

Struktur- und Reaktionsaufklärung
durch Kombination von
Theorie und Experiment:
Anwendungen und methodische Aspekte
der Quantenchemie

Dissertation zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und
Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Thorsten Metzroth
geb. in Mainz

Mainz, 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2006

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper	11
2.1	Geometrieparameter wasserstoffverbrückter Systeme mit Pikometer-Genauigkeit	11
2.2	Experimentelle r_e -Abstände durch Festkörper-NMR-Methoden . .	19
2.3	Stapelstruktur von Systemen mit π - π Wechselwirkungen	23
3	Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden	30
3.1	CCSD-Verfahren mit Triples-Korrektur (CCSD(T))	30
3.2	Parallelisierung der (T)-Korrektur	33
3.3	Reduktion des Skalenverhaltens des CCSD(T)-Verfahrens	36
3.4	Zerlegungen des Energienenners	38
3.4.1	Zerlegung über Laplacetransformation	38
3.4.2	Cholesky Zerlegung des Energienenners	38
3.4.3	Rationale Approximation	40
3.4.4	Sinc-Interpolation	42
3.4.5	Sinc-Quadratur	43
3.4.6	Approximation durch Exponentialsummen	44
3.4.7	Vergleich der Zerlegungen	44
3.5	Implementierung eines skalenreduzierten CCSD(T)-Verfahrens . .	49
3.5.1	Implementierung unter voller Ausnutzung der Permutationssymmetrie	50
3.5.2	Implementierung unter partieller Ausnutzung der Permutationssymmetrie	51
3.5.3	Effizienz der Implementierung	54
4	Reaktionsaufklärung in der Gasphase	58
5	Zusammenfassung	63
	Anhang	69
A	Grundlagen quantenchemischer Methoden und Techniken	69
A.1	Hartree-Fock-Theorie	69
A.2	Dichtefunktionaltheorie	71
A.3	Møller-Plesset Störungstheorie	73
A.4	Coupled-Cluster-Theorie	74

Inhaltsverzeichnis

A.5	“Resolution-of-the-Identity”-Technik	76
A.6	Chemische NMR Verschiebungen und Eichproblem	78
B	Anwendungen	80
B.1	Kraftkurven in Zugexperimenten	80
B.2	Modellsysteme	82
B.2.1	Modellsystem der C ₃ -Stapel	82
B.2.2	Modellsystem des Pyrimidinons	84
B.3	DFT/6-311G* und MP2/6-311G* Ergebnisse zur Bildung von HSOH	86
C	Methodische Aspekte	87
C.1	Spinadaptierung der MP2-Energie	87
C.2	Skelettamplituden zur Bildung der (T)-Korrektur	88
C.3	Schleifenkonstruktionen zur Faktorisierung des CCSD(T)-Verfahrens	88
C.4	Routine zur Listen-Kommunikation	95
4	Technische Details	96
	Literaturverzeichnis	97
	Lebenslauf	101

1 Einleitung

Die moderne Quantenchemie nimmt eine immer wichtiger werdende Rolle in der chemischen Forschung ein. Durch methodische Fortschritte und anwachsende Computerressourcen ist es heute möglich, eine große Vielfalt an chemischen und physikalischen Fragestellungen mit quantenchemischen Mitteln zu erforschen. Insbesondere die Kombination von quantenchemischen Rechnungen mit experimentellen Untersuchungen hat sich als sehr erfolgreich erwiesen und wichtige Beiträge z.B. zur Struktur- und Reaktionsaufklärung geleistet[1].

Beim Zusammenspiel von Theorie und Experiment fallen quantenchemische Rechnungen unterschiedliche Aufgaben zu:

1. Mit Hilfe der Quantenchemie gewonnene Ergebnisse können zur Bestätigung und Absicherung von experimentellen Befunden dienen.
2. Durch die Verwendung von experimentellen Techniken und quantenchemischen Methoden können Aussagen gewonnen werden, durch die die Interpretation experimenteller Ergebnisse erleichtert oder erst ermöglicht wird.
3. Vorhersagen über chemische und physikalische Eigenschaften von Molekülen sind möglich, was z.B. zur Initiierung von Experimenten führen kann.

Ein kombinierter Ansatz aus Theorie und Experiment wird auch in dieser Arbeit vorgestellt, wobei insbesondere neue Aspekte für die gemeinsame Verwendung quantenchemischer Verfahren und experimenteller Methoden aufgezeigt werden. Die entsprechenden Untersuchungen zur Struktur von supramolekularen Komplexen im festen Zustand wurden zusammen mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Spiess, MPI für Polymerforschung, Mainz, durchgeführt, die Ergebnisse aus Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Verfügung stellten. Das Projekt zur Reaktionsaufklärung in der Gasphase (Pyrolyse von di-tert-Butyl-Sulfoxid) wurde gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Josef Hahn, Universität Köln, realisiert, die Daten aus Gasphasen-Experimenten bereitstellten.

Ausgangspunkt für quantenchemische Rechnungen ist die Schrödinger-Gleichung, welche die physikalische Grundlage zur Beschreibung der Struktur der Materie darstellt. Da es sich bei Atomen und Moleküle um Vielteilchensysteme handelt, die Schrödinger-Gleichung aber analytisch nur für Zweiteilchensysteme gelöst werden kann, müssen zur Untersuchung chemischer Fragestellungen numerische Verfahren verwendet werden. Diese enthalten immer Näherungen, so daß sich die Fragen nach

1. der mit den Näherungsverfahren erreichbaren Genauigkeit und

1 Einleitung

2. dem Aufwand der jeweiligen Methode in Abhängigkeit von der Systemgröße

stellen. Dies bedeutet, daß die Anwendbarkeit quantenchemischer Verfahren entscheidend von den jeweiligen Genauigkeitsanforderungen sowie der Größe des betrachteten Moleküls abhängt. Kleine Moleküle können mit sehr genauen aber auch rechenaufwendigen Methoden beschrieben werden, während für größere Systeme weniger genaue aber pragmatischere Verfahren verwendet werden müssen. Konkret hat sich für Moleküle mit bis etwa zehn Atomen die aufwendige aber zu sehr genauen und verlässlichen Ergebnissen führende “Coupled-Cluster”-Theorie etabliert. Als Standard wird hierbei vor allem das “Coupled-Cluster Singles-Doubles”-Verfahren mit störungstheoretischen Korrekturen für Dreifachanregungen (CCSD(T)[2]) eingesetzt, mit dem sich z.B. bei der Energieberechnung eine Genauigkeit im Bereich von wenigen kcal/mol erzielen läßt. Anwendungen an größeren Molekülen sind mit diesem Ansatz nicht durchführbar. Hierfür finden häufig die Dichtefunktional-Theorie (DFT)[3] und Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)[4] Verwendung, die bei einem geringeren Rechenaufwand eine allerdings deutlich herabgesetzte Genauigkeit aufweisen.

Eine der Herausforderungen an die Quantenchemie besteht somit darin, den Anwendungsbereich der zur Verfügung stehenden sehr genauen Methoden wie dem CCSD(T)-Verfahren zu erweitern. Bemühungen zur Steigerung der Effizienz von CCSD(T)-Rechnungen können dazu führen, daß auch größere Systeme mit der für dieses Verfahren typischen hohen Genauigkeit betrachtet werden können. Diese Problematik wird innerhalb dieser Arbeit behandelt. Konkret wird für das CCSD(T)-Verfahren sowohl ein Ansatz zur Parallelisierung dieser Methode als auch ein Verfahren zur Erniedrigung der Systemgrößen-Abhängigkeit (Skalenreduktion von N^7 auf N^6 mit N als Maß für die Systemgröße) des Rechenaufwandes vorgestellt.

Im folgenden werden die in der vorliegenden Dissertation behandelten Themenkomplexe näher erläutert.

Zunächst wird auf die Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper durch die Kombination von quantenchemischen Rechnungen und experimentellen Methoden, vor allem der Festkörper-NMR-Spektroskopie, eingegangen.

- In Kapitel 2.1 wird ein Ansatz zur Bestimmung von Abständen in wasserstoffverbrückten Systemen mit Pikometer-Genauigkeit durch Kopplung von NMR-Experiment und quantenchemischen Rechnungen[5] vorgestellt. Dieses Projekt ist von Relevanz, da die Bestimmung von Geometrieparametern in Wasserstoffbrücken experimentell meist schwierig ist und die zur Beschreibung der Struktur großer organischer Moleküle üblicherweise verwendeten DFT-Rechnungen allein nicht zuverlässig genug sind.
- Im Anschluß hieran (Kapitel 2.2) werden Nullpunktschwingungseffekte auf kovalente Bindungen diskutiert, um die im ersten vorgestellten Projekt verbleibenden Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment zu erklären. Im

Rahmen der Diskussion wurde ein Verfahren zur Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors implementiert.

- In Kapitel 2.3 wird die Aufklärung von Stapelstrukturen an einem diskontinuierlichen System besprochen. Durch die Kombination von NMR-Messungen, Röntgenbeugung und quantenchemischen Rechnungen wird die Monomer- und Stapelstruktur untersucht. Weiterhin wird die Frage behandelt, ob π - π -Wechselwirkungen zur Ausbildung der Überstruktur ausreichen oder ob intermolekulare Wasserstoffbrücken einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zur Strukturbildung darstellen.

Im zweiten Teil der Arbeit stehen methodische Aspekte zur Erweiterung des Anwendungsbereiches einer “Coupled-Cluster Singles-Doubles”-Methode mit Dreifachanregungskorrekturen (CCSD(T)) im Vordergrund. Diese Methode wird für genaue Rechnungen standardmäßig eingesetzt. Der Aufwand dieser Methode ist allerdings hoch, so daß die nötige Rechenzeit oft über die Durchführbarkeit eines Projekts entscheidet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Entwicklungen behandeln daher die Reduktion des Rechenaufwandes des CCSD(T)-Verfahrens. Dabei wird in Kapitel 3 zunächst auf Grundlagen der Methode eingegangen.

- Abschnitt 3.2 behandelt die Entwicklung von Strategien zur Parallelisierung des seriellen Programmcodes des Quantenchemiepakets ACESII [6]. Durch das gleichzeitige Abarbeiten von Anweisungsblöcken auf mehreren CPUs kann die Rechenzeit reduziert werden. Dabei muß ein möglichst optimaler Weg gefunden werden, die Kommunikation von größeren Datenmengen zu verhindern, da vor allem hierdurch Einbußen in der Effizienz der Parallelisierung verursacht werden. Nach einer Diskussion des Rechenzeit bestimmenden Schrittes des CCSD(T)-Verfahrens wird auf den sich aus der Struktur des seriellen Programms ergebenden Ansatzpunkt eingegangen. Mit dem vorgestellten Ansatz wurde die Berechnung der Energie, sowie analytischer erster (z.B. Geometrie) und zweiter (z.B. NMR chemische Verschiebungen) Ableitungen der (T)-Korrektur parallelisiert. Die Effizienz der Implementierung wird an mehreren Beispielen verdeutlicht.
- Die darauf folgenden Kapitel 3.3-3.5 behandeln die Implementierung eines Faktorisierungsschemas mit vorhergehender Zerlegung des Orbitalenergienenners. Dadurch wird eine Reduktion des Skalenverhaltens des CCSD(T)-Verfahrens erreicht, wohingegen sich durch Parallelisierung nur ein Faktor in der Rechenzeit gewinnen läßt. Zunächst werden verschiedene Techniken zur Zerlegung des Energienenners auf deren Effizienz überprüft. Die vorgestellten Zerlegungen sind dabei allgemein für Größen mit der Struktur des Orbitalenergienenners definiert und können daher auch außerhalb dieses konkreten Kontexts Verwendung finden. Danach wird das verwendete Faktorisierungsschema vorgestellt und die Durchführbarkeit des Ansatzes an Beispielen demonstriert.

1 Einleitung

Im letzten Abschnitt (Kapitel 4) wird auf Reaktionsaufklärung in der Gasphase am Beispiel der Bildung von HSOH aus di-tert-Butyl-Sulfoxid eingegangen[7]. Durch Berechnung der Geometrien, freien Reaktions- sowie Aktivierungsenthalpien der Edukte, Produkte und Übergangszustände können Aussagen über den möglichen Reaktionsweg und die für Folgereaktion nötigen thermodynamischen Bedingungen getroffen werden. Durch Vergleich mit experimentellen Befunden wird die Konsistenz der Ergebnisse überprüft.

Theoretische Grundlagen wie quantenchemische Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kamen, werden in Anhang A besprochen. In Anhang B (Anwendungen) und C (Methodische Aspekte) sind Teil- und Zwischenergebnisse dokumentiert, die nicht in den Haupttext aufgenommen wurden. Insbesondere beinhaltet Anhang B.1 vorläufige und daher nicht in den Hauptteil aufgenommene Ergebnisse zu Untersuchungen der mechanischen Flexibilität kovalenter Bindungen, die als Ausgangspunkt von Strukturanalysen in Verbindung mit AFM-Experimenten verwendet werden können.

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

Das vielfältige Auftreten und die hohe Funktionalität supramolekularer Komplexe in der Natur führt zu immer größerem Interesse an der Synthese und Charakterisierung nicht kovalent gebundener Systeme [8]. Hierbei handelt es sich um komplexe Systeme, deren Strukturen und Eigenschaften oft durch π - π Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bestimmt werden. Theoretische Daten können in diesen Fällen wichtige Ergänzungen zur experimentellen Strukturaufklärung (z.B. bei Röntgenstrukturanalysen wasserstoffverbrückter Komplexe) darstellen. Durch das Zusammenspiel theoretischer und experimenteller Methoden kann ferner die Interpretation des experimentellen Datenmaterials, wie z.B. NMR-Spektren, häufig erleichtert oder sogar erst ermöglicht werden. Dieses Wechselspiel erlaubt über Konsistenzprüfung eine Verifikation der Ergebnisse. Häufig kann dadurch ein tieferes Verständnis der beobachteten Phänomene erreicht werden.

Die Größe der üblicherweise untersuchten Systeme und ihre Wechselwirkungen mit der Umgebung verhindern dabei die Verwendung von sehr verlässlichen quantenchemischen Methoden (z.B. "Coupled-Cluster" Methoden wie CCSD(T)[2]). Aus diesem Grund wird auf pragmatischere Dichtefunktionalmethoden [4] und zweite Ordnung Møller-Plesset Störungstheorie (MP2) [3] zurückgegriffen, die deutlich weniger rechenzeitintensiv sind (zu DFT und MP2 vergl. Abschnitt A). Die Verwendung dieser Methoden und insbesondere von DFT ist dabei nicht unproblematisch, da die Beschreibung von Wasserstoffbrücken hohe Anforderungen an die Berücksichtigung von Korrelationseffekten stellt.

2.1 Bestimmung von Geometrieparametern wasserstoffverbrückter Systeme mit Pikometer-Genauigkeit

Die Bestimmung von Geometriedaten in wasserstoffverbrückten Systemen ist von zentraler Bedeutung für die Strukturaufklärung insbesondere in supramolekularen Aggregaten. Experimentell sind Abstände in Wasserstoffbrücken aber nur schwer zugänglich. So läßt die geringe Elektronendichte von Wasserstoffatomen neben schweren Elementen die Bestimmung der Position der Brückenwasserstoffe über Röntgenstrukturanalyse in der Regel nicht zu. Der hier vorgestellte Ansatz

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

aus quantenchemischen Rechnungen und aktuellen Methodenentwicklungen der Festkörper-NMR-Spektroskopie [5] erlaubt dagegen die Bestimmung von Geometriedaten wasserstoffverbrückter Systeme mit Genauigkeiten von wenigen Pikometern. Die Rechnungen werden in diesem Kontext zur Verifikation der durch die NMR-Spektroskopie erhaltenen Abstände und gleichzeitig als Ausgangspunkt für die Interpretation von Mehrspinsystemen verwendet. Die Konsistenz der experimentell und theoretisch erhaltenen Ergebnisse wird weiterhin durch Berechnung der NMR chemischen Verschiebungen und Vergleich mit den gemessenen Daten geprüft. Gleichzeitig werden die quantenchemisch optimierten Geometrien über Verwendung konzeptionell unterschiedlicher Methoden (DFT, MP2) verifiziert. Mit diesem Ansatz¹ wurden zwei mehrfach wasserstoffverbrückte Systeme (Abb. 2.1), synthetisiert von Sijbesma et al. [9, 10], untersucht [5]. Diese Systeme besit-

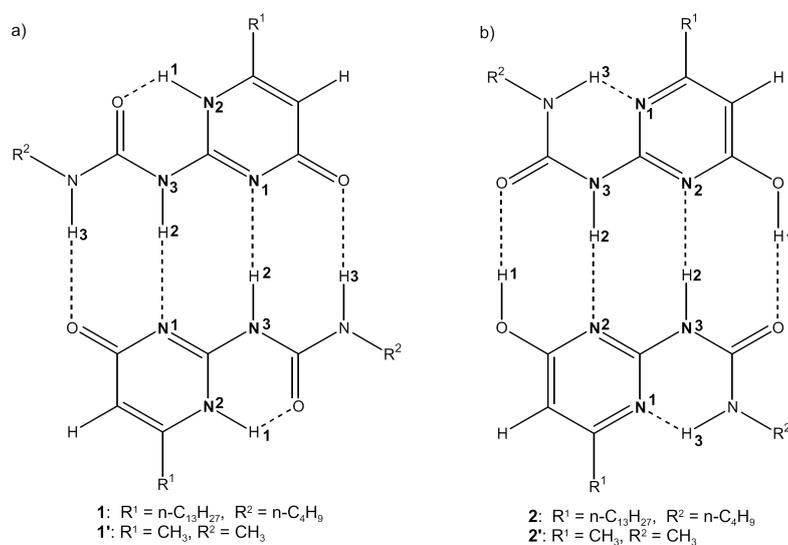


Abbildung 2.1: Strukturen der betrachteten wasserstoffverbrückten Systeme. a) Pyrimidinonform b) Pyrimidinolform

zen die Möglichkeit zur Dimerisierung durch vierfache Wasserstoffbrücken. Desweiteren kann diese Substanz in tautomeren Formen, dem 4[1H]Pyrimidinon und dem Pyrimidin-4-ol vorliegen (vergl. Abb. 2.1).

Die **experimentelle Bestimmung der Geometriedaten** erfolgt über Messung der Dipolkopplungen zwischen Protonen und ¹⁵N mittels “heteronuclear dipolar-order rotor encoding” (HDOR)[11, 12]- und “rotor-encoded REDOR” (REREDOR) [13, 14]-Experimenten. Die praktischen Vor- und Nachteile dieser beiden NMR-Experimente sind:

¹Die in diesem Kapitel diskutierten NMR-Experimente wurden von Martin Schulz-Dobrck, MPI für Polymerforschung, Mainz, im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H.W. Spiess durchgeführt.

2.1 Geometrieparameter wasserstoffverbrückter Systeme mit Pikometer-Genauigkeit

- Das HDOR-Experiment ist unempfindlich gegenüber Störungen, dafür treten Einbußen im Signal/Rausch-Verhältnis auf.
- Eine REREDOR-Messung ist störepfindlicher, dafür wird eine höhere Auflösung erzielt.

In der Konsequenz werden lange Abstände, die entsprechend schwache Kopplungen aufweisen, mit REREDOR bestimmt (vergl. [5]).

Effektive Abstände r_{eff} ergeben sich dann mit Hilfe des Dipolkopplungstensors D_{IS}^{ij} der Kerne i und j (in diesem Fall ^1H und ^{15}N) mit zugehörigen Spins I und S aus

$$r_{eff}^{ij} = \left| \frac{\mu_0 \hbar \gamma_i \gamma_j}{4\pi D_{IS}^{ij}} \right|^{1/3} \quad (2.1)$$

und den gyromagnetischen Verhältnissen γ der Kerne.

Eine Voraussetzung für die Anwendung der vorgestellten NMR-spektroskopischen Methoden ist eine ausgeprägte Dipolwechselwirkung im untersuchten System.

Quantenchemisch wurden Gleichgewichtsgeometrien mittels MP2- und DFT-Rechnungen unter Verwendung einer “polarised split valence” (SVP)[15]- und “polarised triple zeta-valence” (TZVP)[16]-Basis optimiert. Für beide Methoden wurde die “Resolution-of-the-Identity”(RI) Technik [61] (vgl. Kapitel A.5) zur Reduktion des Rechenaufwandes verwendet. Für die DFT-Rechnungen wurde das B-LYP-Funktional [17, 18] wegen der literaturbekannten Verwendbarkeit zur Beschreibung wasserstoffverbrückter Strukturen [19] verwendet. Die Wahl der eingesetzten Methoden-/Basissatzkombinationen (Geometrien: RI-DFT(B-LYP)/TZVP und RI-MP2/SVP; chem. Verschiebungen: DFT(B3-LYP)/TZVP) folgt aus der Auswertung von Kalibrierungsrechnungen, die an einem kleinen Modellsystem (Abb. B.6) durchgeführt wurden. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse dieser Untersuchung befindet sich in Kapitel B.2.2. Der Fehler von DFT- zu MP2-Struktur wird aus dieser Studie auf etwa $\pm 5\text{pm}$ für die langen Abstände in Wasserstoffbrücken abgeschätzt.

Zusätzlich wurde, um mögliche Festkörpereffekte abschätzen zu können, eine Röntgenstruktur der Pyrimidinonform [20] verwendet. Die Positionen aller Kerne mit Ausnahme von Wasserstoff sind in diesem Fall bestimmt. Die Protonenpositionen können dann bei festgehaltenen Kernen quantenchemisch optimiert werden, so daß sich eine Röntgenstruktur mit verfeinerten Wasserstoffkoordinaten ergibt.

^1H und ^{15}N NMR chemische Verschiebungen wurden auf DFT/TZVP-Niveau mit dem B3-LYP[21]-Funktional unter Verwendung von GIAOs (“gauge including atomic orbitals”) [22, 23, 24] zur Berücksichtigung des Eichproblems (vgl. hierzu Kapitel A.6) berechnet. Relative ^1H chemische Verschiebungen wurden unter Verwendung von Tetramethylsilan (TMS) als Standard ermittelt (TMS, ^1H kernmagnetische Abschirmungskonstante berechnet mit DFT(B3-LYP)/TZVP und RI-DFT(B-LYP)/TZVP Geometrie: 31.7 ppm; ^1H Abschirmung berechnet mit DFT(B3-LYP)/TZVP und RI-MP2/SVP Geometrie: 31,8 ppm). Im Fall von

^{15}N wurde Ammoniak als Referenz für die Rechnungen verwendet (^{15}N kernmagnetische Abschirmungskonstante berechnet mit DFT(B3-LYP)/TZVP und RI-DFT(B-LYP)/TZVP Geometrie: 262,0 ppm; ^{15}N Abschirmung berechnet mit DFT(B3-LYP)/TZVP und RI-MP2/SVP Geometrie: 264.1 ppm). Experimentell wird Nitromethan als Standard eingesetzt. Um den Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen, werden die ^{15}N chemischen Verschiebungen von NH_3 auf Nitromethan als Standard umgerechnet (experimenteller Wert $\delta(\text{CH}_3\text{NO}_2) - \delta(\text{NH}_3) = -399,3\text{ppm}$).

Geometrien der untersuchten Moleküle

Geometrie der Pyrimidinonform 1 Für die Pyrimidinonform **1** (Strukturformeln in Abb. 2.1) wurden die Wasserstoffpositionen der vorhandenen Röntgenstruktur unter Annahme von C_i -Symmetrie optimiert; die vollständig aus der Theorie erhaltenen Geometrien (Struktur **1'**, nur Methylsubstituenten) wurden unter Verwendung von C_{2h} -Punktgruppensymmetrie bestimmt. Die RI-MP2/SVP-Struktur ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Tabelle 2.1 faßt die für diese Studie relevanten berechneten Abstände sowie die korrespondierenden aus NMR-Experimenten bestimmten Abstände zusammen. Ein Vergleich zwischen der op-

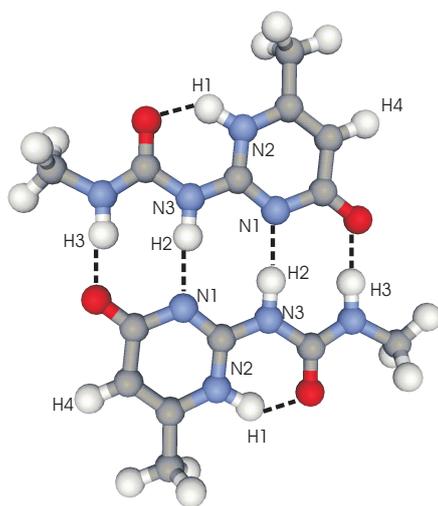


Abbildung 2.2: Struktur der Pyrimidinonform **1'** (RI-MP2/SVP-Rechnung)

timierten Röntgenstruktur und der vollständig theoretisch abgeleiteten Struktur ergibt eine Möglichkeit zur Konsistenzprüfung der Ergebnisse. Die Verwendung der Röntgenstruktur als Ausgangspunkt besitzt dabei den Vorteil, daß die Positionen der schweren Atome (C,O,N) für das Molekül im Festkörper bestimmt sind. Die quantenchemisch optimierten Geometrien dagegen entsprechen prinzipiell Gasphasenstrukturen, die allerdings den Vorteil aufweisen, daß sie keinerlei experimentelle Unsicherheiten beinhalten.

2.1 Geometrieparameter wasserstoffverbrückter Systeme mit Pikometer-Genauigkeit

Die Abstände in den Gerüststrukturen von **1** und **1'** (vgl. Abb. 2.2) sind aus Gründen der Übersicht in Tabelle 2.1 nicht angegeben, stimmen aber mit Unterschieden von 0,2 pm innerhalb der beiden Sätze von quantenchemischen Ergebnissen (vollständig optimierte Geometrie und “optimierte” Röntgenstruktur) überein. Die Abweichungen in den kurzen Abständen des Wasserstoffbrückennetzwerkes sind ebenfalls vernachlässigbar (die maximale Abweichung beträgt 0,6 pm für den H1-N2-Abstand). Der größte Unterschied (von ungefähr 7 pm) tritt bei dem H3-N1-Abstand auf, dieser Fehler ist aber nach wie vor vergleichbar mit der Fehlerabschätzung aus der vorangegangenen Kalibrierungsuntersuchung (± 5 pm). Aus diesen Ergebnissen ergibt sich für die Pyrimidinonform, daß die beiden verwendeten quantenchemischen Methoden (DFT und MP2), trotz ihrer methodischen Unterschiede, zu ähnlichen Geometrieaussagen führen.

Tabelle 2.1: Experimentelle und ausgewählte berechnete Abstände [pm] der Pyrimidinonform.

Abstand ^a	Expt. ^b	Modell ^c		opt. Röntgenstr. ^d	
		DFT ^e	MP2 ^f	DFT ^e	MP2 ^f
H2-N1	201 (± 5)	197	192	192	193
H2-N3	107,5 (± 1)	104	104	104	104
H1-N2	107,0 (± 1)	104	104	105	104
H3-N1	280 (± 20)	293	286	279	280
H3-N3	240 (± 15)	250	248	248	247

^a Nummerierung der Atome nach Abb. 2.2

^b Effektive N-H Abstände aus “dipolar recoupling” Experimenten.

^c Vollständig optimierte Struktur der Modells substanz **1'**.

^d “Optimierte Röntgenstruktur” von Substanz **1**.

^e RI-DFT(B-LYP)/TZVP-Rechnungen.

^f RI-MP2/SVP-Rechnungen.

Analog ergibt sich für den Vergleich zwischen “optimierter” Röntgenstruktur und rein quantenchemisch erhaltener Geometrie eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden. Nur für den H3-N1-Abstand folgt eine Abweichung von 14 pm; dieses Ergebnis überrascht nicht, da es sich dabei um den längsten betrachteten Abstand handelt, der zusätzlich nicht Teil einer kovalenten oder Wasserstoffbrückenbindung ist.

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß

1. der durch die Konsistenz der quantenchemischen Ergebnisse verifizierte theoretische Ansatz verlässliche Strukturinformation liefert, genauer, Abstände mit Fehlern von 1 pm bei kovalenten Bindungen und etwa 5 pm bei den anderen Abständen in den Brücken, und daß

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

2. durch das Zusammenspiel von Theorie und Experiment eine zuverlässige Auswertung des Experiments basierend auf den berechneten Geometrien durchgeführt werden kann. Außerdem konnte gezeigt werden, daß
3. Festkörpereffekte auf die Geometrie des untersuchten Wasserstoffbrücken-netzwerkes als klein angenommen werden können, da die gewonnenen Geometriedaten zwischen "optimierter" Röntgenstruktur und rein quantenchemisch erhaltener gut übereinstimmen.

Geometrie der Pyrimidinolform Für Molekül **2** ist keine Röntgenstruktur vorhanden, so daß die Geometrie der Pyrimidinolform nur quantenchemisch an Modellsystem **2'** (nur Methylsubstituenten) bestimmt werden kann.

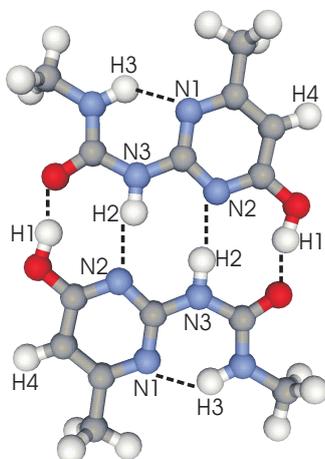


Abbildung 2.3: Struktur der Pyrimidinolform **2'** (RI-MP2/SVP-Rechnung).

Mit Rückblick auf die Ergebnisse der Pyrimidinonform und die strukturelle Ähnlichkeit der Tautomeren können Festkörpereffekte auf das Enol als gering angesehen werden. Durch die fehlenden Röntgenstrukturdaten sollten sich entsprechend keine Komplikationen ergeben.

Die auf RI-MP2/SVP-Niveau optimierte Struktur ist in Abbildung 2.3 angegeben, die Rechnungen wurden unter Verwendung von C_{2h} -Symmetrie durchgeführt.

Die Betrachtung der unterschiedlichen Ergebnisse von DFT und MP2 liefert Abweichungen im Bereich von ± 5 pm. Auch für den langen H3–N3-Abstand stimmen DFT- und MP2-Resultate bis auf ± 3 pm überein. Für den kurzen H2–N3-Abstand liefern beide Methoden 103pm.

2.1 Geometrieparameter wasserstoffverbrückter Systeme mit Pikometer-Genauigkeit

Tabelle 2.2: Experimentelle und ausgewählte berechnete Abstände [pm] der Pyrimidinolform.

Abstand ^a	Expt. ^b	B-LYP ^c	MP2 ^d
H3-N1	183 (±5)	192	189
H2-N3	107 (±1)	103	103
H2-N2	205 (±5)	203	198
H1-N2	238 (±5)	242	240
H1-N3	290 (±20)	298	295

^a Nummerierung der Atome, siehe Abb. 2.3.

^b Effektive N-H Abstände aus "dipolar recoupling" Experimenten.

^c RI-DFT(B-LYP)/TZVP-Rechnungen.

^d RI-MP2/SVP-Rechnungen.

Konsistenzprüfung über NMR chemische Verschiebungen Es ist bekannt, daß NMR chemische Verschiebungen eine starke Geometrieabhängigkeit zeigen.

Tabelle 2.3: Auf DFT(B3-LYP)/TZVP-Niveau berechnete ¹H und ¹⁵N chemische Verschiebungen der Pyrimidinonform im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen /ppm.

Atom ^a	Expt. ^b	Modell ^c		opt. Röntgenstr. ^c	
		B-LYP ^e	MP2 ^f	B-LYP ^e	MP2 ^f
H1	13,5 (±0,2)	13,2	14,0	13,3	14,0
H2	11,8 (±0,2)	12,0	12,5	12,3	12,2
H3	10,8 (±0,2)	10,9	11,0	11,3	11,1
N1	-165,8 (±1,0)	-151,5	-158,6	-162,2	-159,9
N2	-242,9 (±1,0)	-239,7	-241,3	-244,2	-242,9
N3	-260,1 (±1,0)	-252,2	-255,2	-257,7	-256,2

^a Nummerierung der Atome, siehe Abb. 2.1.

^b 700/70 MHz Festkörper-NMR-Experimente unter MAS bei 30 kHz.

^c Vollständig optimierte Struktur des Modellsystems **1'**.

^d "Optimierte Röntgenstruktur" von Substanz **1'**.

^e DFT(B3-LYP)/TZVP NMR chemische Verschiebungsrechnungen für die RI-DFT(B3-LYP)/TZVP optimierte Geometrie.

^f DFT(B3-LYP)/TZVP NMR chemische Verschiebungsrechnungen für die RI-MP2/SVP optimierte Geometrie.

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

Der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen dient daher als zusätzliche Konsistenzprüfung der Strukturdaten, die aus Rechnungen und experimentellen Befunden resultieren. Tabelle 2.3 und 2.4 zeigen jeweils die ^1H und ^{15}N chemischen Verschiebungen der Pyrimidinon- und Pyrimidinolform. Für die Pyrimidinonform ergibt sich, daß die auf DFT(LYP)/TZVP-

Tabelle 2.4: Auf DFT(B3-LYP)/TZVP-Niveau berechnete ^1H und ^{15}N chemische Verschiebungen der Pyrimidinolform im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen /ppm.

