

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Masterarbeit

**Minima und Schnitte von  
DFT/MRCI-Potentialhyperflächen:  
Parallele Implementierung und  
Anwendung eines numerischen  
Suchalgorithmus**

Larissa Pohler  
Matrikelnummer 1920367

angefertigt am  
Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Zeitraum: 11.2011-03.2012

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Christel Marian
2. Gutachter: Herr Jun.-Prof. Dr. Jörg Tatchen



Hiermit erkläre ich an Eides statt, diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst zu haben. Alle Quellen wurden angegeben und wörtlich oder sinngemäß übernommene Stellen kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde bisher bei keiner anderen Prüfungsstelle vorgelegt und nicht veröffentlicht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Potentialhyperfläche . . . . .	3
2.1.1. Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	3
2.1.2. Charakteristische Punkte auf Potentialhyperflächen . . . . .	4
2.1.3. Gradienten . . . . .	5
2.1.4. Hesse-Matrix . . . . .	6
2.1.5. Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	7
2.2. Minimierungsalgorithmen . . . . .	7
2.2.1. Line-Search . . . . .	8
2.2.2. Steepest Descent . . . . .	9
2.2.3. Conjugate Gradient . . . . .	11
2.2.4. Newton-like Methods . . . . .	12
2.3. Methoden zum Auffinden von Minimumsenergie einer Kreuzung . . . . .	16
2.3.1. Penalty function method . . . . .	16
2.3.2. Gradient projection method . . . . .	17
2.3.3. Lagrange Multiplikator . . . . .	17
2.3.4. Auf Newton-Raphson basierend . . . . .	18
2.4. DFT/MRCI . . . . .	20
2.4.1. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	20
2.4.2. Multi-Referenz-Konfiguration-Wechselwirkung . . . . .	23
2.4.3. DFT/MRCI . . . . .	23
<b>3. Implementierung</b>	<b>25</b>
3.1. Prozedurale Programmiersprachen - FORTRAN . . . . .	26
3.1.1. Einleitung und Historie . . . . .	26
3.1.2. Struktur . . . . .	27
3.2. Parallele Programmierung - Message Passing Interface . . . . .	28
3.3. Programm . . . . .	30
3.3.1. Auffinden eines Minimums auf einer Potentialhyperfläche . . . . .	30
3.3.2. Auffinden eines MECPs . . . . .	32
3.3.3. Eingabedateien . . . . .	33
<b>4. Anwendung</b>	<b>37</b>
4.1. Phenylkation . . . . .	37
4.2. Meta-Xylylen . . . . .	42
4.3. 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin . . . . .	45

## *Inhaltsverzeichnis*

4.4. Konvergenz und Skalierung . . . . .	50
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>51</b>
5.1. Zusammenfassung . . . . .	51
5.2. Erweiterungs- und Optimierungsmöglichkeiten . . . . .	52
<b>A. Abkürzungen und Synonyme</b>	<b>53</b>
<b>B. Daten</b>	<b>55</b>
<b>C. Danksagung</b>	<b>71</b>

# 1. Einleitung

Wenn man sich für verschiedene physikalische Eigenschaften eines Moleküls interessiert, ist es mitunter wichtig, die Geometrie/das Aussehen des Moleküls unter bestimmten Bedingungen zu kennen bzw. vorhersagen zu können. Dabei möchte man z.B. Aussagen bzgl. Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls treffen, also über die stabilste Geometrie eines Moleküls. Eine optimale Geometrie ist dann erreicht, wenn die Gesamtenergie des Moleküls in dieser Konfiguration möglichst gering ist. Wenn man also die Geometrie optimieren möchte, muss man die Energie eines Moleküls minimieren.

Neben Geometrieminima verschiedener Zustände, kann es auch nützlich sein, die optimale Geometrie einer Kreuzung von zwei Zuständen zu kennen. Dies ist beispielsweise wichtig, um Zustandsübergänge besser zu verstehen.

Für das Auffinden eines Energieminimums gibt es verschiedene Algorithmen. In den meisten Methoden werden Gradienten verwendet. Auch in dieser Arbeit werden Verfahren verwendet, die den Gradienten zur Optimierung der Geometrie benötigen. In der Arbeit wurde hierfür ein numerischer Gradient verwendet, da es zur Zeit noch keinen analytischen Gradienten für die hier verwendete quantenchemische Rechenmethode, das DFT/MRCI-Verfahren, gibt.

Der Vorteil, den das DFT/MRCI-Verfahren gegenüber anderen Rechenmethoden liefert, ist der Multi-Konfigurations-Ansatz. Es hat sich gezeigt, dass sich hiermit auch gute Rechenergebnisse für angeregte Zustände erzielen lassen, welche häufig einen multikonfiguralen Charakter besitzen, sowie für Charge-Transfer Zustände. Andere Verfahren, für die es analytische Gradienten gibt, können dies nur bedingt leisten. Deswegen ist es nützlich trotz numerischem Gradient eine Möglichkeit zu haben mit Hilfe von DFT/MRCI eine Geometrie zu optimieren.

Um Zeit einzusparen wird ein parallel berechneter numerischer Gradient verwendet, um Energieminima aufzufinden. Ausgehend von dem bestehenden parallelen Programm zum Auffinden von Zustandsminima, wurde eine Methode implementiert, mit der die Minimumsgeometrie für die Kreuzung zweier Zustände unterschiedlicher Multiplizität ermittelt werden kann. Gerade bei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, bei denen der Übergang "verboten" ist, ist es interessant zu sehen, wie der minimale Kreuzungspunkt beschaffen ist, um einen Übergang besser erklären zu können.

Die entwickelte Methode wird anhand des Phenylkations getestet. Es wird die Minimumsgeometrie für den Grundzustand, für den ersten angeregten Triplett-Zustand und für die Kreuzung dieser beiden Zustände ermittelt und mit Referenzwerten verglichen.

Als umfassendes Beispiel wird das Molekül 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin untersucht.

## 1. Einleitung

Hierfür werden Minimumsgeometrien des Grundzustands, der ersten beiden angeregten Singulett- und Triplett-Zustände, sowie relevante Kreuzungen bestimmt. Dies wurde sowohl mit der DFT/MRCI-Methode berechnet, als auch mit TDDFT bzw. DFT. Die erhaltenen Energien und Geometrien werden ausgewertet.

Zusätzlich wurden noch Untersuchungen bzgl. der Minimumzustandsgeometrien vom Triplett Grundzustand und des ersten Singulett-Zustand von Meta-Xylylen vorgenommen, da dieses Beispiel eine besonders interessante Struktur der Zustände aufweist und mit anderen quantenchemischen Methoden nicht auf einfache Weise berechnet werden kann.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Potentialhyperfläche

Als Potentialhyperfläche bezeichnet man die elektronische Energie als Funktion der Kernkoordinaten bzw. der inneren Kernkoordinaten. Bei den inneren Koordinaten werden die Freiheitsgrade der Translation und Rotation nicht berücksichtigt, da diese keine Auswirkungen auf die Energie haben. Dementsprechend ist eine Potentialhyperfläche  $3N+1$ -dimensional (bzw.  $(3N-5)+1$ ,  $(3N-6)+1$  für die inneren Koordinaten), also je drei Raumkoordinaten für  $N$  Kern und eine Dimension für die Energie.

Eine Potentialhyperfläche kann aufgrund der adiabatischen Näherung konstruiert werden, der Born-Oppenheimer-Näherung.

#### 2.1.1. Born-Oppenheimer-Näherung

In der Born-Oppenheimer-Näherung beruht auf dem großen Masseunterschiedes zwischen Kernen und Elektronen.

Zunächst der allgemeine molekulare Hamilton-Operator (Gl. 2.1)

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1)$$

Der erste und zweite Term steht für die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne. Die letzten drei Terme entsprechen dann der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, sowie der Wechselwirkung zwischen Elektronen und der Wechselwirkung zwischen Kernen.

Aufgrund des Massenunterschieds kann man annehmen, dass sich die Bewegung der Elektronen instantan der Bewegung der Kerne anpasst. Deshalb kann als erste Näherung die Kern- und Elektronenbewegung separiert werden, indem man die Kernkoordinaten festsetzt. Aufgrund der Näherung kann die kinetische Energie der Kerne komplett vernachlässigt werden und die Kern-Kern-Wechselwirkung als konstant betrachtet werden. Daraus folgt dann der elektronische Hamilton-Operator (Gl. 2.2).

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Davon ausgehend kann dann mit quantenchemischen Verfahren die elektronische Energie über die elektronische Schrödingergleichung (Gl. 2.3) bestimmt werden. Durch die

## 2. Grundlagen

Addition des konstanten Terms für die Kern-Kern-Wechselwirkung erhält man die gesamte potentielle Energie des Systems (Gl. 2.4).

$$H_{elec}\Psi_{elec,i} = E_{elec,i}\Psi_{elec,i} \quad (2.3)$$

$$E_{pot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

### 2.1.2. Charakteristische Punkte auf Potentialhyperflächen

Eine mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung gebildete Potentialhyperfläche ist kontinuierlich. Allerdings kann man auf Grund der Dimension eine solche Hyperfläche nur für sehr kleine Moleküle tatsächlich konstruieren, da der Rechenaufwand hierfür sonst zu groß wäre. Vielmehr interessiert man sich für spezielle Punkte, wie z.B. Minima.

Minima und Sattelpunkte werden auch als stationäre Punkte bezeichnet, da hier der

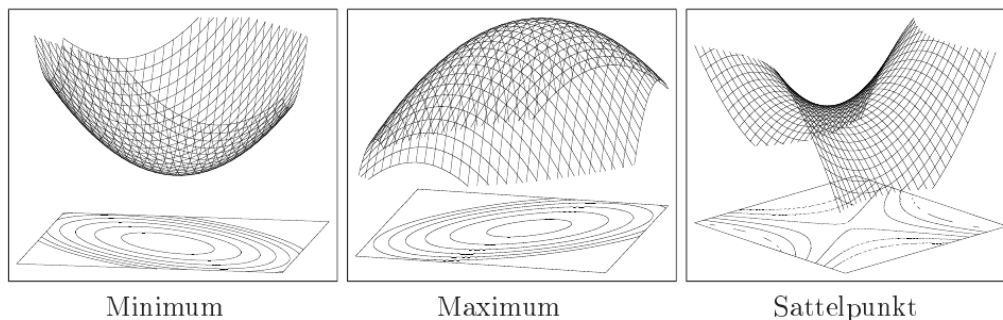


Abbildung 2.1.: Stationäre Punkte auf Potentialhyperflächen [Schneider, 2002]

Gradient den Wert 0 hat. Auf einer Potentialfläche kann es mehrere solcher Punkte geben. Mit gängigen Algorithmen zum Auffinden solcher Punkte findet man allerdings immer nur solche Minima oder Sattelpunkte, die vom gewählten Startpunkt aus erreicht werden können, d.h. zu denen keine Potentialbarriere überwunden werden muss. Man findet also nicht zwangsläufig ein globales Minima, sondern ein lokales.

Um zu erkennen, ob ein Punkt ein Sattelpunkt oder ein Minima ist, benötigt man die 2. Ableitung (siehe 2.1.4).

Neben den stationären Punkten einer Potentialfläche, gibt es noch Kreuzungspunkte von zwei Potentialflächen verschiedener Zustände. Zwei Potentialflächen schneiden sich in einer weiteren Fläche der Dimension  $N-1$  (Für Zustände gleicher Symmetrie  $N-2$ ), die auch Kreuzungssaum genannt wird. Auf dieser Hyperfläche können wieder Minima gesucht werden, um einen Zustandsübergang besser verstehen zu können. Für das Auffinden eines minimalen Kreuzungspunkts (MECP) muss dementsprechend mit einer Nebenbedingung minimiert werden. Diese muss beschreiben, dass sich die Hyperflächen kreuzen. Eine Minimierung mit Nebenbedingungen erfordert andere Algorithmen als eine einfache Minimierung (siehe Abschnitt 2.3).

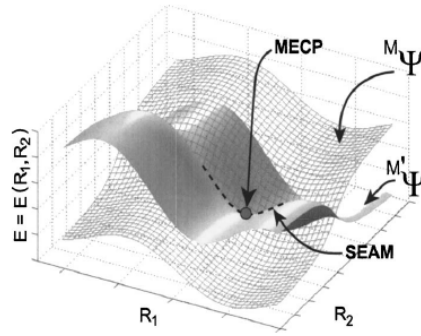


Abbildung 2.2.: Schnitt zweier Potentialhyperflächen. [Chachiyo and Rodriguez, 2005]

### 2.1.3. Gradienten

Der Gradient an einer Potentialfläche wird über die erste Ableitung der Energie in alle Raumrichtungen bestimmt:

$$g(R) = \nabla E(R) \quad (2.5)$$

$$\text{mit } R = (x_1, \dots, x_n) \quad (2.6)$$

Normalerweise würde man einen solchen analytischen Gradienten nutzen um beispielsweise Minima auf Potentialflächen zu finden. Allerdings existiert für die verwendete quantenchemische Methode noch kein analytischer Gradient. Aus diesem Grund werden numerische Gradienten (Gl.2.7) verwendet, welche rechenintensiv sind (3N bzw. 6N) und immer einen Fehler, entsprechend der Näherung, enthalten. Bei numerischen Gradienten unterscheidet man zwischen Zwei-Punkte- (Gl. 2.8) und Drei-Punkte-Gradienten (Gl.2.9) (auch Forward- bzw. Backward- und Central-Gradient genannt)

$$\nabla_k E(R) = \frac{\delta E(R)}{\delta x_k} \approx \frac{\Delta E(R)}{\Delta x_k} \quad (2.7)$$

$$\frac{\Delta E(R)}{\Delta x_k} = \frac{E(R) - E(R')}{h}$$

$$\text{mit } R = (x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n) \text{ und } R' = (x_1, x_2, \dots, x_k + h, \dots, x_n) \quad (2.8)$$

$$\frac{\Delta E(R)}{\Delta x_k} = \frac{E(R') - E(R'')}{2h}$$

$$\text{mit } R' = (x_1, x_2, \dots, x_k + h, \dots, x_n) \text{ und } R'' = (x_1, x_2, \dots, x_k - h, \dots, x_n) \quad (2.9)$$

Gegenüber einem analytischen Gradienten müssen bei numerischen Gradienten immer mehr Energien berechnet werden (3N bzw 6N mal so viele). Der Drei-Punkte-Gradient ist zwar aufwändiger als der Zwei-Punkte-Gradient, allerdings liefert nur er für das Minimum den Wert Null. Der Zwei-Punkte-Gradient liefert hier nur den exakten Wert Null, wenn das Inkrement/Dekrement gegen Null geht. Dies ist allerdings aus ma-

## 2. Grundlagen

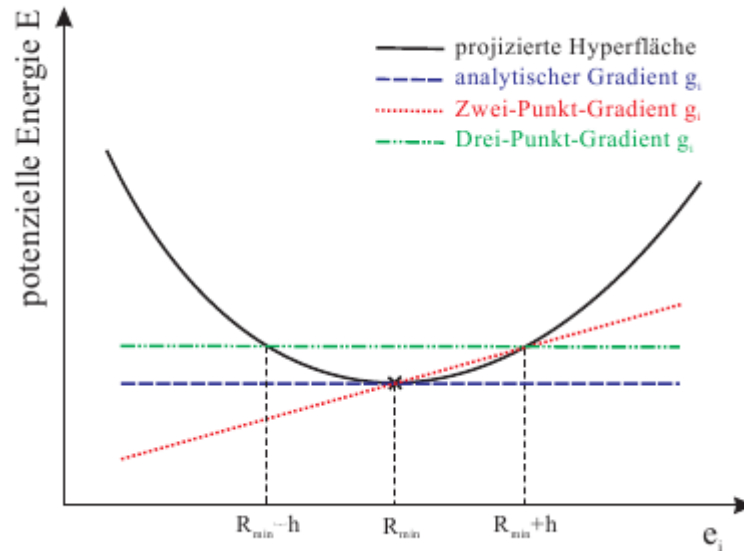


Abbildung 2.3.: Vergleich der verschiedenen Gradienten am Minimum  
[Schneider, 2002]

thematischen Gründen nicht möglich. Allerdings benötigt der Zwei-Punkte-Gradient weniger Einzelpunktrechnungen und die Berechnung kostet somit weniger Rechenzeit.

Für den Bereich nahe des Minimums, also wenn der Zwei-Punkte-Gradient ausreichend klein wird, wird automatisch der Drei-Punkte-Gradient verwendet, sonst ist der Zwei-Punkte-Gradient aus oben genannten Gründen vorzuziehen.

Durch die Parallelisierung ist allerdings die Zeit zur Berechnung eines Drei-Punkte-Gradienten verknüpft mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Prozessoren bzw. dem Aufwand, der durch den Austausch der Informationen unter den Prozessoren entsteht. Somit ist ein Drei-Punkte-Gradient nur soviel zeitaufwändiger als der Zwei-Punkte-Gradient, wie der Informationsaustausch an Rechenzeit in Anspruch nimmt, vorausgesetzt es stehen genügend Prozessoren zur Verfügung, um alle Rechnungen parallel laufen zu lassen.

### 2.1.4. Hesse-Matrix

Als Hesse-Matrix bezeichnet man die zweiten Ableitungen in alle Raumrichtungen (Gl. 2.10).

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\delta E(R)}{\delta x_1 \delta x_1} & \frac{\delta E(R)}{\delta x_1 \delta x_2} & \cdots & \frac{\delta E(R)}{\delta x_1 \delta x_n} \\ \frac{\delta E(R)}{\delta x_2 \delta x_1} & \frac{\delta E(R)}{\delta x_2 \delta x_2} & \cdots & \frac{\delta E(R)}{\delta x_2 \delta x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\delta E(R)}{\delta x_n \delta x_1} & \frac{\delta E(R)}{\delta x_n \delta x_2} & \cdots & \frac{\delta E(R)}{\delta x_n \delta x_n} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Mit Hilfe der Eigenwerte der Hesse-Matrix, die den Schwingungsfrequenzen entsprechen, kann man Aussagen über stationäre Punkte auf einer Potentialhyperfläche treffen. Generell kann man Matrizen in fünf Kategorien an Hand ihrer Eigenwerte  $h_i$  einteilen.

- positiv definit: Alle Eigenwerte sind größer 0.  $\forall i h_i > 0$
- positiv semidefinit: Alle Eigenwerte sind größer oder gleich 0.  $\forall i h_i \geq 0$
- negativ definit: Alle Eigenwerte sind kleiner 0.  $\forall i h_i < 0$
- negativ semidefinit: Alle Eigenwerte sind kleiner oder gleich 0.  $\forall i h_i \leq 0$
- indefinit: Es existieren sowohl positive als auch negative Eigenwerte.

Im Bezug zu kritischen Punkten auf Potentialhyperflächen interessieren die Eigenschaften Definitheit und Indefinitheit. Bei Semidefinitheit einer Matrix kann aus mathematischer Sicht keine Aussage über den Punkt getroffen werden. Allerdings erhält man auf Grund von Rotation und Translation immer Eigenwerte mit dem Wert Null. Um die Eigenschaften eines Punktes auf der Potentialhyperfläche zu betrachten, darf man diese Eigenwerte dementsprechend nicht in Betracht ziehen.

Ist eine Hesse-Matrix positiv definit, handelt es sich um ein lokales Minimum, da die Krümmung in alle Raumrichtungen positiv ist. Bei einer negativ definiten Hesse-Matrix ist der Punkt ein lokales Maximum, da hier die Krümmung in alle Raumrichtungen negativ ist. Bei Indefinitheit handelt es sich um einen Sattelpunkt. Hierbei wird unterschieden, ob es sich um einen Sattelpunkt erster Ordnung handelt, also nur ein negativer Eigenwert vorhanden ist und sonst ausschließlich positive oder ob mehrere negative Eigenwerte vorhanden sind. Dies entspricht dann einem Sattelpunkt höherer Ordnung. In einigen Algorithmen findet die Hesse-Matrix oder die inverse Hesse-Matrix Anwendung. Es ist jedoch aufwändig, diese Matrix komplett analytisch zu berechnen, deswegen gibt es verschiedene Näherungsformeln (siehe Abschnitt 2.2.4).

