ}}$
	%					
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,551	0,465	2,280	1,704	0,450	2,651
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,483	0,152	0,714	0,560	0,167	0,890
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,158	0,050	0,234	0,163	0,056	0,277
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,052	0,016	0,086	0,047	0,021	0,089
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	0,020	0,006	0,040	0,013	0,006	0,027

Tabelle 7.2. Mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{bas}}$, Standardabweichung $\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{bas}}$ und maximaler relativer Fehler $\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{bas}}$ in der Korrelationsenergie für PNO-CCSD[F12] in der aDZ- und aTZ-Basis.

T_{PNO}	$\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{aTZ}}$	$\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{aTZ}}$	$\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{aTZ}}$
	%					
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,260	0,326	1,746	1,386	0,302	2,548
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,393	0,112	0,577	0,441	0,120	0,682
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,118	0,180	0,035	0,129	0,036	0,212
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,039	0,012	0,071	0,039	0,014	0,069
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	0,016	0,006	0,040	0,015	0,004	0,026

Tabelle 7.3. Mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{bas}}$, Standardabweichung $\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{bas}}$ und maximaler relativer Fehler $\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{bas}}$ in der Korrelationsenergie für PNO-CCSD(F12*) in der aDZ- und aTZ-Basis.

T_{PNO}	$\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{aDZ}}$	$\bar{\Delta}_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{aTZ}}$	$\Delta_{\mathrm{STD}}^{\mathrm{aTZ}}$	$\Delta_{\mathrm{max}}^{\mathrm{aTZ}}$
	%					
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,420	0,346	1,919	1,758	0,314	2,427
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,450	0,131	0,633	0,620	0,139	0,915
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,124	0,045	0,186	0,189	0,044	0,044
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,029	0,017	0,056	0,048	0,019	0,085
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	$6{,}67 \cdot 10^{-5}$	0,009	0,015	0,012	0,007	0,022

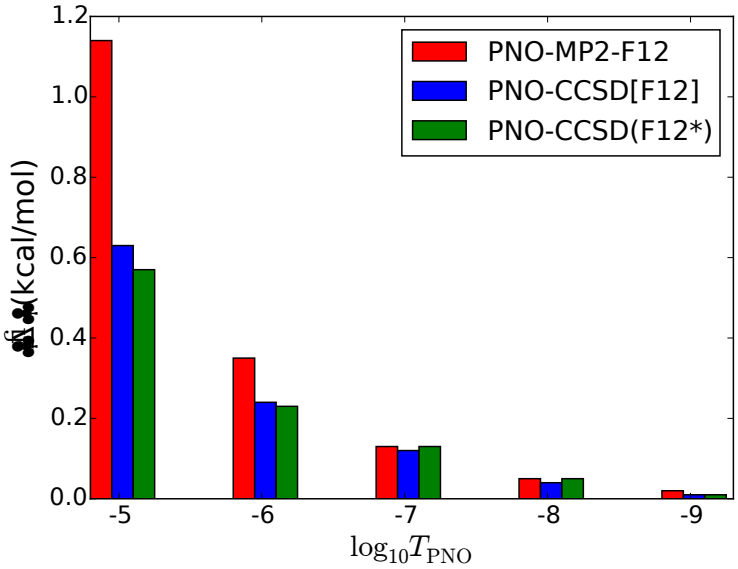


Abbildung 7.3. Mittlerer absoluter Fehler in den counterpoise korrigierten Wechselwirkungsenergien für den S22 Testsatz in kcal/mol für die aTZ-Basis.

Für die drei Methoden zeigen sich in diesen Kenngrößen keine großen Unterschiede, so dass sich schlussfolgern lässt, dass die drei Methoden die gleiche relative Genauigkeit gegenüber ihren kanonischen Varianten aufweisen. Ferner zeigt sich, dass der mittlere Fehler sowie die Standardabweichung systematisch mit dem PNO-Schwellenwert sinken. Neben den relativen Fehlern in der Korrelationsenergie (angegeben in %) ist es interessant zu sehen, wie die Methoden sich bei richtigen Wechselwirkungsenergien verhalten. Abbildung 7.3 zeigt den $|\bar{\Delta}|$ in kcal/mol zu der kanonischen Referenz. Die Fehler gehen systematisch gegen Null, wenn der PNO-Schwellenwert reduziert wird. Bei laschen Schwellenwerten zeigt sich für PNO-MP2-F12 ein deutlich größerer $|\bar{\Delta}|$ als für die CCSD-Varianten. Dies liegt daran, dass die MP2-Korrelationsenergie typischerweise größer als die CCSD-Korrelationsenergie ist und somit ebenfalls der absolute Fehler durch die PNO-Abschneidung. In dem für Anwendungen interessanten Bereich zeigen alle Methoden aber ungefähr die gleiche Genauigkeit. Hieraus lässt sich ableiten, dass trotz der zusätzlichen Näherungen in PNO-CCSD[F12] bzw. PNO-CCSD(F12*) sich eine vergleichbare Genauigkeit zur kanonischen Varianten erzielen lässt wie bei PNO-MP2-F12 zu MP2-F12. Dies ist insofern wichtig, da sich MP2- und MP2-F12-Rechnungen an relativ großen Systemen durchführen lassen und diese Methoden so eine Möglichkeit zur zusätzlichen Fehlerkontrolle bieten. Ferner ist eine Fehlerkorrektur durch die Differenzen von MP2-F12 und PNO-MP2-F12 möglich, wie es auch in anderen lokalen Methoden praktiziert wird.[151,152]

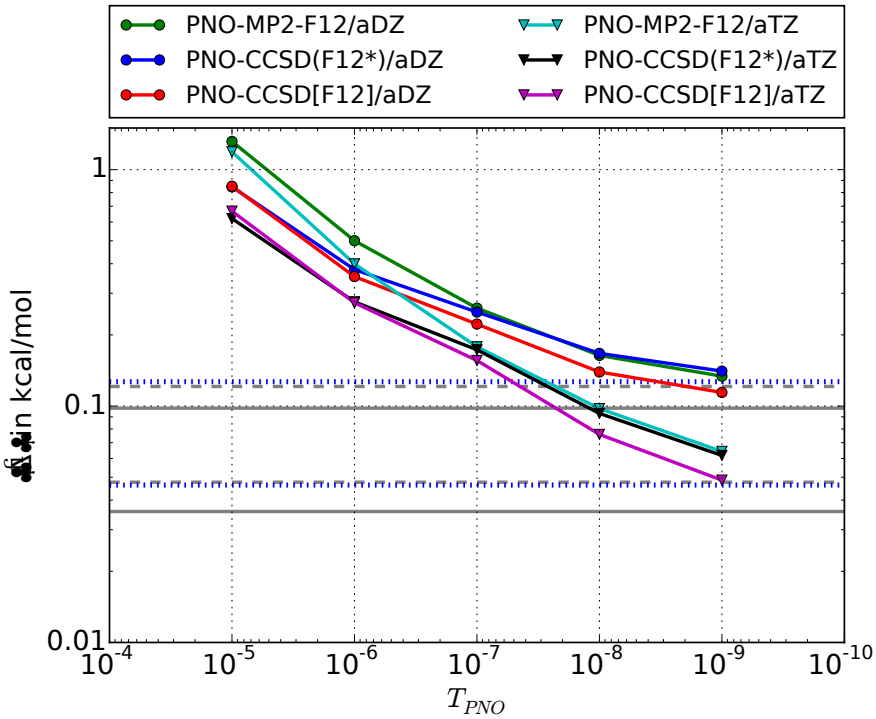


Abbildung 7.4. Verbleibender PNO-Fehler relativ zum abgeschätzten Basissatzlimit für verschiedene Schwellenwerte sowie der abgeschätzte BSIE. Der BSIE für MP2-F12 ist mit gestrichelten grauen Linien, für CCSD[F12] mit grauen durchgezogenen Linien und für CCSD(F12*) mit blauen gepunkteten Linien angedeutet.

Ein weitere wichtiger Punkt zur Analyse ist das Verhältnis des verbleibenden PNO-Fehlers zum Basissatzunvollständigkeitsfehlers (BSIE Basis Set Incompleteness Error) zu untersuchen. Zu diesem Zweck stellt Abbildung 7.4 den $|\bar{\Delta}|$ von PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) zum CBS-Limit für den S22-Testsatz dar. Die CBS-Limits wurden aus den kanonischen Rechnungen mittels des Extrapolationsschemas von Hill *et al.* ermittelt[67] und unterscheiden sich nur geringfügig von den CBS-Limits aus Ref. [48]. Der gemittelte BSIE der kanonischen Methoden in dem aDZ- und aTZ-Basissatz sind als horizontale Linien kenntlich gemacht. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Kurven für harte Schwellenwert anfangen abzuflachen. Ab dem Punkt des Abflachens ist die zu erreichende Genauigkeit in einer Basis zum großen Teil erschöpft. Es ist nur noch eine langsame Konvergenz zum BSIE erkennbar. Ferner ist der Unterschied zu diesem nur noch recht klein. Es zeigt sich, dass für die aDZ-Basis eine Absenkung von T_{PNO} unter 10^{-8} zu keinem signifikantem Zuwachs an Genauigkeit mehr führt. Analoge Überlegungen gelten in der aTZ-Basis für Schwellenwerte kleiner 10^{-9}.

7.2.2. PNO-CCSD(F12*)(T)

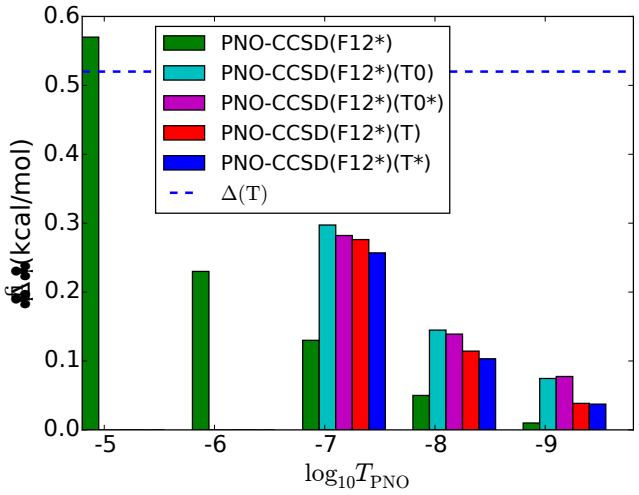


Abbildung 7.5. Mittlerer absoluter Fehler in den Wechselwirkungsenergien für den S22 Testsatz in kcal/mol auf dem PNO-CCSD(F12*)(T)-Niveau.

Im Anschluss an die Analyse der Genauigkeit von PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) soll eine nähere Analyse der Genauigkeit von PNO-CCSD(F12*)(T) sowie den verwandten Methoden PNO-CCSD(F12*)(T0) und PNO-CCSD(F12*)(T*) folgen. Da es sich bei diesen Methoden um zweistufige Verfahren handelt, sollte der Fehler intrinsisch etwas größer sein. Zur Analyse wurden analoge Rechnungen zum vorherigen Abschnitt durchgeführt, allerdings nur für die PNO- bzw. TNO-Schwellenwerte T_{PNO}=T_{TNO}=10^{-7}, 10^{-8} und 10^{-9}. In Abbildung 7.5 ist der mittlere absolute Fehler $|\bar{\Delta}|$ zur jeweiligen Referenz (CCSD(F12*)(T) und CCSD(F12*)(T*)) dargestellt. Als Vergleich sind dort ebenfalls noch einmal die Resultate für PNO-CCSD(F12*) abgebildet sowie die Differenz Δ(T) von CCSD(F12*)(T) und CCSD(F12*), um den Einfluss der Triples-Korrektur zu veranschaulichen. Der Fehler von PNO-CCSD(F12*)(T) ist größer als der von PNO-CCSD(F12*), aber im Mittel weniger als ein Faktor zwei. Da der verbleibende Basissatzfehler von CCSD(F12*)(T) aber größer als für CCSD(F12*) ist, sind aber größere PNO/TNO-Fehler tolerierbar. Zudem ist der Genauigkeitsgewinn durch die Inklusion der Triples-Korrektur größer als der unterschiedliche Fehler von PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD(F12*)(T), wie es ein Vergleich mit dem Einfluss dieser Korrektur anhand von Δ(T) zeigt.
PNO-CCSD(F12*)(T0) ist etwas schlechter als PNO-CCSD(F12*)(T), aber für den vorliegenden Testsatz nur insignifikant. Allerdings ist zu beobachten, dass bei kleineren TNO-Schwellenwerten der relative Unterschied der beiden Methoden zunimmt. Dies liegt daran, das PNO-CCSD(F12*)(T0) im Limit von einer vollen TNO-Basis nicht zum kanonischen Ergebnis konvergiert. Bei stetiger Absenkung von T_{TNO} dominiert mehr und mehr der

Fehler durch die quasi-kanonische Näherung. Die Fehler von PNO-CCSD(F12*)(T0*) und PNO-CCSD(F12*)(T*) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie die nicht skalierten Varianten, aber sind in der Regel insbesondere bei laschen Schwellenwerten geringfügig kleiner. Die Skalierungsfaktoren der PNO-Implementierung sind typischerweise größer als im kanonischen Fall und werden mit T_{PNO} kleiner, wie es Tabelle 7.4 zeigt, in der gemittelte Skalierungsfaktoren für die Dimere bei verschiedenen T_{PNO} angegeben sind.

Tabelle 7.4. Gemittelte Skalierungsfaktoren in den Rechnungen für die Dimere in der aTZ-Basis bei verschiedenen T_{PNO} sowie im kanonischen Fall.

T_{PNO}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	Kanonisch
	1,133	1,108	1,102	1,099

7.2.3. Neue Basissatzlimits

Neben der Evaluierung gegen die kanonischen Referenzrechnungen für die S22-Untermenge erfolgten als praxisrelevante Anwendungen explizit korrelierte PNO-Rechnungen für den vollständigen S66-Testsatz. Da einige größere Komplexe in dem Testsatz vorhanden sind, ist dies keine triviale Aufgabe und explizit korrelierte Rechnungen auf dem CCSD(T)-Level für den gesamten Testsatz sind bisher nicht bekannt. Lediglich für eine Untermenge wurden CCSD(T)-F12b Ergebnisse unter Verwendung der Inkrement-Methode von Zhang und Dolg berichtet.[153] Ferner war es Brauer *et al.* möglich CCSD(F12*)(T)-Rechnungen für die 15 kleinsten Dimere durchzuführen.[154]
Die Resultate mit einem PNO- bzw. TNO-Schwellenwert von 10^{-8} sollen dabei näher diskutiert werden und dazu dienen neue Basissatzlimits für den Testsatz zu bestimmen. Die Referenzdaten des S66-Testsatzes für post-MP2-Verfahren MCOR wurden durch ein Schema berechnet, das verschiedene Methoden kombiniert:[53]

$$E(\mathrm{MCOR/CBS}) = \mathrm{E(HF)} + \mathrm{E^{corr}(MP2)} + \Delta\mathrm{MCOR} \tag{7.2}$$

Dabei ist E(HF) die Hartree-Fock-Energie in der aQZ-Basis, E^{corr}(MP2) das extrapolierte Basissatzlimit für MP2, das mit der Zweipunktformel von Halkier *et al.* aus den Rechnungen in der aTZ- und aQZ-Basis bestimmt wurde und ΔMCOR eine Korrektur zur Berücksichtigung der Terme höherer Ordnung jenseits von MP2. Diese Korrektur berechnet sich als die Differenz der MP2-Korrelationsenergie und der der jeweiligen Methode in der aDZ-Basis:

$$\Delta\mathrm{MCOR} = \mathrm{E(MCOR)} - \mathrm{E(MP2)} \tag{7.3}$$

Aufgrund der Limitierungen kanonischer Methoden ist es nicht möglich, an dieser Stelle größere Basissätze zu verwenden oder eine direkte Extrapolation für die jeweilige Methode durchzuführen. Die PNO-Näherung hebt diese Limitierung auf und in Kombination mit der

F12-Theorie ist es möglich dieses Schema durch Rechnungen in einer einzelnen Basis zu ersetzen. Hierzu sollen im Folgenden die Rechnungen in der aTZ-Basis dienen, um sie mit den aktuellen Referenzwerten des Testsatzes zu vergleichen. Dabei wurden die Reaktionsenergien nicht in HF- und Korrelation-Anteil aufgetrennt. In bereits publizierten[135] Teilen dieser Arbeit zeigte sich ein Unterschied von 0,005 kcal/mol in dem $|\bar{\Delta}|$, wenn an Stelle der HF/aQZ-Energie die HF+CABS/aTZ-Energie verwendet wird. Dieser Unterschied ist insignifikant und rechtfertigt nicht eine gesonderte Betrachtung der Beiträge.
Bevor die Referenzergebnisse des S66-Testsatz mit den in dieser Arbeit entstandenen Wechselwirkungsenergien verglichen werden, soll zunächst aufgezeigt werden, ob die in der Literatur publizierten Ergebnisse[53] eine bessere Abschätzung für das Basissatzlimit liefern oder die hier vorgestellten Wechselwirkungsenergien. Hierzu dienen die durchgeführten kanonischen CCSD(F12*)(T)-Rechnungen für die S22-Untermenge und vorhandene MP2-F12/CBS-Ergebnisse aus Ref. [48]. Zum Einem erfolgt mit den CCSD(F12*)(T)-Daten in der aDZ- und aTZ-Basis eine Extrapolation zum Basissatzlimit mit Hilfe des Schemas von Hill *et al.*[67] und zum Anderen wird das für den S66-Testsatz verwendete (vgl. Gl. 7.2) Schema aufgegriffen. Für den HF- und MP2-Beitrag werden die vorhandenen Daten aus Ref. [48] verwendet und die Korrektur für höhere Ordnungen erfolgt mit den MP2-F12/aTZ- und CCSD(F12)(T)/aTZ-Daten. Das somit abgeschätzte CBS-Limit sollte eine höhere Genauigkeit als in der Originalveröffentlichung [53] aufweisen.
In Tabelle 7.5 sind die extrapolierten Limits, die PNO-CCSD(F12*)(T)/aTZ-Ergebnisse sowie die S66-Referenzdaten zusammengefasst. Es wird dabei kenntlich gemacht, ob die PNO-CCSD(F12*)(T)/aTZ-Werte oder die S66-Referenzdaten näher an den extrapolierten Limits liegen. Es ist dabei zunächst festzuhalten, dass die Unterschiede recht gering sind. Dennoch liegen die PNO-CCSD(F12*)(T)/aTZ-Resultate in allen Fällen näher an den extrapolierten Daten. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die PNO-CCSD(F12*)(T)/aTZ-Energien bessere Abschätzungen für das Basissatzlimit bieten.

Tabelle 7.5. Extrapolierte CCSD(F12*)(T)/CBS-Limits im Vergleich zu Rechnungen auf dem PNO-CCSD(F12*)/aTZ-Niveau E_{PNO} und den Referenzdaten[53] E_{Ref}. Für E^1_{lim} wurden die nicht CP-korrigierten Energie in der aDZ- und aTZ-Basis zur Extrapolation mit dem Schema von Hill *et al.*[67] verwendet. Für E^2_{lim} erfolgte eine Abschätzung des Limits nach Gleichung 7.2 mit den MP2-F12/CBS-Limits aus Ref. [48] und den Energien auf MP2-F12/aTZ- und CCSD(F12*)(T)/aTZ-Niveau zur Berechnung der Korrektur ΔMCOR.

Dimer	E^1_{lim}	E^2_{lim}	E_{PNO}	E_{Ref}	$\Delta^{\mathrm{PNO}}_{\mathrm{lim},1} < \Delta^{\mathrm{S66}}_{\mathrm{lim},1}$	$\Delta^{\mathrm{PNO}}_{\mathrm{lim},2} < \Delta^{\mathrm{S66}}_{\mathrm{lim},2}$
	(kcal/mol)					
01 Wasser-Wasser	−5,084	−5,019	−4,996	−4,918	Ja	Ja
02 Wasser-MeOH	−5,777	−5,702	−5,682	−5,592	Ja	Ja
03 Wasser-MeNH2	−7,096	−7,014	−7,018	−6,908	Ja	Ja
04 Wasser-Peptid	−8,311		−8,192	−8,103	Ja	-
05 MeOH-MeOH	−5,934	−5,860	−5,853	−5,757	Ja	Ja
06 MeOH-MeNH2	−7,728	−7,649	−7,635	−7,554	Ja	Ja
07 MeOH-Peptid	−8,450		−8,304	−8,230	Ja	-
08 MeOH-Wasser	−5,166	−5,100	−5,111	−5,009	Ja	Ja
09 MeNH2-MeOH	−3,160	−3,120	−3,113	−3,059	Ja	Ja
10 MeNH2-MeNH2	−4,251	−4,205	−4,192	−4,160	Ja	Ja
11 MeNH2-Peptid	−5,539		−5,425	−5,419	Ja	-
12 MeNH2-Wasser	−7,458	−7,376	−7,389	−7,266	Ja	Ja
13 Peptid-MeOH	−6,380		−6,263	−6,187	Ja	-
14 Peptid-MeNH2	−7,634		−7,531	−7,454	Ja	-
15 Peptid-Peptid	−8,843		−8,686	−8,630	Ja	-
16 Peptid-Water	−5,283		−5,213	−5,124	Ja	-
18 Water-Pyridine	−7,026		−6,951	−6,857	Ja	-
19 MeOH-Pyridine	−7,573		−7,465	−7,410	Ja	-
20 AcOH-AcOH	−19,595		−19,311	−19,093	Ja	-
21 AcNH2-AcNH2	−16,682		−16,437	−16,265	Ja	-
22 AcOH-Uracil	−19,985		−19,664	−19,491	Ja	-

Im nächsten Schritt soll daher ein Vergleich der Ergebnisse der implementieren PNO-Methoden in der aTZ-Basis mit dem vollständigen S66-Testsatz und der jeweiligen Referenz erfolgen. Tabelle 7.6 zeigt die statistischen Größen Δ_{RMSD}, $|\bar{\Delta}|$ und $\bar{\Delta}$ für die verschiedenen PNO-Methoden im Bezug zu den Referenzdaten des S66-Testsatzes (MP2,CCSD,CCSD(T)). Die Referenzdaten beinhalten eine Counterpoise-Korrektur[139] (CP) zur approximativen Kompensation des Basissatzunvollständigkeitsfehlers (BSSE). Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl die Ergebnisse mit als auch ohne CP-Korrektur diskutiert werden.
Wichtig festzustellen ist, dass die statistischen Größen für PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD(F12*)(T) recht ähnlich sind. Für PNO-MP2-F12 findet sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit einer Wurzel des quadratischen Mittels Δ_{RMSD} von ca. 0,07 kcal/mol in Bezug zu den Ergebnissen ohne CP-Korrektur und 0,09 kcal/mol zu den Ergebnisse mit CP-Korrektur. Dass die Ergebnisse ohne Korrektur näher an der Referenz liegen, ist in

Tabelle 7.6. Statistische Kenngrößen zur Charakterisierung der Abweichungen zu den S66-Referenzdatensatz in kcal/mol in der aTZ-Basis für T_{PNO}=$T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-8}$.