Atom ^a	Expt. ^b	B-LYP ^c	MP2 ^d
H1	13,8 ($\pm 0,2$)	13,9	13,9
H2	11,2 ($\pm 0,2$)	11,2	11,5
H3	9,2 ($\pm 0,2$)	9,5	9,7
N1	-153,4 ($\pm 1,0$)	-139,8	-145,3
N2	-165,9 ($\pm 1,0$)	-154,8	-160,7
N3	-252,2 ($\pm 1,0$)	-243,7	-246,6

^a Nummerierung der Atome, vergl. Abb.2.1.

^b 700/70 MHz Festkörper-NMR-Experimente unter MAS bei 30 kHz.

^c DFT(B3-LYP)/TZVP NMR chemische Verschiebungsrechnungen für die RI-DFT(B-LYP/TZVP) optimierte Geometrie.

^d DFT(B3-LYP)/TZVP NMR chemische Verschiebungsrechnung für die RI-MP2/SVP optimierte Geometrie.

Niveau berechneten ^1H und ^{15}N chemischen Verschiebungen für die verwendeten Strukturen bis auf $\pm 0,8$ ppm (für Atom H1) und ± 7 ppm (für Atom N1) übereinstimmen. Erwartungsgemäß zeigen die ^1H NMR-Verschiebungen eine geringe Abhängigkeit davon, ob die Röntgenstruktur mit quantenchemisch optimierten Wasserstoffpositionen oder die vollständig berechnete Struktur verwendet wurde. Die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten liegen in der selben Größenordnung wie die Abweichungen zwischen den verwendeten quantenchemischen Methoden. Generell liegen die berechneten chemischen Verschiebungen etwas zu hoch. Es ist daher nicht eindeutig möglich zu unterscheiden, welche der verwendeten Geometrien der anderen vorzuziehen ist. Im Ganzen ist die Übereinstimmung mit dem Experiment besser als $\pm 0,7$ ppm für ^1H und ± 14 ppm für ^{15}N und damit in einem für die Festkörper-NMR-Spektroskopie akzeptablen Bereich.

Im Vergleich zur Pyrimidinonform zeigen die chemischen Verschiebungen des Pyrimidinols eine kleinere Differenz in den theoretischen Ergebnissen mit Abweichungen von maximal $\pm 0,3$ ppm und ± 6 ppm für jeweils ^1H und ^{15}N Verschie-

2.2 Experimentelle r_e -Abstände durch Festkörper-NMR-Methoden

bungen. Mit Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse ist die Übereinstimmung für das Pyrimidinol ebenfalls besser als für das Pyrimidinon ($\pm 0,5$ ppm und ± 14 ppm für ^1H und ^{15}N). Durch die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen NMR chemischen Verschiebungen für beide Tautomeren wird die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit der verwendeten quantenchemischen Methoden und der damit erhaltenen Strukturen demonstriert.

Zusammenfassung der Ergebnisse In dieser Untersuchung wurde gezeigt, daß durch Kombination spezieller Festkörper-NMR-Methoden und quantenchemischen Rechnungen Strukturaussagen im pm Bereich über Wasserstoffbrücken in Festkörpern gewonnen werden können, die aufgrund der Defizite der einzelnen Methoden für sich (nur wenige bestimmbare Abstände in der NMR-Spektroskopie und Schwierigkeiten durch die Komplexität der untersuchten Materialien in den quantenchemischen Rechnungen) nicht erreichbar sind.

Die beobachteten Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Strukturdaten (z.B. 107,0 zu 103,5 pm für kurze N-H-Abstände Experiment zu Theorie) beruhen auf Effekten, die im Experiment enthalten sind aber nicht in den durch Rechnungen bestimmten Strukturen berücksichtigt werden. Dieses Problem tritt aber auch bei Abstandsbestimmungen durch unterschiedliche experimentelle Methoden auf. Ein rigoroser Vergleich der Abstände ist damit nur möglich, wenn die Größen der jeweils unterschiedlichen Effekte bekannt sind und verrechnet werden können. Als Referenz kann z.B. die r_e -Struktur verwendet werden, wie sie sich aus quantenchemischen Rechnungen ergibt.

In Kapitel 2.2 wird eine Bestimmung experimenteller r_e -Abstände aus Festkörper-NMR-Daten vorgestellt, um die beobachteten Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen aus Theorie und NMR-Messungen erklären zu können und den Vergleich zu anderen experimentell bestimmten Abständen zu ermöglichen.

2.2 Experimentelle r_e -Abstände durch Festkörper-NMR-Methoden

Beim Vergleich von Strukturaussagen, die mit Hilfe verschiedener Methoden gewonnen werden, tritt das Problem auf, daß nicht in jedem Fall die gleichen Größen betrachtet werden. Die r_e -Geometrie berücksichtigt beispielsweise keine Nullpunkts- und Temperatureffekte, die in den Abständen, wie sie aus der NMR-Spektroskopie gewonnen werden, aber enthalten sind. Insbesondere Nullpunkts-effekte liefern einen entscheidenden Beitrag zu den Geometrien und vergrößern typischerweise die Abstände.

Um einen rigorosen Vergleich zwischen experimenteller und quantenchemisch bestimmter Struktur zu ermöglichen, wird daher eine Nullpunktschwingungsmittelung des berechneten Dipolkopplungstensors durchgeführt. Bei Konsistenz der Ergebnisse ergibt sich außerdem ein empirischer Korrekturfaktor, mit dessen Hilfe aus der NMR gewonnene auf r_e -Abstände umgerechnet werden können.

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

Als Testsystem wird Alanin verwendet, da die Substanz ausreichend ^{13}C markiert käuflich erwerblich ist, ein festes Aggregat bildet und als Einzelmolekül noch klein genug für eine störungstheoretische Behandlung anharmonischer Effekte ist. Allerdings liegt in der Gasphase das neutrale Molekül, im Festkörper aber das Zwitterion vor. Entsprechend kann für dieses System kein rigoroser Vergleich zum Experiment stattfinden. An dieser Stelle wird stattdessen auf die prinzipielle Durchführbarkeit des Verfahrens eingegangen.

Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors Der Dipolkopplungstensor $\underline{\underline{D}}$ ergibt sich aus dem Korrespondenzprinzip mit dem Spin $\hat{\underline{I}}^j$ und dem gyromagnetischen Verhältnis γ_j des Kernes j und dem Vektor \underline{r}_{jk} zwischen den Kernen j und k sowie dem korrespondierenden Abstand r_{jk} aus

$$\hat{H}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \sum_{\text{all } j,k \text{ pairs}} \sum \gamma_j \gamma_k \frac{3(\hat{\underline{I}}^j \cdot \underline{r}_{jk}/r_{jk})(\hat{\underline{I}}^k \cdot \underline{r}_{jk}/r_{jk}) - \hat{\underline{I}}^j \cdot \hat{\underline{I}}^k}{(r_{jk}^3)} \quad (2.2)$$

$$=: \sum_{\text{all } j,k \text{ pairs}} \hat{\underline{I}}^j \hat{\underline{\underline{D}}}^{jk} \hat{\underline{I}}^k \quad (2.3)$$

In Komponentenschreibweise stellt sich der Dipolkopplungstensor mit Hilfe des Einheitsvektors \underline{e}_m in m -Richtung dar als

$$(D^{jk})_{mn} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma_j \gamma_k \frac{3(\underline{e}_m \cdot \underline{r}_{jk}/r_{jk})(\underline{e}_n \cdot \underline{r}_{jk}/r_{jk}) - \underline{e}_m \underline{e}_n}{(r_{jk})^3}. \quad (2.4)$$

Als Ansatz zur Schwingungsmittelung dieser sowie anderer molekularer Eigenschaften wird die Taylorentwicklung des Erwartungswertes für den entsprechenden Operator f

$$\langle f \rangle = f_e + \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{Q=0} \langle Q_r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_{Q=0} \langle Q_r Q_s \rangle + \dots \quad (2.5)$$

verwendet. Die Korrektur der Gleichgewichtsgröße ergibt sich damit aus Ableitungen der Eigenschaft nach den Normalkoordinaten Q und den schwingungsmittelten Erwartungswerten der Kernauslenkung in den Normalkoordinaten $\langle Q \rangle$. Die Entwicklung Gl. 2.2 wird nach dem zweiten Glied abgebrochen, um eine Näherung der Nullpunktsschwingungseffekte zu erreichen, die auch für größere Moleküle durchführbar ist. Die Erwartungswerte der Auslenkung des Oszillators werden dann im Rahmen der Störungsentwicklung berechnet.

In der harmonischen Näherung, $\hat{H}_{vib}^{(0)} = -\frac{1}{2} \sum_r \hbar^2 \nabla_r^2 + \frac{1}{2} \omega_r^2 Q_r^2$, mit der Frequenz ω_r , erhält man

$$\langle Q_r \rangle = 0 \quad (2.6)$$

2.2 Experimentelle r_e -Abstände durch Festkörper-NMR-Methoden

und

$$\langle Q_r Q_s \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_r} \delta_{rs}. \quad (2.7)$$

Im Rahmen einer Störungsentwicklung mit dem Hamiltonoperator nullter Ordnung $\hat{H}_{vib}^{(0)}$ und dem Störoperator

$$\hat{H}_{vib}^{(1)} = \frac{1}{6} \sum_{rst} k_{rst} Q_r Q_s Q_t \quad (2.8)$$

ergibt sich für die Erwartungswerte in erster Ordnung

$$\langle Q_r \rangle = -\frac{\hbar}{4\omega_r^2} \sum_s \frac{k_{rss}}{\omega_s} \quad (2.9)$$

und

$$\langle Q_r Q_s \rangle = 0, \quad (2.10)$$

wobei k_{rss} die kubischen Kraftkonstanten und ω_r sowie ω_s die harmonischen Schwingungsfrequenzen des Systems darstellen. Insgesamt folgt damit in zweiter Ordnung für die Nullpunktsschwingungskorrektur

$$\langle f \rangle \simeq f_e \quad (2.11)$$

$$- \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{f_e} \frac{\hbar}{4\omega_r^2} \sum_s \frac{k_{rss}}{\omega_s} \quad (2.12)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_{f_e} \frac{\hbar}{2\omega_r} \delta_{rs}. \quad (2.13)$$

Zur Berechnung der Nullpunktsschwingungskorrektur in zweiter Ordnung müssen also die harmonischen und kubischen Kraftkonstanten sowie die Änderung der Eigenschaft bei Auslenkung aus der Gleichgewichtsgeometrie bestimmt werden. Die hier vorgestellte Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors wurde in das Programmpaket ACESII[6] implementiert und in der folgenden Anwendung verwendet.

Anwendung auf Alanin Zunächst wurde ein einzelnes Molekül auf MP2/SVP- und CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau optimiert und anschließend die Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors für die MP2-Geometrie (Abb. 5.2) durchgeführt. Die MP2-Struktur weist einen C-H Abstand am tertiären Kohlenstoff von 110,5 pm und eine Kopplungskonstante von 20,834kHz auf. Die Schwingungsmittelung ergibt eine Konstante von 20,210kHz. Daraus errechnet sich nach

$$r_{eff}^{ij} = \left| \frac{\mu_0 \hbar \gamma_i \gamma_j}{4\pi D_{IS}^{ij}} \right|^{1/3}. \quad (2.14)$$

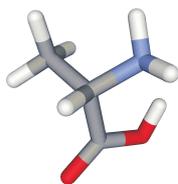


Abbildung 2.4: MP2/SVP-Geometrie eines Alaninmoleküls

näherungsweise ein effektiver Abstand von 111,7 pm. Die Kopplungskonstante ändert sich also um etwa 600 Hz und der Abstand um 1,2 pm. Aus genaueren Coupled-Cluster-Rechnungen (CCSD(T)/cc-pVTZ) bestimmt sich der untersuchte r_e -Abstand zu 108,9 pm. Der Fehler in den berechneten Abständen ist damit in einer für diese Methoden und Basissätze typischen Größenordnung [25].

Wie bereits erwähnt, liegt im Festkörper nicht das neutrale Molekül sondern das Zwitterion vor. Ein Vergleich mit den NMR-Daten ist dann nur rigoros möglich, wenn Festkörpereffekte klein sind. Der nachfolgend angeführte Vergleich dient lediglich der Demonstration der grundsätzlichen Durchführbarkeit des Ansatzes. Um Festkörpereffekte abschätzen zu können, wurde von Jochen Schmidt (MPI für Polymerforschung, Mainz, Arbeitskreis Prof. Dr. Spiess) eine Car-Parrinello-Molekül-Dynamik (CPMD)[26]-Struktur für das Einzelmolekül und die Festkörperstruktur² berechnet. Im Vergleich zur Gasphase ändert sich die Molekülstruk-

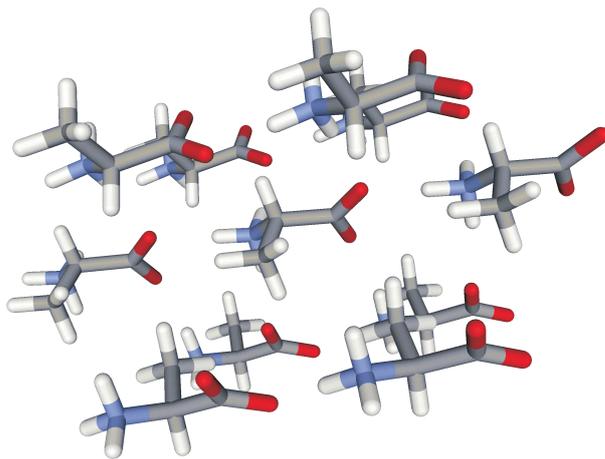


Abbildung 2.5: Festkörperausschnitt von Alanin (CPMD-Struktur)

tur stark. Die auf CPMD-Niveau berechneten C-H-Abstände betragen 110,6 pm im Einzelmolekül und 109,5 pm im Festkörper, so daß der Festkörpereffekt auf diese Bindung auf etwa 1 pm abgeschätzt werden kann. Da der Schwingungsmittelungseffekt durch die MP2-Rechnungen ebenfalls etwa 1 pm beträgt und die Bindung

²Die Rechnungen erfolgten unter Verwendung des LYP-Funktionalis bei einem ebenen Wellen Basissatz von 70-80 Ry.

2.3 Stapelstruktur von Systemen mit π - π Wechselwirkungen

entsprechend verlängert, kompensiert sich dieser Effekt mit der durch Nachbarmoleküle hervorgerufenen Bindungsverkürzung. Damit sollte die Gasphasenrechnung auf CCSD(T)-Niveau einen mit der experimentellen Abstandsbestimmung über Messung der Dipolkopplungskonstanten vergleichbaren C-H-Abstand liefern. Aus der NMR-Spektroskopie³ erhält man hierfür eine Kopplung von $21,0 \pm 0,5$ kHz korrespondierend zu einem Abstand von 110 ± 1 pm. Der berechnete Abstand befindet sich damit zwar innerhalb der Fehlergrenze der Messung, aufgrund der starken Festkörpereffekte kann dieses Ergebnis aber nicht zur Verifikation des Ansatzes verwendet werden.

Zusammenfassung In Zusammenhang mit Abstandsbestimmungen über Messung der Dipolkopplungskonstanten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde eine Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors am Beispiel von Alanin durchgeführt. Es zeigt sich hierbei, daß die Nullpunktschwingungen die Kopplung in einer kovalenten C-H Bindung um etwa 600 Hz erniedrigen.

Die Überprüfung der Schwingungsmittelung anhand experimenteller Daten ist wegen starker Festkörpereffekte für Alanin nicht möglich, so daß die kombiniert experimentell/theoretische Untersuchung an einem anderen Testsystem wiederholt werden sollte, um einen fundierten Korrekturfaktor für die Bestimmung von r_e -Abständen aus den gemessenen NMR-Daten zu erhalten.

2.3 Stapelstruktur von Systemen mit π - π Wechselwirkungen: C_3 -symmetrische Schichtsysteme

Neben Wasserstoffbrücken sind π - π Wechselwirkungen ein weiterer treibender Faktor bei der Bildung von supramolekularen Aggregaten. In diesem Zusammenhang wurden von Meijer et al. C_3 symmetrische scheibenähnliche Moleküle (Abb. 2.6) synthetisiert [27], deren Stapelverhalten im Festkörper zunächst auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückgeführt wurde [28]. Wie im Fall der Pyrimidin-Formen wird im Folgenden das Stapelverhalten anhand von quantenchemischen Rechnungen in Kombination mit Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht.

³Die NMR-Messungen wurden von Anke Hoffmann, MPI für Polymerforschung, Mainz, Arbeitskreis Prof. Dr. Spiess, durchgeführt.

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

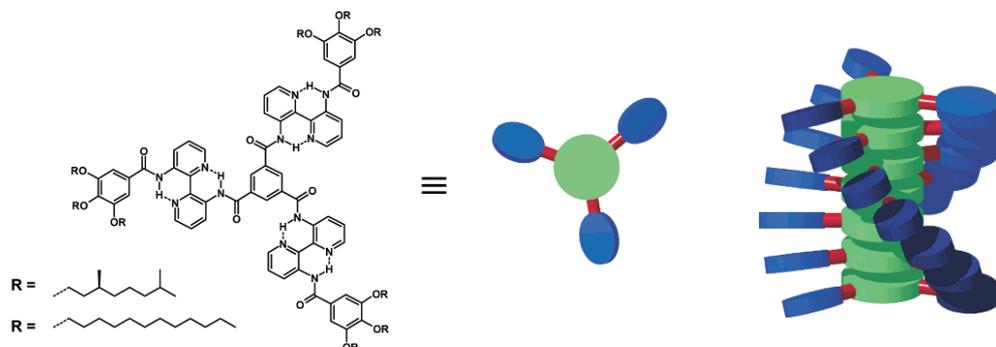


Abbildung 2.6: Untersuchtes Molekül und dessen helikale Überstruktur.

Von besonderem Interesse im Bereich der diskotischen Flüssigkristalle sind helikale Strukturen, da diese zu chiralen Flüssigkristallen führen. Um solche Strukturen durch Selbstorganisation zu erhalten, müssen die einzelnen Bausteine Helizität erzeugen. Normalerweise wird das durch Anbringen von chiralen Seitenketten erreicht. Wie in diesem Fall kann dies aber auch durch sekundäre Wechselwirkungen oder chirale Kerne geschehen.

Für die Rechnungen wurde das vereinfachte System Abb. 2.7 verwendet. Das ist statthaft, da die Effekte durch die Seitenketten auf die Geometrie aufgrund von Röntgendaten mit verschiedenen Seitenketten als klein anzunehmen sind [29]. Die

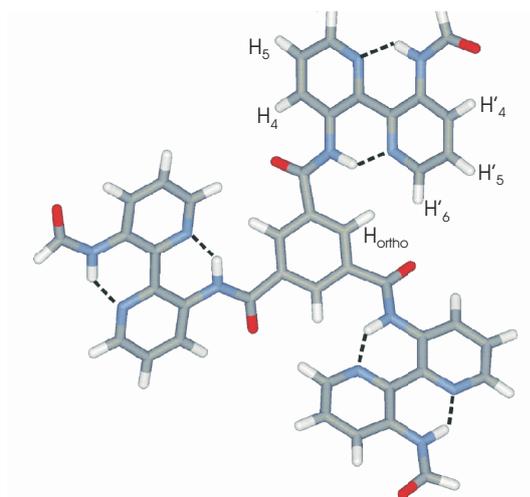


Abbildung 2.7: Vereinfachtes System **1b** für quantenchemische Untersuchungen.

Geometrie des Modellsystems wird auf RI-DFT(B-LYP)- und RI-MP2-Niveau optimiert (SVP Basis).

Um Information über den Verdrillungswinkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden

2.3 Stapelstruktur von Systemen mit π - π Wechselwirkungen

Schichten zu erhalten, wurden Energierechnungen einer dimeren Einheit bei definierten Winkeln durchgeführt. Die Dimerenstruktur wurde durch Kombination von zwei optimierten Monomergeometrien erhalten, die auf einen intermolekularen Abstand gesetzt wurden, der aus Röntgenbeugungsdaten ermittelt wurde ($\approx 3,5 \text{ \AA}$ [28]).

NMR chemische Verschiebungen wurden auf dem DFT(B3-LYP)/SVP-Niveau unter Verwendung von GIAOs ausgehend von der Monomer- und Trimerstruktur berechnet. Letztere wurden durch Verdrehen von drei Monomereinheiten gegeneinander um den Winkel, der aus den Rechnungen am Dimeren erhalten wurde, aufgebaut.

Um Festkörpereffekte auf die mittlere Schicht im Pentamer abschätzen zu können, wurde die Untersuchung der NMR chemischen Verschiebungen für Monomer und Trimer auf Hartree-Fock(HF)-Niveau unter Verwendung einer kleinen 3-21G-Basis wiederholt und zusätzlich die chemischen Verschiebungen des Pentameren berechnet.

Die verwendeten Methoden-/Basissatzkombinationen ergeben sich aus Kalibrierungsrechnungen an einem kleinen Modellsystem (Abbildung 2.8) für verschiedene DFT-Funktionale (B-LYP, B3-LYP, BP86[30]) und MP2 in Kombination mit unterschiedlichen Basissätzen (SVP, TZVP, TZVPP[16]). Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse befindet sich in Anhang B.2.1.

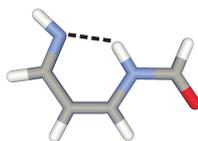


Abbildung 2.8: Testsystem zur Untersuchung der Anwendbarkeit der Methoden/Basissatzkombinationen, die in der quantenchemischen Studie verwendet wurden.

Monomer- und Stapelstruktur Sowohl DFT- als auch MP2-Rechnungen liefern Monomergeometrien mit etwas aus der Ebene herausgedrehten Substituenten (Abb. 2.9). Abstände und Winkel stimmen hinreichend zwischen den beiden Methoden überein, wobei der größte Unterschied bei dem Bipyrindyl Torsionswinkel mit einer Abweichung von 10° zwischen DFT- und MP2-Ergebnissen auftritt. Eine gute Übereinstimmung zwischen den unterschiedlichen Methoden ist essentiell für die Verlässlichkeit der erhaltenen Strukturinformation.

Im folgenden wurde die DFT-Struktur aus pragmatischen Gründen zum Aufbau des Dimerensystems für die Untersuchung des Verdrehungswinkels zwischen den Schichten nach Abb. 2.10 verwendet. Auf diese Weise wird der Verdrehungswinkel zu $28 \pm 5^\circ$ bestimmt. Daraus ergibt sich eine Ganghöhe von $15 \pm 3 \text{ \AA}$ was mit den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung (17.4 \AA) übereinstimmt.

Intermolekulare Wasserstoffbrücken als Strukturmerkmal sind nur bei starker Verdrehung der Substituenten denkbar. Um dieser Fragestellung nachgehen zu

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

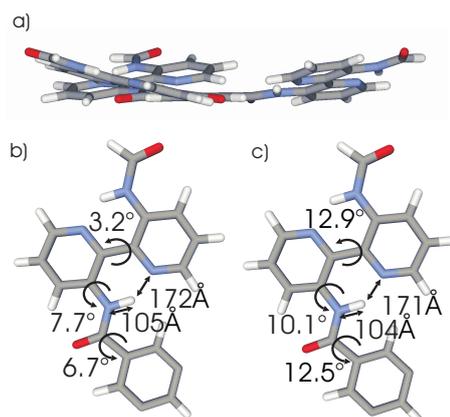


Abbildung 2.9: a) Quantenchemisch erhaltene Monomerstruktur von Molekül 1 b) und ausgewählte Strukturparameter für die b) DFT- und c) MP2-Geometrie von einem der Äste aus dem tatsächlichen System.

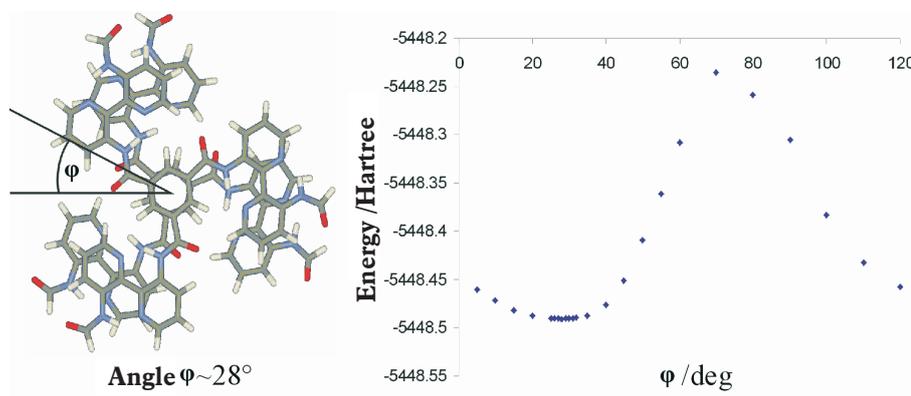


Abbildung 2.10: Dimeres System bei einem Verdrehungswinkel, der zur geringsten Energie führt und Diagramm, daß das Energieprofil für verschiedene Winkel darstellt; Zwischenscheibenabstand wie aus der Röntgenbeugung bestimmt (3.5 Å) [28].

können, wurde das Modellsystem Abb. 2.11 aus drei Substituenten gebildet, die auf den wie oben bestimmten Innerscheibenabstand gebracht wurden, struktur-optimiert. Hierbei zeigt sich keine nennenswerte Verdrehung, so daß darauf geschlossen werden kann, daß die Berücksichtigung von π - π Wechselwirkungen zur Erklärung des Stapelverhaltens ausreicht.

NMR chemische Verschiebungen Zur Überprüfung der gewonnenen Stapelstruktur und um die Signalzuordnung in experimentellen NMR Spektren zu ermöglichen, wurden für die Monomer- und die Trimerstruktur chemische Verschiebungen berechnet und mit experimentellen Festkörper- und Lösungsmittel-

2.3 Stapelstruktur von Systemen mit π - π Wechselwirkungen

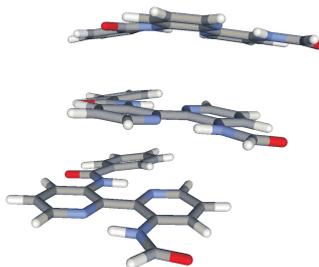


Abbildung 2.11: RI-DFT(B-LYP)/SVP Struktur des Testsystems zur Berücksichtigung möglicher intermolekularer H-Brücken

daten verglichen.⁴ Im experimentellen Spektrum (Abb. 2.12, untersucht wurde hierbei nur die Substanz mit Dodecyl-Rest) überlagern die Peaks, die von den aromatischen Protonen stammen, und können daher nicht einfach interpretiert werden. Die quantenchemischen Rechnungen erlauben hingegen die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen. Diese Zuordnung wurde bestätigt durch ^1H - ^1H -Zweiquantenspektren (hier nicht gezeigt), die Informationen über Nachbarschaftsbeziehungen von Kernen liefern. Abb. 2.12 zeigt das ^1H -Spektrum wie es aus den Rechnungen erhalten wird. Die auf DFT(B3-LYP)/SVP-Niveau berechneten chemischen Verschiebungen des Trimeren sind im Vergleich zu den Monomerwerten zu kleineren Werten verschoben. Die HF-Ergebnisse zeigen, daß durch die Berücksichtigung der übernächsten Nachbarmoleküle im Stapel eine Erniedrigung der ^1H chemischen Verschiebungen der aromatischen Wasserstoffatome und der Wasserstoffatome der inneren N-H-Brücke um ähnliche Werte wie durch die nächsten Nachbarn erreicht wird, wohingegen im Pentameren kein weiterer Effekt auf die äußere N-H-Brücke im Vergleich zum Trimeren beobachtet wird (vergl. Tabelle 2.5).

Tabelle 2.5: Entwicklung der ^1H chemischen Verschiebungen bei Berücksichtigung nächster und übernächster Nachbarn auf HF/3-21G-Niveau [ppm].

	Monomer \rightarrow Trimer	Trimer \rightarrow Pentamer
H-ortho	1,19	0,90
N-H (innere)	0,83	0,75
N-H (äußere)	0,89	0,13

Die chemischen Verschiebungen auf DFT-Niveau für das Pentamere können aufgrund dieser Daten abgeschätzt werden, wobei für die Wasserstoffatome am Aro-

⁴Die Festkörper-NMR-Experimente wurden von Anke Hoffmann und die Lösungsmitteldaten von Almuth Rapp aufgenommen, beide MPI für Polymerforschung Mainz, AK Prof. Dr. Spiess.

2 Strukturaufklärung supramolekularer Komplexe im Festkörper

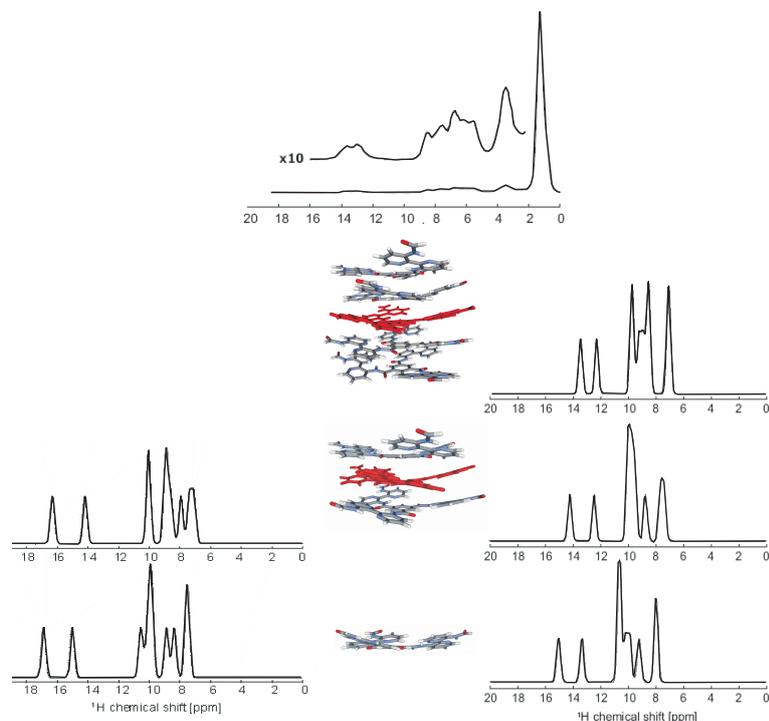


Abbildung 2.12: Festkörper ^1H NMR Spektrum (oben) im Vergleich zu den berechneten Spektren für Monomer und Trimer auf DFT(B3-LYP)/SVP-Niveau (links) sowie Monomer, Trimer und Pentamer auf HF/3-21G-Niveau (rechts). Bei Trimeren- und Pentamerenrechnungen wurde jeweils die mittlere Schicht betrachtet.

maten und in der inneren N-H-Brücke dieselbe Entwicklung der chemischen Verschiebungen wie beobachtet bei der Berücksichtigung nächster Nachbarn und keine weitere Erniedrigung der ^1H chemischen Verschiebung für die äußere N-H-Gruppe angenommen wird.

Tabelle 2.6: Chemische Verschiebungen wie berechnet für das Monomer, die mittlere Schicht des Trimeren und experimentelle Festkörper- und Lösungsmittel-NMR-Ergebnisse [ppm]; Pentamerendaten in Klammern abgeschätzt über HF/3-21G-Rechnungen

	Monomer	Trimer	(Pentamer)	...	Festkörper	Lösung
H-ortho	9,5	8,5	(7,5)	...	6,7	9,2
N-H (innere)	16,5	16,0	(15,5)	...	13,8	15,5
N-H (äußere)	14,6	13,8	(13,8)	...	13,0	14,3

Die beobachtete Abhängigkeit der ^1H chemischen Verschiebungen von der Stape-

2.3 Stapelstruktur von Systemen mit π - π Wechselwirkungen

lung ist Folge von langreichweitigen Ringstromeffekten [1].

Als Ergebnis der Anordnung der Moleküle im Stapel ist der π - π Stapeleffekt durch die nächsten Nachbarn stärker für die Protonen im Zentrum des Moleküls (z.B. die ortho-H und inneren NH) ausgeprägt, wie Tabelle 2.6 entnommen werden kann. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Lösungsmittel-NMR-Untersuchung, wie

Tabelle 2.7: Berechnete ^1H und ^{13}C chemische Verschiebungen für das Monomere und Trimere und gemessene Festkörper-NMR-Daten.

	^1H chemische Verschiebungen				^{13}C chemische Verschiebungen			
	Monomer	Trimer	...	Festkörper	Monomer	Trimer	...	Festkörper
ortho	9,5	8,5	...	6,7	130	131	...	128
4	10,1	9,7	...	7,3	127	126	...	127
5	7,1	6,7	...	5,7	122	121	...	122
6	7,9	7,6	...	6,7	135	135	...	138
4'	9,7	9,7	...	8,7	127	127	...	128
5'	7,2	7,0	...	6,0	123	122	...	122
6'	9,3	8,6	...	7,8	138	141	...	141
NH	16,5	16,0	...	13,8	-	-	...	-
NH'	14,6	13,8	...	13,0	-	-	...	-

sie von Meijer und Mitarbeitern [27] durchgeführt wurde, in der für abnehmende Konzentration alle aromatischen Signale eine Entschirmung durch Stapelung der Scheiben in Lösung zeigen. Die ^{13}C chemischen Verschiebungen erfahren nur kleine Stapeleffekte und die experimentellen chemischen Verschiebungen stimmen mit den für die Struktur des Trimeren quantenchemisch bestimmten gut überein (Tab.: 2.7).