### 2.1.5. Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung

Für die meisten Punkte auf einer Potentialhyperfläche ist die Born-Oppenheimer-Näherung gültig. Allerdings gibt es Bereiche auf Potentialflächen, bei denen die Kernbewegung nicht vernachlässigt werden kann. Dies ist dann der Fall wenn sich Potentialflächen verschiedener Zustände einander nähern bzw. schneiden (vermiedene Kreuzung, konische Durchschneidung). Hier ist dann die Elektronenbewegung nicht mehr von der Kernbewegung zu trennen, da hier bei einer Kernanordnung mehrere Elektronenkonfigurationen möglich sind.

## 2.2. Minimierungsalgorithmen

Es gibt verschiedene Algorithmen zum Auffinden eines Minimums auf einer Potentialhyperfläche. Im Folgenden sollen Gradientenverfahren und Newton-Verfahren vorgestellt werden. Den meisten Verfahren liegt ein sogenannter Pfadfinderalgorithmus (engl.: "Line Search") zu Grunde.

### 2.2.1. Line-Search

Die “Line-Search”-Methode dient der Schrittweiten-Berechnung in Suchrichtung. Die bereits mit Gradienten-Verfahren o.ä. bestimmte Suchrichtung wird auf die Potentialhyperfläche projiziert. Dies entspricht einem Schnitt der Potentialfläche entlang der Suchrichtung. D.h. die Bestimmung der Schrittweite wird auf eine Minimumsuche für eine eindimensionale Funktion herunter gebrochen. Zur Bestimmung dieses Minimums kann z.B. die inverse parabolische Interpolation genutzt werden und der “Golden Section Search”, diese Methode ist auf Richard Brent zurück zu führen [Brent, 2002] und grob im Algorithmus “Line Search” dargestellt.

---

#### Algorithm 1 Line Search

---

```

{Variablen, Initialisierung }
maxCycle : Maximale Anzahl an Durchläufen
tol : Toleranz für die Genauigkeit
i=0 : Zaehler
Punkte-Tripel P, Q, R (P Startpunkt, für den der Gradient berechnet wurde)
{Start}
{berechne im ersten Schritt Q, R}
Q in Suchrichtung durch eine erste Annahme der Schrittweite
R mit Hilfe des “Golden Ratio Searchs”
Interpoliere die Punkte P, Q, R mit inverser quadratischer Interpolation (ggf. auch
“Goldener Schnitt”), solange bis die Randpunkte das Minimum einschließen
while i < max  $\wedge$  ((Energiedifferenz  $\geq$  E_tol  $\wedge$  Intervallgröße  $\geq$  x_tol)  $\vee$  mittlerer
Punkt hat keine kleinere Energie als ein äußerer Punkt)  $\wedge$  Minimum  $\neq$  mittlerer
Punkt do
    interpoliere neu
    setze Punkte P, Q, R neu
end while

```

---

Bei der inversen quadratischen Interpolation wird eine Parabel durch drei Punkte gelegt und das Minimum/Maximum (also der Scheitelpunkt der Parabel) wird durch folgende Formel bestimmt:

Seien P, Q, R in x-Richtung geordnet

$$x_{min} = x_Q - \frac{1}{2} \frac{(x_Q - x_P)^2(E(x_Q) - E(x_R)) - (x_Q - x_R)^2(E(x_Q) - E(x_P))}{(x_Q - x_P)(E(x_Q) - E(x_R)) - (x_Q - x_R)(E(x_Q) - E(x_P))}$$

Falls das Minimum der quadratischen Interpolation nicht zu einem neuen Minimum im Intervall führt (da z.B. im Intervall auch noch lokale Maxima vorhanden sind oder das neue Minimum außerhalb des Intervalls liegt), wird mit Hilfe des goldenen Schnitts ein neues Intervall festgelegt.

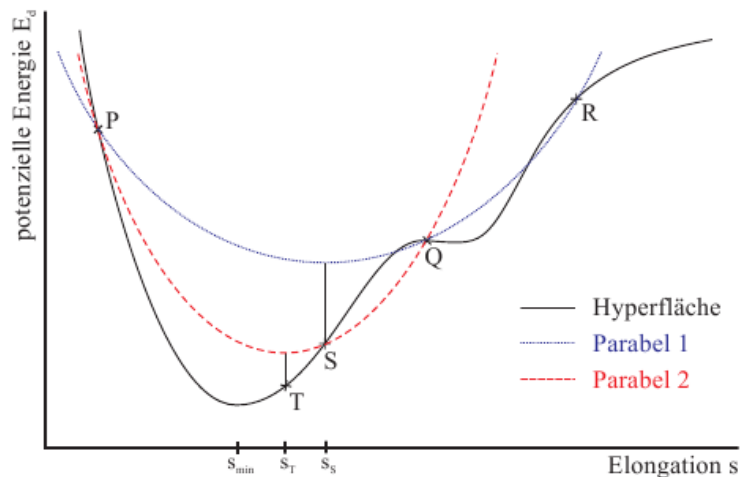


Abbildung 2.4.: Graphische Darstellung der Schritte im “Line Search”:  
P, Q, R: Startpunkte; S: erstes gefundenes Minimum; T: zweites gefundenes Minimum [Schneider, 2002]

## 2.2.2. Steepest Descent

Der “Steepest Descent”-Algorithmus ist, wie der Name schon sagt, eine Methode, die in Richtung des steilsten Abfalls die Suchrichtung festlegt.

Wenn also  $\nabla E(x_i)$  der Gradient im Punkt  $x_i$  einer Funktion  $E(x)$  (hier die Potentialhyperfläche) ist, dann ist  $-\nabla E(x_i)$  der größte Abfall im Punkt  $x_i$ . Zu berechnen ist demnach der neue Punkt  $x_{i+1}$  aus dem Punkt  $x_i$  und dessen Gradienten wie folgt:

$$x_{i+1} = x_i - t_i * \nabla E(x_i) \quad (2.11)$$

Hierbei entspricht  $t_i$  der Schrittweite im Schritt  $i$ . Diese wird mit dem “Line-Search”-Algorithmus berechnet. Das Minimum ist dann genau erreicht, wenn der Gradient gleich Null ist. Diese Bedingung wird allerdings in der Realität nie genau erfüllt, vielmehr stellt man die Bedingung, dass der Gradient einen möglichst kleinen Wert annehmen soll.

---

**Algorithm 2** Steepest Descent

---

{Variablen, Initialisierung }  
max : Maximale Anzahl an Durchläufen  
tol : Toleranz für die Genauigkeit  
i=0 : Zähler  
{Start}  
Startpunkt  $x_0$  wählen  
Gradient berechnen  
**while**  $i < \text{max} \wedge \nabla E(x_i) > \text{tol}$  **do**  
     $t_i$  mit Line Search berechnen  
    Neuen Punkt berechnen:  $x_{i+1} = x_i - t_i * \nabla E(x_i)$   
    Gradient von  $x_{i+1}$  berechnen  
    Zähler inkrementieren  
**end while**

---

### 2.2.3. Conjugate Gradient

Auch beim "Conjugate Gradient"-Algorithmus wird die Suchrichtung mit Hilfe der Gradienten bestimmt, allerdings wird die aktuelle Suchrichtung  $d_{i+1}$ , von den vorangegangenen Suchrichtungen  $d_i$  mitbestimmt. Man möchte nicht in eine Suchrichtung mehrmals minimieren. Dies kann allerdings beim "Steepest Descent" durchaus passieren. Daher erzeugt man konjugierte Suchrichtungen, also Suchrichtungen, bei der sich der Gradient  $g_i$  der letzten Suchrichtung nicht ändert.

Mit den Orthogonalitätsbedingungen:

$$\forall i \neq j \quad 0 = d_{i+1}^T H d_j \quad (2.12)$$

$$0 = g_i g_j \quad (2.13)$$

$$0 = g_i d_j \quad (2.14)$$

folgt schließlich:

$$g_{i+1} = g_i - \lambda_i H d_i \quad (2.15)$$

$$d_{i+1} = g_{i+1} + \beta_i d_i \quad (2.16)$$

Die obigen Gleichungen lassen sich dann iterativ lösen, wenn man den ersten Gradienten, die erste Suchrichtung und die Hesse-Matrix kennt. Für den ersten Schritt wird eine "Steepest Descent" verwendet, hiermit lassen sich Suchrichtung und Gradient finden. Da aber die Hesse-Matrix im allgemeinen nicht bekannt ist, kann man die Bestimmung des Gradienten nicht wie oben gezeigt durchführen. Vielmehr wird der neue Gradient mit Hilfe der Geometrie bestimmt, die man mit einem "Line Search" in Suchrichtung aus der alten Geometrie bekommt. Der Gradient, der so gefundenen Geometrie, kann dann numerisch berechnet werden.

Beim "Conjugate Gradient"-Verfahren wird also die Suchrichtung unter Einbeziehung

---

#### Algorithm 3 Conjugate Gradient

---

```
{Variablen, Initialisierung }
max : Maximale Anzahl an Durchläufen
tol : Toleranz für die Genauigkeit
i=0 : Zaehler
{Start}
Startpunkt  $x_0$  waehlen
Berechne den Gradienten  $p_0$  zu  $x_0$ 
while  $i < \max \wedge \nabla E(x_i) > \text{tol}$  do
     $t_i$  mit Line Search berechnen
    Neuen Punkt berechnen:  $x_{i+1} = x_i + t_i * p_i$ 
    Berechne  $p_{i+1} = -\nabla E(x_{i+1}) + \beta_i * p_i$ 
    Zaehler inkrementieren
end while
```

---

der vorherigen Suchrichtung bestimmt. Für die Bestimmung von  $\beta$  können unterschiedliche Formeln verwendet werden. Im vorliegenden Programm aus der Diplomarbeit

## 2. Grundlagen

wurde die Formel nach Polak und Ribère implementiert, sowie jene von Fletcher und Reeves. Allerdings wird nur der Polak-Ribère-Typ verwendet, da dieser robuster erscheint.

- **Fletcher-Reeves**

$$\beta_i = \frac{\|\nabla E(x_{i+1})\|^2}{\|\nabla E(x_i)\|^2} \quad (2.17)$$

- **Polak-Ribère**

$$\beta_i = \frac{\nabla E(x_{i+1}) * (\nabla E(x_{i+1}) - \nabla E(x_i))}{\|\nabla E(x_i)\|^2} \quad (2.18)$$

Dadurch, dass das “Steepest Descent”-Verfahren immer in Richtung des Gradienten läuft und somit nicht immer die beste Richtung wählt bzw. eine Richtung mehrmals minimiert, kann es mitunter lange dauern, bis eine Konvergenz eintritt, also das Minimum gefunden ist (siehe Abbildung 2.5). Dies wird beim “Conjugate Gradient”-Algorithmus vermieden (siehe Abbildung 2.6).

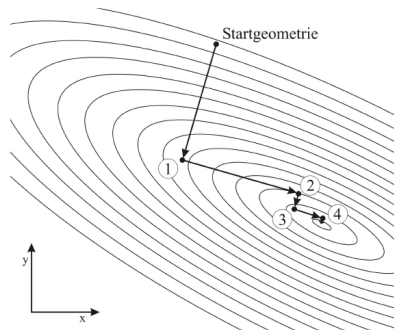


Abbildung 2.5.: Optimierungspfad für das “Steepest-Descent”- Verfahren auf einer quadratischen Fläche [Schneider, 2002]

### 2.2.4. Newton-like Methods

Alle “Newton-Like-Methods” beruhen auf einem quadratischen Modell, welches man aus der Taylorreihenentwicklung erhält:

$$f(x_n + \delta) = f(x) + \frac{df(x_n)}{dx}\delta + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x_n)}{d^2 x} \delta^2 \dots \quad (2.19)$$

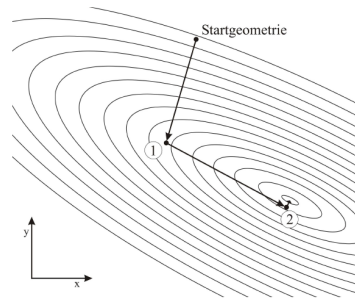


Abbildung 2.6.: Optimierungspfad für das “Conjugate-Gradient”- Verfahren auf einer quadratischen Fläche [Schneider, 2002]

Die quadratische Näherung erhält man dementsprechend als Abbruch nach der 2. Ordnung der Taylorentwicklung, mit  $\delta = x_{n+1} - x_n$  und im Mehrdimensionalen  $\frac{d}{dx} = g$  und  $\frac{d^2}{dx^2} = H$  (Gl. 2.20).

$$E(R_n + \delta) \approx E(R) + g(R)^T \delta + \frac{1}{2} \delta^T H(R) \delta \quad (2.20)$$

mit  $\delta = dR$

### Newton Verfahren - Newton Raphson Verfahren

Ausgehend von der quadratischen Näherung löst man zunächst das lineare Gleichungssystem  $H\delta = -g$  für  $\delta$  und geht dann einen Schritt in Richtung  $\delta$ .

---

#### Algorithm 4 Newton Raphson Verfahren

---

```

{Variablen, Initialisierung }
max : Maximale Anzahl an Durchläufen
tol : Toleranz für die Genauigkeit
i=0 : Zaehler
{Start}
Startpunkt  $x_0$  waehlen
Berechnung des Gradienten  $g$  und der Hesse-Matrix  $H$ 
Gleichungssystem  $H\delta = -g$  lösen
Neuen Punkt berechnen:  $x_{i+1} = x_i + \delta$ 
while  $i < \text{max} \wedge \nabla E(x_i) > \text{tol}$  do
    Berechnung des Gradienten  $g$  und der Hesse-Matrix  $H$ 
    Neuen Punkt berechnen:  $x_{i+1} = x_i + \delta$ 
    Zaehler inkrementieren
end while

```

---

### Quasi-Newton Methode

Da die analytische Bestimmung der Hesse-Matrix meist nicht praktikabel ist (zu hoher Rechenaufwand), gibt es Näherungsformeln zur Bestimmung der Hesse-Matrizen. Beim Quasi-Newton Verfahren wird allerdings nicht die Hesse-Matrix selbst approximiert sondern die Inverse. Der Algorithmus bestimmt zunächst die Suchrichtung über die inverse Hesse-Matrix und den Gradienten (Gl. 2.21). Ausgehend hiervon wird mit Hilfe des "Line-Search"-Verfahrens die Schrittweite bestimmt und ein Schritt in Suchrichtung gemacht. An der erhaltenen Geometrie wird der Gradient neu berechnet und die inverse Hesse-Matrix approximiert.

$$s = -H^{-1}g \quad (2.21)$$

Die Start-Hesse-Matrix kann hierbei frei gewählt werden. Beispielsweise kann die Einheitsmatrix oder eine analytisch berechnete Hesse-Matrix als Start-Matrix dienen. Häufig werden auch nur die Diagonalterme analytisch berechnet und die Diagonalmatrix als Start-Matrix verwendet. Im Folgenden werden kurz die zwei bekanntesten Näherungsformeln für die Hesse-Matrix bzw. die inverse Hesse-Matrix vorgestellt.

**DFP-Formel** Die folgende Näherungsformel ist nach Davidon, Fletcher und Powell benannt (DFP).

$$H_{k+1} = H_k + \left(1 + \frac{dR^T H_k dR}{dg^T dR}\right) \frac{dgdg^T}{dg^T dR} - \left(\frac{dgdR^T H_k + H_k dRdg^T}{dg^T dR}\right) \quad (2.22)$$

bzw. für die Inverse

$$H_{k+1}^{-1} = H_k^{-1} + \frac{dRdR^T}{dR^T dg} - \frac{H_k^{-1}dgdg^T H_k^{-1}}{dg^T H_k^{-1}dg} \quad (2.23)$$

Hierbei steht  $R$  für den Koordinatenvektor und  $dR$  entspricht dementsprechend der Koordinatenänderung von einer Iteration zur nächsten.

**BFGS-Formel** Eine andere Näherungsformel ist die nach Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno (BFGS).

$$H_{k+1} = H_k + \frac{dgdg^T}{dg^T dR} - \frac{H_k dRdR^T H_k}{dR^T H_k dR} \quad (2.24)$$

bzw. für die Inverse

$$H_{k+1}^{-1} = H_k^{-1} + \left(1 + \frac{dg^T H_k dg}{dR^T dg}\right) \frac{dRdR^T}{dR^T dg} - \left(\frac{dRdg^T H_k + H_k dgdR^T}{dR^T dg}\right) \quad (2.25)$$

Man erkennt, dass sich die BFGS- und DFP-Formeln in einander überführen lassen durch den Austausch von  $H \leftrightarrow H^{-1}$  und  $dg \leftrightarrow dR$ , solche Formeln werden dual genannt.

Außerdem kann man sich noch eine Kombination beider Formeln vorstellen:

$$H_{k+1}^{-1} = (1 - \Theta)H_{DFP}^{-1} + \Theta H_{BFGS}^{-1} \quad (2.26)$$

mit  $0 \leq \Theta \leq 1$

---

**Algorithm 5** Quasi-Newton method

---

```
{Variablen, Initialisierung }
max : Maximale Anzahl an Durchläufen
tol : Toleranz für die Genauigkeit
i=0 : Zähler
{Start}
Startpunkt  $x_0$  wählen
Berechnung des Gradienten  $g$  und der inversen Start-Hesse-Matrix  $H^{-1}$  (bzw. Wahl
der inversen Start-Hesse-Matrix)
Suchrichtung bestimmen  $s_i = -H^{-1}g$ 
while  $i < \text{max} \wedge \nabla E(x_i) > \text{tol}$  do
     $t_i$  mit Line Search berechnen
    Neuen Punkt berechnen:  $x_{i+1} = x_i + t_i * s_i$ 
    Inverse Hesse-Matrix aktualisieren
    Zähler inkrementieren
end while
```

---

## 2.3. Methoden zum Auffinden von Minimumsenergie einer Kreuzung

Zum Auffinden eines MECP müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Man muss sich auf dem Saum befinden, also dem Schnitt von zwei Potentialhyperflächen. Dies entspricht der Bedingung, dass die Energien der beiden Zustände gleich sein müssen:

$$E_a(R) - E_b(R) \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.27)$$

2. Es soll ein Minimum auf dem Saum gefunden werden, also muss die Energie minimal sein. Da die Energien gleich sein sollen, kann man entweder nur eine Energie minimieren oder die Summe der beiden Energien:

$$\text{Minimierung: } E_a(R) + E_b(R) \quad (2.28)$$

oder

$$\text{Minimierung: } E_a(R) \quad (2.29)$$

Auf Grundlage dieser Bedingung wurden verschiedene Methoden zum Auffinden eines MECP entwickelt. Im Folgenden werden vier vorgestellt.

