Weiterentwicklung und Anwendung von quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Molekülen im Magnetfeld

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

vorgelegte

DISSERTATION

von

M. Sc. Kevin Reiter

für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation

Die *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) Spektroskopie ist eine der wichtigsten analytischen Methoden bei der Strukturaufklärung von Molekülen. In einigen Fällen kann es dabei von Nutzen sein, experimentell gemessene Spektren mit berechneten chemischen Abschirmungskonstanten zu vergleichen um die Signalzuordnung zu erleichtern oder überhaupt erst zu ermöglichen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn unerwartete Signale im Spektrum auftreten oder die Spektren nicht ohne weitere Hilfsmittel interpretiert werden können. Kommen mehrere Verbindungen in Frage, können die chemischen Abschirmungskonstanten für diesen Molekültestsatz berechnet und die am besten zum Experiment passende Struktur ermittelt werden. Im Rahmen der Quantenchemie ist dafür sowohl eine akkurate aber auch effiziente Methode notwendig. Die Grundlage dafür legte Ditchfield[1] Mitte der 1970er Jahre mit seiner Eichursprungs invarianten Implementierung. Wolinski, Hinton und Pulay[2] implementierten 1990 eine deutlich effizientere Methode auf Hatree-Fock-Niveau, welche die beiden oben genannten Punkte zum ersten Mal genau genug erfüllen konnte. Dies wurde durch eine effiziente Berechnung der zwei-Elektronen-Integrale, der Vermeidung der Speicherung dieser, einer effizienten Integralabschätzung sowie durch das Vermeiden der Transformation der Vierzentren-Zweielektronen-Integrale erreicht. Kurz darauf folgten die Berechnungen auf dem Level der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)[3] sowie auf *Coupled Cluster* (CC)[4] Niveau von Gauss und Stanton. Für diese Methoden wurde eine hohe Genauigkeit berechneter ^{1}H und ^{13}C Verschiebungen für einen Testsatz mit kleinen organischen Molekülen demonstriert. Allerdings liegt der Rechenaufwand und Speicherbedarf deutlich über dem der Hartree-Fock-Rechnungen, sodass diese Methoden nicht auf größere Moleküle angewendet werden können. Eine deutlich effizientere Berechnung auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde etwa zur selben Zeit von Lee, Handy und Colwell[5] vorgestellt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit kann in zwei wesentliche Punkte aufgeteilt werden. Zum einen soll die Funktionalität des Moduls für die Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten `mpshift`[6,7] des Programmpaketes TURBOMOLE[8–10] erweitert werden. Zum anderen soll die Effizienz des Moduls gesteigert werden, um die Berechnung größerer Systeme in einer akzeptablen Zeit zu ermöglichen. Die erweiterte

Funktionalität soll dabei die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten für anionische Verbindungen, sowie für Verbindungen, welche schwere Elemente (Kernladung > 36) beinhalten, überhaupt erst ermöglichen und Umgebungseffekte bei der Berechnung mit einbeziehen. Um dies zu ermöglichen ist es notwendig das *Conductor-like Screening Model* (COSMO)[11] und die sogenannten *Effective Core Potentials* (ECPs) für die Berechnung der chemischen Abschirmkonstanten zu implementieren. Neben der NMR Spektroskopie gewann auch die *Vibrational Circular Dichroism* (VCD) Spektroskopie in der näheren Vergangenheit deutlich an Popularität. Mit ihrer Hilfe und insbesondere durch den notwendigen Vergleich von gemessenen und berechneten Spektren, lassen sich die absoluten Konfigurationen in Molekülen bestimmen. Bei ihrer Berechnung wird ebenfalls die Response der Wellenfunktion des Moleküls auf ein externes Magnetfeld benötigt. Um die VCD Spektren berechnen zu können, ist es daher notwendig die entsprechenden Gleichungen in das Programmpaket zu implementieren.

Zur Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten oder VCD Spektren in großen Molekülen soll des Weiteren die Effizienz des Moduls `mpshift` deutlich verbessert werden. Dafür ist es notwendig, die *Resolution of the Identity* (RI) Methode auf die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten vier-Zentren-zwei-Elektronen-Integrale zu übertragen. Eine zusätzliche Steigerung der Effizienz soll durch die Adaption des *Multipole Accelerated Resolution of the Identity for J* (MARI-J) Verfahrens[12] erreicht werden. Die RI Methode und die zusätzliche Beschleunigung durch die Multipolnäherung können bereits bei der Berechnung des Coulombbeitrages für die Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes verwendet werden und versprechen auch bei der Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten einen deutlichen Effizienzgewinn. Weitere Beschleunigungen der Berechnungen sollen durch die Implementierung einer moderaten OpenMP-Parallelisierung sowie durch gezielte Optimierung des Programmcodes gewährleistet werden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Kapitel 2 beinhaltet die allgemeinen und für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen . Neben einer kurzen Zusammenfassung des Hartree-Fock-Verfahrens und der DFT ist dort eine ausführliche Herleitung der notwendigen Gleichungen für die Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten auf diesen beiden Niveaus gegeben. Zusätzlich wird am Ende des Kapitels kurz auf die Berechnung der Stromdichte und Ringströme mit dem Programm GIMIC[13–16] eingegangen. Eine schematische Darstellung der Programmstruktur des Moduls `mpshift`, wie es vor den Änderungen die in dieser Arbeit gemacht werden vorlag, ist in Kapitel 3 gezeigt. Dort wird die Funktion der wichtigsten Routinen bei der Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten erläutert. Die darauffolgenden Kapitel 4 und 5 beschreiben die Implementierungen in das Programmpaket TURBOMOLE die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. In den darin enthaltenen Unterkapiteln wird zunächst eine kurze Einführung in die jeweilige Theorie gegeben, bevor die eigentliche Implementierung im Detail erläutert wird. Sofern es von Relevanz ist, wird dort ebenfalls eine schematische Darstellung der Programmstruktur mit den neu implementierten oder modifizierten Routinen gezeigt. Ausgewählte Testrechnungen veranschaulichen die neu implementierten Funktionalitäten. In Kapitel 6 wird auf die Genauigkeit und die Effizienz der implementierten Näherungsverfahren zur Verkürzung der Rechenzeit eingegangen. Schließlich werden in Kapitel 7 einige reale Anwendungsbeispiele gezeigt auf die die neuen Entwicklungen, welche durch diese Arbeit ermöglicht wurden, angewendet werden. Mit ihrer Hilfe sollen chemische Fragestellungen beantwortet werden. Eine abschließende Zusammenfassung dieser Arbeit erfolgt in Kapitel 8 bevor in Kapitel 9 ein kurzer Ausblick auf eine mögliche Implementierung der semiempirischen Berechnung des Hartree-Fock-Austauschs für chemische Abschirmungskonstanten gegeben wird.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einheiten und Notation

Alle Einheiten sind in atomaren Einheiten (a.u.) zu verstehen, sofern es an den entsprechenden Stellen nicht anders angegeben ist. Damit gilt $1 = \hbar = e = m_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$. Absolute chemische Abschirmungskonstanten und relative chemische Verschiebungen sind in *parts per million* (ppm) angegeben. Die imaginäre Einheit wird immer als i geschrieben um beispielsweise die Verwechslung mit Elektronenindizes i zu vermeiden.

Die in der Literatur gebräuchliche Notation für Indizes und Integrale wird im Folgenden kurz erläutert. Dabei bezeichnet Ψ die Mehrteilchen-Wellenfunktion, ϕ sind spinabhängige Molekülorbitale (MOs) und φ sind spinunabhängige MOs. Die Buchstaben $i, j, \ldots$ bezeichnen die Elektronen, wobei N die Gesamtzahl aller Elektronen darstellt. Großbuchstaben $K, L, \ldots$ werden zur Kennzeichnung der insgesamt N_K Atomkerne verwendet. Zur Unterscheidung zwischen besetzten und virtuellen MOs werden virtuelle MOs mit a, b, c, d, besetze MOs mit i, j, k, l und beliebige MOs mit p, q, r, s angegeben. Ob $i, j, \ldots$ die Elektronen bezeichnen oder für besetzte MOs stehen, geht aus dem jeweiligen Kontext hervor. χ sind die zu MOs linear kombinierbaren Basisfunktionen und werden mit den griechischen Buchstaben $\mu, \nu, \kappa, \lambda$ indiziert. P, Q, R, S kennzeichnen Auxiliarbasisfunktionen. Als Summenindex laufen α und β über die drei kartesischen Koordinaten und stehen für eine explizite Raumrichtung wenn sie als Index einer bestimmten Größe verwendet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Module `mpshift` des Programmpaketes TURBOMOLE ermöglicht ausschließlich die Berechnung von geschlossenschaligen Molekülen, wodurch eine Verwechslung mit dem Elektronenspin - welcher üblicherweise ebenfalls durch α bzw. β angegeben wird - ausgeschlossen wird. Für Kern-Kern-Abstände wird groß R benutzt (ohne Vektorpfeil, wodurch der jeweilige Betrag gemeint ist), beispielsweise $R_{\mu\nu}$ für den Abstand der kernzentrierten Basisfunktionen χ_μ und χ_ν. Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Abstände werden entsprechend mit klein r gekennzeichnet.

Sollten die Einelektronen-Integrale nicht explizit angegeben sein, so gilt für sie die folgende Dirac-Notation:

$$\begin{aligned}\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle &= \int \chi_\nu^*(\vec{r}) \chi_\mu(\vec{r}) \, \mathrm{d}^3\vec{r} \\ \langle \chi_\mu | \hat{O} | \chi_\nu \rangle &= \int \chi_\nu^*(\vec{r}) \hat{O} \chi_\mu(\vec{r}) \, \mathrm{d}^3\vec{r}.\end{aligned}$$

Im Gegensatz dazu werden Zweielektronen-Integrale in der Mulliken-Notation angegeben

$$\begin{aligned}(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) &= \int\int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa^*(\vec{r}_2) \chi_\lambda(\vec{r}_2) \, \mathrm{d}^3\vec{r}_1 \, \mathrm{d}^3\vec{r}_2 \\ (\chi_\mu \chi_\nu || \chi_\kappa \chi_\lambda) &= (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) - \frac{1}{2} (\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu) \\ \left(\overline{\chi_\mu \chi_\nu} | \, \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} \right)_\beta &= \left(\frac{\partial}{\partial B_\beta} (\chi_\mu \chi_\nu) \middle| \, \chi_\kappa \chi_\lambda \right)_{\vec{B}=0}.\end{aligned}$$

Die Ableitung einer bestimmten Größe wird durch einen hochgestellten Index wiedergegeben. Somit ist $S_{\mu\nu}^{B_\beta}$ das nach der β-Komponente des Magnetfeldes abgeleitete Überlappungsintegral der beiden Basisfunktionen χ_μ und χ_ν

$$S_{\mu\nu}^{B_\beta} = \left. \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial B_\beta} \right|_{\vec{B}=0}.$$

Matrizen, wie beispielsweise die Fockmatrix $\boldsymbol{F}$, werden fett gedruckt.

2.2 Die Schrödingergleichung für Moleküle - Wellenfunktion und Energie

Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte muss die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H} \Psi(t, \vec{r}_1, \sigma_1, \ldots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_{N_\mathrm{K}}) = \mathrm{i} \frac{\partial \Psi(t, \vec{r}_1, \sigma_1, \ldots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_{N_\mathrm{K}})}{\partial t} \tag{2.1}$$

für ein Mehrteilchen-System gelöst werden, um ein Molekül quantenmechanisch zu beschreiben. Die Wellenfunktion Ψ, welche den Zustand des Systems beschreibt, hängt dabei von der Zeit t, den Spinkoordinaten der Elektronen σ_i und den Ortskoordinaten der Elektronen $\vec{r}_i$ und der Kerne $\vec{R}_K$ ab. Sollen lediglich stationäre Systeme beschrieben werden, so lässt sich t separieren und es wird die zeitunabhängige

Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \ldots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_{N_\mathrm{K}}) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \ldots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_{N_\mathrm{K}}) \quad (2.2)$$

erhalten. Der darin enthaltene Hamiltonoperator $\hat{H}$ hat die Form

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_\mathrm{K} + \hat{T}_\mathrm{e} + \hat{V}_\mathrm{Ke} + \hat{V}_\mathrm{ee} + \hat{V}_\mathrm{KK} \\ &= -\sum_{K=1}^{N_\mathrm{K}} \frac{1}{2}\frac{1}{M_K}\vec{\nabla}_K^2 - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{K=1}^{N_\mathrm{K}} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^{N_\mathrm{K}}\sum_{K>L}^{N_\mathrm{K}} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}.\end{aligned} \quad (2.3)$$

Mit den Termen $\hat{T}_\mathrm{K}$ und $\hat{T}_\mathrm{e}$ wird die kinetische Energie der Elektronen i sowie der Kerne K mit der jeweiligen Masse M_K beschrieben. Die Beiträge zur potentiellen Energie sind in den letzten drei Termen enthalten. $\hat{V}_\mathrm{Ke}$ beschreibt die anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, $\hat{V}_\mathrm{ee}$ die abstoßende Elektron-Elektron- und $\hat{V}_\mathrm{KK}$ die abstoßende Kern-Kern-Wechselwirkung. Zur weiteren Vereinfachung wird die Born-Oppenheimer-Näherung[17] herangezogen. Die Anwendbarkeit dieser Näherung ist in dem großen Masseunterschied zwischen Elektronen und Kernen begründet. Aufgrund der deutlich größeren Kernmassen lässt sich die Bewegung der Elektronen von der Kernbewegung separieren. Anders formuliert sind die Elektronen schnell genug, um sich unmittelbar auf eine Änderung der Kernpositionen einzustellen. Für eine gegebene Position der Kerne kann die Wellenfunktion daher als Produkt einer Kernwellenfunktion Ψ^K und einer elektronischen Wellenfunktion Ψ^el geschrieben werden

$$\Psi(\vec{r}, \sigma, \vec{R}) = \Psi^\mathrm{el}(\vec{r}, \sigma; \vec{R})\Psi^\mathrm{K}(\vec{R}), \quad (2.4)$$

wobei die Kernkoordinaten nur noch parametrisch in die elektronische Wellenfunktion mit eingehen. Als Konsequenz dieses Produktansatzes lässt sich der Hamiltonoperator nun als Summe eines elektronischen Hamiltonoperators $\hat{H}^\mathrm{el}$ und eines Kern Hamiltonoperators $\hat{H}^\mathrm{K}$ schreiben. Mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}^\mathrm{el} = \hat{T}_\mathrm{e} + \hat{V}_\mathrm{Ke} + \hat{V}_\mathrm{ee} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{K=1}^{N_\mathrm{K}} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

kann schließlich die elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}^\mathrm{el}\Psi_0^\mathrm{el}(\vec{r}, \sigma; \vec{R}) = E_0^\mathrm{el}\Psi_0^\mathrm{el}(\vec{r}, \sigma; \vec{R}) \quad (2.6)$$

näherungsweise gelöst und die elektronische Grundzustandsenergie E_0^el im stationären Feld der Kerne erhalten werden. Die Eigenfunktion Ψ_0^{el} zum Energieeigenwert E_0^{el} beschreibt dabei den elektronischen Grundzustand des Systems. Um letztlich die Gesamtenergie zu erhalten, muss der für gegebene Kernkoordinaten konstante Energiebeitrag aus dem abstoßenden Kern-Kern-Wechselwirkungspotential zur elektronischen Energie addierte werden. Im Weiteren Verlauf der Arbeit wird auf den hochgestellten Zusatz „el“ verzichtet. Sofern es an den entsprechenden Stellen nicht angegeben ist, ist damit immer die elektronische Wellenfunktion, der elektronische Hamiltonoperator oder die elektronische Energie gemeint.

2.3 Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren stellt die Grundlage aller quantenchemischen Methoden dar. Die wichtigsten Prinzipien des Verfahrens, welche den Lehrbüchern von Jensen[18] sowie von Szabo und Ostlund[19] entnommen und dort ausführlicher erläutert sind, sollen hier kurz wiedergegeben werden.

Um die Ununterscheidbarkeit der Elektronen zu gewährleisten und um das Pauliprinzip[20] zu erfüllen wird die elektronische Wellenfunktion durch eine Slaterdeterminante[21] beschrieben

$$\Psi(\vec{r}_i, \sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_3(\vec{r}_1, \sigma_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \phi_3(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \phi_1(\vec{r}_3, \sigma_3) & \phi_2(\vec{r}_3, \sigma_3) & \phi_3(\vec{r}_3, \sigma_3) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_3, \sigma_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) & \phi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) & \phi_3(\vec{r}_N, \sigma_N) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Durch die Minimierung des Energieerwartungswertes nach dem Ritz'schen Variationsprinzip[22]

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.8)$$

werden für die Einteilchen-Wellenfunktion $\phi(\vec{r}_i, \sigma_i)$ die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f}|\phi_i\rangle = \left[\hat{h} + \hat{J} - \hat{K}\right]|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (2.9)$$

erhalten. Die Differentialgleichung (2.9) definiert damit den Fockoperator $\hat{f}$. Der Einelektronen-Hamiltonoperator $\hat{h}$ beinhaltet den Term für die kinetische Energie $\hat{T}$ und die Kern-Elektron-Wechselwirkung $\hat{V}_{\mathrm{Ke}}$. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung teilt sich in den klassischen Coulombbeitrag $\hat{J}$ und den nichtklassischen Austauschbeitrag $\hat{K}$ auf. Diese haben die Form

$$\langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle = \sum_j \left(\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j \right) \tag{2.10}$$

und

$$\langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle = \sum_j \left(\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \right). \tag{2.11}$$

Wird Gleichung (2.9) von links mit $\langle \phi_i |$ multipliziert, so ergibt sich der Ausdruck für die Orbitalenergien

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_j \left(\phi_i \phi_i || \phi_j \phi_j \right). \tag{2.12}$$

In der Praxis werden die Einelektronen-Wellenfunktionen ϕ_i in einer finiten Basis entwickelt. Bei dem sogenannten *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)-Ansatz werden die ϕ_i durch die Linearkombination der Basisfunktionen χ_μ gebildet

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{n} c_{\mu i} \chi_\mu. \tag{2.13}$$

Durch diesen Ansatz wird das Lösen der Differentialgleichung (2.9) in ein Matrixeigenwertproblem überführt, was die Roothaan-Hall-Gleichungen[23,24] liefert. Diese lassen sich in einer kompakten Matrixnotation aufschreiben

$$\boldsymbol{Fc} = \boldsymbol{\varepsilon Sc}. \tag{2.14}$$

Die Fockmatrix $\boldsymbol{F}$ besitzt für geschlossenschalige Moleküle die Matrixelemente $F_{\mu\nu}$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} =& \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \left[\left(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda \right) - \frac{1}{2} \left(\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu \right) \right] \\ =& \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \end{aligned} . \tag{2.15}$$

Weiterhin enthalten ist die Matrix mit den Entwicklungskoeffizienten der Orbitale $\mathbf{c}$, die Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien $\boldsymbol{\varepsilon}$ und die Überlappungsmatrix $\boldsymbol{S}$ mit den Matrixelementen $S_{\mu\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \tag{2.16}$$

Die in der Fockmatrix enthaltenen Dichtematrixelemente $D_{\kappa\lambda}$ werden aus den Orbitalkoeffizienten $c_{\kappa i}$ erhalten

$$D_{\kappa\lambda} = 2\sum_{i}^{N/2} c_{\kappa i}^{*} c_{\lambda i}. \tag{2.17}$$

Zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen (2.14) ist ein iteratives *Self Consistent Field* (SCF)-Verfahren notwendig, da die Fockmatrix in Gleichung (2.15) selbst von der Dichtematrix und damit von den Orbitalkoeffizienten abhängt. Die resultierende Hartree-Fock-Energie ist nicht gleich der Summe der Orbitalenergien, sondern gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{HF}} &= \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(2h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - \frac{1}{2}K_{\mu\nu}) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}) \\ &= \sum_{i}\varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}G_{\mu\nu}. \end{aligned} \tag{2.18}$$

