

Folie1

- Danke für Einladung und Möglichkeit hier präsentieren zu dürfen
- Vorstellung meiner Doktorarbeit „Weiterentwicklung und Anwendung von quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Molekülen im Magnetfeld“

Folie2

- In den kommenden Minuten einen kurzen Einblick in die quantenchemische Berechnung von Molekülen im Magnetfeld geben
- Meine Ziele waren das Weiterentwickeln des NMR-Moduls mpshift aus dem Programmpaket Turbomole
- Dazu gehören Erweiterungen der Funktionalität, Steigerung der Effizienz und die Anwendung der neu implementierten Methoden auf chemische Fragestellungen
- Am Ende folgt eine kurze Zusammenfassung

Folie3

- Üblicherweise lassen sich Eigenschaften von Molekülen als Ableitungen der Energie definieren. So wird auch bei der Berechnung magnetischer Eigenschaften die Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld benötigt
- Da die Energie ein Funktional von entweder der Wellenfunktion Ψ oder der Elektronendichte ρ ist, wird entsprechend deren Ableitung benötigt, was im Folgenden als magnetic response bezeichnet wird
- So lassen sich aus der ersten Ableitung der Energie nach dem externen Magnetfeld beispielsweise Ringströme berechnen. Diese werden induziert, wenn Moleküle einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt werden und ihre Stärke stellt ein Maß für die Aromatizität der Verbindung dar. Später werde ich noch genauer darauf eingehen
- Eine weit bekanntere Eigenschaft sind die chemischen Verschiebungen einer Verbindung, welche sich aus berechneten Abschirmungskonstanten erhalten lassen. Dafür wird die gemischte zweite Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld und nach den Kerndipolmomenten μ benötigt
- In der jüngeren Vergangenheit hat auch die sogenannte Vibrational circular dichroism spektroskopie deutlich an Popularität gewonnen. Für die Intensitäten wird die gemischte zweite Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld und den Kernkoordinaten benötigt
- Was jedoch in allen Fällen notwendig ist, ist eine effiziente Berechnung der magnetic response, um große Systeme in einer verhältnismäßig kurzen Zeit berechnen zu können

Folie4

- Nun ist es so, dass NMR oder VCD Spektren üblicherweise nicht in der Gasphase, sondern in Lösung gemessen werden. Aus diesem Grund ist es wichtig Einflüsse des Lösungsmittels in die Berechnung einzubeziehen. Zusätzlich lassen sich auf diese Weise auch Ladungen kompensieren, ohne Gegenionen explizit berechnen zu müssen
- Beinhalten die zu untersuchenden Systeme schwere Elemente, so können relativistische Effekte eine Rolle spielen. Die Berücksichtigung dieser Einflüsse bei der Berechnung von Abschirmungskonstanten ist daher ebenfalls wünschenswert
- Wie bereits zuvor angedeutet ist es insbesondere für große Systeme wichtig, effiziente Methoden zu verwenden, um Rechenzeit zu sparen oder die Laufzeit des Programms zu verkürzen
- Diese angesprochenen Punkte wurden von mir ermöglicht durch die Implementierung des

- Conductor-like Screening Model (COSMO) für die Umgebungseffekte
 - Effektive Kernpotentiale ECPs
 - Näherungsverfahren für die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung sowie weiteren Programmoptimierungen und parallelisierung
- Auf die detaillierte Implementierung dieser Funktionalitäten möchte ich an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingehen

Folie5

- Erwähnen möchte ich hingegen die Implementierung zur Berechnung der VCD Spektren
- Diese Funktionalität wurde auch von der Firma Novatis gewünscht und Michael Kühn hat mit der Implementierung am Ende seiner Zeit beim KIT begonnen. Das Projekt habe ich dann zu Beginn meiner Promotion übernommen.
- Im allgemeinen sind die VCD-Intensitäten proportional zu den Rotationsstärken welche sich aus dem Imaginärteil des Skalarprodukts zwischen dem elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmoment berechnen lassen. Das magnetische Übergangsdipolmoment lässt sich wiederum aus der gemischten zweiten Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld und den Kerndipolmomenten berechnen
- Die grundsätzliche Idee möchte ich kurz am Beispiel des Methyloxiran erläutern. Dieses besitzt ein stereogenes Zentrum und die beiden Isomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, sind also Enantiomere. Beide Strukturen besitzen ein gemeinsames IR Spektrum, lassen sich dadurch also nicht unterscheiden.
- Anders jedoch im Fall der VCD Spektren. Diese verhalten sich ebenfalls wie Spiegelbilder, wodurch eine eindeutige Zuordnung durch den Vergleich gemessener und simulierten Spektren möglich ist
- Ein weiteres anschauliches Beispiel ist das Cryptophan-A, hier ohne Wasserstoffe gezeigt. In einer Studie konnte gezeigt werden, dass die deutlich weniger aufwändige Funktional und Basissatzkombination BP86/def2-SV(P) qualitativ ähnliche Spektren liefert, wie die viel aufwändigere Kombination B3LYP/def2-TZVP. Jedenfalls sind die Unterschiede untereinander deutlich geringer als die Unterschiede zum gemessenen Spektrum