### 2.3.1. Penalty function method

Bei dieser Methode wird einerseits mittlere Energie von zwei Zuständen minimiert, andererseits wird ein Regulierungsterm hinzugefügt, der garantieren soll, dass man in Richtung der Kreuzung sucht (Gl. 2.30).

$$\frac{E_a + E_b}{2} + c_1 c_2^2 \ln \left( 1 + \left( \frac{E_b - E_a}{c_2} \right)^2 \right) \quad (2.30)$$

Diese Funktion kann dann mit einem Minimierungsalgorithmus optimiert werden. Die Wahl von  $c_1$  beeinflusst, wie stark die erste Bedingung berücksichtigt wird,  $c_2$  kontrolliert, wie schnell der Saum erreicht wird. Gebräuchliche Werte sind hierbei  $c_1 = c_2 = 5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ . Der Vorteil dieser Methode ist, dass man für die Funktion keine Kenntnisse des Gradienten und der Hesse-Matrix benötigt. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Einfluss der ersten Bedingung stark regulieren werden kann. Dies soll verhindern, dass man nicht zu stark verzerrten Geometrien gelangt, die schwieriger zu berechnen sind [Ciminelli et al., 2004]. Um möglichst den Saum zu treffen, muss allerdings das Gewicht des zweiten Terms stark sein. Dies führt allerdings zu stark verzerrten Geometrien [Keal et al., 2007].

### 2.3.2. Gradient projection method

Eine weitere Methode ist die ‘‘Gradient projection method’’. Hierbei wird der Gradient zum Minimieren der Energien für den zweiten Zustand in den Raum des Schnittes projiziert. Zunächst wird ein Gradient aufgestellt, welcher dazu dienen soll, die Energiedifferenz der zwei Zustände zu minimieren (Gl.2.31).

$$f_1 = 2(E_a - E_b) \frac{g_{ab}}{|g_{ab}|} \quad (2.31)$$

Da der Raum des Schnittes das orthogonale Komplement von  $g_{ab}$  und  $h_a b$ , ist lässt sich die Projektionsmatrix wie in Gleichung 2.32 darstellen. Hierbei sind  $\tilde{g}_{ab}$  und  $\tilde{h}_{ab}$  die orthonormierten Vektoren des Zustandsraums.

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - \tilde{g}_{ab} \tilde{g}_{ab}^\dagger - \tilde{h}_{ab} \tilde{h}_{ab}^\dagger \quad (2.32)$$

Um die Energie zu minimieren, ergibt sich dann der projizierte Gradient wie in Gleichung 2.33

$$f_2 = \mathbf{P} \frac{\partial E_b}{\partial R} \quad (2.33)$$

Kombiniert man dann diese beiden Gradienten, erhält man die gesamte Gradientenfunktion, die minimiert werden kann (Gl. 2.34).

$$c_3 [c_4 f_1 + (1 - c_4) f_2] \quad (2.34)$$

mit  $c_3 > 0; 0 \leq c_4 \leq 1$

Auch hier sind wieder zwei Parameter, die gesetzt werden müssen. wobei  $c_3$  als Regularisierung für die Schrittweite angesehen werden kann und  $c_4$  das Gewicht der beiden Bedingungen bestimmt. Das Problem bei dieser Methode ist, dass die erhaltenen Gradienten nicht die selbe Dimension haben und es somit keine Zielfunktion gibt, um z.B. einen ‘‘Line Search’’ anzuwenden. Außerdem kann man nicht einfach einen ganzen Quasi-Newton-Schritt machen ( $t_i = 1$ ), da die quadratische Näherung in der Nähe des Schnittes nicht mehr auf dem kompletten Schritt gelten kann, hier kann z.B. Trust-Region-Radius, oder eine Skalierung, des Quasi-Newton-Schritts genutzt werden. Allerdings haben hier die Werte der Parametern  $c_3, c_4$  großen Einfluss (für Details siehe [Keal et al., 2007]).

### 2.3.3. Lagrange Multiplikator

Lagrange Multiplikatoren sind die mathematische Herangehensweise, in die Funktion einer Optimierung eine Nebenbedingungen mit einzubeziehen. Mit der Nebenbedingung:

$$E_a - E_b = 0 \quad (2.35)$$

## 2. Grundlagen

für die Funktion

$$\mathcal{H}_{ab} = \langle \Psi_a | \mathbf{H} | \Psi_b \rangle = 0 \quad (2.36)$$

lautet die Langrangefunktion:

$$L_{ab}(R, \xi, \lambda) = E_a + \xi_1(E_a - E_b) + \xi_2 \mathcal{H}_{ab} + \sum_{i=1}^M \lambda_i K_i \quad (2.37)$$

$\xi$  und  $\lambda$  sind die Lagrange-Multiplikatoren. Der letzte Term ist optional, er ergibt sich durch die weitere Nebenbedingung, dass die Geometrien auch gleich sein sollen.  $K_i$  bezeichnet somit die Bedingung an die Koordinaten. Daraus ergibt sich folgender Gradient:

$$\nabla L_{ab}(R, \xi, \lambda) = g_a + \xi_1 g_{ab} + \xi_2 h_{ab} + \sum_{i=1}^M \lambda_i k_i \quad (2.38)$$

mit  $g_{ab}$ ,  $h_{ab}$ ,  $k_i$  der jeweilige Gradient der Bedingung, der Funktion und der Geometriebedingungen

Mit der erhaltenen Funktion kann dann wieder eine Newton-Raphson-Gleichung aufstellen und mit dieser eine Optimierung durchführen.

Ausgehend von dieser Methode kann man sich noch Modifizierungen vorstellen, wie z.B. nicht nur eine Energie zu minimieren, sondern die gemittelte Energie beider Zustände. Dabei ergibt sich in der Nähe der Kreuzung, dass die Unabhängigkeit der Variablen  $g_{ab}$  und  $h_{ab}$  nicht mehr gegeben ist. Deswegen werden die Vektoren, die diese Variablen beschreiben, orthogonalisiert.

### 2.3.4. Auf Newton-Raphson basierend

Diese Methode basiert auf dem Newton-Raphson Verfahren bzw. dem Quasi-Newton Verfahren (siehe 2.2.4). Der Gradient sowie die Hessematrix wird hierbei als Mittelung der Gradienten bzw. der Hesse-Matrizen der beiden sich kreuzenden Zustände berechnet.

$$g = g_{ab} = \frac{g_a + g_b}{2} \quad (2.39)$$

$$H = \frac{H_a + H_b}{2} \quad (2.40)$$

Außerdem wird ein Jacobi-Vektor definiert:

$$J = 2(E_a - E_b)(g_a - g_b) \quad (2.41)$$

In jedem Schritt müsste hierfür die Hesse-Matrix für jeden Zustand neu berechnet werden. Dies wird auch hier, damit es auch für große Systeme praktikabel bleibt, über eine Approximation getan. In diesem Fall wird die BFGS-Formel genutzt (siehe 2.2.4). Für den ersten Schritt werden Startkoordinaten und Hessematrix freigewählt, danach wird sich iterativ dem MECP genähert.

$$R_1 = R_0 + dR \quad (2.42)$$

Der Schrittvektor kann hierbei über folgende Formel berechnet werden:

$$dR = -H^{-1}(g + \lambda J) \quad (2.43)$$

$$\lambda = \frac{C - J(H^{-1}g)}{J(H^{-1}J)} \quad (2.44)$$

Um allerdings die Freiheitsgerade von Rotation und Translation nicht in der Rechnung zu berücksichtigen, wird nicht direkt über diese Formel der Schrittvektor berechnet. Vielmehr werden die Eigenwerte der Hesse-Matrix genutzt, da man hier dann jene Eigenwerte nahe Null ausschließen kann, welche zur Translation und Rotation beitragen. Die Berechnung des Schrittvektors  $dR$  ergibt sich dann wie folgt:

$$dR = - \sum_i \frac{(\alpha_i + \lambda\beta_i)}{\epsilon_i} h_i \quad (2.45)$$

$$\alpha_i = g^T h_i \quad (2.46)$$

$$\beta_i = J^T h_i \quad (2.47)$$

$$\lambda = C - \sum_i \frac{\alpha_i\beta_i}{\epsilon_i} / \sum_i \frac{\beta_i\beta_i}{\epsilon_i} \quad (2.48)$$

wobei  $h_i$  die Eigenvektoren und  $\epsilon_i$  die Eigenwerte der Hessematrix sind.

$$Hh_i = \epsilon_i h_i \quad (2.49)$$

## 2.4. DFT/MRCI

In der Quantenchemie gibt es verschiedene Rechenmethoden, um die Energie eines Systems zu berechnen, also die Schrödingergleichung zu lösen. Hierbei unterscheidet man zwischen:

- *ab initio*-Verfahren, wie dem Hartree-Fock-Verfahren oder der Störungstheorie,
- semiempirischen, wie der Dichtefunktionaltheorie
- und molekular mechanischen Verfahren.

Im Folgenden wird auf das in der Arbeit verwendete Verfahren der Dichtefunktionaltheorie eingegangen.

### 2.4.1. Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird die Elektronendichte zur Lösung der Schrödingergleichung herangezogen. Von dem Wort "Dichtefunktionaltheorie" ausgehend, besteht diese Theorie aus einem Funktional, welches die Elektronendichte beschreibt. Die Elektronendichte lässt sich wie folgt darstellen.

$$\rho(r) = m \int \cdots \int |\Psi(x_1, \cdots, x_m)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_m \quad (2.50)$$

wobei  $r$  die Raumkoordinate,  $s$  die Spinkoordinate und  $x$  den Zusammenschluss beider darstellt. Wenn man die Dichte aller Elektronen über den Raum betrachtet, erhält man die Anzahl der Elektronen  $m$ .

$$\int \rho(r) = m \quad (2.51)$$

Möchte man nun die Energie bestimmen, wird die Energie als Funktion der Dichte angelegt und somit ist die Energie ein Funktional, eine Funktion, die abhängig von Funktionen ist.

$$E[\rho] = \cdots \quad (2.52)$$

Im Folgenden sollen wichtige Bestandteile und Grundsätze der Dichtefunktionaltheorie erläutert werden.

#### Hohenberg-Kohn-Theorem

Das Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass es zu einem externen Potential nur eine Dichteverteilung gibt. Ferner folgt daraus, dass jedem Potential eine Wellenfunktion zugeordnet werden kann und somit eine Dichte. Betrachtet man also die Energie eines

Systems, die sich aus der kinetischen und potentiellen Energie zusammensetzt, lassen sich auch diese Energien durch die Elektronendichte bestimmen.

$$E_v[\rho] = T[\rho]V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.53)$$

Die Funktionale, die noch beschrieben werden müssen, lassen sich dementsprechend wie in Gleichung 2.54 zusammenfassen.

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.54)$$

### Kohn-Sham-Gleichungen

Kohn und Sham führten einen Formalismus für das Funktional der kinetischen Energie ein. Die exakte Formel der kinetischen Energie (Gl.2.55) zusammen mit der Formel für die Elektronendichte (Gl. 2.50) würde eine große Zahl an Gleichungen geben, die zu lösen wäre.

$$T = \sum_i^m n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.55)$$

mit  $n_i$ : Besetzungszahl  $\psi_i$ : Spinobital

Deswegen wurde dieser Formalismus vereinfacht, indem angenommen wird, dass alle besetzten Orbitale mit genau einem Elektron besetzt sind:

$$T_s[\rho] = \sum_i^m \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.56)$$

$$\rho(r) = \sum_i^m |\psi(r, s)|^2$$

Dies entspricht der kinetischen Energie für ein nicht-wechselwirkendes System. Vergleicht man nun ein wechselwirkendes System mit dem nicht-wechselwirkenden System, erhält man folgende Gleichung

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.57)$$

Daraus ergibt sich für die Austauschkorrelationsenergie

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.58)$$

Das effektive Potential ist somit:

$$v_{eff} = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.59)$$

$$= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.60)$$

## 2. Grundlagen

wobei  $v_{xc}$  noch bestimmt werden muss. Die Kohn-Sham Gleichung ergibt sich somit, wie folgt:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.61)$$

$\psi_i$  sind dann die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale.

Das Austauschkorrelationspotential muss anderweitig bestimmt werden, hierfür gibt es sehr viele verschiedene Funktionale.

### Dichtefunktionale

Es gibt viele verschiedene Dichtefunktionale für die Austauschkorrelation. Man fasst diese in mindestens drei Gruppen zusammen:

- Lokale Dichte Näherung (LDA/LSDA: “Local Density Approximation/Local Spin Density Approximation”):  
Die Dichte wird als uniformes Elektronengas genährt.
- Generalisierte Gradienten Näherung (GGA: “Generalized Gradient Approximation”):  
Hierbei wird auch der Gradient der Dichte berücksichtigt
- Hybrid-Funktionale:  
Hybrid-Funktionale nutzen für die Austauschkorrelation eine Kombination aus HF und DFT.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Hybrid-Funktionale benutzt.

**B3-LYP** Das B3-LYP ist eines der am häufigsten verwendeten Hybrid-Funktionale. Das Funktional ist nach den beteiligten Personen benannt: “B” steht für Axel D. Becke, der dieses Funktional entworfen hat und “LYP” für Chengteh Lee, Weitao Yang und Robert G. Parr, deren GGA Funktional [Lee et al., 1988] hier Verwendung findet. Die “3” bezieht sich auf die drei empirisch ermittelten verwendeten Parameter. Dieses Hybrid-Funktional setzt sich wie folgt zusammen:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + 0.20(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + 0.72\Delta E_{xc}^{B88} + 0.81\Delta E_c^{LYP} \quad (2.62)$$

[D.Becke, 1993] Dieses Funktional wurde für die DFT, UDFT und TDDFT Rechnungen verwendet.

**BH-LYP** Das BH-LYP Funktional wird für die DFT/MRCI Rechnungen verwendet, es zeigt sich, dass dieses Funktional auch für angeregte Zustände gute Ergebnisse liefert [Grimme and Waletzke, 1999]. Die Bezeichnung dieses Funktionals ist ähnlich der des B3-LYP Funktionals. Lediglich steht hier eine “BH” anstelle der “B3”, dieses steht für Axel D. Beckes “Half-and-Half” (BH) Funktional. BH-LYP hat dementsprechend die folgende Form:

$$E_{xc} = 0.5E_x^{HF} + 0.5E_x^{LDA/B88} + E_x^{LYP} \quad (2.63)$$

## 2.4.2. Multi-Referenz-Konfiguration-Wechselwirkung

### CI

In einem Zustand können mehrere Elektronenkonfigurationen vorliegen, dies hat Auswirkungen auf die Korrelationsenergie. Die Methode der “Configuration Interaction” versucht, durch die Linearkombination verschiedener Konfigurationen die Korrelationsenergie zu beschreiben.

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b;r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c;r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.64)$$

Ausgehend von der Grundzustandswellenfunktion (meist über Hartree-Fock ermittelt) werden Einzelanregungen, Doppelanregungen, etc. betrachtet und durch die Koeffizienten  $c_i$  variationell gewichtet. Hieraus lässt sich dann eine CI-Matrix bilden, von der die Eigenwerte berechnet werden können. Betrachtet man alle möglichen Konfigurationen, spricht man von Full CI. Diese Methode ist allerdings nur für die wenigsten Moleküle anwendbar, da die Matrix sehr schnell sehr groß wird, wenn alle Konfigurationen betrachtet werden. Deswegen werden z.B. nur Konfigurationen, die einer Einfachanregung (SCI) oder Einfach- und Doppelanregungen (SDCI) entsprechen, betrachtet. Durch das Weglassen einzelner Anregungen, werden ggf. wichtige Konfigurationen vernachlässigt. Andererseits werden bestimmte Anregungen zu stark gewichtet.

In der MRCI-Methode wird deshalb die Anregung von verschiedenen Konfigurationen ausgehend betrachtet.

### 2.4.3. DFT/MRCI

Als Referenzfunktion für eine MRCI Rechnung wird eine Linear-Kombination von Slater-Determinanten verschiedener Konfigurationen betrachtet. Eine Referenzkonfigurationen wird dabei aus einer spinadaptierten Linearkombination von Slaterdeterminanten zusammen gesetzt, den CSF (“Configuration State Functions”).

Ausgehend von den CSF der Referenzkonfigurationen, werden wieder verschiedene Anregungen betrachtet und die Schrödingergleichung variationell gelöst.

Bei der DFT/MRCI Methode nach Stefan Grimme und Mirko Waletzke

[Grimme and Waletzke, 1999] wird die MRCI-Methode mit DFT verbunden. Die Idee ist, dynamische Elektronenkorrelation mit Hilfe von DFT zu erfassen und nicht dynamische Effekte mit Hilfe der CI-Entwicklung. Dies führt dazu, dass weniger CSFs benötigt werden um die Elektronenkorrelation gut zu beschreiben. Die Auswahl der CSFs erfolgt an Hand eines Schwellwertes für die Energiedifferenz.

Bei der Bestimmung der CI-Matrix wird zwischen Außerdiagonal- und Diagonalelementen unterschieden. Die Diagonalelemente werden wie bei normalen MRCI bestimmt, allerdings mit einer DFT spezifischen Korrektur. Für die Berechnung werden nicht die *ab initio*-Orbital- Energien genutzt sondern die der Kohn-Sham-Orbitale. Außerdem werden Austausch- und Coulombintegrale durch Parameter angepasst. Die außerdiagonalen Elemente werden über die Energiedifferenz zweier CSFs skaliert, um Doppelzählungen der Korrelationsenergie zu vermeiden, da diese teilweise schon in den Diagonalelementen berücksichtigt wird.

## 2. Grundlagen

Diese Methode liefert Ergebnisse mit guter Genauigkeit und ist auch für größere Moleküle noch anwendbar. Der Vorteil ist, dass auch angeregte Zustände mit multikonfiguralen Charakter gut beschrieben werden, ebenso wie Charge-Transfer-Zustände.

### 3. Implementierung

Für das bestehende DFT/MRCI-Verfahren wurde bereits ein Treiber entwickelt der seriell einen numerischen Gradienten bestimmt (Diplomarbeit von Frank Schneider [Schneider, 2002]) .

Generell würde man einen analytischen Gradienten einem numerischen Gradienten vorziehen, da dieser durch eine einzige Rechnung bestimmt werden kann und nicht, wie bei einem numerischen Gradienten, mehrere Einzelpunktberechnungen nötig sind. Der analytische Gradient ist allerdings für ein selektierendes MRCI-Verfahren nicht einfach zu berechnen. Deshalb wird zur Geometrieoptimierung ein numerischer Gradient herangezogen. Da die numerische Berechnung des Gradienten mit dem Freiheitsgrad skaliert, wird die Berechnung vor allem bei größeren Molekülen, also größerem Freiheitsgrad, wesentlich aufwendiger ( $3N$  MRCI-Rechnungen pro Gradient, hier entspricht  $N$  der Anzahl "beweglicher" Kernkoordinaten<sup>1</sup>). Damit eine Rechnung auch noch an etwas größeren Molekülen zeitlich durchführbar ist und bei der Bestimmung des Gradienten die Möglichkeit einer Parallelisierung besteht, wurde das Programm parallelisiert.

Das Auffinden von Minima wurde mit Hilfe eines schon bestehenden Optimierers und des numerischen Gradienten implementiert. Hierfür wurde das TURBOMOLE Programm `relax` genutzt. `relax` optimiert mit Hilfe einer "Quasi-Newton"-Methode.

Für das Auffinden von MECP wurde das Verfahren, welches auf der "Newton-Raphson"-Methode beruht, implementiert.

Das vorliegende Programm wurde in FORTRAN [Bäumer, 1997] geschrieben, hierfür wurde die modulare Struktur von Fortran genutzt. Für die parallele Implementierung wurde das MPI (Message Passing Interface) [Snir et al., 1998] genutzt.

