

# АНАЛИЗ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ ИЗОТОПОВ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ

М. Е. Бычков\*, Ю. В. Петрушевич, А. Н. Старостин

Государственный научный центр Российской Федерации  
«Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований»  
142190, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 февраля 2019 г.,  
после переработки 16 февраля 2019 г.  
Принята к публикации 18 февраля 2019 г.

Для оценки стабильности системы димеров гексафторида серы,  $SF_6$ , под воздействием внешнего лазерного излучения с помощью *ab initio* квантово-химических вычислений рассчитывается колебательно-вращательный спектр мономеров, гомо- и гетеродимеров  $SF_6$ . На примере простой молекулы CO замечено, что наиболее распространенный в литературе метод расчетов, основанный на подходе матриц Гессе, не может быть надежным инструментом при количественных расчетах некоторых молекулярных систем. В качестве потенциального аналога был опробован алгоритм получения колебательно-вращательного спектра на основе данных молекулярной динамики.

DOI: 10.1134/S0044451019080042

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Особый научный интерес представляет изучение свойств веществ, образующих многоатомные сложные кластеры, в наиболее общих приближениях. Благодаря доступности высокопроизводительной вычислительной техники, среди теоретических подходов большое распространение получили численные методы анализа систем большого числа частиц. В данной работе основное внимание уделено гексафториду серы  $SF_6$ . В литературе можно встретить большое количество работ [1–9], посвященных как теоретическому расчету, так и экспериментальному анализу различных характеристик данной молекулярной системы. Наибольший интерес представляет анализ колебательно-вращательного спектра кластеров  $SF_6$ , а именно, полосы частот, соответствующей колебательной моде  $\nu_3 \approx 947 \text{ см}^{-1}$  мономера  $SF_6$  [5], так как данная мода находится в инфракрасном диапазоне и может быть возбуждена с помощью лазерного излучения в экспериментах по диссоциации.

В работах [1, 2] построен межмолекулярный потенциал взаимодействия, учитывающий дипольные корреляционные эффекты, на основе которого проведен анализ структуры и колебательно-вращательного спектра простейших кластерных структур  $SF_6$ , в числе которых димер  $S^{(32)}F_6-S^{(32)}F_6$ . Согласно этим работам, использование модифицированного потенциала взаимодействия позволяет теоретически описать расщепление колебательной моды  $\nu_3$  в кластерных системах гексафторида серы, наблюдаемое в экспериментах, например, [6, 7]. При этом замечено, что один из пиков смещается в область низких частот, в то время как остальные пики, в зависимости от размера рассматриваемого кластера, сдвигаются в область высоких частот. Также можно отметить работы по схожей тематике [3, 4], в которых изучены кластеры  $(SF_6)_N$  высоких порядков ( $N > 7$ ). В работах [8, 9] проведен экспериментальный спектральный анализ многомолекулярных систем  $SF_6$  с учетом присутствия в образце натуральной примеси изотопов серы. Колебательно-вращательный спектр строится для всего образца в целом, с выделением частот, соответствующих модам  $\nu_3$  молекул с различным изотопом. Важно, что при проведении эксперимента невозможно зафиксировать структуру кластеров, входящих в образец, а полученный

\* E-mail: bychkov.m.e@gmail.com

спектр имеет вклад как от мономерных молекул, так и от димеров, тримеров и т. д. Таким образом, авторы данной работы ставили перед собой задачу получения расчетного колебательно-вращательного спектра свободных димеров  $\text{SF}_6$  с учетом возможности присутствия в системе наиболее распространенных изотопов серы.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТОВ

Теоретическое построение колебательно-вращательного спектра молекулы может быть выполнено с помощью одного из двух видов методик — через решение стационарного уравнения Шредингера или посредством использования данных молекулярной динамики. Под решением стационарного уравнения Шредингера понимается анализ нормальных колебаний молекулы путем построения дискретного спектра или с помощью решения колебательно-вращательного уравнения Шредингера, или с использованием матрицы Гессе. Важно отметить, что упомянутые ранее теоретические работы [1–4] выполнены как раз с помощью анализа нормальных колебаний. Использование данных молекулярной динамики для построения колебательно-вращательного спектра менее распространено среди исследователей, так как, зачастую, даже для простых молекулярных систем требуется высокопроизводительная вычислительная система. Однако, как будет показано далее, такой метод, по сравнению с алгоритмом на основе стационарного уравнения Шредингера, может обладать рядом важных преимуществ.