	Ohne CP-Korrektur			Mit CP-Korrektur		
Methode	Δ_{RMSD}	$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	$\bar{\Delta}$	Δ_{RMSD}	$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	$\bar{\Delta}$
PNO-MP2-F12	0,074	0,070	0,070	0,089	0,079	−0,079
PNO-CCSD[F12]	0,104	0,080	−0,039	0,222	0,184	−0,182
PNO-CCSD(F12*)	0,110	0,083	−0,045	0,251	0,212	−0,212
PNO-CCSD(F12*)(T0)	0,129	0,090	−0,037	0,321	0,265	−0,265
PNO-CCSD(F12*)(T0*)	0,122	0,092	−0,006	0,262	0,201	−0,200
PNO-CCSD(F12*)(T)	0,100	0,075	0,014	0,245	0,197	−0,196
PNO-CCSD(F12*)(T*)	0,109	0,089	0,048	0,180	0,132	−0,124

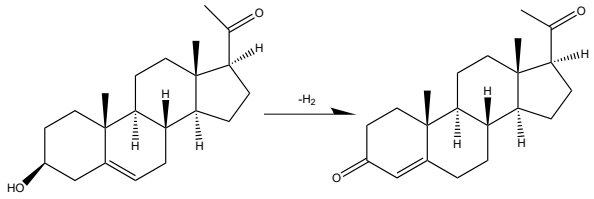
Einklang mit Resultaten von Lange und Lane, die für einen kleinen Testsatz für intermolekulare Wechselwirkung zeigen konnten, dass die explizit korrelierte Ergebnisse ohne Korrektur näher am Basissatzlimit liegen.[155] Die explizit korrelierten Terme ändern das Verhältnis des Basissatzunvollständigkeitsfehlers (BSIE) zu dem BSSE, sodass eine gewisse Fehlerkompensation verloren geht und die CP-Korrektur den BSSE (stärker als üblich) überschätzt und sich somit für die CP-korrigierten Werte eine langsamere Basissatzkonvergenz ergibt.
Die bessere Übereinstimmung der MP2-Energien ist darauf zurückzuführen, dass für MP2 in der Originalveröffentlichung[53] kein Kombinationsschema, sondern eine vollständige Extrapolation durchgeführt wurde und somit die Referenzdaten auf MP2-Niveau eine bessere Qualität aufweisen. Die Abweichungen bei den anderen Methoden sind deutlich größer, aber zeigen immer noch eine gute Übereinstimmung mit den alten Referenzwerten. So gibt es in der Originalveröffentlichung[53] nur eine Methode mit einem geringeren Wert für Δ_{RMSD}. Dabei handelt es sich um zum Basissatzlimit extrapolierte SCS-MI-CCSD[156]-Energien ($\Delta_{\mathrm{RMSD}} = 0,08$ kcal/mol). Die Abweichungen für SCS-MI-CCSD werden jedoch artifiziell bedingt etwas geringer sein, da die Faktoren zur Spin-Skalierung an einer Untermenge des S66-Testsatzes bestimmt wurden. Es zeigt sich somit insgesamt eine gute Übereinstimmung der S66-Referenzdaten mit denen der implementierten PNO-Methoden. Dennoch gibt es ebenfalls Fälle mit größeren Abweichungen. Vor allem für die Komplexe in dem Block S20–S33 sind große Unterschiede bis zu ca. 0,6 kcal/mol auszumachen. Dies tritt vornehmlich bei Fällen mit einem großen Singles-Beitrag auf. In dem Kombinationsschema führt der MP2-Beitrag zu einer Überschätzung der Korrelationsenergie. Tabelle 7.7 fasst einige Beispiele mit einer guten und schlechten Übereinstimmung zusammen. Es erfolgte hier auch zusätzlich mit den PNO-Rechnungen in der aDZ- und aTZ-Basis eine Extrapolation zum Basissatzlimit um zusätzlich zu verifizieren, dass die PNO-Rechnungen eine bessere Genauigkeit aufweisen. Eine Tabelle mit allen Ergebnissen ist im Anhang zu finden (Tab. A.2). Es wurden die Differenzen $\Delta_{\mathrm{lim}}^{\mathrm{S66}}$ und $\Delta_{\mathrm{lim}}^{\mathrm{aTZ}}$ zwischen den extrapolierten Ener-

gien und den Resultaten der S66-Referenz sowie den PNO-CCSD(F12*)(T)-Ergebnissen gebildet. Hauptsächlich treten große Abweichungen in dem Block S25–S29 auf. Für die alten S66-Referenzdaten treten teilweise relativ große Abweichungen um die 0,5 kcal/mol auf. Dies ist z. B. für die Komplexe S26 und S29 der Fall. Dabei kommt es in beiden Fällen zu einer Überschätzung der Wechselwirkungsenergie. Die diskutierten Energieunterschiede liegen sicherlich teilweise nahe an der intrinsischen Genauigkeit der verwendeten Methoden, aber dennoch ist es wichtig diese Abweichungen auszumachen, da die S66-Referenzdaten oft zur Bestimmung von empirischen Parametern genutzt werden und es daher wichtig ist eine bessere Abschätzung für die Fehlerbalken in diesem Datenmaterial zu haben.

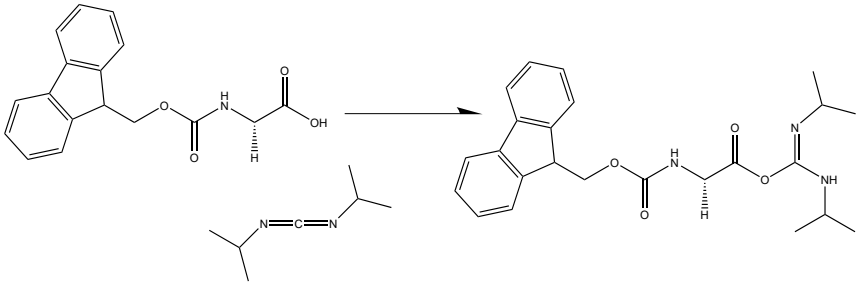
Tabelle 7.7. Auswahl von PNO-CCSD(F12*)(T)-Wechselwirkungsenergien in der aDZ- und aTZ-Basis sowie zum CBS-Limit extrapolierte Resultate E_{lim}. Zusätzlich sind die Differenzen der S66-Referenzdaten und der Ergebnisse auf dem PNO-CCSD(F12*)(T)/aTZ-Niveau zu den extrapolierten Werten gegeben.

Dimer	E_{aDZ}	E_{aTZ}	E_{lim}	$\Delta_{\mathrm{lim}}^{\mathrm{S66}}$	$\Delta_{\mathrm{lim}}^{\mathrm{aTZ}}$
	(kcal/mol)				
01 Wasser-Wasser	−5,069	−4,996	−4,982	−0,064	0,014
09 MeNH2-MeOH	−3,251	−3,113	−3,081	−0,022	0,032
10 MeNH2-MeNH2	−4,366	−4,192	−4,145	0,015	0,047
11 MeNH2-Peptid	−5,657	−5,425	−5,355	0,064	0,070
14 Peptid-MeNH2	−7,784	−7,531	−7,453	0,001	0,078
25 Pyridin-Pyridin π-π	−4,241	−3,688	−3,479	0,416	0,210
26 Uracil-Uracil π-π	−10,287	−9,582	−9,312	0,517	0,270
27 Benzol-Pyridin π-π	−3,806	−3,289	−3,111	0,328	0,178
28 Benzol-Uracil π-π	−6,213	−5,466	−5,191	0,522	0,275
29 Pyridin-Uracil π-π	−7,257	−6,523	−6,226	0,593	0,297
42 Uracil-Cyclopentan	−4,636	−4,082	−3,871	0,267	0,211

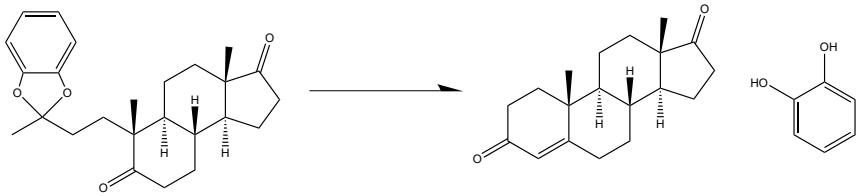
7.3. Anwendungsbeispiele an pharmazeutisch relevanten Molekülen



Reaktion 1



Reaktion 2



Reaktion 3

Abbildung 7.6. Untersuchte Reaktionen

Mit dem S66 Testsatz ist es möglich, die Genauigkeit von PNO-CCSD(F12*)(T) abzuschätzen. Im folgenden Abschnitt sollen komplementär dazu Anwendungsbeispiele vorgestellt werden. Die neu implementierten Methoden ermöglichen Rechnungen an großen pharmazeutisch relevanten Molekülen. Hierzu wurden drei Reaktionen untersucht: Zum Einen die Umwandlung von Pregnenolon zu Progesteron (1), zum Anderen der erste Schritt in einer Reaktion nach der Carbodiimid-Methode (2), bei der FMOC-Glycin[I] mit 1,3-Diisopropylcarbodiimid reagiert, sowie die Darstellung von Androstendion über eine Ringschlussreaktion[II] (3). Die Reaktionsgleichungen inklusive der Strukturformeln sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Die Strukturen wurden für die Berechnung der Reaktionsenergie

[I] FMOC: Fluorenylmethoxycarbonyl-Schutzgruppe

[II] Die Ringschlussreaktion von (3aS,5aS,6R,9aR,9bS)-3a,6-dimethyl-6-[2-(2-methyl-2H-1,3-benzodioxol-2-yl)ethyl]-dodecahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalen-3,7-dion zu Androstendion und 1,2-Dihydroxybenzol

auf dem TPSS[157]/def-TZVP[145]-Level optimiert. Die Berechnung der Reaktionsenergien erfolgte im Anschluss in der aTZ'-Basis. Durch die explizite Elektronenkorrelation ist eine Genauigkeit wie in der a5Z'-Basis mit konventionellen Methoden erwartbar. Die Energien mit den verschiedenen Methoden sowie die Rechenzeit der limitierenden Rechnung sind in Tabelle 7.8 dargestellt. Es erfolgten PNO-CCSD(F12*)(T)-Rechnungen, bei denen als Nebenprodukt ebenfalls PNO-CCSD(F12*)(T0)-Energien berechnet werden. Die angegebenen Rechenzeiten für PNO-CCSD(F12*)(T0) wurden daher abgeschätzt, indem die Zeit für die zusätzlichen Schritte für PNO-CCSD(F12*)(T) von der Gesamtzeit subtrahiert wurden. Die Rechnungen erfolgten auf Maschinen mit einen Intel Xeon X5670 mit 2,93 GHz und 48 GiB Hauptspeicher OpenMP-parallel auf 4 Kernen. Ferner wurde die nötige Rechenzeit einer kanonischen CCSD(T)-Rechnung abgeschätzt. Hierzu wurden die Zeiten der CCSD(T)-Referenzen der größeren Moleküle aus Abschnitt 6.7 herangezogen und die Näherung gemacht, dass die CCSD-Zeit komplett vernachlässigbar gegenüber der Triples-Korrektur ist. Diese Annahme wird gemacht, da für CCSD-Rechnungen durch verschiedene Screening-Schritte die asymptotische Skalierung später eintritt. Ferner wurden die Referenzrechnungen parallel auf 12 Kernen durchgeführt. Eine Korrektur für die unterschiedliche Parallelisierung erfolgte mit einem Faktor von 2, da kein perfekter Speedup von 3 zu erwarten ist. In Kombination mit der Vernachlässigung der Kosten für CCSD stellen die ermittelten Zeiten somit eher eine untere Grenze dar. Trotz dieser Fakten sind die Unterschiede zur PNO-Implementierung enorm. Für PNO-CCSD(T) ergeben sich Beschleunigungen um einen Faktor von 22–60 und für PNO-CCSD(T0) von 53–163. Für keine der gezeigten Reaktionen sind die kanonischen CCSD(T)-Rechnungen in einer sinnvollen Zeit durchführbar, und gleichzeitig sind sie typische Vertreter für in der Pharmaindustrie relevante Systeme. Für quantitative Aussagen sind genaue Reaktionsenergien auf CC-Niveau essentiell und so kann diese Anwendungslücke, der kanonischen Methoden, durch explizit korrelierte PNO-Methoden geschlossen werden. Alle gezeigten Wall-Zeiten sind im Rahmen realistischer Anwendungszenarien. Dabei reicht oft die um einen Faktor 2–3 günstigere PNO-CCSD(F12)(T0)-Variante aus, da sich die Ergebnisse mit PNO-CCSD(F12*)(T) nur leicht ändern. Auch PNO-CCSD(F12*)(T*) führt nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen und ist somit ein Hinweis darauf, dass die Ergebnisse nahe am Basissatzlimit liegen. Die Unterschiede in den verschiedenen Näherungen für die Triples sind vermutlich kleiner, als die Fehler durch die Vernachlässigung relativistischer Effekte, anharmonische Korrekturen zur Nullpunktschwingungsenergie, der verbleibender Basissatzfehler und die Vernachlässigung höherer Anregungen.
Die Rechenzeiten für die Reaktionen auf PNO-CCSD(F12*)(T0)-Niveau liegen zwischen sechs und acht Tagen und sind somit fast alle innerhalb einer Woche durchführbar.
Bei den meisten ausgewählten Beispielen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den CCSD-Varianten mit und ohne Triples-Korrektur. Für Reaktion 1 ist hingegen ein Unterschied außerhalb der Grenze von 1 kcal/mol für die „chemische Genauigkeit“ auszumachen. In allen Fällen geben aber alle verwendeten Methoden qualitativ das gleiche

Resultat. Im Gegensatz zu vielen anderen Beispielen zeigen sich jedoch teilweise größere Unterschiede zwischen SCS-PNO-MP2-F12 und den CCSD-Varianten. Obwohl SCS-MP2-F12 für recht genaue Resultate bekannt ist, darf nicht vergessen werden, dass es sich hier lediglich um eine empirische Korrektur zu MP2-F12 handelt und diese in manchen Fällen auch fehlschlagen kann.

Tabelle 7.8. Reaktionsenergien der untersuchten Reaktionen (kcal/mol) in der aTZ'-Basis mit $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-7}$ sowie die limitierende Wall-time, der kostenintensivsten Rechnung. Die Nullpunktschwingungskorrektur (ZPE) wird auf dem TPSS/def2-TZVP-Niveau angegeben.

Methode	Reaktion 1	Reaktion 2	Reaktion 3
HF	−14,55	−3,28	2,76
HF+CABS	−14,36	−3,03	2,34
PNO-MP2-F12	−14,80	−11,43	6,64
PNO-SCS-MP2-F12	−13,13	−8,81	5,37
PNO-CCSD(F12*)	−16,23	−12,52	7,54
PNO-CCSD(F12*)(T0)	−15,35	−12,59	7,55
PNO-CCSD(F12*)(T0*)	−15,08	−12,61	7,50
PNO-CCSD(F12*)(T)	−15,05	−12,42	7,44
PNO-CCSD(F12*)(T*)	−14,73	−12,40	7,38
ZPE TPSS/def2-TZVP	7,79	2,12	−1,28
Wall-time	12d 11h	21d 8h	16d 21h
Wall-time (T0)	5d 12h	8d 4h	7d 1h
Wall-time CCSD(T)	≈ 268 d	≈ 1307 d	≈ 936 d

7.4. Wasser-Cluster als Herausforderung für hochgenaue lokale Rechnungen

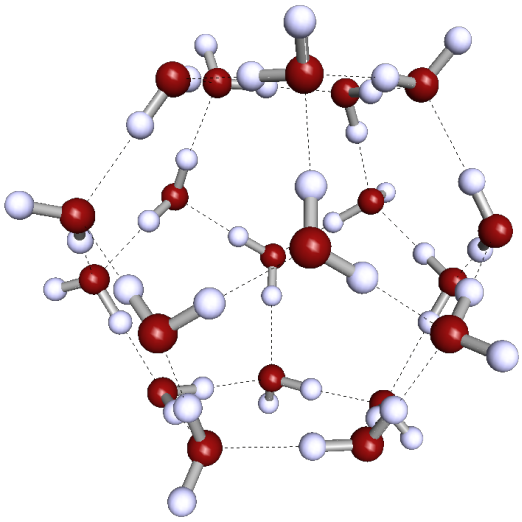


Abbildung 7.7. Darstellung des $(H_2O)_{20}$-Clusters in Form eines Dodekaeder.

Neben den bisher gezeigten Anwendungen ist es essentiell zu untersuchen, wie sich die implementierten Methoden in anspruchsvollen Fällen verhalten. Hierzu wurde der Dodekaeder-Wassercluster ausgewählt, der in Abbildung 7.7 dargestellt ist und bereits von verschiedenen Gruppen untersucht wurde.[158–160] Die verwendeten Strukturen sind Ref. [159] entnommen. In diesem Cluster liegt ein erheblicher Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) vor, der zum Einem generell schnell zu falschen Schlüssen führen kann und zum Anderen den Vergleich von lokalen und kanonischen Methoden erschwert. Anacker und Friedrich[160] war es mit ihrem Inkrement-Methoden möglich konventionelle und explizit korrelierte Coupled-Cluster-Rechnungen durchzuführen, welche zur Diskussion als Referenz dienen sollen.
In dieser Arbeit erfolgten explizit korrelierte Rechnungen in dem DZ-F12- sowie TZ-F12-Basissatz sowie konventionelle PNO-CCSD(T)-Rechnungen in der aDZ'-, aTZ'- sowie aQZ'-Basis. Um den Fehler durch die PNO- bzw. TNO-Abschneidung so gering wie möglich zu halten, wurden die Schwellenwerte für die Produktionrechnungen mit $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-8}$ eine Größenordnung kleiner gewählt als bei Routineanwendungen. Es werden aber ebenfalls Ergebnisse mit geringeren Schwellenwerten gezeigt, um zu demonstrieren, dass sie für das vorliegende System nicht ausreichen. Harte Schwellenwerte sind nötig, da die Energie und somit auch der Fehler in der Energie eine extensive Größe ist. Bei der Untersuchung

der Wechselwirkung von Dimeren, Trimeren, Tetrameren usw. wird der Fehler durch die Abschneidung mehr und mehr zunehmen. Das Dodekamer stellt somit eine anspruchsvolle Aufgabe für die PNO-Implementierung dar.
Um den Vergleich mit den Daten von Anacker und Friedrich zu ermöglichen, wurde in weiten Teilen ein analoges Vorgehen zur Berechnung der Bindungsenergie in dem Cluster verwendet. Die Berechnung erfolgt als Differenz der Energie des Clusters $E_{(H_2O)_{20}}$ und der Energie E_{H_2O} der relaxierten Monomere:

$$E_{\text{bind}} = E_{(H_2O)_{20}} - 20 \cdot E_{H_2O} \quad . \tag{7.4}$$

Für die nicht explizit korrelierten Rechnungen wird die CP-Korrektur berücksichtigt, indem für jedes Monomer i Rechnungen in der Monomer-Basis und der Basis des n-Körper Clusters erfolgten. Die Korrektur ist dann die Summe der einzelnen Differenzen:

$$\text{CP} = \sum_{i}^{n} \left(E_i^{ijkl\ldots n} - E_i^i \right) \tag{7.5}$$

Die ursprüngliche CP-Korrektur[139] ist nur für Zweikörper-Wechselwirkungen vorgesehen und eine Verallgemeinerung für Mehrkörperprobleme ist nicht eindeutig möglich. Aus diesem Grund wird das beschriebene Verfahren oft als SSFC-Korrekur[161] (site site function correction) bezeichnet. Um keine neue Terminologie einzuführen wird hier aber weiter der Ausdruck CP-Korrektur verwendet.
Anacker und Friedrich verwenden als CP-Korrektur für alle Methoden die Korrektur auf dem MP2-Level. Da dies nur technisch motiviert war, erfolgt im Rahmen dieser Arbeit die CP-Korrektur auf dem Niveau der jeweiligen Methode. Es ist zu erwarten, dass die CP-Korrektur auf MP2-Niveau die CP-Korrektur für CCSD und CCSD(T) überschätzt.
Für die aXZ'-Basissätze erfolgte eine Extrapolation zum Basissatzlimit. Für den HF-Anteil wurde die Zweipunktextrapolation von Petersson und seinen Mitarbeitern[68] genutzt:

$$E_{\text{HF}}^{\infty}(X,Y) = \frac{e^{-a\sqrt{Y}} E_{\text{HF}}(X) - e^{-a\sqrt{X}} E_{\text{HF}}(Y)}{e^{-a\sqrt{Y}} - e^{-a\sqrt{X}}} \quad , \tag{7.6}$$

wobei $X < Y$ und a wie vorgeschlagen auf 6,60 gesetzt wurde.[68] Zur Berechnung des Basissatzlimits der Korrelationsenergie wurde auf die Formel von Halkier *et al.*[65] zurückgegriffen:

$$E_{\text{corr}}^{\infty}(X,Y) = \frac{X^3 E_{\text{corr}}(X) - Y^3 E_{\text{corr}}(Y)}{X^3 - Y^3} \quad . \tag{7.7}$$

Die korrigierten, nicht korrigierten sowie extrapolierten Energien sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst. Die CP-Korrektur zeigt einen enormen Einfluss. In der aDZ'-Basis um die 31 kcal/mol, in der aTZ'-Basis ca. 15 kcal/mol und selbst in der aQZ'-Basis noch um die 6 kcal/mol. Rechnet man exemplarisch für die aDZ'-Basis die CP-Korrektur auf eine Wasserstoffbrückenbindung zurück, ergibt sich ein Wert von 1 kcal/mol pro Bindung. Dies ist

Tabelle 7.9. Bindungsenergien mit konventionellen PNO-Methoden bei $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ für den Dodekaeder Wassercluster (kcal/mol) in verschiedenen Basissätzen sowie extrapolierten Basissatzlimits. Für PNO-CCSD(T) wurde zusätzlich eine Extrapolation mit der Hälfte der CP-Korrektur vorgenommen. Das PNO-CCSD(T)/CBS(34)-Limit wurde abgeschätzt, indem angenommen wurde, dass der relative Unterschied in dem Triples-Beitrag von (T0) und (T) in der aQZ-Basis mit dem in der aTZ-Basis vergleichbar ist.