2.4 Die Dichtefunktionaltheorie

Der grundsätzliche Gedanke der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist es, im Vergleich zur auf einer Wellenfunktion basierenden Hartree-Fock-Theorie, alle Informationen aus der Elektronendichte zu erhalten. Werden zur Beschreibung der Wellenfunktion noch $3N$ Ortskoordinaten und N Spinkoordinaten benötigt, so hängt die Elektronendichte lediglich von den drei Raumkoordinaten ab. Hohenberg und Kohn[25] haben mit ihrem ersten Theorem grundsätzlich bewiesen, dass durch die Elektronendichte ρ alle Informationen über ein Molekül, wie beispielsweise die Grundzustandsenergie, erhalten werden können. Der Zusammenhang zwischen der Energie und der Elektronendichte, welche durch sogenannte Austauschkorrelationsfunktionale miteinander verknüpft werden, ist jedoch nicht genau bekannt. Das Entwickeln und weiter Verbessern dieser Funktionale ist daher nach wie vor ein aktuelles Forschungsgebiet. Die Grundzustandsenergie E_0 kann nach Hohenberg und Kohn durch ein Funktional der Grundzustandselektronendichte ρ_0 berechnet werden

$$E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})V_{\mathrm{ext}}(\vec{r})\,\mathrm{d}^3\vec{r} + F^{\mathrm{HK}}[\rho_0]. \tag{2.19}$$

Das darin enthaltene Hohenberg-Kohn-Funktional $F^{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ setzt sich aus dem Term für die kinetische Energie und der abstoßenden Elekron-Elektron-Wechselwirkung zusammen

$$F^{\mathrm{HK}}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]. \tag{2.20}$$

Für ein Molekül ist das externe Potential V_{ext} beispielsweise durch die Kern-Elektron-Wechselwirkung gegeben und damit ist $V_{\text{ext}} = V_{\text{Ke}}$. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung lässt sich analog zur Hartree-Fock-Theorie in den klassischen Coulombanteil $J[\rho_0]$ und den nichtklassischen Austauschkorrelationsbeitrag $E_{\text{xc}}[\rho_0]$ aufspalten. Wie anhand des Namens bereits zu erkennen ist, wird darin zusätzlich auch die Elektronenkorrelation mit berücksichtigt, welche in der Hartree-Fock-Theorie vollständig vernachlässigt wird. Der Ausdruck für die Coulombwechselwirkung ist bekannt, die Funktionale zur Berechnung der kinetischen Energie und des Austauschkorrelationsbeitrags in Abhängigkeit der Elektronendichte sind hingegen unbekannt

$$\begin{aligned} F^{\text{HK}}[\rho_0] &= T[\rho_0] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho_0] \\ &= \underbrace{T[\rho_0]}_{\text{unbekannt}} + \underbrace{J[\rho_0]}_{\text{bekannt}} + \underbrace{E_{\text{xc}}[\rho_0]}_{\text{unbekannt}} . \end{aligned} \tag{2.21}$$

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem beweist, dass das Variationsprinzip

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] \tag{2.22}$$

für eine beliebige Dichte $\tilde{\rho}$ Gültigkeit besitzt, solange diese Dichte die Eigenschaft erfüllt, dass sie aufintegriert die Gesamtelektronenzahl liefert. Unter der Kenntnis von $T[\rho]$ und $E_{\text{xc}}[\rho_0]$ könnte die Dichte folglich so variiert werden, bis sich die berechnete Energie weit genug an die exakte Energie angenähert hat. Da die entsprechenden Funktionale für wechselwirkende Elektronen jedoch nicht bekannt sind, muss $F^{\text{HK}}[\rho]$ angenähert werden. Insbesondere die exakte Beschreibung der kinetischen Energie nur durch die Elektronendichte hat sich in der Vergangenheit als schwierig herausgestellt. Kohn und Sham[26] haben daraufhin ein Verfahren entwickelt, bei dem die Orbitale aus dem Hartree-Fock-Verfahren wieder in eingeführt werden. Die kinetische Energie wird dabei in einen Beitrag aufgeteilt, welcher exakt berechnet werden kann und in einen Korrekturterm, welcher in das Austauschkorrelationsfunktional mit aufgenommen wird. Für nicht wechselwirkende Elektronen ist die exakte Wellenfunktion durch eine Slaterdeterminante gegeben, welche aus den Einelektronen-Molekülorbitalen ϕ_i aufgebaut ist. Die für dieses System exakt zu berechnende kinetische Energie ist damit

$$T_{\text{S}}[\rho] = \sum_i^N \langle\varphi_i| - \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2|\varphi_i\rangle. \tag{2.23}$$

Das tiefgestellte S in Gleichung (2.23) weist in diesem Fall darauf hin, dass die kinetische Energie für die Wellenfunktion in Form einer Slaterdeterminante berechnet wird. Die zentrale Größe der DFT, die Elektronendichte, ist gegeben durch

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{i}^{N/2} |\varphi_i|^2 = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}\chi_\mu^*\chi_\nu. \tag{2.24}$$

Für nicht wechselwirkende Elektronen wäre der Ausdruck für die kinetische Energie $T_\mathrm{S}[\rho]$ exakt, für reale Systeme stellt sie bereits eine gute Näherung dar. Der geringe Unterschied zur exakten kinetischen Energie wird, wie oben erwähnt, im Austauschkorrelationsfunktional mit aufgenommen. Die Gesamtenergie innerhalb des Kohn-Sham-Verfahrens ist demnach

$$E[\rho] = T_\mathrm{S}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_\mathrm{xc}[\rho]. \tag{2.25}$$

Durch das Bilden der Differenz von der exakten Energie und der Kohn-Sham-Energie lässt sich das Austauschkorrelationsfunktional definieren

$$E_\mathrm{xc}[\rho] = T[\rho] - T_\mathrm{S}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \tag{2.26}$$

Die Minimierung der Energie durch Anwendung des Variationsprinzips führt zu den Kohn-Sham-Gleichungen

$$\hat{h}^\mathrm{KS}\left|\varphi_i^\mathrm{KS}\right\rangle = \varepsilon_i\left|\varphi_i^\mathrm{KS}\right\rangle. \tag{2.27}$$

mit den Kohn-Sham-Orbitalen φ_i^KS und dem Kohn-Sham-Operator $\hat{h}^\mathrm{KS}$

$$\hat{h}^\mathrm{KS} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V_\mathrm{eff}(\vec{r}). \tag{2.28}$$

Das effektive Potential $V_\mathrm{eff}(\vec{r})$

$$V_\mathrm{eff}(\vec{r}_1) = V_\mathrm{ext}(\vec{r}_1) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}\,\mathrm{d}^3\vec{r}_2 + V_\mathrm{xc}(\vec{r}_1) \tag{2.29}$$

setzt sich aus dem externen Potential, dem Elektron-Elektron-Coulombpotential und dem Austauschkorrelationspotential $V_\mathrm{xc}(\vec{r})$ zusammen. Letzteres wird durch die Funktionalableitung von $E_\mathrm{xc}[\rho(\vec{r})]$ nach $\rho(\vec{r})$ erhalten

$$V_\mathrm{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_\mathrm{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})}. \tag{2.30}$$

Im Vergleich zum Hartree-Fock-Verfahren hat die Wiedereinführung der Orbitale zur Folge, dass lediglich der Austauschoperator $\hat{K}$ durch ein von der Elektronendichte abhängiges Austauschkorrelationsfunktional $E_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]$ ersetzt werden muss. Alle weiteren Beiträge können analog zum Hartree-Fock-Verfahren berechnet werden. In einem bereits bestehenden Hartree-Fock-Programm müssen daher nur die Austauschmatrixelemente $K_{\mu\nu}$ in der Fockmatrix durch die Austauschkorrelationsmatrixelemente $Y_{\mu\nu}$

$$Y_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | V_{\mathrm{xc}}(\vec{r}) | \chi_\nu \rangle \tag{2.31}$$

ersetzt werden. Zur Berechnung dieser Matrixelemente muss zunächst das Austauschkorrelationsfunktional $E_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]$ entsprechend Gleichung (2.30) nach der Elektronendichte abgeleitet werden. Das Austauschkorrelationsfunktional ist dabei immer ein Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, kann jedoch auch zusätzlich von deren Gradienten $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ und der sogenannten kinetischen Energiedichte τ abhängen

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})] = \int f\left(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}), \tau\right) \mathrm{d}^3\vec{r}. \tag{2.32}$$

Die kinetische Energiedichte ist gegeben durch

$$\tau = \sum_i^{N/2} \vec{\nabla}\varphi_i^* \vec{\nabla}\varphi_i = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \vec{\nabla}\chi_\mu^* \vec{\nabla}\chi_\nu \tag{2.33}$$

und ist damit kein explizites Funktional der Elektronendichte. Aus diesem Grund wird nicht die Ableitung $\frac{\partial E_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$ berechnet, sondern die Ableitung der Energie nach der Dichtematrix $\frac{\partial E_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\partial D_{\mu\nu}}$, was direkt die Matrixelemente $Y_{\mu\nu}$ liefert

$$\begin{aligned}
Y_{\mu\nu} =& \frac{\partial E_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\partial D_{\mu\nu}} \\
=& \frac{\partial}{\partial D_{\mu\nu}} \int f\left(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}), \tau\right) \mathrm{d}^3\vec{r} \\
=& \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial D_{\mu\nu}} \mathrm{d}^3\vec{r} + \int \frac{\partial f}{\partial |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2} \frac{\partial |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2}{\vec{\nabla}\rho(\vec{r})} \frac{\partial \vec{\nabla}\rho(\vec{r})}{\partial D_{\mu\nu}} \mathrm{d}^3\vec{r} + \int \frac{\partial f}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial D_{\mu\nu}} \mathrm{d}^3\vec{r} \\
=& \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} \chi_\mu^* \chi_\nu \mathrm{d}^3\vec{r} + \int 2 \frac{\partial f}{\partial |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2} \vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \vec{\nabla}\left(\chi_\mu^* \chi_\nu\right) \mathrm{d}^3\vec{r} + \int \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \tau} \vec{\nabla}\chi_\mu^* \vec{\nabla}\chi_\nu \mathrm{d}^3\vec{r}.
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Diese Integrale sind analytisch nicht mehr zu lösen, wodurch auf eine numerische Integration auf einem Gitter zurückgegriffen werden muss.

Die im Kohn-Sham-Formalismus resultierende Gesamtenergie ist analog zur Hartree-Fock-Energie aus Gleichung (2.18) gegeben durch

$$E_{\text{DFT}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} J_{\mu\nu}) + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \tag{2.35}$$

Mit der genauen Kenntnis von $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ wäre dieser Ausdruck exakt. Das Austauschkorrelationsfunktional muss jedoch genähert werden, da $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ nicht bekannt ist. Üblicherweise wird $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ dafür in einen Austauschbeitrag $E_{\text{x}}[\rho(\vec{r})]$ und einen Korrelationsbeitrag $E_{\text{c}}[\rho(\vec{r})]$ zerlegt

$$E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{x}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{c}}[\rho(\vec{r})]. \tag{2.36}$$

Die einfachsten Funktionale gehören zur *Local Density Approximation* (LDA). Diese Funktionale hängen lediglich von der Elektronendichte ab. Eine Verbesserung der LDA-Funktionale stellen die zur *Generalized Gradient Approximation* (GGA) gehörenden Funktionale dar. Sie beinhalten neben der Elektronendichte zusätzlich auch den Gradienten $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ der Elektronendichte. Werden neben der ersten Ableitung noch weitere Ableitungen der Elektronendichte mit einbezogen, so wird von *Meta*-GGA (MGGA)-Funktionalen gesprochen. Die darin enthaltene zweite Ableitung der Elektronendichte wird auch als kinetische Energiedichte bezeichnet. Weiterhin haben sich sogenannte Hybridfunktionale als vorteilhaft herausgestellt, bei welchen ein gewisser Anteil des exakten Hartree-Fock-Austauschs beigemischt wird.

Im aktuellen und vorherigen Kapitel wurden mit dem Hartree-Fock-Verfahren und der Dichtefunktionaltheorie zwei Verfahren vorgestellt, welche routinemäßig zur Berechnung der elektronischen Energie und zum Erhalt der Wellenfunktion eingesetzt werden können. Aufgrund zu ungenauer Ergebnisse - beispielsweise durch die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation - findet das Hartree-Fock-Verfahren jedoch kaum Verwendung für aktuelle Fragestellungen in der Quantenchemie. Sogenannte post-Hartree-Fock-Verfahren wie beispielsweise die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung oder *Coupled Cluster* liefern deutlich bessere Resultate, sind aber erheblich zeitaufwändiger und benötigen deutlich mehr Ressourcen. Die vergleichsweise weniger aufwändige DFT liefert hingegen oft ausreichend genau Ergebnisse in einer akzeptablen Zeit. Zusätzlich lassen sich mit ihr deutlich größere Systeme berechnen. Ein Großteil aller Anwendungsrechnungen in der Quantenchemie wird daher mit der DFT durchgeführt.

2.5 Moleküle im Magnetfeld

Nachdem die Wellenfunktion und die Energie bekannt ist, lassen sich molekulare Eigenschaften üblicherweise als Ableitung der Energie erhalten. Eigenschaften von Molekülen, die durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes zustande kommen, lassen sich daher als Ableitung der Energie unter anderem nach dem externen Magnetfeld berechnen. Ist das angelegte Feld schwach, so kann dieses Feld als Störung der Grundzustandswellenfunktion angesehen und durch einen störungstheoretischen Ansatz berechnet werden. Die Wellenfunktion und die elektronische Energie lassen sich dann in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld $\vec{B}$ und den Kerndipolmomenten $\vec{\mu}_K$ der jeweiligen Kerne entwickeln:[1]

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{\mu}_K,\vec{B}) =&\Psi^{(0)} + \sum_{\alpha K}\left(\frac{\partial\Psi(\vec{\mu}_K,\vec{B})}{\partial\mu_{K_\alpha}}\mu_{K_\alpha}\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} + \sum_{\beta}\left(\frac{\partial\Psi(\vec{\mu}_K,\vec{B})}{\partial B_\beta}B_\beta\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} + \cdots \\ =&\Psi^{(0)} + \sum_{\alpha K}\Psi^{(1,0)}_{\mu_{K_\alpha}}\mu_{K_\alpha} + \sum_{\beta}\Psi^{(0,1)}_{B_\beta}B_\beta + \cdots\end{aligned} \tag{2.37}$$

und analog

$$\begin{aligned}E(\vec{\mu}_K,\vec{B}) =&E^{(0)} + \sum_{\alpha K}E^{(1,0)}_{\mu_{K_\alpha}}\mu_{K_\alpha} + \sum_{\beta}E^{(0,1)}_{B_\beta}B_\beta + \sum_{\alpha\beta K}E^{(1,1)}_{\mu_{K_\alpha}B_\beta}\mu_{K_\alpha}B_\beta \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta K}E^{(2,0)}_{\mu_{K_\alpha}\mu_{K_\beta}}\mu_{K_\alpha}\mu_{K_\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}E^{(0,2)}_{B_\alpha B_\beta}B_\alpha B_\beta.\end{aligned} \tag{2.38}$$

Ein alternativer Ausdruck für die Energie ist

$$E(\vec{\mu}_K,\vec{B}) = E_0 - \sum_{\beta}\gamma_\beta B_\beta - \sum_{\alpha K}\mu_{K_\alpha}B_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}B_\alpha\chi_{\alpha\beta}B_\beta + \sum_{\alpha\beta K}\mu_{K_\alpha}\sigma_{K_{\alpha\beta}}B_\beta + \cdots\ , \tag{2.39}$$

wobei γ_β das permanente magnetische Moment des Moleküls ist, welches für geschlossenschalige Moleküle verschwindet. Der dritte Term beschreibt die direkte Wechselwirkung der Kerndipolmomente mit dem externen Magnetfeld. Die $\chi_{\alpha\beta}$ sind die Elemente des molekularen diamagnetischen Suszeptibilitätstensors $\boldsymbol{\chi}$. Durch das externe Magnetfeld werden elektrische Ströme induziert, welche über

$$\sum_{\beta}\chi_{\alpha\beta}B_\beta \tag{2.40}$$

das gesamte magnetische Moment in α-Richtung ergeben. Damit beschreibt der vierte Term die diamagnetische Polarisierbarkeit des Moleküls. Aufgrund dieser Ströme wird an den Orten der Kerne ein sekundäres Magnetfeld erzeugt. In α-Richtung ist dieses Magnetfeld

$$\sum_\beta \sigma_{K_\alpha\beta} B_\beta, \tag{2.41}$$

mit den Komponenten des Abschirmungstensors $\sigma_{K_\alpha\beta}$.

2.5.1 Berechnung von NMR Abschirmungskonstanten

Eines der wichtigsten analytischen Verfahren - beispielsweise zur Strukturaufklärung - stellt die NMR-Spektroskopie dar. Sie basiert auf der Resonanz derjenigen Kerne K welche einen Kernspin S_K von ungleich 0 besitzen. Wird ein solcher Kern einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, kommt es zur Aufspaltung der Kernenergieniveaus

$$E_{m_K} = g_K m_K \mu_{\text{nuc}} \vec{B}, \tag{2.42}$$

wobei die einzelnen m_Ks die Werte von $m_K = -S_K, -S_K + 1, \ldots, S_K - 1, S_K$ annehmen. μ_{nuc} ist das Kernmagneton welches den Wert $\mu_{\text{nuc}} = \frac{e\hbar}{2m_p}$ besitzt, mit der Protonenmasse m_p und g_K ist der g-Faktor des entsprechenden Kerns. Wie aus Gleichung (2.42) zu erkennen ist, wird für die Anregung nur sehr wenig Energie benötigt, im Vergleich zu beispielsweise Schwingungs- oder gar elektronischen Anregungen. Nicht das externe Magnetfeld, sondern das am jeweiligen Kern lokale Magnetfeld $\vec{B}_K$, bestimmt dabei die Resonanzfrequenz. Dieses setzt sich aus dem externen Magnetfeld und aus dem durch elektrische Ströme induzierten sekundären Magnetfeld aus Gleichung (2.41) zusammen

$$\vec{B}_K = \vec{B} - \boldsymbol{\sigma}_K \vec{B}. \tag{2.43}$$

Die in 1D-NMR-Experimenten in Lösung erhaltene isotrope chemische Verschiebung eines Kerns K lässt sich aus der Differenz zweier chemischer Abschirmungskonstanten σ_K berechnen. Diese Abschirmungskonstanten werden durch Mittelwertbildung der Diagonalelemente des chemischen Abschirmungstensors

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \operatorname{Tr} \boldsymbol{\sigma}_K \tag{2.44}$$

erhalten. Im Gegensatz zu den einzelnen Elementen von $\boldsymbol{\sigma}_K$ ist die Spur rotationsinvariant.

Eine weitere messbare und invariante Größe ist die Anisotropie $\Delta\sigma_K$

$$\Delta\sigma_K = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{1}{4}\sum_{\alpha\beta}(\sigma_{K_{\alpha\beta}} + \sigma_{K_{\beta\alpha}}) - 3\sigma_K^2\right)}. \tag{2.45}$$

Wie durch den Vergleich der Gleichungen (2.38) und (2.39) zu sehen ist, sind die einzelnen Elemente des Abschirmungstensors durch die gemischte zweite Ableitung der Energie nach dem Kerndipolmoment $\vec{\mu}_K$ des Kerns K und nach dem externen magnetischen Feld $\vec{B}$ gegeben

$$\sigma_{K_{\alpha\beta}} = \left.\frac{\partial^2 E(\vec{\mu}_K, \vec{B})}{\partial\mu_{K_\alpha}\partial B_\beta}\right|_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0,\forall K}. \tag{2.46}$$

Die Energie in Abhängigkeit von $\vec{\mu}_K$ und $\vec{B}$ wird durch Lösen der modifizierten Schrödingergleichung

$$\hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B})\Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = E(\vec{\mu}_K, \vec{B})\Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \tag{2.47}$$

erhalten. Der Hamiltonoperator in Abhängigkeit von $\vec{\mu}_K$ und $\vec{B}$ wird in Gleichung (2.53) definiert.

