Quantenchemische Untersuchung zur molekularen Erkennung in pinzettenförmigen Wirt-Gast-Komplexen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von

Felix Koziol

Tag der mündlichen Prüfung:	30. Januar 2004
Dekan	Prof. Dr. H. Probst
Erster Berichterstatter	Prof. Dr. C. Ochsenfeld
Zweiter Berichterstatter	Prof. Dr. G. Gauglitz

für meine Eltern

Ingeborg und Wilfried Koziol

Herrn Prof. Dr. C. Ochsenfeld danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas. Ebenso möchte ich ihm für sein Vertrauen, seine Hilfsbereitschaft und die Möglichkeit vieler Diskussionen danken.

Herrn Prof. Dr. G. Gauglitz danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Für die gute Arbeitsatmosphäre sowie für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen: Dr. A. Auer, B. Doser, Dr. O. Heun, Dr. D. Hoffmann, J. Kußmann, D. Lambrecht, M. Lenhart, S. Schweizer, J. Zienau.

Meinen Eltern, I. und W. Koziol, sowie C. Rudolphy möchte ich für die immerwährende Unterstützung und Hilfe jeglicher Art danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Verwendete Methoden **5**

2.1 Hartree-Fock-Theorie 5

2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung 6

2.1.2 Roothaan-Hall-Gleichung 8

2.1.3 Geschlossenschalige Systeme 9

2.1.4 Skalenverhalten 10

2.1.4.1 Die „Fast Multipole“-Methode 11

2.1.4.2 Die LinK-Methode 14

2.2 Elektronenkorrelation 16

2.2.1 Møller-Plesset-Störungstheorie 16

2.2.2 Verwendung von RI-Methoden in der MP2-Theorie . . 19

2.3 Ab-initio Berechnung von NMR-Verschiebungen 21

2.3.1 Physikalische Grundlagen 21

2.3.2 Quantenchemische Berechnung 23

2.3.3 Problem der Eichinvarianz 25

3 Optimierung von linear skalierenden Matrixmultiplikationen 27

3.1 Konventionelle Matrixmultiplikation 28

3.2 Sparse-Matrixmultiplikation 29

3.3 Geblockte Matrixmultiplikation 34

3.3.1 Der Algorithmus 35

3.3.2 Test der Effizienz 36

4 Molekulare Pinzetten 39

4.1 Rechentechnische Vorbemerkungen 41

4.2 Methodische Untersuchungen an Toluol 42

4.2.1 Einfluß der Struktur 42

4.2.2 Einfluß der Basis 43

4.2.3 Einfluß der Methode 44

4.3 NMR-Verschiebungen des Wirt-Gast-Komplexes 44

4.3.1 Festkörperstruktur der molekularen Pinzette 46

4.3.1.1 Dimer 47

4.3.1.2 Trimer 49

4.3.1.3 Molekulare Pinzette mit Tetracyanobenzol . . 51

4.3.1.4 Molekulare Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan 52

4.3.1.5 Verifizierung des Ansatzes inkrementeller Festkörper-Einflüsse 53

4.3.2 ^{13}C-NMR-Verschiebungen des Gastmoleküls 54

4.4 Wirt-Gast-Wechselwirkungen 56

4.5 Dynamik des Gastmoleküls 58

5 Zusammenfassung und Ausblick **61**

A Abbildungen **67**

B Tabellen **91**

C Akronyme, Symbole, Einheiten **105**

C.1 Akronyme 105

C.2 Symbole 106

C.3 Einheiten 107

Literaturverzeichnis **109**

Publikationen **115**

Akademische Lehrer **117**

Lebenslauf **119**

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der Quantenchemie hat in den letzten Jahrzehnten eine rasante Entwicklung erlebt. Die Hartree-Fock- (HF) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind heute Standard-Rechenmethoden zur Berechnung molekularer Systeme. Zusammen mit Methoden zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation – beispielsweise Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) und Coupled-Cluster (CC) – bilden diese eine ganze Hierarchie von Näherungsverfahren, die es erlaubt, das Ergebnis mit beliebiger Genauigkeit dem exakten Ergebnis der Schrödinger-Gleichung anzunähern. Ein Hauptproblem dabei ist, daß der Rechenaufwand enorm ansteigt, je höher man sich in der Hierarchie befindet. Mit HF-Methoden können mit konventionellen Ansätzen heutzutage Moleküle mit 100-200 Atomen berechnet werden, dagegen befindet man sich bei Elektronenkorrelationsmethoden typischerweise mit 10-20 Atomen bereits an der Grenze des Machbaren. Bei vielen chemischen Problemen spielen aber größere Moleküle eine wichtige Rolle. Neue Entwicklungen auf dem Gebiet linear skalierender Ansätze [1–8] führen dazu, daß Moleküle von 1000 und mehr Atomen mit HF- und DFT-Methoden berechnet werden können. Dies eröffnet vollkommen neue Anwendungsbereiche für quantenchemische Rechnungen.

Matrixbasierte Algorithmen sind von zentraler Bedeutung für quantenche-

mische Berechnungen auf Computern. Vor allem durch die Einführung neuer, schneller Berechnungsmethoden für Fock-Matrizen, sowie dichtematrixbasierter „Self Consistent Field"-Methoden (SCF) [5], gewinnen Matrixmultiplikationen an Bedeutung. Auch bei der Entwicklung neuer Methoden zur linear skalierenden Berechnung molekularer Eigenschaften [9] spielen Matrixmultiplikationen eine wichtige Rolle. Der Rechenaufwand für eine konventionelle Matrixmultiplikation skaliert kubisch mit der Systemgröße. Hier ein lineares Skalenverhalten und eine Beschleunigung der Berechnung durch die Anwendung linear skalierender Multiplikationsalgorithmen zu erreichen, ist ein Themenschwerpunkt dieser Arbeit.

Um zwischen dem Experiment und theoretischen Rechnungen eine Verbindung zu ermöglichen, ist es von wesentlicher Bedeutung molekulare Eigenschaften berechnen und voraussagen zu können. Als Beispiel sei hier die Aufklärung von Strukturen als ein essentielles Gebiet der chemischen Forschung erwähnt. Neben direkten Strukturbestimmungsmethoden, wie der Röntgenstrukturanalyse, stehen auch viele indirekte Strukturbestimmungsmethoden zur Verfügung, wie z. B. Ultraviolett- (UV), Infrarot- (IR) oder die Kernresonanz-Spektroskopie (NMR, „Nuclear Magnetic Resonance"). Gerade die NMR-Spektroskopie ist heute nicht nur eine Standardmethode der experimentellen Chemie, sondern auch in der Theoretischen Chemie konnten viele Fortschritte bei der Berechnung von NMR-Verschiebungen erzielt werden. Es sei hier nur die Lösung des Problems der Eichursprungsabhängigkeit genannt, wobei sich das GIAO-Verfahren („Gauge Including Atomic Orbitals") [10] durchgesetzt hat. Neueste Entwicklungen erlauben auch hier eine Berechnung von NMR-Verschiebungen auf HF-Niveau mit linear skalierendem Rechenaufwand [9], so daß Moleküle mit 1000 und mehr Atomen zugänglich sind.

Beispielsweise in der Biochemie spielen große Moleküle und Molekülsysteme eine wichtige Rolle. Viele biologische Prozesse, wie z. B. die Proteinfaltung, die Bildung von Membranen oder molekulare Erkennung, sind sehr komplexe Vorgänge. Um solche Prozesse im Detail studieren zu können, ist die Verwen-

dung einfacher Modellsysteme hilfreich und essentiell. Als Beispiel sei hier die Untersuchung von nicht kovalenten Wechselwirkungen im Hinblick auf den Prozess der molekularen Erkennung erwähnt.

In dieser Arbeit wird ein Wirt-Gast-System untersucht, das als einfaches Modell für Wirt-Gast-Wechselwirkungen dienen kann. Es handelt sich dabei um eine molekulare Pinzette [11,12]. Sie dient als Rezeptor, in deren Kavität ein Gastmolekül gebunden werden kann. Das grundlegende Verständnis solcher Wechselwirkungen ist wichtig für die Entwicklung neuer Wirt-Systeme, die als synthetische Rezeptoren für biologisch aktive Substrate dienen können. Eine neuere Anwendung stellt beispielsweise die Erkennung von NAD^+ in wässriger Lösung dar [13]. Hier dienen sogenannte molekulare Clips als Rezeptoren, wobei die genaue Struktur der Komplexe zur Zeit noch unklar ist und mit quantenchemischen Methoden untersucht wird [14].

Die molekulare Pinzette enthält aromatische Einheiten als Strukturelement. Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie ist deshalb ein ideales Werkzeug zur Untersuchung dieses Komplexes, da Protonen sehr sensitiv auf die Ringstromeffekte von aromatischen Ringen reagieren. Dies führt zu einer starken Beeinflussung der Protonen-NMR-Verschiebungen. Verwendet man Festkörper-NMR-Methoden [15–26] für die Untersuchungen, so ergibt sich folgender Vorteil: Da es sich bei dem System der molekularen Pinzette um einen Wirt-Gast-Komplex handelt, liegt in Lösung ein Gleichgewicht aus Komplex und freien Molekülen vor. Im Festkörper hat man dagegen nur das Wirt-Gast-System, so daß auf der NMR-Zeitskala das Substrat komplexiert bleibt.

Zur Untersuchung des Komplexes der molekularen Pinzette soll zum einen das Festkörperspektrum zugeordnet werden. Dies ermöglicht ein Verständnis intra- sowie intermolekularer Wechselwirkungen und bildet die Grundlage für eine Strukturbestimmung durch eine Kombination von NMR-Experiment und Theorie. Zum anderen lassen sich durch die Untersuchung von intramolekularen Wechselwirkungen wichtige Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat gewinnen. Ein weiterer Aspekt ist die Un-

tersuchung von dynamischen Prozessen des Gastmoleküls.

Wie bereits angesprochen ist die Strukturaufklärung ein wichtiges Gebiet der Chemie. Es gibt allerdings Fälle, in denen beispielsweise die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen unmöglich ist. Die Simulation des NMR-Spektrums kann hier in Verbindung mit experimentellen Daten zu einer Strukturaufklärung führen, die durch das Experiment allein oft nicht zu bewerkstelligen ist [27, 28]. Im Fall der ersten, von uns untersuchten, molekularen Pinzette existieren Röntgenstrukturdaten. Hier bietet sich deshalb ein ideales Testsystem, um die Tauglichkeit und Genauigkeit quantenchemischer Methoden zur Simulation von Spektren und zur Berechnung der verschiedenen Einflüsse und Wechselwirkungen zu untersuchen. Dies soll letztendlich zu einer neuen Art der Strukturbestimmung führen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte: In Kapitel 2 werden kurz grundlegende, quantenchemische Rechenmethoden dargestellt. Hier wird auch auf neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des „Linear Scaling“ eingegangen, ohne die eine Untersuchung der vorgestellten Molekülsysteme in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Abschließend wird kurz auf die Problematik der Berechnung von NMR-Verschiebungen eingegangen. In Kapitel 3 werden eigene methodische Entwicklungen vorgestellt. Hauptaugenmerk liegt hier auf der linear skalierenden Matrixmultiplikation. Es werden die Vor- und Nachteile zwischen kubisch skalierenden, linear skalierenden und einer geblockten Matrixmultiplikation diskutiert. Die Untersuchung des Wirt-Gast-Komplexes der molekularen Pinzette wird in Kapitel 4 vorgestellt. Zum Ende wird nach einer kurzen Zusammenfassung ein Ausblick auf weitere Wirt-Gast-Systeme und deren Untersuchungsmöglichkeiten gegeben. Die Abbildungen sowie die Tabellen sind in Anhang A bzw. B zu finden.

Kapitel 2

Verwendete Methoden

Das Hauptziel der Quantenchemie ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung, wobei dies für Mehrelektronensysteme jedoch nicht exakt möglich ist. Es existiert eine ganze Hierarchie von Methoden (Abbildung A.1) die es ermöglichen die Energie und die Wellenfunktion beliebig genau der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung anzunähern. Allerdings ist die Anwendbarkeit vieler Methoden durch den Aufwand an Rechenzeit und Speicherbedarf stark eingeschränkt.

2.1 Hartree-Fock-Theorie

Die Hartree-Fock-Theorie (HF) ist der einfachste, physikalisch sinnvolle Ansatz zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad . \tag{2.1}$$

Ψ bezeichnet die Grundzustandswellenfunktion und E die Energie des zu berechnenden Systems, die als Eigenfunktion bzw. als Eigenwert zum Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ erhalten werden.

Für Mehrelektronensysteme hat der Hamilton-Operator[1] folgende Form:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i - \frac{1}{2}\sum_A \frac{1}{M_A}\Delta_A \\ &\quad - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} \quad .\end{aligned} \tag{2.2}$$

In Gleichung (2.2) sind i, j und A, B jeweils Elektronen- bzw. Kernindizes, Z die Kernladungszahl, M die Kernmasse, r bzw. R der Abstand zwischen Elektronen bzw. Kernen und $\hat{V}$ und $\hat{T}$ die Operatoren der potentiellen und kinetischen Energie. Um die Schrödinger-Gleichung (2.1) mit diesem Hamilton-Operator (2.2) lösen zu können, ist man gezwungen verschiedene Näherungen einzuführen.

2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Da die Kerne sich im Vergleich zu den Elektronen aufgrund ihrer sehr viel größeren Masse kaum bewegen, kann man ihre Positionen als unbeweglich annehmen. Dadurch ist es möglich, die Kernbewegung von der Elektronenbewegung zu separieren.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_K(\mathbf{R}) \tag{2.3}$$

Der Term der kinetischen Energie T_K aus Gleichung (2.2) verschwindet und der Term V_{KK} wird zu einer Konstante. Man erhält so die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{2.4}$$

[1] In atomaren Einheiten a. u. (atomic units).

mit dem elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.5}$$

$$= \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}} \quad . \tag{2.6}$$

Hier gehen die Kernkoordinaten nicht mehr als Variable, sondern nur noch parametrisch ein, d. h. man löst die elektronische Schrödinger-Gleichung nur für einen bestimmten Satz von Kernkoordinaten $\mathbf{R}$. Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich, indem man zur elektronischen Energie die Wechselwirkungsenergie der Kerne addiert:

$$E = E_{el} + V_{KK} \quad . \tag{2.7}$$

Der erste Term in Gleichung (2.6) stellt die Summe über alle Einteilchenoperatoren dar. Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und ist zugleich auch der Term, der bei der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung Probleme bereitet. Ohne diesen Term wäre die Wellenfunktion separierbar, und man könnte sie durch ein antisymmetrisches Produkt von Einteilchenfunktionen beschreiben (Slater-Determinante)

$$\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) & \varphi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \tag{2.8}$$

mit φ als den Spinorbitalen.

Verwendet man umgekehrt solch eine Slater-Determinante als Näherungswellenfunktion und setzt diese in die exakte Schrödinger-Gleichung ein, so erhält man die Hartree-Fock-(HF-)Gleichung

$$\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad , \tag{2.9}$$

wobei $\hat{f}$ der Fock-Operator ist:

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_j \left(\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)\right) . \tag{2.10}$$

$\hat{J}$ und $\hat{K}$ sind die Coulomb- bzw. Austausch-Operatoren:

$$\hat{J}_j(1)\varphi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \varphi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_j(2)\right]\varphi_i(1) \tag{2.11}$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \left[\int d\tau_2 \varphi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_i(2)\right]\varphi_j(1) . \tag{2.12}$$

Während der Austausch-Operator keine klassische Interpretation ermöglicht – er resultiert aus der Antisymmetrie der Slater-Determinante – beschreibt der Coulomb-Operator das Coulomb-Potential zwischen Elektron 1 und Elektron 2 gemittelt über alle Orts- und Spinkoordinaten τ_2 von Elektron 2. Da der Fock-Operator von den φ_i abhängt, muß die HF-Gleichung iterativ gelöst werden.

2.1.2 Roothaan-Hall-Gleichung

Zur Lösung der HF-Gleichung entwickelten Roothaan und Hall 1951 die Einelektronenfunktionen in einer (endlichen) Basis χ_ν:

$$\varphi_i = \sum_\nu c_{\nu i}\chi_\nu \quad . \tag{2.13}$$

Als Basisfunktionen χ_ν verwendet man meist Gauß- oder seltener Slaterfunktionen. Auf diese Weise erhält man die HF-Gleichung in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad . \tag{2.14}$$

F ist die Fock-Matrix und **C** die Koeffizienten-Matrix. ε ist eine Diagonalmatrix und enthält die Orbitalenergien. **S** wird Überlappungsmatrix genannt. Sie resultiert aus der Verwendung nicht-orthonormaler Basen. Bei orthonormalen Basissätzen wird sie zur Einheitsmatrix. Gleichung (2.14) ermöglicht die Berechnung mit dem Computer, da Matrixoperationen sehr einfach durchgeführt werden können, Integro- und Differentialoperationen (Gl. 2.11, 2.12) dagegen nicht.

2.1.3 Geschlossenschalige Systeme

Die Fock-Matrixelemente für geschlossenschalige Moleküle können wie folgt berechnet werden:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma,\rho} P_{\sigma\rho} \left(2\langle\mu\sigma|\nu\rho\rangle - \langle\mu\sigma|\rho\nu\rangle\right) \tag{2.15}$$

mit $\langle\mu\sigma|\nu\rho\rangle$ und $\langle\mu\sigma|\rho\nu\rangle$ als den Zweielektronenintegralen in der Dirac-Schreibweise (siehe Anhang C.2) und $P_{\sigma\rho}$ als Dichtematrix:

$$P_{\sigma\rho} = \sum_{i}^{occ} c^*_{\sigma i} c_{\rho i}. \tag{2.16}$$

Die HF-SCF-Energie läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}\right) + V_{KK} \quad , \tag{2.17}$$

wobei V_{KK} der Beitrag der Kern-Kern-Abstoßung ist.

2.1.4 Skalenverhalten

Neben der Genauigkeit quantenchemischer Methoden ist der Rechenaufwand bzw. Anstieg des Rechenaufwandes mit der Molekülgröße (Skalenverhalten) entscheidend für ihre Anwendbarkeit. In der HF-Methode gibt es zwei geschwindigkeitsbestimmende Schritte:

1. Um das Pseudo-Eigenwertproblem zu lösen, muß eine Diagonalisierung durchgeführt werden. Der Diagonalisierungsschritt skaliert mit $\mathcal{O}(N^3)$[2], weist jedoch nur einen kleinen Vorfaktor auf. Er dominiert deshalb erst bei sehr großen Molekülsystemen und insbesondere schnellen Methoden für das Aufstellen der Fock-Matrix.

2. Der Aufbau der Fock-Matrix skaliert formal mit $\mathcal{O}(N^4)$ (entsprechend den vier Indizes in den Zweielektronenintegralen). Da jedoch für größere Moleküle viele Integrale vernachlässigbar kleine Beiträge ergeben, kann durch vorherige Integralabschätzung ohne numerisch signifikanten Genauigkeitsverlust das Skalenverhalten auf $\mathcal{O}(N^2)$ reduziert werden [29–31].

Mit konventionellen HF-Verfahren ist es heute möglich, Molekülsysteme im Bereich von etwa 100-200 Atomen zu berechnen. Dies ist für viele chemische Fragestellungen nicht ausreichend, wie z. B. die in Kapitel 4 vorgestellten Wirt-Gast-Systeme. Im folgenden werden deshalb neue Methoden vorgestellt, die ein lineares Skalenverhalten ($\mathcal{O}$(N)) und die Berechnung von Molekülsystemen von 1000 Atomen und mehr ermöglichen.

Um den Aufbau der Fock-Matrix von $\mathcal{O}(N^2)$ auf $\mathcal{O}$(N) zu senken, müssen der Coulomb- und der Austauschteil (Gl. 2.10), zumindest teilweise, getrennt berechnet werden. Der Aufwand für die Berechnung der Coulomb-Matrix **J**

[2] $\mathcal{O}(N^3)$ steht für „Ordnung N^3“ und bedeutet, daß der Rechenaufwand mit N^3 ansteigt, wobei N die Zahl der Basisfunktionen ist. Bei gleicher Basis ist die Anzahl der Basisfunktionen direkt proportional zur Molekülgröße.

kann mit Hilfe der sogenannten CFMM-Methode („Continuous Fast Multipole Method“) von White et al. [1, 2, 4], der Aufwand für den Aufbau der Austausch-Matrix **K** durch die LinK-Methode von Ochsenfeld et al. [6, 7] auf ein lineares Skalenverhalten gesenkt werden.

2.1.4.1 Die „Fast Multipole“-Methode

Die „Fast Multipole“-Methode (FMM) [1] ermöglicht die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen von Teilchen, wobei der Rechenaufwand lediglich linear mit der Anzahl der Teilchen ansteigt. Die CFMM-Methode ist eine Erweiterung von FMM auf Systeme mit ausgedehnten Ladungsverteilungen, wie sie in quantenchemischen Rechnungen mit Gaußfunktionen als Basis vorkommen. FMM ist dagegen nur auf Systeme mit Punktladungen anwendbar. Die prinzipiellen Schritte sind aber in beiden Methoden gleich. Es soll deshalb im folgenden aufgrund der einfacheren Darstellbarkeit nur auf die FMM eingegangen werden.

Der grundlegende Algorithmus der FMM ist in einer Baumstruktur organisiert (Abbildung A.2), innerhalb derer zwischen Fernfeld-Wechselwirkungen (FF, „far field“) und Nahfeld-Wechselwirkungen (NF, „near field“) unterschieden wird. Der FF-Bereich wird über Multipol- und Taylorentwicklungen beschrieben. Die NF-Wechselwirkungen werden direkt berechnet. Zunächst wird das gesamte zu berechnende System von einer Box umschlossen. Diese wird entlang jeder Raumachse einmal geteilt, so daß man insgesamt 8 Unterboxen („Kind-Boxen“) erhält. Dieser Prozess wird auch für die neu entstandenen Kind-Boxen mehrmals wiederholt wobei eine ganze Hierarchie aus *Eltern*- und *Kind*-Boxen entsteht. Die Anzahl der Teilchen in einer Box auf der untersten Stufe der Unterteilung muß dabei unabhängig von der Systemgröße sein. Es wird sich herausstellen, daß dies eine wichtige Forderung ist, um ein $\mathcal{O}$(N)-Verhalten gewährleisten zu können.

Der gesamte Algorithmus läuft nun in folgenden Schritten ab:

1. Zuerst müssen die Teilchen entsprechend ihrer Lage im System in die passende Box sortiert werden. Dieser Schritt skaliert linear mit der Systemgröße, da diese Aktion mit jedem Teilchen nur einmal durchgeführt werden muß. Desweiteren werden alle leeren Eltern- und Kind-Boxen aus der Baumstruktur entfernt.

2. Nun werden auf der untersten Stufe alle Ladungen einer Box in einer Multipolentwicklung um das Zentrum der jeweiligen Box entwickelt. Auch hier wird jede Ladung nur einmal verwendet, so daß auch dieser Vorgang lediglich linear mit der Systemgröße skaliert.

3. Mit Hilfe eines Operators ($\hat{A}$, Abbildung A.2) werden alle Multipolentwicklungen aus den Kind-Boxen auf das Zentrum der jeweiligen Eltern-Boxen verschoben und dort summiert. Dies wird auf allen Stufen der Baumstruktur wiederholt, bis die dritte Stufe erreicht ist. Dies ist die erste Stufe, in der sogenannte „well separated"-Boxen auftreten, eine Erläuterung hierzu folgt im nächsten Absatz. Ein linear skalierendes Verhalten ist auch hier gewährleistet, da der Operator $\hat{A}$ für jede Box nur einmal aufgerufen werden muß. Die Anzahl der Boxen wächst linear mit der Systemgröße, da die Anzahl der Teilchen pro Box konstant gehalten wird.

Für die weitere Diskussion muß ein neues Kriterium eingeführt werden, um die Trennung zwischen NF- und FF-Bereich zu definieren. Damit ein Teilchen über die Multipolentwicklung der Teilchenmenge einer Box wechselwirken kann, darf es sich nicht in einer direkt benachbarten Box befinden. Dies wird das sogenannte „well separated"-Kriterium (WS) genannt. Es muss also mindestens eine Box dazwischen liegen (WS=1).

4. Für den nächsten Schritt müssen die Multipolentwicklungen aus allen WS-Boxen in Taylorentwicklungen um das Zentrum der gerade betrachteten Box umgewandelt werden ($\hat{B}$, Abbildung A.2). Da diese Taylorentwicklungen nun das Zentrum der Box gemeinsam haben, können sie

summiert werden, so daß in jeder Box eine Entwicklung gespeichert ist, die die Ladungen aller WS-Boxen repräsentiert. Auf diese Weise kann die Wechselwirkung eines jeden Teilchens mit allen Teilchen in WS-Boxen mit linear skalierendem Aufwand berechnet werden.

5. Im vorangegangenen Schritt werden allerdings nur die Boxen berücksichtigt, deren Eltern nicht dem WS-Kriterium genügen. Die Transformation soll für alle WS-Boxen auf einem möglichst „hohen“ Eltern-Level durchgeführt werden. Um die auf diese Weise auf verschiedenen Niveaus erhaltenen Informationen zusammenzuführen, werden mit Hilfe eines dritten Operators $\hat{C}$ die Taylor-Entwicklungen, die in Eltern-Boxen gespeichert sind, auf die Zentren der entsprechenden Kind-Boxen transferiert. Die Boxen auf der untersten Stufe des Baumes enthalten auf diese Weise jeweils eine Entwicklung, die die Effekte aller Teilchen aus WS-Boxen repräsentiert.

   Der Transfer durch den Operator $\hat{C}$ muß für jede Box einmal aufgerufen werden. Dieser Vorgang skaliert also auch mit $\mathcal{O}(\mathrm{N})$.

6. Nun kann das FF-Potential berechnet werden. Dazu muß für jede Teilchenposition die Taylorentwicklung aus der zugehörigen Box der untersten Stufe ausgewertet werden. Auch diese Berechnung muß für jedes Teilchen nur einmal durchgeführt werden, wodurch der Rechenaufwand für diesen Schritt nur linear mit der Systemgröße ansteigt.