---

<sup>1</sup>man könnte auch Freiheitsgrad sagen, allerdings wird in der Berechnung eine Kernkoordinate nicht verändert und somit wäre Freiheitsgrad-3 richtig

## 3.1. Prozedurale Programmiersprachen - FORTRAN

### 3.1.1. Einleitung und Historie

Eine Programmiersprache ist allgemein formuliert eine Sprache, mit der man dem Computer beibringen möchte, etwas bestimmtes zu tun. Man unterscheidet Programmiersprachen durch ihren Aufbau bzw. die Art, wie sie dem Computer etwas beibringen. Die gängigsten Einteilungen der Programmiersprachen sind in :

- Prozedural oder Imperativ (wie FORTRAN, C, Pascal, etc.)
- Objektorientiert (z.B. Java, C++)
- Deklarativ
  - Logisch (wie z.B. Prolog)
  - Funktional (z.B. LISP, Haskell)

Im Folgenden soll auf die erstgenannte Gruppe der imperativen Programmiersprachen eingegangen werden, zu der auch FORTRAN gehört. FORTRAN (FORmula TRANslating) ist eine der ersten Programmiersprachen.

Nachdem die ersten maschinenbezogenen Programmierformalismen (Turing-Maschine, Lambda-Rechnung,...) entstanden waren, war das Ziel, eine Sprache zu entwickeln, mit der man Anweisungen an die Hardware geben kann. Dies erklärt auch die Bezeichnung "Imperativ". Die Aufteilung in Funktionen/Prozeduren, d.h. die Untergliederung des Programms in einzelne Teilprogramme, erklärt den synonym verwendeten Begriff für diese Klasse von Programmiersprachen. Die Entwicklung von FORTRAN hält bis in die heutige Zeit an. 1953 begann die Entwicklung durch eine Gruppe unter Leitung von John Backus, 1957 entstand dann der erste FORTRAN Compiler, der den entstanden Programmcode in die Maschinsprache übersetzte. Die ersten Programme wurden noch auf Papier programmiert und dann durch einen Setzer auf Lochkarten gestanzt.

Da sich aus dem anfänglichen FORTRAN immer mehr Dialekte gebildet hatten, wurde FORTRAN 66 als erster Standard eingeführt. Dieser war hauptsächlich eine Zusammenfassung der bereits existierenden Dialekte. Allerdings reichte der Sprachumfang dieses Standards nicht aus und es entstanden weitere Dialekte, die mit Hilfe von Präprozessoren in standard FORTRAN übersetzt wurden.

1978 wurde ein neuer Standard veröffentlicht: FORTRAN 77. Allen FORTRAN Standards ist gemein, dass sie aufwärtskompatibel sind, also die neuen Standards die alten Programme immer noch verstehen.

Mit FORTRAN 90 ließen sich dann schon Module erstellen, dynamische Speicherzuweisung vornehmen sowie Rekursionen implementieren. Die aktuellsten Versionen bieten sogar die Möglichkeit der Objektorientierung. Generell ist FORTRAN durch die vorhanden Bibliotheken und die vergleichsweise geringe CPU-Zeit zum Ausführen von Programmen für naturwissenschaftliche Programme von großen Nutzen.

### 3.1.2. Struktur

Der vorliegende Programmcode wurde in FORTRAN 90 bzw. 95 geschrieben. In FORTRAN werden Variablen (auch Felder), Anweisungen und Datentypen (INTEGER, REAL, CHAR, ...), wie in anderen prozeduralen Programmiersprachen auch verwendet. Als Grundkonstruktion gibt es ein Hauptprogramm (PROGRAM) und beliebig viele Unterprogramme. FORTRAN unterscheidet zwischen Unterprogrammen, die einen Rückgabewert haben (FUNCTION) und solchen, die der Berechnung dienen, ohne Rückgabewert (SUBROUTINE). Die Unterprogramme und Variablen lassen sich in Modulen (MODULE) zusammenfassen. Außerdem kann noch ein sogenannter Schnittstellenblock (INTERFACE) implementiert werden.

Innerhalb der Programmteile können die üblichen Strukturen verwendet werden:

- Schleifen: In Fortran gibt es Zählschleifen (`DO zaehler=anfang, ende, schritt Anweisungen ENDDO`) sowie While-Schleifen (`DO WHILE (Bedingung) Anweisungen ENDDO`). Außerdem können Schleifen mit Hilfe von `EXIT` aus dem Block heraus verlassen werden. Sowie mit der Anweisung `CYCLE` innerhalb eines Blockes in den nächsten Zyklus gesprungen werden.
- Verzweigungen: Es gibt zwei Typen von Verzweigungen, die einfache Verzweigung (`IF Bedingung THEN Anweisung1 ELSE Anweisung2 ENDIF`). Diese Verzweigung lässt sich beliebig schachteln. Um allerdings große Kaskaden zu vermeiden, gibt es die CASE-Struktur (`SELECT CASE (Ausdruck) CASE(AusdruckWert1) Anweisung1 CASE(AusdruckWert2) Anweisung2 ... ENDSELECT`)
- Sprunganweisung: Um von der sequentiellen Verarbeitung eines iterativen Programms abzuweichen (um z.B. bei einem Fehler an das Ende des Programms zu springen), kann `GOTO Anweisungsmarke` verwendet werden. Hierbei muss die Anweisungsmarke am Anfang der entsprechenden Zeile, zu der gesprungen werden soll, des Codes stehen.

Einen großen Vorteil bietet FORTRAN bei der Verarbeitung von Feldern, beispielsweise lässt sich das Durchlaufen eines Feldes in sehr kompakter Form implementieren. Ebenso kann die Länge eines Feldes in einer Unterfunktion offen gehalten werden, um dann durch dynamische Speicherzuweisung von aufrufenden Funktionen gesetzt zu werden.

## 3.2. Parallele Programmierung - Message Passing Interface

Parallelisierung eines Programms bedeutet, dass verschiedene Prozesse nebeneinander synchron rechnen. Es gibt verschiedene Programmstrukturen für parallele Programmiersprachen, nach Cherri Pancake sind dies drei:

- Fork-Join
- SPMD/SIMD
- Reusable thread pool

Beim Fork-Join Modell startet ein Prozess die Ausführung eines sequentiellen Programms. An der Stelle, bei der mehrere Prozesse genutzt werden können, erstellt der ausführende Prozess die gewünschte Anzahl an Prozessen. Nach Beendigung des parallelen Programmteils werden die gestarteten Prozesse wieder terminiert und der erste Prozess arbeitet sequentiell weiter bis zum nächsten parallelen Programmabschnitt. Der Nachteil des Modells ist, dass der Aufwand für das Erzeugen bzw. Terminieren der Kontrollfäden mit großem Aufwand verbunden ist.

SPMD bzw. SIMD steht für “Single Programm Multiple Data” bzw. “Single Instruction Multiple Data”. Bei diesem Modell, welches die Grundlage von MPI ist, werden beim Start des Programms alle benötigten Prozesse erzeugt und das komplette Programm wird von allen Prozessen parallel durchlaufen. Der Nachteil hierbei ist, dass alle Prozesse den kompletten Code durchlaufen, obwohl sie nur im parallelen Teil benötigt werden.

Mit dem Reusable-thread-pool-Modell sollen die Nachteile der ersten beiden Modelle behoben werden. Ein Prozess wird erst erstellt, wenn dieser das erste Mal benötigt wird. D.h. zunächst werden der erste serielle Programmteil von einem Prozess bearbeitet und dann, wenn der parallele Programmteil erreicht wird, die gewünschte Anzahl an Prozessen initialisiert. Hat ein Prozess die parallele Rechnung beendet, wird er nicht wie beim “Fork/Join”-Modell wieder beendet, sondern nur freigegeben - auf untätig gesetzt. Kommt man dann zum nächsten parallelen Programmpunkt wird der Prozess wieder aktiviert.

Es gibt verschiedene Arten, ein Programm zu parallelisieren, entweder können verschiedene Funktionen gleichzeitig oder die Verarbeitung von verschiedenen Daten gleichzeitig passieren oder auch beides. In diesem Zusammenhang sind die Begriffe Funktionsparallelität und Datenparallelität gebräuchlich. Im vorliegenden Fall können Daten parallel berechnet werden. Im Fall der Datenparallelität unterscheidet man wieder zwischen zwei Modellen

- Master/Worker
- Bag-of-tasks

Beim Bag-of-tasks Modell können alle Prozesse auf eine gemeinsame Datenstruktur zugreifen. Wenn ein Prozess mit einer Rechnung fertig ist, speichert er das Resultat

in der Struktur und nimmt sich eine neue Aufgabe. Man spricht auch von Auftragsanziehung. Der Nachteil des Modells ist, dass bei unterschiedlich langen Rechnungen die Prozesse lange auf andere Prozesse warten.

Dem entgegen wird das Master/Worker-Modell als Auftragsverteilung bezeichnet. Hier koordiniert ein Master-Prozess die Verteilung der Daten auf die Worker und sammelt die Ergebnisse. Wenn ein Worker mit einer Rechnung fertig ist, bekommt er vom Master eine neue Aufgabe zugewiesen. Dieses Modell hat den Nachteil, dass der Master-Prozess häufig wartet und wenig rechnet.

Das Master/Worker-Modell wurde mit MPI in FORTRAN implementiert.

MPI stellt als Interface (bzw. Bibliothek) viele Funktionen zur Kommunikation zwischen den verschiedenen Prozessen bereit.

Neben der Initialisierung und Beendigung sind die Kommunikationsfunktionen die wichtigsten Bestandteile des MPI. Im Folgenden sollen kurz die Kommunikationsarten beschrieben werden, die verwendet werden:

### **Point-to-Point Kommunikation**

Die am meisten verwendeten Funktionen sind diese, welche die Kommunikation zwischen zwei Prozessen regeln. Der eine Partner sendet, der andere empfängt Daten. Hierbei wird unter anderem noch unterschieden zwischen blockierender und nicht-blockierender Kommunikation, also ob ein Prozess auf den Abschluss einer Kommunikation wartet (und somit blockiert ist). Oder ob ein Prozess, wenn er Daten erwartet/endet, andere Operationen ausführen kann und dann an einem späteren Zeitpunkt testet ob bzw. wartet, bis die Kommunikation abgeschlossen ist. Die nicht-blockierende Funktion ist im vorliegenden Fall vor allem nützlich, da man nicht genau weiß, welche Einzelpunktrechnung zuerst fertig ist und somit nicht bekannt ist, von welchem Prozess der Master zuerst Rückmeldung erhält. Dementsprechend kann der Master-Prozess neue Aufgaben versenden, ohne auf einen bestimmten Worker-Prozess zu warten.

### **Globale Kommunikation**

Neben der Point-to-Point-Kommunikation finden im vorliegenden Programm noch Broadcast-Kommunikationen statt. Unter Broadcast-Kommunikation versteht man einen Austausch, bei dem einer sendet und alle anderen empfangen. Dies ist wichtig, wenn Informationen ausgetauscht werden, die alle Prozesse zum Rechnen benötigen. Neben dem Broadcast gibt es noch weitere globale Kommunikationsfunktionen, wie z.B. "gather" (einer empfängt, alle anderen senden verschiedene Daten) oder scatter (einer sendet ein Datenfragment eines Datensatzes an jeden), diese wurden allerdings in der Implementierung nicht verwendet.

### 3.3. Programm

#### 3.3.1. Auffinden eines Minimums auf einer Potentialhyperfläche

Das Programm zum Auffinden von Minima auf Potentialhyperflächen, nutzt den `relax`-Algorithmus des TURBOMOLE Programm-Paketes [Ahlrichs et al., 1989] Die benötigte Eingabedatei für dieses Programm, die die Gradientendaten enthält, wird automatisch erstellt und in jeder Iteration aktualisiert. Als Konvergenzkriterien werden die Energiedifferenz zweier aufeinander folgender Iterationen und der Gradient genutzt. Die Energie wird bei einer Differenz von  $10^{-4}$  Hartree als konvergent betrachtet. Die Konvergenzkriterien für Gradienten beruhen auf der Norm des Gradienten, der Norm des Gradienten pro Atom und einzelner Werte. Als Nutzer kann man dieses Konvergenzkriterium für die Norm des Gradienten pro Atom eingeben. Die anderen Bedingungen werden dann automatisch ermittelt sowie die benötigte Genauigkeit für das MRCI (siehe 3.3.1).

---

**Algorithm 6** Programm zum Auffinden von Minima auf Potentialhyperflächen

---

```

max : Maximale Anzahl an Durchläufen
i=0 : Zaehler
{Start}
Startkoordinaten waehlen, Zustand, der optimiert werden soll, waehlen
Energie der Geometrie mit DFT/MRCI berechnen
Berechnung des Gradienten
while (i<max)^(Energiedifferenz> 10-4)^(Gradient erfüllt Konvergenzkriterien
nicht) do
    "relax" aufrufen, um nächsten Schrittvektor zu berechnen
    Energie der neuen Geometrie mit DFT/MRCI berechnen
    Neuen Gradienten berechnen
    Ergebnisse auswerten und schreiben
    Zaehler inkrementieren
end while

```

---

#### Umrechnung der Konvergenzkriterien und der Genauigkeit des MRCI

Der Gradient wird über die Energie und die Auslenkung der Koordinaten bestimmt, d.h für den Fehler eines Wertes gilt als untere Schranke:

$$\Delta g = \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (3.1)$$

Mit den voreingestellten Werten von  $5 \cdot 10^{-6}$  für die Genauigkeit der MRCI-Rechnung und  $5 \cdot 10^{-4}$  ist also keine höhere Genauigkeit für den Wert einer Gradientenkoordinate

ab  $10^{-2}$  zu erwarten.

Die Norm eines Gradienten errechnet sich wie folgt.

$$f(g_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n g_i^2} \quad (3.2)$$

wobei  $g_i$  einem einzelnen Wert einer Koordinate des Gradienten entspricht

Die allgemeinen Formel für die Fehlerabschätzung lautet:

$$err = \sqrt{\sum_{k=1}^r \left( \frac{df}{dg_k} \right)^2 \Delta g_k^2} \quad (3.3)$$

Die Ableitung nach einer Komponente der Funktion  $f(g_i)$  lautet:

$$\frac{d}{dg_j} \sqrt{\sum_i g_i^2} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i g_i^2}} g_j \quad (3.4)$$

eingesetzt in die Formel für die Fehlerabschätzung mit der Annahme, dass der Fehler für jeden Wert gleich ist, erhält man als Fehler für die Norm:

$$err = \sqrt{\sum_{k=1}^r \left( \frac{g_k}{\sqrt{\sum_i g_i^2}} \right)^2 r * \Delta g^2} \quad (3.5)$$

Da  $r = n$  gilt, laufen die Summen über die gleichen Koordinaten und fallen somit weg. D.h. der Fehler lautet:

$$err = \sqrt{n \Delta g^2} = \sqrt{n} \Delta g \quad (3.6)$$

Damit gilt für die Norm des Gradienten:

$$\sqrt{3N - 3} \Delta g \quad (3.7)$$

und für die Norm pro Atom des Gradienten:

$$\sqrt{3} \Delta g \quad (3.8)$$

Daraus ergibt sich für die Konvergenzkriterien, dass diese über diesem Fehler liegen müssen. Der Wert (prec) des Parameter `$prec` für die MRCI-Rechnung ergibt sich somit aus dem einzugebenden Konvergenzkriterium (KonvNormAt) für die Norm pro Atom und dem Standardwert (KonvMRCI) für die Konvergenz der MRCI-Rechnung:

$$prec = \frac{KonvNormAt * \Delta x}{\sqrt{3} * KonvMRCI} \quad (3.9)$$

Da  $prec = 1$  bedeutet, dass mit den Standardeinstellungen gerechnet wird.

### 3.3.2. Auffinden eines MECPs

Für das Auffinden von MECPs wurde die Methode, die auf dem Newton-Raphson-Verfahren beruht, implementiert. Hierfür werden zwei Konvergenzkriterien angesetzt:

1. die Energien der beiden Zustände sind gleich
2. die Koordinaten haben sich im Vergleich zur letzten Iteration nicht geändert

Für das erste Kriterium wird ein Schwellwert von  $10^{-4}$  Hartree angesetzt. Die zweite Bedingung ist erfüllt, wenn die Koordinaten sich um weniger als  $5 \cdot 10^{-4} a_0$  geändert haben.

Die Berechnungen werden in jeder Iteration für jeden Zustand getrennt durchgeführt. Anschließend werden dann aus den erhaltenen Daten der Jacobi-Vektor, der gemittelte Gradient und die gemittelte Hessematrix bestimmt. Beispielsweise wird jeweils die Hessematrix für einen Zustand approximiert und dann das Mittel der beiden erhaltenen Hessematrizen gebildet. Für die Approximation der Hessematrix benötigt man eine Starthessematrix. Hierfür wird, wenn nicht anders vom Nutzer vorgegeben, die Einheitsmatrix verwendet.

---

#### Algorithm 7 Programm zum Auffinden von MECPs

---

```

max : Maximale Anzahl an Durchläufen
i=0 : Zaehler
{Start}
Startkoordinaten waehlen, Zustände, zwischen denen der MECP gefunden werden
soll,  $H_a$  und  $H_b$  eingeben
Energien der Zustände der Geometrie mit DFT/MRCI berechnen
Berechnung der Gradienten
Bestimmung von gemittelter Hessematrix, Gradienten und J, C
Eigenwerte der Hessematrix bestimmen
Schritt gemäß Formel gehen
Ergebnisse (Hessematrix, Gradient) raus schreiben
while (i<max) $\wedge$ (Energiedifferenz >  $10^{-4}$ ) $\wedge$ (Koordinatenänderung >  $5 \cdot 10^{-4}$ ) do
  Energien der Zustände der neuen Geometrie mit DFT/MRCI berechnen
  Berechnung der Gradienten
  Bestimmung von gemittelter Hessematrix, Gradienten und J, C
  Eigenwerte der Hessematrix bestimmen
  Schritt gemäß Formel gehen
  Ergebnisse (Hessematrix, Gradient) raus schreiben
  Zaehler inkrementieren
end while

```

---

Einige Eckdaten der Algorithmen können durch den Nutzer über die Angabe von Parametern angepasst werden.

### 3.3.3. Eingabedateien

In der Eingabedatei zum Programm können verschiedene Werte spezifiziert werden, im Folgenden werden die Parameter und deren Verwendung erläutert. Diese gelten sowohl für die Minimumssuche einer Zustandsgeometrie als auch für die Suche des MECP.

- **\$method**: Hier kann die Methode spezifiziert werden. Im Allgemeinen wird man “\$method mrci” verwenden, damit die Energie über das DFT/MRCI-Verfahren berechnet wird. Als Standardwert ist “dscf” gesetzt, d.h. hier wird die Energie mit DSCF berechnet.
- **\$state** bzw. **\$state1** und **state2** gibt an, welchen Zustand man optimieren möchte bzw. von welchen Zuständen die Kreuzung untersucht werden soll. Für das Auffinden der Minimumsgeometrie des Grundzustandes gibt man z.B. “\$state 1” an. Will man z.B. den MECP zwischen  $S_1$  und  $T_2$  finden gibt man “\$state1 2” und “\$state2 2” an. Als Default-Wert wird jeweils der erste Zustand betrachtet.
- **\$maxcycle**: Durch diesen Parameter kann die maximale Anzahl an Iterationsschritten gesetzt werden. Ohne Eingabe dieses Parameters werden immer 100 Schritte durchlaufen. Maximal können 999 Iterationen durchgeführt werden, da die Syntax der Ordnerbeschriftung dreistellige Zahlen vorsieht. Wenn man nur den Gradienten berechnet haben möchte und keine Optimierung gemacht werden soll, kann “\$maxcycle 0” angegeben werden.
- **\$gradpoints**: Normalerweise wird zur Gradientenberechnung ein Zwei-Punkte-Gradient (siehe Abs. 2.1.3) verwendet. In der Nähe des Minimums, also bei einem Schwellwert von  $5 \cdot 10^{-1} a_0$  für Norm des Gradienten pro Atom, wird dann automatisch der Drei-Punkte-Gradient verwendet, damit das Minimum gefunden werden kann. Möchte man von Anfang an mit einem Drei-Punkte-Gradient rechnen, kann man “3” als Wert für diesen Parameter eingeben.
- **\$inkr**: Die Auslenkung für die Berechnung des numerischen Gradient ist standardmäßig auf  $5 \cdot 10^{-4}$  gesetzt, dieser Wert empfiehlt sich laut [Gill et al., 1981]. Allerdings kann man ihn auf den gewünschten Wert anpassen, indem man eine Gleitkommazahl hinter dem Parameter angibt.
- **\$convnorm** steht als Parameter für das Konvergenzkriterium zur Minimumssuche auf Potentialhyperflächen. Die Konvergenz wird standardmäßig an die Genauigkeit der MRCI-Berechnung angepasst. Wenn der Parameter benutzt wird, wird automatisch die Präzision für die MRCI-Rechnung gesetzt, falls diese nicht vom Nutzer anderweitig angegeben wurde. Ist dieser Wert bereits vom Nutzer gesetzt worden, wird der Wert nicht überschrieben, sondern mit dem gesetzten Wert gerechnet. Dies kann zu Konvergenzproblemen führen, wenn der gesetzte

### 3. Implementierung

Wert größer ist als der, der automatisch gesetzt würde, da die Genauigkeit in diesem Fall evtl. nicht ausreicht.