Methode	aDZ'		aTZ'		aQZ'		CBS(23)	CBS(34)
	E_{int}	$E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{CP}}$	E_{int}	$E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{CP}}$	E_{int}	$E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{CP}}$		
HF	−130,45	−120,39	−122,45	−120,00	−121,37	−120,34	−119,94	−120,42
MP2	−206,16	−175,69	−203,01	−188,24	−200,90	−193,97	−194,11	−197,98
PNO-MP2	−205,78	−175,40	−202,53	−187,84	−200,43	−193,53	−194,43	−198,22
PNO-CCSD	−190,00	−161,12	−187,54	−174,23	−185,31	−180,05	−181,10	−184,84
PNO-CCSD(T0)	−202,13	−169,73	−199,85	−185,45	−197,62	−191,99	−193,42	−197,30
PNO-CCSD(T)	−202,97	−170,38	−200,61	−186,13	–	–	−194,12	−198,10
PNO-CCSD(T)$\frac{1}{2}$CP	−202,97	−186,68	−200,61	−193,37	–	–	−197,93	−197,69
inc-CCSD(T) [160]							−195,4	−198,0
inc-CCSD(T)/CBS(45) [160]		−197,4						

im Vergleich zu der Korrektur von 0,74 kcal/mol pro Bindung, in dem Wasser-Dimer des S66-Testsatzes relativ groß. Aufgrund kooperativer Effekte und unterschiedlicher Struktur ergibt sich ein Zuwachs von ca. 36 %. Für quantitative Aussagen ist eine Berücksichtigung der CP-Korrektur in solchen Systemen daher unabdingbar. Der große BSSE erschwert jedoch den Vergleich von lokalen und kanonischen Methoden, da die PNO-Näherung bevorzugt Determinanten entfernt, welche den BSSE verursachen.
Dennoch zeigt der Vergleich mit den extrapolierten CCSD(T)-Energien mit Hilfe der Inkrementmethode eine gute Übereinstimmung. Die extrapolierten Energien aus den Rechnungen in der aTZ'- und aQZ'-Basis CBS(34) weichen nur um 0,10 kcal/mol zu denen der Referenz ab. Wie in Ref. [160] (dort auf MP2-Niveau) wurde untersucht, wie sich das Konvergenzverhalten ändert, wenn nur die Hälfte der CP-Korrektur verwendet wird. Es lässt sich eine schnellere Konvergenz ausmachen und die so ermittelten CBS(34)-Ergebnisse stimmen gut mit den CBS(45)-Limit aus Ref. [160] überein.
Bevor die explizit korrelierten Ergebnisse diskutiert werden, soll auf konventionelle PNO-Ergebnisse mit einem PNO-Schwellenwert von 10^{-7} eingegangen werden. Für viele Anwendungen reicht diese Einstellung aus, aber für den vorliegenden Fall ergeben sich mit $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$ nicht tolerierbare Fehler. In Tabelle 7.10 sind die Ergebnisse für diesen Schwellenwert zusammengefasst. Ein Vergleich zu den bereits diskutierten Ergebnissen ergibt bei den extrapolierten Limits teilweise Unterschiede bis zu 4,3 kcal/mol. Dies liegt deutlich über

Tabelle 7.10. Bindungsenergien mit konventionellen PNO-Methoden bei $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$ für den Dodekaeder Wassercluster (kcal/mol) in verschiedenen Basissätzen sowie extrapolierten Basissatzlimits.

Methode	aDZ'		aTZ'		aQZ'		CBS(23)	CBS(34)
	E_{int}	$E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{CP}}$	E_{int}	$E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{CP}}$	E_{int}	$E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{CP}}$		
PNO-MP2	−204,96	−174,67	−201,84	−187,12	−199,67	−192,77	−192,94	−196,72
PNO-CCSD	−189,10	−160,29	−186,90	−173,52	−184,79	−179,53	−179,67	−183,74
PNO-CCSD(T0)	−198,95	−166,70	−196,26	−181,86	−194,17	−188,53	−188,83	−193,23
PNO-CCSD(T)	−199,60	−167,16	−196,88	−182,38	−194,95	−189,27	−189,37	−193,84

der Schranke der chemischen Genauigkeit von 1 kcal/mol, die man für CCSD(T) erwartet. Dieser Sachverhalt demonstriert, dass das vorgestellte System eine anspruchsvolle Aufgabe für PNO-Methoden darstellt und dass harte Schwellenwerte genutzt werden müssen. Allerdings zeigt sich auch ein relativ großer Unterschied bei den verschiedenen Methoden. Für MP2 und CCSD liegen die Fehler noch um die 1 kcal/mol. Erst bei Berücksichtigung der Triples-Korrektur treten sehr große Fehler auf. Wie bereits in Kapitel 6.7 zeigt sich, dass der Fehler in der Triples-Korrektur sehr sensitiv auf den Fehler in dem CCSD-Teil reagiert. Die explizit korrelierten Ergebnisse sind in Tabelle 7.11 aufgelistet. Hier erfolgte keine CP-Korrektur, da die Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionen die Basissatzkonvergenz derart verbessert, dass der BSSE in der Regel vernachlässigbar ist. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen durch die Inkrementmethode zeigt zunächst aber größere Abweichungen. Bei eine näheren Analyse durch die Berechnung der CP-Korrektur ist festzustellen, dass trotz der expliziten Elektronenkorrelation ein noch erheblicher BSSE zu vermuten ist. Durch die CP-Korrektur werden in der TZ-F12-Basis noch Abweichungen bis zu 3 kcal/mol angezeigt, wie es in Tabelle 7.12 zusammengefasst ist. Dabei ist der Effekt für PNO-CCSD(F12*)(T) größer. In einer kanonischen Methode wird der BSSE noch etwas größer sein. Zur einer ungefähren Abschätzung wurde die CP-Korrektur auf MP2-F12-Niveau herangezogen und die Korrekturen für die PNO-Methoden mit dem Verhältnis von MP2-F12 und PNO-MP2-F12 skaliert und in der Tabelle aufgelistet. Auf Grund des noch zu vermutenden BSSE erfolgte eine Basissatzextrapolation der Korrelationsenergie mit dem Schema von Hill *et al.*[67]

$$E_{\mathrm{corr}}^{\infty}(X,Y) = \frac{X^{\alpha}E_{\mathrm{corr}}(X) - Y^{\alpha}E_{\mathrm{corr}}(Y)}{X^{\alpha} - Y^{\alpha}} \quad , \tag{7.8}$$

das optimierte Exponenten verwendet. Für den CCSD(F12*)- und (T)-Anteil erfolgte eine getrennte Extrapolation, da beide ein unterschiedliches Konvergenzverhalten zeigen. Durch die getrennte Extrapolation lässt sich die schlechtere Genauigkeit der Triples-Korrektur in explizit korrelierten Rechnungen zu einem gewissen Teil kompensieren. Es wurden dafür die vorgeschlagenen Exponenten 3,144518 und 2,615472 genutzt. In Einklang mit den Ar-

beiten von Brauer *et al.*[154] wurden die nicht CP-korrigierten Energien extrapoliert. Für die Extrapolation des HF-Beitrags wurde Gleichung 7.6 herangezogen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 7.11 zu finden. Mit -197,20 kcal/mol ist die Bindungsenergie konsistent mit den Ergebnissen aus Tabelle 7.9. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem von Anacker und Friedrich publizierten CBS(45)-Limit. Die Abweichungen zu ihren inc-CCSD(F12*)(T)/QZ-F12 Resultaten sind deutlich größer. Es lässt sich aber keine gute Übereinstimmung zwischen den konventionellen und explizit korrelierten Energien auf MP2-Niveau ausmachen.

Tabelle 7.11. Bindungsenergien mit explizit korrelierten PNO-Methoden bei $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ für den Dodekaeder Wassercluster (kcal/mol).

Methode	DZ-F12	TZ-F12	CBS(23)
	E_{int}	E_{int}	E_{int}
HF+CABS	−122,12	−121,22	−121,08
MP2-F12	−201,76	−200,76	−200,58
PNO-MP2-F12	−200,52	−199,49	−199,31
PNO-CCSD(F12*)	−184,82	−184,50	−184,59
PNO-CCSD(F12*)(T0)	−195,68	−196,00	−196,43
PNO-CCSD(F12*)(T)	−196,27	−196,71	−197,20
PNO-CCSD(F12*)(T0*)	−197,80	−196,93	–
PNO-CCSD(F12*)(T*)	−198,51	−197,71	–
inc-CCSD(F12*)(T)[160]	−198,5	−199,3	–
inc-CCSD(F12*)(T)/QZ-F12[160]	−198,6		

Tabelle 7.12. CP-Korrektur für die verschiedenen Methoden. Bei CP* handelt es sich um eine abschätzte Korrektur für den kanonischen Fall.

Methode	DZ-F12		TZ-F12	
	CP	CP*	CP	CP*
MP2-F12	4,63	4,63	2,21	2,21
PNO-MP2-F12	4,36	4,63	1,97	2,21
PNO-CCSD(F12*)	4,72	5,01	2,24	2,50
PNO-CCSD(F12*)(T0)	6,98	7,42	3,04	3,39
PNO-CCSD(F12*)(T)	7,15	7,60	3,10	3,46

Trotz der Verwendung der großen Basissätze in Verbindung mit expliziter Elektronenkorrelation scheint der verbleibende Basissatzfehler noch relativ groß zu sein. Auf MP2-Niveau ist es aber möglich sich dem Limit durch zusätzliche Rechnungen in noch größeren Basen weiter anzunähern. Hierzu erfolgten konventionelle MP2-Rechnungen in der a5Z'- und a6Z'-Basis sowie MP2-F12-Rechnungen in der a5Z'-Basis. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst. Die CBS-Extrapolation erfolgte in diesem Fall ohne CP-Korrektur. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem MP2-F12/a5Z'-Ergebnis und dem CBS(56)-Limit, so dass mit guter Genauigkeit von einem MP2-Basissatzlimit von -199,3 kcal/mol ausgegangen werden kann. Dieser Wert liegt interessanterweise ziemlich genau in der Mitte zwischen dem MP2-F12/aQZ-F12-Wert und MP2/CBS(45)-Limit aus Ref. [160]. Die dort angegeben Werte betragen -199,8 kcal/mol und -198,8 kcal/mol. Das F12-Ergebnis nähert sich dem Limit von oben und die konventionellen extrapolierten Ergebnisse von unten an. Es ist bemerkenswert welche Anforderungen dieses System an den Basissatz darstellt. Auch für CCSD(T) sind noch merkliche Änderungen zu erwarten, wenn Rechnungen in größeren Basen erfolgen.
Unter Verwendung eines Kombinationsschema soll daher eine weitere Abschätzung des CCSD(T)-Basissatzlimit erfolgen. Hierzu dienen die hier erstandenen MP2-F12/a5Z'-Daten sowie die inc-CCSD(T)/a5Z'- und inc-MP2/a5Z'-Ergebnisse aus Ref. [160] und die ebenfalls dort vorgestellten inc-CCSD(F12*)(T)- und inc-MP2-F12-Resultate in der QZ-F12-Basis. Das CBS-Limit berechnet sich als

$$\text{CCSD(T)/CBS} = \text{MP2-F12/a5Z'} + \Delta\text{CCSD(T)} \quad , \tag{7.9}$$

wobei ΔCCSD(T) die jeweilige Differenz der CCSD(T)- und MP2-Methode darstellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.14 aufgelistet. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Bindungsenergien, so dass von einem Limit von -198,00 kcal/mol ausgegangen werden kann. Dieser Wert liegt wieder recht genau zwischen den F12- und konventionellen Ergebnissen aus Ref. [160].

Tabelle 7.13. MP2-Bindungsenergien für den Dodekaeder Wassercluster in der a5Z'- und a6Z'-Basis sowie MP2-F12-Energien in der a5Z'-Basis. Für die CBS-Extrapolation erfolgte keine CP-Korrektur. Energien in kcal/mol

Methode	a5Z'	a6Z'	CBS(56)	a5Z'/F12
	E_{int}	E_{int}	E_{int}	E_{int}
HF	−120,62	−120,45	−120,39	−120,33
MP2	−199,71	−199,45	−199,28	−199,30

Tabelle 7.14. CCSD(T)-Basissatzlimits, die mittels eines Kombinationsschemas aus MP2-F12-Energien in der a5Z'-Basis sowie einer Korrektur für höhere Ordnungen Δ auf dem inc-CCSD(T)-inc-MP2/a5Z'- sowie inc-CCSD(F12*)(T)-inc-MP2-F12/QZ-F12-Niveau abgeschätzt wurden. Energien sind in kcal/mol angegeben.

Methode	Δ/a5Z'	Δ-F12/QZ-F12
	E_{int}	E_{int}
CCSD(T)/CBS	−197,99	−198,01

7.5. Calix[4]aren-Wasser-Komplex

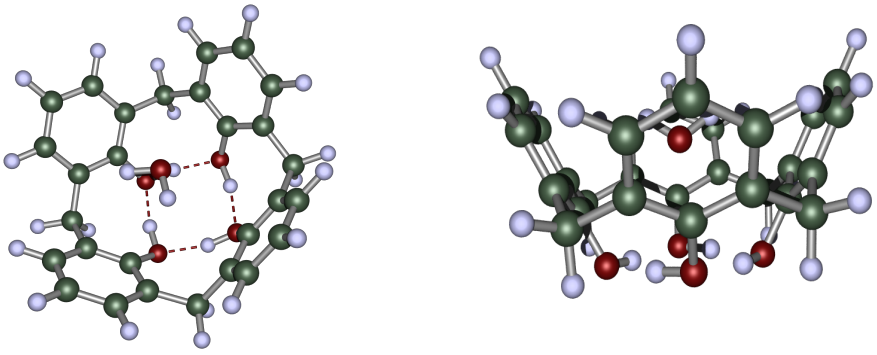


Abbildung 7.8. Darstellung des Calix[4]aren-Wasser-Komplex

Als weiteres Beispiel wurde ein Calix[4]aren-Wasser-Komplex untersucht. Calix[n]arene sind ein interessantes Anwendungsbeispiel, da sie z. B. für die Realisierung von molekularen Maschinen in Frage kommen[162] oder als Modellsysteme für Ionenkanäle dienen[163]. Sie haben also industrielle und biochemische Relevanz um Wirt-Gast Beziehungen besser zu verstehen und technisch einzusetzen.
PNO-basierte Methoden können hier helfen um genaue quantenchemische Rechnungen an diesen großen Systemen durchzuführen. Als Beispielprojekt erfolgt in dieser Arbeit die Untersuchung der Bindungsenergie eines Wasser-Moleküls in einem Calix[4]aren.

Tabelle 7.15. Counterpoise korrigierte E_{bind}^{CP} und nicht korrigierte E_{bind} Bindungsenergien für das Wassermolekül in dem Calix[4]aren-Wasser-Komplex für einen PNO-Schwellenwert von $T_{\text{PNO}}= 10^{-7}$. Die Rechnung erfolgt in der aDZ-Basis.

Methode	E_{bind}^{CP} (kcal/mol)	E_{bind} (kcal/mol)
HF	4,26	2,27
PNO-MP2-F12	−7,72	−8,50
PNO-SCS-MP2-F12	−4,95	−5,70
PNO-CCSD(F12*)	−4,13	−5,03
PNO-CCSD(F12*)(T0)	−5,16	−6,56
PNO-CCSD(F12*)(T)	−5,26	−6,65
PNO-CCSD(F12*)(T*)	−5,60	−7,02
DF-MP2/aTZ [164]	−7,97	−10,29
DF-MP2/aQZ [164]	–	−8,94

Für den Komplex wurde die Wechselwirkungsenergie mit dem Wassermolekül als

$$E_{\text{int}} = E_{\text{C4A-H}_2\text{O}}^{\text{C4A-H}_2\text{O}}(\text{C4A-H}_2\text{O}) - E_{\text{C4A}}^{\text{C4A}}(\text{C4A}) - E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) \tag{7.10}$$

berechnet, wobei die Superskripte die jeweilige Basis und die Subskripte die Geometrie andeuten. Da in dem System ein nicht zu vernachlässigender BSSE zu vermuten ist, wurden ebenfalls Counterpoise-korrigierte Energien als

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}} = E_{\text{int}} + \Delta E^{\text{CP}} \tag{7.11}$$

ausgerechnet, wobei ΔE^{CP} gegeben ist als

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{CP}} =& E_{\text{C4A-H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{C4A-H}_2\text{O}}^{\text{C4A-H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}) \\ &+ E_{\text{C4A-H}_2\text{O}}^{\text{C4A}}(\text{C4A-H}_2\text{O}) - E_{\text{C4A-H}_2\text{O}}^{\text{C4A-H}_2\text{O}}(\text{C4A-H}_2\text{O}) \quad . \end{aligned} \tag{7.12}$$

Das ausgewählte System ist interessant, da es bereits von Hontama *et al.* untersucht wurde.[164] Ihnen war es möglich konventionelle DF-MP2-Rechnungen bis zum aQZ-Basissatz durchzuführen, was einen guten Vergleich mit den PNO-MP2-F12/aDZ Werten ermöglicht. Rechnungen erfolgten auf dem Niveau von PNO-MP2-F12 bis zu PNO-CCSD(F12*)(T). Die Resultate sind in Tabelle 7.15 zusammengefasst. Der Vergleich der PNO-MP2-F12/aDZ-Werte mit den DF-MP2/aQZ-Resultaten zeigt eine gute Übereinstimmung, was die verbesserte Basissatzkonvergenz unterstreicht. Durch die Resultate aus Abschnitt 7.2 lässt sich schlussfolgern, dass die gute Übereinstimmung auch auf die CCSD-Varianten übertragbar ist und sich für den vorliegenden Fall eine Genauigkeit wie in konventionellen Rechnungen mit der aQZ-Basis ergibt.
Es zeigt sich, dass die Bindung nur auf Dispersionswechselwirkung zurückzuführen ist, denn auf HF-Niveau ist der Komplex nicht stabil. Alle anderen Methoden zeigen eine attraktive

Wechselwirkung. Dennoch lassen sich größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden ausmachen. Wie öfters beobachtet überschätzt MP2 die Dispersionswechselwirkung. Die Ergebnisse von PNO-CCSD(F12*)(T0) und PNO-CCSD(F12*)(T) unterscheiden sich hier mit 0,1 kcal/mol nur insignifikant. Der Fehler der semi-kanonischen Triples-Korrektur ist vernachlässigbar. Der Einfluss der CP-Korrektur ist noch signifikant, vor allem für die CCSD-Varianten mit Triples-Korrektur, da diese konventionell ohne explizit korrelierte Beiträge erfolgt. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen auf PNO-CCSD(F12*)(T*)- und PNO-CCSD(F12*)(T)-Niveau sind mit ca. 0,3 kcal/mol nur noch moderat, sodass sich schlussfolgern lässt, dass die Ergebnisse dennoch nahe am Basissatzlimit liegen.
Ferner sind die Ergebnisse auf dem PNO-SCS-MP2-F12-Level recht nahe zu den Ergebnissen für PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD(F12*)(T), was es zu einer kostengünstigen Alternative macht. Die zeitbestimmende Rechnung an dem Komplex konnte innerhalb von 34 Tagen abgeschlossen werden. Dabei wurde parallel auf 6 Kernen auf einer Maschine mit Intel Xeon X5670 mit 2,93 GHz und 48 GiB Hauptspeicher gerechnet. Die benötigte Zeit für die PNO-CCSD(F12*)(T0) kann auf ca. 16 Tage abgeschätzt werden. Es ist dabei auch anzumerken, dass die Rechnung mit einer frühen Version erfolgte und noch nicht einige Umstrukturierungen bei der Berechnung der TNO-Integrale beinhaltet, welche zu einem weiteren Effizienzgewinn führen. Die PNO-CCSD(F12*)-Rechnung an dem Dimer ist in etwas mehr als 5 Tagen durchführbar. Der Wechsel der Methode von PNO-CCSD(F12*) zu PNO-CCSD(F12*)(T0) stell somit keine große Hürde bezüglich der Rechenzeit dar.