7. Im letzten Schritt ist jetzt noch das NF-Potential zu berechnen. Dieses beinhaltet die Wechselwirkungen aller Teilchen mit Teilchen aus Boxen, die nicht dem WS-Kriterium genügen. Die Zahl der Teilchen pro Box wird konstant gehalten, so daß die Zahl aller Teilchen aus diesen Nachbar-Boxen konstant ist und nicht mit der Molekülgröße skaliert. Dadurch skaliert dieser Schritt mit $\mathcal{O}(\mathrm{N} \cdot \mathrm{konst.})$, also insgesamt linear.

Auf diese Weise kann mit den NF- und den FF-Beiträgen das Gesamtpotential mit linear skalierendem Rechenaufwand bestimmt werden.

2.1.4.2 Die LinK-Methode

Für den Aufbau der Fock-Matrix wird nicht nur der Coulomb-Teil benötigt, sondern auch der Austausch-Beitrag. Um insgesamt ein lineares Skalenverhalten zu erreichen, ist deshalb von entscheidender Bedeutung, neben dem Coulomb-Term, auch den Aufbau der Austausch-Matrix bei wachsender Systemgröße mit linearem Rechenaufwand bewältigen zu können. Es handelt sich dabei um den sogenannten exakten Austausch-Term, der in der HF-Theorie, aber auch in Hybrid-Dichtefunktionalmethoden, wie z. B. B3LYP [32], eine wichtige Rolle spielt.

Verschiedene Ansätze wurden vorgeschlagen [33–35], von denen sich die sogenannte LinK-Methode [6, 7] durchgesetzt hat.

Das quadratische Skalenverhalten konventioneller HF-Verfahren [29,30,36] ist im Prinzip durch den Algorithmus der Integralabschätzung bestimmt. Bei einer mit wachsender Systemgröße linear steigenden Anzahl von signifikanten Elementen in der exakten Austausch-Matrix muss deshalb auch der Algorithmus der Integralabschätzung auf ein Skalenverhalten von $\mathcal{O}(\mathrm{N})$ gebracht werden.

Das Ziel der LinK-Methode ist es, den Austausch-Beitrag der Fock-Matrix $K_{\lambda\sigma} = P_{\mu\nu}\,(\mu\lambda|\nu\sigma)$ mit linear skalierendem Rechenaufwand berechnen zu können. In Abbildung A.3 ist schematisch die Programmstruktur für den LinK-Algorithmus dargestellt. Die erste Schleife läuft über den Integralindex μ. Der Wertebereich ist hier 1 bis N, so daß das Skalenverhalten dieser Schleife $\mathcal{O}(\mathrm{N})$ beträgt. Die restlichen Indizes des Integrals sind durch Abhängigkeiten miteinander gekoppelt. Erst diese Abhängigkeiten ermöglichen die Berechnung des Integrals mit einem Aufwand von insgesamt $\mathcal{O}(\mathrm{N})$. Die eben erwähnten Abhängigkeiten sind folgende: Sowohl die Indizes der „Ket“-Seite, als auch die Indizes der „Bra“-Seite sind untereinander über eine Überlappungsmatrix verbunden ($\mathrm{S}_{\mu\lambda}$ bzw. $\mathrm{S}_{\nu\sigma}$). Dies bewirkt, daß die Anzahl der Paare $(\mu\lambda)$ bzw. $(\nu\sigma)$ nicht N^2 sondern nur $(\mathrm{N} \cdot \mathrm{konst.})$ beträgt. Dadurch resultieren prinzipiell $\mathcal{O}(N^2)$ Integrale. Daher muß zusätzlich die

„Ket“- mit der „Bra“-Seite verbunden werden, da sonst insgesamt ein $\mathcal{O}(N^2)$ Skalenverhalten resultieren würde. Die Kopplung der beiden Seiten des Integrals erfolgt durch die Dichtematrix $\mathrm{P}_{\mu\nu}$. Dadurch wird erreicht, daß für jeden Wert des Index μ nur die signifikanten Elemente des Index ν berücksichtigt werden. Berücksichtigung signifikanter Elemente bedeutet, daß nur Elemente mit nicht vernachlässigbarem Beitrag berücksichtigt werden. Die restlichen Elemente werden vernachlässigt, da sie das Ergebnis unter der vorgegebenen Genauigkeit nicht verändern. Sofern die Zahl signifikanter Elemente in der Dichtematrix linear skaliert, kann die Zahl der notwendigen Rechenschritte reduziert und ein lineares Skalenverhalten erreicht werden. Die Auswahl signifikanter Elemente erfolgt über Standard-Integral-Kriterien, wie sie auch in konventionellen direkten HF-Verfahren verwendet werden [29, 30, 36], so daß die Genauigkeit der neuen linear skalierenden Methoden unverändert ist [6, 7].

2.2 Elektronenkorrelation

Ein großes Problem der HF-Methode ist die Behandlung der Elektronen-Wechselwirkungen. Durch die Verwendung des Hartree-Fock-Potentials v^{HF} wird nur die Wechselwirkung jeweils eines Elektrons mit einem gemittelten Feld, bestehend aus den restlichen Elektronen, berechnet. Die hierbei vernachlässigte direkte Wechselwirkung der Elektronen wird als Elektronenkorrelation bezeichnet. Entsprechend ist die Elektronenkorrelationsenergie definiert als die Energiedifferenz zwischen der exakten Energie und der Hartree-Fock-Energie:

$$E_{korr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad . \tag{2.18}$$

Der Beitrag der Korrelationsenergie liegt typischerweise in einem Bereich von 1% der Gesamtenergie. Da in der Regel relative Energien bzw. Eigenschaften von chemischem Interesse sind, wird die Differenz sehr großer Energien gebildet, so daß 1% Fehler chemisch signifikant sein können. Es kommt jedoch häufig zu einer Fehlerkompensation aufgrund elektronisch ähnlicher Strukturen. Dennoch können Elektronenkorrelationseffekte die Energetik dominieren, so daß die zuverlässige Untersuchung von Korrelationseffekten essentiell ist.

Zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten haben CI-Ansätze („Configuration Interaction“) [37], aufgrund der fehlenden Größenkonsistenz (außer bei Full-CI) stark an Bedeutung verloren. Neben Coupled-Cluster-Ansätzen [38], die dieses Problem umgehen, hat sich auch die Störungstheorie als effektive Methode zur Berechnung des Elektronenkorrelationsbeitrages erwiesen.

2.2.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Ein wichtiger Ansatz zur störungstheoretischen Berechnung der Elektronenkorrelation ist die sogenannte Møller-Plesset-Störungstheorie [39] oder auch

„Many Body Perturbation Theory“ (MBPT). Sie basiert auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie und wurde von Møller und Plesset auf N-Elektronensysteme übertragen.

In der Störungstheorie wird der exakte Hamilton-Operator in zwei Teile aufgespalten. Zum einen in den ungestörten Operator $\hat{\mathcal{H}}_0$, dessen Eigenfunktionen und Eigenwerte bekannt sind, zum anderen in den gestörten Operator $\hat{\mathcal{H}}'$.

Dabei muß das folgende Eigenwertproblem gelöst werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_{exakt}|\Phi_i\rangle = (\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda\hat{\mathcal{H}}')|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle. \tag{2.19}$$

Nach Einführung eines Störparameters λ

$$\hat{\mathcal{H}}_{exakt} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda\hat{\mathcal{H}}' \tag{2.20}$$

führt man eine Taylorentwicklung der exakten Eigenfunktionen und Eigenwerte in λ durch:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \ldots \tag{2.21}$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \ldots \tag{2.22}$$

Die Gleichungen (2.21) und (2.22) setzt man in die Eigenwertgleichung (2.19) ein und sortiert die Terme nach Ordnungen in λ.

Der ungestörte Operator $\hat{\mathcal{H}}_0$ sollte dabei so gewählt sein, daß die Störung möglichst klein ist. In der MP-Störungstheorie definiert man einen Hamilton-Operator nullter Ordnung, $\hat{\mathcal{H}}_0$, bestehend aus der Summe der Fockoperatoren:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \hat{f}(i) = \sum_i \left[\hat{h}(i) + v^{HF}(i)\right] \tag{2.23}$$

Der zweite Teil, der Störoperator $\hat{\mathcal{H}}'$, ergibt sich aus der Differenz zum exakten Hamilton-Operator:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \tag{2.24}$$

mit $v^{HF} = \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$.

Um die Korrelationsenergie zu erhalten, muß man die gestörte Energie zweiter Ordnung berechnen (MP2), da nach der Definition des Operators $\hat{\mathcal{H}}_0$ die Energie $E^{(0)}$ die Summe der Orbitalenergien darstellt. Die HF-Energie wird durch die Energien $E^{(0)}$ und $E^{(1)}$ beschrieben. Als Energiekorrektur zweiter Ordnung erhält man für ein geschlossenschaliges System folgenden Ausdruck:

$$E^{(2)} = \tfrac{1}{4}\sum_{ij}\sum_{ab} t_{ij}^{ab}\,\langle ij|\,|ab\rangle \tag{2.25}$$

mit t_{ij}^{ab} als den Amplituden der Doppelanregung

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle \Psi_{ij}^{ab}|\hat{\mathcal{H}}'|\Psi_0\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = \frac{\langle ij||ab\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \tag{2.26}$$

und $\langle ij||ab\rangle = \langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle$ als den Zweielektronenintegralen in der MO-Basis. Die Indizes i und j bezeichnen besetzte Orbitale, a und b virtuelle Orbitale.

Der Rechenaufwand bei Verwendung der MP2-Methode ist im Vergleich zu HF sehr viel größer. Dies resultiert aus der Integraltransformation von AO- in MO-Integrale. Die Integrale bzw. Energien der Gleichungen (2.25) und (2.26) stellen MO-Integrale bzw. MO-Orbitalenergien dar. Da grundsätzlich zunächst AO-Integrale über die Basisfunktionen berechnet werden, müssen diese erst mit Hilfe der aus einer HF-Rechnung erhaltenen MO-Koeffizienten in MO-Integrale transformiert werden. Dieser Schritt ist mit einem Rechenaufwand von $\mathcal{O}(N^5)$ verbunden und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer MP2-Rechnung dar.

Höhere Ordnungen des MBPT-Verfahrens werden in der Regel nicht angewendet, da die Störentwicklungen nicht immer konvergieren [40, 41] und es zuverlässigere Methoden wie die Coupled-Cluster-Theorie zur Beschreibung der Elektronenkorrelation gibt.

2.2.2 Verwendung von RI-Methoden in der MP2-Theorie

Da in dieser Arbeit – insbesondere im Hinblick auf die später gezeigten Anwendungen – Wert auf Methoden zur Reduzierung des Skalenverhaltens und Rechenaufwandes gelegt wird, soll hier die sogenannte RI-MP2-Methode (RI, „resolution of identity“) [42, 43] nicht unerwähnt bleiben.

Einen wichtigen Schritt bei quantenchemischen Rechnungen stellt die Berechnung der 4-Index-Zweielektronenintegrale $(ia|jb)$[3] dar. Dabei steigt die Anzahl dieser Integrale mit der vierten Potenz der Systemgröße (N^4) und stellt dadurch große Ansprüche an Rechenzeit und Speicherbedarf.

Einen Ausweg bietet hier die Einführung der Vollständigkeitsrelation („resolution of identity“):

$$I = \sum_m |m\rangle \langle m| , \tag{2.27}$$

mit m als einer orthonormalen Basis.

Durch die Einführung der Hilfsbasissätze P und Q kann ein 4-Index-Zweielektronenintegral folgendermaßen angenähert werden:

$$(ia|jb) \approx (ia|jb)_{RI} := \sum_{PQ} (ia|P)(P|Q)^{-1}(Q|jb). \tag{2.28}$$

Bei einer konventionellen MP2-Rechnung hat man einen Rechenaufwand von $\mathcal{O}(N^5)$ für die Integraltransformation. Durch die Einführung der RI-Nähe-

[3] In der Mulliken-Schreibweise.

rung sind nur noch 3-Indexgrößen zu berechnen, wodurch der Rechenaufwand auf nN^2N_{aux} bzw. nNN_{aux}^2 [44, 45] reduziert werden kann, wobei n die Anzahl aktiver Orbitale und N_{aux} die Anzahl der Basisfunktionen der Auxiliarbasissätze ist. Hier wird die Berechnung der Energie bzw. der Gradienten mit $\mathcal{O}(n^2N^2N_{aux})$ [44, 45] zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Der Speicherbedarf, der bei konventionellem MP2 mit der vierten Potenz der Basissatzanzahl skaliert, zeigt bei RI-MP2 nur noch quadratisches Skalenverhalten [44, 45].

2.3 Ab-initio Berechnung von NMR-Verschiebungen

Neben der Berechnung der Energie chemischer Systeme ist auch die Untersuchung ihrer Eigenschaften von Interesse. Durch die Berechnung von Eigenschaften kann eine Brücke zu den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen geschlagen werden.

2.3.1 Physikalische Grundlagen

Ein NMR-Spektrum beinhaltet folgende Informationen:

- Position des Signals auf der X-Achse ($\rightarrow$ chemische Verschiebung)
- Aufspaltung der Linien ($\rightarrow$ J-J-Kopplungskonstanten).

Die Erkenntnisse, die man aus NMR-Experimenten gewinnen kann, liefern wichtige Hinweise auf Struktur und elektronische Umgebung in chemischen Verbindungen.

Die Ursachen dieser Phänomene sollen im folgenden kurz dargelegt werden: Bringt man einen Atomkern in ein Magnetfeld $\mathbf{B}$, so führt dessen Einfluß auf die kernmagnetischen Momente $\mathbf{m}_J$ zu einer Aufspaltung der Kernenergieniveaus um den Betrag ΔE

$$\Delta E = -\mathbf{m}_J \mathbf{B} \quad . \tag{2.29}$$

Die Elektronen, die die Atomkerne umgeben, treten dabei in Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}$ und wirken abschirmend, das heißt das äußere Magnetfeld induziert in der Ladungsverteilung eine Stromdichte. Diese wiederum führt zu einem, dem äußeren Magnetfeld entgegengerichteten, Magnetfeld B_{ind} nach dem Biot-Savart'schen Gesetz [46]

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{ind} \quad . \tag{2.30}$$

Das induzierte Magnetfeld $\mathbf{B}_{ind}$ verhält sich proportional zum Magnetfeld $\mathbf{B}$.

$$\mathbf{B}_{ind} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \tag{2.31}$$

Bei der Abschirmkonstante $\boldsymbol{\sigma}$ handelt es sich um eine Tensorgröße, denn das induzierte Magnetfeld ist nicht notwendigerweise parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet.

Für die Aufspaltung der Kernenergieniveaus ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta E = -\mathbf{m}_J \mathbf{B}_{eff} = -\mathbf{m}_J (1 - \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{B} \quad . \tag{2.32}$$

Die Komponenten des Tensors $\boldsymbol{\sigma}$ sind nur in NMR-Experimenten, in denen geordnete Strukturen vermessen werden, bestimmbar, z. B. in Festkörper-NMR-Messungen [15]. In Lösung bzw. in Gasen mißt man

$$\sigma = \frac{1}{3} Tr(\boldsymbol{\sigma}) \quad , \tag{2.33}$$

wobei in der Regel nicht die absolute Verschiebung – also die Abschirmkonstante σ – sondern eine relative Verschiebung δ gemessen wird. Dies liegt darin begründet, daß dabei nicht die exakte magnetische Feldstärke benötigt wird, welche nur schwer zugänglich ist [47]. Trotzdem handelt es sich auch bei der Abschirmkonstante σ um eine observable Größe. Die relative Verschiebung δ wird über einen geeigneten Standard bestimmt. Für ^{1}H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR-Experimente ist dies im allgemeinen Tetramethylsilan (TMS). Die Bestimmungsgleichung für δ lautet

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma \quad . \tag{2.34}$$

2.3.2 Quantenchemische Berechnung

Bei der Abschirmkonstante σ handelt es sich um eine Eigenschaft 2. Ordnung. Dies folgt aus der Tatsache, daß man Störungen sowohl in $\mathbf{B}$ als auch in m_J hat. Damit eröffnen sich zwei Möglichkeiten bei der Berechnung der Abschirmkonstante:

1. Die Berechnung mit Hilfe der Störungstheorie [48, 49]: Dazu muß aber eine Summation über alle angeregten Zustände („sum-over-states“) erfolgen, welche im Zusammenhang mit der Störungstheorie schwierig zu berechnen ist.

2. Ein günstigerer Ansatz ist die Berechnung über die 2. Ableitung der Energie nach $\mathbf{B}$ und m_J [50]:

$$\sigma = \left(\frac{d^2 E_{el}}{dB dm_J} \right)_{B, m_J = 0} \quad . \tag{2.35}$$

Der Hamilton-Operator, wie er für quantenchemische Energierechnungen verwendet wird, enthält keinerlei Information über ein magnetisches Feld.

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^{\mathbf{2}} + V(r) \tag{2.36}$$

Es muß daher zunächst der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ unter Einfluß eines magnetischen Feldes definiert werden [50, 51]. Dazu ersetzt man im Term der kinetischen Energie des Hamilton-Operators den kanonischen Impuls $\hat{\mathbf{p}}$ durch den kinetischen Impuls $\boldsymbol{\pi}$

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \boldsymbol{\pi} = \hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A} \quad . \tag{2.37}$$

Das externe Magnetfeld und die Wechselwirkung mit den kernmagnetischen Momenten wird durch das Vektorpotential $\mathbf{A}$ beschrieben.

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r}) + \sum_J \mathbf{A}_J^{nuc}(\mathbf{r}) \tag{2.38}$$

mit

$$\mathbf{A}^{ext}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_O) \tag{2.39}$$

$$\mathbf{A}_J^{nuc}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{m}_J \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_J)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|^3} \tag{2.40}$$

$\mathbf{R}_O$ ist ein beliebiger Eichursprung (siehe Unterkapitel 2.3.3), und $\mathbf{R}_J$ bezeichnet die Position des Kerns J. Durch die Benutzung des Vektorpotentials $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ ist das magnetische Feld vollständig bestimmt

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad . \tag{2.41}$$

Setzt man Gleichung (2.37) in die Definition des Hamilton-Operators (Gl. 2.36) ein, so erhält man folgende Gleichung:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}\right)^2 + V(r) \tag{2.42}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}^2\right) + V(r) \quad . \tag{2.43}$$

Die gemischten Terme des Vektorpotentials und des Impulses (Gl. 2.43) lassen sich zu $2\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}$ zusammenfassen. Dies gilt aber nur für den Fall der Coulomb-Eichung ($\nabla \times \mathbf{A} = 0$), da hier der Kommutator von $\mathbf{A}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ verschwindet ($[\mathbf{A}, \hat{\mathbf{p}}] = 0$). Durch Einsetzen der Gleichung (2.38) in Gleichung (2.42) erhält man so den Hamilton-Operator für ein System unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes.

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^2 + V(r) && \Big\} \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \\
&+ \frac{1}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_O)\times\hat{\mathbf{p}} && \Big\} \\
&+ \sum_J \frac{\mathbf{m}_J\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_J)\times\hat{\mathbf{p}}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_J|^3} && \Big\} \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \\
&+ \frac{1}{2}(\mathbf{B}\times(\mathbf{r}-\mathbf{R}_O))\sum_J \frac{\mathbf{m}_J\times(\mathbf{r}-\mathbf{R}_J)}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_J|^3} && \Big\} \\
&+ \frac{1}{4}(\mathbf{B}\times(\mathbf{r}-\mathbf{R}_O))^2 && \Big\} \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{JK} \frac{(\mathbf{m}_J\times(\mathbf{r}-\mathbf{R}_J))(\mathbf{m}_K\times(\mathbf{r}-\mathbf{R}_K))}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_J|^3\,|\mathbf{r}-\mathbf{R}_K|^3} && \Big\} \hat{\mathcal{H}}^{(2)}
\end{aligned}
\tag{2.44}
$$

Das Magnetfeld stellt eine kleine Störung ($\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$) des ursprünglichen Systems, beschrieben durch $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, dar. Die Terme 2. Ordnung in $\mathbf{B}$ oder $\mathbf{m}_J$ ($\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$) werden deshalb vernachlässigt. Sie sind aber notwendig zur Beschreibung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten.

2.3.3 Problem der Eichinvarianz

Wie in Gleichung (2.41) dargestellt, ist das magnetische Feld vollständig durch das Vektorpotential bestimmt. Ist nun im umgekehrten Fall $\mathbf{B}$ gegeben, so ist das Vektorpotential $\mathbf{A}$ nicht eindeutig festgelegt[4]. Zur Lösung dieses Problems des Eichursprungs wurden verschiedene Ansätze vorgestellt, wie beispielsweise das IGLO-Verfahren („Individual Gauge for Localized Orbitals“) [53, 54] oder das LORG-Verfahren („Localized Orbitals/Local Ori-

[4]Es kann ein Vektorpotential $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + grad\, f$ definiert werden, mit einer beliebigen skalaren Funktion f. Das magnetische Feld $\mathbf{B}$ ist dann genauso durch $\mathbf{A}$ wie auch $\mathbf{A}'$ bestimmt, da $rot\, grad\, f = 0$ [52].

gin“) [55]. Durchgesetzt hat sich das GIAO-Verfahren („Gauge Including Atomic Orbitals“) [10]. Im GIAO-Verfahren werden die Atomorbitalzentren als lokale Eichursprünge verwendet. Dadurch werden die Basisfunktionen abhängig vom magnetischen Feld.

$$\chi_\mu(\mathbf{B}) = exp\left(-\frac{i}{2c}\mathbf{B} \times [\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_G] \cdot \mathbf{r}\right) \chi_\mu(\mathbf{0}) \tag{2.45}$$

Der GIAO-Ansatz läßt sich in alle gängigen Ab-initio-Methoden integrieren, beispielsweise für HF [56–58] oder MP2 [59–61].

Kapitel 3

Optimierung von linear skalierenden Matrixmultiplikationen

In allen quantenchemischen Methoden spielen Matrixmultiplikationen eine zentrale Rolle. Bereits in der HF-Theorie wird, mit der Einführung der Roothaan-Hall-Gleichung (Gl. 2.14), der Übergang von einem integro-differentialbasierten in einen matrixbasierten Algorithmus vollzogen. Dieser Schritt führt zu einer wesentlichen Vereinfachung, da matrixbasierte Algorithmen lediglich die vier Grundrechenarten beinhalten, die auf konventionellen Computern einfach auszuführen sind. Durch die Anwendung von Matrizen tritt aber häufig die Notwendigkeit von Matrixmultiplikationen auf. Ein Beispiel sind dichtematrixbasierte SCF- sowie CPSCF-Methoden [5]. Hier spielen Matrixmultiplikationen eine wichtige Rolle. Es ist deshalb von großer Bedeutung, das kubische Skalenverhalten konventioneller Matrixmultiplikationen zu umgehen und eine Beschleunigung der Multiplikation durch gezielte Ausnutzung der Eigenschaften quantenchemischer Matrizen herbeizuführen.

Aufgrund der Lokalisierung in großen Molekülsystemen sind die Matrizen in der Regel nicht vollständig besetzt. Hierauf wird in den folgenden Ab-

schnitten noch eingegangen. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um das Skalenverhalten zu verbessern und Rechenzeit zu sparen. Im folgenden wird kurz die konventionelle Matrixmultiplikation rekapituliert. Anschließend wird ein neues Modell einer geblockten Matrixmultiplikation im Vergleich zu konventioneller und Sparse-Multiplikation [62] diskutiert.

3.1 Konventionelle Matrixmultiplikation

Die Multiplikation zweier quadratischer Matrizen **A** und **B** zu einer Produktmatrix **C**,

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \quad , \tag{3.1}$$

skaliert konventionell mit $\mathcal{O}(N^3)$. N bezeichnet die Dimension der Matrizen. Dies kann man an der Bestimmungsgleichung für ein Element der Produktmatrix **C** verdeutlichen:

$$C_{ij} = \sum_k A_{ik} \cdot B_{kj} \tag{3.2}$$

Um ein Element der Produktmatrix **C** zu erhalten, muß man N Multiplikationen mit Elementen aus **A** und **B** durchführen (Summenindex k), wobei im folgenden immer von quadratischen Matrizen ausgegangen wird. Diese N Multiplikationen müssen für jedes Element der Produktmatrix C durchgeführt werden. Eine quadratische Matrix der Dimension N enthält N^2 Elemente. Daraus ergibt sich ein Skalenverhalten von $N \cdot N^2 = N^3$. Der Rechenaufwand steigt demnach mit zunehmender Größe des Systems kubisch an.

Verfahren, die das Skalenverhalten zum Aufstellen der Fock-Matrix in der HF-Theorie von (formal) $\mathcal{O}(N^4)$ auf $\mathcal{O}$(N) reduzieren (Kap. 2.1.4), werden in ihrer Anwendung natürlich beeinträchtigt, wenn wichtige Rechenschritte

im Algorithmus kubisch skalieren. Abhilfe schaffen hier alternative Methoden wie dichtematrixbasiertes SCF [5], wo sogenannte Sparse-Multiplikationen benötigt werden, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird.

3.2 Sparse-Matrixmultiplikation

In vielen chemischen Systemen treten – im Verlauf ihrer quantenchemischen Berechnung – Matrizen auf, die nicht vollsändig besetzt sind, beispielsweise aufgrund der Lokalisierung von Elektronen in großen Molekülen. Hier kann man ansetzen, um das Problem des kubischen Skalenverhaltens von Matrixmultiplikationen zu lösen. Im Fall, daß eine Matrix Elemente enthält, die effektiv Null sind[1], liefern die Multiplikationsschritte mit diesen Elementen nur einen vernachlässigbaren Beitrag. Sie können vernachlässigt werden. Eine Multiplikation solcher schwach besetzter Matrizen mit einem speziellen Algorithmus wird Sparse-Multiplikation genannt.