Die nachfolgenden Schritte der SCF-Störungstheorie, in welcher die notwendigen Gleichungen für die Störung durch ein Magnetfeld hergeleitet werden, folgen im Wesentlichen der Publikation von Dichtfield[1] bzw. der Diplomarbeit von Baron[27]. Das äußere Magnetfeld wechselwirkt mit den magnetischen Momenten, welche durch die Bewegung der geladenen Elektronen erzeugt werden und wirkt sich daher auf die kinetische Energie aus. Dies hat zur Folge, dass der Impulsoperator $\vec{p} = \mathrm{i}\vec{\nabla}$ in Gleichung (2.5) durch den generalisierten Impulsoperator

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{1}{c}\vec{A}_{\mathrm{tot}}(\vec{r}) \tag{2.48}$$

ersetzt werden muss. Das Magnetfeld $\vec{B}_{\mathrm{tot}}$ ist hier durch die Rotation des Vektorpotentials

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}_{\mathrm{tot}} \tag{2.49}$$

gegeben. Das Vektorpotential beinhaltet dabei das Potential $\vec{A}$ des externen Magnetfeldes $\vec{B}$ sowie die Potentiale $\vec{A}_{\mu_K}$ welche durch die Kerndipolmomente verursacht werden

$$\vec{A}_{\text{tot}}(\vec{r}_i) = \vec{A}(\vec{r}_i) + \sum_K \vec{A}_{\mu_K}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}_i + \sum_K \frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3}. \tag{2.50}$$

Zur Berücksichtigung der Störung durch ein Magnetfeld wird entsprechend im Hamiltonoperator der Impulsoperator $\vec{p}$ durch den generalisierten Impulsoperator $\vec{\pi}$ ausgetauscht. Aus $\hat{T}_\mathrm{e}$ in Gleichung (2.5) wird demzufolge

$$\hat{T}_\mathrm{e}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\vec{\pi}_i^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\left(\vec{p}_i + \frac{1}{2c}\vec{B} \times \vec{r}_i + \frac{1}{c}\sum_K \frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3}\right)^2. \tag{2.51}$$

Das Ausmultiplizieren und Umsortieren nach Termen nullter, erster und zweiter Ordnung von $\frac{1}{2}\pi_i^2$ liefert

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\pi_i^2 =& \frac{1}{2}\vec{p}_i^{\,2} + \frac{1}{c}\sum_K \frac{(\vec{r}_{iK} \times \vec{p}_i)\cdot\vec{\mu}_K}{r_{iK}^3} + \frac{1}{2c}(\vec{r}_i \times \vec{p}_i)\cdot\vec{B} + \frac{1}{2c^2}\sum_K \left[\left(\frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3}\right)\cdot\left(\vec{B} \times \vec{r}_i\right)\right] \\
&+ \frac{1}{2c^2}\sum_{KL}\left[\left(\frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3}\right)\cdot\left(\frac{\vec{\mu}_L \times \vec{r}_{iL}}{r_{iL}^3}\right)\right] + \frac{1}{8c^2}(\vec{B} \times \vec{r}_i)\cdot(\vec{B} \times \vec{r}_i) \\
=& \frac{1}{2}\vec{p}_i^{\,2} + \sum_{\alpha K} \underbrace{\frac{1}{c}\frac{(\vec{r}_{iK} \times \vec{p}_i)_\alpha}{r_{iK}^3}}_{=\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}}} \mu_{K_\alpha} + \sum_\beta \underbrace{\frac{1}{2c}(\vec{r}_i \times \vec{p}_i)_\beta}_{=\hat{T}^{B_\beta}} B_\beta + \sum_{\alpha\beta K} \underbrace{\frac{1}{2c^2}\frac{\vec{r}_{iK}\vec{r}_i\delta_{\alpha\beta} - r_{iK\alpha}r_{i\beta}}{r_{iK}^3}}_{=\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}} \mu_{K_\alpha}B_\beta \\
&+ \sum_{\alpha\beta KL} \underbrace{\frac{1}{2c^2}\frac{\vec{r}_i^{\,2}\delta_{\alpha\beta} - r_{iK_\alpha}r_{iL_\beta}}{r_{iK}^3 r_{iL}^3}}_{=\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}\mu_{L_\beta}}} \mu_{K_\alpha}\mu_{J_\beta} + \sum_{\alpha\beta} \underbrace{\frac{1}{8c^2}\left(\vec{r}_i^{\,2}\delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha}r_{i_\beta}\right)}_{=\hat{T}^{B_\alpha B_\beta}} B_\alpha B_\beta.
\end{aligned} \tag{2.52}$$

Der vollständige Ausdruck des gestörten elektronischen Hamiltonoperators $\hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B})$ setzt sich dann aus den Termen $\hat{V}_\mathrm{Ke}$ und $\hat{V}_\mathrm{ee}$ aus Gleichung (2.5) sowie der kinetischen Energie $\hat{T}_\mathrm{e}(\vec{\mu}_K, \vec{B})$ aus Gleichung (2.51) mit den entsprechenden Ausdrücken in Gleichung (2.52) zusammen

$$\begin{aligned}
\hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) =& \hat{V}_\mathrm{Ke} + \hat{V}_\mathrm{ee} + \hat{T}_\mathrm{e}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \\
=& \hat{V}_\mathrm{Ke} + \hat{V}_\mathrm{ee} + \sum_{i=1}^{N}\Bigg[\frac{1}{2}\vec{p}_i^{\,2} + \sum_{\alpha K}\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}}\mu_{K_\alpha} + \sum_\beta \hat{T}^{B_\beta}B_\beta \\
&+ \sum_{\alpha\beta K}\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}\mu_{K_\alpha}B_\beta + \sum_{\alpha\beta KL}\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}\mu_{L_\beta}}\mu_{K_\alpha}\mu_{J_\beta} + \sum_{\alpha\beta}\hat{T}^{B_\alpha B_\beta}B_\alpha B_\beta\Bigg].
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Der Impulsoperator $\vec{p} = \mathrm{i}\vec{\nabla}$ geht in die Terme erster Ordnung direkt ein, wodurch diese rein imaginär werden. Alle weiteren Terme sind rein reel. Dies führt zunächst dazu, dass die Gleichungen komplex werden. Jedoch kann die komplexe Arithmetik

durch kluge Implementierung, wie beim vorliegenden Modul `mpshift` geschehen, vermieden werden.
Beim Betrachten des Vektorpotentials in Gleichung (2.50) fällt weiterhin auf, dass die Elektronenpositionen über den Term $\frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$ explizit und nicht nur als Differenzen mit anderen Ortsvektoren eingehen. Dies hat zur Folge, dass die Berechnungen nur noch für eine vollständige Basis von der Wahl des Koordinatensystemursprungs unabhängig sind. Unvollständige Basissätze konvergieren zwar langsam mit zunehmender Größe zum invarianten Ergebnis, müssten jedoch bereits so groß sein, dass sie für größere Systeme nicht mehr rentabel sind. Die Basisfunktionen wurden daraufhin von London[28] dahingehend verändert, dass sie selbst vom Magnetfeld abhängig sind. Zur Gewährleistung Eichursprung invarianter Ergebnisse bei der Berechnung der magnetischen Response werden daher im Modul `mpshift` diese sogenannten Londonorbitale oder *Gauge Including Atomic Orbital*s (GIAOs)[1,28] verwendet

$$\chi_\mu = \chi_\mu^{\vec{B}=0} \exp(-\Lambda_\mu) \tag{2.54}$$

$$\Lambda_\mu = \frac{\mathrm{i}}{2c} \left[(\vec{R}_\mu - \vec{R}_E) \times \vec{r} \right] \cdot \vec{B}. \tag{2.55}$$

Damit ist das Basissatzlimit bereits für sehr kleine Basissätze erreicht[29], was die Berechnung für große Moleküle möglich macht. Die $\chi_\mu^{\vec{B}=0}$ entsprechen den gewöhnlichen, atomzentrierten Basisfunktionen, $\vec{R}_\mu$ ist der Ortsvektor zum Zentrum der entsprechenden Funktion und $\vec{R}_E$ ist der gewählte Eichursprung. Die Wahl des Eichursprungs erfolgt willkürlich, üblicherweise wird der Eichursprung jedoch in den kartesischen Ursprung gelegt, wodurch er in den folgenden Gleichungen nicht weiter auftritt.

2.5.2 Erste analytische Ableitung der Hartree-Fock-Energie nach den Komponenten der Kernmomente

Durch den störungstheoretischen Ansatz und durch die Magnetfeldabhängigkeit der Basisfunktionen werden folglich auch alle Größen in der Gleichung für die Energie (Gleichung (2.18)) abhängig vom Magnetfeld und den Kernmomenten

$$E(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(\vec{\mu}_K, \vec{B})(h_{\mu\nu}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) + \frac{1}{2} G_{\mu\nu}(\vec{\mu}_K, \vec{B})). \tag{2.56}$$

Zur Bewahrung der Übersichtlichkeit in den Formeln wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die explizite Abhängigkeit wieder weggelassen.

Um den eigentlichen Abschirmungstensor zu erhalten, muss die Energie aus Gleichung (2.56), analog zu Gleichung (2.46), nach den Kernmomenten und dem Magnetfeld differenziert werden. Wie später in Kapitel 2.5.5 zu sehen sein wird, stellt insbesondere die Berechnung der gestörten Dichtematrix eine Herausforderung dar. Die Abhängigkeiten der Ein- und Zweielektronen-Operatoren bereiten zwar einen Mehraufwand, jedoch muss beim weiteren Herleiten der Gleichungen nur die Differenzierung nach dem Magnetfeld oder den Kernmomenten strikt durchgeführt werden.

Die gemischte zweite Ableitung der Energie lässt sich effizienter berechnen, wenn zuerst die Differenzierung nach den Komponenten der Kernmomente erfolgt[27]. Daher wird zunächst die Ableitung

$$E^{\mu_{K_\alpha}} = \left.\frac{\partial E}{\partial \mu_{K_\alpha}}\right|_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} \left(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}\right) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}}\right) \tag{2.57}$$

berechnet. Da die Basisfunktionen jedoch nicht von den Kerndipolmomenten abhängen, sind die Matrixelemente gegeben durch

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} =& \frac{\partial}{\partial \mu_{K_\alpha}} \left(\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} = \left(\left\langle \chi_\mu \left| \frac{\partial}{\partial \mu_{K_\alpha}} \hat{h} \right| \chi_\nu \right\rangle\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} \\ =& \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.58}$$

und

$$G_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} = \frac{\partial}{\partial \mu_{K_\alpha}} \left(\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K_\alpha}} G_{\mu\nu\kappa\lambda}. \tag{2.59}$$

Aufgrund der Symmetrie der Zweielektronen-Integrale lassen sich diese so umformen, dass die Berechnung der $G_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}}$ komplett vermieden werden kann. Es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} G_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} =& \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} D_{\mu\nu} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K_\alpha}} \left[(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\kappa\chi_\lambda) - \frac{1}{2}(\chi_\mu\chi_\lambda|\chi_\kappa\chi_\nu)\right] \\ =& \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} D_{\mu\nu} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K_\alpha}} \left[(\chi_\kappa\chi_\lambda|\chi_\mu\chi_\nu) - \frac{1}{2}(\chi_\kappa\chi_\nu|\chi_\mu\chi_\lambda)\right] = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K_\alpha}} G_{\kappa\lambda}. \end{aligned} \tag{2.60}$$

Das Ergebnis wird in Gleichung (2.57) eingesetzt, wodurch sie zu

$$\begin{aligned} E^{\mu_{K_\alpha}} =& \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} (h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} \\ =& \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} F_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} \end{aligned} \tag{2.61}$$

umgeformt werden kann. Analog zur Wellenfunktion und zur Energie lassen sich auch die $c_{\mu i}$ und folglich die Dichtematrix in Abhängigkeit von $\vec{\mu}_K$ und $\vec{B}$ entwickeln

$$c_{\mu i}(\mu_{K_\alpha}, B_\beta) = c_{\mu i} + \mathrm{i}\mu_{K_\alpha} c_{\mu i}^{\mu_{K_\alpha}} + \mathrm{i} B_\beta c_{\mu i}^{B_\beta} + \cdots \tag{2.62}$$

und

$$D_{\mu\nu}(\mu_{K_\alpha}, B_\beta) = D_{\mu\nu} + \mu_{K_\alpha} D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} + B_\beta D_{\mu\nu}^{B_\beta)} + \cdots, \tag{2.63}$$

wodurch sich die nach den Kerndipolmomenten abgeleitete Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}}$ ergibt

$$D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} = \left.\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial \mu_{K_\alpha}}\right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = \frac{\partial}{\partial \mu_{K_\alpha}} \left(2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = 2\mathrm{i} \sum_i \left(c_{\mu i} c_{\nu i}^{\mu_{K_\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K_\alpha}} c_{\nu i} \right). \tag{2.64}$$

Zur weiteren Vereinfachung kann ausgenutzt werden, dass die $c_{\mu i}$ die Lösung der modifizierten Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\boldsymbol{F}(\vec{\mu}_K, \vec{B})\boldsymbol{c}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = \boldsymbol{\varepsilon}(\vec{\mu}_K, \vec{B})\boldsymbol{S}(\vec{B})\boldsymbol{c}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \tag{2.65}$$

sind und damit für alle Werte des externen Magnetfeldes und der Kernmomente orthonormal sein müssen. Es gilt daher beispielsweise die folgende Orthonormalitätsbedingung

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^*(\vec{\mu}_K, \vec{B}) c_{\nu j}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) S_{\mu\nu}(\vec{B}) = \delta_{ij}. \tag{2.66}$$

Das Ableiten von Gleichung (2.66) nach μ_{K_α} liefert

$$\mathrm{i} \sum_{\mu\nu} \left(c_{\mu i} c_{\nu i}^{\mu_{K_\alpha}} S_{\mu\nu} - c_{\mu i}^{\mu_{K_\alpha}} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \right) = 0, \tag{2.67}$$

was sich durch Multiplikation mit $2\varepsilon_i$ und Summation über alle i sowie durch das Ausnutzen von Gleichung (2.65) weiter umformen lässt zu

$$\begin{aligned} 0 &= 2\mathrm{i} \sum_{i\mu\nu} \left(\left(\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\mu i}\right) c_{\nu i}^{\mu_{K_\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K_\alpha}} \left(\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu i}\right) \right) = 2\mathrm{i} \sum_{i\mu\nu} \left(\left(F_{\mu\nu} c_{\mu i}\right) c_{\nu i}^{\mu_{K_\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K_\alpha}} \left(F_{\mu\nu} c_{\nu i}\right) \right) \\ &= 2\mathrm{i} \sum_{i\mu\nu} \left(c_{\mu i} c_{\nu i}^{\mu_{K_\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K_\alpha}} c_{\nu i} \right) F_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} F_{\mu\nu}. \end{aligned} \tag{2.68}$$

Mit diesem Ergebnis lässt sich die nach den $\vec{\mu}_{K_\alpha}$ abgeleitete Energie weiter vereinfachen und ist damit nur noch

$$E^{\mu_{K_\alpha}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}}. \tag{2.69}$$

2.5.3 Erste analytische Ableitung der Hartree-Fock-Energie nach den Komponenten des Magnetfeldes

Ganz analog zur ersten Ableitung der Energie nach den Komponenten der Kernmomente kann auch die erste Ableitung der Energie nach den Komponenten des Magnetfeldes berechnet werden

$$E^{B_\beta} = \left.\frac{\partial E}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta}\left(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}\right) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}\left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}^{B_\beta}\right). \quad (2.70)$$

Durch die Verwendung der GIAOs kommt jedoch die Abhängigkeit der Basisfunktionen vom Magnetfeld neu hinzu. Diese Abhängigkeit muss dieses Mal jedoch auch bei der Differentiation mit berücksichtigt werden, wodurch sich die Matrixelemente des abgeleiteten Hamiltonoperators wie folgt ergeben

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^{B_\beta} =& \frac{\partial}{\partial B_\beta}\left(\langle\chi_\mu|\hat{h}|\chi_\nu\rangle\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} \\ =& \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial B_\beta}\chi_\mu \left|\hat{h}\right| \chi_\nu\right\rangle + \left\langle \chi_\mu \left|\frac{\partial}{\partial B_\beta}\hat{h}\right| \chi_\nu\right\rangle + \left\langle \chi_\mu \left|\hat{h}\right| \frac{\partial}{\partial B_\beta}\chi_\nu\right\rangle\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} \\ =& \left\langle \overline{\chi_\mu} \left|\hat{h}\right| \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle + \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left|\hat{T}^{B_\beta}\right| \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle + \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left|\hat{h}\right| \overline{\chi_\nu}\right\rangle \end{aligned} \quad (2.71)$$

und

$$G_{\mu\nu}^{B_\beta} = \frac{\partial}{\partial B_\beta}\left(\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}G_{\mu\nu\kappa\lambda}\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} = \sum_{\kappa\lambda}\left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta}G_{\mu\nu\kappa\lambda} + D_{\kappa\lambda}G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta}\right). \quad (2.72)$$

Der erste Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.70) und $\sum_{\mu\nu}\sum_{\kappa\lambda} D_{\mu\nu}D_{\kappa\lambda}^{B_\beta}G_{\mu\nu\kappa\lambda}$ lassen sich wieder zu $\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta}F_{\mu\nu}$ zusammenfassen. Durch die Abhängigkeit der Basisfunktionen vom Magnetfeld liefert die Ableitung der Orthonormalitätsbedingung aus Gleichung (2.66) nach einer Komponente des Magnetfeldes

$$\mathrm{i}\sum_{\mu\nu}\left(c_{\mu i}c_{\nu i}^{B_\beta}S_{\mu\nu} - c_{\mu i}^{b_\beta}c_{\nu i}S_{\mu\nu} - \mathrm{i}c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu}^{B_\beta}\right) = 0. \quad (2.73)$$

Durch die Multiplikation von links mit $2\sum_i \varepsilon_i$ und Umsortieren lässt sich dies weiter Umformen zu

$$\begin{aligned} &2\mathrm{i}\sum_{i\mu\nu}\left(\left(\varepsilon_i S_{\mu\nu}c_{\mu i}\right)c_{\nu i}^{B_\beta} - c_{\mu i}^{B_\beta}\left(\varepsilon_i S_{\mu\nu}c_{\nu i}\right)\right) = -2\sum_{i\mu\nu}\varepsilon_i c_{\mu i}^{*}c_{\nu i}S_{\mu\nu}^{B_\beta} \\ &\Rightarrow \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta}F_{\mu\nu} = -\sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}S_{\mu\nu}^{B_\beta}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

wobei

$$W_{\mu\nu} = 2\sum_i \varepsilon_i c^*_{\mu i} c_{\nu i} \tag{2.75}$$

die energiegewichtete Dichtematrix ist.[30] Mit der Ableitung der Basisfunktionen nach den Komponenten des dem Magnetfeldes

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial \chi_\mu}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{B}=0} =& \frac{\partial}{\partial B_\beta}\left(\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu \times \vec{r}\right)\cdot \vec{B}\right)\chi_\mu^{\vec{B}=0}\right)_{\vec{B}=0} \\ =& -\frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu \times \vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} = \overline{\chi_\mu} \end{aligned} \tag{2.76}$$

lassen sich die Elemente der abgeleiteten Überlappungsmatrix $S^{B_\beta}_{\mu\nu}$ und des abgeleiteten Einelektronen-Operators $h^{B_\beta}_{\mu\nu}$ berechnen

$$S^{B_\beta}_{\mu\nu} = \left.\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{B}=0} = \frac{\mathrm{i}}{2c}\left\langle\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle \tag{2.77}$$

$$\begin{aligned} h^{B_\beta}_{\mu\nu} =& \frac{\mathrm{i}}{2c}\left\langle\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\hat{h}\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle + \left\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|{}^\nu\hat{T}^{B_\beta}\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle \\ =& \frac{\mathrm{i}}{2c}\left\langle\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}_\mu\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\hat{h}\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle + \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu\times\vec{R}_\nu\right)_\beta\left\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\hat{h}\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle \\ &+ \left\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|{}^\nu\hat{T}^{B_\beta}\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle . \end{aligned} \tag{2.78}$$