7.6. Ausblick

Zum Abschluss soll ein Ausblick auf Arbeiten in Kooperation mit anderen Forschergruppen eingegangen werden. In bisher nicht publizierten Arbeiten hat Friedrich seine Implementierung der Inkrementmethoden[11–13] an die hier vorgestellte PNO-Implementierung angepasst und die Genauigkeit anhand des Testsatzes aus Ref. [152] evaluiert. Der Testsatz enthält 51 Reaktionen, für die sehr genaue CCSD(F12*)(T)/aQZ-Energien vorliegen. Zur Analyse erfolgten sowohl CCSD(T), PNO-CCSD(T0)-, als auch PNO-CCSD(T)-Rechnungen mit und ohne Inkrementsystem sowie die Berechnung der Reaktionsenergien durch ein Protokoll, das verschiedene Methoden miteinander kombiniert, um das CBS-Limit abzuschätzen. Das hier besprochene fo-Protokoll (focal point) kombiniert CC-Rechnungen in einer Basis Y mit einer MP2-Korrektur, die sich durch die Differenz der MP2-F12-Energie in der Basis X und eine MP2-Energie in der Basis Y berechnet:

$$E(\text{foX-CC-Methode}/Y) = E(\text{CC-Methode}/Y) + [E(\text{MP2-F12}/\text{X}) - E(\text{MP2}/\text{Y})] \quad (7.13)$$

Ein kurzer Auszug aus der statistischen Auswertung ist in Tabelle 7.16 zu finden. Ein wichtiger Punkt ist der Vergleich zwischen den Ergebnissen mit und ohne PNO-Näherung. Die statistische Auswertung zeigt keine großen Unterschiede. Die PNO-Näherung führt zu keiner signifikant schlechteren Genauigkeit. PNO-CCSD(T) zeigt in manchen statistischen

Tabelle 7.16. Statistische Auswertung der Fehler in kJ/mol der verschiedenen getesteten Methoden gegen die Referenzwerte aus Ref. [152].($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$)

Methode	$\bar{\Delta}$	Δ_{STD}	$\lvert\bar{\Delta}\rvert$	Δ_{RMSD}	max	min
CCSD(T)/def2-TZVP	4,39	7,78	6,29	8,86	25,68	−14,81
PNO-CCSD(T)/def2-TZVP	4,41	7,75	6,64	8,81	24,99	−11,16
PNO-CCSD(T0)/def2-TZVP	4,29	8,14	6,34	9,13	28,18	−14,15
foT-PNO-CCSD(T0)/def2-TZVP	0,36	1,77	1,27	1,79	5,23	−5,23

Kenngrößen sogar eine leichte Verbesserung. Des Weiteren lässt sich festhalten, dass sich ihm Rahmen des fo-Protokolls Ergebnisse mit chemischer Genauigkeit im Vergleich zur Referenz erzielen lassen. Dies ist ein wichtiger Punkt und demonstriert, dass PNO-Methoden das Potential haben um für effiziente hochgenaue Rechnungen eingesetzt zu werden.

7.7. Zusammenfassung

Durch Benchmarkrechnungen an dem S66-Testsatz für schwache intermolekulare Wechselwirkung konnte die Genauigkeit von PNO-MP2-F12, PNO-CCSD[F12], PNO-CCSD(F12*) sowie PNO-CCSD(F12*)(T) in Abhängigkeit des PNO-Schwellenwertes näher untersucht werden. Hierbei sind für Anwendungen Schwellenwerte von 10^{-7} bis 10^{-8} zu empfehlen. Ferner konnte abgeleitet werden, dass für PNO-MP2-F12 sowie PNO-CCSD[F12]/PNO-CCSD(F12*) in der aDZ-Basis keine signifikante Verbesserung mehr relativ zu den Basissatzlimits der Methoden zu erwarten ist, wenn T_{PNO} unter 10^{-8} gesenkt wird. Für die aTZ-Basis ist diese Grenze bei 10^{-9} erreicht.
In PNO-CCSD(F12*)(T) sind die Fehler etwas größer als für PNO-CCSD(F12*). Es ist aber möglich den Schwellenwert für derartige Rechnungen kleiner zu wählen oder auf PNO-CCSD(F12*)(T*) zurückzugreifen, das eine leichte bessere Genauigkeit bietet. Bei der PNO-CCSD(F12*)(T*)-Methode kommt es durch die Skalierung zu einer kleinen Korrektur des TNO-Abschneidefehlers. Diese Korrektur ist besonders stark bei laschen Schwellenwerten ausgeprägt. Die Skalierungsfaktoren der PNO-Implementierung sind etwas größer und konvergieren mit Absenkung des PNO-Schwellenwertes zu den kanonischen Werten.
Für eine kleine Auswahl des S66-Testsatzes konnte gezeigt werden, dass Ergebnisse der PNO-Implementierungen in der aTZ-Basis eine bessere Abschätzung für das Basissatzlimit liefern als die in der Literatur vorhandenen Referenzergebnisse. Dies sollte sich auf den gesamten Testsatz übertragen lassen. In der Regel sind die Abweichungen jedoch gering. PNO-CCSD(F12*)(T)/aTZ-Energien ohne CP-Korrektur stimmen sehr gut mit den CCSD(T)/CBS-Referenzdaten des S66-Testsatz überein. Es konnten aber ebenfalls für den Block S24–S29 größere Abweichungen ausgemacht werden und gezeigt werden, dass die Referenzdaten in diesen Fällen weniger genau sind.

Am Beispiel von Reaktionen, in denen größere organische Moleküle involviert sind, konnte aufgezeigt werden dass die Kombination von PNOs mit expliziter Elektronenkorrelation Anwendungen ermöglicht, die mit kanonischen Methoden nicht möglich sind. So konnte die PNO-Rechnung an dem größten Beispiel in unter 22 Tagen abgeschlossen werden, während die nötige Zeit für die äquivalente kanonische Rechnung (als untere Grenze) auf über 1300 Tage abgeschätzt wurde.
Mit einem Wasser-Dodekamer wurde ein System untersucht, das eine Herausforderung für die PNO-Implementierungen darstellt. Mit Standardeinstellungen für die PNO- und TNO-Abschneidung ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$) sind die Fehler mit um die 4 kcal/mol unverhältnismäßig groß. Erst für $T_{\mathrm{PNO}} = T_{\mathrm{TNO}} = 10^{-8}$ ist gewährleistet, dass die Fehler außerhalb der Schranke für die chemische Genauigkeit liegen und sich gute Ergebnisse erzielen lassen. Die zunächste ermittelten Basissatzlimits für die Bindungsenergien liegen bei -197,5 kcal/mol für PNO-CCSD(T) und -199,8 kcal/mol für PNO-MP2 und zeigen keine große Diskrepanz zu den Limits von Anacker *et al.*, aber es zeigte sich zum Einen dass trotz expliziter Elektronenkorrelation noch ein signifikanter BSSE vorliegt und zum Anderen dass im Prinzip noch größere Basissätze nötig sind. Aus MP2-Rechnungen in der a5Z'- und a6Z'-Basis lässt sich ein CBS-Limit von -199,30 kcal/mol für MP2 ausmachen und in Kombination mit einer Korrektur für höhere Ordnungen lässt sich ein CCSD(T)-Basissatzlimit von -198,00 kcal/mol ableiten.
Abschließend konnte an einem Calix[4]aren-Wasser-Komplex gezeigt werden, dass sich die implementierten Methoden eignen um schwache intermolekulare Wechselwirkung an großen Systemen zu untersuchen, die mit kanonischen Methoden nicht zugänglich sind. Ein Vergleich mit Referenzwerten auf DF-MP2/aQZ-Niveau zeigt eine gute Übereinstimmung mit den PNO-MP2-F12/aDZ-Rechnungen, so dass eine ähnliche Genauigkeit auf PNO-CCSD(F12*) und PNO-CCSD(F12*)(T*)-Niveau zu erwarten ist. Die Rechnungen konnten mit einer damals vorläufigen Version in etwas über einem Monat abgeschlossen werden und zeigen eine starke Bindungsenergie von 6,65 kcal/mol für das Wassermolekül in dem Komplex.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden paarspezifische natürliche Orbitale (PNOs) und explizite Elektronenkorrelation im Rahmen der F12-Theorie miteinander verbunden, um post-HF Methoden mit einer niedrigen Skalierung sowie einer schnellen Basissatzkonvergenz zu implementieren. Sowohl die Skalierung als auch die schlechte Basissatzkonvergenz limitieren zur Zeit die Anwendbarkeit konventioneller Verfahren. Die implementierten Methoden reichen dabei von PNO-MP2-F12 über PNO-CCSD[F12] und PNO-CCSD(F12*) bis zu PNO-CCSD(F12*)(T)/PNO-CCSD(F12*)(T*).
Für eine beschleunigte Erzeugung der PNOs wird ein hybrider OSV-PNO-Ansatz bzw. ein PAO-OSV-PNO-Ansatz verwendet. In diesen hybriden Ansätzen erfolgt die PNO-Konstruktion in bereits komprimierten Doppelanregungsräumen, die von OSVs bzw. PAOs aufgespannt werden. Durch dieses Vorgehen kann die Konstruktion mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^2)$-skalierenden statt $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$-skalierenden Kosten erfolgen.
Zur Kombination mit expliziter Elektronenkorrelation im Rahmen der F12-Theorie, werden spezielle PNOs, so genannte F12-PNOs erzeugt, bei denen Redundanzen zwischen dem Raum der virtuellen Orbitale und der Geminale ausgenutzt werden um eine weitere Reduktion der PNOs zu ermöglichen. Ferner werden für die verschiedenen Orbitalräume im Orthogonalitätsprojektor spezielle auxiliar-PNOs (X-PNOs) verwendet um zu eine Darstellung des Projektors mit einer linear-skalierenden Anzahl an Parametern zu ermöglichen. Neben der PNO-Näherung wurde eine lokales Dichte-Fitten zur Berechnung der 4-Indexintegrale eingeführt um den Vorfaktor der Implementierungen zu reduzieren.
Analog zu den Paarbeiträgen, die in der paarspezifischen PNO-Basis berechnet werden, erfolgt die Berechnung der Triples-Korrektur in einer für das jeweilige Triple spezifischen TNO-Basis. Techniken der Laplace-Transformation werden eingesetzt um auf eine teure iterative Lösung der Triples-Amplituden oder die in manchen Fällen ungenaue semikanonische (T0)-Näherung verzichten zu können, wenn Anwendungen dies erfordern.
Durch Rechnungen an Modellsystemen wie Glycin-Ketten konnte die Effizienz der Methoden demonstriert werden. Es zeigen sich durchweg frühe Gewinnschwellen gegenüber den kanonischen Varianten. Im Falle von PNO-CCSD(F12*) zeigt sich so zum Beispiel schon für Systeme von der Größe von Glycin ein Effizienzgewinn gegenüber CCSD(F12*) und konventionellem CCSD. Im Fall der letzten Methode ist PNO-CCSD(F12*) durch die niedrige Skalierung nicht nur schneller, sondern durch die explizite Elektronenkorrelation ebenfalls genauer.
Die Genauigkeit der Methoden wurde detailliert an dem S66-Testsatz für schwache intermolekulare Wechselwirkungen analysiert. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung mit

den Referenzdaten festgestellt werden, was eine gute Genauigkeit der Methoden impliziert. Allerdings konnten auch Fälle ausgemacht werden, in denen das Referenzmaterial noch ungenau ist.
Des Weiteren konnten Anwendungsbeispiele gezeigt werden, die mit kanonischen Methoden nicht mehr mit vernünftigen Rechenaufwand möglich sind. Dies sind einige pharmazeutisch relevante Reaktionen größerer Moleküle. Während die benötigte Zeit für kanonische Rechnungen teilweise auf über 1300 Tage abgeschätzt wurde, konnten die PNO-CCSD(F12*)(T)-Rechnungen unterhalb von 22 Tagen abgeschlossen werden.
Am Beispiel eines Wasser-Dodekamers konnte demonstriert werden, dass die implementierten Methoden ebenfalls in für lokale Methoden anspruchsvollen Fällen gute Ergebnisse liefern, wenn die Schwellenwerte entsprechend angepasst werden.
Mit den Rechnungen an dem Calix[4]aren-Wasser-Komplex zeigt sich, dass das hier vorgestellte PNO-CCSD(F12*)(T) eine praktikable Methode ist, um Wechselwirkungsenergien in großen van-der-Waals-Komplexen zu ermitteln. Auf MP2-F12- und PNO-MP2-F12-Niveau wird in diesem Beispiel die Dispersionswechselwirkung deutlich überschätzt, so dass „connected triples“ berücksichtigt werden müssen um die Bindungsenergie auf ca. 1 kcal/mol genau zu bestimmen.
Die nächsten Schritte sind weitere Anwendungen an großen schwach-gebundenen Komplexen. Da Wirt-Gast-Beziehungen in verschiedenen Gebieten von der anorganischen Chemie bis zur Biochemie eine wichtige Rolle spielen und es mit der Speicherung von kleinen Molekülen viele industrielle Anwendungen gibt, haben explizit korrelierte PNO-CC-Methoden großes Potential ein wichtiger Bestandteil der Forschung auf diesem Gebiet zu werden.
Für diesen Zweck ist es aber ebenfalls erforderlich weitere Systeme zu untersuchen, die für lokale Methoden eine Herausforderung darstellen. In dieser Arbeit erfolgte dies an dem Dodekaeder-Wassercluster, aber weitere Beispiele müssen folgen, um die Grenzen der Methode besser auszuloten.
Auf dem bisherigen Stand der Implementierungen fehlen noch Adaptionen an open-shell-Fälle. Dies würde die Anwendbarkeit weiter komplimentieren.
Zur Zeit werden PAOs nur in der Triples-Korrektur verwendet, um die Transformationen in die TNO-Basis zu beschleunigen. Eine Adaption für den CCSD-Teil ist möglich und würde es ermöglichen die PNO-Integrale mit linear-skalierenden Kosten zu berechnen und so die Effizienz steigern. Ferner sollte untersucht werden inwieweit die Fehlerkontrolle durch die dynamische Selektion der PAOs bei der OSV-Erzeugung im Vergleich zu bereits publizierten Möglichkeiten der PAO-Selektion für Anregungsenergien verbessert wurde. Hierzu ließe sich der bestehende PNO-CC2-Code[134] anpassen.
Ein weiterer Performance-Gewinn ließe sich erzielen, indem für PNO-CCSD(T) nur für starke Triples die (T)-Korrektur ausgerechnet wird und für schwache die (T0)-Korrektur.
Auf der technischen Seite steht eine vollständige hybride OpenMP-MPI-Parallelisierung aus. Das Programm weist bisher nur auf PNO-MP2-F12 diese Funktionalität auf, wohingegen die übrigen Programmteile ausschließlich mittels OpenMP parallelisiert sind. Die

MPI-Parallelisierung würde dazu beitragen technische Bottlenecks zu beseitigen bzw. zu vermindern. So wird z. B. vergleichsweise viel Festplattenplatz benötigt. Für die größeren Beispiele in dieser Arbeit wie als Beispiel das Calix[4]aren sind als Anforderung zwei TiB-Speicherplatz anzugeben. Mit einer MPI-Parallelisierung ließen sich diese Anforderungen auf verschiedene Knoten verteilen.
Neben dem Festplattenplatz kann auch der Hauptspeicher zum limitierenden Faktor werden. In dieser Arbeit erfolgten Rechnungen auf Maschinen mit 16, 32 und 48 GiB Hauptspeicher. Bei den Anwendungen zeigte sich, dass für Systeme mit um die 60 Atomen und 1500 Basisfunktionen 25 GiB erforderlich sind, damit PNO-CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt werden ohne das Batchgrößen zu klein werden und die Performance stark einbricht. Bei größeren Systemen wie den Wasser-Cluster in der aQZ'-Basis ließ sich dies z. B. beobachten. In manchen Schritten konnten batchweise nur Transformationen für 3 Triple durchgeführt werden, was den I/O stark ansteigen ließ und die Geschwindigkeit ausbremste. Es gibt aber inzwischen durchaus Rechner mit 256 GiB-Hauptspeicher, die auch im Einsatz von verschiedenen quantenchemischen Forschergruppen sind, sodass der Hauptspeicher-Bootleneck durch die technische Entwicklung in naher Zukunft keine große Rolle mehr spielen wird.
Ferner ließen sich noch größere Systeme untersuchen, indem PNO-CCSD(F12*)(T) mit den Inkrement- oder DEC-Methoden kombiniert wird. Im Falle der Inkrementmethoden finden in Kooperation mit der Gruppe von Joachim Friedrich bereits Adaptionen statt.
Von der methodischen Entwicklung her steht längerfristig die Implementierung von Gradienten aus, damit auch Eigenschaften zugänglich werden. Ein Gradient ermöglicht ebenfalls die Verwendung von PNO-Methoden in Molekulardynamik-Simulationen. Gerade in QM/MM-Simulationen ergibt sich der Vorteil, dass der QM-Teil größer gewählt werden kann um sicher zu gehen, dass keine Effekte vernachlässigt werden und ebenfalls Artefakte durch den QM/MM Übergang zu minimieren.
Direkt bezogen auf die Kombination von PNOs und TNOs mit expliziter Elektronenkorrelation ist es für die Zukunft interessant zu untersuchen, wie sich eine Kombination mit der explizit korrelierten Triples-Korrektur von Köhn[116,117] realisieren lässt. In den Termen der vorgeschlagenen Korrektur treten viele Kontraktionen über CABS-Indices auf, so dass ein deutlicher Effizienzgewinn durch die X-PNOs zu erwarten ist. Allerdings sind die zusätzlich nötigen Intermediate zahlreich und wurden bisher nur mittels Codegeneratoren implementiert. Es handelt sich also demnach um ein längerfristiges Projekt.
Die implementierten Terme für die Triples-Korrektur bilden aber eine hilfreiche Basis für eine bevorstehende Implementierung von PNO-CC3-Anregungsenergien. Da ebenfalls im Rahmen anderer Arbeiten[134] PNO-CC2-Implementierungen entstanden sind, ist dies ein logischer nächster Schritt. Weil CC3-Anregungsenergien für einfach und doppelt angeregte Zustände bis auf wenige Hunderstel eV genau sind, ist ein Anwendung dieser Methode auf mittelgroße bis große Systeme sehr attraktiv.

A. Anhang

A.1. Verwendete statistische Kenngrößen

In diesem Kapitel sollen kurz die zur Analyse verwendeten statistischen Kenngrößen zusammengefasst werden, um die vereinzelte Definition von Abkürzungen und Symbolen innerhalb des Textes zu vermeiden.
Zur Analyse der Genauigkeit von approximativen Methoden, ist eine gründliche Fehlerbetrachtung essentiell. Dazu müssen Größen herangezogen werden, die den Fehler charakterisieren. Hierzu wird im Folgenden der Mittelwert des Fehlers verwendet

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - x_i^{ref}\right) = \sum_{i=1}^{N}\Delta_i \quad , \tag{A.1}$$

der die systematische Abweichung der erhaltenen Ergebnisse x_i zu den Referenzwerten x_i^{ref} angibt.
Der $\bar{\Delta}$ ist eine wichtige Kenngröße, aber da der Fehler sowohl positiv als auch negativ sein kann, führt dies in manchen Fällen zu einer Kompensation in der Statistik. Aus diesem Grund ist es wichtig als komplementäre Größe den mittleren absolute Fehler

$$|\bar{\Delta}| = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|x_i - x_i^{ref}\right| = \sum_{i=1}^{N}|\Delta_i| \tag{A.2}$$

zu betrachten, bei dem die Beträge der einzelnen Fehler aufsummiert und gemittelt werden. Mit dem $|\bar{\Delta}|$ lassen sich stichhaltigere Aussagen über die Genauigkeit einer Methode machen. In der Regel ist er größer als der $\bar{\Delta}$. Um den Effekt von Ausreißern im Datenmaterial abzuschätzen, ist es ratsam zusätzlich den maximalen Einzel-Fehler

$$\Delta_{\max} = \max \Delta_i \tag{A.3}$$

zu ermitteln. Neben den Informationen, welche durch den $\bar{\Delta}$, $|\bar{\Delta}|$ und $\Delta_{\max}$ zugänglich sind, ist es wichtig ein Maß für die Streuung der Fehler zu haben. Dieses lässt sich über die Standardabweichung realisieren. Sie ist gegeben durch die Wurzel der Varianz und gibt an, wie stark die Werte um den $\bar{\Delta}$ streuen:

$$\Delta_{\mathrm{STD}} = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(\Delta_i - \bar{\Delta})^2} \quad . \tag{A.4}$$

Es ist oft nötig sowohl $\bar{\Delta}$ bzw. $|\bar{\Delta}|$ im Zusammenhang mit der Standardabweichung zu betrachten. Eine statistische Kenngröße, welche die Abweichung zu einer Referenz und deren Streuung gleichzeitig angibt, ist die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (RMSD root mean square deviation)

$$\Delta_{\mathrm{RMSD}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - x_i^{ref}\right)^2} \tag{A.5}$$

Ist Δ_{RMSD} klein, ist ebenfalls der mittlere Fehler und die Streuung der Fehler klein. Diese Größe wird oft verwendet um die Güte von Vorhersagen im Rahmen eines Modells zu klassifizieren.

A.2. Der Projektionsoperator

Für den Projektionsoperator gibt es verschiedene Ansätze

$$\text{Ansatz 1} \qquad \hat{Q}_{12} = \left(1-\hat{P}_1\right)\left(1-\hat{P}_2\right) \tag{A.6}$$

$$\text{Ansatz 2 (alt)} \quad \hat{Q}_{12} = \left(1-\hat{O}_1\right)\left(1-\hat{O}_2\right) \tag{A.7}$$

$$\text{Ansatz 2} \qquad \hat{Q}_{12} = \left(1-\hat{O}_1\right)\left(1-\hat{O}_2\right)\left(1-\hat{V}_1\hat{V}_2\right) \tag{A.8}$$

Wobei Ansatz 2 der heute am meisten verwendete ist. Er lässt sich ausdrücken als:

$$\begin{aligned} {}^{A}\hat{Q}_{12} &= \left(1-\hat{O}_1\right)\left(1-\hat{O}_2\right)\left(1-\hat{V}_1\hat{V}_2\right) \\ &= \left(1-\hat{O}_2-\hat{O}_1+\hat{O}_1\hat{O}_2\right)\left(1-\hat{V}_1\hat{V}_2\right) \\ &= 1-\hat{V}_1\hat{V}_2-\hat{O}_2+\hat{O}_2\hat{V}_1\hat{V}-\hat{O}_1+\hat{O}_1\hat{V}_1\hat{V}_2+\hat{O}_1\hat{O}_2-\hat{O}_1\hat{O}_2\hat{V}_1\hat{V}_2 \\ &= 1-\hat{O}_1-\hat{O}_2+\hat{O}_1\hat{O}_2-\hat{V}_1\hat{V}_2 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Allerdings kann es auch unter Verwendung von ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ dazu kommen, dass die gewünschte Zerlegung in eine Summe aus Zwei-Elektronen Integrale nicht möglich ist. Dies geschieht, wenn sich der Identitätsoperator 1 nicht analytisch auswerten lässt. In diesen Fällen muss er durch eine weitere Auflösung der Identität approximiert werden

$$\begin{aligned} 1 &\approx \left(\hat{P}_1+\hat{V}_1'\right)\left(\hat{P}_2+\hat{V}_2'\right) = \left(\hat{O}_1+\hat{V}_1+\hat{V}_1'\right)\left(\hat{O}_2+\hat{V}_2+\hat{V}_2'\right) \\ &= \hat{O}_1\hat{O}_2+\hat{O}_1\hat{V}_2''+\hat{V}_1''\hat{O}_2+\hat{V}_1''\hat{V}'' \end{aligned} \tag{A.10}$$

und man erhält durch Einsetzen in ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ eine weiter vereinfachte Näherung ${}^{B}\hat{Q}_{12}$

$$\begin{aligned} {}^{B}\hat{Q}_{12} &\approx \hat{O}_1\hat{O}_2+\hat{O}_1\hat{V}_2''+\hat{O}_2\hat{V}_1''+\hat{V}_1''\hat{V}_2''-\hat{O}_1\hat{O}_2-\hat{O}_1\hat{V}_2''-\hat{O}_2\hat{V}_1''-\hat{V}_1\hat{V}_2 \\ &= \hat{V}_1''\hat{V}_2''-\hat{V}_1\hat{V}_2 = \left(\hat{V}_1+\hat{V}_1'\right)\left(\hat{V}_2+\hat{V}_2'\right)-\hat{V}_1\hat{V}_2 \\ &= \hat{V}_1\hat{V}_2+\hat{V}_1\hat{V}_2'+\hat{V}_1'\hat{V}_2+\hat{V}_1'\hat{V}_2'-\hat{V}_1\hat{V}_2 = \hat{V}_1\hat{V}_2'+\hat{V}_1'\hat{V}_2+\hat{V}_1'\hat{V}_2' \quad . \end{aligned} \tag{A.11}$$

Da ${}^{B}\hat{Q}_{12}$ ungenauer ist als ${}^{A}\hat{Q}_{12}$, sollte er auch nur da eingesetzt werden, wo sich durch ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ nicht alle 3 oder 4 Elektronenintegrale vermeiden lassen.