Folie6

- Ein weiterer wichtiger Punkt während meiner Promotion war die Effizienzsteigerung des Moduls zur Berechnung von chemischen Verschiebungen bzw. zur Berechnung der magnetic Response im Allgemeinen
- Der Zeitaufwändigste Schritt besteht aus der Berechnung der Vierzentren-Zweielektronen-Integrale zur Beschreibung der Coulomb- und Austauschwechselwirkung. Da hier vier Indizes auftreten skaliert ihre Berechnung formell mit N^4 mit der Anzahl der Basisfunktionen
- Eine weit geläufige Methode zur Beschleunigung ist das Resolution of the Identity verfahren. Hier wird formell eine Zerlegung der Einheit eingeführt, was der Methode den Namen gibt. Dadurch reduziert sich das formelle Skalierungsverhalten auf N^3 . Dieses Verfahren wurde von mir auf die Berechnung von abgeleiteten Integralen übertragen.
- Eine weitere Beschleunigung kann durch das sogenannte Multipole Accelerated Resolution of the Identity Verfahren erreicht werden. Hierbei wird die Coulombwechselwirkung in einen Nahfeld- und einen Fernfeldbeitrag aufgeteilt. Der erste wird durch die gewöhnliche RI-Näherung beschrieben, der zweite durch eine Multipolentwicklung der Wechselwirkung

Folie7

- Ein anschauliches Beispiel für die Effizienz ist mit die Berechnung der Abschirmungskonstanten dieses RNS-Segments mit über 1.000 Atomen und mehr als 10.000 Basisfunktionen. Da das System hoch negativ geladen ist, musste zusätzlich COSMO bei der Berechnung verwendet werden
- Die Rechenzeit für die Wellenfunktion bzw. Energie mit MARI-J Verfahren beträgt etwa 10 h
- Ohne Näherungen, d. h. ganz konventionell benötigt die Berechnung der Abschirmungskonstanten 43 h und ist damit der zeitbestimmende Schritt
- Die Verwendung der RI-Methode reduziert die Rechenzeit auf 10.7 h, was einer Beschleunigung um einen Faktor 4 entspricht. Hier liegt nun ein Gleichgewicht zwischen Energie und Abschirmungskonstanten vor
- Das MARI-J Verfahren beschleunigt die Rechnung weiter auf etwa 7 ½ h, eine Gesamtbeschleunigung von knapp 6 und die Bestimmung der Energie ist nun zeitbestimmend
- Deutlich wird die Beschleunigung, wenn man sich nur den optimierten Teil anschaut. Mit 36.5 h war die Berechnung des Coulombteils bei weitem der dominierende Schritt der ursprünglichen Rechnung
- Mit der RI-J Methode benötigt diese Berechnung lediglich 3.4 h
- Mit der MARI-J Methode hingegen nur noch 0.3 h, und wurde hier um mehr als 120-fach beschleunigt. Die restliche Rechenzeit wird hauptsächlich für die zahlreichen Punktladungsintegrale für das COSMO benötigt

Folie8

- Für den Vergleich mit bereits bestehenden Implementierungen wurden ebenfalls Ketten von n alpha-D-Glucoseeinheiten berechnet.
- Zunächst gezeigt sind die von der Gruppe Ochsenfeld publizierten Zeiten einer Implementierung in das Q-Chem Programmpaket
- Gefolgt von einer Implementierung in LSDalton, welche ebenfalls die RI-J Methode verwendet, hier ist jedoch anzumerken, dass die Berechnung auf 16 CPUs durchgeführt wurden
- Schließlich die Rechenzeiten mit Turbomole mit dem MARI-J Verfahren wieder auf einer einzelnen CPU. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Berechnung um ein vielfaches Schneller ist.