Zusammenfassung der Ergebnisse Die Untersuchung der Stapelstruktur der C_3 -symmetrischen Systeme durch quantenchemische Rechnungen und Vergleich mit dem Experiment liefert ein konsistentes Bild. Die quantenchemisch ermittelte Stapelstruktur wird über die sich hieraus ergebende Ganghöhe durch Vergleich mit Röntgendaten bestätigt, wie durch den Vergleich von berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen. Desweiteren wurde bei Geometrieoptimierung des Trimerenstapels aus Substituenten kein Hinweis auf intermolekulare H-Brücken im System gefunden. Die Bildung der helikalen Überstruktur kann damit maßgeblich auf π - π Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden am Beispiel des CCSD(T)-Verfahrens

Ein Problem der Quantenchemie besteht darin, daß die Standard-Methode für hochgenaue Rechnungen, das “Coupled-Cluster Singles-Doubles”-Verfahren mit störungstheoretischer Behandlung der Dreifachanregungen (CCSD(T)), nur für Systeme mit wenigen Atomen anwendbar sind. Die Implementierung von Algorithmen und Techniken zur Steigerung der Effizienz hochkorrelierter Rechnungen spielt daher eine wichtige Rolle in der Quantenchemie.

In diesem Kapitel wird nach einer kurzen Diskussion der (T)-Korrektur, dem zeitintensivsten Schritt in einer CCSD(T)-Rechnung, auf Möglichkeiten zur Reduktion des Rechenaufwandes dieser Methode durch Parallelisierung und Skalenreduktion durch Faktorisierung eingegangen. Die vorgestellten Techniken wurden in das Programmpaket ACESII[6] implementiert.

3.1 CCSD-Verfahren mit Triples-Korrektur (CCSD(T))

Die (T)-Korrektur ist eine effiziente Möglichkeit, ausgehend vom “Coupled-Cluster Singles-Doubles”(CCSD)-Modell (vergl. Kapitel A.4) Dreifach-Anregungen in den Amplituden zu berücksichtigen. Dazu wird je ein Term vierter und fünfter Ordnung Störungstheorie auf die CCSD-Energie aufaddiert, wobei zur Berechnung der Korrekturterme die konvergierten CCSD-Amplituden verwendet werden.

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^{[4]} + E_{ST}^{[5]} \quad (3.1)$$

Die Energiebeiträge $E_T^{[4]}$ und $E_{ST}^{[5]}$ ergeben sich aus Gl. 3.2 und 3.3, wobei die Indizes i,j und k besetzte, a,b und c virtuelle Orbitale bezeichnen.

3.1 CCSD-Verfahren mit Triples-Korrektur (CCSD(T))

$$E_T^{[4]} = \frac{1}{36} \sum_{i,j,k=1}^{N_{occ}} \sum_{a,b,c=1}^{N_{virt}} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \quad (3.2)$$

$$E_{ST}^{[5]} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,k=1}^{N_{occ}} \sum_{a,b,c=1}^{N_{virt}} \langle jk || bc \rangle t_i^a t_{ijk}^{abc} \quad (3.3)$$

mit den Dreifachanregungs-Amplituden t_{ijk}^{abc} aus

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = P(k|ij)P(a|bc) \sum_{d=1}^{N_{virt}} \langle bc || dk \rangle t_{ij}^{ad} - P(i|jk)P(c|ab) \sum_{l=1}^{N_{occ}} \langle lc || jk \rangle t_{il}^{ab}. \quad (3.4)$$

Durch den Permutationsoperator $P(x|yz)$ werden die Vertauschungen der Indizes x mit y und x mit z erhalten, z.B.

$$P(a|bc) \sum_{d=1}^{N_{virt}} \langle bc || dk \rangle t_{ij}^{ad} = \sum_{d=1}^{N_{virt}} (\langle bc || dk \rangle t_{ij}^{ad} - \langle ac || dk \rangle t_{ij}^{bd} - \langle ba || dk \rangle t_{ij}^{cd}). \quad (3.5)$$

Durch D_{ijk}^{abc} wird der Orbitalenergienenner bezeichnet,

$$D_{ijk}^{abc} = \frac{1}{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c}, \quad (3.6)$$

wobei ε_i die Orbitalenergie des i -ten Orbitals darstellt. Die gemeinsame Verwendung der beiden Korrekturterme und die spezielle Wahl des Terms fünfter Ordnung aus mehreren möglichen läßt sich über eine auf dem CCSD-Verfahren basierende störungstheoretische Betrachtung motivieren[31].

Die Berechnung der Energiebeiträge erfolgt separat für die verschiedenen i, j, k -Kombinationen, um Speicherengpässe zu umgehen. Diese Implementierungsstrategie läßt sich zur Parallelisierung der (T)-Korrektur ausnutzen, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben wird.

Effiziente Implementierung Eine effiziente Implementierung der (T)-Korrektur setzt voraus, daß die auftretenden Symmetrien bzgl. Spin und Orbitalen ausgenutzt werden. Als einfacheres Analogon zu der nachfolgend dargestellten Vorgehensweise wird im Anhang (Kapitel C.1) die Spinadaptierung für den MP2-Fall durchgesprochen.

Die folgenden Spinfälle treten in den Amplituden auf, wobei ein Index mit β -Spin

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

durch Balken gekennzeichnet ist:

$$\alpha\alpha\alpha : t_{ijk}^{abc} \quad (3.7)$$

$$\beta\beta\beta : t_{ijk}^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \alpha\alpha\beta : t_{ijk}^{abc} &= -t_{jik}^{bc\bar{a}} = t_{ijk}^{bc\bar{a}} = -t_{jki}^{b\bar{a}c} = t_{jik}^{b\bar{a}c} \\ &= -t_{jik}^{b\bar{a}c} = t_{jik}^{\bar{a}bc} = -t_{jik}^{\bar{a}bc} = t_{ijk}^{\bar{a}bc} \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \beta\beta\alpha : t_{kij}^{\bar{c}\bar{a}\bar{b}} &= -t_{ikj}^{\bar{c}\bar{a}\bar{b}} = t_{ijk}^{\bar{c}\bar{a}\bar{b}} = -t_{kij}^{\bar{a}\bar{c}\bar{b}} = t_{ikj}^{\bar{a}\bar{c}\bar{b}} \\ &= -t_{ijk}^{\bar{a}\bar{c}\bar{b}} = t_{kij}^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = -t_{ikj}^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = t_{ijk}^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Der Aufwand zur Berechnung der dreifachangeregten Amplituden

$$D_{ijk}^{abc}t_{ijk}^{abc} = P(k|ij)P(a|bc) \sum_{d=1}^{N_{virt}} \langle bc||dk \rangle t_{ij}^{ad} - P(i|jk)P(c|ab) \sum_{l=1}^{N_{occ}} \langle lc||jk \rangle t_{il}^{ab} \quad (3.11)$$

ergibt sich nach Durchführen der Permutationen und Zusammenfassen identischer Terme aus folgenden Gleichungen

$$\alpha\alpha\alpha : 36 \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} \left[\sum_{d=1}^{N_{virt}} \langle bc||dk \rangle t_{ij}^{ad} + \dots - \sum_{l=1}^{N_{occ}} \langle lc||jk \rangle t_{il}^{ab} - \dots \right] \quad (3.12)$$

$$\alpha\alpha\beta : 8 \sum_{i<j,\bar{k}} \sum_{a<b,\bar{c}} \left[\sum_{d=1}^{N_{virt}} \langle bc||dk \rangle t_{ij}^{ad} + \dots - \sum_{l=1}^{N_{occ}} \langle lc||jk \rangle t_{il}^{ab} - \dots \right] \quad (3.13)$$

$$\text{Aufwand } \alpha\alpha\alpha \hat{=} \beta\beta\beta, \quad \alpha\alpha\beta \hat{=} \beta\beta\alpha$$

zu

$$2\left(\frac{1}{4}n^3N^4 + \frac{1}{4}n^4N^3\right) + 2(2n^3N^4 + 2n^4N^3) = \frac{9}{2}n^3N^4 + \frac{9}{2}n^4N^3 \quad (3.14)$$

mit n als der Anzahl der besetzten Orbitale und N der Menge an unbesetzten Orbitalen.

Im RHF-Fall entspricht nun $t^{\alpha\alpha\alpha}$ dem Fall $t^{\beta\beta\beta}$ und $t^{\alpha\alpha\beta}$ entspricht $t^{\beta\beta\alpha}$. Dadurch wird der Rechenaufwand bereits um die Hälfte reduziert.

Um den optimalen Rechenaufwand zu erhalten, können noch weitere Eigenschaften der Amplituden ausgenutzt werden. Zunächst kann $t^{\alpha\alpha\alpha}$ durch die Summe aus drei $t^{\alpha\alpha\beta}$

$$t_{ijk}^{abc} = t_{ijk}^{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} + t_{ijk}^{\bar{a}\bar{c}\bar{b}} + t_{ijk}^{\bar{b}\bar{a}\bar{c}} \quad (3.15)$$

dargestellt werden. Diese Aussage erhält man durch Ausschreiben der Amplituden unter Verwendung der bei der Spinadaptierung des MP2-Energieausdrucks gefundenen Gleichungen.

Aus der Überlegung heraus, daß in den verbleibenden $t^{\alpha\alpha\beta}$ 72 Kombinationsmöglichkeiten für Amplituden und Integrale existieren (9 Amplituden mit gleichen

Indizes mit je 8 Termen) aber nur 36 Amplituden/Integralkombinationen auftreten können (9 Triples * 4 Möglichkeiten, α - und β -Spins auf die Terme zu verteilen), muss der Aufwand noch um einen Faktor zwei reduzierbar sein. Dazu werden ‘‘Skelettamplituden’’ \bar{t}_{ijk}^{abc} eingeführt [32], wobei i,a sowie j,b und k,c den gleichen Spin besitzen. Die Summation erfolgt dann über $i \leq j \leq k$ (ohne $i = j = k$) und alle Kombinationen a,b,c. Ausschreiben der Skelettamplituden in Integrale und Doppelamplituden führt zur Darstellung der Triples-Amplituden durch

$$t_{ij\bar{k}}^{ab\bar{c}} = \bar{t}_{ijk}^{abc} - \bar{t}_{ijk}^{bac}. \quad (3.16)$$

Die restlichen Triples können analog dargestellt werden. Eine Liste der auftretenden Skelett-Größen befindet sich in Abschnitt C.2. Damit ergibt sich der Rechenaufwand zur Bestimmung der Amplituden zu $n^3N^4 + n^4N^3$.

Die Beschreibung der Triples-Amplituden über die vorgestellten Skelettgrößen bildet in Kapitel 3.3 den Ausgangspunkt für die Skalenreduktion von CCSD(T) über Faktorisierung.

3.2 Parallelisierung der (T)-Korrektur

Eine Möglichkeit zur Vergrößerung des Anwendungsbereiches quantenchemischer Methoden ist die Parallelisierung der verwendeten Programme. Unter einer parallelen Ausführung versteht man das (automatische) Aufteilen und gleichzeitige Abarbeiten von Anweisungsblöcken durch mehrere CPUs im Gegensatz zu einer seriellen Rechnung, bei der ein Programm vollständig von einer einzelnen CPU ausgeführt wird. Der Nutzen einer parallelen Implementierung läßt sich leicht anhand des Skalenverhaltens des CCSD(T)-Verfahrens (siehe Kapitel 3.1) verdeutlichen. Der rechenzeitintensivste Schritt bei einer solchen Rechnung ist hierbei die (T)-Korrektur mit einer Skalierung von $\mathcal{O}(N^7)$ mit N der Anzahl der Basisfunktionen im Vergleich zum CCSD-Verfahren mit einem Skalenverhalten von $\mathcal{O}(N^6)$. In großen CCSD(T)-Rechnungen ist der Anteil der (T)-Korrektur an der Gesamtrechenzeit somit dominant. Eine Verdopplung der Systemgröße führt bei einem Skalenverhalten von $\mathcal{O}(N^7)$ zu einer etwa 130fach höheren Rechenzeit. Während z.B. ein Monomer in einer Woche untersucht werden kann, erfordert das entsprechende Dimere bereits Jahre an Rechenzeit, so daß die zweite Rechnung seriell nicht durchführbar ist. Unter Voraussetzung 100%iger Skalierung könnte diese Studie mit 130 CPUs parallel aber in der gleichen Zeit wie für das Monomere durchgeführt werden.

Ausgangspunkt der weiteren Betrachtung ist der rein serielle Programmcode des Quantenchemiepaketes ACESII [6]. Den zentralen Punkt bilden die Berechnung von Energien und Eigenschaften von Molekülen. Für die Parallelisierung von ACESII wird an der (T)-Korrektur angesetzt, da diese (wie diskutiert) den für die Rechenzeit dominanten Schritt in einer CCSD(T)-Rechnung darstellt. Neben der Rechenzeit können auch Festplatten- und Speicherbedarf die Durchführung

einer Rechnung verhindern. Diese Punkte können ähnlich abgearbeitet werden.

Verwendete Computer-Architektur Zwei Arten von Computer-Architektur kommen für parallele Anwendungen in Betracht: Das “Symmetric Multiprocessing (SMP)” und das “Massively Parallel Processing (MPP)”. Bei SMP werden Speicher und I/O Ressourcen unter den CPUs aufgeteilt, während bei MPP jede CPU ihren eigenen Speicher und üblicherweise auch eigenes I/O verwendet. Dadurch ergibt sich für MPP Maschinen (z.B. einem Cluster aus PCs mit je einer CPU) im Gegensatz zu SMP Rechnern (z.B. 16 Kern Opteron) das Problem der Datenkommunikation, sobald Information zwischen den Rechnern ausgetauscht werden muss. Für das Erstellen paralleler Programme für MPP-Systeme bedeutet dies, daß die Anwendung so aufgeteilt werden muß, daß die Kommunikation minimal wird. Ideal hierfür ist die Parallelisierung über lange Schleifen, bei denen nur eine Inkrementierung der Einzelergebnisse erfolgt. Der Nachteil von SMP-Maschinen besteht in der gemeinsamen Nutzung des I/O Bus-Systems, das zu Engpässen führen kann. Zusätzlich ist die Anschaffung von SMP-fähigen Maschinen gegenüber einem MPP-Cluster deutlich teurer. Die Parallelisierung von ACESII findet daher mit Blick auf die Anwendbarkeit auf einer MPP-Architektur statt. Als Umgebung für die Parallelisierung wurde LAM-MPI [33, 34] verwendet. Die Testrechnungen für Energien wurden auf XEON em64t, mit einer Taktrate von 3,4 GHz, 12 GB DDR-333 Hauptspeicher und 6*300 GB SATA-Platten durchgeführt. Analytische Ableitungen wurden auf AMD3500+, getaktet auf 2,2 GHz, mit 4GB DDR-400 Speicher und 2*160 GB SATA-Festplatten bei einer 1 Gigabit Ethernet-Verbindung berechnet.

Parallelisierung von CCSD(T)-Energieberechnungen Zunächst wurde die Berechnung von (T)-Energien parallelisiert. Der zeitbestimmende Schritt wird hierbei von einer Schleife über die besetzten Orbitale i, j und k eingeschlossen (Gl. 3.2). In jedem Schritt wird ein Energiewert erhalten, der zur Gesamtenergie aufaddiert wird. Eine solche Struktur läßt sich einfach parallelisieren. Dazu wird die Schleife in einzelne Blöcke zerlegt, indem der Rang jedes Prozesses abgefragt und entsprechend die Operationen übersprungen oder ausgeführt werden. Die einzelnen Blöcke erfordern dabei jeweils ähnliche Rechenzeiten, so daß Probleme durch Warten auf Information von einer CPU (“load balancing”) ausbleiben. Nach Abarbeiten eines Blockes wird jeweils ein Energieinkrement erhalten. Nach Ende der Schleife werden die Teilenergien kommuniziert und aufaddiert. Im Fall der (T)-Energie muß also pro Prozess nur eine einzige Zahl kommuniziert werden. Die Beispiele in Tab. 3.1 zeigen, daß die parallel berechneten (T)-Energien ein nahezu perfektes Skalenverhalten mit der Zahl der verwendeten CPUs aufweisen.

Tabelle 3.1: Rechenzeit in Sekunden für Formaldehyd [(T)-Korrektur mit einer cc-pCVQZ- und cc-pV5Z-Basis] für 1, 2, 4 und 8 CPUs; Skalierung in Klammern angegeben

CPUs	cc-pV5Z	cc-pCVQZ
1	8802 (100%)	5420 (100%)
2	4464 (50%)	2700 (50%)
4	2238 (25%)	1342 (25%)
8	1107 (13%)	686 (13%)

In der Praxis wurde auf allen Maschinen zunächst eine CCSD-Rechnung durchgeführt, um alle Integrale usw. lokal vorliegen zu haben, und danach die (T)-Korrektur parallel abgearbeitet. Im weiteren Projektverlauf wurde der CCSD-Programmcode ebenfalls parallelisiert,¹ um eine optimale Implementierung zu erreichen.

Parallelisierung von Ableitungen der (T)-Korrektur Die analytischen Ableitungen der (T)-Korrektur erster Ordnung (z.B. Geometrie) und zweiter Ordnung (z.B. NMR chemische Verschiebungen) weisen die gleiche Schleifenstruktur wie die Energieberechnung auf. Entsprechend kann die Parallelisierung völlig analog durchgeführt werden. Eine zusätzliche Komplikation ergibt sich dadurch, daß als Teilergebnisse größere Datenmengen vorliegen, die zu Gesamtgrößen zusammengebaut werden müssen. Im Fall von Gradienten des CCSD(T)-Verfahrens muß z.B. die Zwei-Teilchen-Dichtematrix $\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}$ und im Fall von analytischen zweiten Ableitungen [35] die Ableitung der Zwei-Teilchen-Dichtematrix $\frac{\partial\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}}{\partial x}$, d.h. $\mathcal{O}(N^4)$ -Größen, kommuniziert werden.

Die Problematik kann durch ein einfaches Beispiel verdeutlicht werden. Ein typisches Gigabit Ethernet erreicht Übertragungsgeschwindigkeiten von bis zu 60 MB/s. Bei angenommener verlustfreier Kommunikation zeigt Tab C.4, daß die Anzahl an Kommunikationsschritten möglichst gering gehalten werden muß.

Tabelle 3.2: Zeit für die Kommunikation einer 1 GB großen Liste auf die angegebene Anzahl an Knoten bei angenommener Übertragungsrate von 60 MB/s

CPUs	1	2	4	8	16
Zeit	0 Sek	34 Sek	68 Sek	136 Sek	4,5 Min
CPUs	32	64	128	256	
Zeit	9 Min	18 Min	36 Min	1 Std 12 Min	

¹Das CCSD-Verfahren wurde von Michael Harding, Physikalische Chemie, Universität Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Gauss, und Dr. Alexander Auer, Physikalische Chemie, Technische Universität Chemnitz, parallelisiert.

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

Die für den Datentransfer implementierte Routine ist in Anhang C.4 angegeben. In Tab. 3.3 wird die Anwendbarkeit auf NMR chemische Verschiebungsrechnungen an einem Beispiel gezeigt.

Tabelle 3.3: Rechenzeit in Sekunden für NMR chemische Verschiebungen von Formaldehyd [(T)-Korrektur mit einer cc-pVTZ Basis] für 1, 4 und 8 Knoten; Skalierung in Klammern angegeben

CPUs	1	4	8
Zeit	223 (100%)	120 (54%)	99 (44%)

Das Skalenverhalten ist, bedingt durch die Kommunikationsschritte, nicht mehr optimal. Bereits für kleine Clustergrößen (z.B. 8 PCs) ist der Rechenzeitgewinn mit einem Faktor von 2,25 im Vergleich zur seriellen Rechnung nicht befriedigend. Einen möglichen Ausweg bildet die Zerlegung der zu kommunizierenden Daten in kleinere Blöcke, die direkt verarbeitet werden können.

Zusammenfassung der Ergebnisse Die Parallelisierung der Berechnung von molekularen Energien sowie ersten und zweiten Ableitungen der (T)-Korrektur erweitert die Anwendbarkeit dieser Methode erheblich. Die parallele Berechnung der Energie auf einer MPP-Architektur zeigt optimales Skalierungsverhalten mit der Anzahl der verwendeten Knoten. Für Eigenschaften, bei denen größere Datenmengen ausgetauscht werden, gilt dagegen, daß die notwendige Kommunikation zu deutlichen Einbußen bei der Effizienz führt. In diesen Fällen lassen sich mit kleinen Clustergrößen (z.B. 8 CPUs) lediglich Geschwindigkeitsgewinne bis zu etwa dem 2,5fachen einer seriellen Rechnung erzielen. In Folgeprojekten können die der (T)-Korrektur vorgelagerten Routinen (HF-SCF, CCSD) durch die einfache hier gezeigte Vorgehensweise parallelisiert werden.

3.3 Reduktion des Skalenverhaltens des CCSD(T)-Verfahrens

Durch die Parallelisierung von Methoden lassen sich verschiedene Engpässe umgehen. Berechnungen für Systeme mit doppelter derzeit seriell berechenbarer Größe erfordern auf CCSD(T)-Niveau und gleichem Basissatz bei 100%-iger Skalierung der Parallelisierung aber die Verwendung von 130 CPUs. Ein 4-mal größeres System ist durch einen parallelen Code damit nur unter extremem Ressourcenaufwand zugänglich. Einen Ausweg bilden Techniken zur Reduktion des Skalenverhaltens. Neben sogenannten lokalen Anätzen zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation [62] existieren u.a. Implementierungen, die durch Zerlegung des Energienenners und anschließende Faktorisierung mit Integralen und Amplituden eine Reduktion des Skalenverhaltens erreichen [36, 37]. Die selbe Möglichkeit

3.3 Reduktion des Skalenverhaltens des CCSD(T)-Verfahrens

besteht bei der Zerlegung von Integralen [38]. Die lokalen Methoden benötigen üblicherweise eine Einteilung in Bereiche für starke und schwache Wechselwirkungen mit einem Elektronenpaar (Domänen), was bislang nicht routinemäßig durchführbar ist. Der Ansatz über Faktorisierung erfordert dagegen keine derartige Einteilung. Sofern der durch die vorgelagerte Zerlegung eingeführte Fehler bestimmbar und kontrollierbar ist, kann durch diesen Ansatz ein Ergebnis mit wählbarer Genauigkeit erreicht werden.

Skalenreduktion über Faktorisierung Die (T)-Korrektur besteht wie in Kapitel 3.1 gezeigt aus einem Beitrag vierter und fünfter Ordnung der Störungstheorie. Die CPU-Zeit skaliert für den Term vierter Ordnung mit $\mathcal{O}(N^7)$ und für den Term fünfter Ordnung mit $\mathcal{O}(N^6)$, wobei N die Zahl der Basisfunktionen darstellt. Der problematische Term zum Erreichen einer $\mathcal{O}(N^6)$ -Skalierung ist also der Beitrag vierter Ordnung. Der entsprechende Energieterm

$$E^{(4)} = \frac{1}{36} \sum_{i,j,k=1}^{N_{occ}} \sum_{a,b,c=1}^{N_{virt}} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \quad (3.17)$$

bildet daher den Ausgangspunkt der weiteren Betrachtung. Die Indices i,j und k bezeichnen besetzte, a,b und c virtuelle Orbitale. Die Amplituden t_{ijk}^{abc} werden nach

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = P(k|ij)P(a|bc) \sum_{d=1}^{N_{virt}} \langle bc||dk \rangle t_{ij}^{ad} - P(i|jk)P(c|ab) \sum_{l=1}^{N_{occ}} \langle lc||jk \rangle t_{il}^{ab} \quad (3.18)$$

gebildet. Das Problem kann anhand eines der auftretenden Terme erklärt werden. Der Teilenergieausdruck

$$\sum_{m,n=1}^{N_{virt}} \sum_{i,j,k=1}^{N_{occ}} \sum_{a,b,c=1}^{N_{virt}} \frac{\langle bc||mk \rangle \langle ab||nk \rangle t_{ij}^{am} t_{ji}^{cn}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c} \quad (3.19)$$

skaliert mit $\mathcal{O}(N_{occ}^3 N_{virt}^4)$. Der Energienenner verhindert eine Faktorisierung in die farblich unterlegten Terme, deren Berechnung jeweils einen $\mathcal{O}(N_{occ} N_{virt}^5)$ - bzw. $\mathcal{O}(N_{occ}^2 N_{virt}^4)$ -Schritt darstellt. Eine Lösung besteht in der Zerlegung des Nenners gemäß

$$\frac{1}{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c} \rightarrow \sum_{p=1}^{N_\delta} M(p)_k^{bc} M(p)_{ij}^a \quad (3.20)$$

mit dem Zerlegungsrang N_δ . Diese einfache Betrachtung illustriert, daß

1. auf diese Weise ein $N_\delta N^6$ -Verfahren erreichbar sein sollte, und daß
2. die Effizienz des Algorithmus stark von der Anzahl an Zerlegungsvektoren und damit der Art der Zerlegung abhängt.

Entsprechend behandeln die folgenden Kapitel die Wahl der Zerlegung und die Ausarbeitung/Implementierung einer skalenreduzierten Korrektur für Dreifachanregungen anhand des Beitrags vierter Ordnung.

3.4 Zerlegungen des Energienenners

Die Effizienz des angestrebten N^6 -Verfahrens ist von der Anzahl an Zerlegungsvektoren als Vorfaktor abhängig. Aus diesem Grund muß eine Zerlegung gewählt werden, die bei möglichst kleinem Zerlegungsrang akzeptable Fehler (je nach Fragestellung im Bereich von Milli- oder Mikrohartree) in der Energieberechnung liefert. Die im folgenden vorgestellten und innerhalb dieser Arbeit implementierten Zerlegungen sind allgemein für Größen der Form $\frac{1}{x+y}$ anwendbar, so daß die Anwendung der Ergebnisse nicht auf den konkreten Fall eines Energienenners beschränkt ist.

3.4.1 Zerlegung über Laplacetransformation

Ein einfacher Ansatz zur Faktorisierung des Energienenners geht auf Almlöf und Häser [39, 40] zurück und wurde in einer linear skalierenden MP2-Implementierung [41], die einen Atomorbital-Formalismus verwendet, eingesetzt. Der Energienenner wird dabei über Laplacetransformation zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k} &= \int_0^\infty \exp(-(\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k)t) dt \\ &= \int_0^\infty \exp((- \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_i)t) \exp(-\epsilon_c + \epsilon_j + \epsilon_k)t) dt \end{aligned} \quad (3.21)$$

zerlegt. Das Integral wird numerisch ausgewertet. In dieser Arbeit wurde dazu eine Gauss-Legendre Quadratur verwendet. Die so gewonnenen Faktoren können mit Integralen und Amplituden verrechnet werden.

3.4.2 Cholesky Zerlegung des Energienenners

Eine weitere Möglichkeit, den Energienenner D_{ijk}^{abc} in zwei Faktoren M_i^{bc} und M_{jk}^a aufzuteilen, ist die hierzu von Koch und de Meras vorgeschlagene Cholesky-Zerlegung[42]. Bedingung für die Anwendbarkeit der Zerlegung ist eine positiv-semidefinite symmetrische Matrix. Allgemein wird dadurch eine Matrix $\underline{\underline{M}}$ in Dreiecksmatrizen $\underline{\underline{L}}$ gemäß

$$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{L}} \underline{\underline{L}}^T \quad (3.22)$$

faktorisiert. Die Zerlegung selbst ist numerisch stabil, wie von Wilkinson gezeigt wurde [43]. Der Energienenner ist nicht symmetrisch, läßt sich aber durch Einführen von

$$D_p^q = \frac{1}{w_p + w_q}, \quad (3.23)$$

wobei w_p als Vektor gemäß

$$\omega = \left(\begin{array}{c} \vdots \\ \varepsilon_a - \varepsilon_i - \varepsilon_j \\ \vdots \\ \hline \vdots \\ \varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b \\ \vdots \end{array} \right) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{virt-occ-occ} \\ \\ \\ \text{virt-occ+virt} \end{array}$$

definiert ist, in eine symmetrische Matrix einbetten. Der Orbitalenergienenner befindet sich damit in der linken unteren Ecke der so definierten Supermatrix (vergl. Abb. 3.1), deren Elemente als M_p^q bezeichnet werden.

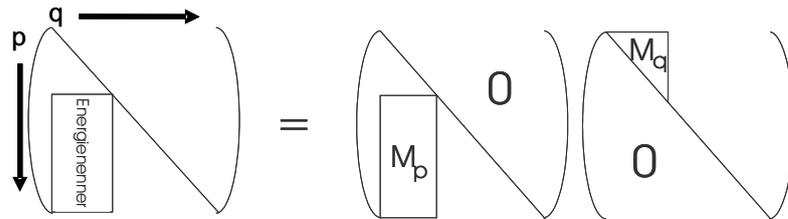


Abbildung 3.1: Struktur der auftretenden Matrizen mit eingezeichneter Lage des Energienenners und der relevanten zerlegten Größen.

In einer positiv-definiten Matrix sind die Diagonalelemente die numerisch signifikantesten, so daß über diese Elemente eine Auswahl der relevanten Vektoren (Terminologie: Cholesky-Vektoren) getroffen werden kann. Im Gegensatz zum allgemeinen Fall, in dem das Cholesky-Verfahren iterativ durchgeführt werden muß, läßt sich die Zerlegung der Triples-Amplituden analytisch formulieren [42]. Ein Diagonalelement ergibt sich zu

$$M_i^i = \frac{1}{2w_p} \prod_{m=1}^{n-1} \left(\frac{w_p - w_{J_m}}{w_p + w_{J_m}} \right)^2 \quad (3.24)$$

Dabei wird das p -Vektorelement der bereits abgearbeiteten Diagonalelemente vor der Zerlegung mit p_J bezeichnet.

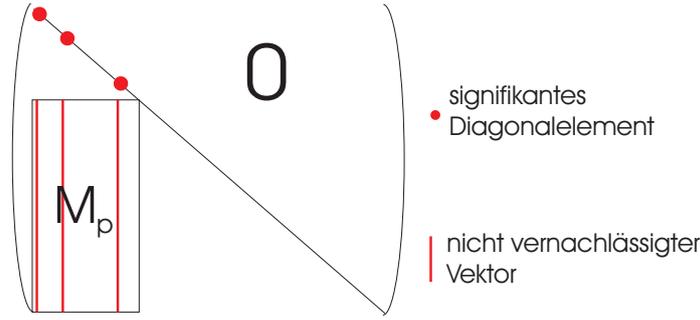


Abbildung 3.2: Schaubild zur Verdeutlichung der verwendeten Vektoren durch Test über die Diagonalelemente.

Die Struktur der Zerlegung ermöglicht es, vor der Rechnung eine bestimmte Genauigkeit der Näherung vorzugeben. Nach Verwendung eines Vektors kann durch das Diagonalelement der Beitrag des nächstfolgenden Vektors zur Energie abgeschätzt und somit ohne Mehraufwand an die vorgegebene Genauigkeit angenähert werden (vergl. hierzu Abb. 3.2). Die einzelnen Vektorelemente ergeben sich aus:

$$M_p^n = \frac{\sqrt{2w_{J_n}}}{w_p + w_{J_n}} \prod_{m=1}^{n-1} \left(\frac{w_p - w_{J_m}}{w_p + w_{J_m}} \right) \quad (3.25)$$

$$(3.26)$$

Der Energienerner lässt sich mit Hilfe dieser Vektoren durch

$$D_{pq} \approx \sum_{n=1}^{N_\delta} M_p^n M_q^n \quad (3.27)$$

annähern.

3.4.3 Rationale Approximation

Die im folgenden vorgestellten Näherungen “Rationale Approximation”, “Sinc-Interpolation”, “Sinc-Quadratur” sowie die “Exponentialsummen-Approximation” zur Zerlegung der Größe $\frac{1}{x+y}$ wurden von Hackbusch und Mitarbeitern (MPI Mathematik in den Naturwissenschaften, Leipzig) entwickelt [44].

