Folie1

Sehr geehrter Prüfungsausschussvorsitzender,  
sehr geehrter Prüfungsausschuss,  
liebe Kollegen,

* in den kommenden 20 Minuten möchte ich Ihnen einige Ausschnitte aus meiner Doktorarbeit mit dem Titel „Weiterentwicklung und Anwendung von quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Molekülen im Magnetfeld“ präsentieren.

Folie2

* Dafür möchte ich Ihnen zunächst eine sehr kurze Einführung in die quantenchemische Berechnung von Molekülen im Magnetfeld geben, bevor ich im Anschluss daran auf die Problemstellungen für das NMR Modul mpshift aus dem Turbomole Programmpaket eingehen werde, die im Rahmen meiner Arbeit in Angriff genommen wurden. Das Ziel meiner Arbeit war daher das Weiterentwickeln des NMR Moduls mpshift. Die Lösungen dieser Probleme unterteilen sich zum einen in Funktionalitätserweiterungen und zum anderen in Effizienzsteigerungen.
* Im Anschluss daran möchte ich Ihnen die Implementierungsarbeiten an zwei Anwendungsbeispielen demonstrieren, welche durch die von mir vorgenommenen Modifikationen möglich wurden.
* Abschließend erfolgt 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 stellen 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 mangetic response, um große Systeme in einer verhältnismäßig kurzen Zeit berechnen zu können.

Folie4

* Nun ist es aber 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 für skalarrelativistische Effekte,
  + Und Näherungsverfahren für die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung sowie weiteren Programmoptimierungen und parallelisierung.
* Auf eine detaillierte Darstellung der Implementierung der Funktionalitätserweiterungen möchte ich an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingehen.

Folie5

* Kurz eingehen möchte ich jedoch auf 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
* Für die Berechnung magnetischer Eigenschaften wird ebenfalls die Ableitung dieser Integrale nach den Magnetfeld benötigt.
* 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.
* Die Dabei auftretende intermediäre Größe Gamma P kann auf analoge Weise wie bei der Berechnung der Energie vorab ausgewertet werden. Neu zu implementieren war daher die Auswertung der abgeleiteten Dreizentrenintegrale.
* 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 wir durch die gewöhnliche RI-Näherung beschrieben, der zweite durch eine Multipolentwicklung der Wechselwirkung.

Folie6

* 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 zur Kompensation der Ladung bei der Berechnung verwendet werden.
* Ohne Näherungen, d. h. ganz konventionell benötigt die Berechnung der Abschirmungskonstanten etwa 43 h.
* Das MARI-J Verfahren beschleunigt die Rechnung auf etwa 7 ½ h.
* Deutlich wird die Beschleunigung vor allem dann, wenn man sich nur den optimierten Teil anschaut. Mit 36.5 h war die Berechnung des Coulombbeitrags bei weitem der dominierende Schritt der ursprünglichen Rechnung
* Mit der MARI-J Methode benötigt dessen auswertung hingegen nur noch 0.3 h. Diese wurde hier somit um mehr als das 120-fache beschleunigt.
* Für den Vergleich mit bereits bestehenden Implementierungen wurden ebenfalls Ketten von 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.

Folie7

* Damit möchte ich nun zur Anwendung der Weiterentwicklungen auf chemische Fragestellungen übergehen. Eine Möglichkeit magnetische Eigenschaften zu untersuchen ist durch die Berechnung von Ringströmen gegeben. Hierfür wird die erste Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld benötigt. Diese wird von Turbomole dem eigenständigen Programm GIMIC zur Verfügung gestellt.
* 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 Gesamtringstrom 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.

Folie8

* Die erste Anwendung die ich an dieser Stelle zeigen möchte ist dieses 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 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 auf effiziente Weise 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 linken 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

Folie9

* Das zweite Anwendungsbeispiel war die Untersuchung unterschiedlicher struktureller und elektronischer Parameter die zum auftreten von starken Ringströmen in großen toroidalen Nanoröhren führen.
* Die unterschiedlichen hier untersuchten Strukturtypen sind anhand der Beispiele auf dieser Folie gezeigt.
* Die beiden Ringe auf der linken Seite bestehen ausschließlich aus sechsgliedrigen Ringen wohingegen die anderen Verbindungen ebenfalls fünf und siebengliedrige Ringe beinhalten.
* Die Strukturen in der Mitte und auf der rechten Seite unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Lage und die Orientierung der fünf und siebengliedrigen Ringe.

Folie10

* Im Schaubild auf der linken Seite gezeigt sind schließlich die berechneten Gesamtringströme aller Verbindungen, aufgetragen gegen das HOMO-LUMO-Gap
* Ein notwendiges, jedoch nicht hinreichendes, Kriterium für das Auftreten eines Gesamtringstroms ist damit 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 Gesamtringstrom gegen die Systemgröße aufgetragen
* Sofern ein Ringstrom für einen Strukturtyp vorhanden ist, steigt die Stärke des Gesamtringstroms im Wesentlichen mit der Systemgröße.
* 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.

Folie17

* 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