An dieser Stelle wurde der modifizierte Operator ${}^\nu\hat{T}^{B_\beta}$

$${}^\nu\hat{T}^{B_\beta} = \frac{1}{2c}\left(\vec{r}_\nu \times \vec{p}\right)_\beta \tag{2.79}$$

eingeführt, wobei zu beachten ist, dass hier lediglich $\vec{r}$ durch $\vec{r}_\nu = \vec{r} - \vec{R}_\nu$ ersetzt wurde. Dafür wurde die folgende Beziehung aus[1] ausgenutzt

$$\begin{aligned} &\left\langle \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu\times\vec{r}\right)\cdot\vec{B}\right)\chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\frac{1}{2}\left(\vec{p}+\frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)^2\middle|\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\nu\times\vec{r}\right)\cdot\vec{B}\right)\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle \\ &= \left\langle \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}\right)\cdot\vec{B}\right)\chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\frac{1}{2}\left(\vec{p}+\frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}_\nu\right)^2\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle , \end{aligned} \tag{2.80}$$

welche beispielsweise in[27] bewiesen wird. Mit der verkürzten Notation

$$\begin{aligned} &\left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}\middle|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right)_\beta \\ &= \frac{\mathrm{i}}{2c}\int\int\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}_1\right)_\beta\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\right)^*(\vec{r}_1)\chi_\nu^{\vec{B}=0}(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\left(\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\right)^*(\vec{r}_2)\chi_\lambda^{\vec{B}=0}(\vec{r}_2)\,\mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{r}_2 \end{aligned} \tag{2.81}$$

ergibt sich der Ausdruck für die abgeleiteten Vierzentren-Zweielektronen-Integrale $G^{B_\beta}_{\mu\nu\kappa\lambda}$

$$\begin{aligned} G^{B_\beta}_{\mu\nu\kappa\lambda} =& \frac{\partial}{\partial B_\beta}\left((\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\kappa\chi_\lambda) - \frac{1}{2}(\chi_\mu\chi_\lambda|\chi_\kappa\chi_\nu)\right)_{\vec{B}=0} \\ =& \left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}\,\middle|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right)_\beta + \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\middle|\,\overline{\chi_\kappa\chi_\lambda}\right)_\beta \\ &- \frac{1}{2}\left(\overline{\chi_\mu\chi_\lambda}\,\middle|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)_\beta - \frac{1}{2}\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\middle|\,\overline{\chi_\kappa\chi_\nu}\right)_\beta , \end{aligned} \tag{2.82}$$

Das Einsetzen der Ergebnisse aus der Gleichung (2.74) in die Gleichung für die Ableitung der Energie nach dem externen Magnetfeld (2.70) führt zu

$$E^{B_\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}\left(h^{B_\beta}_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G^{B_\beta}_{\mu\nu\kappa\lambda}\right) - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} S^{B_\beta}_{\mu\nu}. \tag{2.83}$$

2.5.4 Gemischte zweite analytische Ableitung der Hartree-Fock-Energie nach den Kernmomenten und nach den Komponenten des Magnetfeldes

Wie zu erwarten war, werden zur Berechnung der Energien erster Ordnung lediglich die ungestörten Koeffizienten benötigt. Zur Berechnung des chemischen Abschirmungstensors werden hingegen die gestörten Koeffizienten benötigt. Unter Berücksichtigung des Zwischenergebnisses aus Gleichung (2.69) folgt für den Abschirmungstensor

$$\sigma_{K_\alpha\beta} = \left.\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{K_\alpha}\partial B_\beta}\right|_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0,\forall K} = \sum_{\mu\nu}\left(D^{B_\beta}_{\mu\nu} h^{\mu_{K_\alpha}}_{\mu\nu} + D_{\mu\nu} h^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}_{\mu\nu}\right), \tag{2.84}$$

wobei die Matrixelemente $h^{\mu_{K_\alpha}}_{\mu\nu}$ bereits aus Gleichung (2.58) bekannt sind. Die Matrixelemente $h^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}_{\mu\nu}$ ergeben sich durch die gemischte zweite Ableitung von $\hat{H}$

$$\begin{aligned} h^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}_{\mu\nu} =& \left(\frac{\partial}{\partial B_\beta}\frac{\partial}{\partial \mu_{K_\alpha}}\left\langle\chi_\mu|\hat{H}|\chi_\nu\right\rangle\right)_{\vec{\mu}_K=\vec{B}=0} = \frac{\partial}{\partial B_\beta}\left(\left\langle\chi_\mu|\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} + \sum_\beta B_\beta \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}|\chi_\nu\right\rangle\right)_{\vec{B}=0} \\ =& \frac{\mathrm{i}}{2c}\left\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}\middle|\left(\vec{R}_\mu\times\vec{r}\right)_\beta \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} - \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}}\left(\vec{R}_\nu\times\vec{r}\right)_\beta\middle|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle + \left\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}B_\beta}|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right\rangle . \end{aligned} \tag{2.85}$$

Mit dem Kommutator[27]

$$\left[\hat{T}^{\mu_{K_\alpha}}, \left(\vec{R}\times\vec{r}\right)_\beta\right] = -\frac{\mathrm{i}}{c}\left(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\epsilon} - \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\epsilon}\right)\frac{R_\gamma r_{K_\epsilon}}{r_K^3} \tag{2.86}$$

lassen sich die Terme weiter umformen und zusammenfassen. Es folgt

$$\begin{aligned}
h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta} =& \frac{\mathrm{i}}{2c} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \left(\vec{R}_\mu \times \vec{r}\right)_\beta \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} - \left(\vec{R}_\nu \times \vec{r}\right)_\beta \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} + \frac{\mathrm{i}}{c} \frac{\vec{R}_\nu \vec{r}_K \delta_{\alpha\beta} - R_{\nu\beta} r_{K_\alpha}}{r_K^3} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
&+ \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | \hat{T}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta} | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
=& \frac{\mathrm{i}}{2c} \left\langle \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle + \frac{1}{2c^2} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \frac{\vec{r}_\nu \vec{r}_K \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\beta} r_{K_\alpha}}{r_K^3} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
=& \underbrace{\frac{\mathrm{i}}{2c} \left\langle \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_\mu\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle + \frac{\mathrm{i}}{2c} \left(\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu\right)_\beta \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle}_{h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{para}}} \\
& \underbrace{+ \frac{1}{2c^2} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \frac{\vec{r}_\nu \vec{r}_K \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\beta} r_{K_\alpha}}{r_K^3} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle}_{h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{dia}}},
\end{aligned} \tag{2.87}$$

wobei die Elemente von $h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta}$ üblicherweise in einen diamagnetischen und in einen paramagnetischen Anteil, welcher die Ableitungen der Basisfunktionen beinhaltet, aufgeteilt werden

$$h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta} = h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{dia}} + h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{para}}. \tag{2.88}$$

Auch der Abschirmungstensor kann in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Anteil aufgeteilt werden, siehe beispielsweise[1]. Diese Aufteilung ist jedoch willkürlich, sodass die einzelnen Beiträge für sich keine physikalische Bedeutung haben.

$$\sigma_{K_\alpha\beta} = \sigma_{K_\alpha\beta}^{\mathrm{dia}} + \sigma_{K_\alpha\beta}^{\mathrm{para}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{dia}} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{para}} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}}. \tag{2.89}$$

Als Letztes müssen noch die gestörten Koeffizienten $c_{\mu i}^{B_\beta}$ bestimmt werden, da diese für die gestörte Dichtematrix

$$D_{\mu\nu}^{B_\beta} = \left.\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left(2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}\right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = 2\mathrm{i} \sum_i \left(c_{\mu i} c_{\nu i}^{B_\beta} - c_{\mu i}^{B_\beta} c_{\nu i}\right). \tag{2.90}$$

in Gleichung (2.89) benötigt werden.

2.5.5 CPHF-Gleichungen für Abschirmungskonstanten

Zur Berechnung der gestörten Koeffizienten $c_{\mu i}^{B_\beta}$ werden zunächst die modifizierten SCF-Gleichungen (2.65) nach B_β abgeleitet.

$$\sum_\nu \left(F_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i} + \mathrm{i} F_{\mu\nu} c_{\nu i}^{B_\beta}\right) = \sum_\nu \left(\varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i} + \mathrm{i}\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu i}^{B_\beta}\right) \tag{2.91}$$

und im nächsten Schritt von links mit $\sum_\mu c_{\mu q}^*$ multipliziert. Außerdem werden alle Terme mit gestörten Koeffizienten auf die rechte Seite und der Term mit der gestörten Überlappungsmatrix auf die linke Seite gebracht

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu q}^* \left(F_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i}\right) = \sum_{\mu\nu} c_{\mu q}^* \mathrm{i} \left(\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu i}^{B_\beta} - F_{\mu\nu} c_{\nu i}^{B_\beta}\right). \tag{2.92}$$

Es ist nun zweckmäßig, die gestörten Koeffizienten durch eine Linearkombination von ungestörten Koeffizienten auszudrücken. Es wird folgender Ansatz gemacht

$$c_{\mu i}^{B_\beta} = \sum_p c_{\mu p} U_{pi}^{B_\beta}, \tag{2.93}$$

welcher in Gleichung (2.92) eingesetzt wird. Zusätzliches Ausnutzen der ursprünglichen Roothaan-Hall-Gleichungen (2.14) sowie der Orthonormalitätsbedingung (Gleichung (2.66)) führt damit zu

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu} c_{\mu q}^* \left(F_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i}\right) =& \sum_p \sum_{\mu\nu} c_{\mu q}^* \mathrm{i} \left(\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu p} U_{pi}^{B_\beta} - \varepsilon_p S_{\mu\nu} c_{\nu p} U_{pi}^{B_\beta}\right) \\ =& \mathrm{i} \sum_p \left(\left(\varepsilon_i - \varepsilon_p\right) \delta_{pq} U_{pi}^{B_\beta}\right) \\ =& \mathrm{i} \left(\varepsilon_i - \varepsilon_q\right) U_{qi}^{B_\beta}. \end{aligned} \tag{2.94}$$

Das Einsetzen von Gleichung (2.93) in die nach B_β abgeleitete Orthonormalitätsbedingung Gleichung (2.73) liefert außerdem

$$\begin{aligned} -\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} S_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu j} =& \mathrm{i} \sum_p \sum_{\mu\nu} \left(c_{\mu p} U_{pi}^{B_\beta} S_{\mu\nu} c_{\nu j} - c_{\nu i} S_{\mu\nu} c_{\nu p} U_{pj}^{B_\beta}\right) \\ =& \mathrm{i} \sum_p \left(U_{pi}^{B_\beta} \delta_{pj} - U_{pj}^{B_\beta} \delta_{pi}\right) = \mathrm{i} \left(U_{ji}^{B_\beta} - U_{ij}^{B_\beta}\right). \end{aligned} \tag{2.95}$$

Die Gleichungen (2.94) und (2.95) werden *Coupled Perturbed Hartree-Fock* (CPHF)-Gleichungen genannt.[31] Sie bilden ein unterbestimmtes Gleichungssystem, wodurch zusätzliche Forderungen gemacht werden können.[32] Durch die Wahl $U_{ji}^{B_\beta} = -U_{ij}^{B_\beta}$

folgt unmittelbar für die Berechnung des besetzt-besetzt Blocks

$$U_{ji}^{B_\beta} = -\frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} c_{\mu j} S_{\mu\nu}^{B_\beta} c_{\nu i} = -\frac{1}{2} S_{ji}^{B_\beta}. \tag{2.96}$$

Da für $(\varepsilon_i - \varepsilon_a)$ im Allgemeinen keine allzu kleine oder gar verschwindende Werte zu erwarten sind, kann der virtuell-besetzte Block durch

$$U_{ai}^{B_\beta} = \frac{\sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* \left(F_{\mu\nu}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta}\right) c_{\nu i}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} = \frac{F_{ai}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{ai}^{B_\beta}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \tag{2.97}$$

berechnet werden. Die dafür benötigte gestörte Fockmatrix ist

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{B_\beta} = \left.\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} &= h_{\mu\nu}^{B_\beta} + G_{\mu\nu}^{B_\beta} \\ &= h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \sum_{\kappa\lambda}\left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta}\right) \end{aligned} \tag{2.98}$$

und hängt damit selbst von den gestörten Koeffizienten ab. Bedingt durch die Symmetrie der Coulombintegrale und die Antisymmetrie der gestörten Dichtematrix verschwindet der Beitrag der nicht abgeleiteten Coulombintegrale

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda} &= \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{B_\beta}\left[(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\kappa\chi_\lambda) - \frac{1}{2}(\chi_\mu\chi_\lambda|\chi_\kappa\chi_\nu)\right] \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{B_\beta}(\chi_\mu\chi_\lambda|\chi_\kappa\chi_\nu). \end{aligned} \tag{2.99}$$

Damit sind die CPHF-Gleichungen über den Austauschterm K gekoppelt und müssen in einem iterativen Verfahren näherungsweise gelöst werden.

2.5.5.1 Konvergenzbeschleunigung durch das DIIS-Verfahren

Zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens der SCF-Iterationen wurde von Pulay das *Direct Inversion of the Iterative Subspace* (DIIS)-Verfahren vorgeschlagen.[33,34] Bei diesem Verfahren wird die Abweichung der Fockmatrix $\boldsymbol{F}^{(k)}$ bzw. der Dichtematrix $\boldsymbol{D}^{(k)}$, welche in der (k)-ten Iteration bestimmt wurde, von der exakten Fockmatrix (bzw. Dichtematrix) minimiert. Dabei wird aus den Fockmatrizen der vorhergehenden Iterationen eine Linearkombination gebildet, welche möglichst nahe an der exakten Lösung liegt. Die daraus erhaltene, aktualisierte Fockmatrix kann nun für die nächste Iteration verwendet werden, wodurch das Verfahren schneller konvergiert. Die Nebenbedingung, dass die Summe der Koeffizienten für die Linearkombination 1 ergeben muss, führt über die Lagrange-Methode dazu, dass ein lineares Gleichungssystem gelöst werden muss. Das Lösen des Gleichungssystems im iterativen Unterraum erfolgt durch direkte Inversion, wodurch sich der Name des Verfahrens ergibt. Auch die Konvergenz in den CPHF-Iterationen lässt sich durch das DIIS-Verfahren beschleunigen. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, können die $U_{ji}^{B_\beta}$ direkt nach Gleichung (2.96) und unabhängig von den $U_{ai}^{B_\beta}$ bestimmt werden. Für letztere wird zunächst das folgende, in den $U_{ai}^{B_\beta}$ quadratische Funktional betrachtet

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = \sum_a \sum_i U_{ai}^{B_\beta} \Bigg[& 2 \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu a}^* \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta} \right) c_{\nu i} \\ & + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu a}^* \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda} \right) c_{\nu i} - \mathrm{i} \left(\varepsilon_i - \varepsilon_a \right) U_{ai}^{B_\beta} \Bigg] .\end{aligned} \tag{2.100}$$

Die Ableitung des Funktionals aus Gleichung (2.100) nach den $U_{ai}^{B_\beta}$ liefert die CPHF-Gleichungen (2.94), welche es zu lösen gilt. Gleichzeitig sind die Lösungen der CPHF-Gleichungen jedoch auch stationäre Punkte des Funktionals $\mathcal{L}$, wodurch dieses minimiert werden soll. Im DIIS-Verfahren sollen nun die bestmöglichen $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ der aktuellen Iteration (k) durch eine Linearkombination aus allen bisher berechneten $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)}$ gebildet werden

$$\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} = \sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)} . \tag{2.101}$$

Ziel des DIIS-Verfahrens ist es daher die $x_l^{B_\beta}$ zu bestimmen. Dafür wird zunächst die Entwicklung aus Gleichung (2.101) in das Funktional $\mathcal{L}$ eingesetzt

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = \sum_a \sum_i \sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)} \Bigg[& 2 \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu a}^* \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta} \right) c_{\nu i} \\ & + \sum_{m=1}^{k} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} x_m^{B_\beta} c_{\mu a}^* \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda} \right)^{(m)} c_{\nu i} - \mathrm{i} \left(\varepsilon_i - \varepsilon_a \right) \sum_{m=1}^{k} x_m^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} \Bigg] ,\end{aligned} \tag{2.102}$$

wobei zu beachten ist, dass der Term $D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda}$ über die gestörte Dichtematrix auch von den $x_l^{B_\beta}$ abhängt. Als nächstes werden nun die stationären Punkte des Funktionals $\mathcal{L}$ in Bezug auf die Koeffizienten $x_l^{B_\beta}$ bestimmt. Dies geschieht unter der

Nebenbedingung, dass sich die Koeffizienten $x_l^{B_\beta}$ zu 1 aufsummieren:

$$\sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} = 1. \tag{2.103}$$

Diese Nebenbedingung lässt sich folgendermaßen begründen. Die approximierten $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)}$ aus der (l)-ten Iteration lassen sich als Summe der exakten $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)_{\text{exakt}}$ und einem Fehler $\left(e_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)}$ schreiben

$$\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)} = \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)_{\text{exakt}} + \left(e_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)}, \tag{2.104}$$

wodurch sich die bestmögliche Näherung im DIIS-Verfahren mit

$$\begin{aligned} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} &= \sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} \left[\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)_{\text{exakt}} + \left(e_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)}\right] \\ &= \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)_{\text{exakt}} \sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} + \sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} \left(e_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)} \end{aligned} \tag{2.105}$$

ergibt. Der Fehler, welcher dem zweiten Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.105) entspricht, soll nun minimiert werden, wodurch dieser verschwindet und nur noch der erste Term übrig bleibt. Aus der Forderung $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} = \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)_{\text{exakt}}$ folgt damit direkt $\sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} = 1$. Die Minimierung unter der gegebenen Nebenbedingung lässt sich schließlich mit der Lagrange-Methode durch Einführen eines Lagrange-Multiplikators realisieren. Damit wird das Funktional $\mathcal{L}$ zu

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = &\sum_{a}\sum_{i}\sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)} \Bigg[2 \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu a}^{*} \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta}\right) c_{\nu i} \\ &+ \sum_{m=1}^{k} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} x_m^{B_\beta} c_{\mu a}^{*} \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda}\right)^{(m)} c_{\nu i} - \mathrm{i}\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right) \sum_{m=1}^{k} x_m^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)}\Bigg] \\ &- \lambda \left(1 - \sum_{l=1}^{k} x_l^{B_\beta}\right). \end{aligned} \tag{2.106}$$

Dieses Funktional wird schließlich nach den $x_n^{B_\beta}$ abgeleitet, wodurch folgendes lineares

Gleichungssystem erhalten wird

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_n^{B_\beta}} = 2\sum_a \sum_i \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} \left[\sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu a}^* \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta}\right) c_{\nu i} \right. \\ \left. + \sum_{m=1}^{k} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} x_m^{B_\beta} c_{\mu a}^* \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda}\right)^{(m)} c_{\nu i} - \mathrm{i}\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right) \sum_{m=1}^{k} x_m^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} \right] + \lambda. \tag{2.107}$$

Umsortieren und Übertragen des Faktors 2 in λ liefert

$$\sum_a \sum_i \sum_{m=1}^{k} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} x_m^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} \left[\mathrm{i}\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right) \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} - c_{\mu a}^* \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda}\right)^{(m)} c_{\nu i}\right] + \lambda \\ = \sum_a \sum_i \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} c_{\mu a}^* \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta}\right) c_{\nu i}. \tag{2.108}$$

Zur besseren Übersicht werden die Matrixelemente $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)}$ und $B_{ai}^{B_\beta}$ definiert:

$$\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[\mathrm{i}\left(\varepsilon_i - \varepsilon_a\right) \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} - c_{\mu a}^* \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda}\right)^{(m)} c_{\nu i}\right] \tag{2.109}$$

und

$$B_{ai}^{B_\beta} = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu a}^* \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}^{B_\beta}\right) c_{\nu i}. \tag{2.110}$$

Dadurch erhält das Gleichungssystem die Form

$$\sum_a \sum_i \sum_{m=1}^{k} x_m^{\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} \left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} + \lambda = \sum_a \sum_i \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} B_{ai}^{B_\beta}, \tag{2.111}$$

bzw. in kompakter Matrixnotation

$$\boldsymbol{a}^{B_\beta} \vec{x}^{B_\beta} = \vec{b}^{B_\beta}. \tag{2.112}$$

Im Detail sind die Matrix $\boldsymbol{a}^{B_\beta}$ und die beiden Vektoren $\vec{x}^{B_\beta}$ sowie $\vec{b}^{B_\beta}$ gegeben durch

$$\boldsymbol{a}^{B_\beta} = \begin{pmatrix} a_{11}^{B_\beta} & a_{12}^{B_\beta} & \cdots & a_{1m}^{B_\beta} & 1 \\ a_{21}^{B_\beta} & a_{22}^{B_\beta} & \cdots & a_{2m}^{B_\beta} & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{n1}^{B_\beta} & a_{n2}^{B_\beta} & \cdots & a_{nm}^{B_\beta} & 1 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.113}$$

$$\vec{x}^{B_\beta} = \begin{pmatrix} x_1^{B_\beta} \\ x_2^{B_\beta} \\ \vdots \\ x_m^{B_\beta} \\ \lambda \end{pmatrix} \tag{2.114}$$

$$\vec{b}^{B_\beta} = \begin{pmatrix} b_1^{B_\beta} \\ b_2^{B_\beta} \\ \vdots \\ b_n^{B_\beta} \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{2.115}$$

und die darin enthaltenen Matrixelemente $a_{nm}^{B_\beta}$ bzw. Vektorelemente $b_n^{B_\beta}$ werden durch Skalarmultiplikation der $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)}$ bzw. $B_{ai}^{B_\beta}$ mit $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)}$ erhalten

$$a_{nm}^{B_\beta} = \sum_a \sum_i \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} \left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)} \tag{2.116}$$

$$b_n^{B_\beta} = \sum_a \sum_i \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)} B_{ai}^{B_\beta}. \tag{2.117}$$

In der (k)-ten Iteration hat die Matrix $\boldsymbol{a}^{B_\beta}$ also die Dimension $(k+1) \times (k+1)$. Dieses verhältnismäßig kleine Gleichungssystem kann durch Invertieren der Matrix $\boldsymbol{a}^{B_\beta}$ und anschließender Matrixvektormultiplikation gelöst werden

$$\vec{x}^{B_\beta} = \left(\boldsymbol{a}^{B_\beta}\right)^{-1} \vec{b}^{B_\beta}. \tag{2.118}$$

Mit Hilfe der Koeffizienten lässt sich dann die optimale Kombination der $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ und $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ für die aktuelle Iteration aus allen bisher berechneten Matrizen bestimmen

$$\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} = \sum_{l=1}^{k} x_m^{B_\beta} \left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)} \tag{2.119}$$

$$\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} = \sum_{l=1}^{k} x_m^{B_\beta} \left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(l)}. \tag{2.120}$$

Dafür müssen die $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ und $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ für jede Iteration gespeichert werden. Die $B_{ai}^{B_\beta}$ ändern sich während den Iterationen nicht, sie sind jedoch aus den entsprechenden Termen in Gleichung (2.110) schnell berechnet, sodass sie in jeder Iteration aufs Neue gebildet, anstatt abgespeichert zu werden. Die einzelnen Komponenten des Magnetfeldes werden bei diesem Verfahren unabhängig voneinander betrachtet. Aus den optimalen $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ und $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ der aktuellen Iteration lassen sich dann schließlich die neuen $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k+1)}$ bestimmen

$$\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k+1)} = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} - \left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} + B_{ai}^{B_\beta}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)} = \frac{\left(F_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)} - \varepsilon_i S_{ai}^{B_\beta}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_a)}, \quad (2.121)$$

wobei die Gleichung (2.121) der Gleichung (2.97) aus dem vorherigen Kapitel entspricht.