Die “Rationale Approximation”

$$\frac{1}{x+y} = \sum_{k=1}^k \Phi_k(x) \Psi_k(y) \quad (3.28)$$

basiert auf der Verwendung von rationalen Funktionen $\Phi_k(x)$ und $\Psi_k(y)$. Ausgehend von der Identität

$$\frac{1}{x+y} - \frac{2\omega}{(\omega+x)(\omega+y)} = \frac{\omega-x}{\omega+x} \frac{\omega-y}{\omega+y} \frac{1}{x+y} \quad (3.29)$$

($\omega \geq 0$ beliebig) läßt sich die Gleichung

$$\frac{1}{x+y} \approx \sum_{\mu=0}^{k-1} 2\omega_{\mu+1} \frac{r_{\mu}(x)}{\omega_{\mu+1}+x} \frac{r_{\mu}(y)}{\omega_{\mu+1}+y} \quad \text{mit} \quad r_{\mu}(\chi) := \prod_{m=1}^{\mu} \frac{\omega_m - \chi}{\omega_m + \chi} \quad (3.30)$$

ableiten. Für $k = 2^p$ sind die optimalen Parameter leicht rekursiv berechenbar. Seien $\omega_1(a, b, k) < \omega_2(a, b, k) < \dots < \omega_k(a, b, k)$, $1 \leq i \leq k$, die gesuchten Parameter. Dann gilt mit $1 \leq i \leq k$

$$\omega_{k+1-i}(a, b, k) = ab/\omega_i(a, b, k) \quad (3.31)$$

$$\omega_{2k+1-i}(a, b, 2k) = \omega_i(\sqrt{ab}, \frac{a+b}{2}) + \sqrt{\omega_i(\sqrt{ab}, \frac{a+b}{2}, k)^2 - ab} \quad (3.32)$$

Wegen Gl. 3.31 braucht man nur die ω_j mit $k/2 \leq j \leq k$, die sich aber gemäß Gl. 3.32 aus den $\omega_i(\sqrt{ab}, \frac{a+b}{2}, k/2)$ ergeben. Die Rekursion endet bei

$$\omega_1(a, b, 1) = \sqrt{ab}. \quad (3.33)$$

Die Restgröße δ_k ergibt sich aus der Rekursion

$$\delta_k = (\sqrt{b_p} - \sqrt{a_p})/(\sqrt{b_p} + \sqrt{a_p}), \quad (k = 2^p) \quad (3.34)$$

mit $a_0 = a, b_0 = b, a_{i+1} = \sqrt{a_i b_i}$ und $b_{i+1} = \frac{1}{2}(a_i + b_i)$, $0 \leq i \leq p - 1$. Man kann mit Gl. 3.34 testen, ob der gewählte Separationsrang k für die gewünschte Genauigkeit ausreicht. In Abb. 3.3 wird die Berechnung der nötigen Parameter für den Separationsrang $K = 8$ über die unterschiedlichen Rekursionen dargestellt.

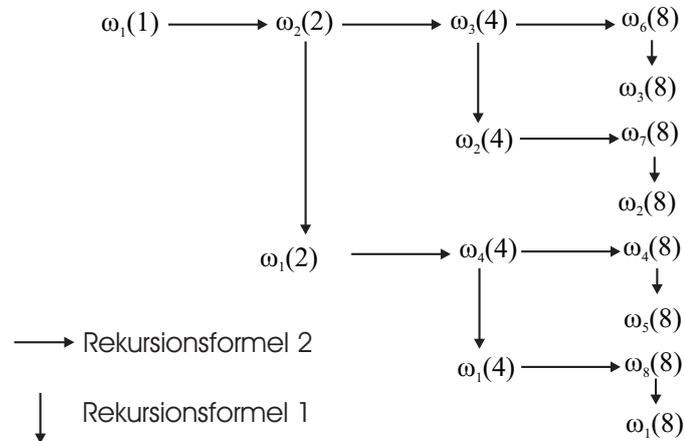


Abbildung 3.3: Schaubild zur Berechnung aller nötigen Größen für einen Separationsrang $K = 8$. Rekursionsformel 1 entspricht der Anwendung von Gl. 3.31 und Rekursionsformel 2 der Anwendung von Gl. 3.32.

Ein Vorteil dieser Zerlegung besteht in der exakten Darstellung des relativen Fehlers durch die berechenbare Größe δ_k nach Gl. 3.34.

3.4.4 Sinc-Interpolation

Die ‘‘Sinc-Interpolation’’ bildet zum einen die Grundlage für die weiter unten beschriebene Sinc-Quadratur zur Zerlegung der Größe $\frac{1}{x+y}$, zum anderen kann der Energienenner durch die Sinc-Interpolation selbst zerlegt werden.

Ausgehend von der Sinc-Funktion

$$\text{sinc}(x) := \frac{\sin(\pi x)}{\pi x}; \quad \text{sinc}(0) := 1 \quad (3.35)$$

wird hierbei definiert

$$S(k, h) := \text{sinc}\left(\frac{x}{h} - k\right) = \frac{\sin[\pi(x - kh)/h]}{\pi(x - kh)/h}, \quad (3.36)$$

wobei $h > 0$ eine zu wählende Schrittweite und k der Separationsrang ist.

Die vollständige Sinc-Interpolierende (zur Schrittweite h) ist

$$C(f, h) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} f(kh)S(kh) \quad (3.37)$$

(Konvergenz vorausgesetzt). Die abgebrochene Sinc-Interpolierende ist

$$C_N(f, h) := \sum_{k=-N}^N f(kh)S(k, h). \quad (3.38)$$

Zur Anwendung auf $1/(x + y)$ (mit der Annahme $x, y \in [1, A]$) wählt man z.B. die Transformation $x = \cosh(\chi)$. Dann ist

$$f(\chi, y) := \frac{1}{y + \cosh(\chi)} \quad (3.39)$$

als Funktion in χ mit einem weiteren Parameter y anzusehen. Sinc-Interpolation bezüglich χ liefert

$$f(\chi, y) \approx \sum_{k=-N}^N f(kh, y)S(k, h)(\chi). \quad (3.40)$$

Rücktransformation mit $\chi = \text{arcosh}(x)$ führt auf

$$\frac{1}{x + y} \approx \sum_{k=-N}^N f(kh, y)S(k, h)(\text{arcosh}(x)) \quad (3.41)$$

$$= \sum_{k=-N}^N \left[\frac{1}{y + \cosh(kh)} \right] [S(k, h)(\operatorname{arcosh}(x))]. \quad (3.42)$$

Dies ist eine separable Entwicklung ($k = N + 1$) mit rationalen Funktionen $\frac{1}{y + \cosh(kh)}$ in y und der Funktion $S(k, h)(\operatorname{arcosh}(x))$ in x .

3.4.5 Sinc-Quadratur

Ausgangspunkt für die ‘‘Sinc-Quadratur’’ ist die Verwendung der ‘‘Sinc-Interpolation’’ zur Näherung des Integrals einer Funktion $f(x)$ (Gl. 3.43). Da $S(\nu, h)(x)$ normiert ist, gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} f(\nu h) S(\nu, h)(x) dx = T(f, h) := h \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} f(\nu h), \quad (3.43)$$

wodurch sich eine unendliche Trapezsumme $T(f, h)$ als Sinc-Quadratur zur Schrittweite h ergibt. Die Verwendung einer endlichen Trapezsumme liefert

$$T_N(f, h) := h \sum_{\nu=-N}^N f(\nu h). \quad (3.44)$$

Wenn $\frac{1}{r} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{rF(t)} G(t) dt$ mittels Sinc-Quadratur zu

$$\frac{1}{r} \approx \sum_{\nu=-N}^N G(\nu h) e^{rF(\nu h)}, \quad r \geq 1 \quad (3.45)$$

wird, erlaubt die rechte Seite eine separable Entwicklung vom Separationsrang $k = 2N + 1$ für die Größe $1/(x + y)$:

$$\frac{1}{x + y} \approx \sum_{\nu=-N}^N [G(\nu h) e^{x F(\nu h)}] [e^{y F(\nu h)}] \quad (3.46)$$

Um doppelt exponentiellen Abfall des Integranden zu erreichen, werden zwei Substitutionen durchgeführt. Zunächst wird ausgehend von $\frac{1}{r} = \int_0^{\infty} e^{-rt} dt, r \geq 1$ die Substitution

$$t = \ln(1 + e^x) \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{r} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-r \ln(1+e^x)} \frac{dx}{1 + e^{-x}}, \quad r \geq 1 \quad (3.48)$$

durchgeführt. Nach der Quadraturformel erhält man damit

$$G(t) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad \text{und} \quad F(t) = e^{-r \ln(1+e^x)}. \quad (3.49)$$

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

Der doppelt exponentielle Abfall des Integranden wird durch die zusätzliche Substitution $x = \sinh(s)$ erhalten:

$$\frac{1}{r} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-r \ln(1+e^{\sinh(s)})} \frac{\cosh(s)}{1+e^{-\sinh(s)}} ds, \quad r \geq 1. \quad (3.50)$$

3.4.6 Approximation durch Exponentialsummen

Der Approximationsansatz für $\frac{1}{x+y}$ mit Exponentialsummen lautet

$$\frac{1}{x+y} \approx \sum_{j=1}^k w_j \exp(-\alpha_j x) \exp(-\alpha_j y) \quad (w_j, \alpha_j \in \mathbb{R}) \quad (3.51)$$

mit den Koeffizienten w_j und α_j . Da $\frac{1}{x}$ bei $x = 0$ nicht approximierbar ist, kann nur ein Intervall $I = [A, B] \subset (0, \infty]$ verwendet werden. Ist

$$\frac{1}{x} \approx \sum_{j=1}^k w_{j,[A,B]} \exp(-\alpha_{j,[A,B]} x) \quad (3.52)$$

die optimale Approximierende in $[A, B]$, so führt die Substitution $x = At$ ($1 \leq t \leq B/A$) auf die Bestapproximation in $I' := [1, B/A]$:

$$\frac{1}{At} \approx \sum_{j=1}^k w_{j,[A,B]} \exp(-\alpha_{j,[A,B]} x) = \frac{1}{A} \sum_{j=1}^k w_{j,[1,B/A]} \exp(-\alpha_{j,[1,B/A]} t). \quad (3.53)$$

Damit wird erreicht, daß die Approximation in Intervallen $[1, R]$ ($1 < R < \infty$) verläuft. Allgemein verwendet man die Transformationsregeln

$$w_{j,[A,b]} = \frac{1}{A} w_{j,[B/A]}, \quad \alpha_{j,[A,B]} := \frac{1}{A} \alpha_{j,B/A}. \quad (3.54)$$

Die Koeffizienten α_j und w_j sind für Zerlegungsranke bis 81 für verschiedene Wertebereiche von Hackbusch und Mitarbeitern zur Verfügung gestellt [45].

3.4.7 Vergleich der Zerlegungen

Die in den Kapiteln 3.4.1 bis 3.4.7 vorgestellten Zerlegungen des Energienenners wurden durch Beispielrechnungen an Wasser, Kohlenmonoxid und Ozon getestet, um die Leistungsfähigkeit der numerischen Techniken an Molekülen mit unterschiedlich großen Korrelationseffekten zu untersuchen.

Zunächst wird die Reproduktion des Energienenners durch die verschiedenen Verfahren über eine Prüfsumme betrachtet. Im Anschluß wird der Beitrag des Korrekturterms vierter Ordnung zur Korrelationsenergie untersucht.

Reproduktion des Energienenners In den Tabelle 3.4 und 3.5 werden die absoluten Abweichungen der Summe der zerlegten Elemente von der Gesamtsumme der Beiträge aufgelistet. Die unter Verwendung der sinc-Funktion entwickelten Näherungen werden dabei getrennt von Rationaler Approximation, Zerlegung über Laplace-Transformation und Exponentialsummen mit der Cholesky-Faktorisierung verglichen.²

Tabelle 3.4: Absolute Abweichung der Prüfsummen von ursprünglichem und zerlegtem Energienenner für H₂O mit cc-pVTZ-Basis in Hartree

Rang	Cholesky	Rat. Approx.	Laplace	Exp. Summen
2	34221,65	52389,39	678814,39	
3	4473,14		312078,54	15425,42
4	1958,59	123,39	134198,98	116,82
5	495,73		52925,65	145,78
6	114,59		17829,01	0,021
7	49,93		5255,08	1,64
8	16,29	0,09	1436,80	0,87
9	7,71		369,55	0,6

Für die Cholesky-Zerlegung, Rationale Approximation und Laplacetransformation wird ein systematisches Konvergenzverhalten beobachtet, wobei die Darstellung des Energienenners bei Verwendung der Laplacetransformation mit einem deutlich höheren Fehler behaftet ist. Die Zerlegung über Exponentialsummen zeigt ein schnelles Konvergenzverhalten ähnlich der Rationalen Approximation, allerdings ist die Konvergenz bei Verwendung von Exponentialsummen nicht gleichmäßig. Ein weiterer Nachteil der Exponentialsummenapproximation besteht in der Verwendung tabellierter, d.h. nicht optimal an das System angepaßter oder für niedrige Zerlegungsranke (hier: Rang=2) fehlender Koeffizienten. Während sich dieses Problem durch Implementierung der entsprechenden Algorithmen unter Umständen beseitigen läßt, ist die Wahl des Zerlegungsranke im Fall der Rationalen Approximation durch die Struktur der Zerlegung auf Potenzen von zwei beschränkt. Im Gegensatz hierzu ist die Wahl des Zerlegungsranke bei Anwendung der Cholesky-Zerlegung oder der Laplace-Transformation frei. In Tab. 3.5 sind die aus Sinc-Interpolation und -Quadratur gewonnenen Ergebnisse aufgeführt. Zusätzlich wird exemplarisch an einem Zerlegungsranke von neun die Abhängigkeit der Sinc-Quadratur von der gewählten Schrittweite h gezeigt. Sowohl die Sinc-Interpolation als auch die hierauf aufbauende Quadratur zeigen nach Tabelle 3.5 bei niedrigem Zerlegungsranke kein Konvergenzverhalten für dieses Beispiel, bei einem hohen und für die quantenchemische Anwendung in diesem

²Die Exponentialsummen-Approximation wurde für das Intervall $I = [1, 70]$ durchgeführt; Koeffizienten siehe www.mis.mpg.de/scicomp/EXP_SUM. Für Zerlegungsranke zwei sind keine Parameter angegeben.

Tabelle 3.5: Absolute Abweichung der Prüfsummen von ursprünglichem und zerlegtem Energienenner und Abhängigkeit der Sinc-Quadratur von der Schrittweite h bei Zerlegungsrang neun für H_2O mit cc-pVTZ-Basis in Hartree

Rang	Cholesky	Sinc-Interp.	Sinc-Quadr.	h (Rang 9)	Sinc-Quadr.
2	34221,65			1,20	-15336,73
3	4473,14	22268,00	476955,35	1,30	-12583,49
4	1958,59			1,44	-904,55
5	495,73	410,36	125203,17	1,45	173,65
6	114,59			1,50	5731,03
7	49,93	4734,84	45798,22	1,70	27932,96
8	16,29			2,00	45043,79
9	7,71	1699,83	-15336,73		
81	0,00	0,01	-0,01		

Kontext nicht interessanten Rang von 81 zeigt sich aber die generelle Konvergenz der Verfahren. Desweiteren ist die Abhängigkeit der Güte der Sinc-Quadratur vom Wichtungsfaktor h deutlich ausgeprägt. Zusammen mit der Beschränkung auf ungerade Zerlegungsränge scheinen die auf der Sinc-Funktion basierenden Techniken zur Näherung des Energienenners eher ungeeignet.

Reproduktion der Korrelationsenergie

Die Güte der Approximation des En-

Tabelle 3.6: Energiewerte aus dem Korrekturterm vierter Ordnung berechnet über Cholesky-Zerlegung und Rationale-Approximation für H_2O mit cc-pVTZ Basis in Hartree; Fehler sind rot markiert

Zerlegungsrang	Cholesky		Rat. Approx.	
	H_2O	CO	H_2O	CO
1	-0,00621204	-0,01780916		
2	-0,00802469	-0,02000320	-0,00769822	-0,01969878
3	-0,00796394	-0,01994626		
4	-0,00795594	-0,01995387	-0,00795613	-0,01995132
5	-0,00795552	-0,01995361		
6	-0,00795529	-0,01995372		
7	-0,00795530	-0,01995376		
8	-0,00795530	-0,01995375	-0,00795529	-0,01995375
9	-0,00795530	-0,01995375		
exakt:	-0,00795530	-0,01995375	-0,00795530	-0,01995375

ergienenners liefert zwar Informationen über die Verwendbarkeit der einzelnen

3.4 Zerlegungen des Energienenners

Zerlegungen, die quantenchemisch interessante Größe ist aber die mit Hilfe der Näherungen berechnete Energie. Wegen der gezeigten Unzulänglichkeiten von

Tabelle 3.7: Energiewerte aus dem Korrekturterm vierter Ordnung berechnet über Cholesky-Zerlegung und Exponentialsummen-Approximation für H₂O mit cc-pVTZ Basis in Hartree; Fehler sind rot markiert

Zerlegungsrang	Cholesky		Exp. Sum.	
	H ₂ O	CO	H ₂ O	CO
1	-0,00621204	-0,01780916		
2	-0,00802469	-0,02000320		
3	-0,00796394	-0,01994626	-0,00793344	-0,01989643
4	-0,00795594	-0,01995387	-0,00794215	-0,01995214
5	-0,00795552	-0,01995361	-0,00795749	-0,01995432
6	-0,00795529	-0,01995372	-0,00795489	-0,01995352
7	-0,00795530	-0,01995376	-0,00795522	-0,01995369
8	-0,00795530	-0,01995375	-0,00795527	-0,01995372
9	-0,00795530	-0,01995375	-0,00795529	-0,01995374
exakt:	-0,00795530	-0,01995375	-0,00795530	-0,01995375

Sinc-Interpolation und -Quadratur sowie der Zerlegung über Laplace-Transformation, wird im folgenden nur auf das Verhalten von Cholesky-Zerlegung sowie Rationaler- und Exponentialsummen-Approximation eingegangen.

Tabelle 3.8: Energiewerte aus dem Korrekturterm vierter Ordnung berechnet über Cholesky-Zerlegung und Rationale-Approximation für O₃ mit cc-pVTZ Basis in Hartree; Fehler sind rot markiert

Zerlegungsrang	Cholesky	Rat. Approx.
1	-0,03867180	
2	-0,05103986	-0,04672015
3	-0,05117618	
4	-0,05116954	-0,05106677
5	-0,05116886	
6	-0,05117187	
7	-0,05117378	
8	-0,05117374	-0,05117351
9	-0,05117355	
exakt:	-0,05117355	-0,05117355

In den Tabellen 3.6 und 3.7 werden die mit diesem Zerlegungen berechneten Energien Korrekturterms vierter Ordnung verglichen.

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

Im Vergleich zur Cholesky-Zerlegung zeigt die Rationale Approximation ein um etwa eine Größenordnung schlechteres Konvergenzverhalten. Beide Techniken liefern aber Genauigkeiten im Bereich von Milli- bzw. Mikrohartree unter Verwendung von zwei bzw. vier Vektoren. Für viele Anwendungen ist eine Reproduktion der Energie mit Millihartree-Genauigkeit ausreichend; ein Fehler in der Größenordnung von Mikrohartree ($\approx 10^{-3}$ kJ/mol) ist für die chemische Anwendung vernachlässigbar.

Der Vergleich der über Cholesky-Zerlegung und Exponentialsummen-Approximation gewonnenen Ergebnisse zeigt eine ähnlich langsame Konvergenz bei Verwendung von Exponentialsummen wie unter Anwendung der Rationalen-Approximation. Der Exponentialsummen-Ansatz wird, wie bereits erwähnt, wegen der Verwendung tabellierter Parameter für ein gegebenes Intervall an Einträgen im Energienenner (hier: $I=[1,70]$ für Wasser und Kohlenmonoxid) wahrscheinlich nicht optimal ausgenutzt. Sofern dieses Defizit beseitigt wird, könnte die Exponentialsummen-Approximation eine sinnvolle Alternative zur Cholesky-Zerlegung sein. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt wegen der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Verwendung der Exponentialsummen-Approximation nachfolgend (Tab.3.8) lediglich der Vergleich zwischen Cholesky-Zerlegung und Rationaler-Approximation an Ozon unter Verwendung einer cc-pVTZ-Basis.

Tabelle 3.9: Energiewerte aus dem Korrekturterm vierter Ordnung berechnet über Cholesky-Zerlegung und Rationale-Approximation für H₂O und CO mit cc-pVQZ Basis in Hartree; Fehler sind rot markiert

Zerlegungsrang	Cholesky		Rat. Approx.	
	H ₂ O	CO	H ₂ O	CO
1	-0,00717462	-0,01828344		
2	-0,00942186	-0,02170435	-0,00907282	-0,02115129
3	-0,00947653	-0,02182754		
4	-0,00948209	-0,02185924	-0,00947712	-0,02183406
5	-0,00948421	-0,02186149		
6	-0,00948419	-0,02186245		
7	-0,00948426	-0,02186247		
8	-0,00948429	-0,02186250	-0,00948427	-0,02186249
9	-0,00948429	-0,02186250		
exakt:	-0,00948429	-0,02186250	-0,00948429	-0,02186250

Im Fall von Ozon erreicht die Rationale Approximation erst unter Verwendung von vier Vektoren Millihartree-Genauigkeit, während dieses Ergebnis bereits mit zwei Vektoren unter Verwendung der Cholesky-Zerlegung erreicht wird. Die Ergebnisse an den drei Beispielsystemen Wasser, Kohlenmonoxid und Ozon zeigen, daß die Näherung der Energie mit Hilfe des Cholesky-Verfahrens von der Größe der Korrelationseffekte unabhängig ist, während die Konvergenz der Rationalen Approximation hiervon deutlich beeinträchtigt wird.

3.5 Implementierung eines skalenreduzierten CCSD(T)-Verfahrens

Ein weiterer wichtiger Punkt sind die Auswirkung der Basissatzwahl auf das Konvergenzverhalten der Näherungen. Dazu werden Cholesky-Zerlegung und Rationale-Approximation an Kohlenmonoxid und Wasser unter Verwendung einer cc-pVQZ-Basis angeführt.

Die Ergebnisse für die cc-pVQZ-Basis zeigen ein ähnliches Verhalten wie für die kleinere cc-pVTZ-Basis. Insbesondere ist zum Erreichen von Milli- bzw. Mikrohartree-Genauigkeit für sowohl die Cholesky-Zerlegung als auch für die Rationale Approximation die gleiche Anzahl an Stützstellen bei Vergrößerung der Basis nötig. Für die gezeigten Beispiele ergibt sich also eine geringe Abhängigkeit von dem gewählten Basissatz.

Zusammenfassung der Ergebnisse Die verschiedenen implementierten Näherungen zur Berechnung des vierte Ordnung Energieterms der (T)-Korrektur zeigen ein deutlich unterschiedliches Konvergenzverhalten:

1. Sinc-Interpolation und -Quadratur zeigen Konvergenz nur für große Zerlegungsränge (>9).
2. Cholesky-Zerlegung und Rationale- wie Exponentialsummenapproximation zeigen eine schnellere Konvergenz als die Laplace-Transformation.

Wegen der genannten Schwierigkeiten wurde die Basissatzabhängigkeit und der Zusammenhang mit der Größe der Korrelationseffekte nur für die Cholesky-Zerlegung und die Rationale Approximation untersucht. Die Exponentialsummen-Approximation wurde nicht weiter untersucht, da die hierfür nötigen Parameter in der augenblicklichen Implementierung nur tabelliert vorliegen und nicht die optimalen für das jeweilige System berechnet werden.

Für die Basissatzabhängigkeit und die Auswirkung unterschiedlicher Korrelationseffekte gilt, daß

- die Rationale-Approximation im Gegensatz zur Cholesky-Zerlegung deutlich schlechter mit zunehmenden Korrelationseffekten konvergiert, und daß
- für die Konvergenz beider Näherungsmethoden nur geringe Basissatzabhängigkeiten bei den untersuchten Beispielen gefunden werden.

Insgesamt erweist sich die Faktorisierung über Cholesky-Zerlegung als die sinnvollste der hier untersuchten Möglichkeiten. Die Approximation über Exponentialsummen stellt hierbei eine interesssante Alternative dar, sofern die genannten Defizite beseitigt werden können.

3.5 Implementierung eines skalenreduzierten CCSD(T)-Verfahrens

Zunächst wurde ein Algorithmus basierend auf den Überlegungen in Kapitel 3.3 unter Verwendung von beschränkten Summen in den Orbitalindizes verwendet,

um die Anzahl der Rechenschritte möglichst gering zu halten.

3.5.1 Implementierung unter voller Ausnutzung der Permutationssymmetrie

Aus der Gleichung für den Korrekturterm vierter Ordnung ergeben sich nach Einsetzen der Skelettamplituden und Ausmultiplizieren vier verschiedene Typen der Faktorisierung, abhängig von den auftretenden Permutationen in den Integralen. Für jeden Typ ergeben sich verschiedene Schleifenkonstruktionen, innerhalb derer verschiedene Beiträge zur Energiekorrektur abhängig von den auftretenden Indizes berechnet werden. Im folgenden werden alle unterschiedlichen Schleifenkonstruktionen exemplarisch an je einem Energiewert aufgeführt.

Für alle Faktorisierungen gelten die folgenden Bedingungen:

$$i \leq j \leq k \text{ ohne } i = j = k; \quad c \leq b \leq a \quad (3.55)$$

Aus Gründen der Übersicht werden an dieser Stelle nur die Konstruktionen mit besetzten internen Indizes m und n aufgeführt. Durch Umbenennen von i, j, k in a, b, c bzw. a, b, c in i, j, k sowie Ändern der internen Laufindizes in virtuelle und besetzte lassen sich die Fälle zwei virtuelle interne und ein virtueller, ein besetzter interner Index konstruieren.

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \widetilde{t_{im}^{ab}} \langle jk|nc \rangle t_{in}^{ab} &= \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{j \leq k, c} Y(p)_{jkmn}^c \right) \left(\sum_{a \leq b, i} X(p)_{imn}^{ab} \right) \right] \\ Y(p)_{jkmn}^{cp} &= \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \langle jk|nc \rangle \\ X(p)_{imn}^{abp} &= \widetilde{t_{im}^{ab}} t_{in}^{ab} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \widetilde{t_{mi}^{ab}} \langle ik|nc \rangle t_{ni}^{ab} &= \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{ij} \left[\left(\sum_{kc} Y(p)_{ijkmn}^c \right) \left(\sum_{b \leq a} X(p)_{ijmn}^{ab} \right) \right] \\ Y(p)_{ijkmn}^c &= \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \langle ik|nc \rangle \\ X(p)_{ijmn}^{ab} &= \widetilde{t_{mi}^{ab}} t_{ni}^{ab} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \widetilde{t_{im}^{ab}} \langle ji|na \rangle t_{kn}^{cb} &= \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,b} \left[\left(\sum_{k,c} Y(p)_{jkmn}^{cb} \right) \left(\sum_{i,a} X(p)_{ijmn}^{ba} \right) \right] \\ Y(p)_{jkmn}^{cb} &= \langle \widetilde{jk|mc} \rangle t_{kn}^{cb} \\ X(p)_{ijmn}^{ba} &= \widetilde{t_{im}^{ab}} \langle ji|na \rangle \end{aligned}$$

3.5 Implementierung eines skalenreduzierten CCSD(T)-Verfahrens

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \widetilde{t_{im}^{ab}} \langle kj|nb \rangle t_{in}^{ac} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq b} \left[\left(\sum_{j \leq k} Y(p)_{jkmn}^{cb} \right) \left(\sum_{i,a} X(p)_{imn}^{cba} \right) \right]$$

$$Y(p)_{jkmn}^{cb} = \langle \widetilde{jk|mc} \rangle \langle kj|nb \rangle$$

$$X(p)_{imn}^{cba} = \widetilde{t_{im}^{ab}} t_{in}^{ac}$$

Durch die intermediären Größen X und Y werden die jeweiligen Produkte aus Integralen und Amplituden bezeichnet. An die mit einer Tilde gekennzeichneten Größen wurden die Zerlegungsvektoren anmultipliziert. Alle weiteren Beiträge entstehen durch Permutation der besetzten bzw. virtuellen Orbitale in jedem Energieausdruck untereinander. Mit Hilfe eines hierfür geschriebenen Parsers wurden Redundanzen durch das mehrfache Auftreten derselben Skelettgrößen über Vergleich aller Beiträge entfernt. Ebenfalls über Syntaxanalyse und automatisches Anpassen der Größen (Variablendeklaration, Umbenennen der Indizes) wurden aus dem Programmcode für zwei besetzte interne Indizes die Routinen zur Berechnung der fehlenden Fälle gebildet.

Alle zur Berechnung der Energiebeiträge nötigen Schleifenkonstruktionen sind in Anhang C.3 exemplarisch an einer Teilenergie aufgeführt.

Die Implementierung anhand dieser Ausdrücke erweist sich als ineffizient. Grund hierfür sind die niedrigen Dimensionen in den Matrixmultiplikationen, so daß z.B. das "loop-unrolling" der BLAS-Routinen [46] nicht zufriedenstellend ausgenutzt werden konnte.

3.5.2 Implementierung unter partieller Ausnutzung der Permutationssymmetrie

Die Erfahrungen aus der ersten Implementierung motivieren den Versuch, durch vollständig unbeschränkte Laufvariablen ein effizientes Programm zu erhalten. Statt direkt die Skelettamplituden in Gl. 3.17 einzusetzen, werden zuerst die Ausdrücke zur Berechnung des $\alpha\alpha\alpha$ - sowie des $\alpha\alpha\beta$ -Falles vereinfacht.

Die Berechnung der $\alpha\alpha\alpha$ -Beiträge läßt sich durch Ausnutzung von Permutationseigenschaften der Triples-Amplituden auf wenige Terme reduzieren.

$$\begin{aligned} \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} &= \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{abc} \\ &= \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} [\bar{t}_{ijk}^{cab} - \bar{t}_{ijk}^{acb} + \bar{t}_{ijk}^{abc} - \bar{t}_{ijk}^{cba} + \bar{t}_{ijk}^{bca} - \bar{t}_{ijk}^{bac}] \\ &\quad [\bar{d}_{ijk}^{cab} - \bar{d}_{ijk}^{acb} + \bar{d}_{ijk}^{abc} - \bar{d}_{ijk}^{cba} + \bar{d}_{ijk}^{bca} - \bar{d}_{ijk}^{bac}] \end{aligned}$$

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} (\bar{t}_{ijk}^{cab} \bar{d}_{ijk}^{cab} - \bar{t}_{ijk}^{cab} \bar{d}_{ijk}^{acb} + \bar{t}_{ijk}^{cab} \bar{d}_{ijk}^{abc} - \bar{t}_{ijk}^{cab} \bar{d}_{ijk}^{cba} + \bar{t}_{ijk}^{cab} \bar{d}_{ijk}^{bca} - \bar{t}_{ijk}^{cab} \bar{d}_{ijk}^{bac}) \\
&\quad - \bar{t}_{ijk}^{acb} \bar{d}_{ijk}^{cab} + \bar{t}_{ijk}^{acb} \bar{d}_{ijk}^{acb} - \bar{t}_{ijk}^{acb} \bar{d}_{ijk}^{abc} + \bar{t}_{ijk}^{acb} \bar{d}_{ijk}^{cba} - \bar{t}_{ijk}^{acb} \bar{d}_{ijk}^{bca} + \bar{t}_{ijk}^{acb} \bar{d}_{ijk}^{bac} \\
&\quad + \bar{t}_{ijk}^{abc} \bar{d}_{ijk}^{cab} - \bar{t}_{ijk}^{abc} \bar{d}_{ijk}^{acb} + \bar{t}_{ijk}^{abc} \bar{d}_{ijk}^{abc} - \bar{t}_{ijk}^{abc} \bar{d}_{ijk}^{cba} + \bar{t}_{ijk}^{abc} \bar{d}_{ijk}^{bca} - \bar{t}_{ijk}^{abc} \bar{d}_{ijk}^{bac} \\
&\quad - \bar{t}_{ijk}^{cba} \bar{d}_{ijk}^{cab} + \bar{t}_{ijk}^{cba} \bar{d}_{ijk}^{acb} - \bar{t}_{ijk}^{cba} \bar{d}_{ijk}^{abc} + \bar{t}_{ijk}^{cba} \bar{d}_{ijk}^{cba} - \bar{t}_{ijk}^{cba} \bar{d}_{ijk}^{bca} + \bar{t}_{ijk}^{cba} \bar{d}_{ijk}^{bac} \\
&\quad + \bar{t}_{ijk}^{bca} \bar{d}_{ijk}^{cab} - \bar{t}_{ijk}^{bca} \bar{d}_{ijk}^{acb} + \bar{t}_{ijk}^{bca} \bar{d}_{ijk}^{abc} - \bar{t}_{ijk}^{bca} \bar{d}_{ijk}^{cba} + \bar{t}_{ijk}^{bca} \bar{d}_{ijk}^{bca} - \bar{t}_{ijk}^{bca} \bar{d}_{ijk}^{bac} \\
&\quad - \bar{t}_{ijk}^{bac} \bar{d}_{ijk}^{cab} + \bar{t}_{ijk}^{bac} \bar{d}_{ijk}^{acb} - \bar{t}_{ijk}^{bac} \bar{d}_{ijk}^{abc} + \bar{t}_{ijk}^{bac} \bar{d}_{ijk}^{cba} - \bar{t}_{ijk}^{bac} \bar{d}_{ijk}^{bca} + \bar{t}_{ijk}^{bac} \bar{d}_{ijk}^{bac})
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Die farblich unterlegten Terme lassen sich jeweils durch Permutation ineinander überführen. Daraus ergibt sich Gleichung 3.57.

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \\
&\frac{1}{6} \sum_{ijkabc} [t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{cab} - t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{acb} + t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{abc} - t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{cba} + t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{bca} - t_{ijk}^{abc} d_{ijk}^{bac}] \tag{3.57}
\end{aligned}$$

Der $\beta\beta\beta$ -Fall führt zu den selben Termen, so daß sich ein zusätzlicher Faktor von zwei ergibt.

