

Abstract

This work is divided into two parts. The first part deals with the development and implementation of a localization scheme for relativistic complex-valued spinors. The localization scheme makes use of the approximate joint diagonalization (AJD) method, frequently used in the field of signal processing, which aims at transforming a set of matrices as close as possible to diagonality. With the proposed scheme, widely used localization criteria such as the one of Foster and Boys or the one of Pipek and Mezey can be employed for relativistic complex-valued spinors in the same manner as for real-valued orbitals. Furthermore, the usage is in principle possible with every many-component wave function. The scheme has been interfaced to the Kramers-restricted two-component pseudopotential (PP) Hartree–Fock SCF program of the “Quantum Objects Library” (*QOL*) program package of the Theoretical Chemistry groups at the university of Cologne. Test calculations show that in many cases localized spinors can be obtained which closely resemble their non-relativistic counterparts. However, in case of large spin–orbit coupling, the local relativistic spinors are considerably different to the local orbitals. This fact justifies the need for a localization scheme for relativistic spinors.

The second part of this work is concerned with the code-generated generation and transformation of electron repulsion integrals (ERIs). Numerical problems which are inherent in the code-generated Cartesian integral generation based on the Obara–Saika scheme have been analyzed and cured to a certain extent. Besides that, a code-generated angular transformation has been developed and implemented which proved in theoretical considerations and actual calculations to be superior to the existing implementation in *QOL*. The second part concludes with a presentation of a matrix multiplication and shuffling based ERI contraction module. Especially for generally contracted basis sets containing high angular momentum functions, the contraction module displayed good performance.

Kurzzusammenfassung

Gegenstand des ersten Teils dieser Arbeit ist die Entwicklung und Implementierung eines Lokalisierungsprogramms für relativistische komplexwertige Spinoren, das die Methode der näherungsweise gemeinsamen Diagonalisierung von Matrizen, eine in der Signalverarbeitung häufig eingesetzte Methode, nutzt. Die entwickelte Methode erlaubt es, relativistische Spinoren auf die gleiche Weise wie nicht-relativistische Orbitale mit den Lokalisierungskriterien, wie dem von Foster und Boys oder dem von Pipek und Mezey, zu lokalisieren. Dabei spielt es keine Rolle, ob die zugrunde liegende Wellenfunktion zwei- oder vierkomponentig ist. Das Programm wurde an das Kramers-eingeschränkte zwei-komponentige Pseudopotenzial-Hartree-Fock SCF-Programm des „Quantum Objects Library“ (*QOL*) Programmpakets, einem gemeinsamen Quantenchemieprogrammpaket des Instituts für Theoretische Chemie der Universität zu Köln, angebunden. Testrechnungen zeigen, dass die lokalisierten Spinoren in den meisten Fällen ihren nichtrelativistischen Pendanten entsprechen. Im Falle starker Spin-Bahn-Kopplung treten jedoch deutlich Unterschiede zwischen Spinoren und Orbitalen auf, was die Notwendigkeit einer relativistischen Lokalisierungsmethode rechtfertigt.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit codegenerierten Erzeugung und Transformation von Elektronenabstoßungsintegralen. Dabei wurden numerische Probleme, welche in der existierenden Implementierung des Obara-Saika-Schemas vorhanden waren, analysiert und bis zu einem gewissen Maße behoben. Darüber hinaus wurde eine codegenerierte Transformation der kartesischen zu den sphärisch-transformierten Integralen entwickelt und implementiert. Theoretische Betrachtungen und Testrechnungen zeigen eine verbesserte Leistung im Gegensatz zu der in *QOL* bestehenden Transformation. Der zweite Teil der Arbeit schließt mit der Beschreibung eines auf Matrixmultiplikation und Sortierung basierenden Moduls zur Kontraktion von Elektronenabstoßungsintegralen. Diese zeigt in Testrechnungen besonders bei generell kontrahierten Basissätzen mit Funktionen von hohem Bahndrehimpuls eine gute Leistung.