### 2.1. Получение колебательно-вращательного спектра с помощью матрицы Гессе

Расчет колебательно-вращательного спектра в стационарном приближении может быть проведен несколькими различными путями: либо построением матрицы Гессе, или гессиана, и анализом элементов на ее главной диагонали, либо с помощью решений колебательно-вращательного уравнения Шредингера. В большинстве программных комплексов для квантово-химических расчетов реализован алгоритм с использованием именно гессиана, так как, формально, поиск полной энергии системы в алгоритме Хартри–Фока проводится при каждом цикле вычислений, в то время как гессиан представляет собой матрицу вторых производных от энергии по координатам. Следовательно, в процессе цикла вычислений рассчитываются все необходимые переменные для построения матрицы Гессе, и значительных дополнительных программных усилий не требуется.

В общем случае, разложение электронной энергии в ряд Тейлора может быть представлено в виде

$$E(g_k) = E_0 + \sum_k \frac{\partial E}{\partial q_k} q_k + \frac{1}{2} \sum_{j,k} q_j H_{j,k} q_k + \dots,$$

где  $E_0$  — электронная энергия в некоторой начальной геометрической конфигурации,  $(\partial E / \partial q_k) \equiv g_k$  — градиент энергии вдоль координаты  $q_k$ ,  $H_{j,k}$  — матрица Гессе.

Если энергия  $E_0$  соответствует конфигурации молекулы в основном состоянии, слагаемое, содержащее градиент, обращается в нуль, а слагаемыми высших порядков в предположении гармонического поведения колебаний можно пренебречь. Таким образом, электронная энергия принимает вид

$$E(g_k) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} q_j H_{j,k} q_k.$$

Используя полученный электронный потенциал, а также запись для кинетической энергии в виде

$$T = \frac{1}{2} \sum_j m_j \left( \frac{dq_j}{dt} \right)^2,$$

где  $m_j$  — масса ядра  $j$ , можно построить  $3N_{q_k}$  уравнений движения

$$m_j \frac{d^2 q_j}{dt^2} = - \sum_k H_{j,k} q_k.$$

Совершая переход к масс-взвешенным декартовым координатам  $x_j = q_j \sqrt{m_j}$  и предполагая периодическое поведение координаты во времени,  $x_j(t) = x(0) \cos \omega t$ , можно получить уравнение для собственных значений и собственных векторов матрицы Гессе:

$$\omega^2 x_j = \sum_k H'_{j,k} x_k,$$

где  $H'_{j,k}$  — элементы матрицы Гессе в масс-взвешенных декартовых координатах. Таким образом, для расчета колебательно-вращательного спектра требуется найти основное состояние молекулы, построить матрицу Гессе в масс-взвешенных декартовых координатах и найти все ее собственные значения, отличные от нуля. При этом собственные значения гессиана являются квадратами колебательно-вращательных нормальных частот, а собственные функции для каждой моды задают амплитуду или интенсивность колебаний.

Данный способ может быть формально использован для любых молекулярных систем, однако

можно отметить ряд недостатков. Методика построения матрицы Гессе предполагает расчет энергии основного состояния с высокой точностью, так как малые ошибки в оценке существенно влияют на вид матрицы вторых производных и, как следствие, на собственные значения и соответствующие им частоты. Для ряда молекул, например с атомами тяжелых металлов, поиск энергии основного состояния с заведомо высокой точностью представляет значительную вычислительную трудность. Кроме того, расчет энергии основного состояния проводится в приближении нулевой температуры, тогда как молекулы при конечных температурах обладают некоторой конформационной динамикой. Наиболее ярко это заметно при расчете и анализе белковых структур и некоторых органических молекул. Приближение гармонического осциллятора, в свою очередь, также можно считать недостатком метода (как будет показано в разд. 2.3) даже для простых молекул учет ангармонических поправок значительно усложняет вид спектра. Можно отметить, что использование решений колебательно-вращательного уравнения Шредингера позволяет обойти, как минимум, требование гармонического приближения, однако решение такого уравнения с ангармоническими поправками для многоатомной системы с большим числом электронов представляет собой отдельную расчетную задачу со своими трудностями.