Die Funktionsweise einer Sparse-Multiplikation zweier Matrizen kann an Gleichung (3.2) verdeutlicht werden. Zunächst ist eine Matrix über zwei Indizes charakterisiert, einen Index i, der die Reihen der Matrix indiziert, und einen Index j, der die Spalten der Matrix bezeichnet. Der Index k wird zur Summenbildung der Elemente der Eduktmatrizen benötigt, um das entsprechende Element der Produktmatrix zu erhalten. Alle drei Indizes laufen über die gesamte Dimension (1...N) der Matrix.

Betrachtet man eine Sparse-Matrix – also eine Matrix, die viele Nullen enthält – so enthalten die Reihen der Matrix nicht mehr jeweils N Elemente, sondern lediglich eine konstante Zahl signifikanter Elemente. Eine solche Matrix nennt man auch eine linear skalierende Matrix. Da in jeder Reihe (Index i) nicht mehr N, sondern nur noch eine konstante Anzahl an Elementen zu

[1]Die Elemente müssen nicht exakt Null sein, man kann auch durch rigorose Kriterien Elemente, die kleiner als ein bestimmter Wert (z. B. 10^{-7}) sind, vernachlässigen. Die Wahl des Wertes ist von der gewünschten Genauigkeit abhängig.

berücksichtigen ist, müssen für ein Matrixelement nun nicht mehr N Multiplikationspaare A_{ik} und B_{kj} summiert werden (Gl. 3.3). Der Summenindex k ist deshalb eingeschränkt. Über den Summenindex k hängen andererseits die Elemente A_{ik} und B_{kj} zusammen. Über das Element B_{kj} ist der Laufindex j an den Index k gebunden, so daß auch der Index j nur über eine konstante Zahl von Elementen läuft.

```
Schleife über i = 1 ... N
    Schleife über k → f(konst.)
        Schleife über j → f(konst.)
            Berechne C_ij = Σ_k A_ik · B_kj        (3.3)
        Schleifenende
    Schleifenende
Schleifenende
```

Die Abbildung illustriert das Prinzip der linear skalierenden Multiplikation, der eigentliche Algorithmus ist sehr viel komplizierter. Ob eine Multiplikation linear skalieren kann, kann über die Anzahl der signifikanten Elemente einer Matrix abgeschätzt werden. Skaliert die Anzahl der Elemente der beteiligten Matrizen bei anwachsender Systemgröße linear, so ist dies die Voraussetzung für linear skalierende Multiplikationen. Abbildung A.4 zeigt das Skalenverhalten der Elemente der Dichtematrix **P** von DNA-Basenpaaren (ein DNA-Fragment mit 6 Basenpaaren ist in Abbildung A.5 zu sehen). Es wurde die konvergierte Dichtematrix für verschiedene Zahlen von DNA-Basenpaaren berechnet (2, 4, 6 Basenpaare). Die X-Achse zeigt die Anzahl an Basisfunktionen (HF/6-31G*). Da für alle Rechungen derselbe Basissatz verwendet wurde, ist die Anzahl der Basisfunktionen hier direkt proportional zur Molekülgröße. Im Vergleich zu dem quadratischen Skalenverhalten einer vollständig besetzten Matrix ist deutlich das lineare Verhalten der Anzahl der Elemente bei den Kriterien 10^{-6} und 10^{-7} zu erkennen. Erhöht man die Genauigkeit (10^{-8}), so ist bereits ein deutliches Abweichen von der Linearität

zu erkennen, so daß hier keine linear skalierende Multiplikation zu erwarten ist. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß die Dichtematrix **P** in quantenchemischen Rechnungen, im Vergleich zur Überlappungs- (**S**) oder Fock-Matrix (**F**), die am dichtesten besetzte Matrix ist, das heißt, für diese Matrizen ist auch bei schärferen Kriterien ein günstigeres Skalenverhalten zu erwarten.

Die Wahl eines effizienten Algorithmus zur Sparse-Multiplikation ist essentiell. Abbildung A.6 zeigt das Skalenverhalten verschiedener Algorithmen im Vergleich. Berechnet wurde die Matrixmultiplikation $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ für die bereits vorgestellten DNA-Basenpaare (6-31G* Basis, Kriterium: 10^{-8}), wobei die CPU-Zeit gegen die Anzahl der Basisfunktionen aufgetragen ist. Alle Zeitmessungen dieser Arbeit wurden auf einer DEC Alpha Workstation mit 2 GB Hauptspeicher und 667 MHz Alpha-Prozessor durchgeführt. Die Multiplikation von **P** und **S** ist eine wichtige Matrixmultiplikation quantenchemischer Methoden. Dichtematrixbasierte SCF- sowie CPSCF-Methoden [5] beinhalten beispielsweise Multiplikationen dieses Typs.

Neben einer konventionellen $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation sind in Abbildung A.6 vier verschiedene Sparse-Algorithmen dargestellt:

Algorithmus 1: Eine Sparse-Multiplikation, die *alle* signifikanten Elemente der beiden Eduktmatrizen berücksichtigt.

Algorithmus 2: Eine Sparse-Multiplikation mit „Screening“. Die Motivation und Funktionsweise des Screenings wird im folgenden Text näher erläutert.

Algorithmus 3: Eine optimierte Sparse-Multiplikation.

Algorithmus 4: Eine Sparse-Multiplikation, die alle Vorteile der Algorithmen 2 und 3 vereint.

Zur Implementierung der Sparse-Matrixmultiplikationen dieser Arbeit wurde das CSR-Format („Compressed Sparse Row“) [62] verwendet. Dabei werden

reihenweise nur die signifikanten Elemente einer Matrix mit den zugehörigen Indizes gespeichert. Der Algorithmus 1 verwendet *alle* im CSR-Format gespeicherten Elemente. Falls die Anzahl der signifikanten Elemente einer Matrix nicht linear skaliert, ist auch das Skalenverhalten der Multiplikation nicht linear. Dadurch entsteht das in der Abbildung A.6 zu sehende ungünstige Skalenverhalten. Durch den programmiertechnisch bedingten größeren Verwaltungsaufwand hält diese Sparse-Matrixmultiplikation einem Vergleich mit der $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation nicht stand.

Deshalb ist die Einführung eines Screenings notwendig (Algorithmus 2, Abbildung A.6). Durch die Multiplikation zweier Elemente A_{ik} und B_{kj} der beiden Eduktmatrizen erhält man einen Beitrag zum Element C_{ij} der Produktmatrix (siehe Gl. 3.2). Auch wenn die Elemente A_{ik} und B_{kj} signifikante Elemente sind, kann es sein, daß das Element der Produktmatrix C_{ij} am Ende der Matrixmultiplikation keinen signifikanten Beitrag zur Produktmatrix mehr leistet. Dies im voraus abzuschätzen, um die entsprechenden Elemente der Eduktmatrizen vernachlässigen zu können, ist Aufgabe des Screenings. Dabei muß sehr sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Genauigkeit der Multiplikation erhalten bleibt. In der Grafik ist zu sehen, daß diese Matrixmultiplikation zwar linear skaliert, aber erst bei großen Systemen schneller als eine $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation sein wird.

Um eine wesentlich bessere Effizienz des Sparse-Algorithmus zu erreichen wurde dieser im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimiert (Algorithmus 3, Abbildung A.6). Durch die Einführung von entsprechend dimensionierten Hilfsarrays[2] ist zum einen die wesentlich effizientere Nutzung des „Caches“[3] möglich, wodurch die Zugriffszeiten auf benötigte Elemente wesentlich verringert werden. Zum anderen müssen bei den zuerst vorgestellten Sparse-Algorithmen bereits zur Indizierung der Matrix-Arrays viele Multiplikatio-

[2] Programmiertechnik: Ein Array ist eine Menge indizierter Variablen, vergleichbar mit einem Vektor.

[3] Eigener Speicher der CPU. Die Zugriffszeiten sind im Vergleich zum Hauptspeicher sehr gering.

nen durchgeführt werden[4]. Diese können durch die Einführung der Hilfsarrays auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch ist es möglich, mit der optimierten Sparse-Multiplikation bereits für ein DNA-Fragment mit sechs Basenpaaren den „Crossover“[5] zur $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation zu erreichen und die Sparse-Matrixmultiplikation (Algorithmus 1) um einen Faktor 6 zu unterbieten. Ebenso wird ein vollständig lineares Skalenverhalten erreicht (Algorithmus 3, Abbildung A.6).

Der Algorithmus 4 stellt eine Kombination der Screening-Methode und der eben vorgestellten Optimierungen dar. Dies führt ebenso zu einem vollständig linearen Skalenverhalten des Sparse-Algorithmus. Mit einem Gewinn um mindestens den Faktor 3 gegenüber der $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation und einem Faktor 19 gegenüber der Sparse-Matrixmultiplikation (Algorithmus 1) für sechs DNA-Basenpaare zeigt dieser Algorithmus eine hervorragende Effizienz. Außerdem tritt der Crossover zur $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation bereits bei einem DNA-Fragment mit zwei Basenpaaren, also einer geringen Molekülgröße ein.

Mit diesem Algorithmus wurde eine leistungsfähige Sparse-Matrixmultiplikation implementiert, die wesentlich zum linearen Skalenverhalten quantenchemischer Methoden beitragen kann, ohne an Genauigkeit durch die Verwendung rigoroser Kriterien zu verlieren.

In Abbildung A.7 ist die optimierte Sparse-Routine mit Screening für verschiedene Kriterien im Vergleich zu einer $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation aufgetragen. Als Beispiel dient wieder die Multiplikation von $\mathbf{P}$ mit $\mathbf{S}$ für DNA-Fragmente (HF/6-31G*), wobei die CPU-Zeit gegen die Anzahl der Basisfunktionen aufgetragen ist. Wie erwartet, steigt der Rechenaufwand bei schärferen Kriterien an. Dies ist durch den Anstieg der Anzahl der zu multiplizierenden, signifikanten Elemente zu erklären. Zum Vergleich sind in Tabelle B.1 die zugehörigen Besetzungszahlen der Matrizen $\mathbf{P}$ und $\mathbf{S}$ in Pro-

[4]Anzumerken ist hier, daß der zeitbestimmende Faktor immer die Zahl Multiplikationsschritte ist. Das Umkopieren von Elementen im Speicher und die Umwandlung der Matrizen vom CSR- ins N^2-Format ist mit vernachlässigbarem Zeitaufwand möglich [7].

[5]Schnittpunkt der Kurven im Diagramm.

zent aufgelistet. Die Überlappungsmatrix $\mathbf{S}$ ist mit etwa 90% „Sparsity“[6] nur sehr schwach besetzt. Dagegen schwankt die Besetzung der Dichtematrix $\mathbf{P}$ mit der Variation des Kriteriums sehr stark. Findet man für ein Kriterium von 10^{-6} eine Sparsity von 59.2%, so ist die Matrix bei einem Kriterium von 10^{-9} mit 9.7% sehr dicht mit signifikanten Elementen besetzt.

Ein weiterer Aspekt ist der Unterschied in der Multiplikationszeit, von $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ und $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$. Dazu wurden die Multiplikationen aus Abbildung A.7 ($\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$) zusätzlich mit der Multiplikation von $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$ unter denselben Rahmenbedingungen (Kriterium, Konvergenz der SCF-Rechnung) durchgeführt (Abbildung A.8). Durch die unterschiedliche Besetzung der Matrizen, wie sie der Tabelle B.1 zu entnehmen ist, ergibt das Screening bei der Multiplikation jeweils eine andere Anzahl signifikanter Elemente. Betrachtet man den Rechenaufwand (CPU-Zeit), so stellt man fest, daß für dieses Beispiel die Unterschiede etwa 30% zugunsten der Multiplikation $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$ betragen. Dieser Aspekt der Implementierung kann bei quantenchemischen Problemstellungen berücksichtigt werden und zu einer Verkürzung der Rechenzeit führen. Im Vergleich zu der $\mathcal{O}(N^3)$-Matrixmultiplikation kann bei der Multiplikation von $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$ ein Gewinn vom Faktor 17 erzielt werden (6 DNA-Basenpaare, 6-31G* Basis, Genauigkeit: 10^{-6}, Abbildung A.8).

3.3 Geblockte Matrixmultiplikation

Die Idee einer geblockten Matrixmultiplikation resultiert aus der Struktur der in quantenchemischen Rechnungen auftretenden Matrizen. Am dichtesten besetzt ist immer der Bereich um die Diagonale der Matrix, wobei sich eine blockartige Struktur bildet. Die äußeren Bereiche, also die obere und untere Dreiecksmatrix, sind je nach Art der Matrix, unterschiedlich dicht besetzt. Daraus ergibt sich die Frage, ob durch die Implementierung einer geblockten Matrixmultiplikation eine Ersparnis an Rechenzeit erzielt

[6] Die Sparsity gibt den Besetzungsgrad einer Matrix mit Nullen an.

werden kann. Dabei sollen dicht besetzte Blöcke über eine konventionelle $\mathcal{O}(N^3)$-Matrixmultiplikation und die anderen über einen effizienten Sparse-Algorithmus miteinander multipliziert werden.

3.3.1 Der Algorithmus

Im folgenden wird der Algorithmus einer geblockten Matrixmultiplikation, wie er im Rahmen der vorliegenden Arbeit implementiert wurde, kurz dargestellt. Dazu sind zunächst zwei Parameter festzulegen. Zum einen muss die Dimension der Unterblöcke festgelegt werden und zum anderen ist ein Kriterium einzuführen, durch das entschieden werden kann, welche Art Multiplikation (konventionell oder sparse) mit den entsprechenden Unterblöcken durchgeführt werden soll.

Der Algorithmus läuft folgendermaßen ab:

- Reservieren von Hauptspeicher für alle erforderlichen Variablen und Arrays.
- Aufteilen der Eduktmatrizen **A** und **B** entsprechend der festgelegten Blockgröße (Dimension N_{Blk}) und blockweises Umkopieren der Blöcke (im Sparse-Format) in einen Hilfsarray. In diesem Schritt kann auch die Besetzung jedes Blocks mit signifikanten Elementen berechnet werden.
- Umkopieren aller Blöcke in einen Hilfsarray, deren Besetzung aufgrund des zu Beginn festgelegten Besetzungskriteriums als dicht erkannt worden ist und Umwandlung in ein N^2-Format.
- Multiplikation und Addition der einzelnen Blöcke, analog zu einer konventionellen Matrixmultiplikation.

$$\mathbf{C_Block}_{ij} = \sum_k \mathbf{A_Block}_{ik} \cdot \mathbf{B_Block}_{kj} \tag{3.4}$$

  Der Unterschied ist, daß **C_Block**, **A_Block** und **B_Block** jeweils Untereinheiten der tatsächlichen Matrizen sind. Die Laufindizes i, j und

k laufen deshalb nicht von 1 bis N, sondern indizieren die Position der gebildeten Blöcke in den Matrizen.

- Nun wird aus den Unterblöcken $\mathbf{C_Block}_{ij}$ die fertige Produktmatrix $\mathbf{C}$ gebildet.

- Zum Abschluß wird der Hauptspeicher aller nicht mehr benötigten Variablen und Arrays wieder freigegeben.

3.3.2 Test der Effizienz

Um die Effizienz des geblockten Algorithmus zu testen, wurde wieder die Matrixmultiplikation $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ an DNA-Fragmenten verschiedener Größe durchgeführt. Für die im folgenden vorgestellten Ergebnisse wurde ein Kriterium von 10^{-8} und ein 6-31G* Basissatz verwendet. Aufgetragen ist jeweils CPU-Zeit gegen die Anzahl an Basisfunktionen.

Zunächst wurde die Dimension der Unterblöcke variiert. Abbildung A.9 zeigt eine $\mathcal{O}(N^3)$-Multiplikation im Vergleich zu einer geblockten Matrixmultiplikation. Dabei wurde das Besetzungskriterium auf 40% festgelegt und Blockgrößen zwischen 100 und 2000 Basisfunktionen gewählt. Die beste Effizienz zeigt hier die Multiplikation bei Blockgröße 2000. Allerdings können im Bereich von 300 bis 2000 keine großen Gewinne erzielt werden, vergleicht man die Multiplikationen mit Blockgröße 300 und 2000 (max. 10% Geschwindigkeitszuwachs bei 6 DNA-Basenpaaren), wohingegen zwischen einer Blockgröße von 100 bis 300 eine Differenz von 46% (6 DNA-Basenpaare) in der Rechenzeit auftritt.

Den zweiten zu untersuchenden Parameter stellt das Besetzungskriterium für die Unterblöcke dar. In Abbildung A.10 ist die Größe der Blöcke auf eine Dimension von 300 Basisfunktionen festgelegt, wobei das Besetzungskriterium variiert wurde. Das günstigste Multiplikationsverhalten ist für eine Kombination von 300/40 (Blockgröße/Besetzung) zu finden. Hier ist auffällig, daß

sowohl bei einer prozentualen Besetzung von über als auch unter 40 der Rechenaufwand steigt. Die Gründe dürften in der Struktur der Gesamtmatrix und der daraus resultierenden unterschiedlichen Besetzung der Unterblöcke liegen.

Ein Vergleich der CPU-Zeiten der geblockten Matrixmultiplikation (300/40, Abbildung A.10) mit der optimierten Sparse-Multiplikation mit Screening (Kriterium: 10^{-8}) aus Abbildung A.7 zeigt, daß durch die Anwendung der geblockten Matrixmultiplikation gegenüber einer reinen Sparse-Multiplikation kein Zeitgewinn zu erzielen ist. Ein weiterer Nachteil der geblockten Multiplikation ist das nicht vollständig lineare Skalenverhalten.

Abbildung A.11 zeigt die Rechenzeit der geblockten Matrixmultiplikation insgesamt im Vergleich zur reinen Multiplikationszeit die innerhalb des geblockten Algorithmus benötigt wird. Hier zeigt sich, daß etwa ein Drittel der Rechenzeit für die Verwaltung (Kopieren, Screening, Addition, Initialisierung von Variablen) benötigt wird. Hier könnte eine noch effizientere Implementierung Abhilfe schaffen, wobei der Rechenzeitgewinn gegenüber der optimierten Sparse-Matrixmultiplikation mit Screening jedoch beschränkt bleibt.

Kapitel 4

Molekulare Pinzetten

Viele Reaktionen und Vorgänge in der Natur sind äußerst komplex, wie beispielsweise die molekulare Erkennung, die Proteinfaltung oder generell die Fähigkeit von Molekülen sich selbst zu strukturieren („molecular self-assembly"). Die Untersuchung dieser Prozesse ist aufgrund ihrer hohen Komplexität nicht einfach. Es werden daher Modellsysteme benötigt, die die Möglichkeit zur Reduzierung komplexer Vorgänge auf einfacher zu untersuchende Systeme bieten, ohne dabei wesentliche Aspekte zu vernachlässigen.

Das Verständnis der molekularen Erkennung in Wirt-Gast-Systemen ist von großer Bedeutung. Das in diesem Kapitel vorgestellte System einer molekularen Pinzette [11, 12] besteht aus einem verbrückten System aromatischer Einheiten. Diese sind durch Norbornadien-Brücken so verbunden, daß sich eine Kavität bildet. In dieser kann selektiv ein Gastmolekül eingelagert werden. Der Komplex aus einer molekularen Pinzette und Gastmolekül bildet sich nur mit aromatischen oder aliphatischen Elektronenmangelverbindungen [12]. In dieser Untersuchung soll zunächst ein Komplex aus einer molekularen Pinzette und Dicyanobenzol als Gastmolekül untersucht werden (Abbildung A.12). Der Komplex aus Pinzette und Substrat stellt ein einfaches Wirt-Gast-System dar, an dem Wechselwirkungen, die bei der molekularen Erkennung eine Rolle spielen, untersucht werden können. Gerade

quantenchemische Verfahren bieten hier Untersuchungsmöglichkeiten, die experimentell nicht möglich sind (siehe Abschnitt 4.4).

Ein weiterer Vorteil dieses Wirt-Gast-Systems ist das Vorhandensein aromatischer Einheiten. Protonen reagieren sehr empfindlich auf die Ringströme aromatischer Einheiten. Dieser Sachverhalt spiegelt sich deutlich in der Veränderung der chemischen Verschiebung von Protonen wieder. Die Kernresonanz-Spektroskopie ist deshalb ein ideales Verfahren, um dieses System untersuchen zu können. Durch die enorme Weiterentwicklung der NMR-Spektroskopie in den letzten Jahren, insbesondere der Festkörper-NMR-Spektroskopie, ist es möglich durch Techniken wie MAS („Magic Angle Spinning“) [15–18, 20–26] auch in Festkörper-Strukturen hohe Auflösungen zu erreichen und genaue chemische Verschiebungen zu erhalten.

Dennoch ist die eindeutige Zuordung von NMR-Verschiebungen oft nicht möglich. Hier können quantenchemische Rechnungen helfen, eine Brücke zwischen Experiment und Theorie zu schlagen. Ein weiteres Ziel ist deshalb die Zuordnung des experimentellen Festkörper-Spektrums der molekularen Pinzette.

Ein besonderes Augenmerk gilt in diesem Zusammenhang auch der Frage, welche Wechselwirkungen die NMR-Verschiebungen beeinflussen und inwieweit diese zuverlässig durch quantenchemische Methoden berechnet werden können. Eine solche Zuordnung der Spektren eröffnet die Möglichkeit, eine Strukturbestimmung auch dann durchführen zu können, wenn eine Bestimmung durch Röntgenstrukturexperimente nicht möglich ist. Beispiele hierfür sind z. B. gestapelte Hexabenzocoronene [27, 28]. Im Fall der molekularen Pinzette existieren Röntgenstrukturdaten, so daß hier ein ideales Testsystem vorliegt, um alle Einflüsse, die das Festkörperspektrum bestimmen, untersuchen zu können.

4.1 Rechentechnische Vorbemerkungen

Alle Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit den Programmpaketen Q-CHEM [63] und TURBOMOLE [64] durchgeführt. Gleichgewichtsgeometrien wurden auf HF/6-31G*-Niveau mit Q-CHEM optimiert. Die Genauigkeit von NMR-Verschiebungen, basierend auf HF/6-31G*-optimierten Gleichgewichtsgeometrien, ist in der Literatur bereits ausführlich untersucht worden [27, 28]. Die Optimierungen wurden unter Verwendung von „Linear-Scaling"-Methoden durchgeführt, wie sie in Unterkapitel 2.1.4.1 und 2.1.4.2 beschrieben sind. Für den Coulomb-Teil (Gleichung 2.10) kann die sogenannte CFMM-Methode [2, 4], eine Weiterentwicklung der in Unterkapitel 2.1.4.1 beschriebenen FMM-Methode, eingesetzt werden. Der Austausch-Term skaliert bei ausreichend großer energetischer Trennung von HOMO und LUMO unter Anwendung der LINK-Methode [6, 7] linear. Es ist zu betonen, daß die Linear-Scaling-Methoden die Genauigkeit des Ergebnisses im Vergleich zu konventionellen Methoden nicht beeinträchtigen.

Die NMR-Verschiebungen wurden mit TURBOMOLE unter Verwendung des GIAO-Ansatzes [10] durchgeführt. Zur Berechnung der NMR-Verschiebungen in Abschnitt 4.3.1.5 wurde das Paket Q-CHEM mit neuen Methoden zur linear skalierenden Berechnung von NMR-Verschiebungen verwendet [9]. Als Referenz für die Berechnung der relativen NMR-Verschiebungen wurde der übliche Standard Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die zur Berechnung der relativen Verschiebung notwendigen absoluten Verschiebungen des untersuchten Moleküls und des Standards wurden jeweils auf demselben Niveau (Methode/Basissatz) berechnet.

Die in der Arbeit verwendeten Basissätze sind in Tabelle B.2 aufgelistet. Zur Anwendung kommen 3-21G und 6-31G* [65] und SVP (split valence polarisation), TZP (triple zeta polarisation), TZ2P (triple zeta double polarisation) und QZ2P (quadruple zeta double polarisation) Basissätze [66].

4.2 Methodische Untersuchungen an Toluol

Quantenchemische Rechnungen beinhalten Näherungen, da die Schrödinger-Gleichung (2.1) für Mehrelektronensysteme nicht exakt gelöst werden kann. Die Hierarchie von Ab-initio-Methoden erlaubt eine systematische Annäherung an die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung (Abbildung A.1). Der limitierende Faktor ist hierbei allerdings der Rechenaufwand. Eine solch systematische Annäherung der exakten Lösung ist für die heutzutage populären DFT-Methoden nicht möglich, dennoch hat sich ihre Anwendung für viele Systeme bewährt. Um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen, müssen sorgfältig folgende Aspekte untersucht werden:

1. Der Einfluß der zugrunde liegenden Gleichgewichtsgeometrie (Struktur).
2. Die Abhängigkeit von der Basis.
3. Der Einfluß der Methode (Elektronenkorrelation).

Als Testsystem für diese Voruntersuchungen wurde Toluol gewählt. Toluol weist sowohl aromatische als auch aliphatische Bereiche auf, so daß es als repräsentativ für elektronische Strukturelemente der molekularen Pinzette angesehen werden kann.

4.2.1 Einfluß der Struktur

Zur Untersuchung des Struktureinflusses wurden die NMR-Verschiebungen auf GIAO-HF/TZ2P-Niveau berechnet. Zugrunde gelegt wurde zum einen eine HF/SVP-optimierte Struktur und zum anderen eine BP86/SVP[1]-optimierte Struktur. In den Abbildungen A.13 und A.14 sind die ^{1}H- bzw. die ^{13}C-NMR-Verschiebungen aufgetragen.

[1]DFT mit BP86-Funktional.

Für die ^{1}H-NMR-Verschiebungen tritt lediglich bei den aromatischen Protonen (H7-H9) eine Differenz von 0.1 ppm auf, bei den aliphatischen Protonen (H13,H14) sind keine Unterschiede zu erkennen. Der Einfluß der Struktur auf die Protonenverschiebungen ist somit gering.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den ^{13}C-Verschiebungen. Hier treten Änderungen von maximal 1.7 ppm bei den aromatischen C-Atomen und 0.2 ppm bei den aliphatischen auf. Auch hier ist der Einfluß der Struktur relativ gering.