A.3. Das B-Intermediat in MP2-F12

Kompliziert für die Auswertung des B-Intermediates ist, dass in ihm der Fock-Operator enthalten ist und dadurch im Coulomb- und Austausch-Teil eine weitere Integration über eine weitere Elektronen-Koordinate enthält. Dies führt durch die 1 im Projektor zu Dreielektronenintegralen. Da das B-Intermediat der wichtigste explizit korrelierte Beitrag ist, müssen alle Näherungen mit Bedacht gewählt werden.
Zunächst wird der Ausdruck zerlegt und über verschiedene Kommutatoren ausgedrückt:

$$\begin{aligned}\langle\widetilde{ij}|f_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle = \\ &\frac{1}{2}\langle\widetilde{ij}|f_{12}\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},\hat{Q}_{12}]f_{12}|\widetilde{ij}\rangle + \frac{1}{2}\langle\widetilde{ij}|f_{12}[\hat{Q}_{12},\hat{F}_{12}]\hat{Q}_{12}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\langle\widetilde{ij}|f_{12}\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},f_{12}]|\widetilde{ij}\rangle + \frac{1}{2}\langle\widetilde{ij}|[f_{12},\hat{F}_{12}]\hat{Q}_{12}f_{12}]|\widetilde{ij}\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\langle\widetilde{ij}|f_{12}\hat{Q}_{12}f_{12}\hat{F}_{12}|\widetilde{ij}\rangle + \frac{1}{2}\langle\widetilde{ij}|\hat{F}_{12}f_{12}\hat{Q}_{12}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \quad .\end{aligned} \tag{A.12}$$

Bei den Beiträgen mit $f_{12}\hat{Q}_{12}f_{12}$ wirkt der Fock-Operator direkt auf die Bra- bzw. Ket-Zustände und unter der Annahme, dass die besetzten und virtuellen Orbitale exakte Eigenfunktionen des Fock-Operators sind (Extented Brillouin Bedingung kurz EBC), sind wenige Umformungen nötig. Mit dem Ansatz ${}^{A}\hat{Q}_{12}$ für den Projektor ergibt sich

$$f_{12}\hat{Q}_{12}f_{12} \approx_{RI} f_{12}{}^{A}\hat{Q}_{12}f_{12} \quad , \tag{A.13}$$

wobei die Integrale zu einem Überlapp der Geminale reduzieren

$$\begin{aligned}\langle\widetilde{ij}|f_{12}{}^{A}\hat{Q}_{12}f_{12}\hat{F}_{12}|\widetilde{ij}\rangle &\approx_{EBC} (\varepsilon_i+\varepsilon_j)\,\langle\widetilde{ij}|f_{12}{}^{A}\hat{Q}_{12}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle \\ &= (\varepsilon_i+\varepsilon_j)\,X_{ij}^{ij} \quad .\end{aligned} \tag{A.14}$$

Für die Ausdrücke $\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},\hat{Q}_{12}]$ folgt mit der Auflösung der Identität (RI)

$$\begin{aligned}\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},\hat{Q}_{12}] &= -(1-\hat{P}_1)\hat{F}_1\hat{V}_1\hat{V}_2 - \hat{V}_1(1-\hat{P}_2)\hat{F}_2\hat{V}_2 \\ &\approx_{RI} -\hat{V}_1'\hat{F}_1\hat{V}_1\hat{V}_2 - \hat{V}_1\hat{V}_2'\hat{F}_2\hat{V}_2 \quad .\end{aligned} \tag{A.15}$$

Bei den Ausdrücken mit $\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},f_{12}]$ wird der Fock-Operator zunächst in seine Beträge $\hat{F}=\hat{T}+\hat{V}+\hat{J}-\hat{K}$ zerlegt um die Beiträge einzelnen zu berechnen und verschiedene Näherungen anzuwenden.

$$\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},f_{12}] = \hat{Q}_{12}[\hat{T}_{12}+\hat{J}_{12}-\hat{K}_{12}+\hat{V}_{12},f_{12}] \tag{A.16}$$

Das Potential $\hat{V}_{12}$ sowie der Coulomb-Operator $\hat{J}_{12}$ sind multiplikative Operatoren und kommutieren mit dem Korrelationsfaktor f_{12}. Durch Einsetzen des RI ergibt sich

$$\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12},f_{12}] \approx_{RI} {}^{A}\hat{Q}_{12}[\hat{T}_{12},f_{12}] - {}^{B}\hat{Q}_{12}\hat{K}_{12}f_{12} + {}^{A}\hat{Q}_{12}f_{12}\hat{K}_{12} \tag{A.17}$$

Die Integrale über $[\hat{T}_{12}, f_{12}]$ sind zwar kompliziert, aber dennoch für viele Korrelationsfaktoren analytisch auswertbar. Als Beispiel sollen hier einige Integrale näher erörtert werden. Für den Kommutator mit der kinetischen Energie lässt sich folgender Ausdruck herleiten

$$\begin{aligned} T_{ij}^{ij} \approx \langle \widetilde{ij}|f_{12}{}^{A}\hat{Q}_{12}[\hat{T}_{12}, f_{12}]|\widetilde{ij}\rangle = (\widetilde{ij}|f_{12}[\hat{T}_{12}, f_{12}]|\widetilde{ij}) \\ - \sum_{pq} r_{pq}^{\widetilde{ij}} t_{pq}^{\widetilde{ij}} - \sum_{a'L} r_{a'L}^{\widetilde{ij}} t_{a'L}^{\widetilde{ij}} - \sum_{Kb'} r_{Kb'}^{\widetilde{ij}} t_{Kb'}^{\widetilde{ij}} \quad , \end{aligned} \tag{A.18}$$

wobei die Kurzschreibweise $t_{pq}^{\widetilde{ij}} = \langle pq|[\hat{T}_{12}, f_{12}]|\widetilde{ij}\rangle$ eingeführt wurde. Für die beiden oben auftretenden Integrale über den Austausch-Operator ergibt sich:

$$Q_{ij}^{ij} = \langle \widetilde{ij}|f_{12}{}^{A}\hat{Q}_{12}f_{12}\hat{K}_{12}|\widetilde{ij}\rangle = \pi_{ij}^{ij} - \sum_{pq} r_{pq}^{\widetilde{ij}} q_{pq}^{\widetilde{ij}} - \sum_{a'L} r_{a'L}^{\widetilde{ij}} q_{a'L}^{\widetilde{ij}} - \sum_{Kb'} r_{Kb'}^{\widetilde{ij}} q_{Kb'}^{\widetilde{ij}} \tag{A.19}$$

$$P_{ij}^{ij} = \langle \widetilde{ij}|f_{12}{}^{B}\hat{Q}_{12}\hat{K}_{12}f_{12}|\widetilde{ij}\rangle = \sum_{a'b'} r_{a'b'}^{\widetilde{ij}} p_{a'b'}^{\widetilde{ij}} + \sum_{a'b} r_{a'b}^{\widetilde{ij}} p_{a'b}^{\widetilde{ij}} + \sum_{ab'} r_{ab'}^{\widetilde{ij}} p_{ab'}^{\widetilde{ij}} \quad . \tag{A.20}$$

Mit den neu eingeführten Intermediaten:

$$\pi_{ij}^{ij} = \hat{S}_{ij}\hat{S}_{ij}\left(\langle ij|f_{12}^2|\tilde{ij}\rangle + \langle ij|f_{12}^2|i\tilde{j}\rangle\right) \quad , \tag{A.21}$$

$$p_{p''q''}^{\widetilde{ij}} = r_{\tilde{p}''q''}^{\widetilde{ij}} + r_{p''\tilde{q}''}^{\widetilde{ij}} \quad , \tag{A.22}$$

$$q_{p''q''}^{\widetilde{ij}} = \hat{S}_{ij} r_{p''q''}^{\tilde{ij}} + \hat{S}_{ij} r_{p''q''}^{i\tilde{j}} \quad , \tag{A.23}$$

$$|\tilde{x}\rangle = \sum_{p''} k_{p''}^{x}|p''\rangle \quad , \tag{A.24}$$

und

$$\hat{S}_{ij} = \left(\frac{3}{8} + \frac{1}{8}\hat{P}_{ij}\right) \quad . \tag{A.25}$$

Mit diesen Zwischenschritten lässt sich das B-Intermediat mit fixierten Amplituden formulieren als:

$$B_{ij}^{ij} = T_{ij}^{ij} + Q_{ij}^{ij} - P_{ij}^{ij} + (2\varepsilon_i + 2\varepsilon_j)\, X_{ij}^{ij} \tag{A.26}$$

A.4. Schranken für die Integrale über den Korrelationsfaktor

Die Integrale über den Korrelationsfaktor f_{12} wie f_{12}, f_{12}^2, $f_{12}g_{12}$ und $f_{12}^2 r_{12}^2$ unterscheiden sich von dem normalen Coulomb-Operator g_{12} durch einen schnelleren Abfall mit dem interelektronischen Abstand. Dies kann ausgenutzt werden um weitere Screening-Schritte einzuführen um die Integralberechnung zu beschleunigen.
Adler *et al.*[165] haben hierfür auf Arbeiten von Ten-no[46] zurückgegriffen um obere Schranken für die 3-Index-DF-Integrale im Rahmen der F12-Theorie herzuleiten. Diese Schranken können verwendet werden um die Berechnung vernachlässigbarer Beiträge zu vermeiden. Bezugnehmend auf Ten-no gilt folgende Identität:

$$\left(00\right| e^{-\gamma r_{12}} \left|00\right) = S_1^0 \cdot S_2^0 \left(\frac{\pi\alpha_{12}\beta_{12}}{\alpha_{12}+\beta_{12}}\right) \gamma \left[G_{-1}(T,U) - G_0(T,U)\right] \quad , \tag{A.27}$$

wobei S_1^0 und S_2^0 die Überlapp-Integrale der s-Funktionen des ersten und zweiten Orbital-Paares sind. Ferner ist $G_m(T,U)$ definiert als:

$$G_m(T,U) = \int_0^1 dt\, t^{2m} e^{-Tt^2+U(1-t^{-2})} \quad . \tag{A.28}$$

Für den Korrelationsfaktor, der zur Erinnerung als

$$f_{12} = -\frac{1}{\gamma} e^{-\gamma \cdot r_{12}} \tag{A.29}$$

gegeben ist, folgt hiermit

$$\left(00\right| f_{12} \left|00\right) = -S_1^0 \cdot S_2^0 \left(\frac{\pi\alpha_{12}\beta_{12}}{\alpha_{12}+\beta_{12}}\right)^{(1/2)} \left[G_{-1}(T,U) - G_0(T,U)\right] \quad . \tag{A.30}$$

Für die 3-Indexintegrale führt dies zu

$$\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_\mu C_\nu \left(\mu\nu\right| f_{12} \left|Q'\right) C_Q = \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu}\right| f_{12} \left|Q'\right) C_Q \tag{A.31}$$

mit dem präexponentiellen Faktor $K_{\mu\nu}$, der definiert wird als:

$$K_{\mu\nu} = \exp(\left(-\frac{\alpha_\mu\alpha_\nu}{\alpha_\mu+\alpha_\nu} r_{ab}^2\right)) \tag{A.32}$$

Ten-no reformulierte diesen Ausdruck als:

$$\begin{aligned} &\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu}\right| f_{12} \left|Q'\right) C_Q \\ &= \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left[-\left(\frac{\pi\alpha_{\mu\nu}\beta}{\alpha_{\mu\nu}+\beta}\right)^{-1/2} S_{S_{\mu\nu}} S_Q \left[G_{-1}(T,U) - G_0(T,U)\right]\right] \end{aligned} \tag{A.33}$$

Mit den Überlapp-Integralen (in drei Dimensionen)

$$S_{S_{\mu\nu}} = \left(\frac{\pi}{\alpha_{\mu\nu}}\right)^{3/2} \tag{A.34}$$

$$S_Q = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} \tag{A.35}$$

folgt

$$\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left[-\left(\frac{\pi\alpha_{\mu\nu}\beta}{\alpha_{\mu\nu}+\beta}\right)^{-1/2} \left(\frac{\pi^2}{\alpha_{\mu\nu}\beta}\right)^{3/2} \left[G_{-1}(T,U) - G_0(T,U)\right] \right] \quad . \tag{A.36}$$

Adler *et al.* zeigten, dass für $[G_{-1}(T,U) - G_0(T,U)]$ die folgende Ungleichung hält

$$[G_{-1}(T,U) - G_0(T,U)] \leq \int_0^\infty dt\, t^{-2} e^{-Tt^2 + U(1-t^{-2})} \tag{A.37}$$

Dieses Integral kann zu

$$\int_0^\infty dt\, t^{-2} e^{-Tt^2 + U(1-t^{-2})} = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{U}\right)^{1/2} e^{-2\sqrt{TU}} e^U \tag{A.38}$$

ausgewertet werden, mit den Größen $T = \xi x^2$ und $U = \gamma^2/(4\xi)$ ergibt sich:

$$= \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\pi\alpha_{\mu\nu}\beta}{\alpha_{\mu\nu}+\beta}\right)^{1/2} e^{-\gamma x} e^{\gamma^2/(4\xi)} \quad , \tag{A.39}$$

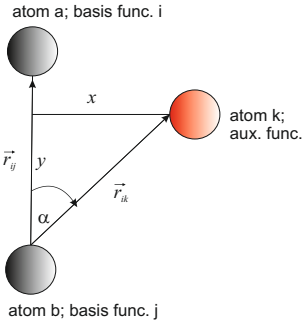
wobei $\xi = \frac{\alpha_{\mu\nu}\beta}{\alpha_{\mu\nu}+\beta}$ ist und x den Abstand zwischen den Zentren der beiden Gaußfunktionen angibt. Hiermit lassen sich obere Schranken für die 3-Indexintegral über f_{12} definieren:

$$\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu}\right| f_{12} \left|Q'\right) C_Q \leq \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} -\frac{1}{\gamma} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu\nu}\beta\right)^{3/2}} e^{-\gamma x} e^{\gamma^2/(4\xi)} \quad . \tag{A.40}$$

Abweichend von Adler *et al.* ist es möglich nicht die kontrahierten GTOs zu verwenden, sondern nur die diffuseste Gaußfunktion (μ', ν', β') in einem GTO und die Kontraktions-Koeffizienten auf Eins zu setzen.[I]

$$\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu\nu}\beta\right)^{3/2}} e^{-\gamma x} e^{\gamma^2/4\xi} \approx K_{\mu'\nu'} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu'\nu'}\beta'\right)^{3/2}} e^{-\gamma x'} e^{\gamma^2/4\xi'} \tag{A.41}$$

Dies hat den Vorteil, dass die Rechenkosten für die Grenzen reduziert werden und sich einige Intermediate vorausberechnen lassen. Des Weiteren ist es nicht nötig den exakten Abstand



$$\cos\alpha = \frac{\vec{r}_{ij}\cdot\vec{r}_{ik}}{||r_{ij}||\cdot||r_{jk}||}$$

$$x' = \sin\alpha\cdot||r_{jk}|| = \sqrt{1-\cos^2\alpha}||r_{jk}||$$

$$y' = \cos\alpha\cdot||r_{jk}|| = \frac{\vec{r}_{ij}\cdot\vec{r}_{ik}}{||r_{ij}||}$$

Abbildung A.1. Demonstration wie der Abstand x' der Auxiliarfunktion zu den Basisfunktionen berechnet wird.

x zwischen den Zentren zu verwenden. Als Näherung wird der kürzeste Abstand x' zwischen dem Zentrum der Auxiliarfunktion und der Line, welche die Atome verbindet, an denen sich die Funktionen befindet, herangezogen. Dies ist in Abbildung A.1 veranschaulicht. Der Abstand kann dann berechnet werden als $x' = \sin\alpha\cdot||r_{jk}|| = \sqrt{1-\cos^2\alpha}||r_{jk}||$. Diese Näherung führt selbst zu einer oberen Schranke für die von Adler *et al.* angegeben Grenzen und auf analogem Wege lassen sich Schranken für die anderen Operatoren definieren. Im Folgenden sind diese sowohl für Abschätzung unter Verwendung des kontrahierten GTOs als auch mit Hilfe der jeweils diffusesten Funktion angegeben. Aus technischer Gegebenheit werden ebenfalls die Logarithmen angegeben, da diese implementiert wurden:

$$\begin{aligned} f_{12}: \quad & \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_\mu C_\nu K_{\mu\nu}\left(S_{\mu\nu}\right| f_{12}\left|Q'\right) C_Q \\ \leq & \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} -\frac{1}{\gamma} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu\nu}\beta\right)^{3/2}} e^{-\gamma x} e^{\gamma^2/(4\xi)} \end{aligned} \tag{A.42}$$

$$\begin{aligned} f_{12}: \quad & \ln\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu}\left(S_{\mu\nu}\right| f_{12}\left|Q'\right) \\ & \leq -\ln\gamma + 3\ln\pi - \frac{3}{2}\ln\left(a_{\mu'\nu'}\beta'\right) - \gamma x' + \gamma^2/(4\xi') - \frac{a_{\mu'}a_{\nu'}}{a_{\mu'\nu'}} r_{ab}^2 \end{aligned} \tag{A.43}$$

$$\begin{aligned} f_{12}g_{12}: \quad & \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_{\mu\nu} C_Q K_{\mu\nu}\left(S_{\mu\nu}\right| g_{12}f_{12}\left|Q'\right) \\ & \leq \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} -\frac{1}{\gamma x} C_{\mu\nu} C_Q K_{\mu\nu} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu\nu}\beta\right)^{3/2}} e^{-\gamma x} e^{\gamma^2/(4\xi)} \end{aligned} \tag{A.44}$$

$$\begin{aligned} f_{12}g_{12}: \quad & \ln\sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu}\left(S_{\mu\nu}\right| f_{12}g_{12}\left|Q'\right) \\ & \leq -\ln\gamma x' + 3\ln\pi - \frac{3}{2}\ln\left(a_{\mu'\nu'}\beta'\right) - \gamma x' + \gamma^2/(4\xi') - \frac{a_{\mu'}a_{\nu'}}{a_{\mu'\nu'}} r_{ab}^2 \end{aligned} \tag{A.45}$$

[I] Es wird hier von normierten Funktionen ausgegangen.

$$
\begin{aligned}
f_{12}^2: \quad & \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu} \right| f_{12} \left| Q' \right) C_Q \\
\leq & \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} \frac{1}{\gamma^2} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu\nu}\beta\right)^{3/2}} e^{-2\gamma x} e^{\gamma^2/\xi}
\end{aligned}
\tag{A.46}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{12}^2: \quad & \ln \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu} \right| {f_{12}}^2 \left| Q' \right) \\
& \leq -2\ln\gamma + 3\ln\pi - \frac{3}{2}\ln\left(a_{\mu'\nu'}\beta'\right) - 2\gamma x' + \gamma^2/\xi' - \frac{a_{\mu'}a_{\nu'}}{a_{\mu'\nu'}} r_{ab}^2
\end{aligned}
\tag{A.47}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{12}^2 r_{12}^2: \quad & \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_{\mu\nu} C_Q K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu} \right| f_{12}^2 r_{12}^2 \left| Q' \right) \\
& \leq \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} \left(1 + \frac{2}{\gamma x}\right) C_{\mu\nu} C_Q K_{\mu\nu} \frac{\pi^3}{\left(\alpha_{\mu\nu}\beta\right)^{3/2}} e^{-\gamma x} e^{\gamma^2/(4\xi)}
\end{aligned}
\tag{A.48}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{12}^2 r_{12}^2: \quad & \ln \sum_{\mu\nu}\sum_{Q} C_Q C_\mu C_\nu K_{\mu\nu} \left(S_{\mu\nu} \right| {f_{12}}^2 \left| Q' \right) \\
& \leq \ln\left(1 + \frac{2}{\gamma x}\right) - 3\ln\pi + \frac{3}{2}\ln\left(a_{\mu'\nu'}\beta'\right) - \gamma x' + \gamma^2/\left(4\xi'\right) - \frac{a_{\mu'}a_{\nu'}}{a_{\mu'\nu'}} r_{ab}^2
\end{aligned}
\tag{A.49}
$$

In dieser Arbeit wird eine Kombination der einfacheren Abschätzung und der vorgeschlagenen Abschätzung von Adler *et al.* verwendet: Zunächst wird die günstigere Schranke berechnet. Ist das Matrixelement kleiner als der Schwellenwert wird es sofort verworfen, aber wenn es in einer Toleranzschranke von +2 (auf einer logarithmischen Skala) liegt wird erneut mit der teureren Schranke überprüft.
Zur Auswertung des Einflusses des neuen Integralscreening erfolgten Testrechnungen an einigen Systemen im cc-pVDZ-F12-Basissatz[130] (DZ-F12), sowie der aug-cc-pVTZ-[70] (aTZ) und der cc-pwCVDZ-Basis[166,167] (wCDZ) auf dem PNO-MP2-F12-Level mit aktiven und inaktiven Screening der f_{12} Integrale. Ferner wurden zum Vergleich analoge Rechnungen mit aktiven und (numerisch) inaktiven Schwarz-Screening durchgeführt, um den Effekt beider zu vergleichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.1 zusammengefasst und zeigen, dass der Fehler durch das Schwarz-Screening in den meisten Fehler eine Größenordnung größer ist. Es gibt einige Ausnahmen für diesen Trend, aber generell sind die Fehler sehr klein und mindestens im Rahmen von $10^{-6}\,\%$ und damit vernachlässigbar.