## 2.2. Получение колебательно-вращательного спектра на основе данных молекулярной динамики

Построение колебательно-вращательного спектра с использованием данных расчета на основе законов молекулярной динамики опирается на приближение, согласно которому спектральные компоненты получаются фурье-преобразованием автокорреляционной функции дипольного момента.

Интегральный коэффициент  $A_{\bar{\nu}}$  ИК-поглощения в решении колебательно-вращательного уравнения Шредингера представим в виде

$$A_{\bar{\nu}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_a\pi}{3c^2} \left( \frac{\partial\mu}{\partial x_k} \right)^2,$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $N_a$  — постоянная Авогадро,  $c$  — скорость света,  $\mu$  — дипольный момент молекулы,  $x_k$  — масс-взвешенная декартова координата вдоль нормальной моды  $k$ . Производная от дипольного момента по координатам должна быть рассчитана в основном состоянии, что делает невозможным такой расчет при использовании

молекулярной динамики. С другой стороны, в случае динамической задачи все нормальные моды возбуждаются одновременно, а поскольку вклады каждой нормальной моды находятся на соответствующей этой моде частоте, характеристики всех активных мод можно получить за одно фурье-преобразование корреляционной функции дипольного момента. Таким образом, интенсивность колебательно-вращательного спектра соотносится с амплитудой изменения дипольного момента в автокорреляционной функции.

Согласно работам [10, 11], автокорреляционную функцию можно представить в общем виде:

$$\langle f(\tau)f(t+\tau) \rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} \int \left| \int f(t)e^{-i\omega t} dt \right|^2 e^{i\omega\tau} d\omega,$$

а интенсивность спектральной компоненты может быть тогда записана в форме

$$A(\omega) \propto \int \langle \dot{\mu}(\tau)\dot{\mu}(t+\tau) \rangle_\tau e^{-i\omega t} dt.$$

Учитывая сказанное выше, можно заметить, что время цикла вычислений методом на основе молекулярной динамики напрямую зависит от скорости расчета прямого и обратного фурье-преобразований.

Существуют несколько способов получения данных о временной зависимости дипольного момента исходя из результатов цикла молекулярных расчетов — с помощью фаз Берри [12] или через схему максимально локализованных функций Ванье [13]. Фазы Берри дают величину полного дипольного момента в моделируемом объеме, что не позволяет эффективно рассчитывать более одной молекулы за один цикл вычислений, в то время как схема функций Ванье не имеет ограничений на число молекул в исследуемом объеме и подходит как для моделирования отдельно взятой молекулы, так и для исследования сложных многосоставных систем — молекулярных кластеров, молекул в растворителях и т. д.

В схеме Ванье каждой паре электронов приписывается некоторый центр Ванье  $r_j$ , так что полный дипольный момент выражается в виде

$$\mu = -2e \sum_j r_j + e \sum_i Z_i R_i,$$

где  $Z_i$  и  $R_i$  — соответственно заряд и положение ядра. В общем случае выбор способа задания положений  $r_j$  и  $R_i$  влияет на полный дипольный момент, однако поскольку для вычислений необходимы только временные производные, данное влияние не имеет принципиального значения.

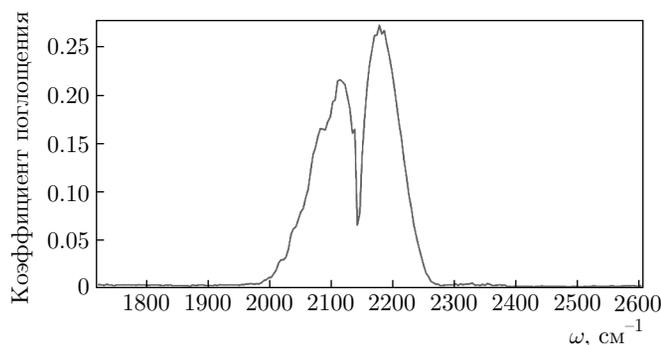


Рис. 1. Колебательно-вращательный спектр молекулы CO [5]