2.5.6 NMR Abschirmungskonstanten in der DFT

Die Anwesenheit eines Magnetfeldes führt zu mehreren Problemen bei der Berechnung der chemischen Verschiebung mit der DFT. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme wurden in Abwesenheit eines Magnetfeldes formuliert und besitzen daher keine Gültigkeit mehr.[35,36] Weiterhin hat das Magnetfeld zur Folge, dass die Austauschkorrelationsenergie davon abhängig wird.[37] Daher müssten Austauschkorrelationsfunktionale verwendet werden, welche selbst vom Magnetfeld, bzw. der Stromdichte $J(\vec{r})$ abhängen. Entsprechende Modifikationen haben beispielsweise Vignale und Rasolt vorgeschlagen.[36,38] Lee, Handy und Colwell[5] haben jedoch gezeigt, dass der Beitrag der Stromdichte zur chemischen Verschiebung sehr gering ist und die Berechnungen dadurch nicht verbessert werden. Wird die Abhängigkeit des Funktionals von der Stromdichte vernachlässigt, so hängt die abgeleitete Fockmatrix nicht mehr von den gestörten Koeffizienten ab, wie weiter unten zu sehen sein wird. Die Gleichungen sind damit entkoppelt und dieser Ansatz wird daher als *uncoupled* DFT bezeichnet.[39,40] Dadurch ist kein iteratives Verfahren mehr notwendig und die Gleichungen für den Abschirmungstensor können direkt angegeben werden. Dieser Ansatz liefert in vielen Fällen bereits überraschend gute chemische Abschirmungskonstanten.[37]

Zur Berechnung des chemischen Abschirmungstensors nach Gleichung (2.89) wird die gestörte Dichte benötigt, welche sich wiederum aus den $U_{ji}^{B_\beta}$ und den $U_{ia}^{B_\beta}$ aus den Gleichungen (2.96) und (2.97) berechnen lassen. Für $U_{ji}^{B_\beta}$ ändert sich nichts im Vergleich zum Hartree-Fock-Verfahren. Für die $U_{ia}^{B_\beta}$ wird jedoch die Ableitung der

Fockmatrix

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu}^{B_\beta} =& h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \sum_{\kappa\lambda} \Big[D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right) + D_{\kappa\lambda}\left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right)_\beta \\
&+ D_{\kappa\lambda}\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}|\overline{\chi_\kappa\chi_\lambda}\right)_\beta \Big] + Y_{\mu\nu}^{B_\beta} \\
=& h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}\left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right)_\beta + Y_{\mu\nu}^{B_\beta}
\end{aligned} \tag{2.122}$$

nach den Komponenten des Magnetfeldes benötigt. Die Ableitung des Coulombterms vereinfacht sich hier wieder durch das Bilden der Spur des Produkts einer antisymmetrischen Matrix mit einer symmetrischen Matrix. Die Elemente des abgeleiteten Einelektronen-Operators sind in Gleichung (2.78) gegeben. Neu benötigt wird also die Ableitung der Austauschkorrelationsmatrix nach B_β. Durch das externe Magnetfeld und zur Wahrung der Eichinvarianz muss für MGGA-Funktionale, welche die kinetische Energiedichte beinhalten, letztere angepasst werden.[41]. Die kinetische Energiedichte τ wird durch die eichinvariante kinetische Energiedichte

$$\begin{aligned}
\tilde{\tau} =& \sum_i^{N/2} \left(\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\varphi_i^* \cdot \left(-\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\varphi_i \\
=& \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}\left(\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\mu^* \cdot \left(-\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\nu
\end{aligned} \tag{2.123}$$

ersetzt. Analog zu Gleichung (2.34) werden die Matrixelemente als Ableitung des Funktionals nach der Dichtematrix erhalten

$$\begin{aligned}
Y_{\mu\nu} =& \int \frac{\partial f}{\partial\rho(\vec{r})}\chi_\mu^*\chi_\nu \,\mathrm{d}^3\vec{r} + \int 2\frac{\partial f}{\partial|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2}\vec{\nabla}\rho(\vec{r})\vec{\nabla}\left(\chi_\mu^*\chi_\nu\right)\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&+ \int \frac{\partial f}{\partial\tau}\frac{1}{2}\left(\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\mu^* \cdot \left(-\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\nu \,\mathrm{d}^3\vec{r},
\end{aligned} \tag{2.124}$$

wobei ausgenutzt wurde, dass $\frac{\partial\tau}{\partial\tilde{\tau}} = 1$ ist. Diese Elemente müssen schließlich noch nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitet werden. Da der Term $\sum_\beta \gamma_\beta B_\beta$ in Gleichung (2.39) für geschlossenschalige Moleküle verschwindet, ändert sich die Energie nur in zweiter Ordnung mit dem Magnetfeld. Dies hat zur Folge, dass die Ableitung des Funktionals nach dem Magnetfeld ebenfalls verschwindet. Weiterhin verschwinden auch die Ableitungen der Dichte und deren Gradienten nach B_β,[5] wodurch letztlich folgender Ausdruck erhalten wird[41]

$$
\begin{aligned}
Y_{\mu\nu}^{B_\beta} &= \left.\frac{\partial Y_{\mu\nu}}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{B}=0} \\
&= \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left[\chi_\mu^* \chi_\nu\right]_{\vec{B}=0} \mathrm{d}^3\vec{r} + \int 2 \frac{\partial f}{\partial |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2} \vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left[\vec{\nabla}\left(\chi_\mu^* \chi_\nu\right)\right]_{\vec{B}=0} \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&\quad + \int \frac{\partial f}{\partial \tau} \frac{\partial}{\partial B_\beta} \frac{1}{2} \left[\left(\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\mu^* \cdot \left(-\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\right]_{\vec{B}=0} \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&= \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} \left[\chi_\mu^* \chi_\nu\right]^{B_\beta} \mathrm{d}^3\vec{r} + \int 2 \frac{\partial f}{\partial |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2} \vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \vec{\nabla} \left[\chi_\mu^* \chi_\nu\right]^{B_\beta} \mathrm{d}^3\vec{r} \\
&\quad + \int \frac{\partial f}{\partial \tau} \frac{1}{2} \left[\left(\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\mu^* \cdot \left(-\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\right]^{B_\beta} \mathrm{d}^3\vec{r},
\end{aligned}
\tag{2.125}
$$

mit

$$
\left[\chi_\mu^* \chi_\nu\right]^{B_\beta} = \frac{\mathrm{i}}{2c} \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0} \tag{2.126}
$$

$$
\vec{\nabla}\left[\chi_\mu^* \chi_\nu\right]^{B_\beta} = \frac{\mathrm{i}}{2c} \left[\left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}\right)_\beta \cdot \vec{\nabla}\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) + \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0} \left(\vec{B} \times \vec{R}_{\mu\nu}\right)^{B_\beta}\right] \tag{2.127}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left[\left(\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\chi_\mu^* \cdot \left(-\mathrm{i}\vec{\nabla} + \frac{1}{2c}\vec{B}\times\vec{r}\right)\right]^{B_\beta} = \frac{\mathrm{i}}{4c} \left[\left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}\right)_\beta \vec{\nabla}\chi_\mu^{\vec{B}=0} \vec{\nabla}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right. \\
&\quad \left. + \chi_\nu^{\vec{B}=0} \left(\left(\vec{r} - \vec{R}_\nu\right) \times \vec{\nabla}\chi_\mu^{\vec{B}=0}\right)_\beta - \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left(\left(\vec{r} - \vec{R}_\mu\right) \times \vec{\nabla}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)_\beta\right].
\end{aligned}
\tag{2.128}
$$

Damit sind alle Terme für die gestörte Fockmatrix $\boldsymbol{F}^{B_\beta}$ bekannt. Sie hängt nicht mehr von den gestörten Koeffizienten ab, wodurch sich die gestörte Dichtematrix durch Umformen und Einsetzen der Gleichungen (2.96) und (2.97) direkt aufschreiben lässt

$$
\begin{aligned}
D_{\mu\nu}^{B_\beta} &= 2\mathrm{i} \sum_i \left(c_{\mu i} c_{\nu i}^{B_\beta} - c_{\mu i}^{B_\beta} c_{\nu i}\right) = 2\mathrm{i} \sum_i \sum_p \left(c_{\mu i} c_{\nu p} U_{pi}^{B_\beta} - c_{\mu p} c_{\nu i} U_{pi}^{B_\beta}\right) \\
&= 2\mathrm{i} \sum_i \sum_j \left(c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + c_{\mu j} c_{\nu i} U_{ij}^{B_\beta}\right) + 2\mathrm{i} \sum_i \sum_a \left(c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i}\right) U_{ai}^{B_\beta} \\
&= 2\mathrm{i} \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + 2\mathrm{i} \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + 2\mathrm{i} \sum_i \sum_a \left(c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i}\right) U_{ai}^{B_\beta} \\
&= 4\mathrm{i} \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + 2\mathrm{i} \sum_i \sum_a \left(c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i}\right) U_{ai}^{B_\beta} \\
&= -2 \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} S_{ji}^{B_\beta} + 2 \sum_i \sum_a \left(c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i}\right) \frac{\left(F_{ai}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{ai}^{B_\beta}\right)}{\varepsilon_i - \varepsilon_a}.
\end{aligned}
\tag{2.129}
$$

Solange zur Berechnung keine Hybridfunktionale eingesetzt werden, welche durch die Kopplung über den Hartree-Fock-Austauschterm wieder zu einem iterativen Verfahren führen würden, ist der endgültige Ausdruck für den Abschirmungstensor im Rahmen der *uncoupled* DFT gegeben durch

$$\sigma_{K_\alpha\beta} = \sigma^{\mathrm{dia}}_{K_\alpha\beta} + \sigma^{\mathrm{para}}_{K_\alpha\beta}, \tag{2.130}$$

mit

$$\sigma^{\mathrm{dia}}_{K_\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{1}{2c^2} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \frac{\vec{r}_\nu \vec{r}_K \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\beta} r_{K_\alpha}}{r_K^3} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \tag{2.131}$$

und

$$\begin{aligned}
\sigma^{\mathrm{para}}_{K_\alpha\beta} =& \frac{\mathrm{i}}{2c} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left\langle \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_\mu\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
&+ \frac{\mathrm{i}}{2c} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu\right)_\beta \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
&- \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} S_{ji}^{B_\beta} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right] \\
&+ \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_i \sum_a \left(c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i}\right) \frac{\left(F_{ai}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{ai}^{B_\beta}\right)}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{T}^{\mu_{K_\alpha}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right].
\end{aligned} \tag{2.132}$$

.

2.5.7 Die Berechnung von Stromdichten und Ringströmen

Informationen über die Aromatizität, die Delokalisierung der Elektronen oder den Pfad des Elektronenstroms in einem Molekül lassen sich über die magnetisch induzierte Stromdichte erhalten.[15] Beispielsweise wird in planaren Molekülen, die einem externen Magnetfeld ausgesetzt sind, welches senkrecht zur Molekülebene angelegt wurde, ein Ringstrom induziert. Ist das Molekül aromatisch, so resultiert ein diatropischer Nettostrom welcher im Uhrzeigersinn fließt. Das dabei erzeugte Magnetfeld ist dem externen Magnetfeld entgegensetzt. Umgekehrt verhält es sich in antiaromatischen Verbindungen. Der in diesem Fall induzierte paratropische Nettostrom fließt gegen den Uhrzeigersinn und das externe Magnetfeld wird verstärkt. Die Stromstärke kann als Maß für die Aromatizität in der entsprechenden Verbindung angesehen werden. Berechnen lässt sich diese Stromstärke durch numerische Integration des Stromflusses entlang einer chemischen Bindung und um molekulare Ringe herum. Somit lassen sich die Pfade des Stroms in Molekülen beschreiben und Aussagen über die Aromatizität einzelner Ringe in Verbindungen, welche aus mehreren verknüpften Ringen bestehen, treffen. Analog zur Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten muss auch bei der Berechnung der Stromdichte das Problem der Eichursprungsinvarianz adressiert und gelöst werden. Die populärste und vielversprechendste Methode für chemische Abschirmungskonstanten beruht auf der Verwendung von GIAOs. Dieses Vorgehen lässt sich auch auf die Berechnung der Stromdichte übertragen und ist in der *Gauge Including Magnetically Induced Currents* (GIMIC)[13–16] Methode realisiert. Durch die Verwendung der GIAOs wird die Stromdichte unabhängig von der Wahl des Eichursprungs, Eichinvarianz wird hingegen erst im Limit einer vollständigen Basis erreicht.[13] Zusätzlich sorgen die GIAOs für eine Verbesserung der Basissatzkonvergenz.[15] Zur Berechnung der Stromdichte wird die Gleichung für die Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten, welche auf analytischer Differenzierung basiert, mit der entsprechenden Bio-Savart Gleichung kombiniert.[42] Der analytische Ausdruck für die Abschirmungskonstanten ist nach Gleichung (2.84)

$$\sigma_{K_\alpha \beta} = \left.\frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{K_\alpha} \partial B_\beta}\right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0, \forall K} = \sum_{\mu\nu} \left(D_{\mu\nu}^{B_\beta} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}} + D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta} \right) \tag{2.133}$$

und der entsprechende Bio-Savart Ausdruck ist gegeben durch

$$\sigma_{K_\alpha \beta} = -\varepsilon_{\alpha\delta\gamma} \int \frac{r_\delta - R_{K\delta}}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} J_\gamma^{B_\beta} \, \mathrm{d}^3\vec{r} \tag{2.134}$$

mit dem Levi-Civita-Tensor $\varepsilon_{\alpha\delta\gamma}$

$$J_\gamma^{B_\beta}(\vec{r}) = \frac{\partial J_\gamma(\vec{r})}{\partial B_\beta}. \tag{2.135}$$

Der magnetisch induzierte Stromdichtetensor $J_\gamma^{B_\beta}(\vec{r})$ kann durch Kombination der beiden Gleichungen (2.133) und (2.134) definiert werden. Dies und die Verwendung der GIAOs führt nach weiterem Umformen zur eigentlichen Gleichung für die Berechnung der einzelnen Komponenten des Stromdichtetensors[13]

$$\begin{aligned} J_\alpha^{B_\beta}(\vec{r}) = & \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial \chi_\mu}{\partial B_\beta} \hat{\tilde{h}}^{\mu_{K_\alpha}} \chi_\nu + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu \hat{\tilde{h}}^{\mu_{K_\alpha}} \frac{\partial \chi_\nu}{\partial B_\beta} \\ & + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta} \chi_\mu \hat{\tilde{h}}^{\mu_{K_\alpha}} \chi_\nu - \varepsilon_{\alpha\beta\delta} \left[\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\delta} \chi_\mu \hat{\tilde{h}}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta} \chi_\nu \right]. \end{aligned} \tag{2.136}$$

Hierbei wurden die neuen Operatoren $\hat{\hat{h}}^{\mu_{K_\alpha}}$ und $\hat{\hat{h}}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta}$ ohne den Term $|\vec{r} - \vec{R}_K|^3$ im Nenner eingeführt. Da die Gleichung (2.136) nur Basisfunktionen, deren Ableitung nach den Komponenten des Magnetfeldes und die entsprechenden Dichtematrizen enthält, kann die Stromdichte für jeden Punkt im Raum berechnet werden. Während der Summation heben sich alle Beiträge auf, die explizit vom Eichursprung bzw. von den Kernpositionen $\vec{R}_K$ abhängen, wodurch der Stromdichtetensor unabhängig davon wird. Weil für die Berechnung der Stromdichte die Information über den verwendeten Basissatz, die ungestörte Dichtematrix $\boldsymbol{D}$ und die gestörte Dichtematrix $\boldsymbol{D}^{B_\beta}$ benötigt wird, ist eine vorhergehende Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten, bei der die benötigten Größen erhalten werden, notwendig. Auf der anderen Seite ist die eigentliche Berechnung der Stromdichte damit aber auch unabhängig von der verwendeten Methode für die Berechnung der Abschirmungskonstanten. Eine Berechnung der Stromdichte auf CC Niveau benötigt genau so viel Zeit wie die Berechnung auf DFT Niveau. Das GIMIC ist ein eigenständiges Programm und kann die von TURBOMOLE zur Verfügung gestellte Dichtematrix und gestörte Dichtematrix für die Berechnung der Stromdichte verwenden.

3 Grundlegende Programmstruktur des Moduls `mpshift`

Bevor in den Kapiteln 4 und 5 auf die Modifikationen im Modul `mpshift` eingegangen wird, welche im Lauf der vorliegenden Arbeit vorgenommen werden, soll an dieser Stelle zunächst die grundlegende Programmstruktur, wie sie zu Beginn der Arbeit vorlag, dargestellt und erläutert werden. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung, wobei nur die wesentlichen Routinen abgebildet sind. Die Funktion der einzelnen Routinen wird im Folgenden erklärt und mit den Gleichungen aus Kapitel 2 in Verbindung gebracht.

`csonei` & `csplop`: Übergeordnete Routinen zur Berechnung der abgeleiteten Einelektronen-Matrizen. Die Routine `csplop` wird mehrmals von `csonei` aufgerufen. Je nach Aufruf werden die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitete Überlappungsmatrix, die abgeleitete kinetische Energie, die abgeleitete Kern-Elektron-Wechselwirkung und die Matrixelemente des abgeleiteten Hamiltonoperators berechnet. Die eigentliche Berechnung der jeweiligen Terme erfolgt in den Routinen `ssints`, `tsints`, `vsints` und `lints`, welche von `csplop` aufgerufen werden.

`ssints`: Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.77).

`tsints`: Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten kinetischen Energie in $h_{\mu\nu}^{B_\beta}$ als Anteil der ersten beiden Terme auf der rechten Seite in Gleichung (2.78).

`vsints`: Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Kern-Elektron-Wechselwirkung in $h_{\mu\nu}^{B_\beta}$ als Anteil der ersten beiden Terme auf der rechten Seite in Gleichung (2.78).