4.2.2 Einfluß der Basis

Der Einfluß der Basis wurde untersucht, indem die NMR-Verschiebungen auf GIAO-HF-Niveau mit SVP, TZP und TZ2P Basissätzen berechnet wurden. Es wurde dazu eine BP86/SVP-optimierte Struktur verwendet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen A.15 und A.16 grafisch dargestellt. Zwischen der SVP und der TZP Basis treten bei den ^{1}H-NMR-Verschiebungen Unterschiede von bis zu 0.3 ppm auf. Für die ^{13}C-Verschiebungen erhält man Differenzen von bis zu 8.1 ppm. In Anbetracht der unterschiedlichen Skalenbereiche von ^{1}H- und ^{13}C-Verschiebungen[2], stellen vor allem die 8.1 ppm der ^{13}C-Verschiebungen eine große Differenz dar.

Betrachtet man die Unterschiede zwischen der TZP und der TZ2P Basis, treten maximale Unterschiede von 0.1 ppm für Protonenverschiebungen und 1.0 ppm für ^{13}C-Verschiebungen auf. Während mit der TZP Basis Konvergenz für die Berechnung der ^{1}H-Verschiebungen erreicht ist, müssen zur Berechnung von ^{13}C-Verschiebungen größere Basissätze gewählt werden. Für die Berechnung von ^{1}H-Verschiebungen stellt die Verwendung einer TZP Basis allerdings einen guten Kompromiß zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit dar.

[2] ^{1}H: ∼20 ppm; ^{13}C: ∼200 ppm

4.2.3 Einfluß der Methode

Um methodische Effekte auf die Berechnung der NMR-Verschiebungen zu untersuchen, wurden – auch wieder basierend auf einer BP86/SVP optimierten Struktur – die chemischen Verschiebungen zum einen auf GIAO-HF und zum anderen auf GIAO-MP2-Niveau berechnet. Als Basis wurde in beiden Fällen ein TZ2P-Basissatz verwendet (Abbildungen A.17 und A.18).

Bei den ^{1}H-Verschiebungen treten Differenzen von maximal 0.1 ppm auf. Die Unterschiede in den ^{13}C-Verschiebungen sind dagegen mit bis zu 9.8 ppm sehr groß. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß zur Beschreibung der chemischen Verschiebung von Kohlenstoffatomen die Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten unerlässlich ist.

4.3 NMR-Verschiebungen des Wirt-Gast-Komplexes

Als Ausgangspunkt der Berechnungen wurden die Röntgenstrukturdaten verwendet. Um Eigenschaften – wie z. B. NMR-Verschiebungen – mit ausreichender Genauigkeit berechnen zu können, müssen die Strukturdaten zunächst optimiert werden, um eine Gleichgewichtsgeometrie zu erhalten. Dies ist notwendig, da die Positionen der Wasserstoff-Atome in Röntgenstrukturexperimenten nicht ermittelt und deshalb über empirische Parameter festgelegt werden [27].

Das System aus molekularer Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül (Abbildung A.12) wurde auf HF-Niveau unter Verwendung einer 6-31G* Basis optimiert. Die erhaltenen Strukturdaten sind Grundlage für alle folgenden Berechnungen von Eigenschaften des Wirt-Gast-Komplexes. Für diese auf HF/6-31G* basierende Struktur kann eine Genauigkeit von 0.2-0.5 ppm für ^{1}H-NMR-Verschiebungen erwartet werden, so daß ein Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist [27, 28].

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der bei der Optimierung der vorliegenden Struktur zu beachten ist, betrifft die Einschränkung von Optimierungsfreiheitsgraden, sogenannten „Constraints". Durch die Definition von Constraints können bei der Optimierung Freiheitsgrade wie Bindungen, Winkel und Torsionswinkel fixiert werden, die nicht weiter optimiert werden. Im Fall des vorliegenden Wirt-Gast-Systems ist die Verwendung von Constraints angebracht, weil das System im Festkörper vorliegt. Durch die Anordnung in der Festkörperstruktur wird zum einen die Form der Pinzette beeinflußt und zum anderen das Gastmolekül in seiner „schrägen" Position (relativ zur Pinzette) gehalten (Abbildung A.12). Eine Optimierung aller Freiheitsgrade würde eine Ausweitung der Pinzette und eine Drehung des Gastmoleküls aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen zu benachbarten CN-Gruppen zur Folge haben (Abbildung A.19). Um die Ausweitung der Pinzette zu verhindern wurden folgende Abstände konstant gehalten: C_2-C_{15}, C_3-C_{14}, C_5-C_{12}, C_{17}-C_{24}. Die Position des Gastmoleküls relativ zur Pinzette kann durch die Festlegung der Abstände C_{20a}-C_a, C_{8a}-C'_a, C_{8a}-C_c, C_{20a}-C'_c, und der Torsionswinkel (C_{8a},C_{20a},C_d,N) sowie (C_{20a},C_{8a},C'_d,N′) fixiert werden.

Die NMR-Verschiebungen für das Wirt-Gast-System wurden auf GIAO-HF/TZP-Niveau berechnet. Die berechneten ^{1}H-NMR-Verschiebungen sind in den Tabellen B.3 und B.4 aufgelistet. Für die Berechnung der ^{13}C-Verschiebungen ist die Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten erforderlich (siehe Unterkapitel 4.2.3). Diese werden in einem separaten Unterkapitel behandelt (siehe Abschnitt 4.3.2).

Im folgenden seien die ^{1}H-Verschiebungen diskutiert. Betrachtet man die 3-21G und TZP Daten, so treten Unterschiede von bis zu 0.9 ppm auf. Der Vergleich von SVP und TZP Basis zeigt dagegen Abweichungen von maximal 0.2 ppm. Die Verwendung einer SVP Basis stellt daher einen guten Kompromiß zwischen Aufwand und Genauigkeit dar. Dies steht auch in Einklang mit den Voruntersuchungen an Toluol (Abschnitt 4.2.2) und Studien an Hexabenzocoronenen [27, 28].

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Effekt der Elektronenkorrelation auf die ^{1}H-Verschiebungen. Wie an Abbildung A.17 zu sehen ist, spielen Elektronenkorrelationseffekte bei der Beschreibung von Protonenverschiebungen eine geringe Rolle. Die Unterschiede betragen hier maximal 0.1 ppm. Auch die Betrachtung der Daten des isolierten Gastmoleküls (Tabelle B.8) führt zu demselben Schluß. Vergleicht man jeweils die HF- mit den MP2-Ergebnissen unter Verwendung einer SVP bzw. TZP Basis, so erhält man Differenzen von 0.2 bzw. 0.3 ppm, so daß auch hier von einem vernachlässigbaren Einfluß der Elektronenkorrelation ausgegangen werden kann.

Neben der Untersuchung der Methoden- und Basiskonvergenz der berechneten Eigenschaft ist auch der Vergleich berechneter Daten mit experimentellen Ergebnissen wichtig. In Tabelle B.4 sind neben den berechneten NMR-Verschiebungen für das Wirt-Gast-System (Monomer) auch die Ergebnisse aus dem experimentellen Festkörperspektrum [18, 19] zusammengefaßt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten NMR-Verschiebungen für die Protonen des Gastmoleküls H_a und H_b mit Unterschieden von maximal 0.3 ppm. Auch für die Protonenverschiebungen der Pinzette zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Rahmen der experimentellen und theoretischen Fehlerbalken. Dies gilt für die aromatischen Protonen, die Brückenkopfprotonen und die Protonen $H_{25,28}$. Bei den ^{1}H-Verschiebungen von $H_{2,3,14,15}$ und $H_{26,27}$ treten allerdings große Differenzen zwischen Experiment und Theorie in einer Größenordnung von bis zu 1.6 ppm auf. Die Gründe sind in der bisher vernachlässigten Festkörperumgebung zu finden.

4.3.1 Festkörperstruktur der molekularen Pinzette

Durch den Einfluß von Nachbareinheiten werden die ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems beeinflußt. Dies geschieht aufgrund der Ringströme, welche durch die in dem Wirt-Gast-System enthaltenen aromatischen Strukturelemente erzeugt werden.

4.3.1.1 Dimer

Die einfachste Einheit, welche die Untersuchung von Festkörper-Einflüssen ermöglicht, ist ein Fragment mit zwei Wirt-Gast-Systemen, welches als *Dimer* bezeichnet sei (Abbildung A.20, A+B). Auf eine Optimierung der Dimerstruktur kann verzichtet werden, da nur geringe strukturelle Änderungen zu erwarten sind. Alle Einflüsse des Festkörpers zu berücksichtigen wäre zudem äußerst kompliziert und würde den Aufwand unnötig steigern (vgl. Ref. [27]).

Stattdessen wurde zum Aufbau der Struktur des Dimers die optimierte Struktur des Monomers verwendet. Der Abstand der beiden Monomere innerhalb des Dimers wurde aus der Röntgenstruktur [12] übernommen (Referenzatom: H_{20a}). So kann durch einfache Translation eines Monomers die Dimerstruktur konstruiert werden.

Mit Hilfe der Dimerstruktur können nicht nur die Einflüsse *eines* Nachbarsystems simuliert werden. Man kann sowohl die Einflüsse des oberen als auch des unteren Nachbarn eines Wirt-Gast-Systems berechnen. Es muß dazu einmal der Einfluß der Einheit A des Dimers auf die Einheit B und noch einmal der umgekehrte Fall, also der Einfluß der Einheit B auf die Einheit A, berechnet werden.

Die Addition dieser beiden Einflüsse ergibt einen Korrekturwert für die chemische Verschiebung des isoliert berechneten Wirt-Gast-Systems:

$$\Delta_{di} = \left(\delta_A^{di} - \delta^{mon}\right) + \left(\delta_B^{di} - \delta^{mon}\right) \tag{4.1}$$

δ_A^{di} bezeichnet die chemischen Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems A innerhalb des Dimers (δ_B^{di} analog). δ^{mon} ist die relative Verschiebung des Monomers.

Der Ansatz, inkrementelle Einflüsse, anstatt des vollen Systems, zu berechnen, bietet hier Vorteile. Zunächst ist nochmals zu betonen, daß der Rechenaufwand mit steigender Systemgröße anwächst, das heißt bei der Vergrößerung des betrachteten Festkörperausschnitts wird man schnell an die Grenze

des Machbaren stoßen, will man die für das Monomer verwendete Methode/Basissatz Kombination beibehalten. Die Folge ist, daß man zunächst den Basissatz verkleinern müßte, um so den Rechenaufwand zu reduzieren. Diese Maßnahme geht aber wiederum mit einem Genauigkeitsverlust einher. Hier zeigt sich der Vorteil der inkrementellen Einflüsse. Diese können auch mit HF und einem kleinen Basissatz (3-21G) gut beschrieben werden, da sehr ähnliche elektronische Strukturen vorliegen. Der inkrementelle Charakter ermöglicht es dann, die Ergebnisse einer genaueren Monomerrechnung (Basis z. B. SVP oder TZP) mit den auf einfacherem Niveau berechneten Einflüssen zu korrigieren. Die Abbildungen A.21 und A.22 verdeutlichen diesen Sachverhalt grafisch[3]. In Abbildung A.21 sind relative ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems, sowohl für eine 3-21G als auch eine SVP Basis (jeweils auf HF-Niveau), aufgetragen. Die Daten weisen Unterschiede von 0.3 bis zu 1.1 ppm auf. Ein völlig anderes Bild zeigt sich in Abbildung A.22. Hier sind die NMR-Verschiebungen – auf der Grundlage inkremeteller Einflüsse berechnet – aufgetragen. Die Unterschiede zwischen der 3-21G Basis und der SVP Basis betragen hier maximal 0.1 ppm (siehe auch Tabelle B.3; einzige Ausnahme H_{26i} mit 0.5 ppm Differenz). Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß inkrementelle Einflüsse auch mit kleineren Basissätzen gut beschrieben werden können. Der Grund ist in der sehr ähnlichen elektronischen Struktur von Monomer und Dimer zu suchen. Dadurch wird die theoretische Beschreibung sehr vereinfacht.

Der eigentliche Anlaß für die Betrachtung des Dimers war die Untersuchung der Konvergenz chemischer Verschiebungen mit der Größe des Festkörperfragments und die größere Differenz in den chemischen Verschiebungen der Monomerrechnung für die Atome $H_{2,3}$ und H_{26} (max. 1.6 ppm). Die NMR-Verschiebungen für das Dimer sind in Tabelle B.3 aufgelistet. Bei Betrachtung der Einflüsse (Δ_{Di}) bestätigt sich, daß die Festkörperstruktur zu berücksichtigen ist. Die betragsmäßig größten inkrementellen Einflüsse finden sich

[3]Die Grafiken beinhalten aufgrund der Übersichtlichkeit nur ausgewählte ^{1}H-NMR-Verschiebungen aus Tabelle B.3.

bei den Atomen $H_{2,3}$ und $H_{26a,26i}$. Sie betragen jeweils 1.5 ppm für H_2 bzw. H_3 und 1.0 bzw. 2.6 ppm für H_{26a} bzw. H_{26i} (alle Werte SVP Basis). Diese Atome sind auch die, relativ zu den Nachbarsystemen, am meisten exponierten Protonen. Damit sind sie den Ringströmen der aromatischen Strukturelemente der Pinzette am ehesten ausgesetzt, was zu der starken Beeinflussung führt. Der Vergleich mit dem Experiment (Tabelle B.4) zeigt für $H_{2,3}$ eine gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den auf Basis des Dimers erhaltenen theoretischen Ergebnissen. Dagegen sind für H_{26} weitere Festkörpereinflüsse zu berücksichtigen.

4.3.1.2 Trimer

Wie im vorangegangenen Abschnitt deutlich wurde, reicht die Betrachtung eines Dimers nicht aus, damit alle Effekte der Festkörperstruktur auf ein Wirt-Gast-System beschrieben werden können. Um die Konvergenz der NMR-Verschiebungen hinsichtlich der Größe des Festkörperausschnitts untersuchen zu können, ist deshalb die Konstruktion eines Trimerausschnitts der Festkörperstruktur der molekularen Pinzette erforderlich.

In Abbildung A.20 ist der Trimerausschnitt aus der Festkörperstruktur gezeigt. Der Ausschnitt des Dimers (A+B) bleibt unverändert (siehe Unterkapitel 4.3.1.1), hinzu kommt die Einheit C. Dieses Wirt-Gast-System ist aufgrund der Lage des Gastmoleküls ein Enantiomer des ursprünglich betrachteten Systems. Über die Röntgenstrukturdaten wurden Projektionsmatrizen bestimmt[4], mit deren Hilfe die optimierte Struktur des Wirt-Gast-Systems relativ zum bereits bestehenden Dimer positioniert wurde.

In Tabelle B.3 sind die Ergebnisse aufgelistet. Es wurden auch hier – wie bei der Berechnung des Dimers (Unterkapitel 4.3.1.1) – die inkrementellen Einflüsse berechnet. Aufgrund der Größe des Ausschnitts wurde lediglich eine 3-21G Basis verwendet[5]. Die größten Einflüsse (0.5 ppm) finden sich bei den

[4]Dazu wurden alle nicht symmetrie-redundanten C-Atome der Pinzette einbezogen.

[5]Die Genauigkeit der 3-21G Basis in Zusammenhang mit der Berechnung inkrementeller

Protonen H_{26a} und H_6. Dies ist mit der Lage der dritten Pinzetteneinheit zu begründen (Abbildung A.20). Die Protonen $H_{2,3}$, die durch die Dimerstruktur eine sehr starke Beeinflussung zeigten (1.5 ppm), sind durch die Addition der dritten Einheit (C) mit 0.1 ppm kaum noch beeinflußt. Hier zeigt sich deutlich, daß die Einflüsse nur auf die Atome in direkter Nachbarschaft ausgeübt werden. Für eine vollständige Berücksichtigung aller Einflüsse müssen daher alle direkten Nachbarsysteme einbezogen werden.

In Tabelle B.4 werden die Ergebnisse für den Trimerausschnitt mit den experimentellen Daten verglichen. Es zeigt sich eine wesentliche Verbesserung der Übereinstimmung im Vergleich zu den NMR-Daten des Dimers. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den experimentellen Daten ist innerhalb der experimentellen und theoretischen Fehlerbalken gut (maximale Abweichung 0.8 ppm). Einzige Ausnahme ist die Abweichung von 1.4 ppm für $H_{25,28}$. Hier bleibt anzumerken, daß im Experiment die Verschiebungen der Protonen $H_{25,26,27,28}$ schwer zu bestimmen sind. Die Gründe sind in der geringen Auflösung und Sensitivität des ^{1}H-^{13}C-Korrelationsspektrums in der CH_2-Region zu suchen. Dies führt zu einer Verbreiterung der Fehlerbalken und ist damit eine Erklärung dieser Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen NMR-Verschiebungen.

Trotz der großen Einflüsse auf die an exponierter Stelle positionierten Protonen in der Pinzette, kann man für die Protonenverschiebungen des Gastmoleküls nur einen geringen Effekt der Nachbarsysteme feststellen. Die Änderungen betragen 0.4 ppm für das Dimer und 0.1 ppm im Trimer. Dies zeigt, daß die NMR-Verschiebungen des Gastmoleküls vor allem durch intramolekulare Wechselwirkungen bestimmt werden. Die intramolekularen Effekte in der Pinzette bewirken Änderungen von 2.7 und 6.2 ppm für die Verschiebungen von H_a und H_b im Vergleich zu einem isolierten Gastmolekül (GIAO-HF/TZP).

In den letzten Unterkapiteln wurde gezeigt, daß eine systematische Untersu-

Einflüsse wurde ausführlich in Unterkapitel 4.3.1.1 diskutiert.

chung der Effekte im Festkörper möglich ist. ^{1}H-NMR-Verschiebungen können mit einer Genauigkeit von 0.2-0.5 ppm berechnet werden und ermöglichen so, durch Berücksichtigung der Festkörpereffekte, eine genaue Voraussage der chemischen Verschiebungen. Hier kann, vor allem in Fällen in denen die Durchführung von Röntgenstrukturexperimenten schwierig oder gar unmöglich ist, mit Hilfe theoretischer Rechnungen eine Zuordnung von Spektren ermöglicht werden, was letztendlich zu einer Strukturbestimmung führen kann.

4.3.1.3 Molekulare Pinzette mit Tetracyanobenzol

In der Kavität der molekularen Pinzette können sich aromatische und aliphatische Elektronenmangel-Verbindungen einlagern [12]. Neben Dicyanobenzol bildet die molekulare Pinzette auch mit Tetracyanobenzol einen Wirt-Gast-Komplex (Abbildung A.23). Dieser Wirt-Gast-Komplex weist mit C_{2v} eine höhere Symmetrie als die Pinzette mit Dicyanobenzol auf.

Um die Wirkungsweise des Ansatzes inkrementeller Einflüsse auch an anderen Wirt-Gast-Systemen zu erproben, wurde die molekulare Pinzette mit Tetracyanobenzol-Gastmolekül untersucht. Die Struktur des Wirt-Gast-Komplexes wurde zunächst optimiert (HF/6-31G*, mit Constraints[6]). Die Ergebnisse der Berechnung der ^{1}H-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle B.5 aufgelistet. Zur Simulation eines Festkörper-Fragments wurde dasselbe Vorgehen wie bei der Pinzette mit Dicyanobenzol gewählt (Unterkapitel 4.3.1.1). Durch Translation eines Monomers wurde aus zwei Wirt-Gast-Komplexen ein Dimer-Fragment erstellt (Referenzatom: H_{20a}, Abstand aus der Röntgenstruktur [12], Abbildung A.24). Basierend darauf wurden die inkrementellen Einflüsse analog der Pinzette mit Dicyanobenzol berechnet (Unterkapitel 4.3.1.1). Die größten inkrementellen Einflüsse (Δ_{Di}), 1.7 ppm, 1.0 ppm und 3.0 ppm, treten bei den Atomen H_{15}, H_{27a} und H_{27i} auf (Tabelle B.5). Diese Atome sind am meisten den Ringstromeffekten des benachbarten

[6]Abstände: C_2-C_{15}, C_3-C_{14}, C_5-C_{12}, C_{17}-C_{24}, C_{8a}-C_b, C_{8a}-C'_b, C_{20a}-C''_b, C_{20a}-C'''_b.

Wirt-Gast-Systems ausgesetzt.

Während bei dem Vergleich der experimentellen mit den theoretischen ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Monomers Differenzen von bis zu 2.4 ppm auftreten (Tabelle B.6), zeigen die berechneten NMR-Verschiebungen für das Dimer eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die größte Abweichung zum Experiment (mit Ausnahme von $H_{25,26,27,28}$) tritt bei $H_{6,11,18,23}$ mit 0.8 ppm auf. Dies ist gerade noch im Bereich der Fehlerbalken von Experiment und Theorie. Die Probleme bei der experimentellen Bestimmung der NMR-Verschiebungen von $H_{25,26,27,28}$ wurden bereits in Abschnitt 4.3.1.2 diskutiert.

4.3.1.4 Molekulare Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan

Ein weiterer Wirt-Gast-Komplex, der untersucht wurde, ist die molekulare Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan. In Tabelle B.7 sind die ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan im Vergleich zum Experiment dargestellt (Abbildung A.25). Diese Ergebnisse wurden über inkrementelle Einflüsse der äußeren Pinzetten auf das mittlere Wirt-Gast-System (Abbildung A.26) bestimmt (eine ausführliche Diskussion dieses Wirt-Gast-Systems, insbesondere der inkrementellen Einflüsse, folgt in Unterkapitel 4.3.1.5). Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen ^{1}H-NMR-Verschiebungen ist bei diesem Wirt-Gast-System schlechter als bei den bereits in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten Pinzetten mit Di- und Tetracyanobenzol. Die Gründe sind zum einen in der komplizierteren Festkörperstruktur zu suchen, zum anderen besitzt die molekulare Pinzette dieses Systems keinerlei Symmetrie. Die Lage des Gastmoleküls ist nicht parallel relativ zur Naphthalineinheit (Abbildung A.25). Durch eine Verzerrung der molekularen Pinzette entsteht so eine schwer zu simulierende Struktur. Das Pentamer-Fragment scheint hier zur Berücksichtigung aller Einflüsse nicht ausreichend zu sein. Hier sind weitergehende Untersuchungen notwendig.

4.3.1.5 Verifizierung des Ansatzes inkrementeller Festkörper-Einflüsse

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1.3 angesprochen, können sich in der Kavität der molekularen Pinzette aromatische und aliphatische Elektronenmangel-Verbindungen einlagern [12]. Die molekulare Pinzette bildet deshalb auch mit Tetracyano-p-benzochinodimethan einen Wirt-Gast-Komplex (Abbildung A.25). Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der linear skalierenden Berechnung von NMR chemischen Verschiebungen [9] ermöglichen es erstmalig auch größere Ausschnitte aus der Festkörperstruktur von Wirt-Gast-Komplexen zu berechnen. Dies ermöglicht eine Überprüfung des in Kap. 4.3.1 gewählten Ansatzes zur Berücksichtigung inkrementeller Einflüsse. Bei der Optimierung der Strukturen und der Simulation des Festkörperfragments wurde in gleicher Weise vorgegangen wie in den Unterkapiteln 4.3 und 4.3.1 beschrieben. Aufgrund des, im Vergleich zur Pinzette mit Dicyanobenzol, komplizierteren Aufbaus der Festkörperstruktur wurde in diesem Fall ein Pentamer-Ausschnitt gewählt (Abbildung A.26).

Es sollen die Einflüsse der umliegenden Wirt-Gast-Einheiten auf die Verschiebungen des mittleren Systems untersucht werden. Zum einen werden die Verschiebungen in gleicher Weise berechnet wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben (über inkrementelle Einflüsse). Hierzu wurden die Einflüsse über zwei Trimere (s. Abbildung A.26) berechnet. Zum Vergleich wurde der gesamte Festkörperausschnitt berechnet. Alle NMR-Verschiebungen wurden aus Zeitgründen zunächst mit GIAO-HF/3-21G berechnet. Rechnungen mit größeren Basissätzen sind in Vorbereitung. Tabelle B.13 zeigt den Vergleich. Die größten Unterschiede betragen 0.3 ppm bei H_{12}, H_{22} und H_{32}. Für die restlichen ^{1}H-Verschiebungen bewegen sich die Abweichungen im Bereich von 0.0 bis 0.2 ppm. Dies bestätigt die Qualität des inkrementellen Ansatzes. Dennoch ist es selbstverständlich umso günstiger je größer der Festkörperausschitt gewählt werden kann.

4.3.2 ^{13}C-NMR-Verschiebungen des Gastmoleküls

Die Berechnung von ^{13}C-NMR-Verschiebungen ist in der Regel schwieriger als die Berechnung von ^{1}H-Verschiebungen. Zum einen müssen große Basissätze verwendet werden, und zum anderen ist die Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten unumgänglich, wie die Voruntersuchungen an Toluol (Abschnitt 4.2.3) gezeigt haben.

Die Notwendigkeit großer Basissätze verdeutlichen auch die Daten in Tabelle B.8. Hier sind NMR-Verschiebungen für das isolierte Gastmolekül (also ohne die molekulare Pinzette) optimiert auf HF/6-31G*-Niveau aufgelistet. Betrachtet man die ^{13}C-Verschiebungen, so findet man Abweichungen bis 10.4 ppm zwischen SVP und TZP Basis. Die Änderungen zu TZ2P oder QZ2P betragen maximal 1.3 ppm. Diese 1.3 ppm erscheinen zwar im Vergleich zu den ^{1}H-Verschiebungen als sehr viel, es sind in diesem Zusammenhang jedoch die unterschiedlichen Wertebereiche für ^{1}H- und ^{13}C-Verschiebungen zu berücksichtigen. Unter diesem Gesichtspunkt stellt der Wert von 1.3 ppm für ^{13}C-Verschiebungen eine geringe Abweichung dar.