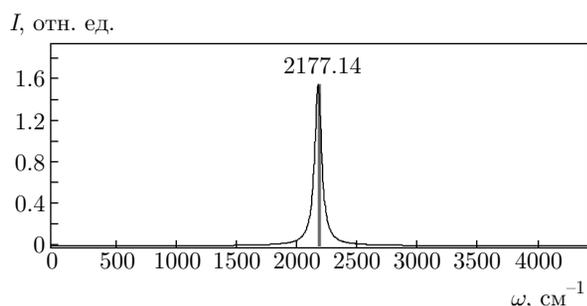


Рис. 2. Колебательно-вращательный спектр поглощения молекулы CO, полученный с помощью матрицы Гессе

Важно отметить, что при вычислениях с помощью молекулярной динамики, в отличие от метода матриц Гессе, не делается никаких существенных приближений: расчет может происходить при любой конечной температуре; не требуется высокой точности оценки энергии, так как в основном состоянии вычисляется только конфигурация начальных молекулярных орбиталей; не вводится никаких приближений на вид осцилляций, так что корреляционная функция дипольного момента автоматически содержит ангармонические поправки.

### 2.3. Сравнение методов на примере молекулы CO

На примере простой молекулы CO можно явно продемонстрировать относительные достоинства метода получения колебательно-вращательного спектра с помощью данных молекулярной динамики. На рис. 1 представлена экспериментальная спектральная зависимость коэффициента поглощения по данным из [5].

На рис. 2 приведен расчетный колебательно-вращательный спектр, полученный с помощью построения матрицы Гессе с использованием программ-

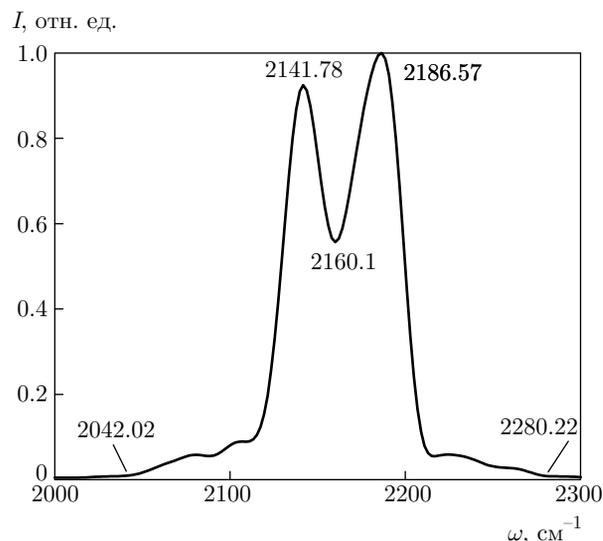


Рис. 3. Расчетный колебательно-вращательный спектр поглощения молекулы CO по данным метода молекулярной динамики

ного комплекса для квантово-химических расчетов Firefly [14]. Температурная зависимость спектра задается через лоренцево уширение.

Анализ элементов матрицы Гессе, т. е. нормальных колебаний, в стационарном случае не позволяет получить экспериментальную зависимость спектра, так как расщепление пика вызвано ангармонизмом колебаний двухатомной молекулы CO. Нельзя при этом не отметить, что в абсолютных значениях метод матриц Гессе дает оценку частотной полосы, близкую к экспериментальным показателям, хотя и не воспроизводит вид спектра.

На рис. 3 представлен расчетный колебательно-вращательный спектр, полученный при помощи вычисления автокорреляционной функции дипольного момента на основе данных молекулярной динамики. Можно отметить явное качественное совпадение вида спектра с экспериментальной зависимостью на рис. 1, в то время как абсолютные значения при этом также оказываются близкими, хотя и не совсем совпадают с экспериментальными — спектральные пики на частотах  $\omega \approx 2120 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega \approx 2178 \text{ см}^{-1}$  [5], а в расчетах — при  $\omega \approx 2141 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega \approx 2186 \text{ см}^{-1}$ . Относительная ошибка вычислений, однако, в самом грубом случае не превышает 0.1 %.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

С помощью алгоритма, описанного в разд. 2.2, были рассчитаны колебательно-вращательные спектры для мономеров и основных димеров гексафто-

рида серы. Для получения данных молекулярной динамики использовался программный комплекс для квантово-химических *ab initio* расчетов с открытым кодом CP2K [15–18]. Все вычисления проводились методами молекулярной динамики [19–21] в виртуальном термостате [22] с валентно-расщепленным базисом DZVP (double-zeta-valence-polarised) [23–26], а в качестве потенциала взаимодействия DFT [27–30] цикла использовался функционал LDA-семейства PADE [31]. Для всех молекулярных систем высчитывалась траектория из 50 тысяч шагов, которая с помощью комплекса TRAVIS [32] затем пересчитывалась в колебательно-вращательный спектр.