Folie9

- Mit diesen Implementierungsarbeiten möchte ich nun zur Anwendung auf chemische Fragestellungen übergehen. Eine Möglichkeit magnetische Eigenschaften zu untersuchen ist durch die Berechnung von Ringströmen gegeben. Wird ein Molekül einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, kommt es zur Induktion von Ringströmen. Im Uhrzeigersinn fließende Ströme werden als diatropisch, gegen den Uhrzeigersinn fließende Ströme als paratropisch bezeichnet. Die Stärke des Stroms stellt dabei ein Maß für die Aromatizität der Verbindung dar. Ist der Gesamtstrom, d. h. die Summe aus beiden, diatropisch, so ist das Molekül aromatisch. Bei einem paratropischen Gesamtstrom antiaromatisch. Heben sich die Einzelbeiträge gerade auf, ist das System nichtaromatisch
- Berechnen lässt sich diese Stärke, indem eine Fläche senkrecht zu ausgewählten Bindungen definiert und der dadurch fließende Strom integriert wird.
- Teilt man diese Fläche in kleine Segmente auf, so kann ein Profil des Stromes erstellt werden

Folie10

- Es besteht zudem die Möglichkeit diese Ringströme zu visualisieren. Dafür wird üblicherweise eine Ebene 1 Bohr oberhalb des Moleküls definiert und der Strom in dieser Ebene betrachtet. Hierfür gibt es mehrere Darstellungsmöglichkeiten, von einfachen Vektorplots, bis hin zu sogenannten Line Integral Convolution Plots

Folie11

- Die erste Anwendung die ich an dieser Stelle zeigen möchte ist da Quecksilber-Tellur-Anion, welches in der Arbeitsgruppe Dehnen von der Universität Marburg synthetisiert wurde.
- Wie leicht zu erkennen ist, besitzt es eine große Strukturelle Ähnlichkeit mit dem Porphyrin. Damit lag die Frage nahe, wie es sich mit den elektronischen Eigenschaften und der Aromatizität dieser Verbindung verhält
- Diese sind jedoch sehr unterschiedlich wie anhand von berechneten Ringströmen gezeigt werden konnte. Dies war möglich durch die neu implementierten Funktionalitäten wie ECPs, COSMO, Meta-GGA-Funktionale für die magnetic Response und RI-J
- Gezeigt sind hier zwei Plots der Ringströme. Beim Porphyrin auf der Rechten Seite ist deutlich ein starker globaler Ringstrom zu erkennen, welcher sich in den fünfgliedrigen Ringen in zwei Pfade aufteilt.
- Bei dem hier betrachteten Anion liegen hingegen nur schwache lokale Ringströme in den Fünfringen vor. Der globale Ringstrom verschwindet vollkommen

Folie12

- Damit möchte ich zu einer weiteren Anwendung übergehen, die Berechnung von Ringströmen in großen toroidalen Kohlenstoff-Nanoröhren zur Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften. Diese Berechnung wurden durch die deutlich gesteigerte Effizienz möglich

Folie13

- Zunächst ein paar allgemeine Anmerkungen zur Konstruktion dieser Systeme. Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich durch die Angabe eines Chiralitätsvektors C_h definieren. Dieser gibt die Richtung an, in welche eine zweidimensionale Graphenschicht aufgerollt werden muss, um eine Röhre zu erhalten und entspricht damit dem Röhrenumfang
- Es gibt zwei achirale Grenzfälle: zigzag- und armchair Röhren. Alle Vektoren dazwischen führen zu chiralen Röhren
- Ein weiterer Vektor T , welcher in Richtung der Röhrenachse zeigt definiert die Länge von endlichen Nanoröhren.
- Im Geometrischen Sinne lassen toroidale Kohlenstoff-Nanoröhren durch biegen gerader Röhren erzeugen. Die draus erhaltenen Strukturen bestehen lediglich aus hexagonalen Einheiten und werden daher als toroidale polyhex Kohlenstoff-Nanoröhren bezeichnet

Folie14

- Auf der anderen Seite besteht auch die Möglichkeit fünf- und siebengliedrige Ringe in das System einzuführen, was zu einer Reduktion der Ringspannung führt.
- Auch hierfür gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Die hier als Chuang-Strukturtyp bezeichneten Systemen basieren auf einer Zerlegung des Torus in einzelne Segmente und dem Falten einer zweidimensionalen Graphenschicht. Dabei werden fünf- und siebengliedrige Ringe unter und oberhalb des Äquators eingeführt

- Eine Alternative dazu ist der Dunlap Strukturtyp. Hier werden armchair-Kohlenstoff-Nanoröhren mit in einem Winkel von 30 Grad geschnitten und mit Segmenten von zigzag Nanoröhren Verknüpft. Dies führt ebenfalls zur Bildung von fünf- und siebengliedrigen Ringen, allerdings liegen diese hier innerhalb des Äquators.