Die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten zur Berechnung von ^{13}C-Verschiebungen wird ebenso aus den Daten in Tabelle B.8 deutlich. Der Vergleich der ^{13}C-NMR-Verschiebungen berechnet auf GIAO-HF- mit denen berechnet auf GIAO-MP2-Niveau zeigt deutliche Unterschiede von 8.6 ppm (TZP Basis).

Der Aufwand für die Berechung der chemischen Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems mit 92 Atomen unter Verwendung von Elektronenkorrelationsmethoden mit großen Basissätzen ist zu hoch, so daß hier ein anderer Ansatz verwendet werden soll. Das Ziel ist die Berechnung der ^{13}C-NMR-Verschiebungen des Gastmoleküls. Es kann ein ähnlicher inkrementeller Ansatz gewählt werden wie bei der Behandlung der Einflüsse der Festkörperstruktur auf die molekularen Pinzetten. Zunächst wird ein intermediäres Referenzsystem eingeführt. Dies ist so gewählt, daß die Vorteile einer ähnlichen elektronischen Struktur genutzt werden können. Im Fall des betrachteten

Wirt-Gast-Systems dient das Gastmolekül aus der Pinzette als intermediäres Referenzsystem, wobei die Struktur unverändert bleibt. Daraus ergeben sich zwei nicht äquivalente Protonen (siehe Tabelle B.9). Das intermediäre Referenzsystem sollte nicht mit dem zu Beginn dieses Unterkapitels erwähnten isolierten Gastmolekül verwechselt werden. Dieses wurde zusätzlich *optimiert*, so daß die vier Protonen äquivalent sind (Tabelle B.8).

Das intermediäre Referenzsystem wird, wie der Name bereits impliziert, als Zwischenreferenz zur Berechnung der *relativen* chemischen Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems verwendet. Erst danach wird auf den sonst für ^{1}H- und ^{13}C-Verschiebungen üblichen Standard TMS Bezug genommen. Die Vorteile sind folgende:

- Das intermediäre Referenzsystem ist klein genug, um es mit großen Basissätzen und Elektronenkorrelationsmethoden berechnen zu können.
- Es ist zudem so gewählt, daß es eine ähnliche elektronische Struktur aufweist wie der zu untersuchende Molekülabschnitt.
- Der Einfluß der Pinzette im Wirt-Gast-System ist einfach zu beschreiben und kann mit kleinen Basissätzen auf HF-Niveau berechnet werden. Der Rechenaufwand bleibt somit gering.

Bei der Berechnung des gesamten Wirt-Gast-Systems werden, ähnlich wie in Abschnitt 4.3.1, die Einflüsse der molekularen Pinzette auf das Gastmolekül berechnet. Diese Einflüsse (Δ) werden dann zu den NMR-Verschiebungen des isolierten Gastmoleküls addiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle B.10 dargestellt. Alle mit einem Stern gekennzeichneten Verschiebungen in Tabelle B.10 wurden über das eben beschriebene Verfahren berechnet:

$$\delta^{(GIAO-Methode/Basis)} = \delta^{(GIAO-Methode/Basis)}_{isol.Gast} + \Delta^{(GIAO-HF/TZP)}_{Pinzette} \qquad (4.2)$$

Die zuverlässigsten Ergebnisse für das Referenzsystem wurden auf GIAO-MP2/ QZ2P-Niveau berechnet. Während bei der Berechnung ohne interme-

diäres Referenzsystem Differenzen von 8.9 ppm zwischen theoretischen und experimentellen Verschiebungen auftreten, betragen nun die Abweichungen lediglich 2.6 (C_a) bzw. 3.8 ppm (C_b).

4.4 Wirt-Gast-Wechselwirkungen

Die Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist von großer Bedeutung zum Verständnis der molekularen Erkennung. Theoretische Untersuchungen haben hier gegenüber dem Experiment einen entscheidenden Vorteil: Man kann auf sehr einfache Weise selektiv nur ganz bestimmte Teile eines Moleküls oder Molekülsystems untersuchen. Im folgenden wird das Vorgehen am Beispiel der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül kurz erläutert. Die zu untersuchende Fragestellung lautet, welche Teile der Pinzette zur Bindung des Gastmoleküls beitragen. Dazu wurde die Pinzette in verschiedene Fragmente aufgeteilt, deren „offene“ Bindungen jeweils mit H-Atomen abgesättigt wurden. In Abbildung A.27 sind die Fragmente dargestellt. Es handelt sich dabei um

1. die Naphthalin-Spacereinheit, in der Abbildung oben an der Pinzette,
2. die beiden aromatischen Ringe in der Mitte der Pinzette,
3. und die beiden aromatischen Einheiten an den Enden der Pinzette.

Für jedes dieser Fragmente wurde zum einen der Einfluß auf die ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Gastmoleküls und zum anderen die Bindungsenergie der Fragmente zu dem Gastmolekül berechnet.

Die Ergebnisse der NMR-Rechnungen sind in Tabelle B.11 gezeigt. Die Einflüsse (Δ) der verschiedenen Fragmente auf die Protonenverschiebungen sind mit 0.9 bis 3.6 ppm sehr stark. Gerade der Einfluß des Fragments **2** (Δ_2) auf H_b sticht deutlich hervor. Dies erklärt sich durch die exponierte Lage dieser

Protonen gegenüber den aromatischen Einheiten des Fragments **2**, die eine starke Beeinflussung durch Ringstromeffekte nach sich zieht. Der Abstand zum Zentrum des Benzolrings ist hier mit 2.4 Å, im Vergleich zu den anderen Ringen, am geringsten (2.9 Å Zentrum des Fragments **3**, 3.6 Å Zentrum der Naphthalineinheit).

Berechnet man aus den Einflüssen der Pinzette und den NMR-Verschiebungen des isolierten Gastmoleküls die Verschiebungen für das Gesamtsystem ($\delta_{Isolated}$ + Δ_{1+2+3}), so ergeben sich die Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems (δ_{Total}) in guter Übereinstimmung mit der Berechnung des Gesamtsystems (max. Abweichung 0.3 ppm).

Auch bezüglich der Energetik ergibt sich dieses Bild. Es wurden

1. die Bindungsenergien der einzelnen Fragmente und
2. die Bindungesenergie der vollständigen Pinzette

mit dem Gastmolekül berechnet. Die Rechnungen wuden auf RI-MP2/SVP-Niveau [64, 67] durchgeführt. Für die Fragmente ergeben sich folgende Bindungsenergien

Fragment 1: -48.0 kJ/mol

Fragment 2: -56.7 kJ/mol

Fragment 3: -49.1 kJ/mol.

Die Addition dieser drei Bindungsenergien liefert -153.8 kJ/mol. Die Summe der Bindungsenergien der Fragmente ergibt damit fast vollständig die berechnete Bindungsenegie des Gesamtsystems. Diese beträgt -162.4 kJ/mol.

Die Schlußfolgerung aus diesen Ergebnissen ist, daß die aromatischen Einheiten der molekularen Pinzette sowohl für die NMR-Verschiebungen als auch für die Bindung des Gastmoleküls verantwortlich sind. Die verbrückenden Norbornadieneinheiten dienen lediglich dem Zusammenhalt und der Formgebung der Pinzette.

4.5 Dynamik des Gastmoleküls

Untersuchungen durch temperaturabhängige NMR-Festkörperexperimente [18, 19] zeigen eine Bewegung des Gastmoleküls in der Pinzette. Dabei wurden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen: Eine Drehung des Gastmoleküls

1. um die CN-CN-Achse um 180°
2. um 60° in der Ebene des Benzolringes des Gastmoleküls.

Um einen Bewegungsvorgang klar favorisieren zu können, wurden die Energien der Übergangszustände für beide Drehmöglichkeiten berechnet. Die Übergangszustände sind mit TS1 (180°) und TS2 (60°) bezeichnet und in Abbildung A.28 dargestellt. Berechnet wurden die Energien auf HF/SVP-, B3LYP/SVP- und RI-MP2/SVP-Niveau (Tabelle B.12). Die zugrundeliegenden Gleichgewichtsgeometrien wurden – ausgehend von der HF/6-31G*-optimierten Wirt-Gast-Struktur (siehe Unterkapitel 4.3) – durch entsprechende Drehung des Gastmoleküls und anschließende Optimierung mit HF/3-21G erhalten (die spätere Diskussion zeigt, daß dieses Niveau (Methode/Basis) hier ausreichend ist). Es wurden auch bei dieser Optimierung, über die Beschränkung geeigneter Freiheitsgrade[7], die Einflüsse der Festkörperstruktur berücksichtigt. Es ist deshalb zu betonen, daß die Berechnungen der Energiebarrieren nicht für ein frei vorliegendes Wirt-Gast-System gelten.

Die Energiebarrieren für den Prozess mit TS2 als Übergangszustand sind wesentlich kleiner als die für TS1. Auf RI-MP2/SVP-Niveau erhält man 113 kJ/mol für TS1 hingegen nur 21 kJ/mol. Dieses Ergebnis führt zunächst zu dem Schluß, daß die Bewegung des Gastmoleküls über eine 60°-Drehung bevorzugt abläuft. Die geringere Energiebarriere für TS2 ist auch leicht durch die geringere sterische Behinderung des Gastmoleküls durch die umgebende Pinzette zu erklären.

[7] Abstände: C_2-C_{15}, C_3-C_{14}, C_5-C_{12}, C_{17}-C_{24}. Torsionswinkel: (C_{8a},C_{20a},C_d,N), (C_{20a},C_{8a},C'_d,N′).

An diesem Punkt muss allerdings wieder die Festkörperstruktur der molekularen Pinzette einbezogen werden. Eine 60°-Drehung des Gastmoleküls würde unweigerlich eine „Kollision“ der CN-Gruppen benachbarter Wirt-Gast-Systeme zur Folge haben (Abbildung A.19). Ein Abstand von 54 pm zwischen benachbarten CN-Gruppen im Übergangszustand der Rotation macht somit eine Drehung des Gastmoleküls um 60° im Festkörper unmöglich. Damit ist klar, daß die Drehung des Gastmoleküls über die, im isolierten System, energetisch aufwendigere 180°-Drehung erfolgen muß.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Themenbereiche behandelt. Zum einen wurde ein Algorithmus zur geblockten Matrixmultiplikation vorgestellt und dessen Effizienz gegenüber konventioneller und Sparse-Matrixmultiplikation untersucht. Zum anderen wurde die Tauglichkeit und Genauigkeit der Simulation von Festkörper-NMR-Spektren am Beispiel einer molekularen Pinzette untersucht und die Möglichkeiten im Hinblick auf eine Strukturbestimmung geprüft.

Die Untersuchung der verschiedenen Algorithmen zur Multiplikation von Matrizen hat gezeigt, daß – betrachtet man die reine Multiplikationszeit des geblockten Algorithmus – eine Einsparung von Rechenzeit möglich ist. Allerdings wird diese Ersparnis durch die notwendige Verwaltung zur Vor- und Nachbereitung der geblockten Multiplikation wieder zunichte gemacht. Dagegen ist es möglich, durch sorgfältige Optimierung der Algorithmen zur einfachsten Sparse-Multiplikation eine Zeitersparnis von einem Faktor 17 (6 DNA-Basenpaare, 6-31G*, Genauigkeit: 10^{-6}) gegenüber einer konventionellen Matrixmultiplikation zu erreichen. Dies unterstützt die Entwicklung neuer Algorithmen, um das Skalenverhalten von wichtigen Rechenschritten in quantenchemischen Methoden zu reduzieren. Ein weiterer Vorteil der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sparse-Multiplikation ist, daß auch bei

relativ dicht besetzten Matrizen (z. B. der Dichtematrix **P**) bei anwachsender Größe ein lineares Skalenverhalten der Rechenzeit, unter Erhaltung der vorgegebenen Genauigkeit, erreicht werden kann.

Die Untersuchung von pinzettenförmigen Wirt-Gast-Systemen hat gezeigt, daß die Simulation von Festkörper-Spektren möglich ist. Sowohl für ^{1}H- als auch für ^{13}C-Verschiebungen ist eine Zuordnung unklarer Festkörper-Spektren möglich. Es konnte gezeigt werden, daß intra- sowie intermolekulare Wechselwirkungen die chemischen Verschiebungen beeinflussen. Dies ist vor allem für die Berechnung der ^{1}H-Verschiebungen von großer Bedeutung, da aufgrund des wesentlich kleineren Wertebereichs, im Vergleich zu den ^{13}C-Verschiebungen, die Einflüsse durch Ringstromeffekte wesentlich stärker ins Gewicht fallen. Während intermolekulare Wechselwirkungen wichtig für ein Verständnis der Festkörperstrukturen sind, trägt die Untersuchung der intramolekularen Wechselwirkungen hauptsächlich zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse zwischen Wirt und Gastmolekül bei. Hier wurde deutlich, daß die aromatischen Strukturelemente für die Bindung des Gastmoleküls verantwortlich sind, während die verbrückenden Norbornadien-Einheiten der molekularen Pinzette ihre charakteristische Form geben.

Die Einführung eines intermediären Referenzsystems erlaubt die genauere Berechnung von ^{13}C-Verschiebungen. Durch die begrenzte Größe des Referenzsystems können Methoden zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und größere Basissätze angewendet werden. Es hat sich gezeigt, daß Elektronenkorrelationseffekte für die Berechnung der ^{13}C-Verschiebungen unerläßlich sind. Durch das intermediäre Referenzsystem kann bei der Berechnung von ^{13}C-Verschiebungen eine Genauigkeit von 1-4 ppm erreicht werden. Die Protonenverschiebungen lassen sich mit einer Genauigkeit von 0.2-0.5 ppm berechnen. Diese Genauigkeit ist ausreichend, um experimentelle Ergebnisse zuordnen zu können. So wird eine Strukturbestimmung möglich, auch wenn Röntgenstrukturdaten nicht zugänglich sind.

Nachdem sich die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ansätze zur Berech-

nung von Wirt-Gast-Systemen als geeignet erwiesen haben, ist der nächste Schritt die Bestimmung einer unbekannten Struktur ohne Röntgenstrukturdaten. Untersuchungen an HBC-Systemen (Hexabenzocoronen) [27, 28] haben bereits erste Möglichkeiten einer Strukturaufklärung durch die Verbindung von Theorie und Experiment aufgezeigt. Eine neue Herausforderung stellen hier sogenannte „molekulare Clips“ (Abbildung A.29) [13] dar. Diese haben, wie die molekulare Pinzette, die Fähigkeit in ihrer Kavität Substrate zu binden. Mit solchen Clips ist es erstmals gelungen, NAD^+ (Abbildung A.30) durch einen synthetischen Rezeptor in Wasser zu binden. Allerdings ist der Bindungsmodus des Substrates im Rezeptor unklar. Mit experimentellen Methoden konnte bislang die Frage, welcher Molekülteil des NAD^+ im Rezeptor gebunden ist, nicht beantwortet werden. Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit sollen dabei helfen diesen Bindungsmodus mittels quantenchemischer Rechnungen aufzuklären, um so weitere wichtige Erkenntnisse zur molekularen Erkennung zu gewinnen.

Abbildungsverzeichnis

A.1 Hierarchie von Ab-initio-Methoden 67
A.2 Fast-Multipole-Algorithmus 68
A.3 LinK-Methode 69
A.4 Skalenverhalten signifikanter Elemente 70
A.5 DNA-Basenpaare 71
A.6 Vergleich verschiedener Sparse-Algorithmen 72
A.7 Optimierte Sparse-Matrixmultiplikation, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ 73
A.8 Optimierte Sparse-Matrixmultiplikation, $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$ 74
A.9 Vergleich verschiedener Blockgrößen, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ 75
A.10 Vergleich verschiedener Sparse-Kriterien, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ 76
A.11 Verwaltungsaufwand, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$ 77
A.12 Molekulare Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül. 78
A.13 Einfluß der Struktur, ^{1}H, Toluol 78
A.14 Einfluß der Struktur, ^{13}C, Toluol 79
A.15 Einfluß der Basis, ^{1}H, Toluol 79
A.16 Einfluß der Basis, ^{13}C, Toluol 80
A.17 Einfluß der Methode, ^{1}H, Toluol 80

A.18 Einfluß der Methode, ^{13}C, Toluol 81

A.19 Festkörperstruktur, molekulare Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül, Sicht von oben 81

A.20 Festkörperstruktur, molekulare Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül 82

A.21 ^{1}H-Verschiebungen des Monomers 83

A.22 Inkrementell berechnete Einflüsse 83

A.23 Molekulare Pinzette mit Tetracyano-Gastmolekül. 84

A.24 Festkörperstruktur, molekulare Pinzette mit Tetracyanobenzol-Gastmolekül 85

A.25 Molekulare Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan. . 85

A.26 Festkörperstruktur, molekulare Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan 86

A.27 Wirt-Gast-Wechselwirkungen 87

A.28 Übergangszustände 87

A.29 Molekulare Clips 88

A.30 NAD^{+} 88

Anhang A

Abbildungen

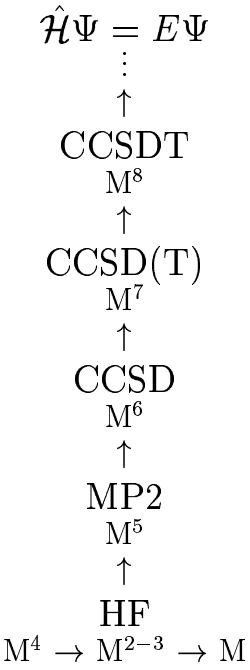

Abbildung A.1: Hierarchie von Ab-initio-Methoden. Zusätzlich ist das Skalenverhalten des Rechenaufwandes angegeben, wobei M die Molekülgröße ist.

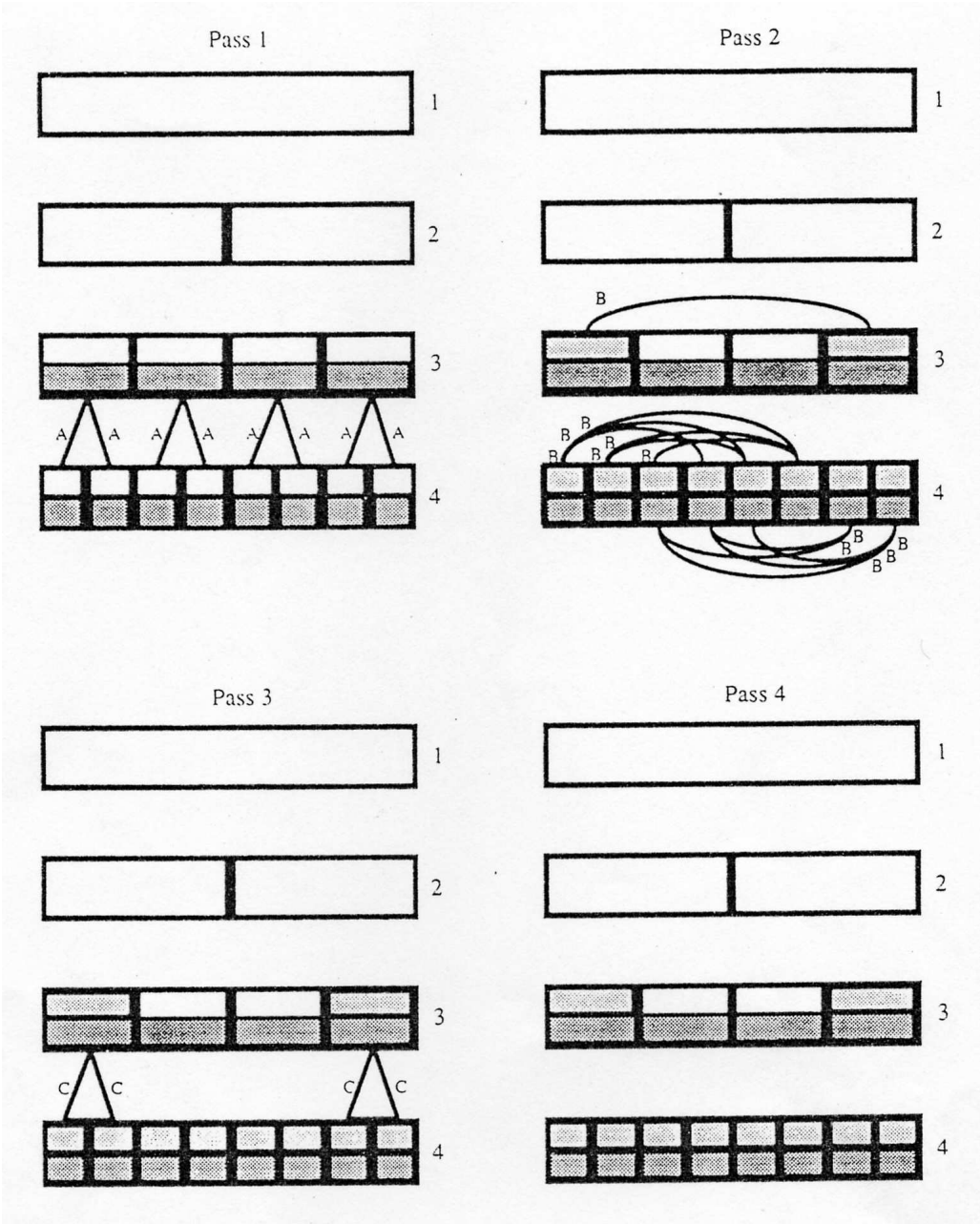

Abbildung A.2: Schema zum Fast-Multipole-Algorithmus [1]. Quelle: *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994).

```
Schleife über μ = 1 ... N
    Schleife über λ → konst. (S_μλ)
        Schleife über ν → konst. (P_μν)
            Schleife über σ → konst. (S_νσ)
                                Berechne P_μν (μλ|νσ)
            Schleifenende
        Schleifenende
    Schleifenende
Schleifenende
```

Abbildung A.3: Schema zur LinK-Methode [6, 7].

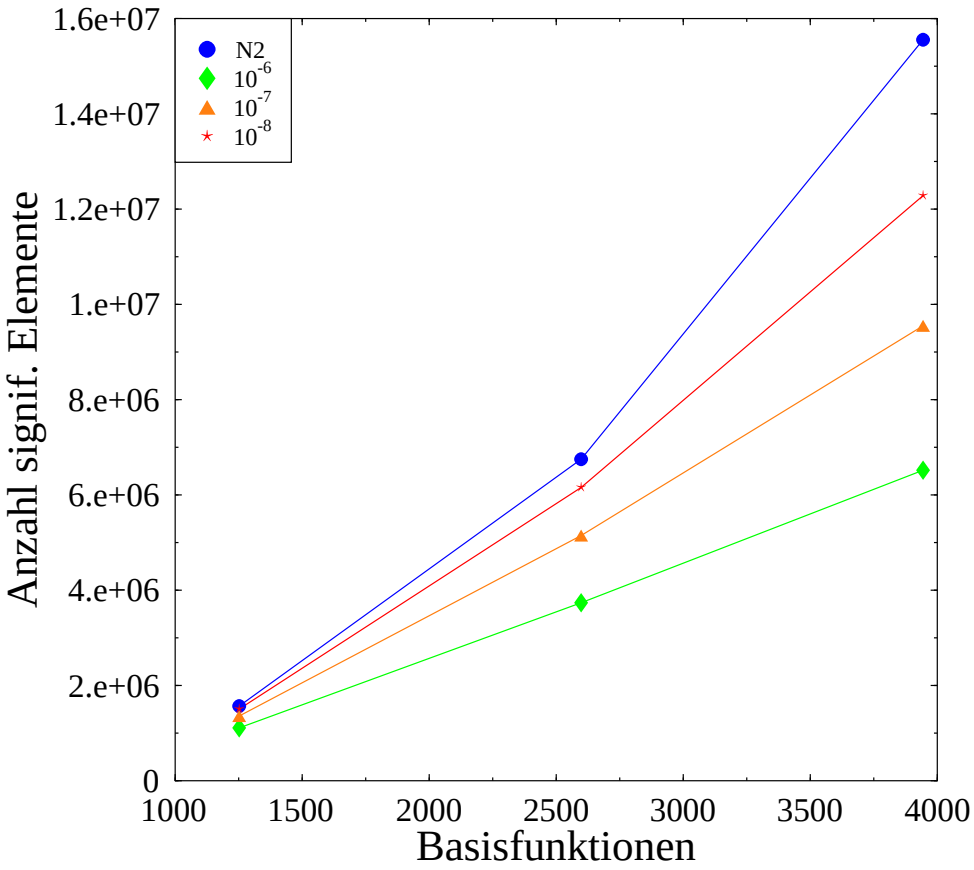

Abbildung A.4: Skalenverhalten signifikanter Elemente, Dichtematrix **P**, DNA-Basenpaare (HF/6-31G*).

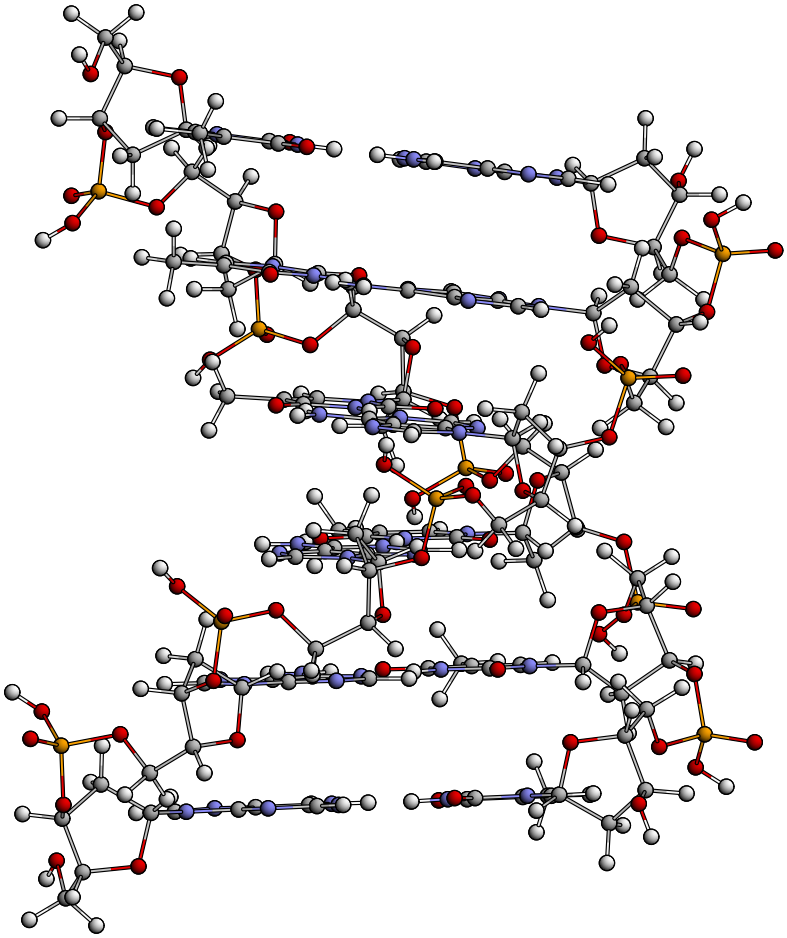

Abbildung A.5: Sechs DNA-Basenpaare.