Der $\alpha\beta\beta$ -Fall stellt sich durch

$$\frac{1}{36} \sum_{ijkabc} 9 t_{ijk}^{a\bar{b}\bar{c}} d_{ijk}^{a\bar{b}\bar{c}} \tag{3.58}$$

dar, wobei der Faktor neun sich aus der Spinsymmetrie nach

$$\alpha\beta\beta = \beta\alpha\alpha = \beta\beta\alpha \tag{3.59}$$

$$t_{ijk}^{a\bar{b}\bar{c}} = t_{ijk}^{\bar{a}b\bar{c}} = t_{ijk}^{\bar{a}\bar{b}c} \tag{3.60}$$

ergibt. Desweiteren gilt

$$\frac{1}{4} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{a\bar{b}\bar{c}} d_{ijk}^{a\bar{b}\bar{c}} = \frac{1}{4} \sum_{ijkabc} (\bar{t}_{ijk}^{abc} - \bar{t}_{ijk}^{acb}) (\bar{d}_{ijk}^{abc} - \bar{d}_{ijk}^{acb}) \tag{3.61}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ijkabc} \bar{t}_{ijk}^{abc} (\bar{d}_{ijk}^{abc} - \bar{d}_{ijk}^{acb}) \tag{3.62}$$

Durch Berücksichtigung des $\beta\beta\alpha$ -Falls ergibt sich ein zusätzlicher Faktor zwei. Aus Gl. 3.57 und Gl. 3.62 ist bereits ersichtlich, daß die Berechnung der Energie für den all- α -Fall den gemischten Spinfall enthält. Das Entfernen von Redundanzen in den Energiebeiträgen durch Permutationsmöglichkeiten in Doppel-Amplituden und Integralen erfolgt wieder über die Implementierung und Anwendung eines Parsers. Es ergeben sich 5 verschiedene Schleifenkonstruktionen für den virtuell-virtuell Fall, aus denen die Routinen für die weiteren Fälle durch

3.5 Implementierung eines skalenreduzierten CCSD(T)-Verfahrens

einfaches Umbenennen der Größen geparkt werden können.

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle bc|nk \rangle t_{ij}^{an} &\rightarrow \sum_p \sum_{m,n} \left(\sum_{bck} X(p)_k^{bcmn} \right) \left(\sum_{ija} Y(p)_{ij}^{amn} \right) \quad (3.63) \\ Y(p)_{ij}^{amn} &= \widetilde{t_{ij}^{am}} t_{ij}^{an} \\ X(p)_k^{bcmn} &= \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \langle bc|nk \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle ba|ni \rangle t_{kj}^{cn} &\rightarrow \sum_p \sum_{m,n} \sum_{bj} \left(\sum_{ck} X(p)_{jk}^{bcmn} \right) \left(\sum_{ai} Y(p)_{ij}^{abmn} \right) \quad (3.64) \\ Y(p)_{ij}^{abmn} &= \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle ba|ni \rangle \\ X(p)_{jk}^{bcmn} &= \langle \widetilde{bc|mk} \rangle t_{kj}^{cn} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle cb|ni \rangle t_{jk}^{an} &\rightarrow \sum_p \sum_{m,n} \sum_{ik} \left(\sum_{bc} X(p)_{ik}^{bcmn} \right) \left(\sum_{aj} Y(p)_{ijk}^{amn} \right) \quad (3.65) \\ Y(p)_{ijk}^{amn} &= \widetilde{t_{ij}^{am}} t_{jk}^{an} \\ X(p)_{ik}^{bcmn} &= \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \langle cb|ni \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle ca|nj \rangle t_{ik}^{bn} &\rightarrow \sum_p \sum_{m,n} \sum_{ci} \left(\sum_{bk} X(p)_{ik}^{bcmn} \right) \left(\sum_{aj} Y(p)_{ij}^{abmn} \right) \quad (3.66) \\ Y(p)_{ij}^{abmn} &= \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle ca|nj \rangle \\ X(p)_{ik}^{bcmn} &= \langle \widetilde{bc|mk} \rangle t_{ik}^{bn} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \widetilde{t_{ij}^{am}} \langle ab|nk \rangle t_{ji}^{cn} &\rightarrow \sum_p \sum_{m,n} \sum_{ac} \left(\sum_{bk} X(p)_k^{abcnm} \right) \left(\sum_{ij} Y(p)_{ij}^{acmn} \right) \quad (3.67) \\ Y(p)_{ij}^{acmn} &= \widetilde{t_{ij}^{am}} t_{ji}^{cn} \\ X(p)_k^{abcnm} &= \langle \widetilde{bc|mk} \rangle \langle ab|nk \rangle \end{aligned}$$

Die mit einer Tilde gekennzeichneten Amplituden und Integrale entsprechen den Größen, an die Zerlegungsvektoren multipliziert wurden. Insgesamt resultieren 88 nicht redundante Energiebeiträge. Von diesen skalieren 76 formal $\mathcal{O}(N^6)$ und die restlichen 12 mit $\mathcal{O}(N^5)$. Je 26 Terme gehören dabei zu den Beiträgen mit zwei besetzten bzw. zwei virtuellen internen Summationsgrößen, während sich 36 Terme aus der Gruppe mit einem besetzten und einem virtuellen internen Index ergeben. Der teuerste Term in der Gruppe mit zwei virtuellen internen Größen skaliert mit $\mathcal{O}(N_{occ} N_{virt}^5)$ (aus Gl. 3.67), während der rechenzeitintensivste

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

Ausdruck in der virtuell-besetzten Gruppe lediglich mit $\mathcal{O}(N_{occ}^2 N_{virt}^4)$ skaliert. Für große Basissätze sind somit die $\mathcal{O}(N_{occ} N_{virt}^5)$ -Terme aus der virtuell-virtuellen Gruppe entscheidend für den Rechenaufwand. Im folgenden wird daher lediglich dieser Term besprochen.

Der $\mathcal{O}(N_{occ} N_{virt}^5)$ skalierende Energiebeitrag $E^{N_{occ} N_{virt}^5}$ ergibt sich zu:

$$E^{N_{occ} N_{virt}^5} = \widetilde{\langle bc|mk \rangle} t_{ij}^{am} \left(-8\langle ac|nk \rangle t_{ji}^{bn} + 4\langle ac|nk \rangle t_{ij}^{bn} + 8\langle ab|nk \rangle t_{ji}^{cn} \right. \\ \left. - 4\langle ca|nk \rangle t_{ij}^{bn} - 2\langle ba|nk \rangle t_{ji}^{cn} + 4\langle ba|nk \rangle t_{ij}^{cn} \right) \quad (3.68)$$

Nach Gleichung 3.67 besteht der zeitbestimmende Schritt bei der Bildung dieses Energiebeitrags in der Berechnung von $\sum_{bk} X(p)_k^{abcmn}$.

$$\sum_{bk} X(p)_k^{abcmn} = \sum_{bk} \widetilde{\langle bc|mk \rangle} \left(-8\langle ac|nk \rangle + 4\langle ac|nk \rangle + 8\langle ab|nk \rangle \right. \\ \left. - 4\langle ca|nk \rangle t_{ij}^{bn} - 2\langle ba|nk \rangle t_{ji}^{cn} + 4\langle ba|nk \rangle t_{ij}^{cn} \right) \quad (3.69)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich zu

$$\sum_{bk} X(p)_k^{abcmn} = \sum_{bk} \widetilde{\langle bc|mk \rangle} \left(4\langle ac|nk \rangle + 8\langle ab|nk \rangle - 4\langle ca|nk \rangle + 2\langle ba|nk \rangle \right) \quad (3.70)$$

Wird der Ausdruck $\widetilde{\langle bc|mk \rangle} \langle ca|nk \rangle$ in $\langle bc|nk \rangle \widetilde{\langle ca|mk \rangle}$ umgeschrieben, ergibt sich durch Umbenennen der Indexgrößen

$$\widetilde{\langle bc|mk \rangle} \langle ca|nk \rangle = \langle ab|nk \rangle \widetilde{\langle bc|mk \rangle}. \quad (3.71)$$

Insgesamt folgt damit der um einen Faktor zwei effizientere Ausdruck

$$\sum_{bk} X(p)_k^{abcmn} = \sum_{bk} 2\widetilde{\langle bc|mk \rangle} \left(2\langle ac|nk \rangle + 2\langle ca|nk \rangle + \langle ba|nk \rangle \right) \quad (3.72)$$

zur Bildung von $\sum_{bk} X(p)_k^{abcmn}$.

3.5.3 Effizienz der Implementierung

Die Effizienz des implementierten Algorithmus für den Energiekorrekturterm vierter Ordnung wurde anhand von Rechnungen an einem Wassercluster mit bis zu zehn Molekülen getestet. In Abb. 3.4 sind die Rechenzeiten von (T)- und CCSD-Rechnungen und des implementierten Algorithmus mit einem bis vier Vektoren angegeben.

Vor dem Hintergrund, daß für viele Anwendungen Millihartree Genauigkeit ausreicht und diese mit zwei Zerlegungsvektoren erreicht werden kann, ist insbesondere der Vergleich der Standardimplementierung mit einem Zerlegungsrang von zwei interessant. Die neue Implementierung zeigt einen deutlichen Gewinn an Rechenzeit ab vier bis fünf Wassermolekülen (also 40 bzw. 50 Elektronen, 52 bzw.

3.5 Implementierung eines skalenreduzierten CCSD(T)-Verfahrens

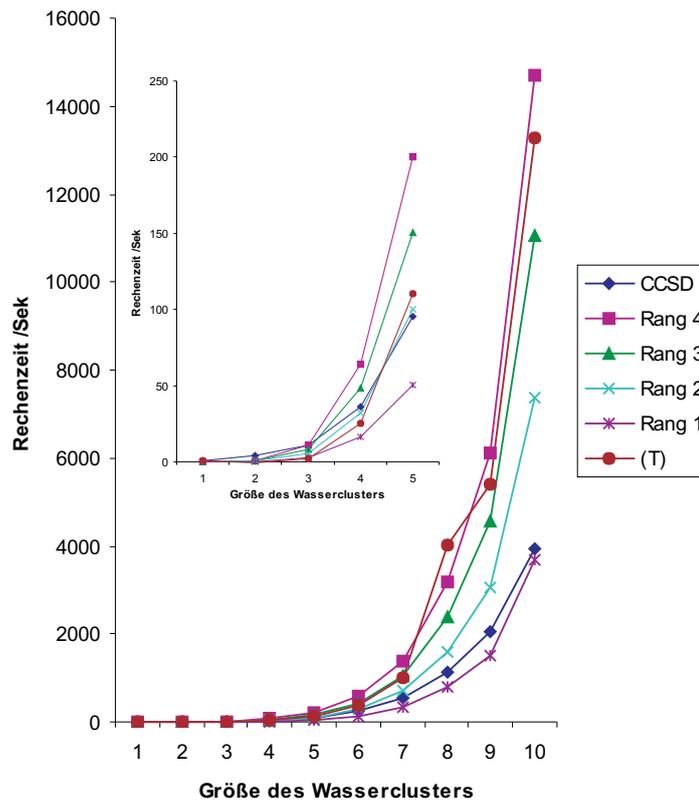


Abbildung 3.4: Vergleich der Rechenzeit zwischen CCSD, (T) und dem faktorisierten Ansatz bei verschiedenen Zerlegungsstufen an Wasserclustern (3-21G Basis).

64 Basisfunktionen). Mit einem für Mikrohartree erforderlichen Zerlegungsrang von vier wird bis zu einer Clustergröße von zehn kein Geschwindigkeitsgewinn erreicht. Zum genauen Vergleich sind die Rechenzeiten für zwei Zerlegungsvektoren und die (T)-Korrektur in Tabelle 3.10 ab einer Systemgröße von vier Molekülen angegeben.

Tabelle 3.10: Rechenzeiten in Sekunden für zwei Zerlegungsvektoren und (T) an Wasserclustern, 3-21G Basis

Clustergröße	Zerlegungsrang 2	Standard (T)
4	32,06	25,52
5	100,31	110,18
6	291,99	380,78
7	694,91	991,35
8	1596,01	4041,19
9	3055,20	5390,48
10	7360,34	13278,72

3 Erweiterung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden

Der Rechenzeitgewinn beläuft sich damit auf einen Faktor von bis zu zwei. Der führende Term der Faktorisierung zeigt wie oben diskutiert ein Skalenverhalten von $N_{occ}N_{virt}^5$ im Vergleich zu $N_{occ}^3N_{virt}^4$ bei der Standardimplementierung. Damit stellt sich die Frage, wie sich die Faktorisierung bei einer größeren Anzahl an virtuellen Orbitalen verhält. Zu diesem Zweck wird in Abbildung 3.5 das Verhalten des führenden Terms mit der (T)-Rechnung verglichen. Aufgrund des experimentellen Status der Implementierung ist die Berechnung der vollen Korrektur oder eines Wasserclusters größer als drei innerhalb dieser Arbeit nicht möglich. Der Vergleich ist dennoch statthaft, da für eine Clustergröße von zwei bereits etwa 80% der Rechenzeit in diesen Term fließen.

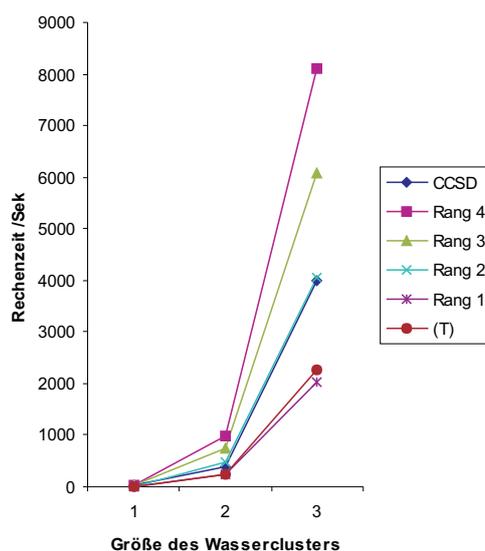


Abbildung 3.5: Vergleich der Rechenzeit zwischen CCSD-Verfahren, (T)-Korrektur und dem faktorisierten Ansatz bei verschiedenen Zerlegungsrängen an Wasserclustern (cc-pVTZ-Basis).

Der entscheidende Punkt besteht darin, daß für das Trimere ein Verhältnis von 2,3 Faktorisierung/Standard-(T) bei Verwendung einer cc-pVTZ-Basis (174 Basisfunktionen) folgt und ein Faktor von 2,2 für 3-21G (39 Basisfunktionen). Damit sollte der relative Verlauf der Rechenzeiten sich für eine pVTZ-Basis noch nicht wesentlich von dem Verlauf bei Verwendung von 3-21G unterscheiden.

Zusammenfassung In diesem Kapitel wurde die Implementierung eines $\mathcal{O}(N_{\delta}N^6)$ skalierenden Verfahrens zur Berechnung der (T)-Korrektur vorgestellt. An Hand von Testrechnungen an Wasserclustern konnte gezeigt werden, daß ein Rechenzeitgewinn von einem Faktor bis zu zwei gegenüber der Standardimplementierung möglich ist, sofern die Genauigkeit auf den Millihartreebereich (zwei Zerlegungsvektoren) beschränkt wird. Hierfür läßt sich ab einer Systemgröße von vier bis fünf Wassermolekülen ein Rechenzeitgewinn beobachten. Trotz des in Bezug auf virtuelle Orbitale ungünstigen Skalenverhaltens von $\mathcal{O}(N_{occ}N_{virt}^5)$ sind

3.5 Implementierung eines skalenreduzierten $CCSD(T)$ -Verfahrens

die Ergebnisse bei Verwendung einer 3-21G und cc-pVTZ Basis ähnlich, so daß auch für in der Praxis relevante Basissätze CPU-Zeit eingespart werden kann. Im weiteren Projektverlauf muß zunächst der Speicherbedarf der Implementierung optimiert werden, um Rechnungen mit großen Basissätzen zu ermöglichen und damit zu endgültigen Aussagen über die Effizienz des Algorithmus in Abhängigkeit von der verwendeten Basis zu gelangen.

4 Reaktionsaufklärung in der Gasphase: Bildung von HSOH aus di-tert-Butyl-Sulfoxid

Bei Gasphasenreaktionen ist eine Isolation und Strukturaufklärung von Zwischenprodukten aufgrund geringer Stabilität und dem Vorliegen von Substanzgemischen häufig nicht möglich. In einem solchen Fall können quantenchemische Rechnungen zu möglichen Reaktionspfaden durchgeführt werden. Mit den statischen Methoden der Quantenchemie lassen sich Reaktionen nicht direkt verfolgen. Eine Charakterisierung über Edukte und Produkte (Minima auf der Potentialfläche) und der zugehörigen Übergangszustände (Sattelpunkte) ist aber möglich.

Bildung von HSOH aus di-tert-Butyl-Sulfoxid An dieser Stelle wurde die Bildung von HSOH via Pyrolyse von di-tert-Butyl-Sulfoxid (Reaktionsschema 4.1) [47] quantenchemisch über die Bestimmung von Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen der involvierten Systeme untersucht [7].

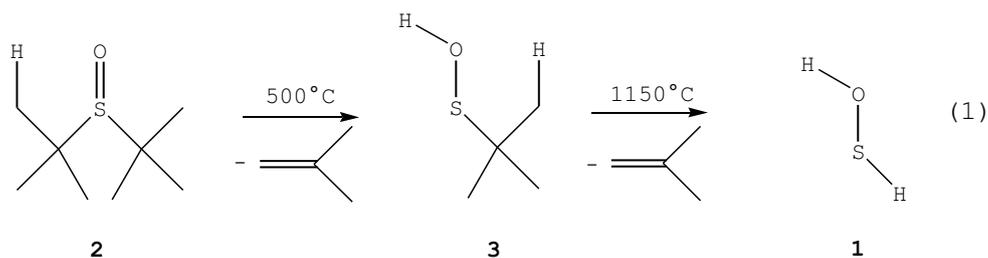


Abbildung 4.1: Reaktionsskizze der Bildung von HSOH aus di-tert-Butyl-Sulfoxid

Die Bildung der Sulfensäure als Zwischenprodukt wurde bereits experimentell bestätigt [48, 49, 50]. Die Rechnungen sollen Aufschluß darüber geben, ob auch eine direkte Reaktion von **2** zu **1** möglich ist, und ob die weitere Fragmentierung von **3** zu HSOH direkt oder über das Isomere H₂OS stattfindet. Desweiteren ist eine Umlagerung zu tert-Butylsulfoxid aus **3** und weitere Reaktion zu HSOH denkbar. Die Rechnungen wurden auf MP2- und DFT-Niveau unter Verwendung des B3-LYP-Hybrid-Funktionales durchgeführt. Alle Rechnungen wurden ursprünglich mit einer 6-311G* [51, 52] Basis von "polarised triple zeta" Qualität durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurden verbesserte Energien auf dem MP2 Level (bei

MP2/6-311G* Geometrien) unter Verwendung einer größeren “polarised valence quadruple zeta”(QZVPP) [53] Basis erhalten. Alle stationären Punkte wurden durch Auswertung des harmonischen Kraftfeldes (berechnet unter Verwendung analytischer Techniken) ausgewertet. Um sicher zu stellen, daß die berechneten Übergangszustände Edukte und Produkte verbinden, wurden weiterhin “intrinsic reaction coordinate” (IRC) [54, 55] Rechnungen durchgeführt. Die berechneten harmonischen Frequenzen wurden verwendet, um daraus Nullpunktschwingungskorrekturen zu bestimmen und um die Energien in Enthalpien und freie Energien umrechnen zu können. Die Betrachtung von Temperatureffekten findet auf Basis der Harmonischer-Oszillator-Starrer-Rotator-Näherung statt. Abbildung 4.2 gibt einen Überblick über die berechneten Strukturen im Rahmen des vorgeschlagenen Reaktionsschemas.

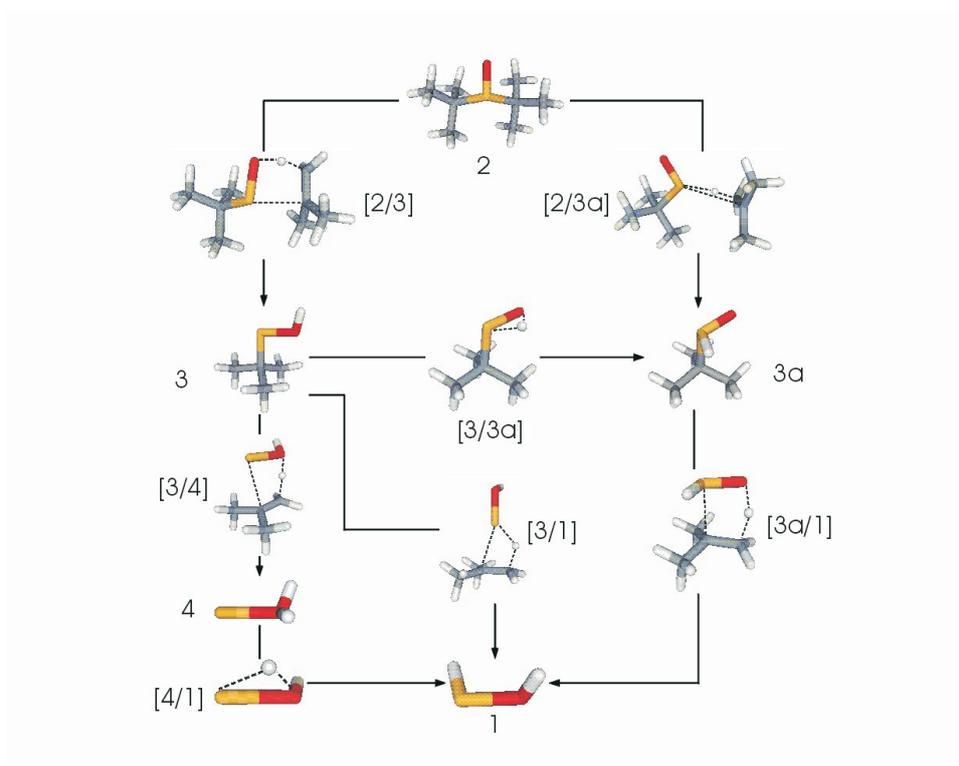


Abbildung 4.2: Berechnete Gleichgewichts- und Übergangszustandsstrukturen auf MP2/6-311G* Niveau der möglichen Reaktionsschritte bei der Bildung von HSOH (1). Übergangszustände sind durch eckige Klammern gekennzeichnet.

Berechnete freie Reaktionsenthalpien und Aktivierungsbarrieren unter experimentellen Bedingungen (723 K für den ersten Schritt in der Pyrolyse, 1473 K für den zweiten Schritt, jeweils bei 10 Pa) sind in Abb. 4.3, 4.4 und 4.5 und die freie Enthalpiefläche in Abb. 4.6 angegeben.

4 Reaktionsaufklärung in der Gasphase

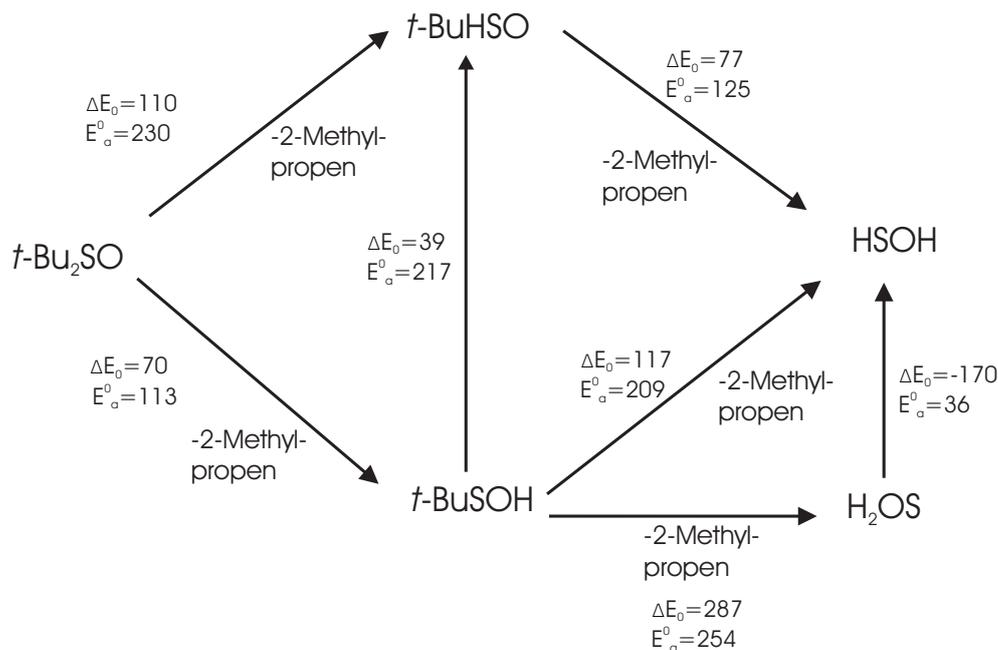


Abbildung 4.3: Mögliche Reaktionswege zur Bildung von HSOH (1); Reaktionsenergien ΔE und Aktivierungsbarrieren E_a^0 bei 0K (in kJmol^{-1}) auf RI-MP2/QZVPP Niveau

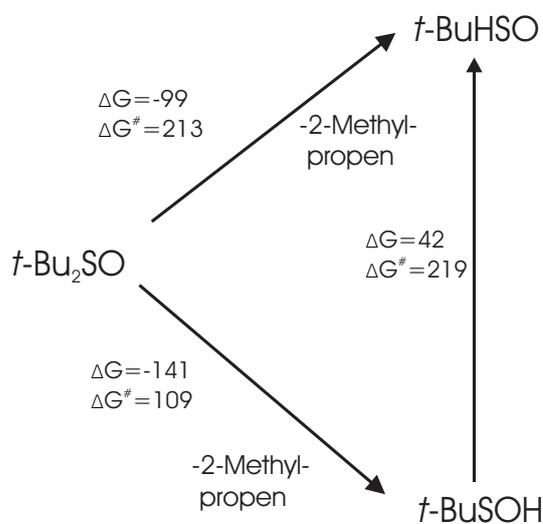


Abbildung 4.4: Freie Reaktionsenthalpien ΔG und freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger (in kJmol^{-1}) bei 773K und 10Pa für die erste Fragmentierung von $t\text{-Bu}_2\text{SO}$ und die Isomerisierung von $t\text{-BuSOH}$ auf RI-MP2/QZVPP Niveau

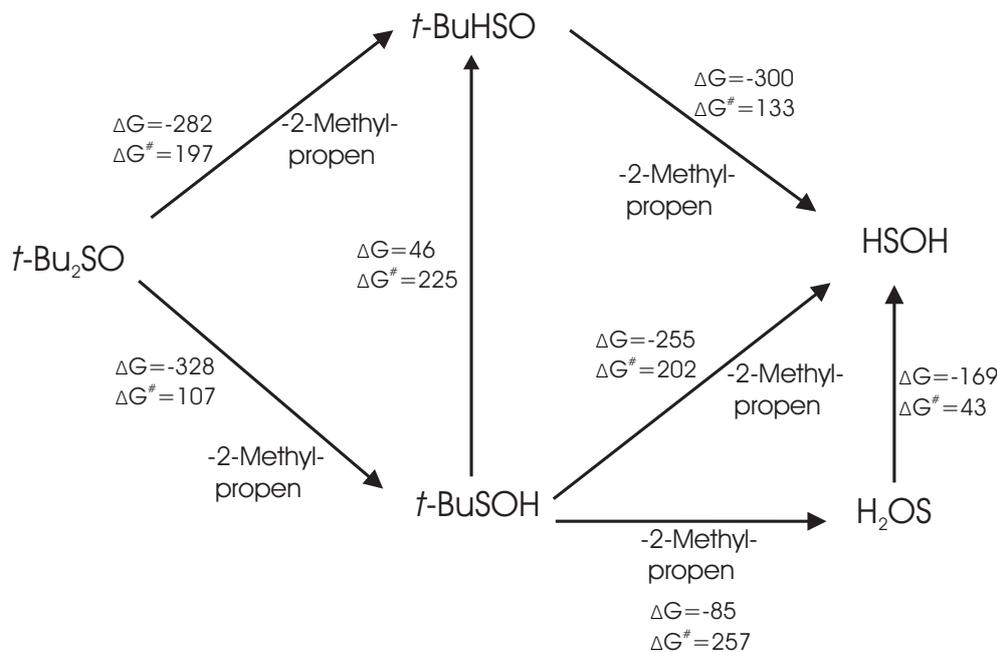


Abbildung 4.5: Mögliche Reaktionswege zur Bildung von HSOH (1); Freie Reaktionsenthalpien ΔG und freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger bei 1473K und 10Pa (in kJ mol^{-1}) auf RI-MP2/QZVPP Niveau

Der Vergleich der MP2 und DFT Ergebnisse zeigt Unterschiede von etwa 80 kJ/mol für die Startreaktion und etwa 40 kJ/mol für die Fragmentierung von $t\text{-BuSOH}$. Da diese Abweichungen groß sind, wurden die Daten für die Energiedifferenz zwischen HSOH und H_2SO unter Verwendung verlässlicher Coupled-Cluster-Rechnungen auf CCSD(T)/cc-pCVQZ Niveau kalibriert. Da nur die RI-MP2/QZVPP-Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit diesen Daten sind (-72 kJ/mol CCSD(T)/cc-pCVQZ, -70 kJ/mol RI-MP2/QZVPP, -116 kJ/mol MP2/6-311G*, -106 kJ/mol DFT(B3-LYP)/6-311G*) werden hier nur die RI-MP2/QZVPP-Ergebnisse diskutiert (DFT/6-311G* und MP2/6-311G* Daten befinden sich in Anhang B.3).

Abbildung 4.3 zeigt, daß die Eliminierung von 2-Methylpropen für alle Prozesse bei 0 K endergonisch ist. Bei 773 K (Abb. 4.4) hingegen sind beide Anfangsschritte exergonisch mit signifikantem Vorzug (basierend auf ΔG und ΔG^\ddagger) der Bildung von $t\text{-BuSOH}$ (Abb. 4.5). Die Isomerisierung von $t\text{-BuSOH}$ zu $t\text{-Bu(H)SO}$ ist hingegen endergonisch bei dieser Temperatur und ist insbesondere mit einer hohen Aktivierungsbarriere von 210 kJ/mol versehen. Mit Hinblick auf die theoretischen Ergebnisse ist es daher unwahrscheinlich, daß das Sulfoxid bei 773 K aus di-tert-Butyl-Sulfoxid entsteht. Bei dieser Temperatur ist nach den RI-MP2-Ergebnissen die Bildung von H_2OS endergonisch ($\Delta G = 90$ kJ/mol), während die Reaktion zu HSOH exergonisch ist ($\Delta G = -80$ kJ/mol). Beide Fragmentierungsreaktionen zeigen hohe Aktivierungsenthalpien ($\Delta G^\ddagger(1) = 205$ kJ/mol; $\Delta G^\ddagger(4) = 254$ kJ/mol). Diese hohen Barrieren verhindern die Abspaltung eines zweiten 2-Methylpropens

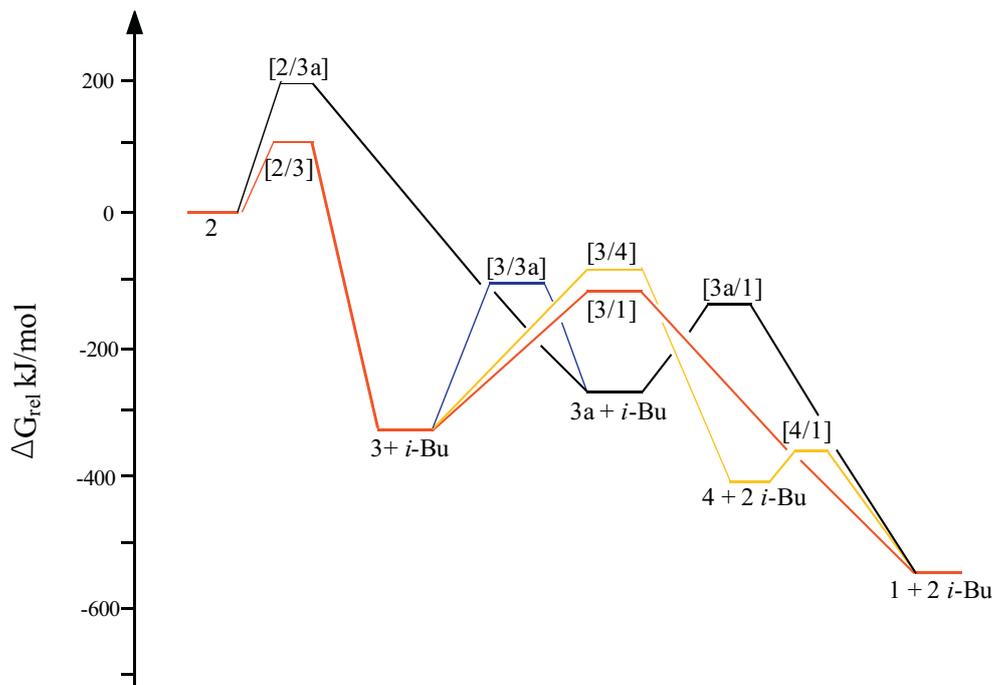


Abbildung 4.6: Freie Enthalpiefläche bei 1473K und 10Pa (RI-MP2 Ergebnisse). Notation und Strukturen entsprechend Abb. 4.2, *i*-Bu=2-Methylpropen

bei dieser Temperatur. Diese Ergebnisse decken sich mit experimentellen Befunden, da keinerlei Spuren von H_2OS und HSOH unter diesen Bedingungen gefunden wurden.