### 3.1. Мономеры

На рис. 4 представлены расчетные спектры для мономеров  $SF_6$ . Необходимо отметить, что, несмотря на повышение требуемой точности расчетов, выбор более богатого базиса или иного функционала, не удается приблизиться к экспериментальным данным в абсолютных показателях с помощью решений, встречающихся в литературе. В то же время отклонение вычислений с базисом DZVP и функционалом PADE от экспериментальных данных составляет всего около 0.05 %, так как расчетная частота пика канала  $\nu_3$  для самого распространенного мономера  $S^{(32)}F_6$  оказывается равной  $899\text{ см}^{-1}$  при табличном значении в  $947\text{ см}^{-1}$  [5]. Учитывая, что цикл вычислений качественно воспроизводит экспериментальную зависимость с некоторым постоянным сдвигом (разность частот малого пика и канала  $\nu_3$  составляет около  $333\text{ см}^{-1}$  в эксперименте и  $338\text{ см}^{-1}$  в расчетах для мономера  $S^{(32)}F_6$ ), мы решили, учитывая свойства фурье-преобразования, отнормировать расчетный спектр относительно экспериментальных значений. Таким образом, все дальнейшие графики были построены с учетом поправочного сдвига в фиолетовую область на  $48\text{ см}^{-1}$  и при спектральном разрешении  $1.02\text{ см}^{-1}$ .

Важно отметить, что расчет методом построения матриц Гессе с помощью аналогичных численных инструментов для системы гексафторида серы приводит к похожему сдвигу в область низких частот расчетного спектра. Однако, в отличие от алгоритма молекулярной динамики, качественно колебательно-вращательный спектр воспроизводится с существенными ошибками — разность частот малого пика и канала  $\nu_3$  составляет около  $270\text{ см}^{-1}$  и заметно отличается от экспериментальных данных.

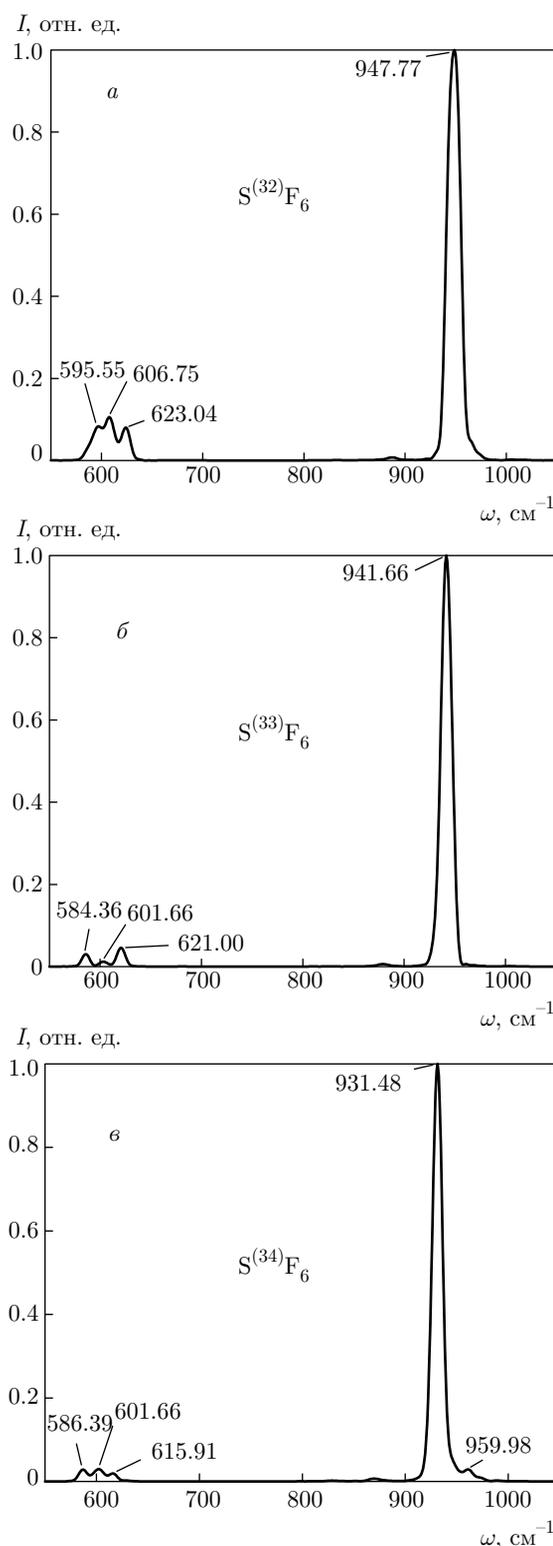
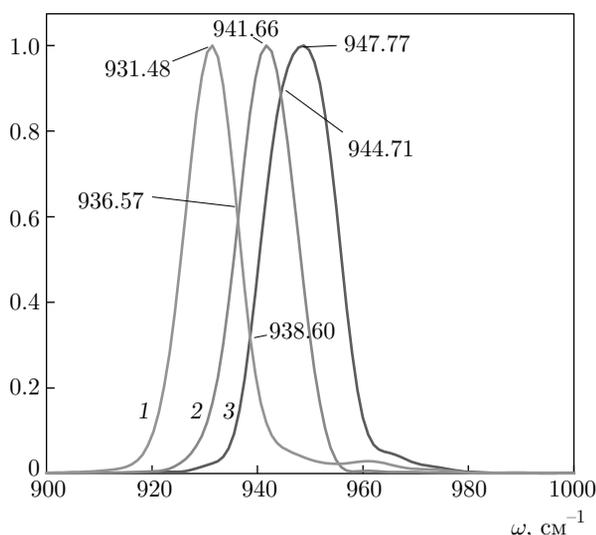