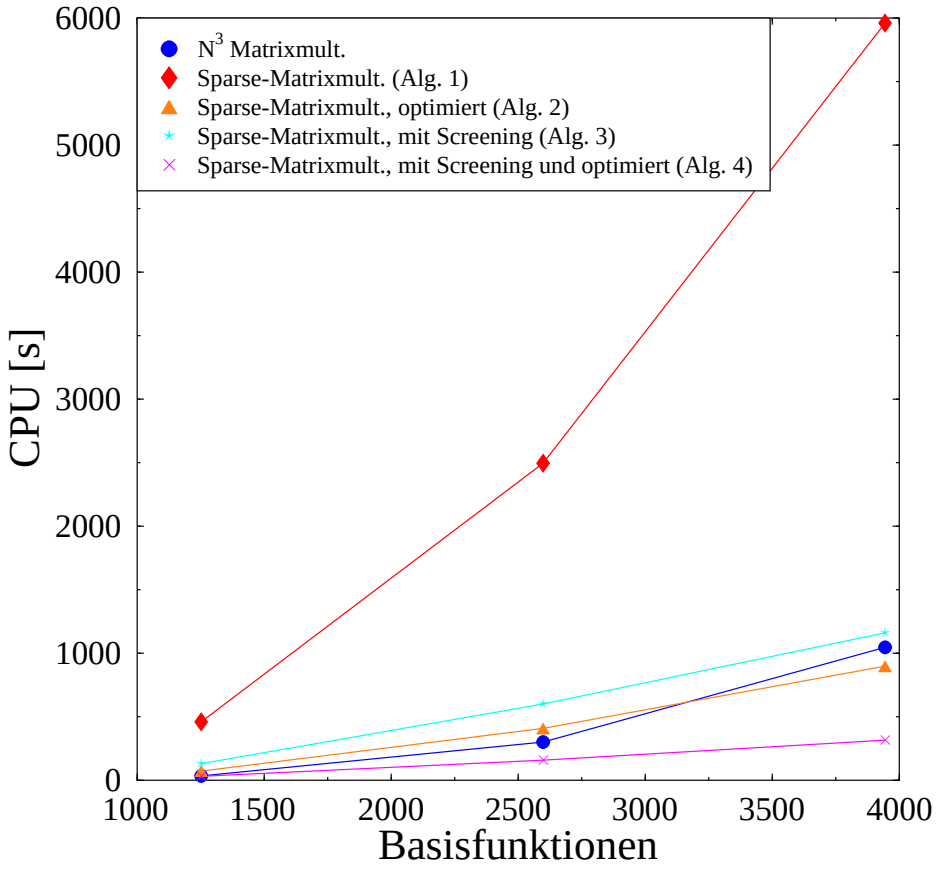

Abbildung A.6: Vergleich verschiedener Sparse-Algorithmen, $\mathbf{P}\cdot\mathbf{S}$, Kriterium: 10^{-8}.

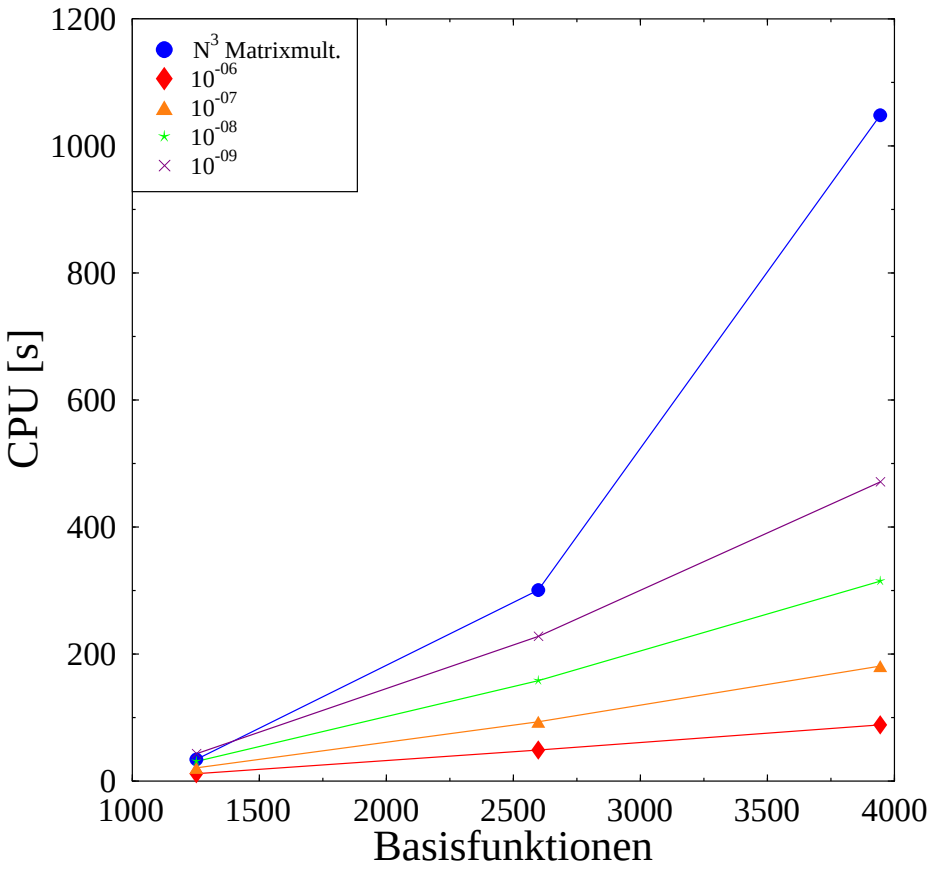

Abbildung A.7: Optimierte Sparse-Matrixmultiplikation (mit Screening), $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$: Variation der Schrankenbedingung.

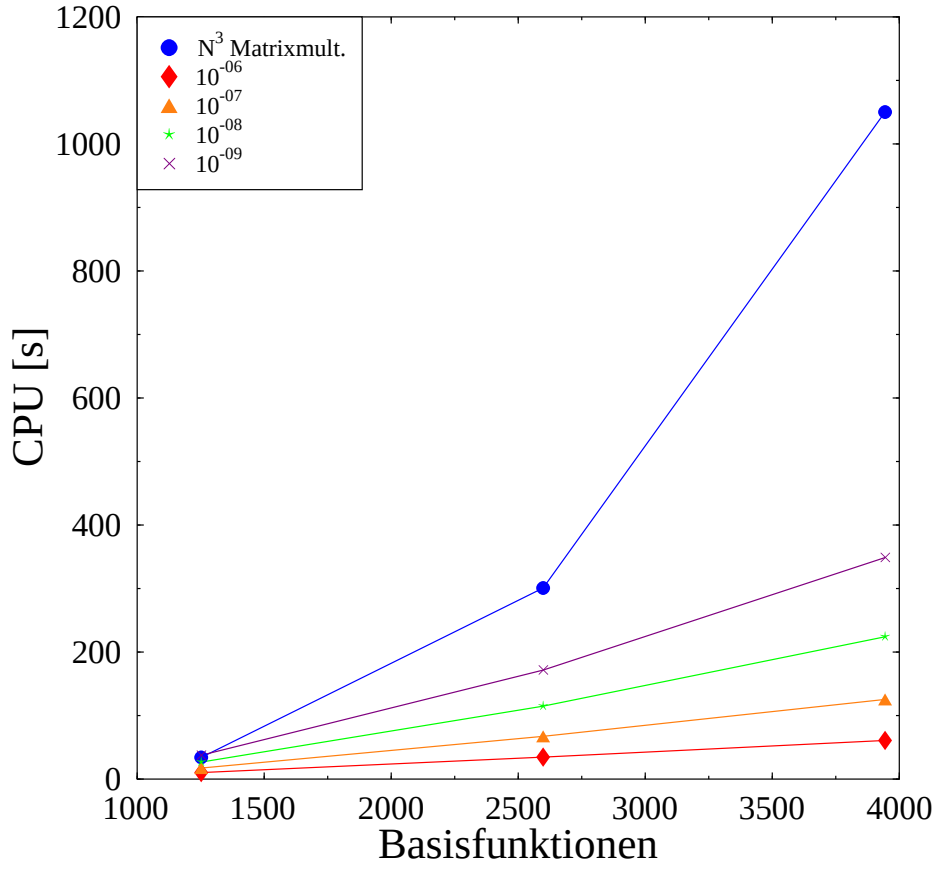

Abbildung A.8: Optimierte Sparse-Matrixmultiplikation (mit Screening), $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$: Variation der Schrankenbedingung.

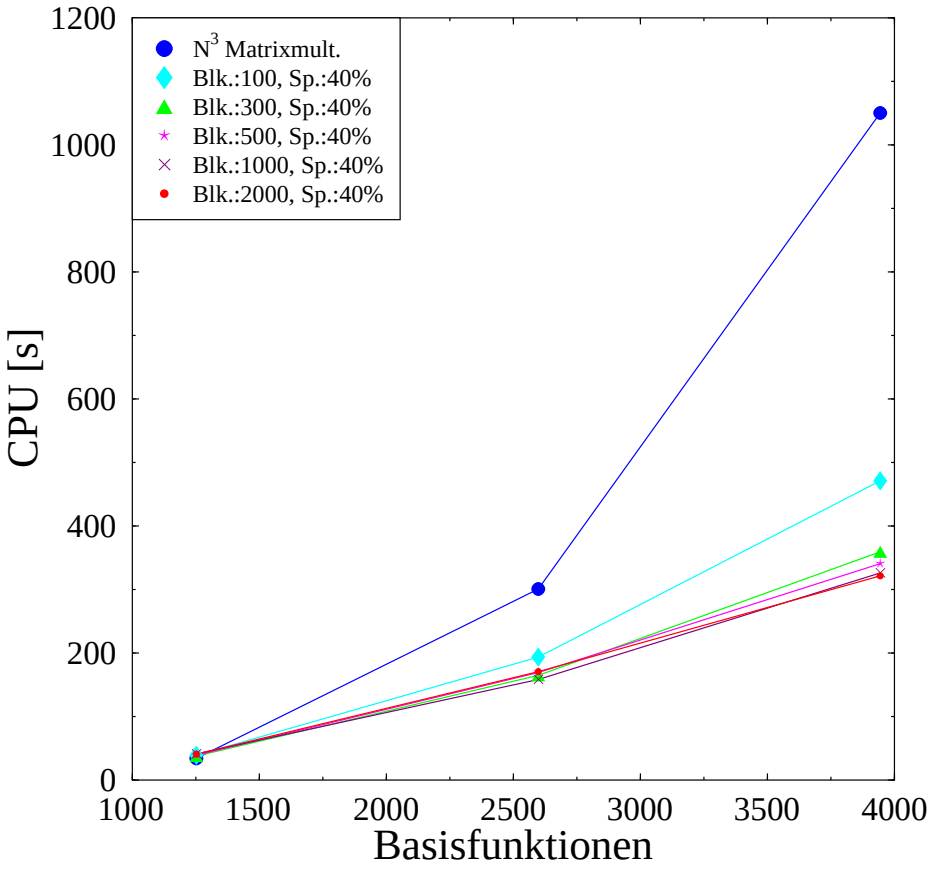

Abbildung A.9: Geblockte Matrixmultiplikation $\mathbf{P}\cdot\mathbf{S}$: Vergleich verschiedener Blockgrößen, Kriterium: 10^{-8}.

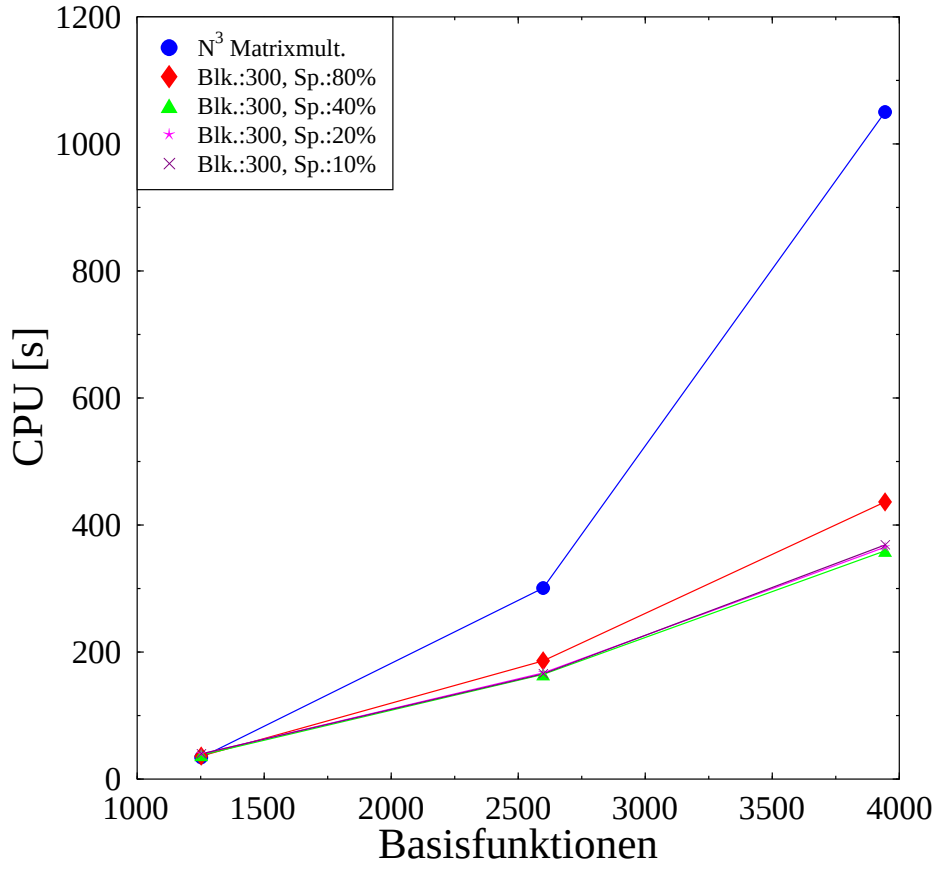

Abbildung A.10: Geblockte Matrixmultiplikation $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$: Vergleich verschiedener Sparse-Kriterien (Kriterium: 10^{-8}).

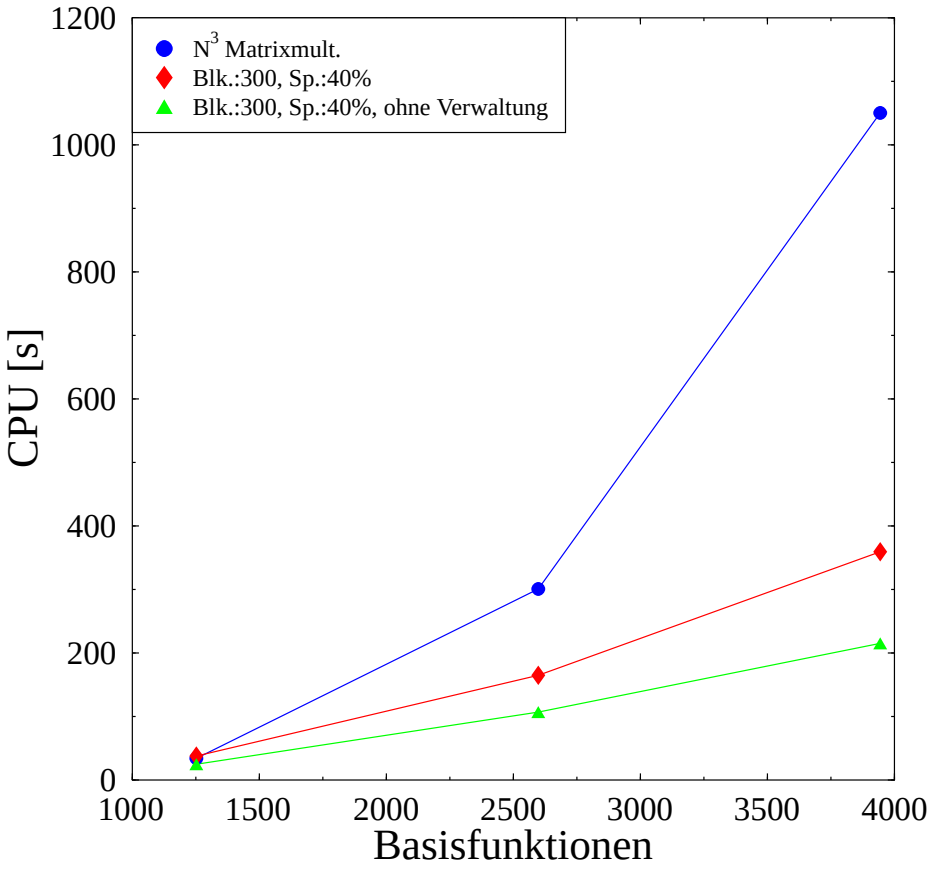

Abbildung A.11: Geblockte Matrixmultiplikation $\mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$: Verwaltungsaufwand.

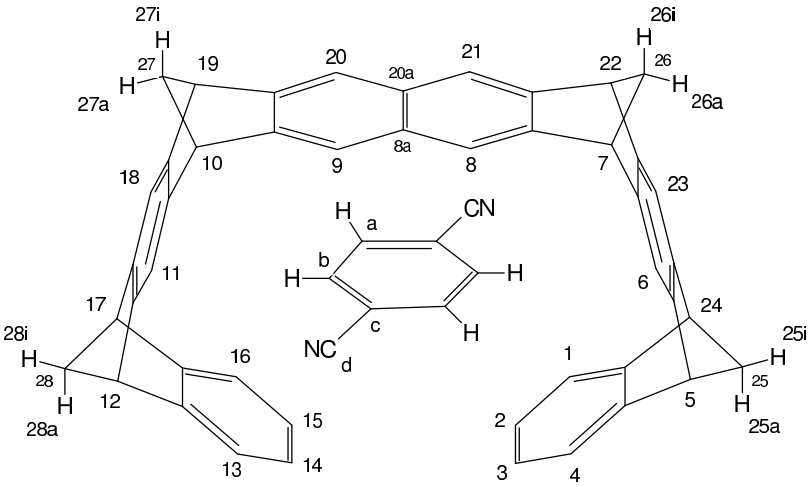

Abbildung A.12: Molekulare Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül.

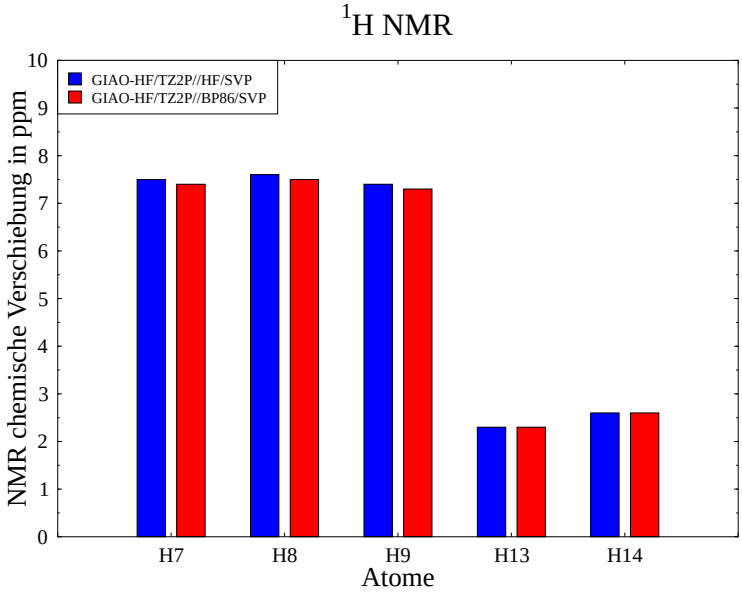

Abbildung A.13: Einfluß der Struktur auf die ^{1}H-Verschiebungen von Toluol.

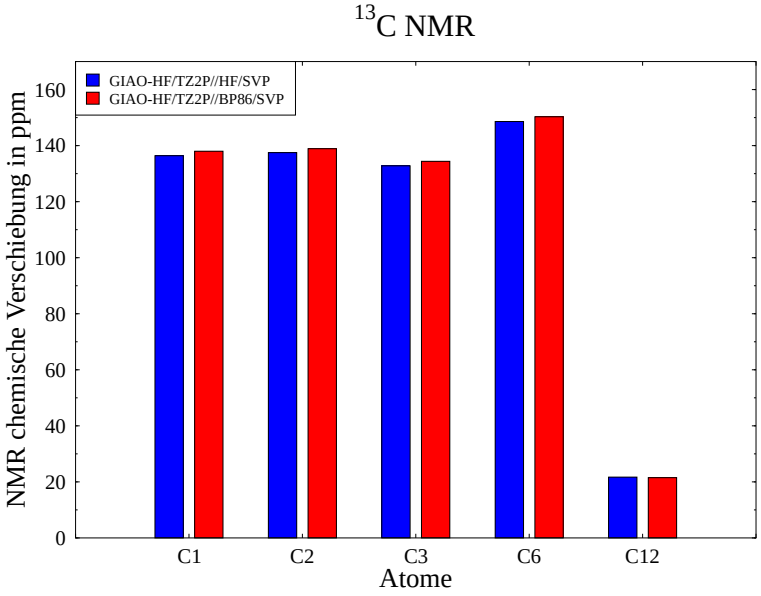

Abbildung A.14: Einfluß der Struktur auf die ^{13}C-Verschiebungen von Toluol.

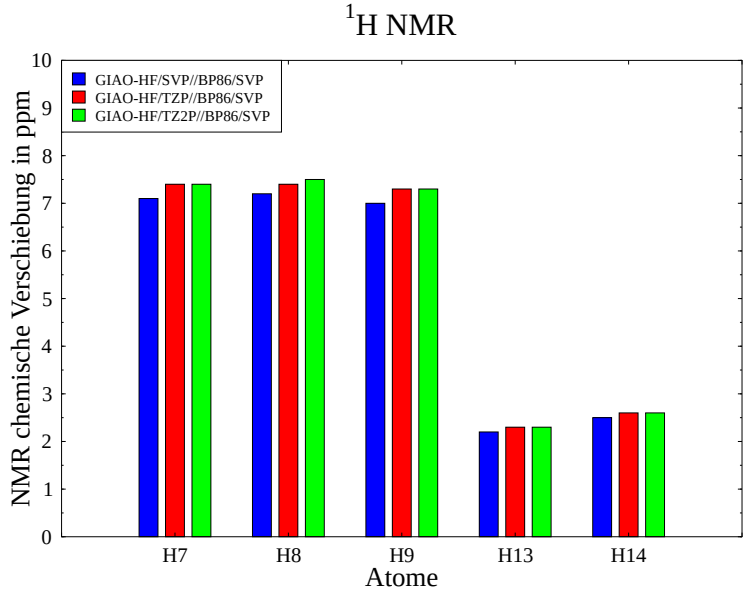

Abbildung A.15: Einfluß des Basissatzes auf die ^{1}H-Verschiebungen von Toluol.

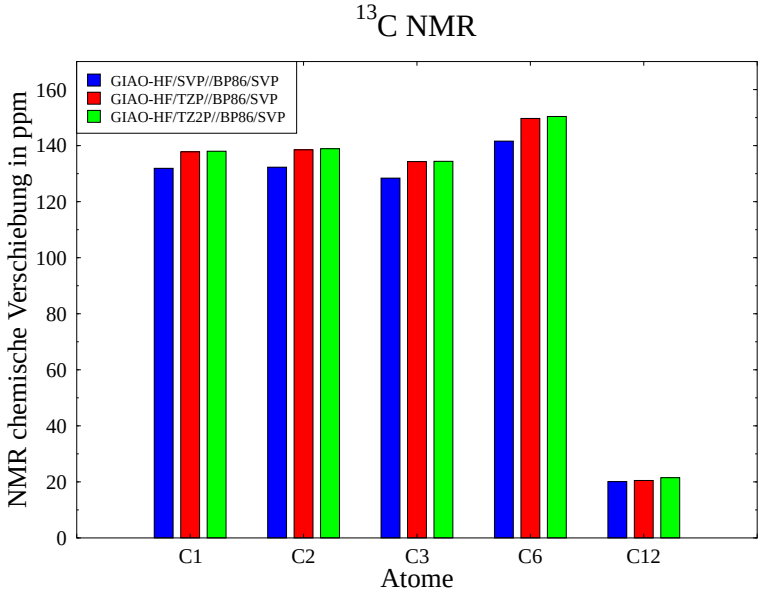

Abbildung A.16: Einfluß des Basissatzes auf die ^{13}C-Verschiebungen von Toluol.