Die freie Enthalpiefläche, wie sie in Abb. 4.6 gezeigt ist, ergibt, daß die gleichzeitige Fragmentierung des hauptsächlichsten ersten Pyrolyseprodukts tert-Butylsulfoxid zu HSOH und H_2OS möglich und in der Tat bei 1473 K wahrscheinlich ist. H_2OS kann dann weiter umlagern zu HSOH ($\Delta G^\ddagger=43$ kJ/mol) oder sich in H_2O und $\text{S}^{\text{(1D)}}$ ($\Delta G^\ddagger=-176$ kJ/mol; Schwefel mit UMP2 im ^3P Zustand berechnet und durch experimentelle $\text{S}^{\text{(3P)}}$ zu $\text{S}^{\text{(1D)}}$ Werten korrigiert um 110 kJ/mol; ΔG^\ddagger Werte können nicht leicht abgeschätzt werden) zersetzen.

Zusammenfassung der Ergebnisse Die vorgestellten theoretischen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden: Bei niedriger Temperatur (773 K) wird nur ein Molekül von tert-Butylpropen aus $\text{t-Bu}_2\text{SO}$ eliminiert, während die Abspaltung eines zweiten Moleküls nur bei höheren Temperaturen stattfindet. Desweiteren kann aus den theoretischen Daten gefolgert werden, daß t-Bu(H)SO eine untergeordnete Rolle bei der Bildung von HSOH bildet.

5 Zusammenfassung

Die Spannweite der in dieser Arbeit vorgestellten Projekte reicht von reinen Anwendungen der Quantenchemie bis zu methodischen Weiterentwicklungen im Bereich der “Coupled-Cluster”-Theorie.

Die Anwendungen behandeln verschiedene Aspekte der Strukturaufklärung im Festkörper durch Kombination von Rechnungen und experimentellen Analysemethoden,¹ insbesondere NMR-Experimenten. Desweiteren wurde ein Projekt zur Reaktionsaufklärung in der Gasphase durchgeführt. Die methodischen Aspekte betreffen vor allem die Reduktion des Rechenaufwandes des CCSD(T)-Verfahrens. In diesem Zusammenhang wurde die Parallelisierung dieser Methode durchgeführt und ein Schema zur Reduktion des Skalenverhaltens über Zerlegung des Energienenners und anschließende Faktorisierung implementiert.

Nachfolgend sind die Ergebnisse nach Projekten getrennt zusammengefasst.

Strukturaufklärung im Festkörper In Kapitel 2.1 wurde auf die Bestimmung von Geometrieparametern in wasserstoffverbrückten Komplexen (Abb. 5.1)

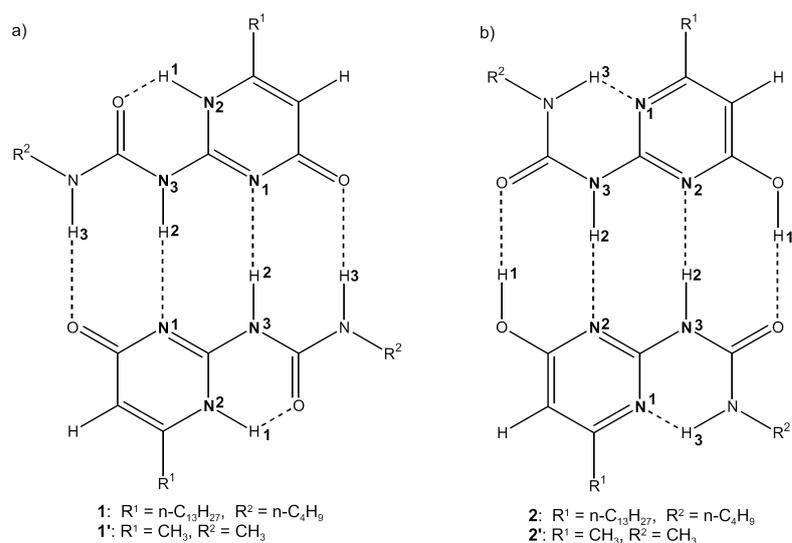


Abbildung 5.1: Strukturen der betrachteten wasserstoffverbrückten Systeme; a) Pyrimidinonform b) Pyrimidinolform

¹Alle experimentellen Ergebnisse wurden von anderer Seite zur Verfügung gestellt. Im Text wurde jeweils auf die entsprechende Person und Arbeitsgruppe verwiesen.

eingegangen. Durch die kombinierte Verwendung von quantenchemischen Rechnungen und NMR-Experimenten konnten verlässliche Abstandsbestimmungen an mehrfach wasserstoffverbrückten Systemen mit Genauigkeiten im Pikometerbereich durchgeführt werden. Die berechneten Geometrien der untersuchten Systeme wurden sowohl zur Konsistenzprüfung der über Messung der Dipolkopplungskonstanten bestimmten Abstände als auch als Ausgangspunkt zur Analyse von Mehrspinsystemen in den NMR-Experimenten verwendet. Durch Berechnung der NMR chemischen Verschiebungen und Vergleich mit den gemessenen Werten konnte wiederum eine Verifikation der quantenchemisch erhaltenen Geometrien erfolgen. Kurze Abstände in Wasserstoffbrücken konnten hierbei mit einem Fehler von ± 1 pm und lange Abstände mit ± 5 pm bestimmt werden. Der vorgestellte Ansatz bietet damit neue Möglichkeiten zur Strukturaufklärung z.B. an supra-molekularen Komplexen, in denen Wasserstoffbrücken oft eine strukturgebende Rolle spielen.

Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors Die in Abschnitt 2.1 verbleibenden Diskrepanzen zwischen Rechnungen und Messungen wurden in Kapitel 2.2 diskutiert. Als essentiell wurden Nullpunktschwingungseffekte angeführt. Um den Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen, wurde daraufhin eine Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors, der Observablen im NMR-Experiment, implementiert. Der Ansatz wurde an Alanin getestet.

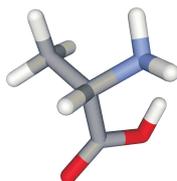


Abbildung 5.2: MP2/SVP-Geometrie eines Alaninmoleküls

In der Einzelmolekülrechnung zeigt sich für die C-H-Kopplung der kovalenten Bindung am tertiären Kohlenstoff eine Abnahme der Kopplungskonstanten um etwa 600 Hz bzw. eine Zunahme des betrachteten Abstandes um etwa 1 pm. Wegen starker struktureller Unterschiede dieses Moleküls in Gasphase und Festkörper ist der rigorose Vergleich mit dem Festkörper-NMR-Experiment in diesem Fall allerdings nicht zulässig, so daß im zukünftigen Projektverlauf die quantenchemische wie die experimentelle Untersuchung an einem anderen System wiederholt werden sollte. In einem solchen Fall kann bei Konsistenz der Ergebnisse aus Theorie und Experiment eine empirische Korrektur für Abstandsbestimmungen mit Hilfe von NMR-Techniken zur Bestimmung experimenteller Gleichgewichtsstrukturen gebildet werden.

Stapelverhalten von Molekülen im Festkörper In einem weiteren Projekt (Kapitel 2.3) wurde das Stapelverhalten von Systemen mit π - π -Wechselwirkungen untersucht. Für ein diskotisches System (Abb. 5.3) mit einem aus der Röntgen-

beugung bekannten Scheibenabstand von 3.5 \AA konnte die Monomer- und Stapelgeometrie durch Kombination von NMR-Studien und Rechnungen aufgeklärt werden. Hierzu wurde zunächst der Verdrehungswinkel zwischen zwei Nachbarn

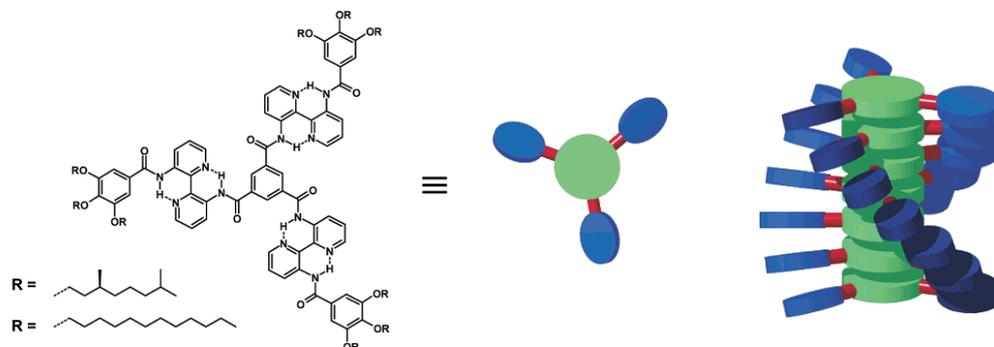


Abbildung 5.3: Strukturformel des C_3 -symmetrischen Systems und schematische Darstellung der helikalen Überstruktur.

im Stapel quantenchemisch anhand der Energetik zu $28 \pm 5^\circ$ bestimmt und daraufhin die NMR chemischen Verschiebungen für das Monomere, das Trimerensystem und das Pentamere berechnet, um Festkörpereffekte abschätzen zu können. Durch die so berechneten chemischen Verschiebungen konnte das gemessene Festkörper-NMR-Spektrum vollständig zugeordnet werden. Die Übereinstimmung der über das in der quantenchemischen Studie verwendete Modell bestimmten Ganghöhe der helikalen Überstruktur ($15 \pm 3 \text{ \AA}$) mit Befunden aus der Röntgenbeugung (17.4 \AA) verifiziert zusätzlich die Ergebnisse.

Desweiteren konnte durch das vorgestellte Projekt gezeigt werden, daß π - π -Wechselwirkungen maßgeblich zur Ausbildung der helikalen Überstruktur führen, während kein Hinweis auf intermolekulare Wasserstoffbrücken gefunden wurde.

Ausdehnung der Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden am Beispiel des CCSD(T)-Verfahrens Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit stehen Methodenentwicklungen mit dem Ziel der Reduktion von Rechenzeit für das CCSD(T)-Verfahren, heute der Standard für hochgenaue Rechnungen, im Vordergrund.

In Kapitel 3.2 wurde ein Ansatz zur Parallelisierung des seriellen Programmcodes des Quantenchemiepaketes ACESII vorgestellt. Im Projektverlauf wurde hierauf basierend die Berechnung der Energie sowie der analytischen ersten und zweiten Ableitungen der störungstheoretischen Korrektur der CCSD(T)-Methode parallelisiert. An Beispielrechnungen wurde demonstriert, daß für Energierechnungen eine nahezu perfekt skalierende Implementierung mit der Anzahl der Knoten erreicht werden konnte, wohingegen erste und zweite Ableitungen der Energie wie Geometrien und chemische Verschiebungen lediglich bis zu einer geringen Knotenzahl gut skalieren. Konkret wurde für die Berechnung der (T)-Korrektur für Formaldehyd (cc-pV5Z-Basis) und HSOH (cc-pVQZ-Basis) bei Verwendung von

5 Zusammenfassung

8 CPUs eine Reduktion der Rechenzeit auf 13% des seriellen Laufs erzielt; die Berechnung der chemischen Verschiebungen von Formaldehyd auf gleichem Niveau erzielte eine Rechenzeit von 54% bei 4 CPUs und 44% bei Verwendung von 8 CPUs der seriellen Abarbeitung des Programms.²

Das Verhalten der parallelisierten Ableitungen ist also nicht optimal; für eine "Symmetric Multiprocessing (SMP)"-Architektur mit wenigen CPUs können diese dennoch vorteilhaft verwendet werden. Das Problem stellt der in diesen Fällen nicht zu vermeidende Datenaustausch zwischen den verschiedenen Knoten dar. Um eine bessere Skalierung mit der Knotenzahl zu erreichen, müssen die Größen geschickter verteilt bzw. gesammelt werden. Mit Arbeiten in dieser Richtung wurde bereits begonnen.

Durch die Parallelisierung läßt sich ein Faktor an Rechenzeit gewinnen. Eine starke Erhöhung der mit dem CCSD(T)-Verfahren beschreibbaren Systemgröße läßt sich aber nur durch Reduktion des Skalenverhaltens der Methode erreichen.

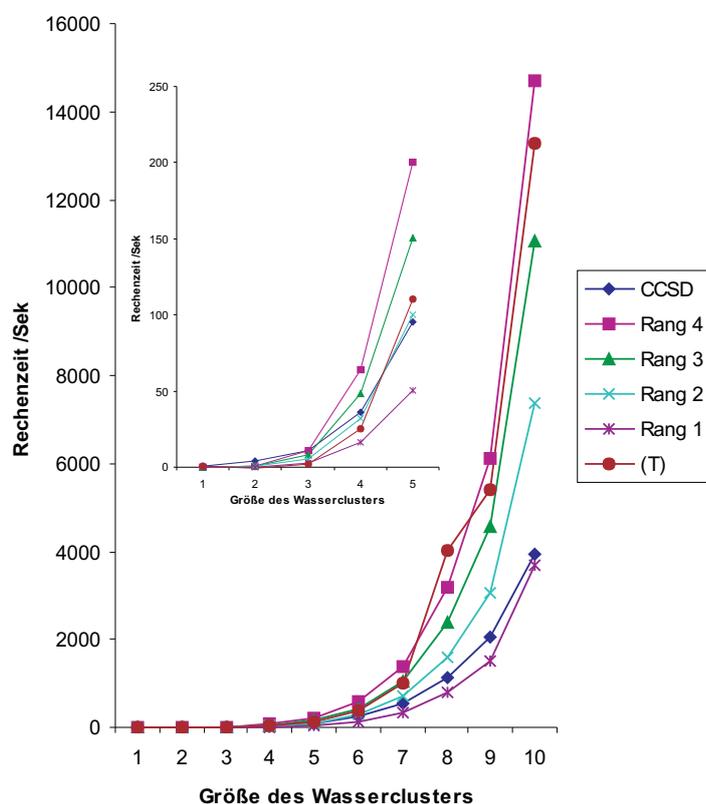


Abbildung 5.4: Vergleich der Rechenzeiten zwischen CCSD-Verfahren, (T)-Korrektur und dem faktorisierten Verfahren zur Berechnung der Energiekorrektur vierter Ordnung bei verschiedenen Zerlegungsrängen an Wasserclustern (3-21G Basis).

Dauert die Berechnung der NMR chemischen Verschiebungen an CF_3CF_3 in

²Größere Beispielrechnungen liegen zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch nicht vor.

C_{2h} -Symmetrie mit 648 Basisfunktionen seriell etwa 7 Monate, wird die parallele Berechnung derzeit noch immer im Bereich von zwei Monaten liegen. Daher wurde ein skalenreduziertes CCSD(T)-Verfahrens beruhend auf Faktorisierung des auftretenden Energienenners mit Hilfe von Näherungsmethoden implementiert (Kapitel 3.3-3.5).

Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Techniken zur Approximation des Orbitalenergienenners eingesetzt. Die Anwendbarkeit dieser Techniken ist dabei nicht auf den konkreten Fall des Energienenners beschränkt, sondern gilt allgemein für Größen der Form $\frac{1}{x+y}$. Sowohl die Reproduktion der zerlegten Größe direkt wie auch der hierüber genäherten und quantenchemisch relevanten (T)-Energie wurde auf Abhängigkeit von der Art der Zerlegung und Zerlegungsrang untersucht. Im günstigsten Fall (Cholesky-Zerlegung) ließ sich mit zwei Stützstellen eine Genauigkeit in der Energie-Berechnung im Milihartree-Bereich erzielen. Der unter diesen Voraussetzungen implementierte Algorithmus wurde an Wasser-Clustern getestet (Abb. 5.4). Es zeigt sich ein Rechenzeit-Gewinn ab einer Clustergröße von vier bis fünf Wassermolekülen. Für die untersuchten Systeme konnte ein Geschwindigkeitsgewinn im Bereich eines Faktors von zwei erzielt werden.

Im Anschluß hieran wurde die Basissatzabhängigkeit der Faktorisierung untersucht. Erste Ergebnisse zeigen, daß trotz des mit Bezug auf virtuelle Orbitale ungünstigen Skalenverhaltens von $\mathcal{O}(N_{occ}N_{virt}^5)$ auch für in der Praxis relevante Basissätze CPU-Zeit eingespart werden kann. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen besteht in der weiteren Zerlegung der auftretenden Integrale (z.B. über Singulärwertzerlegung) und Ausnutzen der schwachen Besetzung der Integrale. In Folgeprojekten könnte die Zerlegung des Energienenners zur Reduktion des Rechenaufwandes höherer störungstheoretischer Korrekturen wie z.B. CCSDT(Q) eingesetzt werden. Weiterhin sollte der vorgestellte Ansatz auch zur Skalenreduktion bei der Berechnung analytischer Ableitungen und damit der Berechnung von z.B. Geometrien und spektroskopischen Größen wie NMR chemischen Verschiebungen einsetzbar sein.

Reaktionsaufklärung Im letzten Kapitel 4 dieser Arbeit wurde auf die Reaktionsaufklärung in der Gasphase anhand des Beispiels der Bildung von HSOH aus di-tert-Butyl-Sulfoxid (Abb. 5.5) eingegangen.

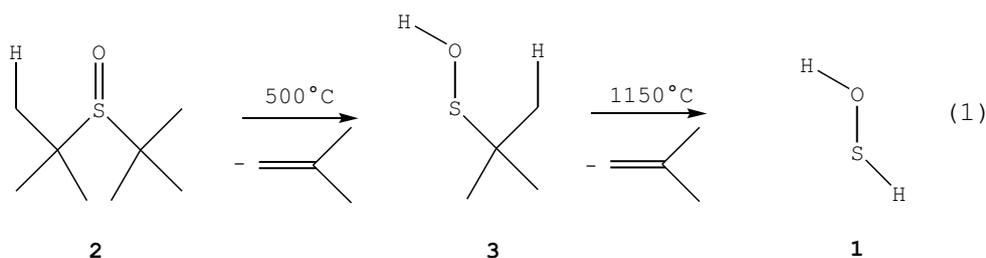


Abbildung 5.5: Reaktionsskizze der Bildung von HSOH aus di-tert-Butyl-Sulfoxid

5 Zusammenfassung

Es konnte über quantenchemische Rechnungen gezeigt werden, daß der Reaktionsweg über die Bildung von tert-Butyl-Sulfoxid unwahrscheinlich und der Weg über die entsprechende Sulfensäure deutlich begünstigt ist. Ferner wurde gezeigt, daß eine Folgereaktion nur bei höheren Temperaturen (experimentell: 1470 K) möglich ist, wobei die Bildung von H_2OS als Zwischenprodukt beim Zerfall zu HSOH nicht ausgeschlossen werden konnte. Hierbei stimmen die experimentellen Befunde mit den theoretischen Ergebnissen überein.

A Grundlagen quantenchemischer Methoden und Techniken

A.1 Hartree-Fock-Theorie

Den Ausgangspunkt zur Beschreibung von Atomen und Molekülen im Rahmen der Quantenmechanik bildet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (\text{A.1})$$

mit dem Hamilton-Operator \hat{H} und der Gesamtenergie E . Der Hamilton-Operator \hat{H} ist in atomaren Einheiten gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \Delta_I \\ &- \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j>i} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

mit den Elektronenindizes i und j , dem Kernindex I , den Kernmassen M_I und den Kernladungen Z_I . Durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [56] gelangt man zur elektronischen Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}, \quad (\text{A.3})$$

mit der elektronischen Energie E_{el} und dem elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el}

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Die elektronische Schrödinger-Gleichung kann in der Regel nicht exakt gelöst werden. Als Ansatz für die Wellenfunktion wählt man in der HF-Theorie eine Slater-Determinante [56]:

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) \quad (\text{A.5})$$

mit N der Anzahl der Elektronen im System und den Spinorbitalen φ . Über das Variationsprinzip erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen [56]

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A.6})$$

die hier in der kanonischen Form angegeben sind. ε_i steht für die Energie des i -ten Orbitals φ_i . Im Fock-Operator \hat{F} treten der Einelektronenoperator \hat{h} sowie der Austausch (\hat{K})- und der Coulomboperator (\hat{J}) auf:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{J}_j\varphi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \right] \varphi_i(1) \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{K}_j\varphi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right] \varphi_j(1). \quad (\text{A.10})$$

Aus der Form des Fock-Operators geht hervor, daß es sich hierbei um einen effektiven Einelektronenoperator handelt.

Zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen wird in der Regel eine Basissatzentwicklung der Einelektronenfunktionen φ_i eingeführt, die aus pragmatischen Gründen abgebrochen werden muß, so daß sich hierdurch eine weitere Näherung ergibt:

$$\varphi_i \approx \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (\text{A.11})$$

$c_{\mu i}$ steht hier für die Entwicklungskoeffizienten. Diese Basissatzentwicklung wird in der Chemie anschaulich als "Linear Combination of Atomic Orbitals" (LCAO) bezeichnet. Als Basisfunktionen χ_{μ} werden meist Gaußfunktionen eingesetzt. Im Folgenden wird für χ_{μ} die Kurzschreibweise μ verwendet.

Durch Einsetzen der in Gl. A.11 gegebenen Basissatzentwicklung in die Hartree-Fock-Gleichungen erhält man die Roothan-Hall-Gleichungen

$$\underline{\underline{F}}\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}}\underline{\underline{C}}\underline{\underline{\epsilon}} \quad (\text{A.12})$$

mit der Koeffizientenmatrix $\underline{\underline{C}}$, der Überlappmatrix $\underline{\underline{S}}$, deren Elemente durch $S_{\nu\mu} = \langle \nu | \mu \rangle$ gegeben sind und der Diagonalmatrix $\underline{\underline{\epsilon}}$, deren Elemente die Orbitalenergien darstellen. Die Elemente der Fockmatrix $\underline{\underline{F}}$ für den geschlossen schaligen Fall ergeben sich aus dem Ausdruck

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma,\rho} D_{\sigma\rho} (\langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \sigma\rho \rangle), \quad (\text{A.13})$$

$$(\text{A.14})$$

mit der Dichtematrix $D_{\sigma\rho}$

$$D_{\sigma\rho} = \sum_i c_{\sigma i}^* c_{\rho i}. \quad (\text{A.15})$$

Dabei wurde die abkürzende Schreibweise

$$\langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \varphi_\mu^*(1) \varphi_\sigma^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(1) \varphi_\rho(2) \quad (\text{A.16})$$

für die Zweielektronenintegrale eingeführt.

Die Roothaan-Hall-Gleichungen lassen sich in einem selbstkonsistenten Verfahren iterativ lösen [56].

A.2 Dichtefunktionaltheorie

Als Alternative zu den konventionellen Methoden der Quantenchemie hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [3] etabliert, die von einem völlig anderen Ansatz ausgeht. Ziel aller quantenchemischen Rechnungen ist es, die Grundzustandsenergie eines chemischen Systems zu berechnen. In konventionellen quantenchemischen Ansätzen benutzt man hierzu die Wellenfunktion Ψ , die über eine näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung erhalten werden kann. In der DFT dagegen ist die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ die zentrale Größe, durch die die Grundzustandsenergie und alle anderen elektronischen Eigenschaften eindeutig bestimmt sind (1. Hohenberg-Kohn-Theorem). Die Grundzustandsenergie E_0 eines n -Elektronensystems ist ein Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

$$E_0 = E_0[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.17})$$

Für Testdichten ρ_{trial} , die $\int \rho_{trial}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ und $\rho_{trial}(\mathbf{r}) \geq 0$ erfüllen, gilt das Variationstheorem (2. Hohenberg-Kohn-Theorem)

$$E[\rho_{trial}] \geq E_0^{exakt} \quad (\text{A.18})$$

Die wahre Grundzustandselektronendichte minimiert das Energiefunktional $E[\rho_{trial}]$.

Die genaue Form des Funktionals $E[\rho]$ ist allerdings nicht bekannt. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme besagen lediglich, daß ein solches Funktional existiert. $E[\rho]$ läßt sich in

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ke}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (\text{A.19})$$

mit dem Funktional der kinetischen Energie $T[\rho]$, der Elektron-Kern-Wechselwirkung $V_{Ke}[\rho]$ und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{ee}[\rho]$ aufspalten. $V_{Ke}[\rho]$ läßt sich leicht bestimmen, wohingegen $T[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$ zum Hohenberg-Kohn-

Funktional zusammengefaßt werden

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (\text{A.20})$$

dessen Abhängigkeit von ρ unbekannt ist. V_{ee} läßt sich weiter aufspalten in einen Coulombterm $J[\rho]$ und einen nichtklassischen Term, der die verbleibenden Wechselwirkungen zusammenfaßt.

Um das Problem der Darstellung von $T[\rho]$ über die Elektronendichte ρ zu umgehen, führten Kohn und Sham ein nicht-wechselwirkendes Referenzsystem ein, das die gleiche Elektronendichte $\rho(r)$ wie das reale System besitzt und durch folgende Slater-Determinante mit den Orbitalen φ_i beschrieben werden kann:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N]. \quad (\text{A.21})$$

Die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Referenzsystems $T_s[\rho]$ kann durch

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{A.22})$$

ausgedrückt werden. Schreibt man das Funktional $F_{HK}[\rho]$ unter Einführung des Austauschkorrelationsfunktionals $E_{xc}[\rho]$ wie folgt um

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.23})$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho], \quad (\text{A.24})$$

erhält man durch Minimierung des Energiefunktionals die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}\right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (\text{A.25})$$

die, analog zu den Hartree-Fock-Gleichungen, iterativ gelöst werden können.

Die Schwierigkeit besteht in der Unbestimmtheit des Austauschkorrelationsfunktionals. Zur näherungsweise Lösung des Problems wurden verschiedene Funktionale entwickelt, von denen einige im folgenden besprochen werden:

Ein Ansatz zur Herleitung des Austauschkorrelationsfunktionals besteht in der Verwendung des homogenen Elektronengases als Näherung für die Austauschkorrelationsenergie der Teilchen im Kohn-Sham-DFT-Formalismus, die in einen Austausch- und einen Korrelationsbeitrag unterteilt wird. Der Austauschterm wird durch den Diracschen Ausdruck [57] für das Elektronengas beschrieben. Der Korrelationsbeitrag besitzt dagegen keine analytische Form und kann mittels Simulationen und Anfitzen gefunden werden [57]. Dieser Ansatz wird als "Local Density Approximation" (LDA) [57] bezeichnet.

Die Beschreibung offenschaliger Systeme erfordert die Verwendung von Spindichten statt der Elektronendichte (Spindichtefunktionaltheorie). Stellt man für die-

sen Ansatz die Kohn-Sham-Gleichung auf, erhält man ausgehend von diesen die "Local Spin Density Approximation" (LSD) [58]. Dieses Funktional beschreibt offenschalige Systeme bedeutend besser als LDA und wird heute für deren Beschreibung immer eingesetzt.

Da die lokalen Methoden vom homogenen Elektronengas ausgehen, Atome und Moleküle aber keine homogene Verteilung der Elektronendichte aufweisen, werden Korrekturen nötig, die die Änderung der Elektronendichte beschreiben (Gradientenkorrekturen): Es existiert eine Reihe gradientenkorrigerter Funktionale wie B-LYP (Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional (LYP) mit Slater-Dirac-Austauschterm und der dazugehörigen Beckeschen Gradientenkorrektur) [59][60] oder das häufig verwendete BP86 (Beckesche Gradientenkorrektur für den Austausch kombiniert mit einem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional nach Perdew) [60].

Eine weitere Möglichkeit stellt die Verwendung von Hybridfunktionalen dar: Diese verwenden den exakten HF-Austausch zusätzlich zu einer Gradientenkorrektur. Derartige Funktionale (am bekanntesten: B3-LYP [60]) werden heute häufig eingesetzt und liefern oft gute Ergebnisse.

Bei der Entwicklung von Funktionalen werden oft empirische Parameter verwendet. Dadurch wird zwar eine größere Flexibilität erreicht, gleichzeitig erhalten DFT-Methoden dadurch einen empirischen Charakter.

A.3 Møller-Plesset Störungstheorie

In der HF-Theorie wird als Ansatz für die Wellenfunktion eine Slaterdeterminante gewählt. Die Austauschwechselwirkung der Elektronen ist durch die Determinantenstruktur vollständig erfasst. Die Coulombkorrelation der Elektronen (im Sprachgebrauch üblicherweise als Elektronenkorrelation bezeichnet) wird in der HF-Theorie dagegen nicht berücksichtigt, da im Coulomb-Operator über alle Elektronenkoordinaten bis auf eine integriert wird, so daß ein Elektron jeweils nur über ein gemittelttes Feld mit allen anderen Elektronen wechselwirkt. Die Störungstheorie stellt nun einen Ansatz zur näherungsweise Beschreibung der Elektronenkorrelation ausgehend vom HF-Ansatz dar.

Der Hamilton-Operator \hat{H} wird dazu in

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}', \quad (\text{A.26})$$

unterteilt mit \hat{H}_0 als dem ungestörten Operator, der im Møller-Plesset-Ansatz [4] der Summe der Fock-Operatoren entspricht, dem Störoperator \hat{H}' und dem Störparameter λ .

Die Schrödinger-Gleichung lautet dann:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\Psi = E_i\Psi \quad (\text{A.27})$$

Die störungstheoretische Behandlung des Problems basiert nun auf einer Entwicklung von Ordnungen nach λ . Durch Einsetzen dieses Ansatzes in das Eigenwertproblem erhält man Ausdrücke für die verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie.

Während die Störungstheorie nullter und erster Ordnung zusammen die HF-Energie liefern, erhält man den ersten Beitrag zur Korrelationsenergie in zweiter Ordnung:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} \langle ij || ab \rangle. \quad (\text{A.28})$$

Die besetzten Orbitale werden hier mit den Indizes i, j und die unbesetzten Orbitale durch a, b bezeichnet. t_{ij}^{ab} bezeichnet die Amplitude der doppelt angeregten Determinanten $\tilde{\Psi}_{ij}^{ab}$

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle \tilde{\Psi}_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = \frac{\langle ij || ab \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (\text{A.29})$$

Ψ_0 entspricht der ungestörten Wellenfunktion. Für die antisymmetrischen Zweielektronenintegrale in der Molekülorbitaldarstellung wird die abkürzende Schreibweise $\langle ij || ab \rangle = \langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle$ verwendet.

A.4 Coupled-Cluster-Theorie

Im Rahmen der Coupled-Cluster (CC)-Theorie wird für die korrelierte Wellenfunktion der Ansatz

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad (\text{A.30})$$

gewählt. Der Clusteroperator \hat{T} wird hierbei definiert durch

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (\text{A.31})$$

$$= \sum_n \left(\frac{1}{n!} \right)^2 \sum_{ij..ab..} t_{ij..}^{ab..} \hat{a}_a^+ \hat{a}_i \hat{a}_b^+ \hat{a}_j \dots \quad (\text{A.32})$$

Die Coupled-Cluster-Koeffizienten $t_{ij..}^{ab..}$ (Amplituden) treten durch die Entwicklung der Exponentialfunktion

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \quad (\text{A.33})$$

nicht nur linear (wie im sogenannten "Configuration Interaction (CI)"-Ansatz) sondern auch in Form von Produkttermen auf. Der Ansatz für die Wellenfunktion

läßt sich damit zu

$$|\Psi_{CC}\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \dots \quad (\text{A.34})$$

$$+ \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3 + \dots \quad (\text{A.35})$$

$$+ \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1\hat{T}_2^2 + \dots \quad (\text{A.36})$$

$$+ \dots)|\Psi_0\rangle \quad (\text{A.37})$$

ausschreiben. Einsetzen in die elektronische Schrödinger-Gleichung (A.5) liefert:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = Ee^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle. \quad (\text{A.38})$$

Eine variationelle Lösung der obigen Gleichungen ist aufgrund der komplexen nichtlinearen Struktur schwierig, so daß die Lösung der Coupled-Cluster Energie- und Amplitudengleichungen durch Projektion auf Grundzustands- bzw. angeregte Determinanten entsprechend

$$\langle\Psi_0|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = E \quad (\text{A.39})$$

$$\langle\Psi_{ij..}^{ab..}|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = 0 \quad (\text{A.40})$$

erfolgt. Der Ähnlichkeitstransformierte Hamilton-Operator $e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}$ kann mit Hilfe der Campbell-Baker-Hausdorff (CBH)-Entwicklung geschrieben werden als:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{1}{3!} [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]. \quad (\text{A.42})$$

Wegen der Struktur des Hamilton-Operators (maximal Zweielektronenterme) bricht diese Entwicklung nach dem fünften Glied ab. Die Auswertung der Kommutatoren liefert für die CC-Energie bzw. für die Amplitudengleichungen

$$\langle\Psi_0| [\hat{H}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] |\Psi_0\rangle = E \quad (\text{A.43})$$

$$\langle\Psi_i^a|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = 0 \quad (\text{A.44})$$

$$\langle\Psi_{ij}^{ab}|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = 0 \quad (\text{A.45})$$

usw.