Tabelle A.1. Fehler in der Korrelationsenergie durch das F12-Screening Δ_{F12} sowie das Schwarz-Screening Δ_{con} in $\mu\, E_h$ und % für verschiedene Basissätze.

Molekül	Basis	$\Delta_{\mathrm{F12}}\ \mu\, E_h$	Δ_{F12} (%)	$\Delta_{\mathrm{con}}\ \mu\, E_h$	Δ_{con} (%)
Adenine-Thymin	DZ-F12	$-1.55 \cdot 10^{-2}$	$4.042 \cdot 10^{-7}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$-4.02 \cdot 10^{-7}$
Cyclohexan	DZ-F12	$2.90 \cdot 10^{-3}$	$-2.53 \cdot 10^{-7}$	$-1.15 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-6}$
Dibutylphenol	DZ-F12	$9.70 \cdot 10^{-3}$	$-3.39 \cdot 10^{-7}$	$-7.09 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-6}$
Norbornan	DZ-F12	$4.70 \cdot 10^{-3}$	$-3.57 \cdot 10^{-7}$	$-2.81 \cdot 10^{-2}$	$2.13 \cdot 10^{-6}$
$(\mathrm{Gly})_1$	aTZ	$9.00 \cdot 10^{-4}$	$-6.67 \cdot 10^{-8}$	$-2.04 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-6}$
$(\mathrm{Gly})_2$	aTZ	$2.05 \cdot 10^{-2}$	$-8.72 \cdot 10^{-7}$	$-7.04 \cdot 10^{-2}$	$2.99 \cdot 10^{-6}$
$(\mathrm{Gly})_1$	DZ-F12	$6.34 \cdot 10^{-2}$	$-4.76 \cdot 10^{-6}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$-1.43 \cdot 10^{-7}$
$(\mathrm{Gly})_2$	DZ-F12	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$-6.05 \cdot 10^{-8}$	$-9.20 \cdot 10^{-3}$	$3.97 \cdot 10^{-7}$
$(\mathrm{Gly})_4$	aTZ	$-1.33 \cdot 10^{-2}$	$3.04 \cdot 10^{-7}$	$-2.20 \cdot 10^{-3}$	$5.03 \cdot 10^{-8}$
$(\mathrm{GaAs})_4$	wCDZ	$-9.40 \cdot 10^{-3}$	$1.92 \cdot 10^{-7}$	$-2.18 \cdot 10^{-2}$	$4.46 \cdot 10^{-7}$

A.5. Analyse der Spur der Dichte in der PAO-Basis

In diesem Abschnitt soll die Spur der Einelektronendichte in der PAO-Basis näher untersucht werden, um ein Kriterium zu erarbeiten, das den Anteil der nicht selektierten PAOs an der Spur wiedergibt. Diese Spur kann geschrieben werden als

$$\mathrm{Tr}(\mathbf{D^{ii}}) = \sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} D^{vir,ao}_{\lambda\kappa} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} D^{vir,ao}_{\mu\kappa} \quad . \tag{A.50}$$

Die Dichte $D^{vir,ao}_{\lambda\kappa}$ lässt sich in den Beitrag der bereits selektierten $\mathbf{D}^{sel,ao}$ und bisher verworfenen PAOs $\mathbf{D}^{dis,ao}$ aufteilen:

$$\mathbf{D}^{vir,ao} = \underbrace{\mathbf{D}^{sel,ao}}_{=\sum_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}\bar{c}} P_{\mu\bar{\kappa}} d^i_{\bar{\kappa}\bar{c}} P_{\nu\bar{\lambda}} d^i_{\bar{\lambda}\bar{c}} = \sum_{\bar{c}} d^i_{\mu\bar{c}} d_{\nu\bar{c}i}} + \underbrace{\mathbf{D}^{dis,ao}}_{=D^{vir,ao}_{\mu\nu} - \sum_{\bar{c}} d^i_{\mu\bar{c}} d^i_{\nu\bar{c}}} \quad . \tag{A.51}$$

Zur näheren Analyse wird die Differenz der Spur der Dichte für den vollen PAO-Satz und dem selektierten betrachtet:

$$\begin{aligned} \Delta\mathrm{Tr}(\mathbf{D^{ii}}) &= \sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} D^{vir,ao}_{\lambda\kappa} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} D^{vir,ao}_{\mu\kappa} - \sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} D^{sel,ao}_{\lambda\kappa} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} D^{sel,ao}_{\mu\kappa} \\ &= 2\sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} D^{sel,ao}_{\lambda\kappa} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} D^{dis,ao}_{\mu\kappa} + \sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} D^{dis,ao}_{\lambda\kappa} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} D^{dis,ao}_{\mu\kappa} \quad . \end{aligned} \tag{A.52}$$

Da der zweite Term in Relation zum Gesamtbetrag klein ist, wenn die selektierten PAOs bereits eine gute Basis zur Darstellung der Spur bilden, genügt es mit einer Analyse des ersten Terms fortzufahren. Ziel bei den folgenden Umformungen ist es $\Delta_1\mathrm{Tr}(\mathbf{D^{ii}})$ als Summe

über μ mit günstig zu berechnen Größen auszudrücken. Die verschiedenen Schritt sind

$$\begin{aligned}
\Delta_1 \mathrm{Tr}(\mathbf{D^{ii}}) &= \sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} D^{sel,ao}_{\lambda\kappa} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} D^{dis,ao}_{\mu\kappa} \\
&= \sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} t^{ii}_{\bar{\kappa}\bar{\lambda}} \sum_{\tilde{c}} d^i_{\lambda\tilde{c}} d^i_{\nu\tilde{c}} t^{ii}_{\bar{\nu}\bar{\mu}} \left(D^{vir,ao}_{\mu\kappa} - \sum_{\tilde{a}} d^i_{\mu\tilde{a}} d^i_{\bar{\kappa}\tilde{a}} \right) \\
&= \sum_{\mu\tilde{c}\kappa} \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} \sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} \left(D^{vir,ao}_{\kappa\mu} - \sum_{\tilde{a}} d^i_{\kappa\tilde{a}} d^i_{\mu\tilde{a}} \right) = \sum_{\tilde{c}\kappa} \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} \left(\sum_{\mu} D^{vir,ao}_{\kappa\mu} \sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} - \sum_{\tilde{a}\mu} d^i_{\kappa\tilde{a}} \sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} d^i_{\mu\tilde{a}} \right) \\
&= \sum_{\tilde{c}\kappa} \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} \left(\sum_{\mu} D^{vir,ao}_{\kappa\mu} \sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} - \sum_{\tilde{a}\lambda}\sum_{\mu} D^{vir,ao}_{\kappa\mu} S^{AO}_{\mu\lambda} d^i_{\lambda\tilde{a}} T^{red}_{\tilde{a}\tilde{c}} \right) \\
&= \sum_{\mu}\sum_{\tilde{c}\kappa} \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} D^{vir,ao}_{\kappa\mu} \left(\sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} - \sum_{\tilde{a}} s^i_{\mu\tilde{a}} T^{red}_{\tilde{a}\tilde{c}} \right) \\
&= \sum_{\mu} \left(\sum_{\tilde{c}\kappa} \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} D^{vir,ao}_{\kappa\mu} \tilde{R}^{\tilde{c}}_{\mu} \right) = \sum_{\mu} \delta_{\mu}
\end{aligned} \tag{A.53}$$

mit

$$\delta_{\mu} = \sum_{\tilde{c}} \bar{\sigma}_{\bar{\mu}\tilde{c}} \sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} - \sum_{\tilde{c}\tilde{a}} \bar{\sigma}_{\bar{\mu}\tilde{c}} T^{red}_{\tilde{c}\tilde{a}} s^{\tilde{a}}_{\mu} \quad . \tag{A.54}$$

In Gleichung A.53 wurde ausgenutzt, dass die sigma-Vektoren in der PAO-Basis sich aus denen in der AO-Basis berechnen lassen als $\sigma_{\bar{\mu}\tilde{c}} = \sum_{\nu} P_{\nu\bar{\mu}} \sigma_{\nu\tilde{c}}$ und dass sich der Projektionsoperator formulieren lässt als $P_{\kappa\lambda} = \sum_{\mu} D^{vir,ao}_{\kappa\mu} S^{\mathrm{AO}}_{\mu\lambda}$. In Gleichung A.54 wurde die Kurzschreibweise $\bar{\sigma}_{\bar{\mu}\tilde{c}} = \sum_{\kappa} \sigma_{\bar{\kappa}\tilde{c}} D^{vir,ao}_{\kappa\mu}$ eingeführt. Die Größe δ_{μ} ist ein Maß für die Anteile der noch nicht selektierten PAOs an der Spur. Da $\tilde{R}^{\tilde{a}}_{\bar{\mu}}$ orthogonal zu den bereits selektierten PAOs ist

$$\tilde{R}^{\tilde{c}}_{\mu} = \sum_{\tilde{a}} R^{\tilde{a}}_{\mu} d^{i,\mathrm{red}}_{\tilde{c}\tilde{a}} = \sigma_{\mu\tilde{c}} - s^i_{\mu b} \left(\sum_{\tilde{a}} d^{i,\mathrm{red}}_{b\tilde{a}} \tau^{\tilde{a}} d^{i,\mathrm{red}}_{\tilde{c}\tilde{a}} \right) \quad , \tag{A.55}$$

gilt dies ebenfalls für δ_{μ}.

A.6. Basissatzlimits für den S66-Testsatz

Mit Hilfe der PNO-CCSD(F12*)(T)-Ergebnisse in der aDZ- und aTZ- erfolgte eine Extrapolation zum Basissatzlimit, mit dem Schema von Hill et al.[67], das eine Modifikation der Helgaker-Formel[65] mit optimierten Exponenten α darstellt:

$$E_{\mathrm{corr}}^{\infty}(X,Y) = \frac{X^{\alpha}E_{\mathrm{corr}}(X) - Y^{\alpha}E_{\mathrm{corr}}(Y)}{X^{\alpha} - Y^{\alpha}} \tag{A.56}$$

Für die Extrapolation des CCSD-Anteils wurde der in Ref. [67] vorgeschlagene Exponent von 2,483070 verwendet. Für die Triples-Korrektur war er 2,615472. Die Extrapolation des HF-Anteils erfolgte mit dem Verfahren von Peterson und seinen Mitarbeitern[68]

$$E_{\mathrm{HF}}^{\infty}(X,Y) = \frac{e^{-a\sqrt{Y}}E_{\mathrm{HF}}(X) - e^{-a\sqrt{X}}E_{\mathrm{HF}}(Y)}{e^{-a\sqrt{Y}} - e^{-a\sqrt{X}}} \tag{A.57}$$

Wobei $X < Y$ und a wie vorgeschlagen auf 6,60 gesetzt wurde.[68]

Tabelle A.2. Ermittelte Wechselwirkungsenergien auf dem PNO-CCSD(F12*)(T)-Niveau in aDZ- und aTZ-Basis sowie zum Basissatzlimit extrapolierte Werte.

Dimer	$E_{\mathrm{aDZ}}^{\mathrm{CCSD(F12*)(T)}}$	$E_{\mathrm{aTZ}}^{\mathrm{CCSD(F12*)(T)}}$	$E_{\mathrm{lim}}^{\mathrm{CCSD(F12*)(T)}}$
	(kcal/mol)		
01 Wasser-Wasser	−5,069	−4,996	−4,982
02 Wasser-MeOH	−5,771	−5,682	−5,671
03 Wasser-MeNH2	−7,091	−7,018	−7,018
04 Wasser-Peptid	−8,285	−8,192	−8,181
05 MeOH-MeOH	−5,945	−5,853	−5,842
06 MeOH-MeNH2	−7,790	−7,635	−7,602
07 MeOH-Peptid	−8,431	−8,304	−8,277
08 MeOH-Wasser	−5,160	−5,111	−5,111
09 MeNH2-MeOH	−3,251	−3,113	−3,081
10 MeNH2-MeNH2	−4,366	−4,192	−4,145
11 MeNH2-Peptid	−5,657	−5,425	−5,355
12 MeNH2-Wasser	−7,493	−7,389	−7,380
13 Peptid-MeOH	−6,475	−6,263	−6,201
14 Peptid-MeNH2	−7,784	−7,531	−7,453
15 Peptid-Peptid	−8,942	−8,686	−8,600
16 Peptid-Water	−5,335	−5,213	−5,181
17 Uracil-Uracil BP	−17,493	−17,323	−17,265
18 Water-Pyridine	−7,080	−6,951	−6,912
19 MeOH-Pyridine	−7,631	−7,465	−7,402
20 AcOH-AcOH	−19,456	−19,311	−19,250
21 AcNH2-AcNH2	−16,521	−16,437	−16,423
22 AcOH-Uracil	−19,813	−19,664	−19,606
23 AcNH2-Uracil	−19,495	−19,356	−19,312
24 Benzol-Benzol π-π	−3,210	−2,705	−2,545

25 Pyridin-Pyridin π-π	−4,241	−3,688	−3,479
26 Uracil-Uracil π-π	−10,287	−9,582	−9,312
27 Benzol-Pyridin π-π	−3,806	−3,289	−3,111
28 Benzol-Uracil π-π	−6,213	−5,466	−5,191
29 Pyridin-Uracil π-π	−7,257	−6,523	−6,226
30 Benzol-Ethen	−1,650	−1,361	−1,263
31 Uracil-Ethen	−3,670	−3,304	−3,171
32 Uracil-Ethin	−3,872	−3,611	−3,502
33 Pyridin-Ethen	−2,079	−1,765	−1,647
34 Pentan-Pentan	−4,362	−3,798	−3,584
35 Neopentan-Pentan	−3,109	−2,649	−2,466
36 Neopentan-Neopentan	−2,221	−1,800	−1,617
37 Cyclopentan-Neopentan	−2,869	−2,433	−2,259
38 Cyclopentan-Cyclopentan	−3,448	−3,004	−2,830
39 Benzol-Cyclopentan	−4,178	−3,572	−3,354
40 Benzol-Neopentan	−3,464	−2,916	−2,715
41 Uracil-Pentan	−5,363	−4,813	−4,613
42 Uracil-Cyclopentan	−4,636	−4,082	−3,871
43 Uracil-Neopentan	−4,191	−3,698	−3,504
44 Ethen-Pentan	−2,257	−2,025	−1,943
45 Ethin-Pentan	−1,909	−1,689	−1,596
46 Peptid-Pentan	−4,742	−4,273	−4,118
47 Benzol-Benzol TS	−3,398	−2,900	−2,723
48 Pyridin-Pyridin TS	−3,934	−3,485	−3,304
49 Benzol-Pyridin TS	−3,857	−3,342	−3,150
50 Benzol-Ethin CH-π	−3,362	−2,934	−2,784
51 Ethin-Ethin TS	−1,720	−1,536	−1,449
52 Benzol-AcOH OH-π	−5,037	−4,739	−4,654
53 Benzol-AcNH2 NH-π	−4,624	−4,382	−4,312
54 Benzol-Wasser OH-π	−3,528	−3,331	−3,294
55 Benzol-MeOH OH-π	−4,566	−4,204	−4,101
56 Benzol-MeNH2 NH-π	−3,626	−3,225	−3,097
57 Benzol-Peptid NH-π	−5,864	−5,309	−5,119
58 Pyridin-Pyridin CH-N	−4,404	−4,161	−4,063
59 Ethin-Wasser CH-O	−3,086	−2,967	−2,933
60 Ethin-AcOH OH π	−4,984	−4,892	−4,858
61 Pentan-AcOH	−3,266	−2,909	−2,790
62 Pentan-AcNH2	−3,861	−3,503	−3,380
63 Benzen-AcOH	−4,205	−3,746	−3,596
64 Peptid-Ethen	−3,235	−2,994	−2,914
65 Pyridin-Ethin	−4,311	−4,108	−4,027
66 MeNH2-Pyridin	−4,229	−3,909	−3,793

A.7. Fourier-Entwicklung einer Dreiecksfunktion

Die Konvergenzprobleme, die in korrelierten Wellenfunktionsmethoden auftreten, lassen sich darauf zurückführen, dass der gewählte Wellenfunktionsansatz den Elektron-Elektron-Cusp nicht gut beschreiben kann. Die Problematik liegt darin, dass versucht wird eine Funktion mit einer diskontinuierlichen Ableitung (nach r_{12}) in Funktionen entwickelt wird, die diese Diskontinuität in den Ableitungen nicht aufweisen. Ein analoges Problem tritt bei der Entwicklung einer Dreiecksfunktion mittels einer Fourier-Reihe auf und soll im Folgenden näher untersucht werden. Zur Vereinfachung soll die Funktion

$$g(t) = |t| \tag{A.58}$$

im Interval $[-\pi, \pi]$ betrachtet werden, die in Abbildung A.2 dargestellt ist.

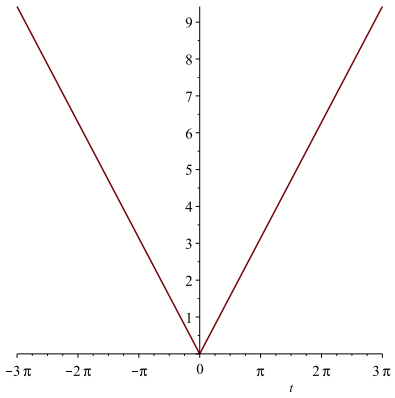


Abbildung A.2. Darstellung der Funktion $g(t) = |t|$ im Interval $[-\pi, \pi]$.

Eine Funktion lässt sich mittels einer Fourier-Reihe entwickeln als

$$g(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos(kt)) \quad , \tag{A.59}$$

wobei die Koeffizienten a_k und b_k sich über die bestimmten Integrale

$$a_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} g(t) \cdot \cos(kt) dt \tag{A.60}$$

$$b_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} g(t) \cdot \sin(kt) dt \tag{A.61}$$

berechnen lassen. Für den vorliegenden Fall lassen diese sich auswerten zu

$$a_k = \frac{2 \cdot (k \cdot \sin(\pi \cdot k) \cdot \pi + \cos(\pi \cdot k) - 1)}{k^2 \cdot \pi} \tag{A.62}$$

und

$$b_k = 0 \quad . \tag{A.63}$$

Die Koeffizienten b_k verschwinden aus Symmetriegründen, so dass nur die Koeffizienten a_k benötigt werden. Ferner lässt sich der Ausdruck für a_k weiter vereinfachen, da $k \in \mathbb{N}$ und somit die Terme mit $\sin(\pi \cdot k)$ verschwinden:

$$a_k = \frac{2\left(\cos(\pi \cdot k) - 1\right)}{k^2 \pi} \tag{A.64}$$

Hiermit lässt sich die Fourier Entwicklung in Abhängigkeit der Ordnung N formulieren als

$$g(N,t) = \frac{1}{2}\pi + \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{2 \cdot \left(\cos(\pi \cdot k) - 1\right)}{k^2 \cdot \pi} \cos(kt) \right) \tag{A.65}$$

In Abbildung A.3 ist die Reihenentwicklung für einige N dargestellt. Es zeigt sich eine langsame Konvergenz bei der Beschreibung der Spitze. Selbst für $k = 10$ ist eine signifikante Abweichung zu erkennen. Dieses konzeptionell einfache Beispiel zeigt auf, was ebenfalls die Ursache für die langsame Basissatzkonvergenz in korrelierten Wellenfunktionsmethoden ist.

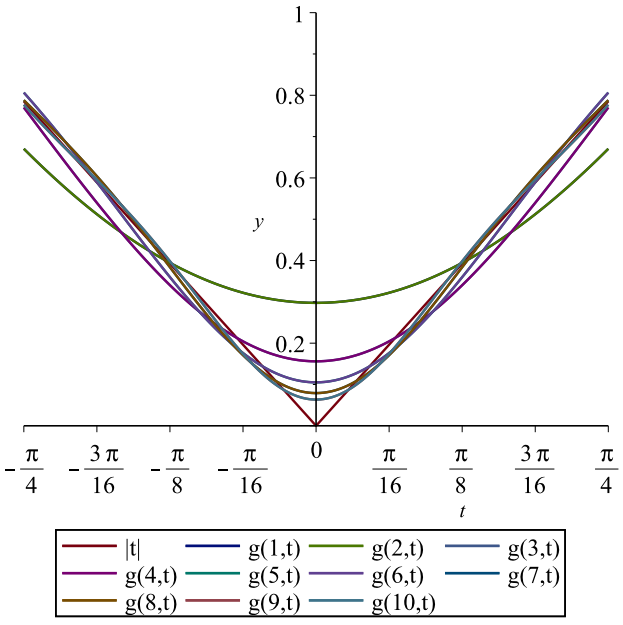


Abbildung A.3. Darstellung der Funktion $|t|$ sowie der Fourier-Entwicklung $g(k,t)$ im Interval $[-\pi/4, \pi/4]$.