`lints`: Berechnung der Matrixelemente ${}^{\nu}T_{\mu\nu}^{B_\beta}$, entsprechend dem dritten Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.78).

`pploop`: Übergeordnete Routine zur Berechnung des diamagnetischen und paramagnetisch ungestörten Anteils des Abschirmungstensors durch Spuren von $h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{dia}}$ und $h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{para}}$ mit der ungestörten Dichtematrix $D_{\mu\nu}$, entsprechend den ersten beiden Termen auf der rechten Seite in Gleichung (2.89).

`dmints`: Berechnung der Matrixelemente $h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{dia}}$ entsprechend dem dritten Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.87).

`pmints`: Berechnung der Matrixelemente $h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha} B_\beta,\mathrm{para}}$ entsprechend der ersten beiden Terme auf der rechten Seite in Gleichung (2.87).

`csloop`: Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Zweielektronen-Integrale $G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.82) und Spuren mit der ungestörten Dichtematrix $D_{\kappa\lambda}$.

`dftpart`: Übergeordnete Routine für die Berechnung des nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Austauschkorrelationsbeitrages.

`csrhf`: Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Austauschkorrelationsmatrix $Y_{\mu\nu}^{B_\beta}$ für GGA-Funktionale nach Gleichung (2.125).

`csurhf`: Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Austauschkorrelationsmatrix $Y_{\mu\nu}^{B_\beta}$ für LDA-Funktionale nach Gleichung (2.125).

`cpscf`: Übergeordnete Routine für das Lösen der CPHF-Gleichungen und zur Berechnung des paramagnetisch gestörten sowie gesamten Abschirmungstensors. Sofern DFT ohne Hybridfunktionale verwendet wird, können diese Beiträge direkt berechnet werden. In den anderen Fällen wird zunächst standardmäßig der Abschirmungstensor für das erste Atom in der Koordinatendatei berechnet und so lange iteriert, bis dieser konvergiert ist. Im Anschluss folgt die Berechnung der Abschirmungstensoren aller Atome und weitere Iterationen bis auch diese konvergiert sind.

`makeu`: Berechnung der ersten $\boldsymbol{U}$-Matrix, $U_{ji}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.96) und $U_{ai}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.97). Für Hartree-Fock- und DFT-Rechnungen mit Hybridfunktionalen wird der Beitrag mit der gestörten Dichtematrix für die gestörte Fockmatrix $F_{\mu\nu}^{B_\beta}$ (siehe Gleichung (2.98) für Hartree-Fock bzw. Gleichung (2.122) für DFT) vernachlässigt, d.h. als erste Näherung wird $D_{\mu\nu}^{B_\beta} = 0$ angenommen.

`makecs`: Berechung der gestörten Koeffizienten $c_{\mu i}^{B_\beta}$ aus den $U_{pi}^{B_\beta}$ und den ungestörten Koeffizienten $c_{\mu i}$ nach Gleichung (2.93).

`dsmat`: Berechnung der gestörten Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{B_\beta}$ aus den ungestörten Koeffizienten $c_{\mu i}$ und den gestörten Koeffizienten $c_{\mu i}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.90).

`p3loop`: Wahlweise Berechnung des paramagnetisch gestörten Ateils des Abschirmungstensors eines Atoms oder aller Atome (siehe `cpscf`). Dafür werden zunächst die Matrixelemente $h_{\mu\nu}^{\mu_{K_\alpha}}$ nach Gleichung (2.58) berechnet und mit der gestörten Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{B_\beta}$, entsprechend dem dritten Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.89), gespurt.

`shloop`: Berechung der ungestörten Zweielektronen-Integrale $G_{\mu\nu\kappa\lambda}$ und Spuren mit der gestörten Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.99). Wie Anhand der Gleichung zu erkennen ist, wird hierbei lediglich der Austauschterm benötigt.

`maked1`: Berechnung der Matrixelemente $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ für die aktuelle Iteration (k) nach Gleichung (2.109).

`maked2`: Berechnung der Matrixelemente $B_{ai}^{B_\beta}$ nach Gleichung (2.110). Diese Elemente ändern sich in den Iterationen nicht, da ihre Berechnung schnell erfolgt, werden sie jedoch nicht gespeichert sondern immer neu berechnet.

`dvdson`: Speichern der aktuellen $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ und $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ auf der Festplatte. Anschließend werden die Matrixelemente $a_{nm}^{B_\beta}$ und die Vektorelemente $b_n^{B_\beta}$ durch Skalarmultiplikation der $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(m)}$ und $B_{ai}^{B_\beta}$ mit den $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(n)}$ aus allen bisherigen Iterationen berechnet (Gleichungen (2.116) und (2.117)). Daraus lassen sich die Matrix $\boldsymbol{a}^{B_\beta}$ (Gleichung (2.113)) sowie der Vektor $\vec{b}^{B_\beta}$ (Gleichung (2.115)) bestimmen. Nach Invertierung der Matrix $\boldsymbol{a}^{B_\beta}$ kann der Lösungsvektor $\vec{x}^{B_\beta}$ des Gleichungssystems durch die Matrixvektormultiplikation nach Gleichung (2.118) erhalten werden. Die optimalen $\left(A_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ und $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k)}$ ergeben sich schließlich durch Linearkombination der vorherigen Matrizen (Gleichungen (2.120) und (2.119)).

`maked3`: Berechnung der neuen $\left(U_{ai}^{B_\beta}\right)^{(k+1)}$ für die nächste Iteration nach Gleichung (2.121).

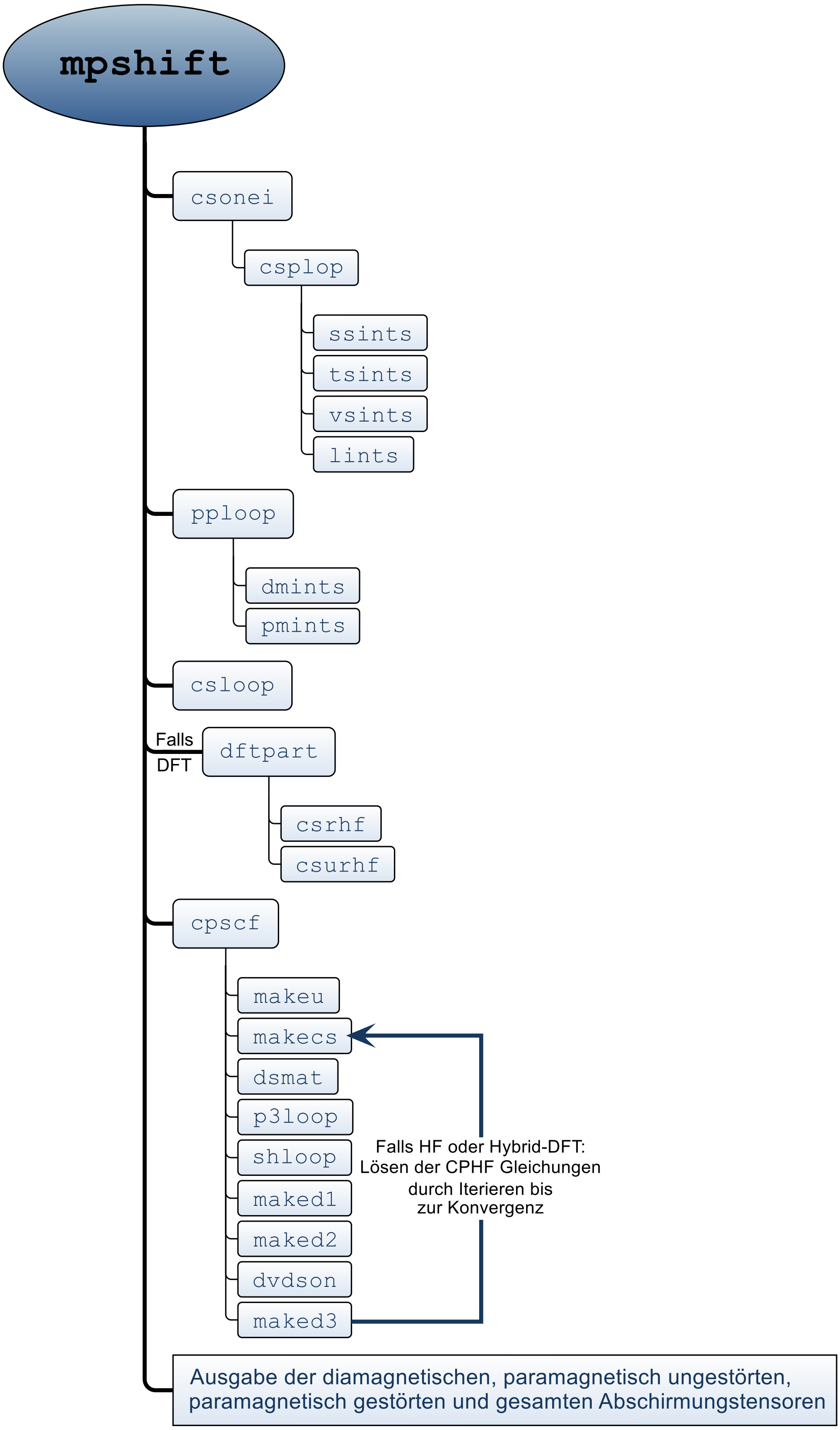


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der grundlegenden Programmstruktur des Moduls `mpshift` vor den Modifikationen, die im Laufe der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden. In der Abbildung sind nur die wichtigsten Routinen enthalten.

4 Verbesserung der Effizienz

CPU-Rechenzeit ist eine wertvolle Ressource und muss finanziert werden. Weiterhin erfreut es den (ungeduldigen) Anwender, wenn das Ergebnis einer quantenchemischen Rechnung möglichst schnell erhalten wird. Aus diesem Grund ist die Effizienzsteigerung immer ein aktuelles Forschungsgebiet. Eine Möglichkeit Berechnungen effizienter durchzuführen, ist durch das Einführen von Näherungen gegeben. Diese Vereinfachen die Berechnung der entsprechenden Größen und führen damit schneller zu Resultaten. Eine weit gebräuchliche Näherung ist mit der RI-Näherung gegeben[43], deren Ursprung auf Dunlap[44] und Whitten[45] zurückzuführen ist. Die Übertragung dieser Methode auf die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten, sowie eine weitere Beschleunigung der Näherung durch eine Multipolentwicklung, sind in den folgenden Kapiteln 4.1 und 4.2 erläutert. Jedoch darf die Genauigkeit des Resultats nicht unter diesen Näherungsmethoden leiden. Aus diesem Grund wird die Effizienz und die erhaltene Genauigkeit in Kapitel 6 untersucht. Optimierungen des Programmcodes, effizientes Abschätzen verschwindender Integralbeiträge und Parallelisierung des Programmcodes stellen weitere Möglichkeiten dar, um die Effizienz zu verbessern und sind in Kapitel 4.3 zusammengefasst.

Unabhängig von der Verbesserung der Effizienz kann für die Implementierung von Integralen, welche nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitet werden müssen, Folgendes ausgenutzt werden. Als Beispiel sollen die abgeleiteten Kern-Elektron-Wechselwirkungsintegrale betrachtet werden. Mit der Beziehung $\vec{r} = \vec{r_\mu} + \vec{R}_\mu$ gilt für sie

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial B_\beta}\left(\left\langle \chi_\mu \middle| \hat{V}_{\mathrm{Ke}} \middle| \chi_\nu \right\rangle\right)_{\vec{B}=0} = \frac{\mathrm{i}}{2c}\left\langle \chi_\mu \middle| \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}\right) \hat{V}_{\mathrm{Ke}} \middle| \chi_\nu \right\rangle \\ &= \frac{\mathrm{i}}{2c}\left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r_\mu}\right)_\beta \hat{V}_{\mathrm{Ke}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle + \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu\right)_\beta \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \middle| \hat{V}_{\mathrm{Ke}} \middle| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle . \end{aligned} \tag{4.1}$$

Bei der Verwendung von gewöhnlichen, atomzentrierten Basisfunktionen der Form

$$\chi_\mu^{\vec{B}=0} = x_\mu^l y_\mu^m z_\mu^n e^{-\zeta \vec{r}_\mu^{\,2}}, \tag{4.2}$$

wobei ζ der Exponent der Basisfunktion ist, können die abgeleiteten Integrale aus den nicht abgeleiteten Integralen durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu\right)$

(zweiter Term auf der rechten Seite in Gleichung (4.1)) und aus den nicht abgeleiteten Integralen, bei denen entsprechend die l-Quantenzahl (l, m, n) um 1 erhöht wurde (zweiter Term auf der rechten Seite in Gleichung (4.1)), berechnet werden. Letztere werden auch in ähnlicher Form (mit anderem Vorfaktor) bei der Berechnung des kartesischen Gradienten erhalten, sodass für ihre Berechnung oftmals vorhandene Gradientenroutinen modifiziert werden können. Alternativ lassen sie sich jedoch auch durch Modifikation der Routinen für die Berechnung der Energie erhalten.

4.1 Die RI-Methode für chemische Abschirmungskonstanten

Die RI-Näherung stellt in der SCF-Prozedur ein bewährtes Näherungsverfahren zur Berechnung der Zweielektronen-Integrale dar. Diese setzen sich aus dem Coulombterm und dem Austauschterm zusammen und deren Berechnung ist der zeitaufwändigste Schritt während des Verfahrens. Insbesondere der Coulombterm lässt sich durch das Anwenden der RI-Näherung deutlich effizienter berechnen. Dies gilt bereits für kleine Basissätze von *double*-ζ Qualität und wird für größere Basissätze noch effizienter. Prinzipiell kann die Näherung auch für den Austauschterm angewendet werden, die Rechenzeiten verkürzen sich jedoch erst deutlich bei größeren Basissätzen ab *quadruple*-ζ Qualität. Wird nur der Coulombterm oder nur der Austauschbeitrag angenähert, so wird von RI-J oder RI-K gesprochen, bzw. RI-JK wenn die Näherung für beide Terme angewendet wird.

Auch bei der Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten ist die Berechnung der abgeleiteten Zweielektronen-Integrale zeitbestimmend. Dies gilt insbesondere dann, wenn reine DFT-Funktionale (d.h. keine Hybridfunktionale mit Hartree-Fock-Austausch) verwendet werden, da für sie im Rahmen der *uncoupled*-DFT keine CPHF-Gleichungen gelöst werden müssen. Die RI-Näherung lässt sich auch auf die abgeleiteten Zweielektronen-Integrale übertragen, wobei die Näherung in dieser Arbeit lediglich auf den abgeleiteten Coulombterm übertragen wird. Das getrennte Berechnen der Coulomb- und Austauschterme hat weiterhin den Vorteil, dass für die konventionelle Berechnung des Austauschbeitrages eine effizientere Integralabschätzung angewendet werden kann. Dies ist durch den schnelleren Abfall des Austauschs im Vergleich zur Coulombwechselwirkung begründet. Folglich kann damit durch Anwenden der RI-J-Näherung auch der Austauschbeitrag effizienter berechnet werden. Weiteres dazu wird in Kapitel 4.3 erläutert.

4.1.1 Theorie

An dieser Stelle sollen zunächst die grundlegende Idee der Näherung und die daraus resultierenden Formeln aus Referenz [43] wiedergegeben werden. Im Anschluss daran folgt die Übertragung auf die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Coulombintegrale.

Die Berechnung der Coulombintegrale skalieren formell mit der Anzahl der Basisfunktionen N_{BF} wie $\mathcal{O}(N_{\mathrm{BF}}^4)$. Durch Anwenden der RI-Näherung lässt sich das formelle Skalierungsverhalten um eine Potenz erniedrigen. Die Vierzentren-Integrale lassen sich als Summe des Produkts von Zwei- und Dreizentren-Integralen schreiben, welche wie $\mathcal{O}(N_{\mathrm{BF}}^2)$ und $\mathcal{O}(N_{\mathrm{BF}}^3)$ skalieren. Um dies zu erreichen, wird das Produkt zweier Basisfunktionen χ_μ und χ_ν durch die Linearkombination von sogenannten atomzentrierten Auxiliarbasisfunktionen P angenähert

$$\gamma_{\mu\nu} = \chi_\mu \chi_\nu \approx \sum_P C_{\mu\nu}^P P = \tilde{\gamma}_{\mu\nu}. \tag{4.3}$$

Durch die Minimierung des Fehlers

$$\Delta\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} - \tilde{\gamma}_{\mu\nu} \tag{4.4}$$

wird letztendlich ein genäherter Ausdruck für die Vierzentren-Integrale erhalten

$$(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) \approx \sum_{PQ}^{N_{\mathrm{AuxBF}}} (\chi_\mu \chi_\nu | P) \, (P|Q)^{-1} \, (Q|\chi_\kappa \chi_\lambda) \, . \tag{4.5}$$

Für eine effiziente Berechnung der Matrixelemente der Coulombmatrix $J_{\mu\nu}$, wofür Gleichung (4.5) noch mit der Dichtematrix $D_{\kappa\lambda}$ gespurt werden muss, wird zunächst die inverse $(P|Q)^{-1}$-Matrix gebildet und mit den Dreizentren-Integralen $(Q|\chi_\kappa \chi_\lambda)$ sowie der Dichtematrix zur intermediären Größe Γ_P verarbeitet

$$\Gamma_P = \sum_Q^{N_{\mathrm{AuxBF}}} (P|Q)^{-1} \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \, (Q|\chi_\kappa \chi_\lambda) \, . \tag{4.6}$$

Die eigentliche Berechnung von $J_{\mu\nu}$ erfolgt durch Spuren der Dreizentren-Integrale $(\chi_\mu \chi_\nu | P)$ mit Γ_P

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \, (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) \approx \sum_P^{N_{\mathrm{AuxBF}}} (\chi_\mu \chi_\nu | P) \, \Gamma_P = J_{\mu\nu}^{\mathrm{RI}}. \tag{4.7}$$

Im Vergleich zu den Fehlern der Methoden an sich sind die Fehler, die durch diese Näherung gemacht werden, klein und von wenig Bedeutung.[46] Die RI-Näherung lässt sich nun auch auf den nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Coulombterm übertragen. Wie bereits zuvor erwähnt, gilt

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu}^{B_\beta} =& \frac{\partial}{\partial B_\beta}\left(\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}\left(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\kappa\chi_\lambda\right)\right)_{\vec{B}=0} \\ =& \sum_{\kappa\lambda}\left[D_{\kappa\lambda}^{B_\beta}\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right) + D_{\kappa\lambda}\left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right)_\beta\right. \\ &+ \left. D_{\kappa\lambda}\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}|\overline{\chi_\kappa\chi_\lambda}\right)_\beta\right] \\ =& \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}\left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right)_\beta \end{aligned} \tag{4.8}$$

da bei den verschwindenden Termen in Gleichung (4.8) jeweils die Spur des Produkts einer symmetrischen mit einer antisymmetrischen Matrix gebildet wird. Es muss folglich nur die linke Seite des Integrals, also nur die Basisfunktionen χ_μ und χ_ν, abgeleitet werden. Das Einsetzen der RI-Näherung liefert daher

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu}^{B_\beta} \approx& \sum_{PQ}^{N_{\text{AuxBF}}} \left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|P\right)_\beta (P|Q)^{-1} \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}\left(Q\,\middle|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}\right) \\ =& \sum_{P}^{N_{\text{AuxBF}}} \left(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|P\right)_\beta \Gamma_P = J_{\mu\nu}^{B\beta,\text{RI}}. \end{aligned} \tag{4.9}$$

4.1.2 Implementierung

Die intermediäre Größe Γ_P, welche für die abgeleiteten Coulombintegrale in Gleichung (4.9) benötigt wird, kann auf die ganz konventionelle Art berechnet werden, wie es beispielsweise auch für die Berechnung der Energie während des SCF-Verfahrens notwendig ist. Neben den Trivialitäten, wie dem Modifizieren des Moduls zum Einlesen der Auxiliarbasissatzinformationen, müssen zusätzlich noch die abgeleiteten Dreizentren-Integrale $(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|P)$ implementiert werden. Diese sind von der Form

$$\begin{aligned} (\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|\,P)_\beta =& \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\middle|\,P\right) \\ =& \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}_\mu\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\middle|\,P\right) \\ &+ \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\mu\times\vec{R}_\nu\right)_\beta\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\middle|\,P\right) \end{aligned} \tag{4.10}$$

und lassen sich damit aus den nicht abgeleiteten Integralen berechnen, wobei beachtet werden muss, dass die l-Quantenzahl für χ_μ im ersten Term auf der rechten Seite in Gleichung (4.10) um 1 erhöht werden muss. Integrale dieser Form werden bereits in den Routinen zur Berechnung des kartesischen Gradienten mit der RI-Näherung benötigt. Diese Routinen wurden entsprechend modifiziert um alle nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Integrale zu erhalten. In der Abbildung 4.1 ist eine schematische Darstellung der wichtigsten übertragenen, modifizierten und neuen Routinen in das `mpshift` Modul gegeben. Alte Routinen sind in blau, neue Routinen in grün, modifizierte Routinen in orange und unverändert aus anderen Modulen übertragene Routinen in rot dargestellt. Die Funktion der einzelnen Routinen sei im Folgenden erläutert.