Für die Konvergenz gibt es mehrere Bedingungen bzgl. des Gradienten. Der hier angegebene Wert entspricht dem Schwellwert für die Konvergenz der Gradientennorm für ein Atom. Die anderen Kriterien, die den Gradienten betreffen, werden anhand der Eingabe berechnet (siehe 3.3.1).

- **\$ReadingMethod**: Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie die Energie aus den Ausgabe-Dateien der Rechnung ausgelesen werden kann. Ohne eine Angabe des Parameters wird immer die Energie des Zustandes genommen, die in “\$state” angegeben ist. Es kann jedoch sein, dass im Laufe einer Rechnung die Reihenfolge der Zustände wechselt. Dann würde bei der Standardeinstellung der falsche Zustand optimiert. Um dem entgegen zu wirken, kann man “\$ReadingMethod 2” eingeben. Hier ist beim Lesen der Energie nicht mehr die Nummer entscheidend, sondern die Nummern der Orbitale, die an der Hauptanregung beteiligt sind. Beim ersten Auslesen wird der Nummer des Zustands die dominante Anregung zugeordnet und dann im weiteren Verlauf die Energie passend zu dieser Anregung ausgelesen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass auch bei dieser Methode die falsche Energie ausgelesen werden kann. Erstens kann es sein, dass die Orbitalreihenfolge sich ändert, also die Nummer der Orbitale. Zweitens kann es vorkommen, dass an einem Zustand mehrere Anregungen stark beteiligt sind und somit die Reihenfolge der Anregungen tauscht.
- **\$keepCycle** Ist dieser Parameter gesetzt, wird der “scrat”-Ordner der MRCI-Berechnung nicht entfernt. Per Default wird dieses Verzeichnis gelöscht.
- **\$keepGrad** Steht dieses Schlüsselwort in der Eingabedatei, werden die Ordner der Einzelpunktberechnungen für den Gradienten nicht entfernt. Dies passiert standardmäßig.
- **\$errorStop** Wenn dieser Parameter gesetzt ist, wird das Programm abgebrochen, sobald eine Prozedur fehlerhaft beendet wurde. Der Programmabbruch funktioniert allerdings nicht immer. Der Grund liegt an einer Eigenschaft des MPI: Wenn ein Prozess darauf wartet etwas Bestimmtes zu empfangen oder zu senden, kann nicht die Abbruchnachricht empfangen werden.

Neben der eigentlichen Eingabedatei für das Programm, müssen noch die Eingabedateien vorliegen, die für die DFT/MRCI-Rechnungen benötigt werden. Dies sind die Dateien `coord`, `control`, `basis`, `auxbasis` `mos`, sowie die MRCI-Input-Datei/en. also die Startkoordinaten, die Steuerungsdatei, der Basissatz, der Hilfsbasissatz, sowie die Molekülorbitale. Diese Dateien werden mit TURBOMOLE `define` erzeugt, bzw. der mit RI-MP2 optimierte Hilfsbasissatz mit der TURBOMOLE-Routine `rimp2prep`. Zu beachten ist, dass die Rechnung in  $C_1$ -Symmetrie angesetzt wird, da für den numerischen Gradienten Auslenkungen an jedem Atom in jede Raumrichtung gemacht werden, die evtl. vorhandene Symmetrien aufheben.

Der Name der MRCI-Input-Datei zum Auffinden eines Minimums auf einer Potentialhyperfläche muss `mrci.in` lauten, in ihr spezifiziert der Nutzer die gewünschten MRCI-Parameter. Für die Suche eines MECPs werden zwei Input-Dateien benötigt, eine für den Singulett-Zustand und eine für den Triplett-Zustand. Hierbei werden die Dateien entsprechend ihrer Nummerierung den Zuständen zugeordnet: `$state1→mrci1.in`; `$state2→mrci2.in`. Außerdem besteht noch die Möglichkeit für das Auffinden eines MECPs eine Hessematrix als Eingabe vorzugeben. Dies geschieht über die Datei `hessian` in der die Hessematrix in der unteren Dreiecksform stehen sollte.

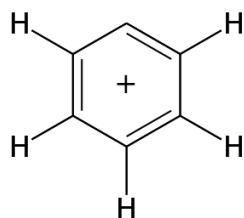
Darüberhinaus kann es nötig sein einen Neustart einer Rechnung vorzunehmen. Um dies für die Bestimmung des Minimums eines Zustands durchzuführen, müssen für die Rechnung noch die Dateien `forceapprox`, `gradient` und `energy` aus der vorhergegangenen Rechnung als Eingabedateien vorhanden sein. Um die Rechnung zum Auffinden eines MECPs wieder aufzunehmen, sollten folgende Eingabedateien aus der vorherigen Rechnung vorliegen: `gradient`, `hessian`.



## 4. Anwendung

In diesem Kapitel werden drei Anwendungsbeispiele für das Programm zum Auffinden von Minima und MECPs besprochen. In allen Rechnungen wurden die Basissätze aus der TURBOMOLE-Bibliothek benutzt. Für die DFT/MRCI-Rechnungen das BH-LYP Funktional verwendet und für die UDFT, DFT und TDDFT Rechnungen das B3-LYP Funktional.

### 4.1. Phenylkation



Als Test-Molekül für die implementierten Methoden wird zunächst das Phenylkation untersucht. Es wurden die Minimumsenergien des Grundzustands, des ersten Triplett-Zustands und des Schnittes der beiden Zustände bestimmt, sowie die erhaltenen Geometriedaten. Für die Rechnungen wurde zunächst der SVP-Basissatz gewählt. Diese voroptimierten Ergebnisse wurden dann mit einem TZVP-Basissatz optimiert und abschließend mit einem cc-pVTZ-Basissatz. Im ersten Schritt werden für die DFT/MRCI-Rechnung alle Einfach- und Doppelanregungen von acht Elektronen in den Valenzorbitalen von HOMO-3 bis LUMO+5 betrachtet. Von den so ermittelten Konfigurationen werden alle für den Referenzraum genutzt, die einen oder mehr CI-Vektoren mit einem Koeffizientenquadrat von mindestens 0.003 besitzen. Dabei wurden jeweils die untersten 12 Wurzeln berechnet. Als Konvergenzkriterium wurde 0.001 für die Norm des Gradienten pro Atom gewählt. Als Referenz dienen die Daten aus dem Artikel “A direct method for locating minimum-energy crossing points (MECPs) in spin-forbidden transitions and nonadiabatic reactions” [Chachiyo and Rodriguez, 2005], sowie die dort angegebenen Vergleichsdaten [Harvey et al., 1998].

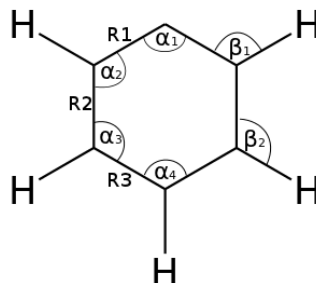
Für den Grundzustand erhält man eine symmetrische Geometrie, bei der der Ring am C-Atom, welches kein Proton besitzt, gestaucht ist. Diese Geometrie wurde erhalten bei einer Norm des Gradienten von 0.00093 und der größten Norm pro Atom von 0.00045.

Die Daten für die erhaltene Geometrie stimmen gut mit den Daten aus den Referenzen überein. Hierbei ist auffällig, dass die C-C-Bindungen alle kürzer gegenüber den

#### 4. Anwendung

Referenzen sind. Außerdem zeigt sich, dass es geringe Unterschiede zwischen dem kleinen SVP-Basissatz und den beiden größeren Basissätzen gibt, deren Geometrien sich hingegen nicht unterscheiden (siehe 4.1).

Im Grundzustand sind HOMO-1 und HOMO jeweils  $\pi$ -Orbitale und das LUMO ist ein



	HF SV <sup>1</sup>	B3LYP SV <sup>1</sup>	UB3LYP cc-pVTZ	DFT/MRCI SVP	DFT/MRCI TZVP	DFT/MRCI cc-pVTZ
R1	1.340	1.339	1.318	1.327	1.317	1.317
R2	1.422	1.447	1.431	1.430	1.426	1.425
R3	1.401	1.405	1.388	1.396	1.388	1.388
$\alpha_1$	143.7	144.5	147.7	147.0	147.1	147.6

<sup>1</sup> [Harvey et al., 1998]

Tabelle 4.1.: Geometriedaten für den Grundzustand des Phenylkations;  
Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

$n^*$ -Orbital (siehe Abb. 4.2). Der erste Triplettzustand ist an der Grundzustandsgeometrie hauptsächlich durch die Anregung von HOMO-1 nach LUMO charakterisiert, also eine  $\pi n^*$ -Anregung.

Versucht man, diesen Triplettzustand zu optimieren, treten in der Nähe des Minimums Konvergenzprobleme auf. Zunächst wird der Zustand richtig optimiert. In der Nähe des Minimums, das in der Nähe des Kreuzungspunktes zwischen Grundzustand und Triplettzustand liegt, zeigt sich, dass sich das Aussehen der Orbitale ändert (siehe 4.3). Hierbei ist zu beachten, dass der Triplettzustand als positive Linearkombination dieser beiden Orbitale auftritt. Hieraus lässt sich erkennen, dass dies einer Anregung von HOMO-1 nach LUMO für die Orbitale an der Grundzustandsgeometrie entspricht. Diese Veränderung des Aussehens der Orbitale tritt von einem Schritt zum nächsten auf. Da die Hauptanregung im Grundzustand die HOMO-1 nach LUMO Anregung ist und im Triplettzustand die Anregung von HOMO nach LUMO, kann es, je nach Lesemethode (siehe 3.3.3), passieren, dass der falsche Zustand optimiert wird. Dadurch, dass die Orbitale sich ändern, kann nicht mehr garantiert werden, dass der richtige Zustand optimiert wird und somit konvergiert die Rechnung nicht. Dieses Problem zu beheben erfordert jedoch den Einbezug eines Molekülorbital-Gradienten, der momentan nicht vorhanden ist.

Betrachtet man die Geometrie des Triplettzustandes, für den die niedrigste Energie gefunden wurde (siehe Tabelle 4.4), fällt auf, dass diese Geometrie nicht mehr symme-

trisch ist. Da in den Referenzen jeweils nur drei Bindungen aufgeführt sind, kann man davon ausgehen, dass die dort gefundenen Molekülstrukturen symmetrisch sind. Um diese Aussage zu bestätigen wurde eine UDFT-Optimierung dieses Zustandes durchgeführt. Diese führte zu symmetrischen Minimumstrukturen. Betrachtet man allerdings die Energien der beiden Strukturen, sind diese fast gleich (siehe Tabelle 4.4). Dies gilt sowohl für die mit UDFT berechneten Energien ( $\Delta E \approx 0.07$  eV), als auch für die Energien, die mit DFT/MRCI ( $\Delta E \approx 0.01$  eV) berechnet wurden. Betrachtet man den Energiepfad einer Optimierung ausgehend von einem Minimum zum anderen, erkennt man, dass die Potentialfläche in diesem Bereich sehr flach zu sein scheint, sodass die Verzerrung von  $\approx 0.2$  Å wenig Auswirkung auf die Energie hat.

Die Geometrieänderung gegenüber dem Grundzustand ist für die symmetrische Geometrie aus den Orbitalbildern ersichtlich. Bei einer Anregung aus dem HOMO-1 in das LUMO wird Elektronendichte von den Bindungen  $R_1$  und  $R_3$  zur Bindung  $R_2$  verschoben, dies entspricht einer Verlängerung bzw. Verkürzung der Bindung. Für die verzerrte Struktur ist diese Aussage ebenfalls für eine Seite des Rings ersichtlich. Da sich die Orbitaldarstellung mit der Geometrieänderung ändert, kann man hier allerdings nur schwer eine Aussage bzgl. der Verzerrung treffen.

Der gefundene MECP liegt sehr nahe der Energien des Triplettzustandes und unterscheidet sich geometrisch ebenfalls kaum. Gleiches gilt auch für die Orbitale.

Um zu überprüfen, ob verschiedene Geometrien gefunden werden, wenn man von unterschiedlichen Geometrien startet, wurden Rechnungen ausgehend von der Grundzustandsgeometrie und der beiden Triplettgeometrien durchgeführt. Es scheint keinen Unterschied zu machen, von welcher Geometrie man startet, da sich die Energien und Geometrien kaum unterscheiden (siehe Tabelle B.1).

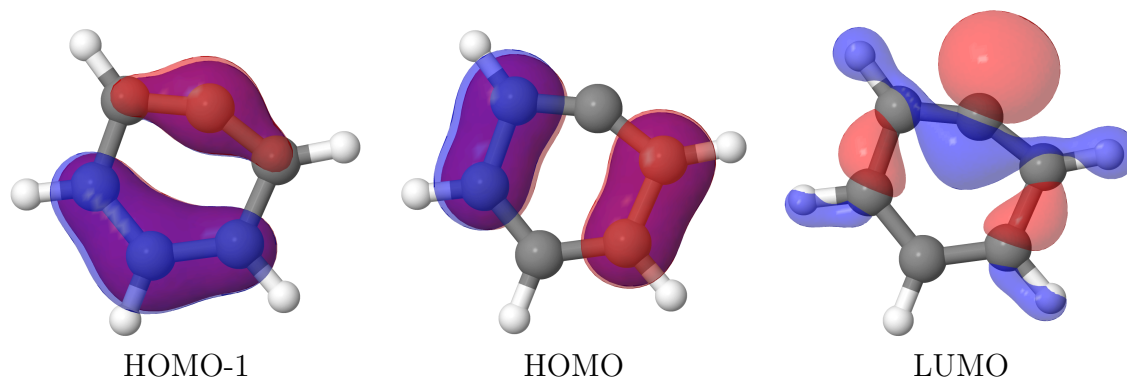


Tabelle 4.2.: Orbitale des Phenylkations an der Grundzustandsgeometrie

#### 4. Anwendung

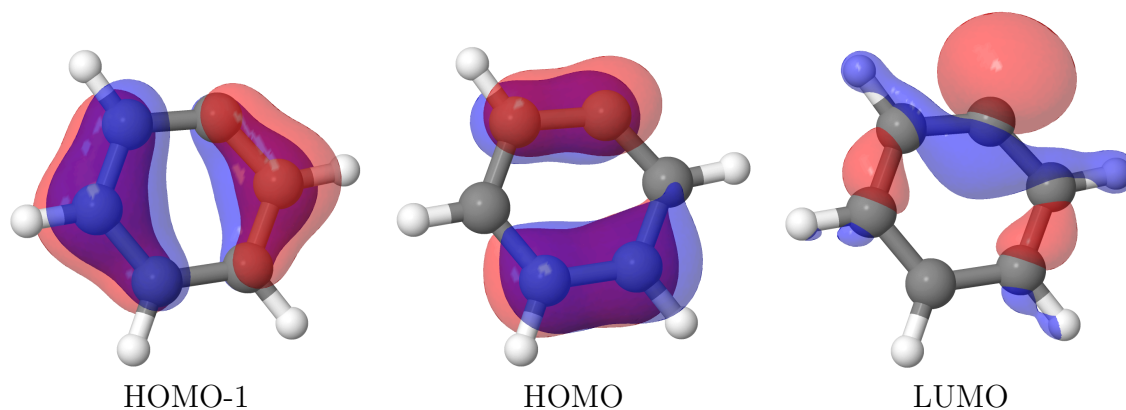


Tabelle 4.3.: Orbitale des Phenylkations an der Geometrie des ersten Tripletzustandes

	DFT/MRCI	UDFT
E (DFT/MRCI)	-230.93113	-230.93057
E (UDFT)	-230.91364	-230.91103
R1	1.390 / 1.417	1.413 / 1.415
R2	1.390 / 1.380	1.380 / 1.381
R3	1.443 / 1.421	1.437 / 1.435
$\alpha_1$	128.4	127.7
$\alpha_2$	114.6 / 115.8	115.6 / 115.7
$\alpha_3$	120.1 / 119.4	119.4 / 119.2
$\alpha_4$	121.6	122.3
$\beta_1$	121.9 / 121.2	121.8 / 121.7
$\beta_2$	119.4 / 120.4	121.1 / 121.1

Tabelle 4.4.: Energien und Geometrie der DFT/MRCI- und UDFT-Optimierung des  $T_1$  Zustandes des Phenylkations, gerechnet mit einem SVP-Basissatz; Energie[Hartree], Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

	E( $S_0$ )[Hartree]	E(MECP)[kcal/mol]	E( $T_1$ )[kcal/mol]
UB3LYP/cc-pVTZ	-231.341	20.734	20.687
B3LYP/SV	-231.023	16.380	16.070
DFT/MRCI SVP	-230.957	16.605	16.309 <sup>1</sup>
DFT/MRCI TZVP	-231.198	16.714	16.707 <sup>1</sup>
DFT/MRCI cc-pVTZ	-231.207	18.101	- <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dies sind die minimalen Energien, die gefunden wurden, allerdings nicht zwangsläufig das lokale Minimum des  $T_1$  Zustands.

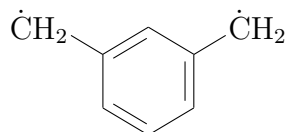
Für den großen Basissatz wurde keine Energie gefunden, die niedriger als der Kreuzungspunkt lag.