Рис. 4. Колебательно-вращательные спектры поглощения мономеров  $S^{(32)}F_6$  (а),  $S^{(33)}F_6$  (б) и  $S^{(34)}F_6$  (в)

**Таблица.** Расстояния  $\Delta\nu_3$  между пиками для различных мономеров

	Расчет, см <sup>-1</sup>	Эксперимент [8, 9], см <sup>-1</sup>
$\Delta\nu_3(S^{(32)}-S^{(33)})$	6.11	7
$\Delta\nu_3(S^{(32)}-S^{(34)})$	16.29	17
$\Delta\nu_3(S^{(33)}-S^{(34)})$	10.18	10

$I$ , отн. ед.



**Рис. 5.** Влияние массы атома S на канал  $\nu_3$  колебательно-вращательного спектра поглощения мономера  $SF_6$ : кривая 1 —  $S^{(32)}$ ; 2 —  $S^{(33)}$ ; 3 —  $S^{(34)}$ . Спектральное разрешение 1.02 см<sup>-1</sup>

Сдвиг спектра, при этом, не только не улучшает результаты, но и идейно противоречит методу построения матриц Гессе, основанному на точном расчете энергии основного состояния системы.

Результаты вычислений методом молекулярной динамики достаточно хорошо согласуются с доступными экспериментальными данными. Так, например, для мономера  $S^{(33)}F_6$  расчетное положение пика канала  $\nu_3$  соответствует  $\omega = 942$  см<sup>-1</sup>, тогда как в работе [8] получено значение около 940 см<sup>-1</sup>, что фактически совпадает с расчетным значением, представленным на рис. 4б. В то же время для мономера  $S^{(34)}F_6$  рассчитанное значение положения пика канала  $\nu_3$ , равное  $\omega = 931$  см<sup>-1</sup> и приведенное на рис. 4в, также хорошо согласуется с данными работы [8], где представлено значение 930 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в работе [9] приводится значение 930 см<sup>-1</sup>, что также соответствует проведенным вычислениям.

На рис. 5 построен график влияния изотопического эффекта на колебательно-вращательный спектр мономеров гексафторида серы для канала  $\nu_3$ , а расстояние между пиками для различных мономеров с изотопами серы представлено в таблице.

Таким образом, все расчетные данные для мономеров, полученные с помощью методов молекулярной динамики с учетом сдвига, воспроизводят экспериментальные значения.