- `riprep`: Routine zur Vorbereitung der notwendigen Größen und Felder für die Berechnung von $J_{\mu\nu}^{B\beta,\mathrm{RI}}$ mit der RI-Näherung.
- `lp2sym`: Berechnung der $(P|Q)$-Matrix.
- `sichol`: Cholesky-Zerlegung der $(P|Q)$-Matrix, da für die spätere Verarbeitung nicht explizit die Inverse $(P|Q)^{-1}$-Matrix berechnet wird.
- `twoder`: Übergeordnete Routine zur Berechnung von $J_{\mu\nu}^{B_\beta,\mathrm{RI}}$. Es wird zunächst die intermediäre Größe Γ_P aus der Cholesky-Zerlegung von $(P|Q)$ und aus Γ_Q (siehe `lpdrc1`) berechnet und im Anschluss daran folgt die eigentliche Berechnung von $J_{\mu\nu}^{B_\beta,\mathrm{RI}}$.
- `lpdrc1`: Berechnung der Dreizentren-Integrale. Diese werden direkt mit der Dichtematrix kontrahiert, sodass die Größe $\Gamma_Q = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} (Q|\chi_\kappa\chi_\lambda)$ erhalten wird.
- `cslp3_omp`: Übergeordnete Routine zur Unterscheidung zwischen sequentieller und paralleler Ausführung des Moduls.
- `cslp3`: Berechnung der abgeleiteten Dreizentren-Integrale $(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|\,P)$. Schleife über alle Schalentripel i, j, k.
- `csasra3`: Schleife über die primitiven Basisfunktionen $\chi_\mu^{\vec{B}=0}$ und $\chi_\nu^{\vec{B}=0}$ und primitiven Auxiliarbasisfunktionen P
- `csgasram`: Berechnung der eigentlichen Dreizentren-Integrale für aktuelles Tripel primitiver Basisfunktionen $\chi_\mu^{\vec{B}=0}$ und $\chi_\nu^{\vec{B}=0}$ und primitiver Auxiliarbasisfunktion P für das aktuelle Schalentripel i, j, k.

`crosscs`: Berechnung des Kreuzproduktes in Gleichung (4.10) für beliebige Schalenpaare i, j. Die Berechnung der Kreuzprodukte für die Schalenkombinationen s, s und s, p erfolgt explizit in `cspl3`.

`dftfck`: Addition der Beiträge der Schalenpaare i, j auf die Fockmatrix.

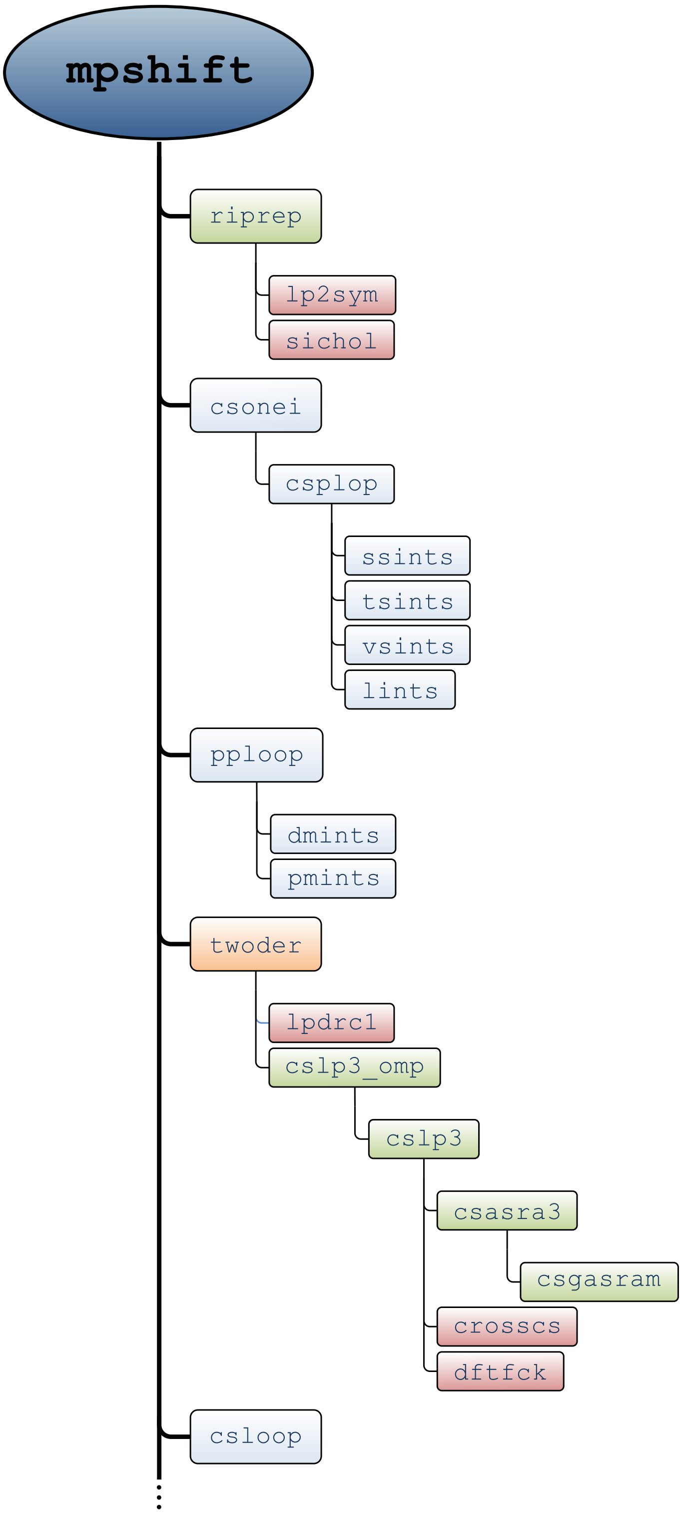


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Routinen für die RI-Näherung zur Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten im Modul `mpshift`. Alte Routinen sind in blau, neue Routinen in grün, modifizierte Routinen in orange und unverändert übertragene Routinen in rot dargestellt.

4.2 Die MARI-J Methode für chemische Abschirmungskonstanten

Eine weitere Beschleunigung bei der Berechnung der Coulombintegrale lässt sich durch die *Multipole Accelerated Resolution of the Identity for J* (MARI-J) Näherung erhalten. Bei dieser Methode wird der Coulombbeitrag in einen Nahfeld- und einen Fernfeld-Beitrag aufgeteilt. Der Nahfeld-Beitrag wird dabei durch die im vorherigen Kapitel beschriebene RI-Näherung berechnet. Die Berechnung des Fernfeld Beitrages erfolgt mit Hilfe einer Multipolentwicklung und ist damit namensgebend für die Methode. Im Vergleich zu konventionellen RI-Rechnungen konnte mit der MARI-J Methode eine bis zu 6,5-fache Beschleunigung, ohne einen nennenswerten Verlust an Genauigkeit, berichtet werden.[12]

4.2.1 Theorie

Dieser Abschnitt widmet sich der Berechnung des Fernfeld-Beitrages für den Coulombterm und geht auf die Formulierungen von White und Head-Gordon[47] zurück. Die folgende Darstellung folgt Referenz [12], woraus die wesentlichen Formeln entnommen werden. Zunächst kann der Abstand zweier Elektronen $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ durch den Abstand zweiter Kerne $\vec{R}_{\mu\nu} = |\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|$ und den entsprechenden Kern-Eelektron-Abständen $\vec{r}_\mu$ und $\vec{r}_\nu$ ausgedrückt werden

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{|\vec{R}_{\mu\nu} - \vec{r}_\mu + \vec{r}_\nu|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} O_{lm}(\vec{r}_\mu) \left[\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} B_{jk}^{lm}(\vec{R}_{\mu\nu}) O_{jk}(\vec{r}_\nu) \right]. \quad (4.11)$$

Für einen gegebenen Punkt $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ in Kugelkoordinaten sind die Elemente $B_{jk}^{lm}(\vec{r}) = M_{l+j,m+k}(\vec{r})$ und $O_{lm}(\vec{r})$ gegeben durch

$$O_{lm}(\vec{r}) = \frac{r^l}{(l+|m|)!} P_{lm}(\cos\theta) e^{-\mathrm{i}m\phi} \quad (4.12)$$

und

$$M_{l,m}(\vec{r}) = \frac{(l-|m|)!}{r^{l+1}} P_{lm}(\cos\theta) e^{\mathrm{i}m\phi} \quad (4.13)$$

mit den entsprechenden Legendre-Polynomen P_{lm}. Auf diese Weise lässt sich die

Coulombwechselwirkung zweier entfernter Ladungsverteilungen ρ^O und ρ^R entwickeln

$$\begin{aligned} J_{OR} =& \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^O(\vec{r}_1)\rho^R(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^O(\vec{r}_\mu)\rho^R(\vec{R}_{\mu\nu} + \vec{r}_\nu)}{|\vec{R}_{\mu\nu} - \vec{r}_\mu + \vec{r}_\nu|} \\ =& \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \Omega^O_{lm} \left[\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} B^{lm}_{jk}(\vec{R}_{\mu\nu}) \Omega^P_{jk} \right] = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \Omega^O_{lm} \Xi^P_{lm}. \end{aligned} \tag{4.14}$$

Die Ξ^P_{lm} sind die Koeffizienten einer lokalen Taylor-Entwicklung des durch eine Ladungsverteilung am Punkt P erzeugten Potentials um den Ursprung

$$\Xi^P_{lm} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} B^{lm}_{jk}(\vec{R}_{\mu\nu}) \Omega^P_{jk}. \tag{4.15}$$

Die in Gleichung (4.14) auftretenden Ω^O_{lm} und Ω^P_{jk} sind die Multipolmomente mit ihrem jeweiligen Zentrum am Ort $\vec{O}$ bzw. $\vec{P}$. Im Rahmen der Basissatzentwicklung sind sie gegeben durch

$$\Omega^Q_{lm} = \sum_{\mu,\nu \in Q} D_{\mu\nu} \int \chi_\mu O_{lm}(\vec{r} - \vec{Q}) \chi_\nu \, \mathrm{d}\vec{r}. \tag{4.16}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (4.14) hat den Vorteil, dass sich die Coulombwechselwirkung zweier Ladungsverteilungen nun durch die voneinander unabhängigen Multipolmomente berechnen lässt, da die Information über die gegenseitige Lage der Ladungsverteilungen nur noch in B^{lm}_{jk} steckt. Sind die Multipolmomente einer Ladungsverteilung ein Mal berechnet, so lässt sich mit ihnen die Coulombwechselwirkung mit allen anderen Ladungsverteilungen berechnen.[12]

4.2.2 Implementierung

Zur Gewährleistung der Eichinvarianz bei der Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten mit der MARI-J Methode müssen anstelle gewöhnlicher Basisfunktionen ebenfalls GIAOs für Gleichung (4.16) verwendet werden. Die Ableitung von Gleichung (4.16) nach den Komponenten des Magnetfeldes beträgt dann

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial\Omega_{lm}^{Q}}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{B}=0} =&\Omega_{lm}^{Q,B_\beta} = \frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_{\mu,\nu\in Q} D_{\mu\nu}\int\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\vec{r}\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} O_{lm}(\vec{r}-\vec{Q})\chi_\nu^{\vec{B}=0}\,\mathrm{d}^3\vec{r} \\
=&\frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_{\mu,\nu\in Q}\left(\vec{R}_\mu\times\vec{R}_\nu\right)_\beta D_{\mu\nu}\int \chi_\mu^{\vec{B}=0} O_{lm}(\vec{r}-\vec{Q})\chi_\nu^{\vec{B}=0}\,\mathrm{d}^3\vec{r} \\
&+\frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_{\mu,\nu\in Q} D_{\mu\nu}\left(\vec{R}_{\mu\nu}\times\int \vec{r}_\mu \chi_\mu^{\vec{B}=0} O_{lm}(\vec{r}-\vec{Q})\chi_\nu^{\vec{B}=0}\,\mathrm{d}^3\vec{r}\right)_\beta .
\end{aligned}
\tag{4.17}
$$

Dieser Ausdruck wird schließlich in Gleichung (4.14) eingesetzt, wodurch der durch Multipolmomente genäherte Beitrag für den Coulombterm erhalten wird. Zur Berücksichtigung der MARI-J Beiträge wurde die Routine `twoder` um den Aufruf der Modifizierten Routine `fmmlpdrc2` erweitert. Deren Funktion sowie davon aufgerufener Unterroutinen sind im Folgenden erläutert. Eine schematische Darstellung der wichtigsten Routinen zur Berechnung der MARI-J Beiträge für chemische Abschirmungskonstanten ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

`initmulopt`: Initialisierung für die Multipolnäherung. Sofern im `control`-File Optionen spezifiziert wurden, werden sie an dieser Stelle eingelesen und ersetzen die Standardwerte.

`auxmaxmom`: Bestimmung der maximalen Drehimpulsquantenzahl in den Auxiliarbasisfunktionen.

`extdef`: Bestimmung der Multipolmomentzentren für das Schalenpaar zweier Basisfunktionen.

`fmmlpdrc1`: Berechnung des Fernfeld-Beitrages zu Γ_Q in der Multipolnäherung.

`fmmlpdrc2`: Berechnung des Fernfeld-Beitrages zur Coulombmatrix in der Multipolnäherung.

`auxmom2`: Berechnung der Multipolmomente für die Auxiliarbasisfunktionen und anschließende Kontraktion mit den Elementen von Γ_P.

`mktayaux`: Berechnung der Koeffizienten der lokalen Taylor-Entwicklung für die Auxiliarschalen.

`csmunumom`: Für die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten modifizierte Version von `munumom2`. Hier erfolgt die Berechnung des Fernfeld-Beitrages zur Coulombmatrix in der Multipolnäherung durch Kontraktion der Taylor-Koeffizienten der Auxiliarbasisfunktionen mit den Multipolmomenten der Schalenpaare zweier Basisfunktionen.

`cssphmom`: Für die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten modifizierte Version von `sphmom`. Berechnung der Multipolintegrale.

`lsprim`: Berechnung der Multipolintegrale für die primitiven Basisfunktionen $\int sO_{lm}s \,\mathrm{d}^3\vec{r}$ bis $\int sO_{lm}l_{ij+2} \,\mathrm{d}^3\vec{r}$ (vertikale Rekursion), wobei l_{ij+2} die Summe der Drehimpulsquantenzahlen der i- und j-Schale $+2$ ist.

`cshorsph`: Für die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten modifizierte Version von `horsph`. Berechnung aller benötigten Integrale $\int l_i O_{lm} l_j \,\mathrm{d}^3\vec{r}$ durch horizontale Rekursion.

`cscross`: Berechnung der Kreuzproduktterme aus den einzelnen Integralen um den vollständigen Beitrag aus der Multipolnäherung für die Coulombmatrix zu erhalten.

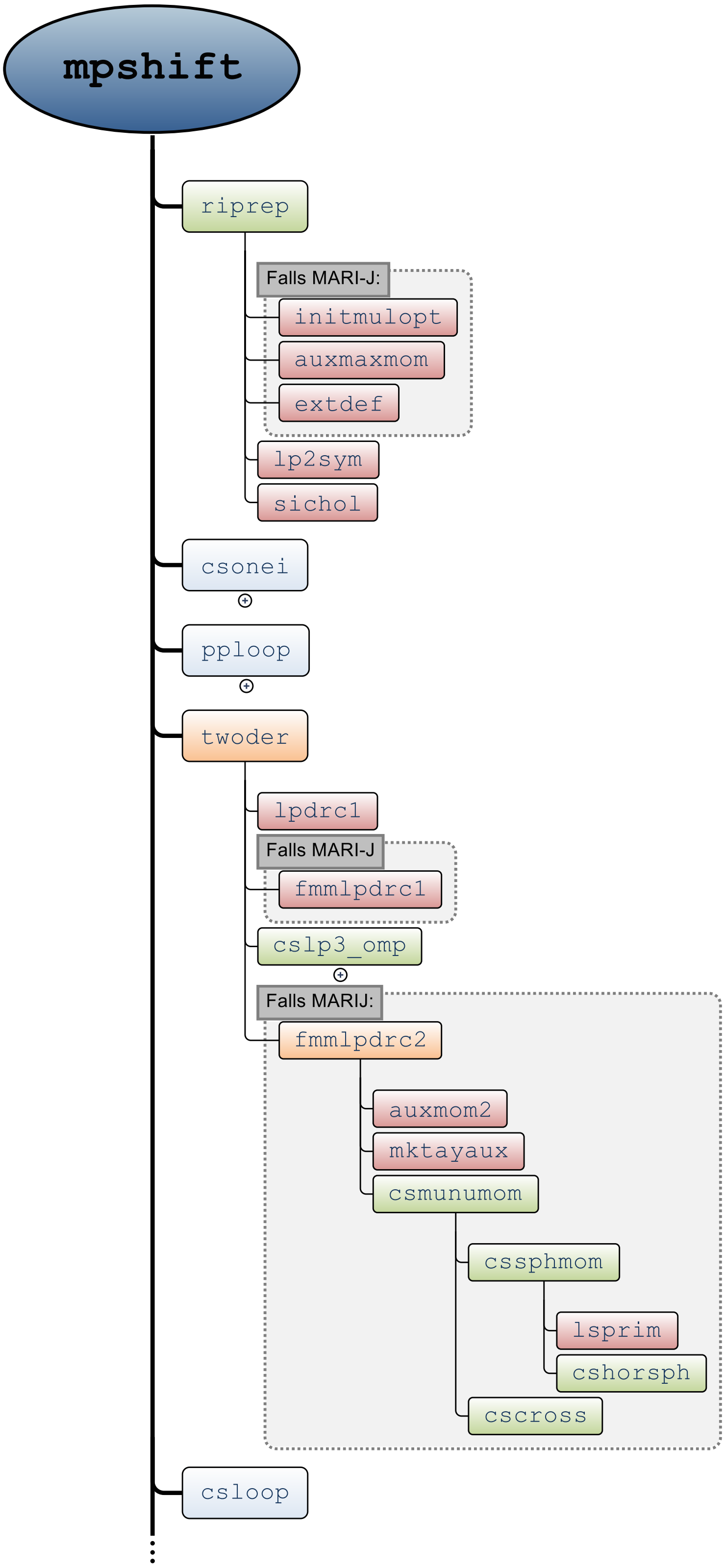


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der wichtigsten Routinen für die MARI-J-Näherung zur Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten im Modul `mpshift`. Alte Routinen sind in blau, neue Routinen in grün, modifizierte Routinen in orange und unverändert übertragene Routinen in rot dargestellt.

4.3 Parallelisierung und weitere Optimierungen

Bei bestimmten Verbindungen kann es von Interesse sein, die chemischen Abschirmungskonstanten nur für eine Auswahl an Atomen zu berechnen. Beispielsweise wenn nur eine bestimmte Atomsorte von Interesse ist oder lediglich die chemische Verschiebung in einem bestimmten Bereich untersucht werden soll. In diesen Fällen kann es von Nutzen sein, nur die Beiträge für besagte Atome zu berechnen. Aus diesem Grund wurde das Modul `mpshift` um die Möglichkeit ergänzt, eine Vorauswahl der zu berechnenden Atome zu treffen. Im Programmcode selbst ist dies auf die einfache Weise realisiert, dass die Ableitungen nach den Komponenten der Kernmomente sowie der gesamte Abschirmungstensor nur für die ausgewählten Atome berechnet wird. Dies kann durch Hinzufügen des Keywords `$nucsel` im `control`-File erreicht werden. Durch die Eingabe von `$nucsel "N","Fe"` lassen sich beispielsweise die chemischen Abschirmungskonstanten für alle Sickstoff- und Eisenatome im Molekül berechnen. Mit `$nucsel 1,3,5-8` erfolgt die Berechnung für die Atome Nummer 1,3,5-8 im `coord`-File. Sind in größeren organischen Molekülen, welche von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen dominiert werden, nur die ^{1}H bzw. ^{13}C Abschirmungskonstanten von Interesse, so liefert dieses vorgehen in der Regel jedoch kaum eine Zeitersparnis und es können direkt alle Atome berechnet werden. Umgekehrt lassen sich auf diese Weise auch Elemente aus der Rechnung herausnehmen, welche ohnehin nicht von Interesse sind, aber gegebenenfalls für ein schlechtes Konvergenzverhalten während der CPHF-Iterationen sorgen.