Tabelle 4.5.: Grundzustandsenergien und vertikale Anregungsenergien für das Phenylkation

	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	MECP S <sub>0</sub> T <sub>1</sub>
R1	1.317	1.386 / 1.409	1.378 / 1.395
R2	1.426	1.386 / 1.377	1.386 / 1.380
R3	1.388	1.425 / 1.407	1.420 / 1.404
$\alpha_1$	147.1	127.8	129.4
$\alpha_2$	104.4	115.7 / 115.7	114.9/114.3
$\alpha_3$	121.5	118.5 / 118.7	119.4/ 119.7
$\alpha_4$	121.3	123.5	122.3
$\beta_1$	130.9	121.0 / 121.1	122.8 / 122.2
$\beta_2$	115.9	121.3 / 120.7	120.5 / 120.5

Tabelle 4.6.: Geometrie von DFT/MRCI-Optimierung des Phenylkations im Vergleich;  
TZVP-Basissatz;  
Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

## 4.2. Meta-Xylylen



Das Molekül Meta-Xylylen ist ein Diradikal. Die Besonderheit dieses Moleküls ist, dass der Grundzustand ein Triplettzustand ist. Dies deutet darauf hin, dass das SOMO1 und das SOMO2 (nahezu) entartet sind. Daraus folgt für den Singulettzustand, dass dieser aus verschiedenen Konfigurationen bestehen kann (siehe Abb. 4.1) und somit als eine Linearkombination von Konfigurationen beschrieben werden muss. Aus diesem Grund lässt sich dieser Zustand nicht mit DFT oder ähnlichen Methoden optimieren, da diese nur eine Determinante für die Berechnung eines Zustands nutzen. Im vorliegenden Fall wird aber eine Linearkombination benötigt. Mit der DFT/MRCI-Methode hingegen lässt sich auf Grund des multikonfiguralen Ansatzes dieser Singulettzustand optimieren. Die

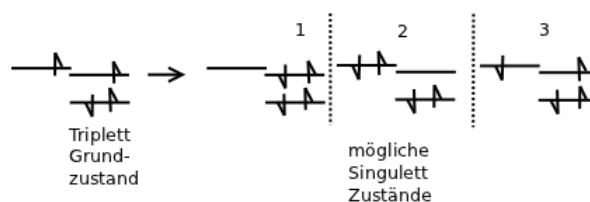
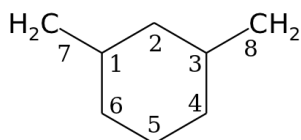


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung, der Elektronenkonfiguration der äußeren besetzten Orbitale des Meta-Xylylen

Molekülgeometrie wurde für den Grundzustand und den ersten Singulettzustand optimiert. Bei der DFT/MRCI-Rechnungen wurden im ersten Schritt alle Einfach- und Doppelanregungen von zwölf Elektronen aus den oberen sechs besetzten Orbitalen in die untersten sechs unbesetzten betrachtet. Es wurden jeweils zehn Wurzeln berechnet. Ausgehend von diesen Konfigurationen werden im zweiten Schritt für den Referenzraum alle Konfigurationen genutzt, die mindestens einen Eigenvektoren mit einem Koeffizientenquadrat von 0.003 besitzen. Der Grundzustand wurde zunächst mit einem TZVP-Basissatz voroptimiert, für den ersten Singulettzustand wurde ein SVP-Basissatz verwendet. Von den so gefundenen Geometrien ausgehend, wurde mit dem cc-pVDZ-Basissatz die Minimumsgeometrien gefunden. Für die Optimierung wurde als Konvergenzkriterium für den Gradienten des Triplettzustand eine Norm von 0.001 pro Atom gefordert. In 98 Iteration wird diese geforderte Norm nicht erreicht. Allerdings ist eine Änderung der Energie schon nach ca. 20 Schritten nicht mehr zu erkennen. Die Norm des Gradienten ändert sich nach ca. 60 Schritten ebenfalls kaum, deswegen ist nicht zu erwarten, dass das Molekül beim Fortsetzen der Rechnung zu niedrigeren Energien konvergiert. Da die

Norm des Gradienten hinreichend klein ist (für die letzte Geometrie 0.0013 für die größte Norm an einem Atom und 0.0023 für den ganzen Gradienten), kann die letzte Geometrie als Minimum betrachtet werden. Ausgehend davon wurde für den Singulettzustand ein niedrigeres Konvergenzkriterium von 0.002 für die maximale Norm an einem Atom des Gradienten angesetzt. Die Optimierung konvergierte nach 38 Iterationsschritten mit einer Norm des Gradienten von 0.0021 und einer maximalen Norm pro Atom von 0.00092.



	T <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	T <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.415	1.400	0,015
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.416	1.398	0,018
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.424	1.400	0,024
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.387	1.388	-0,001
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.387	1.388	-0,001
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	1.424	1.399	0,025
C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.402	1.447	-0,045
C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	1.402	1.446	-0,044

Tabelle 4.7.: Geometriedaten Meta-Xylylen; Bindungslängen[Å]

Anhand der Geometriedaten ist zu erkennen, dass sich die Symmetrie des Moleküls nicht ändert. Die Bindungen des Singulettzustandes werden, im Vergleich zum Grundzustand, im Ring kürzer. Dies betrifft ausschließlich die Bindungen, die mit der CH<sub>2</sub> Gruppe benachbart sind. Die Bindungen zu den CH<sub>2</sub>-Gruppen werden hingegen länger. Die Änderungen bei den Winkeln sind klein, hier ist lediglich zu erkennen, dass die CH<sub>2</sub>-Gruppen ein wenig stärker zum Ring hin klappen, also der Winkel zwischen C<sub>7</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> kleiner wird.

Der Energieunterschied der beiden Zustände bei den gefundenen Geometrien ist nicht groß. Zu erkennen ist jedoch, dass der Energieunterschied zwischen den beiden Geometrien für den S<sub>1</sub> größer ist (0.14 eV) als für den Triplettzustand (0.09 eV). Dies deutet darauf hin, dass die Potentialfläche des Triplettzustandes flacher verläuft als die des Singulettzustands. Die Energieänderung des zweiten Singulettzustandes ist wesentlich stärker, sodass anzunehmen ist, dass sich dessen Minimumsgeometrie stärker von den Geometrien der untersuchten Zustände unterscheidet (siehe Tabelle 4.9).

Zu Beginn dieses Abschnittes wurde erläutert, wie die Konfigurationen des Triplettzustands und des ersten Singulettzustands aufgebaut sein könnten. Für den Singulettzustand findet man tatsächlich eine Linearkombination aus der Konfiguration 1 und 2, wobei die erste stärker gewichtet ist. Die dritte Konfiguration, die Einfachanregung, geht hingegen in den ersten Singulettzustand

#### 4. Anwendung

nicht ein. Vielmehr ist diese Konfiguration die Hauptkonfiguration des zweiten Singulettzustands, welcher an der Grundzustandsgeometrie nur 0.39 eV über dem ersten Singulettzustand liegt. An der Singulettzustandsgeometrie hingegen ist diese Konfiguration wesentlich ungünstiger, da diese deutlich angehoben wird und dort 0.87 eV über dem ersten Singulettzustand liegt.

Um die Energien des SOMO1 und SOMO2 zu betrachten, wurde an der Grundzustandsgeometrie eine UDFT-Rechnung durchgeführt, in der die Einfachbesetzung der Orbitale berücksichtigt werden kann. Es zeigt sich, dass das SOMO1 und SOMO2 nicht entartet sind, aber energetisch nah zusammen liegen ( $\Delta E \approx 0.24$  eV bzw. 0.009 Hartree). Deshalb sind die Konfigurationen im ersten Singulettzustand nicht beide gleichgewichtet, sondern die, in der das energetisch niedriger liegenden Orbital besetzt ist, bevorzugt.

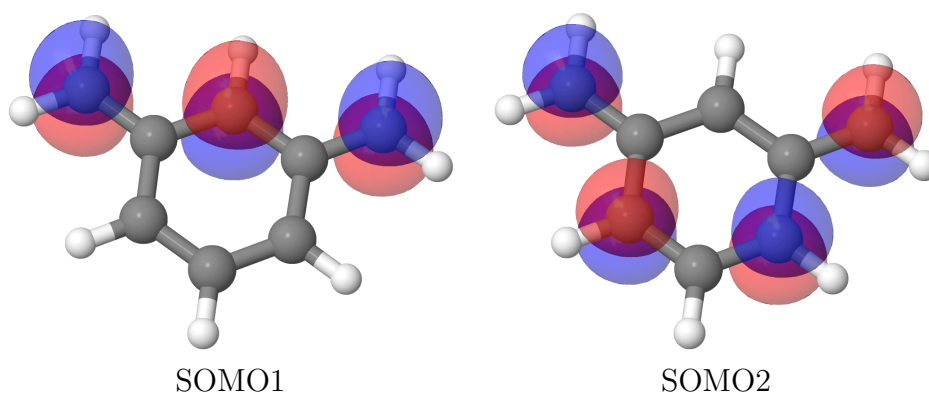
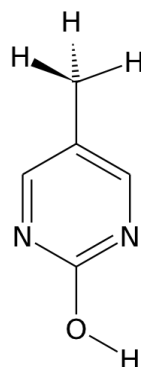


Tabelle 4.8.: Orbitale des Meta-Xylylen

	E(T <sub>0</sub> )	E(S <sub>1</sub> )
T <sub>0</sub>	0.00	0.09
S <sub>1</sub>	0.70	0.56
S <sub>2</sub>	1.09	1.42

Tabelle 4.9.: Anregungsenergien der untersten drei Zustände des Meta-Xylylen relativ zu T<sub>0</sub>; Energien[eV]

### 4.3. 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin

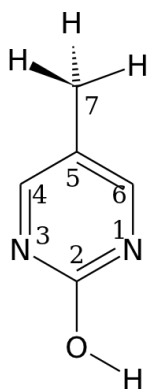


Als umfassenderes Beispiel wird das Molekül 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin (5M2HP) untersucht. Hierzu ist bereits ein Artikel bei “Molecular Physics” eingereicht worden ([Pohler et al., 2012]). Es sind Geometrien für den Grundzustand, sowie für die ersten beiden angeregten Singulett- als auch Triplettzustände und für den MECP des ersten angeregten Singulettzustand und des zweiten Triplettzustands mit DFT/MRCI ermittelt worden. Die Geometrien der fünf Zustände wurden außerdem noch zu Vergleichszwecken mit DFT bzw. TDDFT optimiert.

Auch hier wurde zunächst mit einem SVP Basissatz die Geometrien voroptimiert und von den erhaltenen Geometrien ausgehend mit einem TZVP-Basissatz das Minimum berechnet. Für die DFT/MRCI Optimierungen wurden jeweils zwölf Wurzeln berechnet. Hierfür wurden um den Referenzraum festzulegen alle Einfach- und Doppelanregungen von acht Elektronen aus den obersten vier besetzten in die unteren sechs unbesetzten Orbitale betrachtet. Von diesen Konfigurationen werden im zweiten Schritt alle für den Referenzraum genutzt, die mindestens einen CI-Vektor mit einem Koeffizientenquadrat größer oder gleich 0.003 besitzen. Die (TD)DFT Rechnungen wurden ausgehend von den mit DFT/MRCI gefundenen Minimumsgeometrien gestartet. Auch hierfür wurde ein TZVP-Basissatz verwendet. Für den Grundzustand wurde für die DFT/MRCI Optimierung ein Konvergenzkriterium von 0.001 für die maximale Gradientennorm an einem Atom angesetzt, für die angeregten Zustände ein Konvergenzkriterium von 0.005.

Der Grundzustand konvergierte ausgehend vom SVP-Minimum nach 13 Schritten (entspricht 14 Gradientenberechnungen) mit einer Gradientennorm von 0.0007 und einer maximalen Norm von 0.0003 an einem Atom. Das gefundene Minimum des Grundzustands stimmt gut mit den Referenzdaten [Lobsiger et al., 2010] überein (siehe Tabelle 4.10). Generell ist auffällig, dass die Bindungen bei der mit DFT/MRCI optimierten Geometrie kürzer sind gegenüber den mit DFT optimierten Geometrien. Gleiches lässt sich auch für die Geometrien der angeregten Zustände beobachten. Da allerdings bei beiden Methoden mit verschiedenen Funktionalen gerechnet wurde, lässt sich nicht eindeutig sagen, ob diese Beobachtung auf der Methode oder dem Funktional beruht. An der mit DFT/MRCI optimierte Grundzustandsgeometrie erhält man die in Tabelle 4.11 aufgeführten Anregungsenergien. Zu erkennen ist, dass die Bezeichnung des Triplett  $n\pi^*$

#### 4. Anwendung



	[Lobsiger et al., 2010]	MRCI	DFT
N1-C2	1.33129	1.321	1.331
C2-N3	1.32969	1.321	1.329
N3-C4	1.32924	1.321	1.329
C4-C5	1.39716	1.392	1.397
C5-C6	1.39090	1.385	1.391
C6-N1	1.33379	1.326	1.334
C2-O	1.34503	1.331	1.345

Tabelle 4.10.: Geometriedaten für den Grundzustand des 5M2HP; Basissatz: TZVP; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

Zustandes und des Triplett  $\pi\pi^*$  Zustandes nach  $T_1$  und  $T_2$  nicht eindeutig ist, da die Reihenfolge der Zustände für den größeren Basissatz tauscht. Die Unterschiede der Anregungsenergien sind jedoch minimal. Auch die beiden Minimumsenergien der Zustände sind fast gleich (siehe Tabelle B.9). Im Folgenden wird der  $n\pi^*$  Zustand als  $T_1$  bezeichnet und der  $\pi\pi^*$  Zustand als  $T_2$ , da das  $T_1$  Minimum minimal unter dem  $T_2$  Minimum liegt für die DFT/MRCI Methode (siehe Tabelle B.9).

Die Vorooptimierung des  $S_1$ ,  $S_2$  und  $T_1$  konvergierte ausgehend von einer Startgeometrie. Um den  $T_2$  Zustand zu optimieren, wurde die Minimierung vom  $S_2$  Minimum ausgehend durchgeführt. Da die beiden Triplettzustände sich kreuzen, läuft die Optimierung ausgehend von der Startgeometrie in den Kreuzungsbereich und konvergiert somit nicht.

Zustand	Anregung	Charakter	Energie (SVP)	Energie (TZVP)
$S_1$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	$n\pi^*$	4.45	4.48
$S_2$	HOMO $\rightarrow$ LUMO	$\pi\pi^*$	4.99	4.94
$T_1$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	$n\pi^*$	4.11	4.13
$T_2$	HOMO $\rightarrow$ LUMO	$\pi\pi^*$	4.14	4.08

Tabelle 4.11.: Charaktere und vertikale Anregungsenergien an der Grundzustandsgeometrie; DFT/MRCI; Energie[eV]

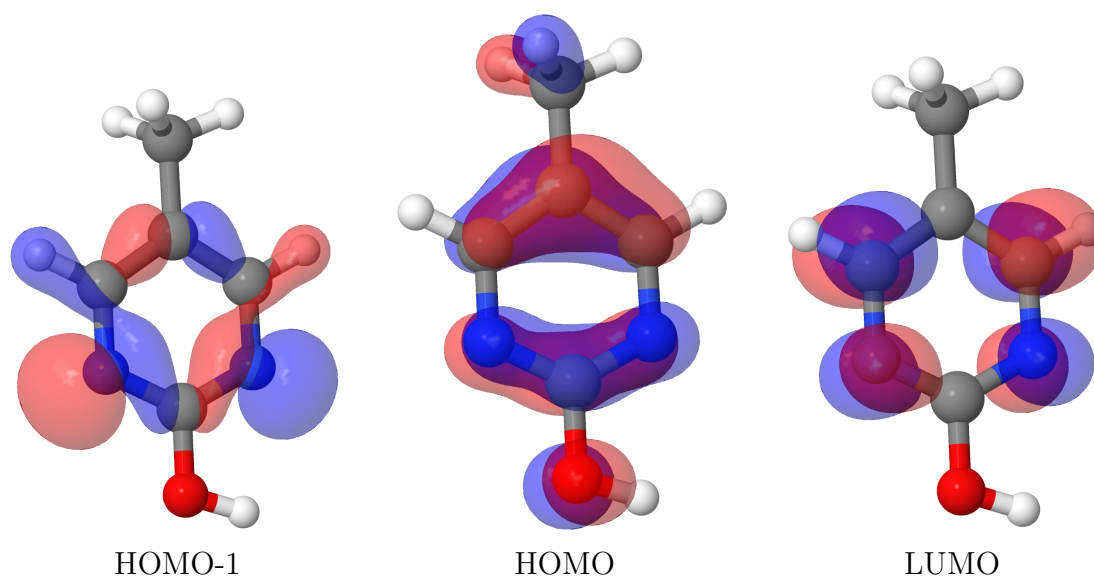


Tabelle 4.12.: Orbitale an der Grundzustandsgeometrie des 5M2HP

Der erste Singulettzustand konvergierte nach 28 Berechnungs-Zyklen ausgehend vom SVP-Minimum des Zustands mit einer Norm von 0.0063 für den Gradienten und 0.0028 als maximale Norm an einem Atom. Optimiert man den entsprechenden Triplett  $n\pi^*$  Zustand fällt auf, dass dieser nahezu geometrisch identisch ist zum  $S_1$  Minimum. Generell zeigt sich für die beiden Zustände ein ähnliches energetisches Verhalten an allen berechneten Geometrien (siehe Abb. 4.2). Dementsprechend kann man vermuten, dass die Potentialflächen der  $n\pi^*$  Zustände annähernd parallel verlaufen.

Vergleicht man die Minimumsgeometrien der  $n\pi^*$  Zustände mit der des Grundzustands, erkennt man eine Stärkung der Bindung von den Stickstoffatomen zum  $C_2$ -Atom und eine Schwächung der Bindungen von den Stickstoffatomen zu den anderen benachbarten Kohlenstoffatomen ( $C_4$ ,  $C_6$ ). Damit einhergehend ändern sich hauptsächlich die Winkel zwischen den Stickstoffatomen und den benachbarten Kohlenstoffatomen und sowie der Winkel im Ring, der  $C_4$  als Zentrum hat: Die Winkel  $N_1-C_2-N_3$  und  $N_3-C_4-C_5$  werden kleiner und die Winkel  $C_2-N_3-C_4$  und  $C_6-N_1-C_2$  größer gegenüber der Grundzustandsgeometrie.

Betrachtet man hingegen die Minimumsgeometrien der  $\pi\pi^*$  Zustände fällt auf, dass sich diese deutlich von einander unterscheiden. Während die Winkel noch sehr ähnlich sind, sind die Unterschiede in den Bindungslängen groß. Beim  $S_2$  Zustand ist der Ring entlang der Achse durch die funktionellen Gruppen annähernd achsensymmetrisch, gleiches gilt auch für den Grundzustand und mit Ausnahme der Bindungen vom  $C_5$  Atom zu den benachbarten Kohlenstoffatomen im Ring auch für die  $n\pi^*$  Zustände. Beim  $T_2$  Zustand ist diese Symmetrie jedoch komplett aufgehoben. Hier unterscheiden sich die "gegenüberliegenden" Bindungen um bis zu 0.13 Å. Darüberhinaus ist dieser Zustand am weitesten aus der Ebene ausgelenkt und das Wasserstoffatom am  $C_4$  abgekippt. Der Vergleich des  $S_2$  Zustand mit dem Grundzustand zeigt, dass der Ring geweitet wird, also alle Bindungen im Ring länger

#### 4. Anwendung

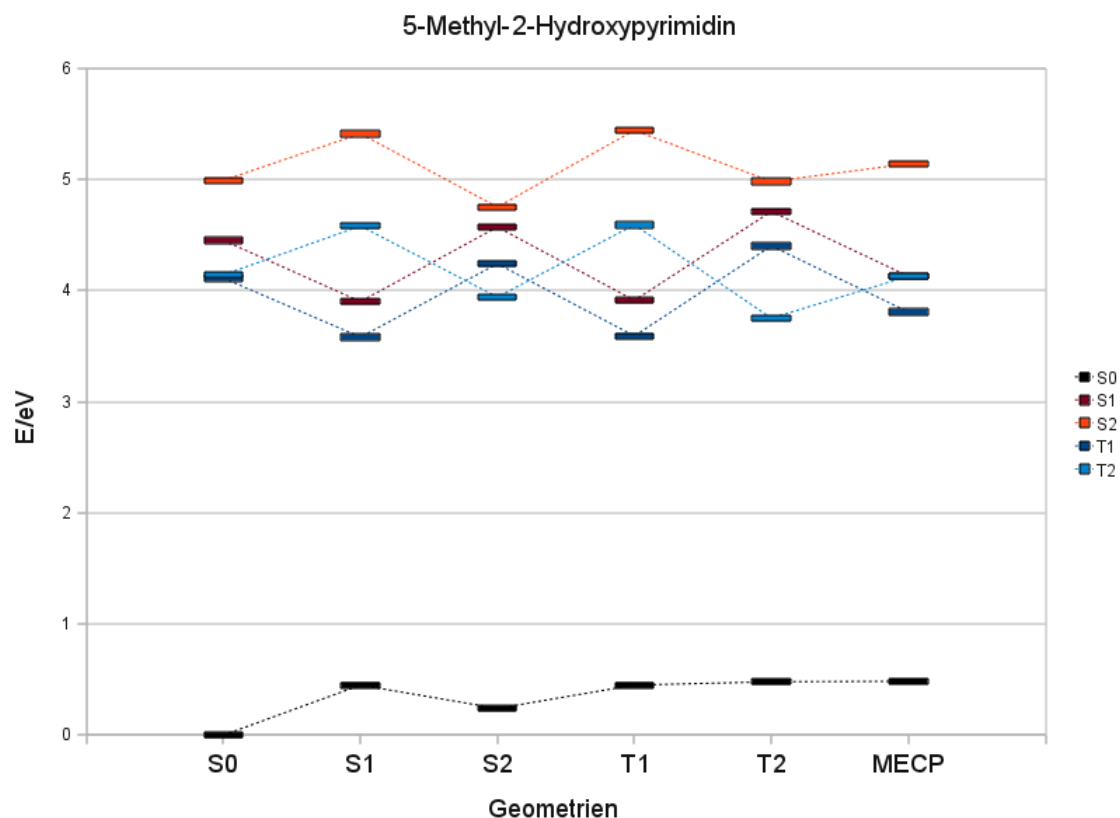


Abbildung 4.2.: Darstellung der vertikalen Anregungsenergien an den jeweiligen Geometrien

werden und die Bindungen zu den funktionellen Gruppen kürzer und damit gestärkt werden.