### 3.2. Димеры

Для димеров гексафторида серы,  $SF_6$ , также были проведены расчеты согласно разд. 2.2. Учитывая распространенность изотопов серы, был рассчитан колебательно-вращательный спектр гомодимера  $S^{(32)}F_6-S^{(32)}F_6$  и двух гетеродимеров,  $S^{(32)}F_6-S^{(33)}F_6$  и  $S^{(32)}F_6-S^{(34)}F_6$ . На рис. 6 представлены расчетные спектры при двух спектральных разрешениях, 1.02 см<sup>-1</sup> и 0.51 см<sup>-1</sup>.

Можно заметить, что димеризация существенно не изменяет вида спектра — аналогично случаю моделирования мономеров, малый спектральный пик соответствует различным колебательным модам атомов фтора и не меняет своего положения при изменении массы центрального атома серы, оставаясь в пределах частот от 604 до 607 см<sup>-1</sup>, в то время как больший пик соответствует различным колебательным модам центральных атомов серы. Как и предсказывается теорией [1, 2], канал  $\nu_3$  в кластерных молекулярных структурах  $SF_6$  расщепляется на две полосы. Наиболее явно такое расщепление наблюдается на рис. 6в: одна полоса сдвигается в сторону низких частот относительно канала  $\nu_3$  свободного мономера, а другая — в область высоких частот.

Можно отметить, что спектральный пик при более высоких частотах соответствует колебательным модам свободного мономера  $S^{(32)}F_6$ , связанных с осцилляциями центрального атома серы, в то время как пик при более низких частотах соответствует модам свободного мономера с изотопным атомом серы, так и различным модам смешанных осцилляций центральных атомов.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод построения колебательно-вращательного спектра с использованием матрицы Гессе, наиболее часто встречающийся в литературе, как видно из пробного расчета для простой молекулы CO, не всегда может воспроизвести экспериментальную

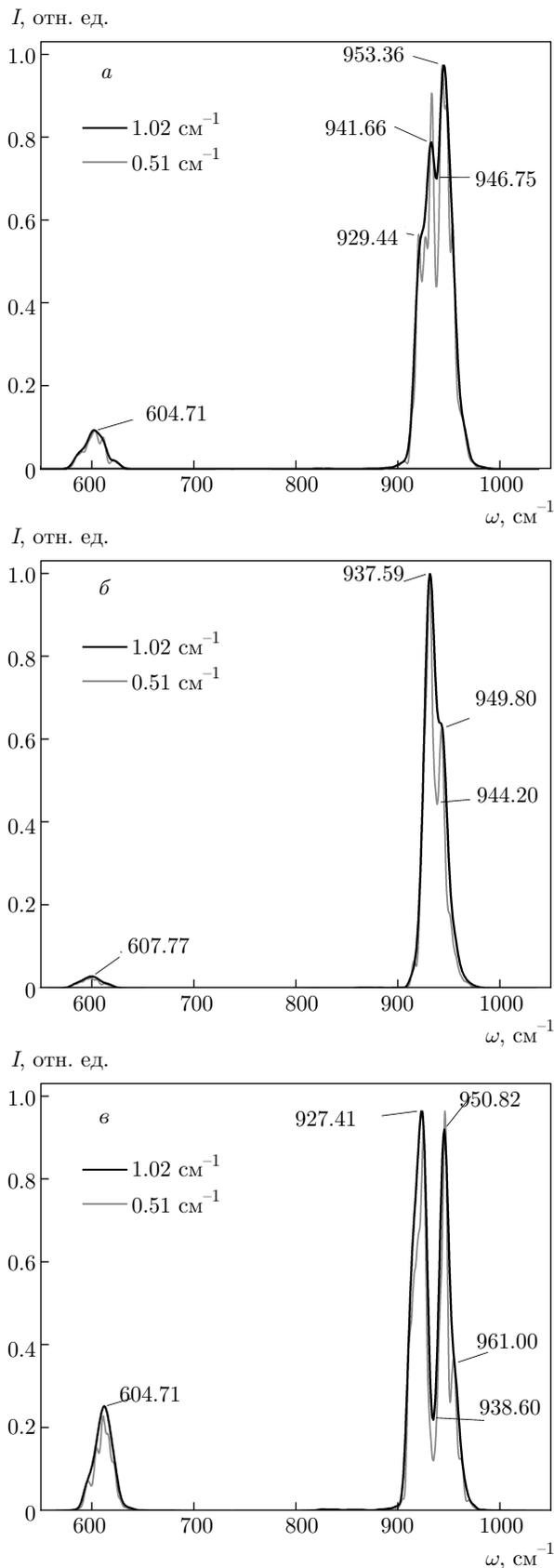


Рис. 6. (В цвете онлайн) Колебательно-вращательные спектры поглощения гомодимеров  $S^{(32)}F_6-S^{(32)}F_6$  (а) и гетеродимеров  $S^{(32)}F_6-S^{(33)}F_6$  (б),  $S^{(32)}F_6-S^{(34)}F_6$  (в)