Folie15

- Hier gezeigt sind einige dieser unterschiedlichen Strukturtypen, welche von mir untersucht wurden
- Auf der linken Seite befinden sich polyhex-armchair und polyhex-zigzag Strukturen, in der Mitte die Chuang Strukturen und auf der rechten Seite zwei Vertreter der Dunlap Strukturen

Folie16

- Beim Betrachten der Bindungsenergien ist auffallend, dass die polyhex Strukturen bei den hier betrachteten Ringgrößen energetisch benachteiligt sind. Allerdings steigt ihre Stabilität schnell mit der Ringgröße an.
- Die inneren C-C Bindungen werden hier zu kurz und die äußeren zu lang
- Bei der Optimierung der Strukturparameter führt dies zu einem elliptischen Röhrenquerschnitt, um die Spannung zu verringern
- Durchmesser thermodynamisch stabiler toroidaler polyhex Kohlenstoff-Nanoröhren wurden für etwa 200 Nanometer berechnet.
- Wie zuvor erwähnt führt das Einführen der fünf- und siebengliedrigen zu einer Reduktion der Spannung wodurch energetisch günstigere Strukturen erhalten werden

Folie17

- Hier gezeigt sind schließlich die berechneten Gesamttringströme aller Verbindungen, aufgetragen gegen das HOMO-LUMO-Gap
- Ein notwendiges, jedoch nicht hinreichendes, Kriterium für das Auftreten eines Gesamttringstroms ist ein kleines HOMO-LUMO-Gap
- Daher weisen hauptsächlich als metallisch definierte Kohlenstoffnanoröhren einen Ringstrom auf
- In der Graphik auf der rechten Seite ist zudem der Gesamttringstrom gegen die Systemgröße aufgetragen
- Die Stärke des Gesamttringstroms steigt im wesentlichen mit der Systemgröße, sofern ein Ringstrom überhaupt vorhanden ist
- Zusätzlich kann festgehalten werden, dass die Ringströme abhängig von strukturellen Parametern sind. Dazu gehört auch beispielsweise die Lage und Orientierung der fünf- und siebengliedrigen Ringe.

Folie18

- Zusammenfassend möchte ich an dieser Stelle erwähnen, dass die Funktionalität des NMR-Moduls aus dem TURBOMOLE-Programmpaket während meiner Promotion deutlich erweitert werden konnte
- Dazu gehört die Implementierung von COSMO für chemische Abschirmungskonstanten
- ECPs zur Berücksichtigung relativistischer Effekte
- Meta-GGA-Funktionale für Abschirmungskonstanten
- Und die Berechnung von VCD-Spektren
- Die Effizienz konnte durch die Implementierung des RI-J-Verfahrens gesteigert werden
- Eine zusätzliche Beschleunigung wurde durch das MARI-J Verfahren erhalten

- Auch die Berechnung der Austauschmatrixelemente konnte durch eine effizientere Integralabschätzung deutlich gesteigert werden
- Und die zeitbestimmenden Routinen des Moduls wurden parallelisiert, um die Berechnung auf mehreren CPUs zu ermöglichen
- Diese neuen Methoden und Funktionalitäten erlauben schließlich die Berechnung von magnetischen Eigenschaften in anionischen Verbindungen und in Systemen welche schwere Elemente beinhalten
- Mit der gesteigerten Effizienz ist die Berechnung deutlich größerer Systeme in einer verhältnismäßig kurzen Zeit möglich. Die Berechnung der magnetic responst benötigt nun im allgemeinen weniger Zeit als die vorausgehende Berechnung der Wellenfunktion

Folie19

- Ein Großer Dank gilt meinem Betreuer Florian Weigend, für die Unterstützung während meiner Promotion. Danken möchte ich auch dem SFB 1176 und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung.
- Dage Sundholm danke ich für seine Gastfreundschaft während meines Forschungsaufenthalts in Helsinki und Maria Dimitrova sowie Lukas Wirz für die Hilfestellungen bei den Ringstromberechnungen mit dem Programm GIMIC
- Schließlich danke ich Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit!

Folie20