Die Geometrien, welche mit TDDFT optimiert wurden, unterscheiden sich ebenfalls kaum von denen, die mit DFT/MRCI optimiert wurden, abgesehen von dem bereits erwähnten generell längeren Bindungen bei TDDFT.

Außer den Zustandsminima wurde der MECP des  $S_1$  und  $T_2$  Zustandes bestimmt. Hier hängt die Konvergenz der Optimierung deutlich vom Startpunkt ab. Startet man an einem der Zustandsminima, findet man einen Kreuzungspunkt, der allerdings nicht der mit der minimalsten Energie ist. Hierbei fällt auf, dass im Laufe der Iteration durchaus Punkte gefunden werden, die nahe bei einander sind und niedrigere Energie haben, als der gefundene Kreuzungspunkt. Als Erklärung hierfür kann man den numerischen Gradienten und die darauf aufbauende Hessematrix heranziehen. Durch den numerischen Gradienten sind Ungenauigkeiten zu erwarten. Allerdings scheinen diese nicht so groß zu sein, sodass ausschließlich auf Grund des numerischen Gradienten falsche Ergebnisse zu erwarten sind, da sonst auch die einfachen Minimierungen fehlschlagen würden. Vielmehr scheint die Hessematrix, deren Eigenwerte in den Schrittvektor eingehen, zu den Genauigkeitsproblemen zu führen. Die Einheitsmatrix als Starthessematrix beschreibt äußerst schlecht die tatsächliche Krümmung der Potentialfläche. Man erkennt, dass sich gerade zu Beginn einer Optimierung die Schrittrichtung stark ändert. Dieses Verhalten ist am Ende

einer Optimierung nicht mehr vorhanden. Dies kann daran liegen, dass zu diesem Zeitpunkt die Hessematrix besser approximiert ist. Da genaue Hessematrizen nicht praktikabel sind, bzw. hierfür ebenfalls ein analytischer Gradient benötigt wird, kann man dieses Problem auch nur lösen, in dem man versucht "weniger schlechte" Startmatrizen einzusetzen. Startet man beispielsweise mit einer Matrix, die man aus vorangegangenen Rechnungen erhalten hat, scheint sich das sprunghafte Verhalten zu Beginn der Optimierung zu verbessern, allerdings ist es immer noch vorhanden. Startet man die Optimierungen mit Koordinaten, die nahe einer Kreuzung in der Nähe des  $S_1$  Minimums liegen, findet man einen Punkt auf dem Saum, der energetisch niedriger liegt, als die Kreuzungspunkte, die bei anderen Startgeometrien gefunden wurden. Hierfür wurde als Starthessematrix eine Matrix benutzt, die aus vorherigen Rechnungen resultierte. Auch hier zeigt sich, dass sich der Algorithmus zu Beginn wieder von der Kreuzung entfernt, aber dann den Kreuzungssaum findet und dort die Geometrie minimiert. Die Geometriedaten der gefundenen Geometrie des MECPs liegen zwischen den Werten der Geometriedaten der sich schneidenden Zustände und geben somit ein plausibles Bild für den minimalen Kreuzungspunkt.

Vergleicht man die Energie der Zustände und des Kreuzungspunkts mit den experimentellen Daten [Lobsiger et al., 2010], erhält man gute Übereinstimmungen. Das Minimum des  $S_1$  Zustand wurde mit 3.93 eV über dem Grundzustand errechnet. Dies stimmt mit dem experimentellen Wert von  $31529 \text{ cm}^{-1}/3.91 \text{ eV}$  sehr gut mit den Ergebnissen sowohl für DFT/MRCI als auch für TDDFT ( $E_{adia}=3.88 \text{ eV}$ ) überein. Der  $T_1$  Zustand wurde experimentell ca. 0.27 eV unter dem  $S_1$  Minimum liegend bestimmt. Die berechneten adiabatischen Anregungsenergien liegen für die DFT/MRCI Optimierung wesentlich näher ( $\Delta E_{adia}=0.31 \text{ eV}$ ) an diesem experimentellen Wert als die mit TDDFT berechneten adiabatischen Anregungsenergien ( $\Delta E_{adia}=0.50 \text{ eV}$ ). Der MECP wurde mit  $\approx 0.2 \text{ eV}$  über dem  $S_1$  Minimum berechnet, auch dies lässt sich anhand des Experiments nachvollziehen. Da im Spektrum Daten zu erkennen sind, die auf starke Interaktion mit einem anderen elektronischen Zustand hindeuten: Die Feinstruktur der Rotationsübergänge im Spektrum ab ca. 0.15 eV über dem  $S_1$  Minimum geht verloren, die Bandbreite des Schwingungsspektrum ab  $\approx 0.25 \text{ eV}$  nimmt stark zu und ab ca. 0.45 eV wird das komplette Spektrum nicht mehr deutbar.

Die vergleichsweise niedrige Barriere kann einen Übergang zum  $T_2$  Zustand begünstigen. Da sich allerdings die Triplettzustände ebenfalls schneiden und deren Minima sich energetisch nicht stark unterscheiden, kann auch nicht entschieden werden, welcher Triplettzustand abschließend gebildet wird.

## 4.4. Konvergenz und Skalierung

Bei allen Molekülen zeigte sich, dass im Falle der erfolgreichen Konvergenz der Optimierung, die Konvergenzkriterien deutlich erfüllt werden (siehe Tabellen B.3, B.6, B.13) und die Norm des Gradienten sogar meistens wesentlich kleiner ist als gefordert. Falls die Optimierung nicht erfolgreich konvergiert, war die geforderte Norm entweder zu hoch angesetzt oder die Konvergenz durch Kreuzungen von Zuständen und der daraus resultierenden Änderung der Zustände gehindert.

Es wurden aus Zeitgründen keine expliziten Untersuchungen des Skalierungsverhaltens bzgl. der Anzahl an Prozessoren durchgeführt. Allerdings kann man anhand der durchgeführten Optimierungen Vermutungen dies bzgl. anstellen:

- Bei den Berechnungen am Phenylkation zeigt sich, dass die Rechenzeit pro Zyklus bei der Bestimmung des MECPs ca. doppelt so groß ist, die Rechenzeit für eine einfache Optimierung.
- Für das Auffinden des MECPs des  $S_1$  und  $T_1$  des 5M2HP wurden doppelt so viele Prozesse verwendet, wie für die Optimierungen der Zustandsgeometrien. Die Rechenzeit pro Zyklus ist allerdings nicht größer, als die Rechenzeit der Optimierung der einzelnen Zustände. Da hier die selbe Genauigkeit der MRCI-Rechnung angesetzt wurde wie für den Grundzustand, lassen sich die Rechenzeiten am ehesten hier zu vergleichen.

Da bei der Berechnung des MECPs jeweils zwei numerische Gradienten pro Zyklus benötigt werden, lässt sich ungefähr abschätzen, dass das Programm mit der Anzahl der Prozesse fast linear skalieren wird. Allerdings ist zu bemerken, dass für die Berechnung des Schrittes zur Berechnung eines Minimum oder eines MECPs andere Methoden genutzt werden und somit unterschiedliche serielle Programmteile durchlaufen werden. Deswegen ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt, auch wenn sicherlich der größte Anteil der Rechenzeit auf den numerischen Gradienten entfällt. Darüberhinaus ist anzumerken, dass in keinem parallelen Programm exakt lineares Verhalten zu erwarten ist, da immer serielle Abschnitte in einem Programm vorhanden sind (z.B. Prozessinitialisierung, Ausgaben, etc.).

# 5. Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe eines numerischen Gradienten ein Programm zum Auffinden von Minima auf Potentialhyperflächen weiterentwickelt, sowie eine Methode zum Auffinden eines MECPs zweier Zustände unterschiedlicher Multiplizität implementiert. Die Berechnung des numerischen Gradienten wird parallel durchgeführt. Der Programmcode steht in FORTRAN und für die Parallelisierung wird die MPI Bibliothek genutzt.

Für das Auffinden von Zustandsminima wird die TURBOMOLE-Routine “relax” verwendet, die auf einem Quasi-Newton Algorithmus beruht. Des Weiteren wird zur Suche des MECPs eine auf dem Newton-Raphson-Verfahren beruhenden Methode verwendet. Die Methoden wurden an verschiedenen Molekülen untersucht. Es zeigte sich, dass die Methode zum Auffinden von Minima gute Ergebnisse liefert, insbesondere auch für Zustände mit multikonfiguralem Charakter (Meta-Xylylen). Bei der Optimierung von Zuständen bei denen die Reihenfolge der Zustände während der Optimierung tauscht oder sich sogar Orbitale ändern (Phenylkation), sowie für Minimierungen in dessen Verlauf eine Kreuzung mit einem Zustand gleicher Multiplizität auftritt (5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin), kann es zu Konvergenzproblemen kommen.

An Hand von Rechnungen am 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin zeigt sich, dass das Auffinden eines Kreuzungspunktes mit minimaler Energie sehr stark von der verwendeten Start-Hessematrix abhängig ist, da hier die Eigenwerte der Hessematrix in den Schrittvektor einfließen. Ebenso kann die Wahl der Startgeometrie der Optimierung eine entscheidende Rolle einnehmen.

Im Vergleich zu experimentellen Daten für das Molekül 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin ist zu sehen, dass die mit DFT/MRCI-Berechneten Energien der Minimumsgeometrien die Realität gut beschreiben. Die Konvergenzkriterien werden bei konvergierter Optimierung, gerade für die Norm des gesamten Gradienten, sogar unterschritten. Daraus lässt sich folgern, dass die Genauigkeit des Ergebnisses gut ist. Das Skalierungsverhalten des parallelen Gradienten scheint annähernd linear zu sein, was zu dem erhofften Zeitgewinn durch eine höhere Anzahl an Prozessoren führt.

## 5.2. Erweiterungs- und Optimierungsmöglichkeiten

In der vorliegenden Arbeit zeigte sich, dass noch einige Verbesserungsmöglichkeiten vorhanden sind, um die Optimierungen genauer und effektiver zu machen. Sicherlich kann man sich einige Verbesserungen vorstellen. Im Folgenden wird auf drei Möglichkeiten eingegangen.

Als erste, wahrscheinlich aber auch algorithmisch und programmtechnisch aufwändigste, Verbesserung ist sicherlich der analytische Gradient zu nennen. Einerseits würde die Rechenzeit erheblich verkürzt. Eine Einzelpunktrechnung für einen analytischen Gradienten würde zwar wesentlich länger benötigen als eine einfache Energieberechnung (Beispiel für einen nicht selektierenden MRCI-Gradienten: [Shepard et al., 1992]), allerdings steigt der Aufwand für größere Moleküle nicht linear mit der Anzahl der Atome, wie es beim numerischen Gradient der Fall ist ( $3N$  bzw.  $6N$ ).

Andererseits würde die Genauigkeit der Rechnung, insbesondere der auf dem Gradienten aufbauenden approximierten Hessematrix, gesteigert.

Um die Robustheit und Genauigkeit des Algorithmus zum Auffinden des MECPs zu erhöhen ist es notwendig die Startessematrix zu überarbeiten. Es zeigt sich, dass die bisher verwendete Einheitsmatrix die Konvergenz des Algorithmus verlangsamt bzw. dazu führt, dass der Algorithmus nicht konvergiert. Um dies zu verbessern, muss eine andere Startmatrix verwendet werden, hierfür kann z.B. eine Matrix aus vorran gegangenen Optimierungen verwendet werden.

Des Weiteren ist es sinnvoll über eine Erweiterung des Algorithmus nachzudenken, sodass auch Kreuzungen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität berechnet werden können. Dies ist mit der vorhandenen Methode nicht möglich, da nahe der Kreuzung die Zustände stark mischen und somit die Energien nicht eindeutig ausgelesen werden können.

# A. Abkürzungen und Synonyme

Potentialhyperfläche: Potentialfläche, Hyperfläche

MECP: “Minimal Energy Crossing Point” (Kreuzungspunkt mit minimaler Energie)

DFT: Dichtefunktional Theorie (“Density Functional Theory”)

UDFT: “Unrestricted Density Functional Theory”, für offenschalige Rechnungen

TDDFT: “Time Dependend Density Functional Theory”,

DFT/MRCI: “Density Functional Theory / Multi Referenz Configuration Interaction”

HOMO: “Highest Occupied Molecular Orbital”

LUMO: “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”

SOMO: “Singly Occupied Molecular Orbital”

GS: Grundzustand (“Ground State”)

MPI: “Message Passing Interface”

SPMD/SIMD: “Single Programm Multiple Data” / “Single Instruction Multiple Data”



## B. Daten

Startgeometrien	T <sub>1</sub> UDFT	T <sub>1</sub> DFT/MRCI	S <sub>0</sub> DFT/MRCI
Energie MECP	-230.931028	-230.931056	-230.930655
R1	1.389/1.402	1.391 /1.404	1.376/1.402
R2	1.393/1.387	1.390 /1.388	1.394/1.379
R3	1.423/1.412	1.423 /1.411	1.432/1.418
$\alpha_1$	129.2	129.4	129.5
$\alpha_2$	114.5/114.8	114.0/114.7	114.9/115.5
$\alpha_3$	119.6/119.5	120.1/ 119.4	118.9/119.3
$\alpha_4$	122.4	122.3	122.4
$\beta_1$	122.8/122.4	122.3 / 122.3	123.9/120.9
$\beta_2$	120.3/120.3	120.2 / 120.5	121.4/120.4

Tabelle B.1.: Energie und Geometriedaten des MECPs zwischen S<sub>0</sub> T<sub>1</sub> des Phenylkations für unterschiedliche Startgeometrien; SVP-Basissatz; Energie[Hartree], Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

Zustand	Zyklen	CPU-Zeit	CPU-Zeit/Zyklen
S <sub>0</sub>	13	35 min	2 min 41 sec
T <sub>1</sub>	101	4 h 55 min	2 min 55 sec
MECP	18	1h 56 min	6 min 26 sec

Tabelle B.2.: Anzahl Zyklen/Gradientenberechnungen und Berechnungszeit ausgehend vom SVP-Minimum des jeweiligen Zustands; TZVP-Basissatz; Phenylkation; 8 Prozessoren

	Konvergenzkriterien		tatsächliche Werte an der Minimumsgeometrie	
	max. Norm pro Atom	Gradientennorm	max. Norm pro Atom	Gradientennorm
S <sub>0</sub>	$1.00 * 10^{-3}$	$1.581 * 10^{-2}$	$5.8 * 10^{-4}$	$8.9 * 10^{-4}$
T <sub>1</sub>	$1.00 * 10^{-3}$	$1.581 * 10^{-2}$	$1.690 * 10^{-2}$	$1.748 * 10^{-2}$

Tabelle B.3.: Konvergenzkriterien an den Gradienten und tatsächliche Gradientennorm der Minimumsgeometrie; Phenylkation; TZVP-Basissatz

	T <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.415	1.400
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.416	1.398
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.424	1.400
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.387	1.388
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.387	1.388
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	1.424	1.399
C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.402	1.447
C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	1.402	1.446
C <sub>7</sub> -H <sub>1</sub>	1.084	1.082
C <sub>7</sub> -H <sub>2</sub>	1.084	1.083
C <sub>8</sub> -H <sub>3</sub>	1.084	1.083
C <sub>8</sub> -H <sub>4</sub>	1.083	1.081
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	122.09	120.95
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117.63	118.85
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	120.94	120.78
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	121.07	119.77
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	120.82	120.82
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	117.56	118.83
H <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> -H <sub>2</sub>	117.84	118.71
H <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -H <sub>4</sub>	117.81	118.62
C <sub>7</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	121.23	122.46
C <sub>7</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	121.21	118.72
C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121.11	119.29
C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	121.37	121.86

Tabelle B.4.: Geometriedaten Meta-Xylylen; cc-pVDZ Basissatz; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

Zustand	Zyklen	CPU-Zeit	CPU-Zeit/Zyklen
T <sub>0</sub>	99	24 h 52 min	15 min 4 sec
S <sub>1</sub>	39	6 h 57 min	10 min 41 sec

Tabelle B.5.: Anzahl Zyklen/Gradientenberechnungen und Berechnungszeit ausgehend vom SVP(S<sub>1</sub>) bzw. TZVP(T<sub>0</sub>) Minium; cc-PVDZ Basissatz; Meta-Xylylen; 8 Prozessoren

	Konvergenzkriterien		tatsächliche Werte an der Minimumsgeometrie	
	max. Norm pro Atom	Gradientennorm	max. Norm pro Atom	Gradientennorm
T <sub>0</sub>	$1.00 * 10^{-3}$	$1.937 * 10^{-2}$	$1.40 * 10^{-3}$	$2.31 * 10^{-3}$
S <sub>1</sub>	$2.00 * 10^{-3}$	$3.873 * 10^{-2}$	$9.3 * 10^{-4}$	$2.13 * 10^{-3}$

Tabelle B.6.: Konvegenzkriterien an den Gradienten und tatsächliche Gradientennorm der Minimumsgeometrie; Meta-Xylylen; cc-pVDZ-Basissatz

	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	MECP (S <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> )
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.321	1.310	1.349	1.309	1.414	1.364
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	1.321	1.302	1.336	1.306	1.282	1.287
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.321	1.378	1.360	1.372	1.353	1.377
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.392	1.405	1.427	1.397	1.483	1.434
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.385	1.386	1.425	1.380	1.380	1.378
C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	1.326	1.377	1.354	1.372	1.337	1.383
O-H	0.955	0.958	0.963	0.958	0.961	0.968
C <sub>2</sub> -O	1.331	1.325	1.317	1.325	1.316	1.330
C <sub>4</sub> -H	1.077	1.067	1.072	1.069	1.068	1.069
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.493	1.490	1.476	1.499	1.475	1.488
C <sub>6</sub> -H	1.077	1.069	1.071	1.072	1.075	1.086
C <sub>7</sub> -H <sub>12</sub>	1.086	1.088	1.091	1.086	1.092	1.091
C <sub>7</sub> -H <sub>13</sub>	1.083	1.082	1.085	1.084	1.082	1.094
C <sub>7</sub> -H <sub>14</sub>	1.088	1.086	1.090	1.087	1.091	1.089
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	126.546	119.219	130.342	119.221	129.215	121.207
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	116.046	124.339	114.978	123.921	117.261	123.411
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	123.395	117.683	120.953	117.411	119.054	118.069
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	114.609	116.418	117.686	117.777	117.273	116.561
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	122.953	120.918	121.200	119.656	123.144	121.903
C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	116.449	121.334	114.839	121.899	113.815	118.639
C <sub>2</sub> -O-H	107.525	108.262	106.993	107.776	107.119	106.857
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O	117.425	121.716	114.854	121.436	111.710	117.734
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>	116.045	117.176	117.133	118.098	118.394	117.799
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	122.521	120.858	121.719	120.479	120.192	121.013
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>11</sub>	120.859	122.631	121.093	122.805	120.842	121.919
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -H <sub>14</sub>	60.874	58.884	58.673	59.038	62.150	58.426
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	-0.176	-2.315	-0.541	-2.331	-2.556	2.247
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0.193	-1.887	-0.129	-1.760	-4.086	-1.878
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H	179.956	175.629	179.848	176.200	174.856	173.676