Ohne Abbruch der Clusterentwicklung entspricht dies der exakten Lösung. Dieser Ansatz ist meist nicht praktikabel. Die durch Abbruch der Clusterentwicklung entstehenden Näherungen werden nach den vorhandenen Anregungen benannt,

z.B.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad \text{CCSD} \quad (\text{A.46})$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad \text{CCSDT} \quad (\text{A.47})$$

usw.

wobei CCSD für “Coupled-Cluster-Singles-Doubles” und CCSDT für “Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Triples” steht.

Das Skalenverhalten von CCSDT-Rechnungen der Ordnung N^8 beschränkt die Anwendung dieser Methode auf kleine Systeme. Näherungsmethoden zur Behandlung von Dreifachanregungseffekten mit geringerem Skalenverhalten sind daher wünschenswert. Eine dieser Möglichkeiten ist das CCSD(T)-Verfahren, bei dem störungstheoretische Korrekturterme zur CCSD-Energie addiert werden (vergl. Kapitel 3).

A.5 “Resolution-of-the-Identity”-Technik

Zur Reduktion des Rechenaufwandes werden in dieser Arbeit die sogenannten “Resolution-of-the-Identity”(RI)-Techniken für den DFT- und den MP2-Ansatz verwendet.

Unter Verwendung der Ladungs-Dichte-Notation erhält man für den Coulomb-Term $J[\rho]$ in der DFT-Theorie

$$J[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d\tau, \quad (\text{A.48})$$

mit der Elektronendichte ρ und dem Abstand der Elektronen r_{12} . Die Berechnung dieses Integrals stellt in einer DFT-Rechnung den teuersten Schritt dar. Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist durch

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu} \nu(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r}), \quad (\text{A.49})$$

gegeben mit der Dichtematrix $D_{\nu\mu}$ und den Basisfunktionen ν, μ . Die Idee des RI-Ansatzes besteht nun darin, die Elektronendichte ρ durch atomzentrierte Hilfsbasisfunktionen $\alpha(r)$ anzunähern:

$$\rho(r) \approx \sum_{\alpha} c_{\alpha} \alpha(r) = \tilde{\rho}(r). \quad (\text{A.50})$$

Durch die Bedingung

$$(\rho - \tilde{\rho} | \rho - \tilde{\rho}) = \min \quad (\text{A.51})$$

erhält man ein System linearer Gleichungen

$$\sum_{\beta} (\alpha|\beta) c_{\beta} = \gamma_{\alpha}, \quad (\text{A.52})$$

mit

$$\gamma_{\alpha} = \sum_{\nu\mu} (\alpha|\nu\mu) D_{\nu\mu}. \quad (\text{A.53})$$

Gl. A.51 entspricht mathematisch der Ersetzung

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{\alpha\beta} (\nu\mu|\alpha) (\alpha|\beta)^{-1} (\beta|\kappa\lambda). \quad (\text{A.54})$$

Formal entspricht dieses Vorgehen dem Einfügen einer quantenchemischen Eins (“Resolution of Identity”, RI). Mit Gl. A.52 und A.53 kann der Coulomb-Operator durch

$$J_{\nu\mu} \approx \tilde{J}_{\nu\mu} = \sum_{\alpha} (\nu\mu|\alpha) c_{\alpha} \quad (\text{A.55})$$

genähert werden.

Die Herleitung des RI-MP2-Ansatzes erfolgt ähnlich. Den Ausgangspunkt bilden hier Produkte aus Basisfunktionen, die durch Linearkombination atomzentrierter Hilfsbasisfunktionen $P(r)$ genähert werden:

$$\rho_{\mu\nu}(r) = \nu(r)\mu(r) \approx \tilde{\rho}_{\nu\mu}(r) = \sum c_{\nu\mu,P} P(r) \quad (\text{A.56})$$

Analog zu RI-DFT lassen sich durch diesen Ansatz die Vierzentrenintegrale im MP2-Energieausdruck durch Dreizentrenintegrale darstellen:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{P,Q} (\nu\mu|P) (P|Q)^{-1} (Q|\kappa\lambda) \quad (\text{A.57})$$

Sofern die Auxiliärbasis P nicht den gesamten Raum der Produkte $\nu\mu$ aufspannt, verursacht die RI-Näherung einen Fehler, der durch geschickte Wahl bzw. Optimierung der Hilfsbasis allerdings minimiert werden kann. Der typische Fehler beträgt 0.006 kJ/mol für ein Molekül und kann daher bei chemischen Anwendungen vernachlässigt werden.

Der entscheidende Vorteil der RI-Näherung besteht im Ersetzen der zahlreichen Vierzentrenintegrale durch Dreizentrenintegrale, wodurch eine Reduktion der Rechenzeit um etwa eine Größenordnung erreicht wird.

Die Effektivität dieser Näherung ist nicht für alle Molekülgrößen identisch:

Im Fall einer RI-MP2 Rechnung treten nach wie vor N^5 -Schritte mit kleinen Vorfaktoren auf, die nicht eliminiert werden können [61]. Da diese Schritte bei Systemen mit mehr als 1000 Basisfunktionen dominant werden, sind für sehr

große Moleküle andere Verfahren (z.B. lokale MP2-Techniken, die sich allerdings noch im experimentellen Stadium befinden [62]) interessant. Ähnliches gilt für die DFT-Methoden [63]. Die RI-Näherung führt bis zu einer bestimmten Molekülgröße zu einer starken Reduktion des Rechenaufwandes, für größere Systeme müssen andere Techniken zur Reduktion des Rechenaufwandes verwendet werden, wie z.B. Multipolentwicklungen [64, 65].

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle liegen alle in einem Größenbereich, für den die Verwendung von RI-MP2- und DFT-Techniken sinnvoll ist.

A.6 Chemische NMR Verschiebungen und Eichproblem

Der chemische Abschirmungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$, der für die chemische Verschiebung δ im NMR-Spektrum verantwortlich ist, kann über die zweite Ableitung der Energie nach dem äußeren Magnetfeld $\underline{\underline{B}}$ und dem magnetischen Moment des K-ten Atomkerns $\underline{\underline{m}}_K$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \underline{\underline{m}}_K \partial \underline{\underline{B}}} \right)_{\underline{\underline{m}}_K=0, \underline{\underline{B}}=0}, \quad (\text{A.58})$$

ermittelt werden. Experimentell wird in Lösung, Gasphase und unter “Magic-Angle Spinning”(MAS)-Bedingung im Festkörper nur die isotrope relative Verschiebung δ gemessen, die wie folgt mit $\underline{\underline{\sigma}}$ zusammenhängt

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_K^{isotrop} \quad (\text{A.59})$$

mit der isotropen Abschirmungskonstante σ

$$\sigma_K^{isotrop} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}_K). \quad (\text{A.60})$$

Für die quantenchemische Berechnung bedeutet das, daß zusätzlich zum eigentlich interessierenden Molekül der Standard (z.B. TMS für ^1H , ^{13}C) berechnet werden muß. Um hier systematisch vorzugehen, wird der Standard mit der gleichen Methode und dem gleichen Basissatz beschrieben wie das zu untersuchende System.

Zur Berechnung der chemischen Verschiebungen in einem quantenchemischen Ansatz muß zunächst der elektronische Hamilton-Operator für ein Molekül in einem Magnetfeld aufgestellt werden. Dies erfolgt unter Berücksichtigung des Vektorpotentials des homogenen Magnetfeldes sowie der Vektorpotentiale der Kernmomente. Die chemischen Verschiebungen können prinzipiell mit numerischen und analytischen Methoden berechnet werden. Analytische Ansätze bieten den Vorteil der Rechenzeiterparnis sowie höherer Genauigkeit. und vermeiden komplexe Größen.

A.6 Chemische NMR Verschiebungen und Eichproblem

Ein bei der Berechnung magnetischer Eigenschaften zusätzlich auftretendes Problem entsteht durch die Verwendung von endlichen Basissätzen im LCAO-Ansatz, denn dadurch ist die Eichinvarianz bzw. Eichursprungsunabhängigkeit [66] nicht mehr gegeben. Dies hat zur Folge, daß die Ergebnisse von der willkürlichen Wahl eines Eichursprungs abhängig werden.

Für die Berechnung magnetischer Eigenschaften wird dies dadurch gelöst, daß die AOs mit einem magnetfeldabhängigen Phasenfaktor versehen werden. Dadurch erhält man störungsabhängige Basisfunktionen der Gestalt

$$|\chi_\mu(\underline{B})\rangle = \exp\left(-\frac{ie}{2c\hbar}(\underline{B} \times [\underline{R}_\mu - \underline{R}_0]) \cdot \underline{r}\right)|\chi_\mu(0)\rangle, \quad (\text{A.61})$$

anstelle der üblichen feldunabhängigen Funktionen $|\chi_\mu(0)\rangle$. \underline{R}_0 bezeichnet den ursprünglichen Eichursprung, \underline{R}_μ das Zentrum der Basisfunktion χ_μ . Diese Atomorbitale werden London-Orbitale oder “Gauge-Including Atomic Orbitals” (GIAOs) [67, 68] genannt.

B Anwendungen

B.1 Kraftkurven in Zugexperimenten

Bei Zugexperimenten an Einzelmolekülen mit Hilfe der “Atomic Force Microscopy” (AFM) sind u.a. die mechanische Stärke von kovalenten Bindungen und die Verformbarkeit von Molekülen unter mechanischer Belastung interessierende Größen. An dieser Stelle wird für die Modellsysteme Propan und iso-Pentan die Energiekurve in Abhängigkeit von der Dehnung des Moleküls und daraus durch Bildung der numerischen Ableitung die Kraftkurve bestimmt. Die Berechnung der Geometrien wurde auf RI-DFT(B-LYP)/SV(P)-Niveau durchgeführt.

Energien bei Verformung des Moleküls Zunächst wurden Geometrien für Propan bei definiertem Bindungswinkel bestimmt. In Abb. B.1 ist die Energie des Moleküls gegen den Bindungswinkel bzw. den korrespondierenden Abstands der primären Kohlenstoffatome aufgetragen. Der stetige Energieverlauf ohne plötz-

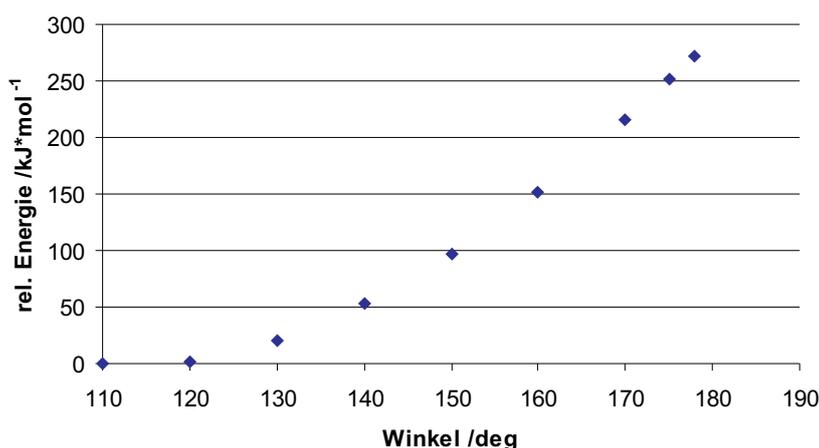


Abbildung B.1: Entwicklung der Energie von Propan bei Aufweitung des Bindungswinkels; RI-DFT(B-LYP)/SV(P)-Rechnung

liche Relaxation legt nahe, daß auch bei einem Bindungswinkel von 180° korrespondierend zu einer Aufweitung des Abstands der primären Kohlenwasserstoffatome um etwa 70 pm (vgl. Abb. B.2) noch kein Bindungsbruch auftritt. Um Substituenteneffekte am sekundären Kohlenstoff abschätzen zu können, wurde die Untersuchung an iso-Pentan wiederholt (Abb. B.3).

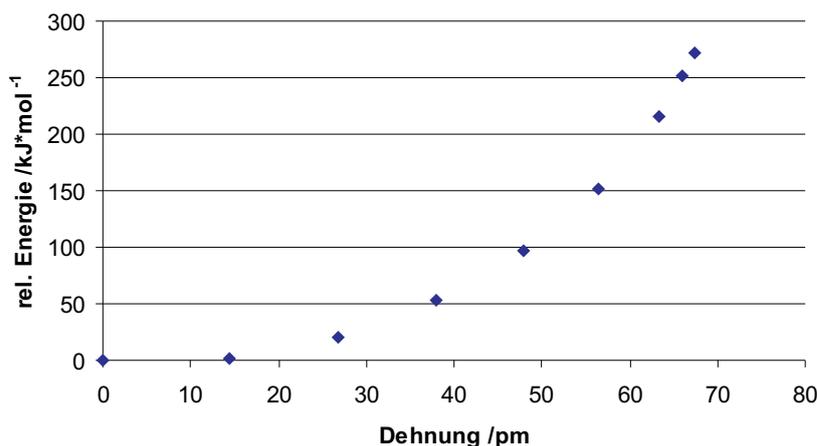


Abbildung B.2: Entwicklung der Energie von Propan bei Dehnung des Moleküls; RI-DFT(B-LYP)/SV(P)-Rechnung

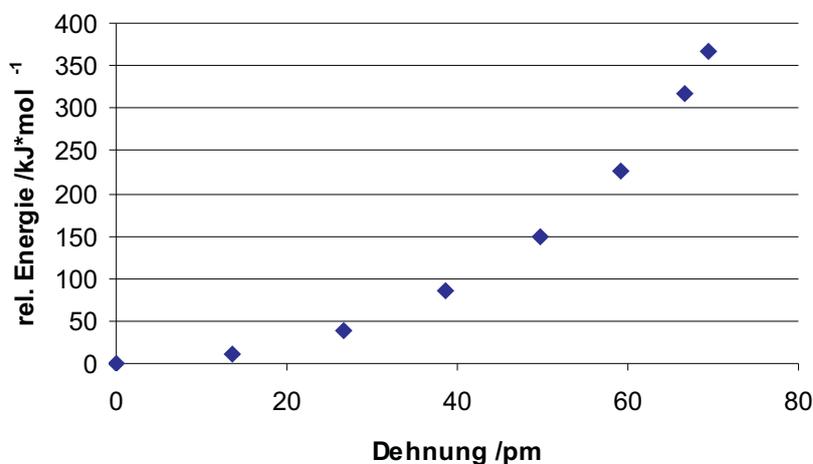


Abbildung B.3: Entwicklung der Energie von iso-Pentan bei Dehnung des Moleküls; RI-DFT(B-LYP)/SV(P)-Rechnung

Der Verlauf der Energiekurve gegen die Dehnung des Moleküls ist im Vergleich zu Propan sehr ähnlich. Der Effekt von Methylsubstituenten auf die Steifigkeit des Moleküls ist also gering ausgeprägt.

Kraftkurven Aus den Energiewerten bei gegebener Verzerrung der Geometrie lassen sich Kraftkurven für Propan und iso-Pentan berechnen (Abb. B.4). Der Verlauf der beiden Kraftkurven für die untersuchten Moleküle ist nahezu identisch. Auch im linearen Bereich (bei geringen Auslenkungen) zeigen Propan und iso-Pentan ein sehr ähnliches Verhalten. Bei Erreichen einer Dehnung von etwa 70 pm wird ein sprunghafter Anstieg der aufzubringenden mechanischen Kraft beobachtet. An dieser Stelle sind die Moleküle nahezu linear. Der Bruch der Bindung bei weiterer Dehnung ist ein dynamischer Effekt und lässt sich mit den hier

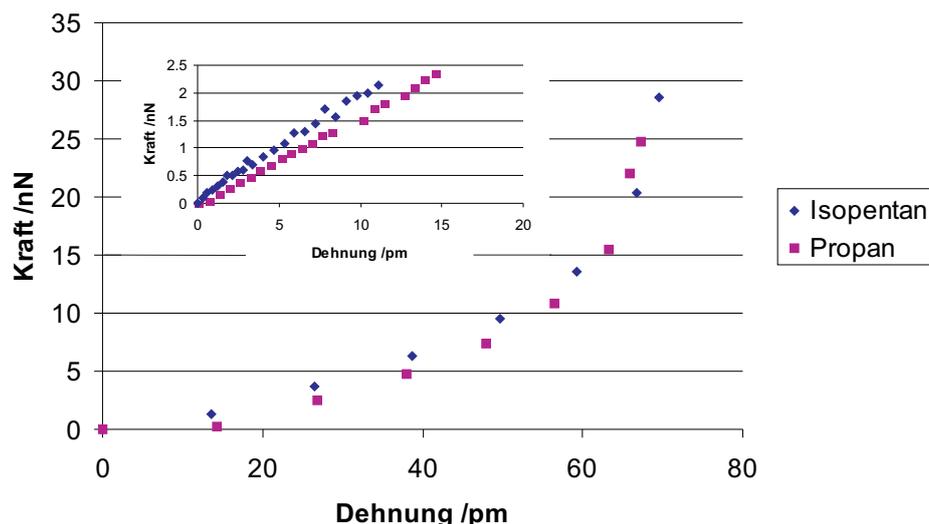


Abbildung B.4: Auftretende Kräfte bei Dehnung von Propan und iso-Pentan und vergrößerter linearer Bereich; RI-DFT(B-LYP)/SV(P)-Rechnung

verwendeten Gleichgewichtsmethoden nicht beschreiben.

Zusammenfassung der Ergebnisse Die Aufweitung des Bindungswinkels von Propan ist nach den hier vorgestellten Untersuchungen bis zur Linearität (korrespondierend zu einer Dehnung des Moleküls um etwa 70 pm) ohne Bindungsbruch möglich. Methyl-Substituenten am sekundären Kohlenstoff zeigen in diesem Fall keinen Effekt auf dieses Verhalten, wie durch die Untersuchung von iso-Pentan gezeigt wurde.

Die gezeigten Daten können als Ausgangspunkt für die Betrachtung der Geometrie eines Polymeren unter mechanischem Zug durch Kombination quantenchemischer Rechnungen und Experimenten verwendet werden.

B.2 Modellsysteme

Die Wahl der Methode und des Basissatzes zur Beschreibung großer Moleküle erfolgt aus pragmatischen Gründen. Die Kontrolle des auftretenden Fehlers kann insbesondere bei Untersuchungen an wasserstoffverbrückten Systemen nur durch Vergleiche an kleinen, strukturell ähnlichen Modellen erfolgen. Ein derartiges Testsystem läßt sich auf höherem Niveau als das größere Zielsystem beschreiben und die strukturelle Ähnlichkeit legt die Übertragbarkeit der Ergebnisse nahe.

B.2.1 Modellsystem der C₃-Stapel

Zur Untersuchung der diskotischen Stapelverbindungen (Kapitel 2.3) wurde das Molekül B.5 als Testsystem, daß die kernnahe H-Brücke modelliert, verwendet.

Die Berechnung der Geometrie findet auf RI-DFT- (Funktionale: BP86, B-LYP)

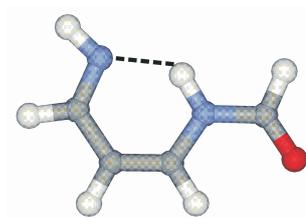


Abbildung B.5: Modellsystem zur Methoden- und Basissatzwahl

und RI-MP2-Niveau unter Verwendung der Basissätze SVP, TZVP und TZVPP statt. Chemische Verschiebungen wurden für die RI-MP2/TZVPP-Struktur mit MP2 und DFT(B3-LYP) unter Verwendung derselben Basissätze berechnet. Die RI-MP2/TZVPP-Geometrie bildet die Referenz für die Strukturoptimierung und die hierauf aufgesetzte Rechnung auf MP2/TZVPP-Niveau ergibt den Vergleichswert für die Diskussion der chemischen Verschiebungen.

In Tabelle B.4 sind die wichtigsten Geometriedaten für die verschiedenen verwendeten DFT-Funktionale und MP2 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen

Tabelle B.1: Vergleich der Geometriedaten für das C_3 - Testsystem; Abstände sind in Å, Winkel in ° angegeben.

Methode/Baisatz	N-H Abstand	N-H Abstand	N-H-N Winkel
RI-DFT(BP86)/SVP	1,0	2,0	31,2
RI-DFT(BP86)/TZVP	1,0	1,9	29,4
RI-DFT(BP86)/TZVPP	1,0	1,9	29,5
RI-DFT(B-LYP)/SVP	1,1	1,9	29,4
RI-DFT(B-LYP)/TZVP	1,0	1,9	31,2
RI-DFT(B-LYP)/TZVPP	1,0	2,0	31,2
RI-MP2/SVP	1,0	1,9	31,3
RI-MP2/TZVP	1,0	1,9	32,0
RI-MP2/TZVPP	1,0	1,9	31,5

Unterschiede im Bereich weniger Pikometer. Aus pragmatischen Gründen wird für die Geometrieoptimierung in Kapitel 2.3 entsprechend die SVP-Basis gewählt. Die unter Verwendung der DFT-Funktionale BP86 und B-LYP gewonnenen Daten unterscheiden sich nicht wesentlich. Lediglich das Verhalten bei Vergrößerung der Basis erscheint bei Verwendung des B-LYP-Funktionalen systematischer. Dementsprechend werden die diskotischen Stapelverbindungen mit RI-DFT(B-LYP)/SVP untersucht. Desweiteren zeigen die Geometriedaten des Modellsystems, daß unter Verwendung von RI-MP2/SVP wegen der guten Übereinstimmung (Abweichung: 1pm) mit dem RI-MP2/TZVPP-Ergebnis eine Konsistenzprüfung der RI-DFT-Rechnung möglich sein sollte.

B Anwendungen

In Tabelle B.2 sind die reaktiven ^1H chemischen Verschiebungen der Wasserstoffbrücke für die RI-MP2/TZVPP- Geometrie angegeben.

Tabelle B.2: Vergleich der ^1H chemischen Verschiebungen /ppm der Wasserstoffbrücke des Modellsystems in der RI-MP2/TZVPP Geometrie

Methode/Baisatz	rel. chem. Versch. (TMS)
B3-LYP/SVP	12,4
B3-LYP/TZVP	12,7
B3-LYP/TZVPP	13,3
MP2/SVP	11,8
MP2/TZVP	12,2
MP2/TZVPP	12,80

Unter Verwendung der SVP-Basis zeigen die DFT-Ergebnisse Abweichungen vom MP2/TZVPP-Wert bis 0,4 ppm. Für die Anwendung im Bereich der Festkörper-NMR ist dies akzeptabel, so daß sich die weiteren Rechnungen auf diese Basis beschränken. Als Fehler bei der Berechnung von ^1H chemischen Verschiebungen an diesem System werden entsprechend Fehler im Bereich von 0,5 ppm erwartet.

B.2.2 Modellsystem des Pyrimidinons

Analog den C_3 -Stapeln wurden für die Pyrimidazole einige Testrechnungen anhand eines kleinen Modellmoleküls (siehe Abb. B.6) durchgeführt, um eine begründete Methoden/Basissatz-Wahl zu erreichen. Die Berechnung der Geometrie

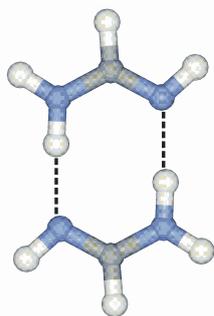


Abbildung B.6: Modellsystem zur Methoden- und Basissatzwahl

findet auf RI-DFT- (Funktionale: BP86,B-LYP) und RI-MP2-Niveau unter Verwendung der Basissätze SVP, TZVP und TZVPP statt. Chemische Verschiebungen wurden für die RI-MP2/TZVPP-Struktur mit MP2 und DFT(B3-LYP) unter Verwendung derselben Basissätze berechnet. Die RI-MP2/TZVPP-Geometrie bildet die Referenz für die übrigen Strukturoptimierungen und die hierauf aufgesetzte Rechnung auf MP2/TZVPP-Niveau ergibt den Vergleichswert für die Diskussion der chemischen Verschiebungen.

Geometriedaten bzgl. der NHN-Brücke sind in Tab. B.4 aufgeführt. Die Abwei-

Tabelle B.3: Vergleich der Geometriedaten für das Pyrimidazol; Abstände sind in Å, Winkel in ° angegeben.

Methode/Baissatz	N-H Abstand	N-H Abstand
RI-DFT(BP86)/TZVP	1,86	1,05
RI-DFT(BP86)/TZVPP	1,86	1,04
RI-DFT(B-LYP)/SVP	1,85	1,06
RI-DFT(B-LYP)/TZVP	1,92	1,04
RI-DFT(B-LYP)/TZVPP	1,92	1,04
RI-MP2/SVP	1,92	1,03
RI-MP2/TZP	1,95	1,03
RI-MP2/TZVPP	1,91	1,03

chung der DFT-Ergebnisse bei Verwendung der SVP-Basis beläuft sich auf fünf bis sechs Pikometer für den kurzen N-H-Abstand. Brauchbare Übereinstimmung mit der RI-MP2/TZVPP-Referenz wird erst mit einer TZVP-Basis und Verwendung des B-LYP-Funktional erreicht (Abweichung: 1 pm). Die Geometrieoptimierungen der Pyrimidazolen finden entsprechend auf RI-DFT(B-LYP)/TZVP-Niveau statt. Eine Konsistenzprüfung der Geometrie sollte unter Verwendung von RI-MP2/SVP möglich sein (Abweichung zu RI-MP2/TZVPP: bis 1 pm).

Die für die RI-MP2/TZVPP-Geometrie berechneten ^1H chemischen Verschiebungen sind in Tabelle B.4 angegeben. Die Berechnung der chemischen Ver-

Tabelle B.4: Vergleich der chemischen Verschiebungen in ppm für die RI-MP2/TZVPP Geometrie der Pyrimidazole

Methode/Baissatz	rel. chem. Versch. (TMS)
DFT(B3-LYP)/SVP	9,3
DFT(B3-LYP)/TZVP	10,8
DFT(B3-LYP)/TZP	10,7
DFT(B3-LYP)/TZVPP	11,0
MP2/TZVPP	10,9

schiebungen mit Hilfe einer SVP-Basis zeigt Abweichungen gegenüber dem RI-MP2/TZVPP-Ergebnis, die größer als 1,5 ppm sind. Für die Untersuchungen an den Pyrimidazolen muß daher mindestens eine TZVP-Basis (Abweichung: 0,1 ppm gegenüber MP2/TZVPP) gewählt werden. Aus den Erfahrungen mit dem Testsystem für die diskotischen Stapelverbindungen wird der Fehler in den ^1H chemischen Verschiebungen zu 0,5 ppm angenommen. Entsprechend wurde eine TZVP Basis für die Berechnung der chemischen Verschiebungen an den Pyrimidazolen verwendet.

B.3 DFT/6-311G* und MP2/6-311G* Ergebnisse zur Bildung von HSOH

a) DFT/6-311G* und MP2/6-311G* Ergebnisse bei 0K in kJmol^{-1}

$\Delta E_0(2 \rightarrow 3)$: DFT -8, MP2 45; $\Delta E_0(2 \rightarrow 3a)$ DFT 64, MP2 125; $\Delta E_0(3 \rightarrow 3a)$ DFT 72, MP2 80; $\Delta E_0(3 \rightarrow 1)$ DFT 90, MP2 143; $\Delta E_0(3a \rightarrow 1)$ DFT 18, MP2 63; $\Delta E_0(3 \rightarrow 4)$ DFT 221, MP2 274; $\Delta E_0(4 \rightarrow 1)$ DFT -132, MP2 -131 $E_0^a(2 \rightarrow [2/3])$ DFT 75, MP2 112; $E_0^a(2 \rightarrow [2/3a])$ DFT 172, MP2 240; $E_0^a(3 \rightarrow [3/3a])$ DFT 247, MP2 263; $E_0^a(3 \rightarrow [3/1])$ DFT 203, MP2 251; $E_0^a(3a \rightarrow [3a/1])$ DFT 92, MP2 129; $E_0^a(3 \rightarrow [3/4])$ DFT 205, MP2 263; $E_0^a(4 \rightarrow [4/1])$ DFT 64, MP2 73

b) DFT/6-311G* und MP2/6-311G* Ergebnisse bei 773K und 0.0001 atm in kJmol^{-1} für die erste 2-Methylpropen Abstraktion

$\Delta G(2 \rightarrow 3)$: DFT -213, MP2 -166; $\Delta G(2 \rightarrow 3a)$ DFT -139, MP2 -83; $\Delta G(3 \rightarrow 3a)$ DFT 74, MP2 82; $\Delta G^*(2 \rightarrow [2/3])$ DFT 69, MP2 108; $\Delta G^*(2 \rightarrow [2/3a])$ DFT 142, MP2 223; $\Delta G^*(3 \rightarrow [3/3a])$ DFT 249, MP2 265

c) DFT/6-311G* und MP2/6-311G* Ergebnisse bei 1473K und 0.0001 atm in kJmol^{-1}

$\Delta G(2 \rightarrow 3)$: DFT -393, MP2 -353; $\Delta G(2 \rightarrow 3a)$ DFT -316, MP2 -267; $\Delta G(3 \rightarrow 3a)$ DFT 78, MP2 86; $\Delta G(3 \rightarrow 1)$ DFT -271, MP2 -228; $\Delta G(3a \rightarrow 1)$ DFT -349, MP2 -314; $\Delta G(3 \rightarrow 4)$ DFT -141, MP2 -98; $\Delta G(4 \rightarrow 1)$ DFT -130, MP2 -130 $\Delta G^*(2 \rightarrow [2/3])$ DFT 65, MP2 106; $\Delta G^*(2 \rightarrow [2/3a])$ DFT 114, MP2 207; $\Delta G^*(3 \rightarrow [3/3a])$ DFT 254, MP2 271; $\Delta G^*(3 \rightarrow [3/1])$ DFT 185, MP2 244; $\Delta G^*(3a \rightarrow [3a/1])$ DFT 96, MP2 137; $\Delta G^*(3 \rightarrow [3/4])$ DFT 197, MP2 265; $\Delta G^*(4 \rightarrow [4/1])$ DFT 72, MP2 80

C Methodische Aspekte

C.1 Spinadaptierung der MP2-Energie

Zum besseren Verständnis der Spinadaptierung der (T)-Korrektur wird an dieser Stelle die Gleichung zur Bestimmung der MP2-Energie unter voller Ausnutzung der im RHF-Fall auftretenden Symmetrien hergeleitet. Dazu wird vom Ausdruck in Spinorbitalschreibweise ausgegangen.

$$\sum_{i<j} \sum_{a<b} \langle ab||ij \rangle t_{ij}^{ab} = \frac{1}{4} \sum_{abij} \langle ab||ij \rangle t_{ij}^{ab} \quad (\text{C.1})$$

Diese Gleichung wird nun in Ortsorbitaldarstellung umgeschrieben.

$$\frac{1}{4} \sum_{abij} \sum_{\sigma_a \sigma_b} \langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} || i_{\sigma_a} j_{\sigma_b} \rangle t_{i_{\sigma_a} j_{\sigma_b}}^{a_{\sigma_a} b_{\sigma_b}} \quad (\text{C.2})$$

Mit σ_a wird hierbei der Spin von Orbital a bezeichnet, wobei

$$\langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} || i_{\sigma_a} j_{\sigma_b} \rangle = \langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} | i_{\sigma_a} j_{\sigma_b} \rangle - \langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} | j_{\sigma_a} i_{\sigma_b} \rangle. \quad (\text{C.3})$$

Man erhält damit den folgenden Ausdruck

$$\frac{1}{4} \sum_{abij} \sum_{\sigma_a \sigma_b} \left(\langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} | i_{\sigma_a} j_{\sigma_b} \rangle t_{i_{\sigma_a} j_{\sigma_b}}^{a_{\sigma_a} b_{\sigma_b}} - \langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} | j_{\sigma_a} i_{\sigma_b} \rangle t_{i_{\sigma_b} j_{\sigma_a}}^{a_{\sigma_a} b_{\sigma_b}} \right) \quad (\text{C.4})$$

der sich unter Ausnutzung der Symmetrie der Zweielektronenintegrale und der Doubles-Amplituden umschreiben lässt.

$$\frac{1}{4} \sum_{abij} \sum_{\sigma_a \sigma_b} \left(\langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} | i_{\sigma_a} j_{\sigma_b} \rangle t_{i_{\sigma_a} j_{\sigma_b}}^{a_{\sigma_a} b_{\sigma_b}} - \langle a_{\sigma_a} b_{\sigma_b} | i_{\sigma_a} j_{\sigma_b} \rangle t_{j_{\sigma_b} i_{\sigma_a}}^{a_{\sigma_a} b_{\sigma_b}} \right) \quad (\text{C.5})$$

Für die verschiedenen Spinfälle ergeben sich die folgenden Beiträge:

$$\alpha\alpha = \beta\beta : 2 (t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab}) = 4 \left(t_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} - t_{j\bar{i}}^{a\bar{b}} \right) \quad (\text{C.6})$$

$$\alpha\beta : t_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} - t_{j\bar{i}}^{a\bar{b}} = 2t_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} \quad (\text{C.7})$$

$$\beta\alpha : t_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} - t_{j\bar{i}}^{a\bar{b}} = 2t_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} \quad (\text{C.8})$$

Die Summation der verschiedenen Terme ergibt für den Gesamtausdruck

$$E_{MP2} = \sum_{abij} \langle a\bar{b} | i\bar{j} \rangle \left(2t_{ij}^{a\bar{b}} - t_{ji}^{a\bar{b}} \right) \quad (\text{C.9})$$

C.2 Skelettamplituden zur Bildung der (T)-Korrektur

Nachfolgend werden die zur Berechnung des Terms vierter Ordnung der (T)-Korrektur nötigen Skelettgrößen aufgeführt.