Abkürzungen und verwendete Notation

ABS Auxiliar Basissatz zur Approximation der Identität in der R12/F12 Theorie

AO Atom-Orbital

aXZ Die Basissätze aug-cc-pVXZ mit X=D,T,Q, ...

aXZ' Zusammengesetzter Basissatz cc-pVXZ für Wasserstoff und Kohlenstoff aug-cc-pVXZ für andere Atome

BSIE Basisset incompleteness error (zu deutsch Basissatz-Unvollständigkeitsfehler)

BSSE Basisset superposition error (zu deutsch Basissatz-Superpositionsfehler)

CABS Complementary auxiliary basis set (zu deutsch Komplementärer Hilfsbasissatz)

CBS Complete Basisset Limit (zu deutsch Basissatzlimit)

CC Coupled-Cluster

CCSD Coupled Cluster Singles and Doubles

CCSD(F12) Eine explizit korrelierte CCSD-Variante

CCSD(F12*) Eine Näherung für CCSD(F12)

CCSD[F12] Eine Näherung für CCSD(F12)

CCSD(T) Coupled Cluster Singles and Doubles mit störungstheoretischer Triples-Korrektur

CI Configuration Interaction

CSF Configuration State Function (zu deutsch Konfigurationszustandsfunktion)

DA Davidson Algorithmus

DF Dichte-Fitten (engl. Density-Fitting)

DFT Dichtefunktionaltheorie

HF Hartree-Fock

LDF Lokales Dichte-Fitten

LMO Lokalisiertes (besetztes) Molekülorbital

MAE Mittlerer absoluter Fehler

MCSCF Multikonfigrations SCF

MO Molekülorbital

MP1 Møller-Plesset Störungstheorie 1. Ordnung

MP2-F12 Explizit korreliertes MP2

MP2 Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung

OSV Orbitalspezifische virtuelle Orbitale

PAO Projizierte Atom-Orbitale

PNO Paarspezifische natürliche Orbitale

SCF Self-consistent-field (zu deutsch selbstkonsistentes Feld)

TNO Triple Natural Orbital (Triples-spezifisches Orbital)

XZ-F12 Die Basissätze cc-pVXZ-F12 mit X=D,T,Q, ...

Verwendete Dimensionen

Im Folgenden werden die verwendeten Symbole für Bezeichnung der auftretenden Dimensionen zusammengefasst. Dabei können sie teilweise um ein LMO-, Paar-, oder Triple-Superskript ergänzt werden, um deutlich zu machen, dass die Dimensionen auf einen LMO-, Paar- oder Triples-spezifischen Unterraum beschränkt werden.

n_L	Anzahl der Laplace-Stützstellen
O	Anzahl der aktiven, besetzten Orbitale
V	Anzahl der aktiven, virtuellen Orbitale
V'	Anzahl der komplementären Orbitale
V''	Anzahl der virtuellen und komplementären Orbitale
X	Anzahl der Auxiliarfunktionen für die DF-Näherung
N	Anzahl an AO-Basisfunktionen
N_p	Anzahl an AO-Shellpaaren
N_p''	Anzahl an Shellpaaren in der Vereinigungsmenge aus AOs und CABS-Basis
P	Anzahl an Paaren
T	Anzahl an Triples

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung der exakten Wellenfunktion bei $r_{12} \to 0$, einer CI-Entwicklung sowie der Hartree-Fock-Wellenfunktion. 20
2.2. Schematische Darstellung der Wirkung des Projektionsoperators. 23

3.1. Abfall der PNO-Besetzungszahl für ausgewählte LMO-Paare von Gly_4 mit und ohne Lokalisierung. 41
3.2. Darstellung einiger PNOs für das Gly_4 für das ebenfalls dargestellte Paar von LMOs. Die PNOs sind lokal im Raum in der Nähe der LMOs. 42
3.3. Graphische Darstellung der Bedeutung der verschiedenen Orbitalräume. . . 57
3.4. Auftragung der mittleren Anzahl an CAPNOs-1 und CAPNOs-2 gegen den PNO-Schwellenwert für verschiedene Basissätze. 59
3.5. Auftragung der mittleren Anzahl an OPNOs-1 und OPNOs-2 gegen den PNO-Schwellenwert für verschiedene Basissätze. 59

4.1. Abhängigkeit des Fehlers durch die LDF-Näherung vom Schwellenwert T_{DF}, der die Größe der Auxiliarbasis festlegt. 66
4.2. Wall-Time (s) für sequentielle Rechnungen an den Glycin-Ketten $(Gly)_n$ für PNO-MP2-F12. 69

5.1. Wall-Time (s) für sequentielle Rechnungen an den Glycin-Ketten $(Gly)_n$ für explizit und nicht explizit korrelierte PNO-CCSD-Varianten. 83
5.2. Struktur des verwendeten Modells für Zeolith H-ZSM-5. 84

6.1. Untersuchte Mittelwerte für die Produkte der Paarenergien für Gly_4. . . . 89
6.2. Auftragung der Abschätzung des Triple-Beitrags für Gly_4. 91
6.3. Abhängigkeit des relativen Fehlers in Wechselwirkugnsenergien zu dem TNO- und PNO-Schwellenwert ohne Vorselektion der Triples. 92
6.4. Darstellung der verwendeten Komplexe zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dm PNO- und TNO-Schwellenwert. 93
6.5. Verteilung der prozentualen relativen Fehler für den Energiebeitrag eines einzelnen Triples. 104
6.6. Absolute Fehler in den Triples. 105
6.7. Strukturformeln der untersuchten Reaktionen. 106
6.8. Abhängigkeit von Fehlern in Reaktionsenergien von der Wurzel der Laplace-Fehlerfunktion $\sqrt{\mathrm{F}_{\mathrm{lap}}}$. 107

6.9. Wall-Time (s) für sequentielle Rechnungen an den Glycin-Ketten $(Gly)_n$ für PNO-CCSD(T). 115

7.1. Exemplarische Auswahl an Komplexen im S66-Testsatz. 120
7.2. Normalverteilung der relativen Fehler in der Korrelationsenergie für PNO-CCSD(F12*). 121
7.3. Mittlerer absoluter Fehler in den counterpoise korrigierten Wechselwirkungsenergien für den S22 Testsatz. 123
7.4. Verbleibender PNO-Fehler relativ zum abgeschätzten Basissatzlimit für verschiedene Schwellenwerte 124
7.5. Mittlerer absoluter Fehler in den Wechselwirkungsenergien für den S22 Testsatz in kcal/mol auf dem PNO-CCSD(F12*)(T)-Niveau. 125
7.6. Untersuchte Reaktionen 131
7.7. Darstellung des $(H_2O)_{20}$-Clusters in Form eines Dodekaeder. 134
7.8. Darstellung des Calix[4]aren-Wasser-Komplex 140

A.1. Demonstration wie der Abstand x' der Auxiliarfunktion zu den Basisfunktionen berechnet wird. 155
A.2. Darstellung der Funktion $g(t) = |t|$ im Interval $[-\pi, \pi]$. 161
A.3. Darstellung der Funktion $|t|$ sowie der Fourier-Entwicklung $g(k, t)$ im Interval $[-\pi/4, \pi/4]$. 162

Tabellenverzeichnis

2.1. Zusammenfassung der Indexkonventionen. 5
2.2. Residuen der Singles Ω_a^i und Doubles Ω_{ab}^{ij} für das CCSD-Modell. 14
2.3. Vergleich der Konvergenz einer CI Entwicklung für Helium aus Ref. [94] mit einem Hylleraas-Ansatz aus der Habilitationschrift von Klopper[95]. 21

3.1. Mittlere Anzahl an Auxiliarfunktionen für die $\mathcal{Q}_{ij}^{(2)}$- und $\mathcal{Q}_{ijk}$-Basis sowie die volle Basis $\mathcal{Q}$. 47
3.2. Maximale $N^{\max}$ und mittlere Anzahl $\bar{N}$ an OSVs und PNOs pro LMO und Paar für eine Auswahl an Molekülen. 51
3.3. Mittlere Anzahl an benötigten PAOs für ein OSV. 55
3.4. Maximale $N^{\max}$ und mittlere Anzahl $\bar{N}$ an PNOs und F12-PNOs pro Paar für eine Auswahl an Molekülen für die cc-pVTZ-F12-Basis bei verschiedenen PNO-Schwellenwerten. 56
3.5. Mittlere Anzahl an X-PNOs pro Paar für eine Auswahl von drei Molekülen (cc-pVDZ-F12-Basis). 58

4.1. Ermittelte Potenzgesetze für die Wall-Time der kanonischen DF-MP2-F12-Implementierung sowie der beiden PNO-MP2-F12-Varianten. 69

5.1. Singles Ω_a^i und Doubles $\Omega_{a\bar{b}}^{ij}$ der PNO-CCSD-Vektorfunktion. 72
5.2. Ermittelte Potenzgesetze für die Wall-Time der kanonischen CCSD[F12], CCSD(F12*)- und CCSD-Implementierung sowie der PNO-Varianten. . . . 83
5.3. Bindungsenergien für das Methanol im Modell für Zeolith H-ZSM-5. 85
5.4. Anteil an kanonischer PNO-CCSD[F12]-Korrelationsenergie. 85

6.1. Anzahl selektierter Triples N_{Trip}^i sowie dessen Anwachsen für Glycinketten. 90
6.2. Beispiele für die mittlere Anzahl an benötigten TNOs pro Triple und PNOs pro Paar. 92
6.3. Nummerierung der untersuchten Reaktionen. 108
6.4. Fehler für PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) im Vergleich zu kanonischen CCSD und CCSD(T) (def2-QZVPP). 109
6.5. Fehler für PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) relativ zu CCSD, CCSD(T0) und CCSD(T) (def2-TZVP). 111
6.6. Prozentualer Anteil an berücksichtigter CCSD-Korrelationsenergie sowie (T)-Korrektur für PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T). 112

6.7. Fehler für PAO basiertes PNO-CCSD, PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T) im Vergleich zu kanonischen CCSD und CCSD(T) (def2-QZVPP). 113
6.8. Fehler für die explizit korrelierten PNO-CCSD-Varianten im Vergleich zu den Kanonischen Varianten CCSD(F12*)(T) und CCSD[F12](T) (def2-QZVPP).114
6.9. Vergleich der DLPNO-CCSD(T)-Methode mit den Methoden PAO-PNO-CCSD(T0) und PNO-CCSD(T0). 115
6.10. Ermittelte Potenzgesetze für die Wall-Time der PNO-CCSD(T)-Varianten. 117

7.1. Mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}^{\text{bas}}_{\text{rel}}$, Standardabweichung $\Delta^{\text{bas}}_{\text{STD}}$ und maximaler relativer Fehler $\Delta^{\text{bas}}_{\text{max}}$ in der Korrelationsenergie für PNO-MP2-F12. 122
7.2. Mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}^{\text{bas}}_{\text{rel}}$, Standardabweichung $\Delta^{\text{bas}}_{\text{STD}}$ und maximaler relativer Fehler $\Delta^{\text{bas}}_{\text{max}}$ in der Korrelationsenergie für PNO-CCSD[F12]. . . . 122
7.3. Mittlerer relativer Fehler $\bar{\Delta}^{\text{bas}}_{\text{rel}}$, Standardabweichung $\Delta^{\text{bas}}_{\text{STD}}$ und maximaler relativer Fehler $\Delta^{\text{bas}}_{\text{max}}$ in der Korrelationsenergie für PNO-CCSD(F12*). . . 122
7.4. Gemittelte Skalierungsfaktoren in den Rechnungen für die Dimere in der aTZ-Basis bei verschiedenen T_{PNO} sowie im kanonischen Fall. 126
7.5. Extrapolierte CCSD(F12*)(T)/CBS-Limits im Vergleich zu Rechnungen auf dem PNO-CCSD(F12*)/aTZ-Niveau 128
7.6. Statistische Kenngrößen zur Charakterisierung der Abweichungen zu den S66-Referenzdatensatz in kcal/mol in der aTZ-Basis für T_{PNO}=$T_{\text{TNO}} = 10^{-8}$. 129
7.7. Auswahl von PNO-CCSD(F12*)(T)-Wechselwirkungsenergien für den S66-Testsatz 130
7.8. Reaktionsenergien der pharamzeutisch relevanten Moleküle. 133
7.9. Bindungsenergien im Dodekaeder-Wassercluster für konventionellen PNO-Methoden bei $T_{\text{PNO}} = 10^{-8}$. 136
7.10. Bindungsenergien im Dodekaeder-Wassercluster für konventionellen PNO-Methoden bei $T_{\text{PNO}} = 10^{-7}$. 137
7.11. Bindungsenergien mit explizit korrelierten PNO-Methoden bei $T_{\text{PNO}} = 10^{-8}$ für den Dodekaeder Wassercluster (kcal/mol). 138
7.12. CP-Korrektur für die verschiedenen Methoden. 138
7.13. MP2-Bindungsenergien für den Dodekaeder Wassercluster in der a5Z'- und a6Z'-Basis. 139
7.14. Abgeschätztes CCSD(T)-Basissatzlimit für den Dodekaeder-Wassercluster . 140
7.15. Bindungsenergien für das Wassermolekül in dem Calix[4]aren-Wasser-Komplex.141
7.16. Statistische Auswertung der Fehler in kJ/mol der verschiedenen getesteten Methoden gegen die Referenzwerte aus Ref. [152].($T_{\text{PNO}} = 10^{-8}$) 143

A.1. Fehler in der Korrelationsenergie durch das F12-Screening Δ_{F12} sowie das Schwarz-Screening Δ_{con} in $\mu\, E_h$ und % für verschiedene Basissätze. 157
A.2. Ermittelte Wechselwirkungsenergien auf dem PNO-CCSD(F12*)(T)-Niveau in aDZ- und aTZ-Basis sowie zum Basissatzlimit extrapolierte Werte. . . . 159

Literaturverzeichnis

[1] Maurice, D. P. A. (1929).

[2] Møller, C. & Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review* **46**, 618–622 (1934).

[3] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).

[4] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).

[5] Koch, W. & Holthausen, M. C. *A Chemit's Guide to Density Functional Theory*, 265–293 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).

[6] Dreuw, A. & Head-Gordon, M. Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews* **105**, 4009–4037 (2005).

[7] Lambrecht, D. S., Doser, B. & Ochsenfeld, C. Rigorous Integral Screening for Electron Correlation Methods. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 184102 (2005).

[8] Doser, B., Lambrecht, D. S. & Ochsenfeld, C. Tighter Multipole-based Integral Estimates and Parallel Implementation of Linear-Scaling AO-MP2 Theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 3335–3344 (2008).

[9] Stoll, H. Correlation Energy of Diamond. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **46**, 6700–6704 (1992).

[10] Paulus, B., Fulde, P. & Stoll, H. Electron Correlations for Ground-State Properties of Group-IV Semiconductors. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **51**, 10572–10578 (1995).

[11] Friedrich, J. Incremental Scheme for Intermolecular Interactions: Benchmarking the Accuracy and the Efficiency. *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 1597–1607 (2012).

[12] Friedrich, J. & Dolg, M. Implementation and Performance of a Domain-Specific Basis Set Incremental Approach for Correlation Energies: Applications to Hydrocarbons and a Glycine Oligomer. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 244105 (2008).

[13] Friedrich, J., Hanrath, M. & Dolg, M. Fully Automated Implementation of the Incremental Scheme: Application to CCSD Energies for Hydrocarbons and Transition Metal Compounds. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 154110 (2007).

[14] Kristensen, K. *et al.* MP2 Energy and Density for Large Molecular Systems with Internal Error Control using the Divide-Expand-Consolidate Scheme. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 15706–15714 (2012).

[15] Kristensen, K., Ziółkowski, M., Jansík, B., Kjærgaard, T. & Jørgensen, P. A Locality Analysis of the Divide–Expand–Consolidate Coupled Cluster Amplitude Equations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 1677–1694 (2011).

[16] Kristebsen, K., Jørgensen, P., Jansik, B., Kjærgaard, T. & Reine, S. Molecular Gradient for Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory using the Divide-Expand-Consolidate (DEC) Scheme. *Journal of Chemical Physics* **137**, 114102–114102–20 (2012).

[17] Saebø, S. & Pulay, P. Local Configuration Interaction: An Efficient Approach for Larger Molecules. *Chemical Physics Letters* **113**, 13 (1985).

[18] Saebø, S. & Pulay, P. Local Treatment of Electron Correlation. *Annual Review of Physical Chemistry* **44**, 213 (1993).

[19] Boughton, J. W. & Pulay, P. Comparison of the Boys and PipekMezey Localizations in the Local Correlation Approach and Automatic Virtual Basis Selection. *Journal of Computational Chemistry* **14**, 736–740 (1993).

[20] Schütz, M., Hetzer, G. & Werner, H.-J. Low-Order Scaling Local Electron Correlation Methods. I. Linear Scaling Local MP2. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 5691 (1999).

[21] Schütz, M. & Werner, H.-J. Low-Order Scaling Local Electron Correlation Methods. IV. Linear Scaling Local Coupled-Cluster (LCCSD). *The Journal of Chemical Physics* **114**, 661 (2001).

[22] Schütz, M. & Werner, H.-J. Local Perturbative Triples Corrections (T) with Linear Cost Scaling. *Chemical Physics Letters* **318**, 370 (2000).

[23] Löwdin, P.-O. & Shull, H. Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems. *Physical Review* **101**, 1730–1739 (1956).

[24] Ahlrichs, R., Lischka, H., Staemmler, V. & Kutzelnigg, W. PNO-CI (Pair Natural Orbital Configuration Interaction) and CEPA-PNO (Coupled Electron Pair Approximation with Pair Natural Orbitals) Calculations of Molecular Systems. I. Outline of the Method for Closed-Shell States. *The Journal of Chemical Physics* **62**, 1225 (1975).

[25] Ahlrichs, R., Driessler, F., Lischka, H., Staemmler, V. & Kutzelnigg, W. PNO-CI (Pair Natural Orbital Configuration Interaction) and CEPA-PNO (Coupled Electron Pair Approximation with Pair Natural Orbitals) Calculations of Molecular Systems. II. The Molecules BeH2, BH, BH3, CH4, CH-3, NH3 (Planar and Pyramidal), H2O, OH+3, HF and the Ne Atom. *The Journal of Chemical Physics* **62**, 1235 (1975).

[26] Ahlrichs, R., Keil, F., Lischka, H., Kutzelnigg, W. & Staemmler, V. PNO-CI (Pair Natural-Orbital Configuration Interaction) and CEPA-PNO (Coupled Electron Pair Approximation with Pair Natural Orbitals) Calculations of Molecular Systems. III. The Molecules MgH2, AlH3, SiH4, PH3 (Planar and Pyramidal), H2S, HCl, and the Ar Atom. *The Journal of Chemical Physics* **63**, 455 (1975).

[27] Neese, F., Wennmohs, F. & Hansen, A. Efficient and Accurate Local Approximations to Coupled-Electron Pair Approaches: An Attempt to Revive the Pair Natural Orbital Method. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 114108 (2009).

[28] Hansen, A., Liakos, D. G. & Neese, F. Efficient and Accurate Local Single Reference Correlation Methods for High-Spin Open-Shell Molecules Using Pair Natural Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 214102 (2011).

[29] Helmich, B. & Hättig, C. Local Pair Natural Orbitals for Excited States. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 214106 (2011).

[30] Yang, J., Chan, G. K.-L., Manby, F. R., Schütz, M. & Werner, H.-J. The Orbital-Specific-Virtual Local Coupled Cluster Singles and Doubles Method. *The Journal of Chemical Physics* **136**, 144105 (2012).

[31] Schütz, M., Yang, J., Chan, G. K.-L., Manby, F. R. & Werner, H.-J. The Orbital-Specific Virtual Local Triples Correction: OSV-L(T). *The Journal of Chemical Physics* **138**, 054109 (2013).

[32] Jung, Y., Lochan, R. C., Dutoi, A. D. & Head-Gordon, M. Scaled opposite-spin second order Møller-Plesset correlation energy: An economical electronic structure method. *The Journal of Chemical Physics* **121**, 9793 (2004).

[33] Rhee, Y. M., & Head-Gordon, M. Scaled Second-Order Perturbation Corrections to Configuration Interaction Singles: Efficient and Reliable Excitation Energy Methods. *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 5314–5326 (2007).

[34] Winter, N. O. C. & Hättig, C. Scaled Opposite-Spin CC2 for Ground and Excited States with Fourth Order Scaling Computational Costs. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 184101 (2011).

[35] Winter, N. O. & Hättig, C. Quartic Scaling Analytical Gradients of Scaled Opposite-Spin CC2. *Chemical Physics* **401**, 217–227 (2012). Recent Advances in Electron Correlation Methods and Applications.

[36] Hohenstein, E. G., Parrish, R. M. & Martínez, T. J. Tensor Hypercontraction Density Fitting. I. Quartic Scaling Second- and Third-Order Møller-Plesset Perturbation Theory. *The Journal of Chemical Physics* **137**, 044103 (2012).

[37] Hohenstein, E. G., Kokkila, S. I. L., Parrish, R. M. & Martínez, T. J. Quartic Scaling Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles via Tensor Hypercontraction: THC-CC2. *The Journal of Chemical Physics* **138**, 124111 (2013).

[38] Hohenstein, E. G., Kokkila, S. I. L., Parrish, R. M. & Martínez, T. J. Tensor Hypercontraction Equation-of-Motion Second-Order Approximate Coupled Cluster: Electronic Excitation Energies in O(N4) Time. *The Journal of Physical Chemistry B* **117**, 12972–12978 (2013).

[39] Hylleraas, E. A. Über den Grundzustand des Heliumatoms. *Zeitschrift für Physik* **48**, 469–494 (1928).

[40] Hylleraas, E. A. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Zeitschrift für Physik* **54**, 347–366 (1929).

[41] Boys, S. F. The Integral Formulae for the Variational Solution of the Molecular Many-Electron Wave Equations in Terms of Gaussian Functions with Direct Electronic Correlation. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **258**, 402–411 (1960).

[42] Singer, K. The Use of Gaussian (Exponential Quadratic) Wave Functions in Molecular Problems. I. General Formulae for the Evaluation of Integrals. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **258**, 412–420 (1960).

[43] Bukowski, R., Jeziorski, B. & Szalewicz, K. Gaussian Geminals in Coupled Cluster and Many-Body Perturbation Theories. In Rychlewski, J. (ed.) *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, vol. 13 of *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, 185–248 (Springer Netherlands, 2003).

[44] Kutzelnigg, W. r12-Dependent Terms in the Wave Function as Closed Sums of Partial Wave Amplitudes for Large l. *Theoretica chimica acta* **68**, 445–469 (1985).

[45] Klopper, W. & Kutzelnigg, W. MP2-R12 Calculations on the Relative Stability of Carbocations. *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 5625–5630 (1990).

[46] Ten-no, S. Initiation of Explicitly Correlated Slater-Type Geminal Theory. *Chemical Physics Letters* **398**, 56–61 (2004).