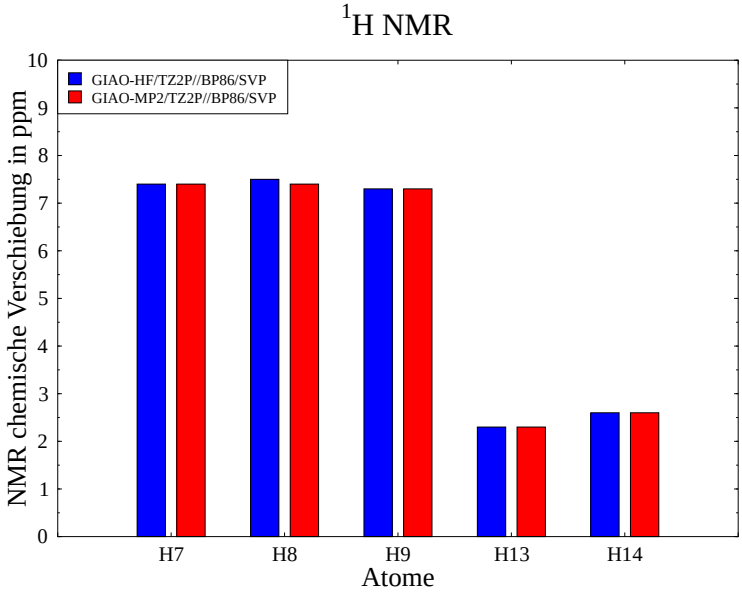

Abbildung A.17: Einfluß der Methode auf die ^{1}H-Verschiebungen von Toluol.

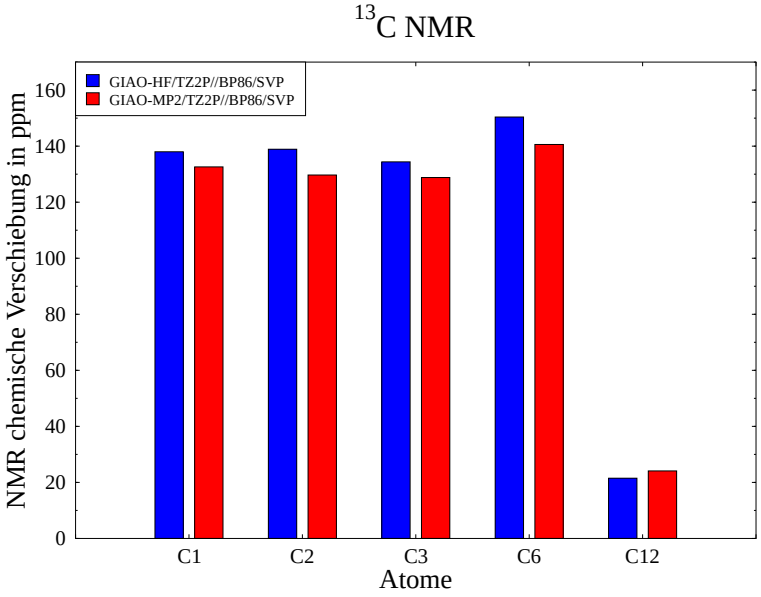

Abbildung A.18: Einfluß der Methode auf die ^{13}C-Verschiebungen von Toluol.

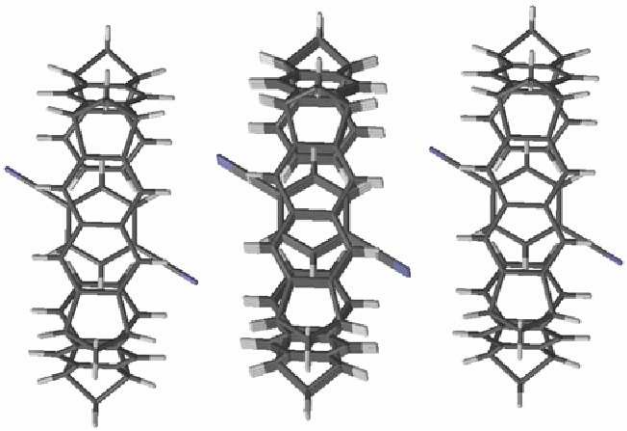

Abbildung A.19: Festkörperstruktur der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül, Sicht von oben auf die Naphthalineinheit.

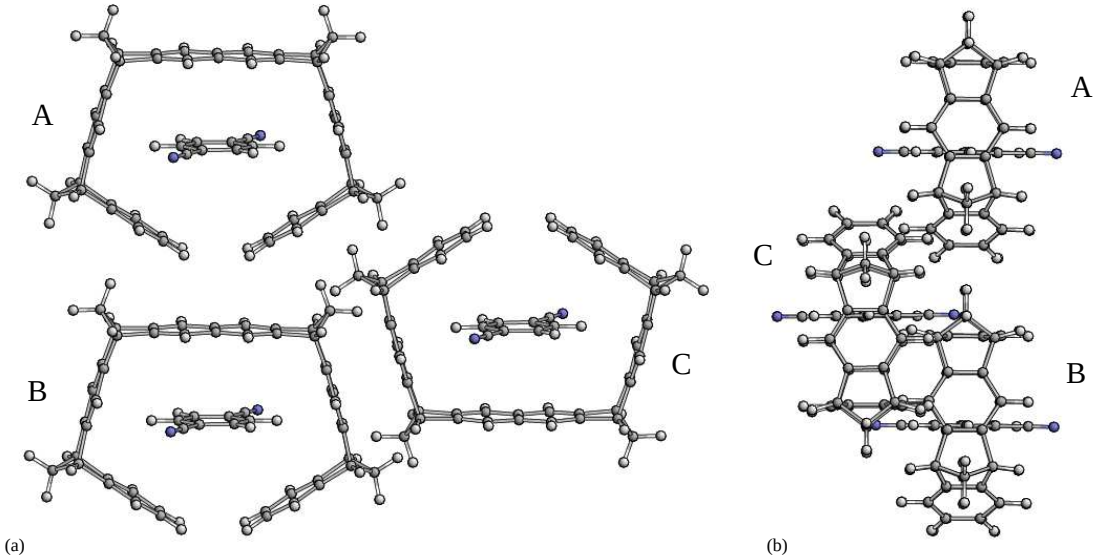

Abbildung A.20: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül, (a) Aufsicht, (b) seitliche Sicht.

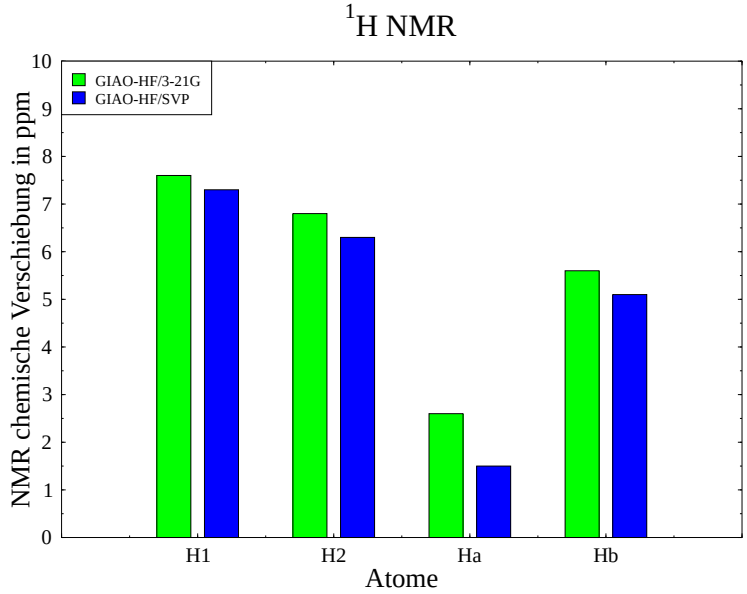

Abbildung A.21: Direkt berechnete ^{1}H-Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems (Monomer).

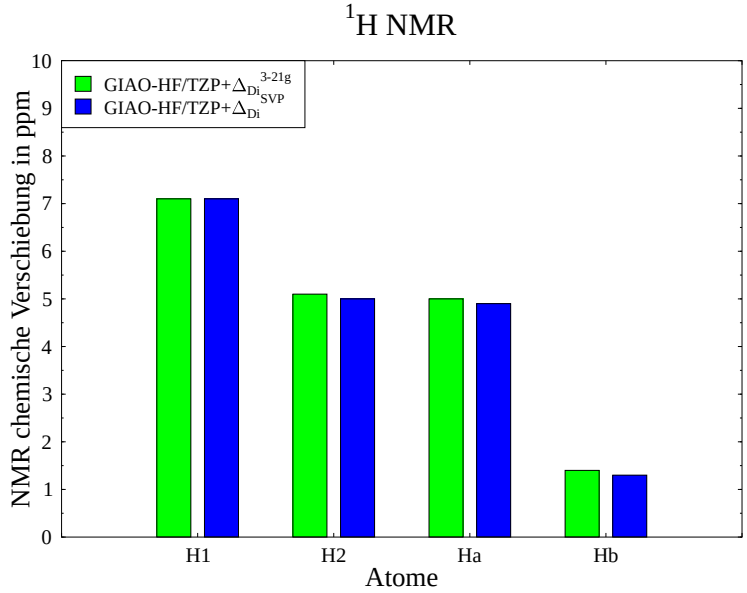

Abbildung A.22: Inkrementell berechnete Einflüsse der ^{1}H-Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems.

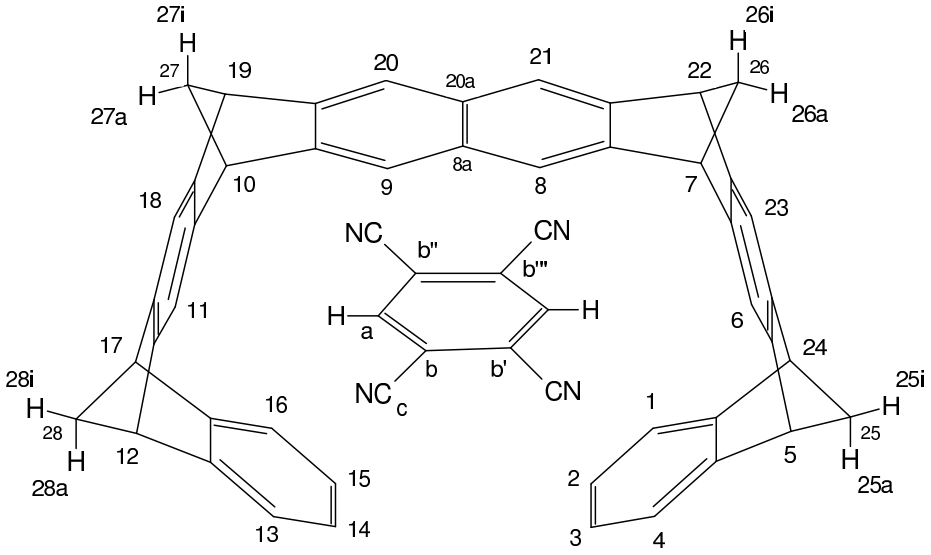

Abbildung A.23: Molekulare Pinzette mit Tetracyano-Gastmolekül.

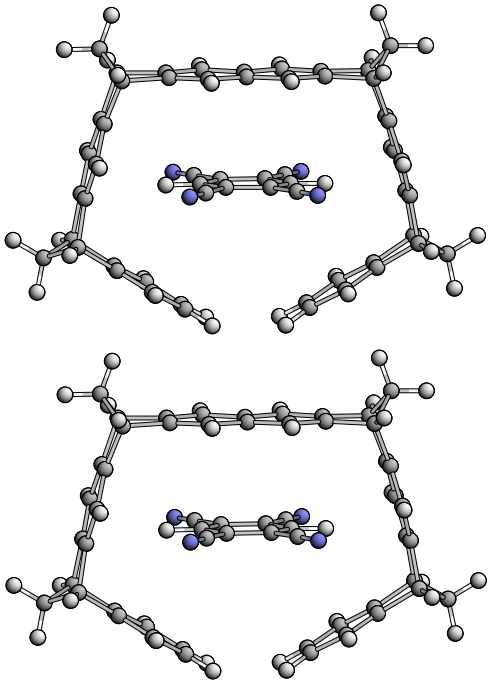

Abbildung A.24: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der molekularen Pinzette mit Tetracyanobenzol-Gastmolekül.

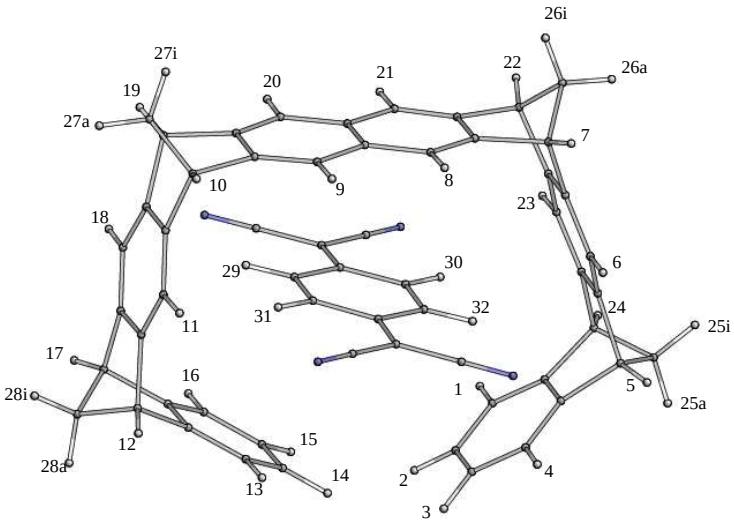

Abbildung A.25: Molekulare Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan.

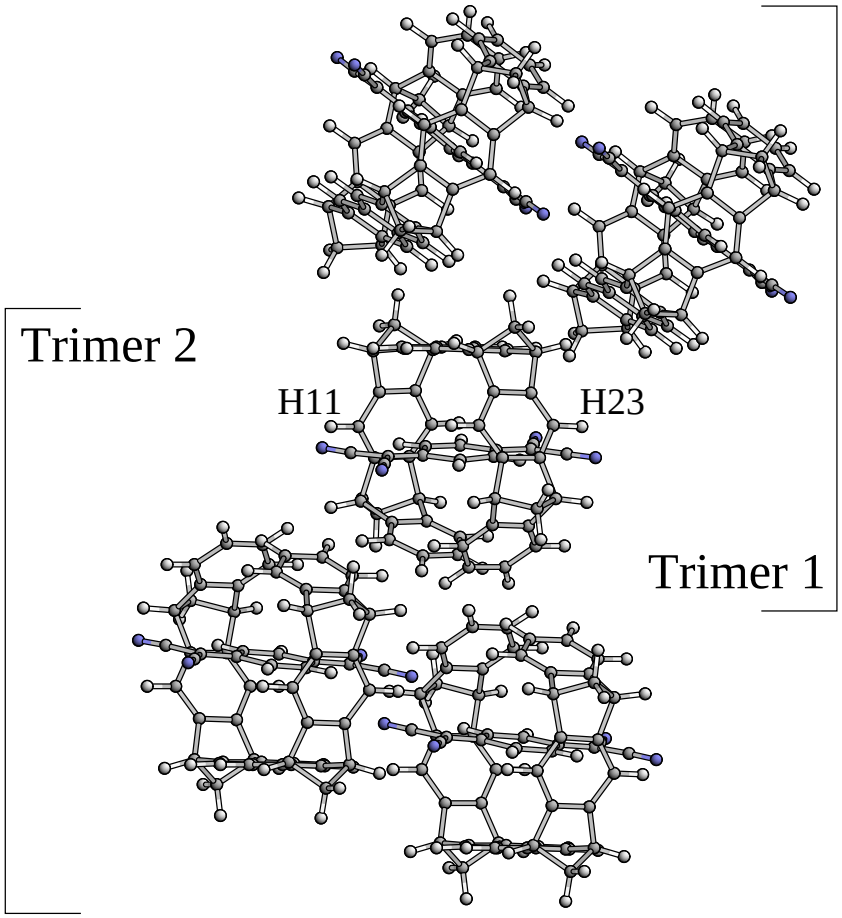

Abbildung A.26: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der molekularen Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan.

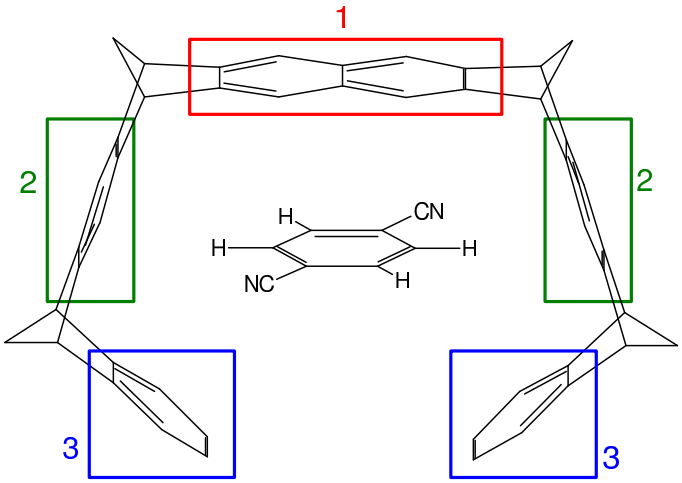

Abbildung A.27: Fragmente der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül zur Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen.

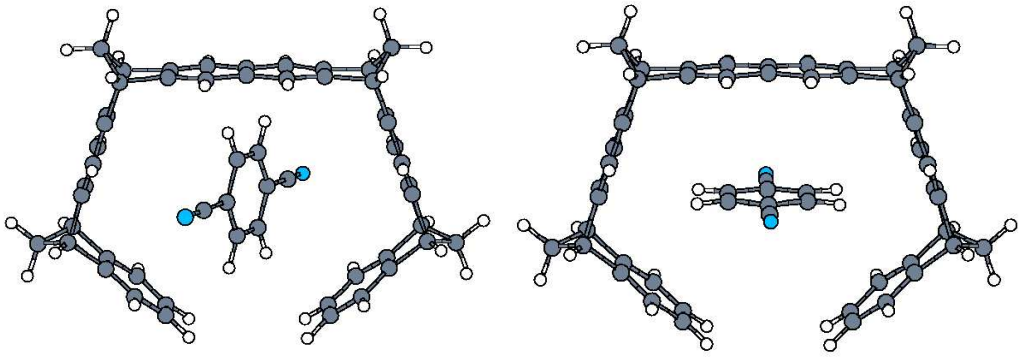

Abbildung A.28: Übergangszustände der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül (zur Simulation der Dynamik im Festkörper). Energien: RI-MP2/SVP.

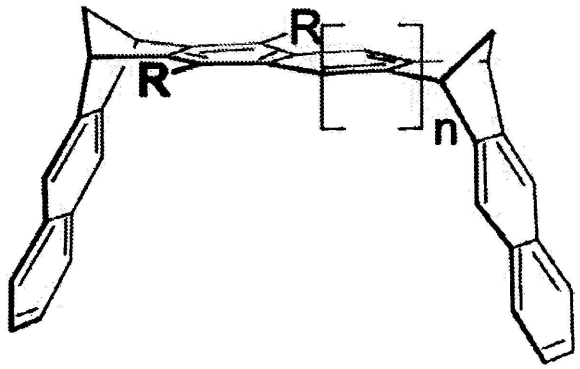

Abbildung A.29: Struktur der molekularen Clips. R ist beispielsweise O-PMeOO$^-$. Quelle: *Tetrahedron* **57**, 3673 (2001).

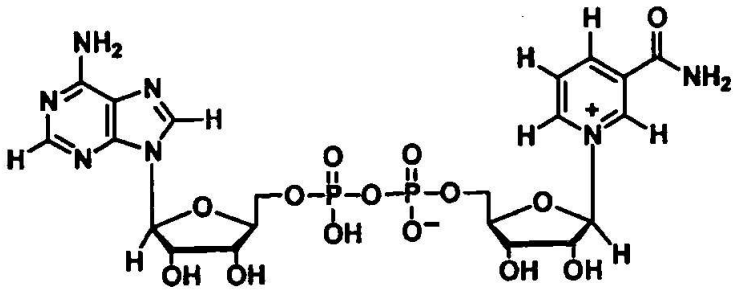

Abbildung A.30: Struktur von NAD$^+$. Quelle: *Angew. Chem.* **114**, 1411 (2002).

Tabellenverzeichnis

B.1 Sparsity der Dichte- und Überlappungsmatrix 91

B.2 Basissätze 92

B.3 ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol 93

B.4 ^{1}H-Verschiebungen Pinzette mit Dicyanobenzol, Vergleich mit dem Experiment 94

B.5 ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Tetracyanobenzol 95

B.6 ^{1}H-Verschiebungen Pinzette mit Tetracyanobenzol, Vergleich mit dem Experiment 96

B.7 ^{1}H-Verschiebungen Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan, Vergleich mit dem Experiment 97

B.8 ^{1}H-Verschiebungen des Dicyanobenzol-Gastmoleküls (optimiert) 98

B.9 ^{1}H-Verschiebungen des Dicyanobenzol-Gastmoleküls 99

B.10 ^{13}C-Verschiebungen der moekularen Pinzette mit Dicyanobenzol100

B.11 Wirt-Gast-Wechselwirkungen 101

B.12 Drehung des Dicyanobenzol-Gastmoleküls 101

B.13 ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan 102

B.14 Verwendete Strukturen 104

Anhang B

Tabellen

Tabelle B.1: „Sparsity“ der konvergierten Dichtematrix **P** und Überlappungsmatrix **S** im Vergleich. DNA-Fragment mit 6 Basenpaaren (HF/6-31G*).

Kriterium	Sparsity in Prozent	
	P	**S**
10^{-6}	59.2	92.5
10^{-7}	39.7	91.0
10^{-8}	21.9	89.6
10^{-9}	9.7	88.8

Tabelle B.2: Verwendete Basissätze.

3-21G [65]:	H	(5s)/[2s]
	C	(6s3p)/[3s2p]
	N	(6s3p)/[3s2p]
6-31G* [65]:	H	(9s)/[2s]
	C	(10s4p1d)/[3s2p1d]
	N	(14s3p)/[5s1p]
SVP [66]:	H	(4s1p)/[2s1p]
	C	(7s4p1d)/[3s2p1d]
	N	(7s4p1d)/[3s2p1d]
TZP [66]:	H	(5s1p)/[3s1p]
	C	(10s6p1d)/[6s3p1d]
	N	(10s6p1d)/[6s3p1d]
TZ2P [66]:	H	(5s2p1d)/[3s2p1d]
	C	(10s6p2d1f)/[6s3p2d1f]
	N	(10s6p2d1f)/[6s3p2d1f]
QZ2P [66]:	H	(7s2p1d)/[4s2p1d]
	C	(11s7p2d1f)/[6s4p2d1f]
	N	(11s7p2d1f)/[6s4p2d1f]

Tabelle B.3: ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol-Gastmolekül. Struktur: HF/6-31G* (siehe Text). Alle Verschiebungen in ppm relativ zu TMS.

	Monomer $\delta^{(a)}$			Dimer $\Delta_{Di}{}^{(b)}$		$\delta^{(c)}$	Trimer $\Delta_{Tri}{}^{(d)}$	$\delta^{(e)}$
	3-21G	SVP	TZP	3-21G	SVP	TZP + Δ_{Di}^{SVP}	3-21G	TZP + Δ_{Di}^{SVP} + Δ_{Tri}^{3-21G}
H_1	7.6	7.3	7.5	-0.4	-0.4	7.1	0.1	7.2
H_2	6.8	6.3	6.5	-1.4	-1.5	5.0	-0.1	4.9
H_3	6.8	6.3	6.5	-1.4	-1.5	5.0	-0.1	4.9
H_4	7.3	7.0	7.2	-0.4	-0.4	6.8	0.0	6.8
H_5	4.1	3.9	4.0	-0.2	-0.2	3.8	-0.1	3.7
H_6	7.7	7.4	7.6	-0.3	-0.3	7.3	-0.5	6.8
H_7	4.0	3.8	3.9	-0.5	-0.6	3.3	-0.3	3.0
H_8	7.1	6.9	7.1	-0.2	-0.2	6.9	-0.2	6.7
H_{21}	7.3	7.1	7.3	-0.2	-0.3	7.0	0.0	7.0
H_{22}	4.1	3.9	4.0	-0.5	-0.6	3.4	0.2	3.6
H_{23}	8.1	7.8	8.0	-0.2	-0.3	7.7	0.2	7.9
H_{24}	4.2	4.0	4.2	-0.2	-0.2	4.0	0.2	4.2
H_{25a}	2.7	2.1	2.2	-0.2	-0.2	2.0	0.3	2.3
H_{25i}	2.8	2.2	2.3	-0.2	-0.1	2.2	0.2	2.4
H_{26a}	2.7	2.1	2.2	-1.0	-1.0	1.2	0.5	1.7
H_{26i}	2.5	1.9	2.0	-2.1	-2.6	-0.6	0.2	-0.4
H_a	5.6	5.1	5.3	-0.3	-0.4	4.9	0.0	4.9
H_b	2.6	1.5	1.7	-0.3	-0.4	1.3	0.1	1.4

(a) ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Monomers.

(b) Aus der Dimerstruktur resultierende inkrementelle Einflüsse (siehe Text, Gl. (4.1)).

(c) ^{1}H-NMR-Verschiebungen berechnet aus (a) und (b).

(d) Aus der Trimerstruktur resultierende inkrementelle Einflüsse (siehe Text).

(e) ^{1}H-NMR-Verschiebungen berechnet aus (a), (b) und (c).

Tabelle B.4: ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit dem Experiment. Struktur: HF/6-31G*.

	Festkörper-NMR	Ab-initio		
		Monomer[(a)]	Dimer[(b)]	Trimer[(c)]
$H_{2,3,14,15}$	4.9	6.5	5.0	4.9
$H_{arom.}$(Wirt)	7.1-7.2	7.1-8.0	6.8-7.7	6.7-7.9
$H_{Brückenkopf}$	3.8	3.9-4.2	3.3-4.0	3.0-4.2
$H_{25,28}$	2.0-3.8	2.2-2.3	2.0-2.2	2.3-2.4
$H_{26,27}$	0.6-2.3	2.0-2.2	-0.6-1.2	-0.4-1.7
H_a	5.6	5.3	4.9	4.9
H_b	2.0	1.7	1.3	1.4

(a) GIAO-HF/TZP

(b) GIAO-HF/TZP + Δ_{Di}^{SVP} (siehe Tabelle B.3).