спектральную зависимость. В качестве альтернативы может быть использован расчет с помощью молекулярной динамики, основанный на вычислении автокорреляционной функции дипольного момента. В отличие от алгоритма построения матриц Гессе, использование молекулярной динамики не требует повышенной точности расчета энергии системы и свободно от ряда достаточно сильных приближений — гармоничности колебаний и нулевой температуры — однако требует существенных вычислительных мощностей.

Данный алгоритм был опробован на хорошо изученной молекулярной системе гексафторида серы,  $SF_6$ . Удалось показать, что, несмотря на наличие поправочного сдвига, расчетные характеристики мономерных изотопных структур  $SF_6$  совпадают с экспериментальными. Анализ гомо- и гетеродимеров  $SF_6$  с изотопными атомами серы подтверждает предсказываемое теорией и экспериментом расщепление полосы  $\nu_3$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Beu and K. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **103**, 6394 (1995).
2. T. A. Beu, *Z. Phys. D* **31**, 95 (1994).
3. A. Boutin, J. B. Maillet, and A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.* **99**, 9944 (1993).
4. A. Boutin, B. Rousseau, and A. H. Fuchs, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 122 (1993).
5. *NIST Chemistry WebBook*, ed. by P. J. Linstrom and W. G. Mallard, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology (2018).
6. F. Huisken and M. Stemmler, *Chem. Phys.* **132**, 351 (1989).
7. B. Heijmen, A. Bizzarri, S. Stolte, and J. Reuss, *Chem. Phys.* **132**, 331 (1989).
8. Т. Д. Коломийцева, В. А. Кондауров, Е. В. Седелкова, Д. Н. Щепкин, *Опт. и спектр.* **92**, 512 (2002).
9. C. Brodbeck, J. Rossi, H. Strapelias, and J.-P. Bouanich, *Chem. Phys.* **54**, 1 (1980).
10. M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6608 (2013).
11. M. Thomas, M. Brehmb, and B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 3207 (2015).

12. R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 1651 (1993).
13. N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
14. A. A. Granovsky, *Firefly Version 8*, <http://classic.chem.msu.su/graw/firefly/index.html> (2017).
15. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, and J. VandeVondele, *CP2K: Atomistic Simulations of Condensed Matter Systems*, Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 4 (1), 15–25 (2014).
16. J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed et al., J. Computer Phys. Commun. **167**(2), 103 (2005).
17. O. Schuett, P. Messmer, J. Hutter, and J. VandeVondele, *GPU-Accelerated Sparse Matrix-Matrix Multiplication for Linear Scaling Density Functional Theory*, Electronic Structure Calculations on Graphics Processing Units, John Wiley & Sons, New York (2016), pp. 173–190.
18. U. Borstnik, J. VandeVondele, V. Weber, and J. Hutter, Parallel Computing **40** (5–6), 47 (2014).
19. S. Nose, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
20. J. Kolafa, J. Comp. Chem. **25**, 335 (2004).
21. J. VandeVondele and J. Hutter, J. Chem. Phys. **118**, 4365 (2003).
22. S. Nose, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
23. J. VandeVondele and J. Hutter, J. Chem. Phys. **127**, 114105 (2007).
24. M. Krack, Theor. Chem. Accounts **114** (1–3), 145 (2005).
25. C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
26. S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
27. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, J. Comp. Chem. **32**, 1456 (2011).
28. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
29. M. Frigo and S. G. Johnson, Proc. IEEE **93**, 216 (2005).
30. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, Mol. Phys. **92**, 477 (1997).
31. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
32. M. Brehm and B. Kirchner, J. Chem. Inf. Model. **51**, 2007 (2011).