Für besetzten internen Index l :

$$\begin{aligned} -P(a|b|c)\bar{t}_{ijk}^{abc}D_{ijk}^{abc} &= \sum_{l=1}^{N_{occ}} \left(\langle j\bar{k} | l\bar{c} \rangle t_{il}^{a\bar{b}} + \langle i\bar{k} | l\bar{c} \rangle t_{jl}^{b\bar{a}} + \langle k\bar{i} | l\bar{a} \rangle t_{jl}^{b\bar{c}} \right. \\ &\quad \left. + \langle j\bar{i} | l\bar{a} \rangle t_{kl}^{c\bar{b}} + \langle k\bar{j} | l\bar{b} \rangle t_{il}^{a\bar{c}} + \langle i\bar{j} | l\bar{b} \rangle t_{kl}^{c\bar{a}} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Für virtuellen internen Index d :

$$\begin{aligned} P(a|b|c)\bar{t}_{ijk}^{abc}D_{ijk}^{abc} &= \sum_{d=1}^{N_{virt}} \left(\langle b\bar{c} | d\bar{k} \rangle t_{ij}^{a\bar{d}} + \langle a\bar{c} | d\bar{k} \rangle t_{ji}^{b\bar{d}} + \langle c\bar{a} | d\bar{i} \rangle t_{jk}^{b\bar{d}} \right. \\ &\quad \left. + \langle b\bar{a} | d\bar{i} \rangle t_{kj}^{c\bar{d}} + \langle c\bar{b} | d\bar{j} \rangle t_{ik}^{a\bar{d}} + \langle a\bar{b} | d\bar{j} \rangle t_{ki}^{c\bar{d}} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

C.3 Schleifenkonstruktionen zur Faktorisierung des CCSD(T)-Verfahrens

Für alle Schleifenkonstruktionen gelten die Bedingungen:

$$\begin{aligned} &i \leq j \leq k \\ \text{ohne } &i = j = k \\ &c \leq b \leq a \end{aligned}$$

TYP1:

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{im}^{a\bar{b}} \langle j\bar{k} | n\bar{c} \rangle t_{in}^{a\bar{b}} &= \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{j \leq k, c} Y_{jkmn}^c(p) \right) \left(\sum_{a \leq b, i} X_{imn}^{ab}(p) \right) \right] \\ Y_{jkmn}^{cp}(p) &= \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' \langle j\bar{k} | n\bar{c} \rangle \\ X_{imn}^{abp}(p) &= t_{im}^{a\bar{b}}' t_{in}^{a\bar{b}} \end{aligned}$$

C.3 Schleifenkonstruktionen zur Faktorisierung des CCSD(T)-Verfahrens

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}a} \langle i\bar{k} | n\bar{c} \rangle t_{jn}^{\bar{b}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{i \leq k, c} Y_{ikmn}^c(p) \right) \left(\sum_{b \leq a, j} X_{jmn}^{ab}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^c(p) = \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' \langle i\bar{k} | n\bar{c} \rangle$$

$$X_{jmn}^{ab}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a} t_{jn}^{\bar{b}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}c} \langle k\bar{i} | n\bar{a} \rangle t_{jn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{i \leq k, a} Y_{kimn}^a(p) \right) \left(\sum_{c \leq b, j} X_{jmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$Y_{kimn}^a(p) = \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' \langle k\bar{i} | n\bar{a} \rangle$$

$$X_{jmn}^{cb}(p) = t_{jm}^{\bar{b}c} t_{jn}^{\bar{b}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{km}^{\bar{c}b} \langle j\bar{i} | n\bar{a} \rangle t_{kn}^{\bar{c}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{i \leq j, a} Y_{ijmn}^a(p) \right) \left(\sum_{c \leq b, k} X_{kmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijmn}^a(p) = \langle j\bar{i} | m\bar{a} \rangle' \langle j\bar{i} | n\bar{a} \rangle$$

$$X_{kmn}^{cb}(p) = t_{km}^{\bar{c}b} t_{kn}^{\bar{c}b}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{j} | m\bar{b} \rangle' t_{in}^{\bar{a}c} \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle t_{in}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{j \leq k, b} Y_{jkmn}^b(p) \right) \left(\sum_{c \leq a, i} X_{imn}^{ac}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^b(p) = \langle k\bar{j} | m\bar{b} \rangle' \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle$$

$$X_{imn}^{ac}(p) = t_{im}^{\bar{a}c} t_{in}^{\bar{a}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j} | m\bar{b} \rangle' t_{km}^{\bar{c}a} \langle i\bar{j} | n\bar{b} \rangle t_{kn}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{i \leq j, b} Y_{ijmn}^b(p) \right) \left(\sum_{c \leq a, k} X_{kmn}^{ca}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijmn}^b(p) = \langle i\bar{j} | m\bar{b} \rangle' \langle i\bar{j} | n\bar{b} \rangle$$

$$X_{kmn}^{ca}(p) = t_{km}^{\bar{c}a} t_{kn}^{\bar{c}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j} | m\bar{c} \rangle' t_{km}^{\bar{b}a} \langle i\bar{j} | n\bar{c} \rangle t_{kn}^{\bar{b}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{i \leq j, c} Y_{ijmn}^c(p) \right) \left(\sum_{k, b \leq a} X_{kmn}^{ab}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijmn}^c(p) = \langle i\bar{j} | m\bar{c} \rangle' \langle i\bar{j} | n\bar{c} \rangle$$

$$X_{kmn}^{ab}(p) = t_{km}^{\bar{b}a} t_{kn}^{\bar{b}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k} | m\bar{b} \rangle' t_{jm}^{\bar{c}a} \langle i\bar{k} | n\bar{b} \rangle t_{jn}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{i \leq k, b} Y_{ikmn}^b(p) \right) \left(\sum_{a \leq c, j} X_{jmn}^{ca}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^b(p) = \langle i\bar{k} | m\bar{b} \rangle' \langle i\bar{k} | n\bar{b} \rangle$$

$$X_{jmn}^{ca}(p) = t_{jm}^{\bar{c}a} t_{jn}^{\bar{c}a}$$

C Methodische Aspekte

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{j}|m\bar{a}\rangle' t_{im}^{\bar{b}c} \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle t_{in}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \left[\left(\sum_{j \leq k, a} Y_{jkmn}^a(p) \right) \left(\sum_{i, b \leq c} X_{imn}^{bc}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^a(p) = \langle k\bar{j}|m\bar{a}\rangle' \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle$$

$$X_{imn}^{bc}(p) = t_{im}^{\bar{b}c} t_{in}^{\bar{b}c}$$

TYP2:

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k}|m\bar{c}\rangle' t_{mi}^{\bar{a}b} \langle i\bar{k}|n\bar{c}\rangle t_{ni}^{\bar{a}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{ij} \left[\left(\sum_{kc} Y_{ijkmn}^c(p) \right) \left(\sum_{b \leq a} X_{ijmn}^{ab}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^c(p) = \langle j\bar{k}|m\bar{c}\rangle' \langle i\bar{k}|n\bar{c}\rangle$$

$$X_{ijmn}^{ab}(p) = t_{mi}^{\bar{a}b} t_{ni}^{\bar{a}b}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{jm}^{\bar{b}c} \langle j\bar{i}|n\bar{a}\rangle t_{kn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j \leq k} \left[\left(\sum_{ia} Y_{ijkmn}^a(p) \right) \left(\sum_{c \leq b} X_{jkmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^a(p) = \langle k\bar{i}|m\bar{a}\rangle' \langle j\bar{i}|n\bar{a}\rangle$$

$$X_{jkmn}^{cb}(p) = t_{jm}^{\bar{b}c} t_{kn}^{\bar{b}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{j}|m\bar{b}\rangle' t_{im}^{\bar{a}c} \langle i\bar{j}|n\bar{b}\rangle t_{kn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq k} \left[\left(\sum_{j \leq b} Y_{ijkmn}^b(p) \right) \left(\sum_{c \leq a} X_{ikmn}^{ac}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^b(p) = \langle k\bar{j}|m\bar{b}\rangle' \langle i\bar{j}|n\bar{b}\rangle$$

$$X_{ikmn}^{ac}(p) = t_{im}^{\bar{a}c} t_{kn}^{\bar{a}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' t_{km}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j}|n\bar{c}\rangle t_{in}^{\bar{b}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq k} \left[\left(\sum_{j,c} Y_{ijkmn}^c(p) \right) \left(\sum_{b \leq a} X_{ikmn}^{ab}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^c(p) = \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' \langle k\bar{j}|n\bar{c}\rangle$$

$$X_{ikmn}^{ab}(p) = t_{km}^{\bar{b}a} t_{in}^{\bar{b}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k}|m\bar{b}\rangle' t_{im}^{\bar{a}c} \langle i\bar{k}|n\bar{b}\rangle t_{jn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j} \left[\left(\sum_{k,b} Y_{ijkmn}^b(p) \right) \left(\sum_{c \leq a} X_{ijmn}^{ca}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^b(p) = \langle j\bar{k}|m\bar{b}\rangle' \langle i\bar{k}|n\bar{b}\rangle$$

$$X_{ijmn}^{ca}(p) = t_{im}^{\bar{a}c} t_{jn}^{\bar{a}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{j}|m\bar{a}\rangle' t_{im}^{\bar{b}c} \langle i\bar{j}|n\bar{a}\rangle t_{kn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq k} \left[\left(\sum_{j,a} Y_{ijkmn}^a(p) \right) \left(\sum_{c \leq b} X_{ikmn}^{bc}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^a(p) = \langle k\bar{j}|m\bar{a}\rangle' \langle i\bar{j}|n\bar{a}\rangle$$

$$X_{ikmn}^{bc}(p) = t_{im}^{\bar{b}c} t_{kn}^{\bar{b}c}$$

C.3 Schleifenkonstruktionen zur Faktorisierung des CCSD(T)-Verfahrens

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i} | m\bar{b} \rangle' t_{jm}^{\bar{a}c} \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle t_{kn}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,k} \left[\left(\sum_{i,b} Y_{ijkmn}^b(p) \right) \left(\sum_{c \leq a} X_{jkmn}^{ac}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^b(p) = \langle k\bar{i} | m\bar{b} \rangle' \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle$$

$$X_{jkmn}^{ac}(p) = t_{jm}^{\bar{a}c} t_{kn}^{\bar{c}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{a} \rangle' t_{im}^{\bar{b}c} \langle i\bar{k} | n\bar{a} \rangle t_{jn}^{\bar{c}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j} \left[\left(\sum_{k,a} Y_{ijkmn}^a(p) \right) \left(\sum_{c \leq b} X_{ijmn}^{bc}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^a(p) = \langle j\bar{k} | m\bar{a} \rangle' \langle i\bar{k} | n\bar{a} \rangle$$

$$X_{ijmn}^{bc}(p) = t_{im}^{\bar{b}c} t_{jn}^{\bar{c}b}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i} | m\bar{c} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}a} \langle j\bar{i} | n\bar{c} \rangle t_{kn}^{\bar{a}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j \leq k} \left[\left(\sum_{i,c} Y_{ijkmn}^c(p) \right) \left(\sum_{b \leq a} X_{jkmn}^{ab}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijkmn}^c(p) = \langle k\bar{i} | m\bar{c} \rangle' \langle j\bar{i} | n\bar{c} \rangle$$

$$X_{jkmn}^{ab}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a} t_{kn}^{\bar{a}b}$$

TYP3:

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{im}^{\bar{a}b} \langle j\bar{i} | n\bar{a} \rangle t_{kn}^{\bar{c}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,b} \left[\left(\sum_{k,c} Y_{jkmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{i,a} X_{ijmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{cb}(p) = \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{kn}^{\bar{c}b}$$

$$X_{ijmn}^{ba}(p) = t_{im}^{\bar{a}b} \langle j\bar{i} | n\bar{a} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{im}^{\bar{a}b} \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle t_{kn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,a} \left[\left(\sum_{k,c} Y_{jkmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{ib} X_{ijmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{ca}(p) = \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{kn}^{\bar{a}c}$$

$$X_{ijmn}^{ba}(p) = t_{im}^{\bar{a}b} \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{im}^{\bar{a}b} \langle k\bar{i} | n\bar{a} \rangle t_{jn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{k,b} \left[\left(\sum_{j,c} Y_{jkmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{i,a} X_{ikmn}^{ab}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{cb}(p) = \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jn}^{\bar{b}c}$$

$$X_{ikmn}^{ab}(p) = t_{im}^{\bar{a}b} \langle k\bar{i} | n\bar{a} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{im}^{\bar{a}b} \langle k\bar{i} | n\bar{b} \rangle t_{jn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{ka} \left[\left(\sum_{j,c} Y_{jkmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{ib} X_{ikmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{ca}(p) = \langle j\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jn}^{\bar{a}c}$$

$$X_{ikmn}^{ba}(p) = t_{im}^{\bar{a}b} \langle k\bar{i} | n\bar{b} \rangle$$

C Methodische Aspekte

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}a} \langle i\bar{j} | n\bar{a} \rangle t_{kn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{ib} \left[\left(\sum_{kc} Y_{ikmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{ja} X_{ijmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{cb}(p) = \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{kn}^{\bar{b}c}$$

$$X_{ijmn}^{ba}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a} \langle i\bar{j} | n\bar{a} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}a} \langle i\bar{j} | n\bar{b} \rangle t_{kn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i,a} \left[\left(\sum_{k,c} Y_{ikmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{j,b} X_{ijmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{ca}(p) = \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{kn}^{\bar{a}c}$$

$$X_{ijmn}^{ba}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a} \langle i\bar{j} | n\bar{b} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle t_{in}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{k,b} \left[\left(\sum_{i,c} Y_{ikmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{j,a} X_{jkmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{cb}(p) = \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{in}^{\bar{a}c}$$

$$X_{jkmn}^{ba}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j} | n\bar{a} \rangle t_{in}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{k,b} \left[\left(\sum_{i,c} Y_{ikmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{j,a} X_{jkmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{cb}(p) = \langle i\bar{k} | m\bar{c} \rangle' t_{in}^{\bar{b}c}$$

$$X_{jkmn}^{ba}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j} | n\bar{a} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}c} \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle t_{in}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{k,c} \left[\left(\sum_{i,a} Y_{ikmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{j,b} X_{jkmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{ca}(p) = \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{in}^{\bar{a}c}$$

$$X_{jkmn}^{cb}(p) = t_{jm}^{\bar{b}c} \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}c} \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle t_{kn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i,c} \left[\left(\sum_{k,a} Y_{ikmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{j,b} X_{ijmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{ca}(p) = \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{kn}^{\bar{a}c}$$

$$X_{ijmn}^{cb}(p) = t_{jm}^{\bar{b}c} \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{jm}^{\bar{b}c} \langle j\bar{i} | n\bar{c} \rangle t_{kn}^{\bar{a}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i,b} \left[\left(\sum_{k,a} Y_{ikmn}^{ba}(p) \right) \left(\sum_{j,c} X_{ijmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{ba}(p) = \langle k\bar{i} | m\bar{a} \rangle' t_{kn}^{\bar{a}b}$$

$$X_{ijmn}^{cb}(p) = t_{jm}^{\bar{b}c} \langle j\bar{i} | n\bar{c} \rangle$$

C.3 Schleifenkonstruktionen zur Faktorisierung des CCSD(T)-Verfahrens

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{\bar{k}m}^{\bar{c}b} \langle j\bar{k}|n\bar{b}\rangle t_{\bar{i}n}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,c} \left[\left(\sum_{i,a} Y_{ijmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{k,b} X_{jkmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{ijmn}^{ca}(p) &= \langle j\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{\bar{i}n}^{\bar{c}a} \\ X_{jkmn}^{cb}(p) &= t_{\bar{k}m}^{\bar{c}b} \langle j\bar{k}|n\bar{b}\rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{\bar{k}m}^{\bar{c}b} \langle k\bar{i}|n\bar{b}\rangle t_{\bar{j}n}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i,c} \left[\left(\sum_{j,a} Y_{ijmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{k,b} X_{ikmn}^{cb}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{ijmn}^{ca}(p) &= \langle j\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{\bar{j}n}^{\bar{a}c} \\ X_{ikmn}^{cb}(p) &= t_{\bar{k}m}^{\bar{c}b} \langle k\bar{i}|n\bar{b}\rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k}|m\bar{b}\rangle' t_{\bar{i}m}^{\bar{a}c} \langle j\bar{i}|n\bar{c}\rangle t_{\bar{k}n}^{\bar{a}b} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,a} \left[\left(\sum_{k,b} Y_{jkmn}^{ba}(p) \right) \left(\sum_{i,c} X_{ijmn}^{ca}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{jkmn}^{ba}(p) &= \langle j\bar{k}|m\bar{b}\rangle' t_{\bar{k}n}^{\bar{a}b} \\ X_{ijmn}^{ca}(p) &= t_{\bar{i}m}^{\bar{a}c} \langle j\bar{i}|n\bar{c}\rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j}|m\bar{b}\rangle' t_{\bar{k}n}^{\bar{c}a} \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle t_{\bar{i}n}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,c} \left[\left(\sum_{i,b} Y_{ijmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{k,a} X_{jkmn}^{ca}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{ijmn}^{cb}(p) &= \langle i\bar{j}|m\bar{b}\rangle' t_{\bar{i}n}^{\bar{b}c} \\ X_{jkmn}^{ca}(p) &= t_{\bar{k}n}^{\bar{c}a} \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' t_{\bar{k}m}^{\bar{b}a} \langle i\bar{k}|n\bar{b}\rangle t_{\bar{j}n}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i,a} \left[\left(\sum_{j,c} Y_{ijmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{k,b} X_{ikmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{ijmn}^{ca}(p) &= \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' t_{\bar{j}n}^{\bar{a}c} \\ X_{ikmn}^{ba}(p) &= t_{\bar{k}m}^{\bar{b}a} \langle i\bar{k}|n\bar{b}\rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' t_{\bar{k}m}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle t_{\bar{i}n}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{j,b} \left[\left(\sum_{i,c} Y_{ijmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{k,a} X_{jkmn}^{ba}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{ijmn}^{cb}(p) &= \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' t_{\bar{i}n}^{\bar{b}c} \\ X_{jkmn}^{ba}(p) &= t_{\bar{k}m}^{\bar{b}a} \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k}|m\bar{b}\rangle' t_{\bar{j}m}^{\bar{c}a} \langle j\bar{k}|n\bar{a}\rangle t_{\bar{i}n}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{k,c} \left[\left(\sum_{i,b} Y_{ikmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{j,a} X_{jkmn}^{ca}(p) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} Y_{ikmn}^{cb}(p) &= \langle i\bar{k}|m\bar{b}\rangle' t_{\bar{i}n}^{\bar{b}c} \\ X_{jkmn}^{ca}(p) &= t_{\bar{j}m}^{\bar{c}a} \langle j\bar{k}|n\bar{a}\rangle \end{aligned}$$

C Methodische Aspekte

TYP4:

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k}|m\bar{c}\rangle' t_{im}^{\bar{a}b}{}' \langle k\bar{j}|n\bar{b}\rangle t_{in}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq b} \left[\left(\sum_{j \leq k} Y_{jkmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{i,a} X_{imn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{cb}(p) = \langle j\bar{k}|m\bar{c}\rangle' \langle k\bar{j}|n\bar{b}\rangle$$

$$X_{imn}^{cba}(p) = t_{im}^{\bar{a}b}{}' t_{in}^{\bar{a}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k}|m\bar{c}\rangle' t_{jm}^{\bar{b}a}{}' \langle k\bar{i}|n\bar{a}\rangle t_{jn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq a} \left[\left(\sum_{i \leq k} Y_{ikmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{j,b} X_{jmn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{ca}(p) = \langle i\bar{k}|m\bar{c}\rangle' \langle k\bar{i}|n\bar{a}\rangle$$

$$X_{jmn}^{cba}(p) = t_{jm}^{\bar{b}a}{}' t_{jn}^{\bar{b}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{km}^{\bar{c}b}{}' \langle i\bar{j}|n\bar{b}\rangle t_{kn}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{b \leq a} \left[\left(\sum_{i \leq j} Y_{ijmn}^{ba}(p) \right) \left(\sum_{k,c} X_{kmn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijmn}^{ba}(p) = \langle j\bar{i}|m\bar{a}\rangle' \langle i\bar{j}|n\bar{b}\rangle$$

$$X_{kmn}^{cba}(p) = t_{km}^{\bar{c}b}{}' t_{kn}^{\bar{c}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' t_{km}^{\bar{b}a}{}' \langle j\bar{i}|n\bar{a}\rangle t_{kn}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq a} \left[\left(\sum_{i \leq j} Y_{ijmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{k,b} X_{kmn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijmn}^{ca}(p) = \langle i\bar{j}|m\bar{c}\rangle' \langle j\bar{i}|n\bar{a}\rangle$$

$$X_{kmn}^{cba}(p) = t_{km}^{\bar{b}a}{}' t_{kn}^{\bar{b}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle k\bar{i}|m\bar{a}\rangle' t_{jm}^{\bar{c}b}{}' \langle i\bar{k}|n\bar{b}\rangle t_{jn}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{b \leq a} \left[\left(\sum_{i \leq k} Y_{ikmn}^{ba}(p) \right) \left(\sum_{j,c} X_{jmn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{ba}(p) = \langle k\bar{i}|m\bar{a}\rangle' \langle i\bar{k}|n\bar{b}\rangle$$

$$X_{jmn}^{cba}(p) = t_{jm}^{\bar{c}b}{}' t_{jn}^{\bar{c}a}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k}|m\bar{c}\rangle' t_{im}^{\bar{b}a}{}' \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle t_{in}^{\bar{b}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq a} \left[\left(\sum_{j \leq k} Y_{jkmn}^{ca}(p) \right) \left(\sum_{i,b} X_{imn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{ca}(p) = \langle j\bar{k}|m\bar{c}\rangle' \langle k\bar{j}|n\bar{a}\rangle$$

$$X_{imn}^{cba}(p) = t_{im}^{\bar{b}a}{}' t_{in}^{\bar{b}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{k}|m\bar{c}\rangle' t_{jn}^{\bar{a}b}{}' \langle k\bar{i}|n\bar{c}\rangle t_{jn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq b} \left[\left(\sum_{i \leq k} Y_{ikmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{j,a} X_{jmn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ikmn}^{cb}(p) = \langle i\bar{k}|m\bar{c}\rangle' \langle k\bar{i}|n\bar{c}\rangle$$

$$X_{jmn}^{cba}(p) = t_{jn}^{\bar{a}b}{}' t_{jn}^{\bar{a}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle i\bar{j} | m\bar{c} \rangle' t_{km}^{\bar{a}b} \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle t_{kn}^{\bar{a}c} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{c \leq b} \left[\left(\sum_{i \leq j} Y_{ijmn}^{cb}(p) \right) \left(\sum_{k,a} X_{kmn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{ijmn}^{cb}(p) = \langle i\bar{j} | m\bar{c} \rangle' \langle j\bar{i} | n\bar{b} \rangle$$

$$X_{kmn}^{cba}(p) = t_{km}^{\bar{a}b} t_{kn}^{\bar{a}c}$$

$$\sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{i \leq j \leq k} \sum_{a \leq b \leq c} \langle j\bar{k} | m\bar{a} \rangle' t_{im}^{\bar{c}b} \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle t_{in}^{\bar{c}a} = \sum_{p=1}^{N_\delta} \sum_{m,n} \sum_{b \leq a} \left[\left(\sum_{j \leq k} Y_{jkmn}^{ba}(p) \right) \left(\sum_{i,c} X_{imn}^{cba}(p) \right) \right]$$

$$Y_{jkmn}^{ba}(p) = \langle j\bar{k} | m\bar{a} \rangle' \langle k\bar{j} | n\bar{b} \rangle$$

$$X_{imn}^{cba}(p) = t_{im}^{\bar{c}b} t_{in}^{\bar{c}a}$$

C.4 Routine zur Listen-Kommunikation

Zur Kommunikation von Daten in der parallelen Version von ACESII wurde die Routine DCOMMUNICATE implementiert.

```

subroutine DCOMMUNICATE(A,scr,len,tag,mpierr)

include 'mpif.h'
integer rank,size,mpierr,tag,status,(mpi_status_size)
integer len
double precision A,scr
dimension A(len),scr(len)

call zero(scr,len)

call MPI_COMM_SIZE(MPI_COMM_WORLD,size,mpierr)
call MPI_COMM_RANK(MPI_COMM_WORLD,rank,mpierr)

call MPI_ALLREDUCE(A,scr,len,MPI_DOUBLE_PRECISION,
MPI_SUM,MPI_COMM_WORLD,mpierr)

call scopy(len,scr,1,A,1)

return
end

```

Durch den Aufruf von *MPI_ALLREDUCE* werden die Teillisten (scr) mit Listenlänge (len) von allen Knoten gesammelt und dann durch die Routine *MPI_SUM* aufaddiert. Anschließend wird die Gesamtliste durch den Aufruf von *scopy(...)* auf die Liste A kopiert.

4 Technische Details

Für die Berechnungen in Kapitel 2.1, wurde das Quantenchemiepaket TURBOMOLE[69] verwendet.

Die MP2- und CCSD(T)-Rechnungen zur Schwingungsmittelung des Dipolkopplungstensors erfolgten mit dem Programmpaket ACESII[6].

Für die DFT/6-311G*- und MP2/6-311G*-Ergebnisse im HSOH-Projekt wurden die Programme GAUSSIAN03 [70] und GAUSSIAN98 [71] verwendet; MP2/QZVPP-Daten wurden mit TURBOMOLE erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Ochsenfeld, S.P. Brown, I. Schnell, J. Gauss und H.W. Spiess, J. Am.Chem. Soc. **123** (2001), 2597.
- [2] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople und M. Head-Gordon, Chem. Phys. Letters **157** (1989), 479.
- [3] R. G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [4] C. Møller und M. S. Plesset, Phys. Rev. **46** (1934), 618.
- [5] M. Schulz-Dobrick, T. Metzroth, H.W. Spiess, J. Gauss und I. Schnell, Chem. Phys. Chem **6** (2005), 315.
- [6] J.F. Stanton, J. Gauss, J.D. Watts, W.J. Lauderdale und R.J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. Symp. **26** (1992), 879.
- [7] H. Beckers, S. Esser, T. Metzroth, M. Behnke, H. Willner, J. Gauss und J. Hahn, Chem. Eur. J. **12** (2006), 832.
- [8] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [9] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe und E. W. Meijer, Science **278** (1997), 1601.
- [10] L. Brunfeldt, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer und R. P. Sijbesma, Chem. Rev. **101** (2001), 4071.
- [11] K. Saalwächter, R. Graf und H. W. Spiess, J. Magn. Reson. **148** (2001), 398.
- [12] K. Saalwächter und H. W. Spiess, J. Chem. Phys. **114** (2001), 5707.
- [13] K. Saalwächter und I. Schnell, Solid State Nucl. Magn. Res. **22** (2002), 154.
- [14] I. Schnell, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr. **45** (2004), 154.
- [15] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **97** (1992), 2571.
- [16] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **100** (1994), 5829.
- [17] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988), 3098.

- [18] C. Lee, W. Yang und R.G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988), 785.
- [19] M. Sprik, J. Hutter und M. Parrinello, J. Chem. Phys. **105** (1996), 1142.
- [20] S.H.M. Söntjens, R.P. Sijbesma und E.W. Meijer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98** (1993), 5648.
- [22] F. London, J. Phys. Radium **8** (1937), 397.
- [23] R. Ditchfield, Mol. Phys. **27** (1974), 789.
- [24] K. Wolinski, J. F. Hinton und P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990), 8251.
- [25] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, England, 2000.
- [26] M. Parrinello et al., CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2001, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2004, <http://www.cpmd.org>.
- [27] A.R.A. Palmansi, J.A.J.M. Vekemans, H. Fischer, R.A. Hikmet und E.W. Meijer, Chem. Eur. J. **3** (1997), 300.
- [28] J.J. van Gorp, Doktorarbeit, Eindhoven (2005),.
- [29] J.J. van Gorp, Y. Kamikawa, J.A.J.M. Vekemans, E.W. Meijer und T.Kato, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] J.P. Perdew, Phys. Rev. B **33** (1986), 8822.
- [31] J.F. Stanton, Chem.Phys.Lett. **281** (1997), 130.
- [32] J. Gauss und J.F. Stanton, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] G. Burns, R. Daoud und J. Vaigl, *LAM: An Open Cluster Environment for MPI*.
- [34] J.M. Squyres und A. Lumsdaine, *A Component Architecture for LAM/MPI*, Lecture Notes in Computer Science, no. 2840, Springer-Verlag, September / October 2003, p. 379.
- [35] J. Gauss und J.F. Stanton, Chem.Phys.Lett. **276** (1997), 70.
- [36] A.S. de Meras H. Koch, J. Chem. Phys. **113** (2000), 508.
- [37] P. Constants, P.Y. Ayala und G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **113** (2000), 10451.
- [38] H. Koch, A. Sanchez de Meras und T.B. Pedersen, J. Chem. Phys. **118** (2003), 9481.

- [39] J. Almlöf, Chem. Phys. Lett. **181** (1991), 319.
- [40] M. Häser und J. Almlöf, J. Chem. Phys. **96** (1992), 489.
- [41] P.Y. Ayala und G. Scuseria, J. Chem. Phys. **110** (1999), 3660.
- [42] H. Koch und A.S. de Meras, J. Chem. Phys. **113** (2000), 508.
- [43] J.H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Clarendon, Oxford, 1965.
- [44] W. Hackbusch, private Korrespondenz.
- [45] W. Hackbusch, http://www.mis.mpg.de/scicomp/EXP_SUM.
- [46] C.L. Lawson, R.J. Hanson, D.Kincaid und F.T. Krogh, ACM Trans. Math. Soft. **5** (1979), 308.
- [47] G. Winnewisser, F. Leven, S. Thorwirth, M. Behnke, J. Hahn, J. Gauss und E. Herbst, Chem. Eur. J. **9** (2003), 5501.
- [48] G. Winnewisser, F. Leven, S. Thorwirth, M. Behnke, J. Hahn, J. Gauss und E. Herbst, Chem. Eur. J. **9** (2003), 5501.
- [49] A. Königshofen, M. Behnke, M. Horvarth und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999), 1778.
- [50] F.A. Davis und R.L. Billmers, J. Org. Chem. **50** (1985), 2593.
- [51] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger und J.A. Pople, J. Chem. Phys. **72** (1980), 650.
- [52] A.D. McLean und G.S. Chandler, J. Chem. Phys. **72** (1980), 5639.
- [53] F. Weigend, F. Furche und R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **119** (2003), 12753.
- [54] C. Gonzalez und H.B. Schlegel, J. Chem. Phys. **90** (1989), 2154.
- [55] C. Gonzalez und H.B. Schlegel, J. Phys. Chem. **94** (1990), 5523.
- [56] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, Toronto, 1982.
- [57] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965), no. A1133.
- [58] A. K. Rajagopal, Adv. Chem. Phys. **41** (1980), 59.
- [59] R. Kolle und O. Salvetti, Chim. Acta **37** (1975), 329.
- [60] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988), 3098.
- [61] K. Eichkorn, O. Treutler, H.Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **242** (1995), 652.

Literaturverzeichnis

- [62] M.Schutz und H.-J. Werner, Chem.Phys.Lett. **318** (2000), 370.
- [63] C. Ochsenfeld, Chem. Phys. Lett. **327** (2000), 216.
- [64] D.S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld, J. Chem. Phys **123** (2005), 184102.
- [65] D.S. Lambrecht und C. Ochsenfeld, J. Chem. Phys **123** (2005), 184101.
- [66] H. F. Hameka, *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, 1965.
- [67] R. Ditchfield, Mol. Phys. **27** (1974), 789.
- [68] F. London, J. Phys. Radium **8** (1937), 397.
- [69] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, Chem. Phys. Lett. **162** (1989), 165.
- [70] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallington CT, (2004).
- [71] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN98, Revision A.11, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (2001).

Lebenslauf

Angaben zur Person

Metzroth, Thorsten
geboren am 11.12.1977 in Mainz

Schulbildung

1988-1997 Besuch des Gymnasiums am Römerkastell, Bad Kreuznach
Abitur

Wehrdienst

1997-1998 Dronenlehrbatterie 500, Idar-Oberstein

Hochschullaufbahn

1998-2002 Chemiestudium an der Universität Mainz
2000 Vordiplom
2001 Auslandssemester bei Prof. Tatsumi, Universität Nagoya
2002 Diplom (Diplomarbeit in theoretischer Chemie bei Prof. Jürgen Gauß, Universität Mainz, zum Thema "Quantenchemische Untersuchungen der Struktur und chemischen NMR-Verschiebungen wasserstoffverbundener Systeme am Beispiel der Benzoxazine")
2002-2006 Dissertation in theoretischer Chemie bei Prof. Jürgen Gauß zum Thema "Struktur- und Reaktionsaufklärung durch Kombination von Theorie und Experiment: Anwendungen und methodische Aspekte der Quantenchemie"