(c) GIAO-HF/TZP + Δ_{Di}^{SVP} + Δ_{Tri}^{3-21G} (siehe Tabelle B.3).

Tabelle B.5: ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Tetracyanobenzol-Gastmolekül. Struktur: HF/6-31G* (siehe Text). Alle Verschiebungen in ppm relativ zu TMS.

	Monomer $\delta^{(a)}$			Dimer $\Delta_{Di}{}^{(b)}$		$\delta^{(c)}$
	3-21G	SVP	TZP	3-21G	SVP	TZP + Δ_{Di}^{SVP}
H_{15}	6.9	6.3	6.6	-1.4	-1.7	4.9
H_{16}	7.5	7.2	7.4	-0.4	-0.4	7.0
H_{17}	4.3	4.0	4.2	-0.2	-0.2	4.0
H_{18}	8.1	7.8	8.0	-0.2	-0.3	7.7
H_{19}	4.2	3.9	4.1	-0.6	-0.7	3.4
H_{20}	7.4	7.0	7.3	-0.2	-0.3	7.0
H_{27a}	2.8	2.2	2.3	-1.0	-1.0	1.3
H_{27i}	2.5	1.9	2.0	-2.4	-3.0	-1.0
H_{28a}	2.7	2.1	2.2	-0.2	-0.2	2.0
H_{28i}	2.9	2.2	2.3	-0.1	-0.1	2.2
H_a	2.6	1.3	1.7	-0.4	-0.5	1.2

(a) ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Monomers.

(b) Aus der Dimerstruktur resultierende inkrementelle Einflüsse (siehe Text, Gl. (4.1)).

(c) ^{1}H-NMR-Verschiebungen berechnet aus (a) und (b).

Tabelle B.6: ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Tetracyanobenzol relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit dem Experiment. Struktur: HF/6-31G*.

	Festkörper-NMR	Ab-initio	
		Monomer[a]	Dimer[b]
$H_{8,9,20,21}$	6.9	7.3	7.0
$H_{6,11,18,23}$	6.9	8.0	7.7
$H_{1,4,13,16}$	6.9	7.4	7.0
$H_{5,12,17,24}$	4.0	4.2	4.0
$H_{7,10,19,22}$	4.0	4.1	3.4
$H_{2,3,14,15}$	4.9	6.6	4.9
$H_{25,26,27,28}$	-0.1; 1.8	2.0-2.3	-1.0-2.2
H_a	2.0	1.7	1.2

(a) GIAO-HF/TZP

(b) GIAO-HF/TZP + Δ_{Di}^{SVP} (siehe Tabelle B.5).

Tabelle B.7: ^{1}H-Verschiebungen der molekularen Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit dem Experiment. Struktur: HF/6-31G*.

	Festkörper-NMR	Ab-initio	
		Monomer	Pentamer
		TZP	TZP+$\Delta^{3-21G\,(a)}_{T_1+T_2}$
$H_{8,9,20,21}$	7.3	7.2-7.4	6.5-7.6
$H_{6,11,18,23}$	7.3	7.8-7.9	7.2-7.9
$H_{1,4,13,16}$	7.3	7.2-7.7	6.8-7.7
$H_{5,12,17,24}$	3.1	4.1-4.2	3.9-4.3
$H_{7,10,19,22}$	3.1	3.9-4.1	3.5-4.4
$H_{2,3,14,15}$	6.0	6.5-6.9	6.8-7.4
$H_{25,26,27,28}$	2.4; 4.2	2.0-2.3	2.0-2.7
$H_{29,30,31,32}$	3.7	3.2-3.9	2.7-3.5

(a) $\Delta^{3-21G}_{T_1+T_2}$ siehe Tabelle B.13.

Tabelle B.8: ^{1}H-Verschiebungen (in ppm, relativ zu TMS) des optimierten Dicyanobenzol-Gastmoleküls ohne molekulare Pinzette. Optimierte Struktur: HF/6-31G*.

Methode	H_a	C_a	C_c	C_d
GIAO-HF/3-21G	8.3	126.0	114.2	110.7
GIAO-HF/SVP	7.8	135.7	121.3	111.2
GIAO-HF/TZP	8.0	141.4	126.8	121.6
GIAO-HF/TZ2P	8.1	142.2	127.5	120.6
GIAO-HF/QZ2P	8.1	142.7	127.8	121.6
GIAO-MP2/SVP	7.6	124.8	113.2	110.8
GIAO-MP2/TZP	7.7	132.8	120.6	122.1
GIAO-MP2/TZ2P	8.0	134.6	122.1	121.7
GIAO-MP2/QZ2P	8.0	136.2	123.3	123.2

Tabelle B.9: ^{1}H-Verschiebungen (in ppm, relativ zu TMS) des isolierten Dicyanobenzol-Gastmoleküls[(a)].

Methode	H_a	H_b	C_a	C_b	C_c	C_d
GIAO-HF/3-21G	8.2	8.2	125.1	125.6	113.5	111.0
GIAO-HF/SVP	7.7	7.7	134.6	135.2	120.6	111.5
GIAO-HF/TZP	8.0	7.9	140.4	141.0	126.1	121.9
GIAO-HF/TZ2P	8.1	8.0	141.1	141.8	126.8	120.9
GIAO-HF/QZ2P	8.0	8.0	141.7	142.3	127.1	121.9
GIAO-MP2/SVP	7.5	7.5	124.0	124.5	112.7	111.0
GIAO-MP2/TZP	7.7	7.6	132.0	132.6	120.1	122.2
GIAO-MP2/TZ2P	7.9	7.9	133.8	134.3	121.6	121.8
GIAO-MP2/QZ2P	7.9	7.9	135.4	135.9	122.8	123.3

[(a)] Strukturelle Parameter übernommen aus der Struktur des Wirt-Gast-Systems (HF/6-31G*).

Tabelle B.10: ^{1}H-Verschiebungen und ^{13}C-Verschiebungen (in ppm, relativ zu TMS) des Dicyanobenzol-Gastmoleküls in der molekularen Pinzette[a].

Methode	H_a	H_b	C_a	C_b	C_c	C_d
GIAO-HF/3-21G	5.6	2.6	121.8	122.4	109.3	111.9
GIAO-HF/SVP	5.1	1.5	131.5	131.2	116.0	112.9
GIAO-HF/TZP	5.3	1.7	137.1	137.5	121.3	123.3
GIAO-HF/TZ2P[b]	5.4	1.8	137.9	138.2	122.0	122.2
GIAO-HF/QZ2P[b]	5.4	1.8	138.4	138.8	122.3	123.2
GIAO-MP2/SVP[b]	4.9	1.3	120.7	121.0	107.9	112.3
GIAO-MP2/TZP[b]	5.1	1.5	128.8	129.0	115.4	123.5
GIAO-MP2/TZ2P[b]	5.3	1.7	130.5	130.8	116.8	123.1
GIAO-MP2/QZ2P[b]	5.3	1.7	132.1	132.4	118.1	124.6
Festkörperexperiment	5.6	2.0	129.5	128.6		

[a] Strukturelle Parameter übernommen aus der Struktur des Wirt-Gast-Systems (HF/6-31G*).

[b] NMR-Verschiebungen berechnet über intermediäres Referenzsystem.

Tabelle B.11: ^{1}H-Verschiebungen (in ppm, relativ zu TMS) der molekularen Pinzette mit Dicyanobenzol (GIAO-HF/TZP), Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen.

	$\delta_{Isoliert}$[a]	Δ_1[b]	Δ_2[b]	Δ_3[b]	$\delta_{Isoliert} + \Delta_{1+2+3}$[c]	δ_{Gesamt}[d]
H_a	8.0	-0.9	-0.9	-1.0	5.2	5.3
H_b	7.9	-1.2	-3.6	-1.7	1.4	1.7

(a) ^{1}H-NMR-Verschiebungen des aus der molekularen Pinzette isolierten Gastmoleküls (keine weitere Optimierung).

(b) Einflüsse der verschiedenen Fragmente der Pinzette auf die Verschiebungen des Gastmoleküls.

(c) ^{1}H-NMR-Verschiebungen berechnet aus (a) und der Summe von (b).

(d) Direkt berechnete ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Wirt-Gast-Systems.

Tabelle B.12: Drehung des Dicyanobenzol-Gastmoleküls in der molekularen Pinzette (Energien in kJ/mol). Struktur: HF/3-21G (siehe Text).

Methode/Basis	TS1 (180°)	TS2 (60°)
HF/SVP	129	4
B3LYP/SVP	92	4
RI-MP2/SVP	113	21

Tabelle B.13: ^{1}H-Verschiebungen (in ppm, relativ zu TMS) der molekularen Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan. Struktur: HF/6-31G*.

	Monomer		Pentamer					
	δ		Δ_{T_1}	Δ_{T_2}	$\Delta_{T_1+T_2}$	δ		
	3-21G[a]	TZP[a]	3-21G[b]			3-21G + $\Delta^{3-21G(c)}_{T_1+T_2}$	TZP + $\Delta^{3-21G(c)}_{T_1+T_2}$	3-21G[d]
H_1	7.7	7.5	-0.2	-0.5	-0.7	7.0	6.8	7.1
H_2	7.3	6.9	-0.1	0.0	-0.1	7.2	6.8	7.2
H_3	7.2	6.9	-0.1	0.6	0.5	7.7	7.4	7.7
H_4	7.8	7.7	-0.1	0.1	0.0	7.8	7.7	7.8
H_5	4.3	4.2	-0.2	-0.1	-0.3	4.0	3.9	4.1
H_6	7.9	7.8	-0.2	-0.2	-0.4	7.5	7.4	7.6
H_7	4.1	3.9	0.0	-0.1	-0.1	4.0	3.8	4.1
H_8	7.3	7.2	-0.2	-0.1	-0.3	7.0	6.9	7.1
H_9	7.5	7.4	-0.1	-0.1	-0.2	7.3	7.2	7.4
H_{10}	4.2	4.1	0.0	-0.1	-0.1	4.1	4.0	4.2
H_{11}	7.9	7.8	-0.1	0.0	-0.1	7.8	7.7	7.9
H_{12}	4.1	4.1	-0.2	0.4	0.2	4.3	4.3	4.6
H_{13}	7.3	7.2	-0.1	0.5	0.4	7.7	7.6	7.8
H_{14}	6.8	6.5	-0.1	0.6	0.5	7.3	7.0	7.3
H_{15}	6.8	6.5	-0.1	0.6	0.5	7.3	7.0	7.3
H_{16}	7.4	7.3	-0.1	0.3	0.2	7.6	7.5	7.7
H_{17}	4.2	4.1	0.0	-0.1	-0.1	4.1	4.0	4.1
H_{18}	7.9	7.9	0.0	0.0	0.0	7.9	7.9	7.9
H_{19}	4.2	4.1	0.2	0.1	0.3	4.5	4.4	4.3
H_{20}	7.5	7.4	0.2	0.0	0.2	7.7	7.6	7.5
H_{21}	7.3	7.2	-0.7	0.0	-0.7	6.6	6.5	6.5
H_{22}	4.1	4.0	-0.5	0.0	-0.5	3.6	3.5	3.3
H_{23}	7.9	7.8	-0.5	-0.1	-0.6	7.3	7.2	7.3
H_{24}	4.2	4.2	-0.2	-0.1	-0.3	3.9	3.9	4.0

Fortsetzung siehe Seite 103

Fortsetzung von Seite 102.

	Monomer		Pentamer					
	δ		Δ_{T_1}	Δ_{T_2}	$\Delta_{T_1+T_2}$	δ		
	3-21G[a]	TZP[a]	3-21G[b]			3-21G + $\Delta^{3-21G\,(c)}_{T_1+T_2}$	TZP + $\Delta^{3-21G\,(c)}_{T_1+T_2}$	3-21G[d]
H_{25a}	2.7	2.2	-0.1	-0.1	-0.2	2.5	2.0	2.6
H_{25i}	2.8	2.3	-0.1	-0.1	-0.2	2.6	2.1	2.6
H_{26a}	2.7	2.2	0.2	-0.1	0.1	2.8	2.3	2.8
H_{26i}	2.5	2.0	0.7	0.0	0.7	3.2	2.7	3.1
H_{27a}	2.8	2.3	0.0	0.0	0.0	2.8	2.3	2.8
H_{27i}	2.7	2.2	0.1	0.0	0.1	2.8	2.3	2.7
H_{28a}	2.6	2.1	0.0	0.2	0.2	2.8	2.3	2.8
H_{28i}	2.8	2.3	0.0	0.0	0.0	2.8	2.3	2.7
H_{29}	4.0	3.2	-0.1	0.0	-0.1	3.9	3.1	3.8
H_{30}	4.6	3.9	-0.3	-0.1	-0.4	4.2	3.5	4.2
H_{31}	4.1	3.4	-0.2	-0.1	-0.3	3.8	3.1	4.0
H_{32}	4.1	3.3	-0.4	-0.2	-0.6	3.5	2.7	3.8

(a) ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Monomers.

(b) Inkrementelle Einflüsse.

(c) ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Pentamers. Berechnung über inkrementelle Einflüsse.

(d) ^{1}H-NMR-Verschiebungen des Pentamers. Direkte Berechnung.

Tabelle B.14: Energien der verwendeten Strukturen.

Molekül	Methode/Basis	Energie [a.u.]
TMS	HF/SVP	-447.230338
	BP86/SVP	-449.009656
	HF/6-31G*	-447.413555
Toluol	HF/SVP	-269.545534
	BP86/SVP	-271.377699
Dicyanobenzol	HF/6-31G*	-414.169253
Pinzette mit Dicyanobenzol:		
Monomer	HF/6-31G*	-2174.737728
Dimer[(a)]	HF/SVP	-4346.215518
Trimer[(a)]	HF/3-21G	-6487.948786
TS1	HF/3-21G	-2162.609516
TS2	HF/3-21G	-2162.649827
Pinzette mit Tetracyanobenzol:		
Monomer	HF/6-31G*	-2358.183947
Dimer[(a)]	HF/SVP	-4712.800059
Pinzette mit Tetracyano-p-benzochinodimethan:		
Monomer	HF/6-31G*	-2435.046399
Pentamer[(a)]	HF/3-21G	-12107.473205

[(a)] Kein stationärer Punkt.

Anhang C

Akronyme, Symbole, Einheiten

C.1 Akronyme

AO	Atomorbital
CFMM	Continuous Fast Multipole Method
CPHF	Coupled-Perturbed-HF
CPU	Central Processing Unit
CPSCF	Coupled-Perturbed Self-Consistent-Field
DFT	Density Functional Theory
FMM	Fast Multipole Method
GIAO	Gauge Including Atomic Orbitals
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IGLO	Individual Gauge for Localized Orbitals
LORG	Localized Orbitals/Local Origin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MAS	Magic Angle Spinning
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
MO	Molekülorbital

MPn	Møller-Plesset-Störungstheorie n-ter Ordnung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
RI	Resolution of Identity
SCF	Self Consistent Field
SVP	Split Valence Polarisation
TMS	Tetramethylsilan
TZP	Triple Zeta Polarisation
TZ2P	Triple Zeta Double Polarisation
QZ2P	Quadruple Zeta Double Polarisation

C.2 Symbole

a, b	Indizes virtueller Spinorbitale
A, B	Kernindizes
$\mathbf{C}$, $c_{\mu i}$	Matrix bzw. Elemente der Entwicklungskoeffizienten (HF-Theorie).
$\mathbf{C}$	Matrixmultiplikationen: Produktmatrix
ΔE	Energiedifferenz
Δ	Laplace-Operator
δ	relative chemische Verschiebung
E	Energie
ε, ε_i	Matrix der Orbitalenergien bzw. Orbitalenergie
$\hat{f}$	Fockoperator
$\mathbf{F}$, $F_{\mu\nu}$	Fock-Matrix bzw. Elemente der Fock-Matrix
$\hat{h}$	Einelektronenoperator
$\mathbf{h}$, $h_{\mu\nu}$	Einelektronenmatrix bzw. Elemente der Einelektronenmatrix
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamilton-Operator
$\hat{\mathcal{H}}'$	Störoperator
i, j, k, l	Indizes besetzter Spinorbitale
$\langle ij\|kl\rangle$	$= \int dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1)\varphi_j^*(x_2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_k(x_1)\varphi_l(x_2)$
$\langle ij\|\|kl\rangle$	$= \langle ij\|kl\rangle - \langle ij\|lk\rangle$
$\hat{J}$	Coulomb-Operator

$\hat{K}$	Austauschoperator
μ, ν, σ, ρ	Basisfunktionen-Indizes
φ_i	Spinorbital
$\mathbf{P}$, $P_{\mu\nu}$	Dichtematrix bzw. Elemente der Dichtematrix
$\mathcal{O}$(N)	Ordnung N
Ψ	Wellenfunktion
Ψ_{occ}^{virt}	angeregte Determinante
$\mathbf{r}$	Abstand
$\mathbf{S}$, $S_{\mu\nu}$	Überlappungsmatrix bzw. Elemente der Überlappungsmatrix
σ	Abschirmtensor
t_{ij}^{ab}	Amplituden der Doppel-Anregungen
$Tr(\mathbf{A})$	Spur der Matrix $\mathbf{A}$
χ_ν	Basisfunktion
$\sum_{ij}$	$= \sum_i \sum_j$
$\sum_{i \neq j}$	$= \sum_i \sum_{j \neq i}$

C.3 Einheiten

Energie	1 a.u.	=	1 H (Hartree)	=	2625.4 kJ/mol
Länge	1 a.u.	=	52.9177 pm	=	0.529177 Å

Literaturverzeichnis

[1] C. A. White und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994).

[2] C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon; *Chem. Phys. Lett.* **230**, 8 (1994).

[3] M. Challacombe, E. Schwegler und J. Almlöf; *J. Chem. Phys.* **104**, 4685 (1996).

[4] Y. H. Shao, C. A. White und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **114**, 6572 (2001).

[5] C. Ochsenfeld und M. Head-Gordon; *Chem. Phys. Lett.* **270**, 399 (1997).

[6] C. Ochsenfeld, C. A. White und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **109**, 1663 (1998).

[7] C. Ochsenfeld; *Chem. Phys. Lett.* **327**, 216 (2000).

[8] G. E. Scuseria; *J. Phys. Chem. A* **103**, 4782 (1999).

[9] J. Kussmann und C. Ochsenfeld; Publikation in Vorbereitung.

[10] F. London; *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).

[11] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth und U. Naatz; *Angew. Chem.* **108**, 1195 (1996).

[12] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese und J. Benet-Buchholz; *Chem. Eur. J.* **5**, 1700 (1999).

[13] C. Jasper, T. Schrader, J. Panitzky und F.-G. Klärner; *Angew. Chem.* **114**, 1411 (2002).

[14] F. Koziol und C. Ochsenfeld; in Zusammenarbeit mit F.-G. Klärner und T. Schrader.

[15] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess; *Multidimensional Solid State NMR and Polymers,* Academic Press, New York 1994.

[16] I. Schnell, A. Lupulescu, S. Hafner, D. E. Demco und H. W. Spiess; *J. Magn. Reson.* **133**, 61 (1998).

[17] I. Schnell, S. P. Brown, H. Y. Low, H. Ishida und H. W. Spiess; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11784 (1998).

[18] S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner und H. W. Spiess; *Angew. Chem.* **113**, 740 (2001).

[19] C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach und F.-G. Klärner; *Solid State Nuc. Mag. Res.* **22**, 128 (2002).

[20] S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen und H. W. Spiess; *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6712 (1999).

[21] A. M. Gil, M. H. Lopes, C. P. Neto und J. Rocha; *Solid State Nuc. Mag. Res.* **15**, 59 (1999).

[22] L. N. J. Rodriguez, S. M. De Paul, C. J. Barrett, L. Reven und H. W. Spiess; *Adv. Mater.* **12**, 1934 (2000).

[23] Y. Ishii und R. Tycko; *J. Magn. Reson.* **142**, 199 (2000).

[24] K. Yamauchi, S. Kuroki, K. Fujii und I. Ando; *Chem. Phys. Lett.* **324**, 435 (2000).

[25] S. P. Brown, X. X. Zhu, K. Saalwächter und H. W. Spiess; *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4275 (2001).

[26] A. Samoson, T. Tuherm und Z. Gan; *Solid State Nuc. Mag. Res.* **20**, 130 (2001).

[27] C. Ochsenfeld; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2153 (2000).

[28] C. Ochsenfeld, S. P. Brown, I. Schnell, J. Gauss und H. W. Spiess; *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2597 (2001).

[29] J. Almlöf, K. Faegri, Jr. und K. Korsell; *J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982).

[30] M. Häser und R. Ahlrichs; *J. Comput. Chem.* **10**, 104 (1989).

[31] V. Dyczmons; *Theoret. Chim. Acta* **28**, 307 (1973).

[32] A. D. Becke; *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

[33] E. Schwegler und M. Challacombe; *J. Chem. Phys.* **105**, 2726 (1996).

[34] J. C. Burant, G. E. Scuseria und M. J. Frisch; *J. Chem. Phys.* **105**, 8969 (1996).

[35] E. Schwegler, M. Challacombe und M. Head-Gordon; *J. Chem. Phys.* **106**, 9708 (1997).

[36] D. Cremer und J. Gauss; *J. Comput. Chem.* **7**, 274 (1986).

[37] A. Szabo und N. S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry,* Dover Publications, Mineola 1996.

[38] J. Čížek; *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).

[39] C. Møller und M. S. Plesset; *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[40] J. Olsen, P. Jorgensen, T. Helgaker und O. Christiansen; *J. Chem. Phys.* **112**, 9736 (2000).

[41] J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch und P. Jorgensen; *J. Chem. Phys.* **105**, 5082 (1996).

[42] M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki; *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).

[43] O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen; *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514 (1993).

[44] F. Weigend und M. Häser; *Theor. Chem. Acc.* **97**, 331 (1997).

[45] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).

[46] L. D. Landau und E. M. Lifshitz; *Lehrbuch der Theoretischen Physik,* Band II, Akademie Verlag, Berlin 1976.

[47] H. Friebolin; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie,* VCH Verlagsgesellschaft 1992.

[48] N. F. Ramsay; *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).

[49] N. F. Ramsay; *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953).

[50] siehe z. B.: T. Helgaker, M. Jaszuński und K. Ruud; *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999).

[51] siehe z. B.: J. Gauss und J. F. Stanton; *Adv. Chem. Phys.* **123**, 355 (2002).

[52] W. Kutzelnigg; *J. Mol. Struc.* **202**, 11 (1989).

[53] W. Kutzelnigg; *Isr. J. Chem.* **19**, 193 (1980).

[54] M. Schindler und W. Kutzelnigg; *J. Chem. Phys.* **76**, 1919 (1982).

[55] A. E. Hansen und T. D. Bouman; *J. Chem. Phys.* **82**, 5035 (1985).

[56] R. Ditchfield; *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).

[57] K. Wolinski, J. F. Hinton und P. Pulay; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).

[58] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis und H. Horn; *Theoret. Chim. Acta* **83**, 455 (1992).

[59] J. Gauss; *Chem. Phys. Lett.* **191**, 614 (1992).

[60] M. Kollwitz und J. Gauss; *Chem. Phys. Lett.* **260**, 639 (1996).

[61] M. Kollwitz, M. Häser und J. Gauss; *J. Chem. Phys.* **108**, 8295 (1998).

[62] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery; *Numerical Recipes in C, Second Edition,* Cambridge University Press, Cambridge 1992.

[63] J. Kong, C. A. White, A. I. Krylov, C. D. Sherrill, R. D. Adamson, T. R. Furlani, M. S. Lee, A. M. Lee, S. R. Gwaltney, T. R. Adams, H. Daschel, W. Zhang, P. P. Korambath, C. Ochsenfeld, A. T. B. Gilbert, G. S. Keziora, D. R. Maurice, N. Nair, Y. Shao, N. A. Besley, P. E. Maslen, J. P. Dombroski, J. Baker, E. F. C. Byrd, T. v. Voorhis, M. Oumi, S. Hirata, C.-P. Hsu, N. Ishikawa, J. Florian, A. Warshel, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. und J. A. Pople; *J. Comput. Chem.* **21**, 1532 (2000).

[64] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel; *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).

[65] J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).

[66] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).

[67] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).

Publikationen

- S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner und H. W. Spiess; *Angew. Chem.* **113**, 740 (2001)
- C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach und F.-G. Klärner; *Solid State Nuc. Mag. Res.* **22**, 128 (2002).

Akademische Lehrer

E. Bartsch, T. Basché, H.-J. Butt, M. Dräger, J. Gauß, P. Gütlich, K. G. Heumann, K.-L. Kratz, H. Kunz, H. Meier, M. Maskos, K. Müllen, C. Ochsenfeld, J. Okuda, H. Sillescu, W. Tremel, K. K. Unger

Lebenslauf

Name	Felix Koziol
Geburtsdatum	7. April 1975 in Heilbronn/N.
Eltern	Dipl.-Vw. Wilfried Koziol
	Ingeborg Koziol, geb. Veigel
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

1981-1983	Waldorfschule Mannheim
1983-1987	Waldorfschule Mainz
1987-1994	Bischöfliches Willigis-Gymnasium Mainz
1994	Abiturprüfung
1994-1995	Zivildienst, Ev. Kirchengemeinde Mainz-Finthen
Okt. 1995 - Dez. 1999	Chemiestudium an der Universität Mainz
Dez. 1999	Abschluß der Diplom-Prüfungen
Jan. 2000 - Aug. 2000	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie, AK Theoretische Chemie, Prof. Dr. J. Gauss, Universität Mainz, Betreuer: Dr. C. Ochsenfeld
Sept. 2000	Beginn der Promotion am Institut für Physikalische Chemie, AK Theoretische Chemie, Prof. Dr. J. Gauss, Universität Mainz, Betreuer: Dr. C. Ochsenfeld
März 2002	Wechsel mit Herrn Prof. Dr. C. Ochsenfeld an die Universität Tübingen, Fortsetzung der Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung Theoretische Chemie, Prof. Dr. C. Ochsenfeld, Universität Tübingen