[47] Tew, D. P. & Klopper, W. New Correlation Factors for Explicitly Correlated Electronic Wave Functions. *The Journal of chemical physics* **123**, 074101–074101 (2005).

[48] Hättig, C., Tew, D. P. & Helmich, B. Local Explicitly Correlated Second- and Third-Oder Møller-Plesset Pertubation Theory with Pair Natural Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **136**, 204105 (2012).

[49] Krause, C. & Werner, H.-J. Comparison of Explicitly Correlated Local Coupled-Cluster Methods with Various Choices of Virtual Orbitals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 7591–7604 (2012).

[50] Schmitz, G., Helmich, B. & Hättig, C. A Cubic Scaling PNO-MP2 Method Using a Hybrid OSV-PNO Approach with an Iterative Direct Generation of OSVs. *Molecular Physics* **111**, 2463–2476 (2013).

[51] Riplinger, C. & Neese, F. An Efficient and Near Linear Scaling Pair Natural Orbital Based Local Coupled Cluster Method. *The Journal of Chemical Physics* **138**, 034106 (2013).

[52] Riplinger, C., Sandhoefer, B., Hansen, A. & Neese, F. Natural Triple Excitations in Local Coupled Cluster Calculations with Pair Natural Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 134101 (2013).

[53] Rezac, J., Riley, K. E. & Hobza, P. S66: A Well-balanced Database of Benchmark Interaction Energies Relevant to Biomolecular Structures. *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 2427–2438 (2011).

[54] Helgaker, T., Jørgensen, P. & Olsen, J. *Molecular Electronic Structure Theory* (John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2000).

[55] Li, S., Ma, J. & Jiang, Y. Linear Scaling Local Correlation Approach for Solving the Coupled Cluster Equations of Large Systems. *Journal of Computational Chemistry* **23**, 237–244 (2002).

[56] Li, W. & Piecuch, P. Improved Design of Orbital Domains within the Cluster-in-Molecule Local Correlation Framework: Single-Environment Cluster-in-Molecule Ansatz and Its Application to Local Coupled-Cluster Approach with Singles and Doubles. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 8644–8657 (2010).

[57] Rolik, Z. & Kállay, M. A General-Order Local Coupled-Cluster Method Based on the Cluster-in-Molecule Approach. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 104111 (2011).

[58] Scuseria, G. E. & Ayala, P. Y. Linear Scaling Coupled Cluster and Perturbation Theories in the Atomic Orbital Basis. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 8330–8343 (1999).

[59] Häser, M. & Almlöf, J. Laplace Transform Techniques in Møller-Plesset Pertubation Theory. *The Journal of Chemical Physics* **96**, 489 (1992).

[60] Häser, M. Møller-Plesset (MP2) Perturbation Theory for Large Molecules. *Theoretica chimica acta* **87**, 147–173 (1993).

[61] Meyer, W. Ionization Energies of Water from PNO-CI Calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* **5**, 441–348 (1971).

[62] Pinski, P., Riplinger, C., Valeev, E. F. & Neese, F. Sparse Maps: A Systematic Infrastructure for Reduced-Scaling Electronic Structure Methods. I. An Efficient and Simple Linear Scaling Local MP2 Method that Uses an Intermediate Basis of Pair Natural Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **143**, 034108 (2015).

[63] Riplinger, C., Pinski, P., Becker, U., Valeev, E. F. & Neese, F. Sparse maps: A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. ii. linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory. *The Journal of Chemical Physics* **144**, 024109 (2016).

[64] Werner, H.-J., Knizia, G., Krause, C., Schwilk, M. & Dornbach, M. Scalable Electron Correlation Methods I.: PNO-LMP2 with Linear Scaling in the Molecular Size and Near-Inverse-Linear Scaling in the Number of Processors. *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, 484–507 (2015).

[65] Halkier, A., Helgaker, T., Jørgensen, P., Klopper, W. & Olsen, J. Basis-Set Convergence of the Energy in Molecular HartreeFock Calculations. *Chemical Physics Letters* **302**, 437–446 (1999).

[66] Bakowies, D. Extrapolation of Electron Correlation Energies to Finite and Complete Basis Set Targets. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 084105 (2007).

[67] Hill, J. G., Peterson, K. A., Knizia, G. & Werner, H.-J. Extrapolating MP2 and CCSD Explicitly Correlated Correlation Energies to the Complete Basis Set Limit with First and Second Row Correlation Consistent Basis Sets. *The Journal of Chemical Physics* **131**, 194105 (2009).

[68] Zhong, S., Barnes, E. C. & Petersson, G. A. Uniformly Convergent n-Tuple-ζ Augmented Polarized (nZaP) Basis Sets for Complete Basis Set Extrapolation. I. Self-Consistent Field Energies. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 184116 (2008).

[69] Woon, D. E. & Dunning, T. H. J. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. III. The Atoms Aluminum through Argon. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1358 (1993).

[70] Dunning, T. H. J. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007 (1989).

[71] Bauschlicher, C. W. J., Langhoff, S. R. & Taylor, P. R. Core-Core and Core-Valence Correlation. *The Journal of Chemical Physics* **88**, 2540 (1988).

[72] Klopper, W. & Samson, C. C. M. Explicitly Correlated Second-Order Møller-Pesset Methods with Auxiliary Basis Sets. *The Journal of Chemical Physics* **116**, 6397–6410 (2002).

[73] Valeev, E. F. Improving on the Resolution of the Identity in Linear R12 Ab Initio Theories. *Chemical Physics Letters* **395**, 190–195 (2004).

[74] Ten-no, S. Explicitly Correlated Second Order Perturbation Theory: Introduction of a Rational Generator and Numerical Quadratures. *The Journal of Chemical Physics* **121**, 117–129 (2004).

[75] Tew, D. P. & Hättig, C. Pair Natural Orbitals in Explicitly Correlated Second-Order Möller-Plesset Theory. *International Journal of Quantum Chemistry* **113**, 224–229 (2013).

[76] Crawford, T. & King, R. A. Locally Correlated Equation-Of-Motion Coupled Cluster Theory for the Excited States of Large Molecules. *Chemical Physics Letters* **366**, 611–622 (2002).

[77] Korona, T. & Werner, H.-J. Local Treatment of Electron Excitations in the EOM-CCSD Method. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 3006–3019 (2003).

[78] Werner, H.-J. Eliminating the Domain Error in Local Explicitly Correlated Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory. *Journal of Chemical Physics* **129**, 101103 (2008).

[79] Pavošević, F., Neese, F. & Valeev, E. F. Geminal-Spanning Orbitals Make Explicitly Correlated Reduced-Scaling Coupled-Cluster Methods Robust, Yet Simple. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 054106 (2014).

[80] Coester, F. & Kümmel, H. Time Dependent Theory of Scattering of Nucleons by Nuclei. *Nuclear Physics* **9**, 225–236 (19581959).

[81] Coester, F. & Kümmel, H. Short-Range Correlations in Nuclear Wave Functions. *Nuclear Physics* **17**, 477–485 (1960).

[82] Čížek, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of the Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *The Journal of Chemical Physics* **45**, 4256–4266 (1966).

[83] Purvis, G. D. & Bartlett, R. J. A Full Coupled-Cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples. *The Journal of Chemical Physics* **76**, 1910–1918 (1982).

[84] Noga, J. & Bartlett, R. J. The Full CCSDT Model for Molecular Electronic Structure. *The Journal of Chemical Physics* **86**, 7041–7050 (1987).

[85] Kucharski, S. A. & Bartlett, R. J. The Coupled-Cluster Single, Double, Triple, and Quadruple Excitation Method. *The Journal of Chemical Physics* **97**, 4282–4288 (1992).

[86] Pulay, P. Convergence Acceleration of Iterative Sequences. The Case of SCF Iteration. *Chemical Physics Letters* **73**, 393–398 (1980).

[87] Pulay, P. Improved SCF Convergence Acceleration. *Journal of Computational Chemistry* **3**, 556–560 (1982).

[88] Koch, H., Christiansen, O., Kobayashi, R., Jørgensen, P. & Helgaker, T. A Direct Atomic Orbital Driven Implementation of the Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) Model. *Chemical Physics Letters* **228**, 233–238 (1994).

[89] Koch, H., Sánchez de Merás, A., Helgaker, T. & Christiansen, O. The Integral-Direct Coupled Cluster Singles and Doubles Model. *The Journal of Chemical Physics* **104**, 4157–4165 (1996).

[90] Urban, M., Noga, J., Cole, S. J. & Bartlett, R. J. Towards a Full CCSDT Model for Electron Correlation. *The Journal of Chemical Physics* **83**, 4041–4046 (1985).

[91] Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A. & Head-Gordon, M. A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. *Chemical Physics Letters* **157**, 479–483 (1989).

[92] Stanton, J. F. Why CCSD(T) Works: A Different Perspective. *Chemical Physical Letters* **281**, 130–134 (1997).

[93] Kato, T. On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics* **10**, 151–177 (1957).

[94] Carroll, D. P., Silverstone, H. J. & Metzger, R. M. Piecewise Polynomial Configuration Interaction Natural Orbital Study of 1 s2 Helium. *The Journal of Chemical Physics* **71**, 4142–4163 (1979).

[95] Klopper, W. r12-Dependent Wave Functions (1997). Habilitationsschrift, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.

[96] Kutzelnigg, W. r12-Dependent Terms in the Wave Function as Closed Sums of Partial Wave Amplitudes for Large l. *Theoretica chimica acta* **68**, 445–469 (1985).

[97] Peterson, K. A., Adler, T. B. & Werner, H.-J. Systematically Convergent Basis Sets for Explicitly Correlated Wavefunctions: The Atoms H, He, B-Ne, and Al-Ar. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 084102 (2008).

[98] Hättig, C., Klopper, W., Köhn, A. & Tew, D. P. Explicitly Correlated Electrons in Molecules. *Chemical Reviews* **112**, 4–74 (2012).

[99] Fliegl, H., Klopper, W. & Hättig, C. Coupled-Cluster Theory with Simplified Linear-r12 Corrections: The CCSD(R12) Model. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 084107 (2005).

[100] Tew, D. P., Klopper, W., Neiss, C. & Hättig, C. Quintuple-ζ Quality Coupled-Cluster Correlation Energies with Triple-ζ Basis Sets. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 1921–1930 (2007).

[101] Shiozaki, T., Kamiya, M., Hirata, S. & Valeev, E. F. Explicitly Correlated Coupled-Cluster Singles and Doubles Method Based on Complete Diagrammatic Equations. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 071101 (2008).

[102] Ten-no, S. New Implementation of Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory with an Analytic Slater-Type Geminal. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 014108 (2007).

[103] Köhn, A. & Tew, D. P. Explicitly Correlated Coupled-Cluster Theory using Cusp Conditions. I. Perturbation Analysis of Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD-F12). *The Journal of Chemical Physics* **133**, 174117 (2010).

[104] Tew, D. P., Hättig, C., Bachorz, R. & Klopper, W. Explicitly Correlated Coupled-Cluster Theory. In Cársky, Petr and Paldus, Josef, Pittner, Jirí (ed.) *Recent Progress in Coupled Cluster Methods–Theory and Applications*, chap. 20, 573 (Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2010).

[105] Bachorz, R. A. *et al.* The MP2-F12 Method in the TURBOMOLE Program Package. *Journal of Computational Chemistry* **32**, 2492–2513 (2011).

[106] Kong, L., Bischoff, F. A. & Valeev, E. F. Explicitly Correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure. *Chemical Reviews* **112**, 75–107 (2012).

[107] Noga, J. & Kutzelnigg, W. Coupled Cluster Theory that Takes Care of the Correlation Cusp by Inclusion of Linear Terms in the Interelectronic Coordinates. *The Journal of Chemical Physics* **101**, 7738–7762 (1994).

[108] Noga, J., Kedžuch, S., Simunek, J. & Ten-no, S. Explicitly Correlated Coupled Cluster F12 Theory with Single and Double Excitations. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 174103 (2008).

[109] Köhn, A., Richings, G. W. & Tew, D. P. Implementation of the Full Explicitly Correlated Coupled-Cluster Singles and Doubles Model CCSD-F12 with Optimally Reduced Auxiliary Basis Dependence. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 201103 (2008).

[110] Adler, T. B., Knizia, G. & Werner, H.-J. A Simple and Efficient CCSD(T)-F12 Approximation. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 221106 (2007).

[111] Torheyden, M. & Valeev, E. F. Variational Formulation of Perturbative Explicitly-Correlated Coupled-Cluster Methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 3410–3420 (2008).

[112] Hättig, C., Tew, D. P. & Köhn, A. Communications: Accurate and Efficient Approximations to Explicitly Correlated Coupled-Cluster Singles and Doubles, CCSD-F12. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 231102 (2010).

[113] Werner, H.-J. *et al.* MOLPRO, version 2015.1, A Package of Ab Initio Programs (2015). See http://www.molpro.net.

[114] Knizia, G. & Werner, H.-J. Explicitly Correlated RMP2 for High-Spin Open-Shell Reference States. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 154103 (2008).

[115] Knizia, G., Adler, T. B. & Werner, H.-J. Simplified CCSD(T)-F12 Methods: Theory and Benchmarks. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 054104 (2009).

[116] Köhn, A. Explicitly Correlated Connected Triple Excitations in Coupled-Cluster Theory. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 131101 (2009).

[117] Köhn, A. Explicitly Correlated Coupled-Cluster Theory using Cusp Conditions. II. Treatment of Connected Triple Excitations. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 174118 (2010).

[118] Whitten, J. L. Coulombic Potential Energy Integrals and Approximations. *The Journal of Chemical Physics* **58**, 4496–4501 (1973).

[119] Dunlap, B. I., Connolly, J. W. D. & Sabin, J. R. On Some Approximations in Applications of X Alpha Theory. *The Journal of Chemical Physics* **71**, 3396–3402 (1979).

[120] Vahtras, O., Almlöf, J. & Feyereisen, M. W. Integral Approximations for LCAO-SCF Calculations. *Chemical Physics Letters* **213**, 514–518 (1993).

[121] Weigend, F., Häser, M., Patzelt, H. & Ahlrichs, R. RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. *Chemical Physics Letters* **294**, 143–152 (1998).

[122] Manby, F. R. Density Fitting in Second-Order Linear-r_{12} Møller–Plesset Perturbation Theory. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 4607–4613 (2003).

[123] Boys, S. F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another. *Reviews of Modern Physics* **32**, 296–299 (1960).

[124] Pipek, J. & Mezey, P. G. A Fast Intrinsic Localization Procedure Applicable for Ab Initio and Semiempirical Linear Combination of Atomic Orbital Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics* **90**, 4916 (1988).

[125] Knizia, G. Intrinsic Atomic Orbitals: An Unbiased Bridge between Quantum Theory and Chemical Concepts. *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 4834–4843 (2013).

[126] Werner, H.-J., Manby, F. R. & Knowles, P. J. Fast Linear Scaling Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory (MP2) using Local and Density Fitting Approximations. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8149–8160 (2003).

[127] Rappoport, D. & Furche, F. Property-Optimized Gaussian Basis Sets for Molecular Response Calculations. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 134105 (2010).

[128] Davidson, E. R. The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symetric Matrices. *The Journal of Chemical Physics* **17**, 87–94 (1975).

[129] Häser, M. & Ahlrichs, R. Improvements on the Direct SCF Method. *Journal of Computational Chemistry* **10**, 104–111 (1989).

[130] Yousaf, K. E. & Peterson, K. A. Optimized Auxiliary Basis Sets for Explicitly Correlated Methods. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 184108 (2008).

[131] Weigend, F., Köhn, A. & Hättig, C. Efficient use of the Correlation Consistent Basis Sets in Resolution of the Identity MP2 Calculations. *The Journal of Chemical Physics* **116**, 3175–3183 (2002).

[132] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from
`http://www.turbomole.com`.

[133] Helmich, B. & Hättig, C. A Pair Natural Orbital Implementation of the Coupled Cluster Model CC2 for Excitation Energies. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 084114 (2013).

[134] Helmich, B. *Paarspezifische natürliche Orbitale zur effizienten Berechnung von Coupled-Cluster Anregungsenergien.* Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum (2014).

[135] Schmitz, G., Hättig, C. & Tew, D. P. Explicitly Correlated PNO-MP2 and PNO-CCSD and their Application to the S66 Set and Large Molecular Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 22167–22178 (2014).

[136] Christof, H. Implementierung von PNO-CCSD (2013). Nicht publizierte Resultate.

[137] Lee, T. J. & Rice, J. E. An Efficient Closed-Shell Singles and Doubles Coupled-Cluster Method. *Chemical Physics Letters* **150**, 406–415 (1988).

[138] Svelle, S., Tuma, C., Rozanska, X., Kerber, T. & Sauer, J. Quantum Chemical Modeling of Zeolite-Catalyzed Methylation Reactions: Toward Chemical Accuracy for Barriers. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 816–825 (2009).

[139] Boys, S. & Bernardi, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Molecular Physics* **19**, 553–566 (1970).

[140] Bischoff, F. A., Wolfsegger, S., Tew, D. P. & Klopper, W. Assessment of Basis Sets for F12 Explicitly-Correlated Molecular Electronic-Structure Methods. *Molecular Physics* **107**, 963–975 (2009).

[141] Noga, J. & Valiron, P. Improved Algorithm for Triple-Excitation Contributions within the Coupled Cluster Approach. *Molecular Physics* **103**, 2123–2130 (2005).

[142] Schütz, M. Low-Order Scaling Local Electron Correlation Methods. III. Linear Scaling Local Perturbative Triples Correction (T). *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9986–10001 (2000).

[143] Kats, D., Usvyat, D. & Schutz, M. On the Use of the Laplace Transform in Local Correlation Methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 3430–3439 (2008).

[144] Kruse, H. & Grimme, S. A Geometrical Correction for the Inter- and Intra-Molecular Basis Set Superposition Error in Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations for Large Systems. *The Journal of Chemical Physics* **136**, 154101 (2012).

[145] Schäfer, A., Huber, C. & Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **100**, 5829 (1994).

[146] Weigend, F., Furche, F. & Ahlrichs, R. Gaussian Basis Sets of Quadruple Zeta Valence Quality for Atoms HKr. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 12753–12762 (2003).

[147] Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2**, 73–78 (2012).

[148] Hättig, C., Hellweg, A. & Köhn, A. Distributed Memory Parallel Implementation of Energies and Gradients for Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory with the Resolution-of-the-Identity Approximation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 1159–1169 (2006).

[149] Ahlrichs, R., Bär, M., Horn, H. & Kölmel, C. Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole. *Chemical Physics Letters* **162**, 165–169 (1989).

[150] Weigend, F., Häser, M., Patzelt, H. & Ahlrichs, R. Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. *Chemical Physics Letters* **294**, 143 (1998).

[151] Werner, H.-J. & Schütz, M. An Efficient Local Coupled Cluster Method for Accurate Thermochemistry of Large Systems. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 144116 (2011). URL `http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/135/14/10.1063/1.3641642`.

[152] Friedrich, J. & Hänchen, J. Incremental CCSD(T)(F12*)|MP2: A Black Box Method To Obtain Highly Accurate Reaction Energies. *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 5381–5394 (2013).

[153] Zhang, J. & Dolg, M. Approaching the Complete Basis Set Limit of CCSD(T) for Large Systems by the Third-Order Incremental Dual-Basis Set Zero-Buffer F12 Method. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 044114 (2014).

[154] Brauer, B., Kesharwani, M. K. & Martin, J. M. L. Some Observations on Counterpoise Corrections for Explicitly Correlated Calculations on Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **10**, 3791–3799 (2014).

[155] de Lange, K. M. & Lane, J. R. Explicit Correlation and Intermolecular Interactions: Investigating Carbon Dioxide Complexes with the CCSD(T)-F12 Method. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 034301 (2011).

[156] Pitonak, M., Rezac, J. & Hobza, P. Spin-Component Scaled Coupled-Clusters Singles and Doubles Optimized Towards Calculation of Noncovalent Interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 9611–9614 (2010).

[157] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Physical Review Letters* **91**, 146401 (2003).

[158] Fanourgakis, G. S., Aprà, E. & Xantheas, S. S. High-level Ab Initio Calculations for the Four Low-Lying Families of Minima of (H2O)20. I. Estimates of MP2/CBS Binding Energies and Comparison with Empirical Potentials. *The Journal of Chemical Physics* **121**, 2655–2663 (2004).

[159] Bryantsev, V. S., Diallo, M. S., van Duin, A. C. T. & William A. Goddard, I. Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-Class Density Functionals for Predicting the Binding Energies of Neutral, Protonated, and Deprotonated Water Clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**, 1016–1026 (2009).

[160] Anacker, T. & Friedrich, J. New Accurate Benchmark Energies for Large Water Clusters: DFT is better than expected. *Journal of Computational Chemistry* **35**, 634–643 (2014).

[161] Wells, B. H. & Wilson, S. van der Waals Interaction Potentials: Many-body Basis Set Superposition Effects. *Chemical Physics Letters* **101**, 429–434 (1983).

[162] Balzani, V., Credi, A., Raymo, F. M. & Stoddart, J. F. Künstliche molekulare Maschinen. *Angewandte Chemie* **112**, 3484–3530 (2000).

[163] de Mendoza, J., Cuevas, F., Prados, P., Meadows, E. S. & Gokel, G. W. Ein synthetisches, in Phospholipid-Doppelschichten aktives, kationentransportierendes Calix[4]aren. *Angewandte Chemie* **110**, 1650–1653 (1998).

[164] Hontama, N. *et al.* Structure of the Calix[4]arene(H2O) Cluster: The World's Smallest Cup of Water. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 2967–2972 (2010).

[165] Adler, T. B., Werner, H.-J. & Manby, F. R. Local Explicitly Correlated Second-Order Perturbation Theory for the Accurate Treatment of Large Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 054106 (2009).

[166] Peterson, K. & Dunning, T. J. Accurate Correlation Consistent Basis Sets for Molecular CoreValence Correlation Effects: The Second Row Atoms Al-Ar, and the First Row Atoms B-Ne Revisited. *The Journal of Chemical Physics* **117**, 10548 (2002).

[167] Hättig, C., Schmitz, G. & Koßmann, J. Auxiliary Basis Sets for Density-Fitted Correlated Wavefunction Calculations: Weighted Core-Valence and ECP Basis Sets for Post-delements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 6549–6555 (2012).