Tabelle B.7.: Geometriedaten 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin;  
DFT/MRCI; TZVP-Basissatz;  
Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.331	1.323	1.352	1.311	1.450
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	1.329	1.296	1.330	1.309	1.279
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.329	1.378	1.369	1.382	1.372
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.397	1.406	1.427	1.398	1.511
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.391	1.384	1.414	1.387	1.379
C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	1.334	1.383	1.365	1.388	1.344
O-H	0.968	0.968	0.976	0.968	0.970
C <sub>2</sub> -O	1.345	1.337	1.342	1.338	1.336
C <sub>4</sub> -H	1.087	1.078	1.081	1.078	1.082
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.504	1.501	1.481	1.503	1.479
C <sub>6</sub> -H	1.087	1.081	1.082	1.079	1.087
C <sub>7</sub> -H <sub>12</sub>	1.093	1.093	1.099	1.093	1.098
C <sub>7</sub> -H <sub>13</sub>	1.091	1.091	1.089	1.091	1.090
C <sub>7</sub> -H <sub>14</sub>	1.093	1.093	1.099	1.093	1.098
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	126.850	118.040	132.043	118.457	129.288
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	115.596	125.874	113.795	124.427	116.953
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	123.772	117.254	120.954	118.061	118.633
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	114.525	116.276	118.363	116.719	117.621
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub>	123.188	121.293	121.084	120.237	123.046
C <sub>6</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	116.067	121.262	113.761	122.096	113.561
C <sub>2</sub> -O-H	106.755	107.135	105.187	107.399	106.245
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O	117.287	121.525	113.169	122.205	110.571
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>	115.765	117.826	117.303	117.143	117.339
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	122.564	121.170	120.521	121.312	118.486
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>11</sub>	120.731	122.572	121.510	123.370	120.570
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -H <sub>14</sub>	61.43100	60.904	58.420	61.293	57.677
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	-0.395	0.227	0.031	0.579	0.032
N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0.193	0.422	0.443	0.469	-6.777
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H	-179.99	179.510	179.665	179.437	163.461

Tabelle B.8.: Geometriedaten 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin;  
(TD)DFT; TZVP-Basissatz;  
Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°]

	S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		S <sub>2</sub>		T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>		MECP	
Singulett	0	GS	0.48	GS	0.23	GS	0.47	GS	0.51	GS	0.48	GS
	4.48	<i>nπ*</i>	3.93	<i>nπ*</i>	4.59	<i>nπ*</i>	3.94	<i>nπ*</i>	4.68	<i>nπ*</i>	4.13	<i>nπ*</i>
	4.94	<i>ππ*</i>	5.39	<i>ππ*</i>	4.69	<i>ππ*</i>	5.40	<i>ππ*</i>	4.93	<i>ππ*</i>	5.14	<i>ππ*</i>
Triplett	4.08	<i>ππ*</i>	3.62	<i>nπ*</i>	3.86	<i>ππ*</i>	3.62	<i>nπ*</i>	3.68	<i>ππ*</i>	3.81	<i>nπ*</i>
	4.13	<i>nπ*</i>	4.54	<i>ππ*</i>	4.27	<i>nπ*</i>	4.54	<i>ππ*</i>	4.41	<i>nπ*</i>	4.13	<i>ππ*</i>

Tabelle B.9.: Anregungsenergien[eV] und Charaktere der Zustände an den jeweiligen  
Minimumsgeometrien;  
DFT/MRCI; TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin

	S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		S <sub>2</sub>		T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>	
Singulett	0	GS	0.51	GS	0.21	GS	0.50	GS	0.81	GS
	4.32	<i>nπ*</i>	3.88	<i>nπ*</i>	4.50	<i>nπ*</i>	3.89	<i>nπ*</i>	4.60	<i>nπ*</i>
	4.97	<i>ππ*</i>	5.30	<i>ππ*</i>	4.76	<i>ππ*</i>	5.31	<i>ππ*</i>	5.08	<i>ππ*</i>
Triplett	3.78	<i>ππ*</i>	3.39	<i>nπ*</i>	3.52	<i>ππ*</i>	3.38	<i>nπ*</i>	3.29	<i>ππ*</i>
	3.80	<i>nπ*</i>	4.18	<i>ππ*</i>	3.97	<i>nπ*</i>	4.22	<i>ππ*</i>	4.21	<i>nπ*</i>

Tabelle B.10.: Anregungsenergien[eV] und Charaktere der Zustände an den jeweiligen Minimumsgeometrien;  
(TD)DFT; TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin

	S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		S <sub>2</sub>		T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>	
Singulett	0	GS	0.52	GS	0.27	GS	0.51	GS	0.92	GS
	4.46	<i>nπ*</i>	4.01	<i>nπ*</i>	4.66	<i>nπ*</i>	4.01	<i>nπ*</i>	4.77	<i>nπ*</i>
	4.88	<i>ππ*</i>	5.33	<i>ππ*</i>	4.70	<i>ππ*</i>	5.31	<i>ππ*</i>	5.20	<i>ππ*</i>
Triplett	4.04	<i>ππ*</i>	3.71	<i>nπ*</i>	3.86	<i>ππ*</i>	3.70	<i>nπ*</i>	3.70	<i>ππ*</i>
	4.12	<i>nπ*</i>	4.48	<i>ππ*</i>	4.33	<i>nπ*</i>	4.51	<i>ππ*</i>	4.59	<i>nπ*</i>

Tabelle B.11.: Anregungsenergien[eV] und Charaktere der Zustände an den jeweiligen Minimumsgeometrien;  
(TD)DFT mit anschließender DFT/MRCI Einzelpunktberechnung;  
TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin

Zustand	Zyklen	CPU-Zeit	CPU-Zeit/Zyklen
S <sub>0</sub>	14	3 h 32 min	15 min 07 sec <sup>1;3</sup>
S <sub>1</sub>	28	3 h 57 min	08 min 28 sec <sup>1;4</sup>
S <sub>2</sub>	07	1 h 23 min	11 min 55 sec <sup>1;4</sup>
T <sub>1</sub>	17	3 h 02 min	10 min 43 sec <sup>1;4</sup>
T <sub>2</sub>	27	4 h 32 min	10 min 04 sec <sup>1;4</sup>
MECP	44	9 h 27 min	12 min 53 sec <sup>2;3</sup>

<sup>1</sup> Rechnung mit 8 Prozessoren

<sup>2</sup> Rechnung mit 16 Prozessoren

<sup>3</sup> MRCI: \$prec=5.773 \* 10<sup>-2</sup>

<sup>4</sup> MRCI: \$prec=2.8868 \* 10<sup>-1</sup>

Tabelle B.12.: Anzahl Zyklen/Gradientenberechnungen und Berechnungszeit ausgehend vom SVP-Minimum;  
TZVP Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin

	Konvergenzkriterien		tatsächliche Werte an der Minimumsgeometrie	
	max. Norm pro Atom	Gradientennorm	max. Norm pro Atom	Gradientennorm
S <sub>0</sub>	$1.00 * 10^{-3}$	$1.803 * 10^{-2}$	$3.1 * 10^{-4}$	$7.1 * 10^{-4}$
S <sub>1</sub>	$5.00 * 10^{-3}$	$9.014 * 10^{-2}$	$2.83 * 10^{-3}$	$6.32 * 10^{-3}$
S <sub>2</sub>	$5.00 * 10^{-3}$	$9.014 * 10^{-2}$	$3.00 * 10^{-3}$	$5.00 * 10^{-3}$
S <sub>1</sub>	$5.00 * 10^{-3}$	$9.014 * 10^{-2}$	$2.83 * 10^{-3}$	$7.21 * 10^{-3}$
S <sub>1</sub>	$5.00 * 10^{-3}$	$9.014 * 10^{-2}$	$3.00 * 10^{-3}$	$6.56 * 10^{-3}$

Tabelle B.13.: Konvergenzkriterien an den Gradienten und tatsächliche Gradientennorm der Minimumsgeometrie;  
TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin



# Literaturverzeichnis

- [Ahlrichs et al., 1989] Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H. and Kölmel, C. (1989). Electronic structure calculations on workstation computers: the program system TURBOMOLE. *Chem. Phys. Lett.* *162*, 165–169.
- [Brent, 2002] Brent, R. P. (2002). *Algorithms for Minimization Without Derivatives*. Courier Dover Publications.
- [Bäumer, 1997] Bäumer, H.-P. (1997). *Programmieren mit Fortran 90 - Eine umfassende Einführung für Studenten und Praktiker*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.
- [Chachiyo and Rodriguez, 2005] Chachiyo, T. and Rodriguez, J. H. (2005). A direct method for locating minimum-energy crossing points (MECPs) in spin-forbidden transitions and nonadiabatic reactions. *The Journal of Chemical Physics* *123*, 094711.
- [Ciminelli et al., 2004] Ciminelli, C., Granucci, G. and Persico, M. (2004). The Photoisomerization Mechanism of Azobenzene: A Semiclassical Simulation of Nonadiabatic Dynamics. *Chem. Eur. J.* *10*, 2327–2341.
- [Császár and Pulay, 1984] Császár, P. and Pulay, P. (1984). Geometry optimization by direct inversion of the interactive subspace. *J. Mol. Struct.* *114*, 31–34.
- [D. Becke, 1993] Becke, A. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* *98*, 5648.
- [Fletcher, 1987] Fletcher, R. (1987). *Practical methods of optimization*, vol. 1., John Wiley & Sons.
- [Forbig and Kerneer, 2006] Forbig, P. and Kerneer, I. O. (2006). *Programmierung, Paradigmen und Konzepte*. Fachbuchverlag Leipzig.
- [Gill et al., 1981] Gill, P. E., Murray, W. and Wright, M. (1981). *Practical optimization*. Academic Press Inc.
- [Grimme and Waletzke, 1999] Grimme, S. and Waletzke, M. (1999). A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *Journal of Chemical Physics* *111*, 5645.
- [Gropp et al., 1999] Gropp, W., Lusk, E. and Skjellum, A. (1999). *Using MPI*. 2 edition, The MIT Press.

- [Harvey et al., 1998] Harvey, J. N., Aschi, M., Schwarz, H. and Koch, W. (1998). The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* *99*, 95–99.
- [Keal et al., 2007] Keal, T. W., Koslowski, A. and Thiel, W. (2007). Comparison of algorithms for conical intersection optimisation using semiempirical methods. *Theoretical chemistry accounts* *118*, 837–844.
- [Komarek, 2004] Komarek, P. (2004). Logistic Regression for Data Mining and High-Dimensional Classification.
- [Lee et al., 1988] Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* *37*, 785–789.
- [Lobsiger et al., 2010] Lobsiger, S., Frey, H.-M. and Leutwyler, S. (2010). Supersonic jet UV spectrum and nonradiative processes of the thymine analogue 5-methyl-2-hydroxypyrimidine. *Physical Chemistry Chemical Physics* *12*, 5032–5040.
- [Parr and Yang, 1989] Parr, R. G. and Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [Pohler et al., 2012] Pohler, L., Kleinschmidt, M., Etinski, M. and Marian, C. (2012). Parallel Implementation of a Numerical DFT/MRCI Gradient: In Search of the Dark State of 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidine. *Molecular Physics* *submitted*.
- [Rauber and Runger, 2010] Rauber, T. and Runger, G. (2010). *Parallel Programming for Multicore and Cluster Systems*. Springer-Verlag.
- [Reinhold, 1994] Reinhold, J. (1994). *Quantentheorie der Moleküle*. Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart.
- [Schlegel, 1984] Schlegel, H. (1984). Estimating the hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* *66(5)*, 333–340.
- [Schneider, 2002] Schneider, F. (2002). Entwicklung eines Treibers zur numerischen Bestimmung von Minima auf CI-Potentialflächen und Anwendung auf angeregte Elektronenzustände des Uracil-Moleküls.
- [Shepard et al., 1992] Shepard, R., Lischka, H., Szalay, P., Kovar, T. and Ernzerhof, M. (1992). A general multireference configuration interaction gradient program. *J. Chem. Phys.* *96*, 2085.
- [Snir et al., 1998] Snir, M., Otto, S., Huss-Lederman, S., Walker, D. and Dongarra, J. (1998). *MPI - The Complete Reference*, vol. 1., 2 edition, The MIT Press.

## *Literaturverzeichnis*

- [Stansifer, 1995] Stansifer, R. (1995). Theorie und Entwicklung von Programmiersprachen - Eine Einführung. Prentice Hall Verlag GmbH.
- [Szabo and Ostlund, 1996] Szabo, A. and Ostlund, N. S. (1996). Modern Quantum Chemistry. Dover Publications, INC.
- [Ungerer, 1997] Ungerer, T. (1997). Parallelrechner und parallele Programmierung. Spektrum Akademischer Verlag.



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Stationäre Punkte auf Potentialhyperflächen [Schneider, 2002] . . . . .	4
2.2. Schnitt zweier Potentialhyperflächen. [Chachiyo and Rodriguez, 2005] .	5
2.3. Vergleich der verschiedenen Gradienten am Minimum [Schneider, 2002] . . . . .	6
2.4. Graphische Darstellung der Schritte im “Line Search”: P, Q, R: Startpunkte; S: erstes gefundenes Minimum; T: zweites gefun- denes Minimum [Schneider, 2002] . . . . .	9
2.5. Optimierungspfad für das “Steepest-Descent”- Verfahren auf einer qua- dratischen Fläche [Schneider, 2002] . . . . .	12
2.6. Optimierungspfad für das “Conjugate-Gradient”- Verfahren auf einer quadratischen Fläche [Schneider, 2002] . . . . .	13
4.1. Schematische Darstellung, der Elektronenkonfiguration der äußeren be- setzten Orbitale des Meta-Xylylen . . . . .	42
4.2. Darstellung der vertikalen Anregungsenergien an den jeweiligen Geo- metrien . . . . .	48



# Tabellenverzeichnis

4.1. Geometriedaten für den Grundzustand des Phenylkations; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	38
4.2. Orbitale des Phenylkations an der Grundzustandsgeometrie . . . . .	39
4.3. Orbitale des Phenylkations an der Geometrie des ersten Tripletzustandes	40
4.4. Energien und Geometrie der DFT/MRCI- und UDFT-Optimierung des T <sub>1</sub> Zustandes des Phenylkations, gerechnet mit einem SVP-Basissatz; Energie[Hartree], Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	40
4.5. Grundzustandsenergien und vertikale Anregungsenergien für das Phenylkation . . . . .	40
4.6. Geometrie von DFT/MRCI-Optimierung des Phenylkations im Vergleich; TZVP-Basissatz; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	41
4.7. Geometriedaten Meta-Xylylen; Bindungslängen[Å] . . . . .	43
4.8. Orbitale des Meta-Xylylen . . . . .	44
4.9. Anregungsenergien der untersten drei Zustände des Meta-Xylylen relativ zu T <sub>0</sub> ; Energie[eV] . . . . .	44
4.10. Geometriedaten für den Grundzustand des 5M2HP; Basissatz: TZVP; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	46
4.11. Charaktere und vertikale Anregungsenergien an der Grundzustandsgeometrie; DFT/MRCI; Energie[eV] . . . . .	46
4.12. Orbitale an der Grundzustandsgeometrie des 5M2HP . . . . .	47
B.1. Energie und Geometriedaten des MECPs zwischen S <sub>0</sub> T <sub>1</sub> des Phenylkations für unterschiedliche Startgeometrien; SVP-Basissatz; Energie[Hartree], Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	55
B.2. Anzahl Zyklen/Gradientenberechnungen und Berechnungszeit ausgehend vom SVP-Minimum des jeweiligen Zustands; TZVP-Basissatz; Phenylkation; 8 Prozessoren . . . . .	55
B.3. Konvergenzkriterien an den Gradienten und tatsächliche Gradientennorm der Minimumsgeometrie; Phenylkation; TZVP-Basissatz . . . . .	56
B.4. Geometriedaten Meta-Xylylen; cc-pVDZ Basissatz; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	56
B.5. Anzahl Zyklen/Gradientenberechnungen und Berechnungszeit ausgehend vom SVP(S <sub>1</sub> ) bzw. TZVP(T <sub>0</sub> ) Minimum; cc-pVDZ Basissatz; Meta-Xylylen; 8 Prozessoren . . . . .	57
B.6. Konvergenzkriterien an den Gradienten und tatsächliche Gradientennorm der Minimumsgeometrie; Meta-Xylylen; cc-pVDZ-Basissatz . . . . .	57

B.7. Geometriedaten 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin; DFT/MRCI; TZVP-Basissatz; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	58
B.8. Geometriedaten 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin; (TD)DFT; TZVP-Basissatz; Bindungslängen[Å], Bindungswinkel[°] . . . . .	59
B.9. Anregungsenergien[eV] und Charaktere der Zustände an den jeweiligen Minimumsgeometrien; DFT/MRCI; TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin . . . . .	59
B.10. Anregungsenergien[eV] und Charaktere der Zustände an den jeweiligen Minimumsgeometrien; (TD)DFT; TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin . . . . .	60
B.11. Anregungsenergien[eV] und Charaktere der Zustände an den jeweiligen Minimumsgeometrien; (TD)DFT mit anschließender DFT/MRCI Einzelpunktberechnung; TZVP- Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin . . . . .	60
B.12. Anzahl Zyklen/Gradientenberechnungen und Berechnungszeit ausge- hend vom SVP-Minimum; TZVP Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin . . . . .	60
B.13. Konvergenzkriterien an den Gradienten und tatsächliche Gradienten- norm der Minimumsgeometrie; TZVP-Basissatz; 5-Methyl-2-Hydroxypyrimidin . . . . .	61

## C. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Christel Marian für die hervorragende Betreuung und Zusammenarbeit bedanken. Durch die interessanten thematischen Auseinandersetzungen und Anregungen hat sie zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Ebenso gilt mein Dank Dr. Martin Kleinschmidt, der gerade bei Problemen bzgl. der Programmierung, aber auch darüber hinaus, immer behilflich war und Denkanstöße gegeben hat.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich danken, für die gute Arbeitsatmosphäre und auch für die persönlichen Gespräche.

Ein großer Dank gilt auch meinen Eltern, die mich nicht nur finanziell unterstützen und damit mein Studium erst ermöglicht haben, sondern mir auch moralisch zur Seite gestanden haben und mir den Rücken freigehalten haben.

Meinem Freund möchte ich danken, dass er mir manchmal den nötigen "Anstupser" gegeben hat, sowie mir liebevoll zur Seite stand und steht.

Außerdem möchte ich dem Rest meiner Familie und meinen Freunden danken, dass sie, trotz etwaigem Zeitmangel, in meinem Studium immer zu mir gestanden haben und mich seelisch unterstützt haben.

Und der Musik...