Das bisherige, standardmäßige Auswählen des ersten Atoms im `coord`-File für den Konvergenztest bei den CPHF-Iterationen lässt sich ebenfalls optimieren. In der Praxis hat sich herausgestellt, dass insbesondere für schwere Elemente mehr Iterationen benötigt werden, bis die Konvergenz erreicht wird. Dies liegt auch daran, dass die Absolutwerte für die chemischen Abschirmungskonstanten dieser Elemente mit zunehmender Ordnungszahl steigen. Die Konvergenz wurde aber Standardmäßig auf eine Änderung von weniger als 1×10^{-2} ppm gesetzt, unabhängig vom jeweiligen Element. Hierfür wurde ein Faktor eingeführt, welcher die Ordnungszahl des entsprechenden Elements berücksichtigt und die Konvergenz für Elemente mit hoher Ordnungszahl ein wenig lockert. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass Atome die weit vom Koordinatenursprung entfernt sind, ebenfalls länger bis zur Konvergenz benötigen. Daher erfolgt die Atomauswahl für den Konvergenztest bei den CPHF-Iterationen dermaßen, dass zunächst das schwerste Element im Molekül gesucht wird. Sollte es davon mehrere geben, dann wird das Atom ausgewählt, welches am weitesten vom Ursprung entfernt liegt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass in der Regel nur in den letzten beiden Iterationen die chemischen Abschirmungskonstanten für alle Atome berechnet werden müssen, um zu überprüfen, ob alle Atome bereits konvergiert sind. Da der kritischste Fall zu diesem Zeitpunkt in der Regel bereits zur Konvergenz gebracht werden konnte, ist dies üblicherweise gegeben.

Wird die RI bzw. MARI-J-Methode in einer Hartree-Fock bzw. Hybrid-DFT Rechnung verwendet, so wird der Austauschbeitrag unabhängig vom Coulombbeitrag berechnet. Für ersteren kann jedoch eine effizientere Integralabschätzung[48] angewendet werden, als für den Coulombbeitrag. Aus diesem Grund wurden die Integralabschätzungen aus der Routine `shloop_k`, welche die ungestörten Austauschmatrixelemente während des SCF-Verfahrens oder während der CPHF-Iterationen berechnet, in die Routine `csloop` übertragen. Auf diese Weise kann die Berechnung kleiner bzw. später verschwindender Matrixelemente vermieden werden. Des Weiteren wurde die Routine `shloop`, welche in der Routine `cpscf` zur Berechnung der ungestörten Zweielektronen-Integrale gerufen wird, durch die Routine `hf_k` ersetzt. Das ist darin begründet, dass die Spur des Produkts der symmetrischen Coulombmatrix und der antisymmetrischen Dichtematrix verschwindet, und daher wird der Coulombbeitrag an dieser Stelle nicht mehr benötigt. Lediglich der Austauschbeitrag muss berechnet werden, wofür die Routine `hf_k` optimiert ist. Beim iterativen Lösen der CPHF-Gleichungen kann zusätzlich durch das Bilden von Differenzdichten (aus der aktuellen und vorherigen Iteration) profitiert werden.

Neben einer effizienten Programmierung und dem Einführen von Näherungen wie beispielsweise bei der RI bzw. MARI-J-Methode, kann die Wartezeit des Nutzers auch durch eine Parallelisierung des Programmcodes reduziert werden. Dies ist insofern von besonderer Bedeutung, dass heutige Computer immer mehr CPUs zur Verfügung haben. Selbst in gewöhnlichen Desktop PCs oder Notebooks finden sich häufig mindestens 4 CPUs. Aus diesem Grund wurden die zeitaufwändigsten Routinen im `mpshift` Modul mit OpenMP[49] in Zusammenarbeit mit Fabian Mack parallelisiert. Im Einzelnen betrifft dies die Routinen `becke`, `csloop`, `cslp3_omp`, `csplop`, `shloop_k`, `p3loop` und `pploop`. Die Routinen `csplop`, `p3loop` und `pploop` besitzen üblicherweise folgende grundlegende Schleifenstruktur:

```
do i=1,N_Schal
  do j=1,N_Schal
    do μ=1,N_Prim BF
      do μ=1,N_Prim BF
        Auszuführender Programmcode
      end do
    end do
  end do
end do
```

Die äußeren beiden Schleifen laufen dabei über alle Schalen $N_{\mathtt{Schal}}$ und die beiden inneren Schleifen laufen über die primitiven Basisfunktionen. Für die Routine `cslp3_omp` kommt jeweils eine weitere Schleife für die Auxiliarschale und die primitiven Auxiliarbasisfunktionen hinzu. Bei den Vierzentren-Routinen `csplop` und `shloop_k` sind es jeweils zwei weitere Schleifen für die Schalen und die primitiven Basisfunktionen. Bei der Parallelisierung wurde nun in der Regel so vorgegangen, dass die äußersten Schleifen über die Schalen parallelisiert wurden:

```
$OMP PARALLEL
$OMP DO SCHEDULE (DYNAMIC)
do i=1,N_Schal
  do j=1,N_Schal
    do μ=1,N_Prim BF
      do μ=1,N_Prim BF
        Auszuführender Programmcode
      end do
    end do
  end do
end do
$OMP END DO
$OMP END PARALLEL
```

5 Erweiterung der Funktionalität

Das Modul `mpshift` umfasste bisher die Möglichkeit zur Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten in Molekülen ohne schwere Elemente (ab etwa Z=36) in der Gasphase. Diese Berechnungen konnten auf Hartree-Fock, DFT (für LDA- und GGA-Funktionale) und MP2 Nievau durchgeführt werden. Des Weiteren konnte die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitete Dichtematrix dem externen Programm GIMIC zur Weiterverarbeitung bereit gestellt werden. Die folgenden Kapitel beschreiben die Erweiterung der Funktionalität des Moduls die im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurden. Im Einzelnen sind dies die Berücksichtigung relativistischer Effekte auf Nachbaratome in Molekülen mit schweren Elementen durch relativistische ECPs, die Einbeziehung von Umgebungseffekten sowie die Bereitstellung der magnetischen Response zur Berechnung von VCD-Spektren. Weiterhin wurde das Modul um die Möglichkeit ergänzt, MGGA-Funktionale für die Berechnung der Abschirmungskonstanten auf DFT-Niveau zu verwenden. Die eigentliche Implementierung dieses letzten Punktes erfolgte jedoch nicht von mir, sondern von Fabian Mack im Rahmen seiner Masterarbeit.[50]

5.1 Berücksichtigung von Umgebungseffekten

Isotrope chemische Verschiebungen werden üblicherweise in Lösung gemessen. Je nachdem wie stark das zu untersuchende Molekül mit dem Lösungsmittel wechselwirkt, hat das Lösungsmittel einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Einfluss auf das gemessene Spektrum. Das *Conductor-like Screening Model* (COSMO)[11], ein Kontinuumsmodell, ist in der Quantenchemie ein bewährtes Verfahren zur Berücksichtigung von Umgebungseffekten. Neben den Einflüssen des Lösungsmittels lassen sich damit auch für Ionen die Ladungen kompensieren, ohne die Gegenionen explizit mitrechnen zu müssen. Insbesondere hoch geladene Anionen lassen sich ohne eine solche Ladungskompensation nur schwer oder gar nicht berechnen.
Neben COSMO besteht auch die Möglichkeit, Lösungsmittelmoleküle explizit in die Berechnung mit einzubeziehen. Soll eine größere Anzahl an Lösungsmitteln explizit betrachtet werden, um beispielsweise eine vollständige Solvatationshülle um das gelöste Molekül zu erhalten, so bieten sich Molekulardynamik (MD)-Simulationen an. Bei diesen Simulationen für die Dauer eines bestimmten Zeitintervalls lassen

sich die Molekülkoordinaten aus einzelnen Momentaufnahmen extrahieren. Für diese ausgewählten Koordinaten können anschließend *ab initio* Rechnungen durchgeführt werden. Ein Vergleich solch unterschiedlicher Ansätze ist in Kapitel 5.1.3 für das Acetonmolekül in Wasser zu finden.

5.1.1 Theorie

In einem Kontinuum-Lösungsmittel-Model (englisch *Continuum Solvatiol Model* (CSM)), wie dem COSMO, wird das zu betrachtende Lösungsmittel durch seine Dielektrizitätskonstante ε beschrieben. Das gelöste Molekül stellt dabei einen Hohlraum im dielektrischen Kontinuum dar und polarisiert das dielektrische Medium aufgrund seiner Ladungsverteilung. Zur Beschreibung der Reaktion des dielektrischen Mediums auf diese Polarisierung, werden auf der Oberfläche des durch das gelöste Molekül entstandenen Hohlraums sogenannte *screening*-Ladungen generiert. In der Praxis wird also in einem bestimmten Abstand eine Hülle um das gelöste Molekül gelegt und auf der Oberfläche dieser Hülle befinden sich diese Ladungen. Beim COSMO wird nun die Nebenbedingung eingeführt, dass das elektrostatische Potential auf der Oberfläche dieser Hülle verschwinden soll, was einem idealen Lösungsmittel mit unendlicher Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \infty$ entspricht. Das gesamte elektrostatische Potential $\vec{\phi}^{\mathrm{Tot}}$ setzt sich aus dem Beitrag des gelösten Moleküls $\vec{\phi}^{\mathrm{Mol}}$ und dem Beitrag der *screening*-Ladungen $\boldsymbol{A}\vec{q}$ zusammen. $\vec{\phi}^{\mathrm{Mol}}$ beinhaltet dabei sowohl die Beiträge der Elektronen als auch die der Kerne. Der Vektor $\vec{q}$ enthält die insgesamt N_{SL} *screening*-Ladungen und die Matrix $\boldsymbol{A}$ beinhaltet die Coulombwechselwirkung der *screening*-Ladungen untereinander. Mit der Bedingung des verschwindenden elektrostatischen Potentials folgt daher

$$\vec{\phi}^{\mathrm{Tot}} = \vec{\phi}^{\mathrm{Mol}} + \boldsymbol{A}\vec{q} = 0, \tag{5.1}$$

wodurch sich die *screening*-Ladungen definieren lassen

$$\vec{q} = \boldsymbol{A}^{-1}\vec{\phi}^{\mathrm{Mol}}. \tag{5.2}$$

Um nun Lösungsmittel mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten betrachten zu können, wird ein Skalierungsfaktor $f(\varepsilon)$ eingeführt

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + \frac{1}{2}} \tag{5.3}$$

und damit lassen sich die entsprechenden *screening*-Ladungen $\vec{q}(\varepsilon)$ in Abhängigkeit von ε erhalten

$$\vec{q}(\varepsilon) = \vec{q}(\varepsilon = \infty) f(\varepsilon). \tag{5.4}$$

Die Abweichungen aufgrund der hier gewählten Nebenbedingung des verschwindenden elektrostatischen Potentials im Vergleich zu den eigentlich viel komplexeren Nebenbedingungen ist sehr gering.[11] Dies gilt insbesondere für Lösungsmittel mit großen Dielektrizitätskonstanten, wie beispielsweise Wasser.

Bei der Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten müssen die erzeugten Punktladungen auf der Oberfläche der Hülle um das gelöste Molekül ebenfalls berücksichtigt werden. Die *screening*-Ladungen ergeben einen zusätzlichen Energiebeitrag E^{SM} für den Einelektronen-Teil[51]

$$E^{\mathrm{SM}} = \sum_{l}^{N_{\mathrm{SL}}} \int \frac{q_l \rho(\vec{r})}{|\vec{t}_l - \vec{r}|} \, \mathrm{d}\vec{r} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \underbrace{\sum_{l}^{N_{\mathrm{SL}}} \int \frac{q_l \chi_\mu \chi_\nu}{|\vec{t}_l - \vec{r}|} \, \mathrm{d}\vec{r}}_{V_{\mu\nu}^{\mathrm{SM}}}, \tag{5.5}$$

mit den Positionen $\vec{t}_l$ der *screening*-Ladungen. Für die chemischen Abschirmungskonstanten wird daher die Ableitung von Gleichung (5.5) nach den Komponenten des Magnetfeldes benötigt. Dies führt schließlich zu

$$E^{\mathrm{SM},B_\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \underbrace{\frac{\mathrm{i}}{2c} \sum_{l}^{N_{\mathrm{SL}}} \int \left(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}\right) \frac{q_l \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}}{|\vec{t}_l - \vec{r}|} \, \mathrm{d}\vec{r}}_{V_{\mu\nu}^{\mathrm{SM},B_\beta}}. \tag{5.6}$$

5.1.1.1 Direct COSMO-RS

Als einfaches Kontinuumsmodell behandelt das COSMO Umgebungseffekte auf rein elektrostatischer Ebene. Um die Limitierungen dieses Ansatzes zu verringern, kann das *Direc*t COSMO *for Real Solvents* (D-COSMO-RS)[52–54] angewendet werden. Hierbei liegt das COSMO *for Real Solvents* (COSMO-RS)[55,56] zugrunde, was die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit Hilfe eines statistischen thermodynamischen Ansatzes beschreibt und ermöglicht daher die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Flüssigkeiten. Sie basieren auf COSMO SCF Rechnungen der Moleküle in einem elektrischen Leiter, d.h. $\varepsilon = \infty$. Auf diese Weise lassen sich sowohl das gelöste Molekül als auch das Lösungsmittel auf demselben quantenchemischen Level berechnen. Dadurch können sowohl Wasserstoffbrücken, Lösungsmittelgemische oder Temperatureffekte beschrieben werden.[54]

Im D-COSMO-RS Ansatz werden nun sogenannte σ-Potentiale verwendet. Diese lösungsmittelspezifischen Response Funktionen werden zuvor in einer COSMO-RS Rechnung mit dem COSMOtherm Programmpaket[57,58] bestimmt. Standardmäßig wird dabei das BP86 Funktional sowie die def-TZVP Basis verwendet. Der Einfluss des D-COSMO-RS Ansatzes resultiert in einer Korrektur der COSMO Ladungen.[52] Damit ist das vollständige Lösungsmittelpotential gegeben durch

$$V_{\mu\nu}^{\mathrm{RS}} = \sum_{l}^{N_{\mathrm{SL}}} \int \frac{\left(q_l + q_l^{\Delta\mathrm{RS}}\right) \chi_\mu \chi_\nu}{|\vec{t}_l - \vec{r}|} \,\mathrm{d}\vec{r}. \tag{5.7}$$

5.1.2 Implementierung

Bei genauer Betrachtung von Gleichung (5.6) fällt auf, dass die $V_{\mu\nu}^{\mathrm{SM},B_\beta}$ die selbe Form haben, wie die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitete Kern-Elektron-Wechselwirkung $V_{\mathrm{Ke},\mu\nu}^{B_\beta}$. Zur Implementierung der COSMO Beiträge bei der Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten können daher die bereits bestehenden Routinen zur Berechnung des letztgenannten Beitrages modifiziert werden. Es ist dabei lediglich darauf zu achten, dass anstelle der Kernladungen die *screening*-Ladungen und anstelle der Kernpositionen die Positionen der *screening*-Ladungen an die entsprechende Routine übergeben werden. Bei der Verwendung von COSMO zur Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten wird daher die Routine `vsints` ein weiteres Mal von der Routine `csplop` mit den entsprechenden Feldern gerufen. Für die Implementierung zur Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten mit D-COSMO-RS ändert sich an dieser Stelle nichts. Anstelle der normalen COSMO Ladungen $\vec{q}(\varepsilon)$ müssen nur die D-COSMO-RS Ladungen $\vec{q}(\varepsilon) + \vec{q}^{\,\Delta\mathrm{RS}}$ der Routine `vsints` übergeben werden.

Grundsätzlich lassen sich auf diese Weise die Beiträge von beliebige Punktladungen berechnen. Anstelle von COSMO, was Punktladungen auf einer Hülle um das gelöste Molekül generiert, besteht daher auch die Möglichkeit die elektrostatische Wechselwirkung expliziter Lösungsmittelmoleküle durch Punktladungen zu ersetzen. Dafür können einzelne Momentaufnahmen aus MD-Simulationen verwendet werden. An die Positionen der Atome der Lösungsmittelmoleküle werden Punktladungen gesetzt. Der Betrag der jeweiligen Ladung kann beispielsweise durch eine Populationsanalyse wie Mulliken[59] oder *Natural Population Analysis* (NPA)[60] bzw. durch einen elektrostatischen Potential (ESP)-Fit[61] für das isolierte Lösungsmittelmolekül bestimmt werden. Die entsprechenden Koordinaten und Ladungen werden schließlich wieder an die Routine `vsints` übergeben. Eine Alternative zu den Punktladungen sind

gaußförmig verschmierte Ladungen. Die dafür notwendigen Dreizentren-Integrale wurden bereits für die RI-Näherung benötigt und können wiederverwendet werden. Um dies zu gewährleisten wird die Routine `csonei` um einen Aufruf der Routine `cslp3_omp` erweitert. Im Vergleich zu punktförmigen Ladungen lässt sich dadurch eine etwas weichere Ladungsverteilung generieren.
Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Einbeziehung von Lösungsmitteleffekten werden am Beispiel des Acetonmoleküls in Wasser untersucht und sind im folgenden Kapitel erläutert.

5.1.3 Testrechnungen

5.1.3.1 Aceton in Wasser

Als Beispiel für Lösungsmitteleffekte auf die chemische Verschiebung wurden die Solvatationsverschiebungen im Acetonmolekül beim Übergang von der Gasphase in eine wässrige Lösung untersucht. Die experimentellen Verschiebungen für diesen Übergang betragen 75.5 ppm für das Sauerstoffatom[62] und -18.9 ppm für das Carbonyl-Kohlenstoffatom[63]. Neben dem einfachen Ansatz des COSMO und des D-COSMO-RS wurden zusätzlich MD Simulationen mit ca. 400 Wassermolekülen durchgeführt und die Koordinaten aller Atome aus 100 Momentaufnahmen extrahiert. Mit diesen Koordinaten kann nun wie folgt weiter Verfahren werden. Im einfachsten Fall können die Atome aller Wassermoleküle durch einfache Punktladungen ausgetauscht werden. Die Ladungen wurden dabei mit Hilfe eines ESP-Fits für ein isoliertes Wassermolekül bestimmt. Alternativ lassen sich die Punktladungen auch durch gaußförmig verschmierte Ladungen austauschen, um einen etwas weicheren Ladungsübergang zu erhalten. Ein anderer Ansatz stellt das explizite Berechnen der Wassermoleküle dar. Dafür wurden die dem Acetonmolekül nächstgelegenen 16/32/64 Wassermoleküle bestimmt und bei der Berechnung mit einbezogen. Schließlich lassen sich diese Methoden auch kombinieren, d.h. die innersten Wassermoleküle werden explizit behandelt, während die äußeren lediglich in Form von Punkt- oder gaußförmig verschmierte Ladungen mit in die Rechnung eingehen. Die Ergebnisse für die berechneten Solvatationsverschiebungen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Eingezeichnete Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung von der Mittelwertbildung über alle ausgewählten Strukturen aus der MD Simulation. Der grundsätzliche Trend zeigt bei allen untersuchten Methoden in die richtige Richtung. Bei der expliziten Berücksichtigung der Wassermoleküle lässt sich jedoch keine eindeutige Konvergenz mit der Anzahl mitgenommener Wassermoleküle erkennen. Im Vergleich zur Solvatationsverschiebung des Sauerstoffatoms liegt die Solvatationsverschiebungen des Carbonylkohlenstoffs mit dieser Methode tendenziell etwas näher am experimentellen Wert. Umgekehrt verhält es sich bei der der Berechnung mit Punkt- bzw. gaußförmig verschmierter Ladungen, wodurch kein eindeutiger Favorit zwischen den beiden Methoden ausgemacht werden kann. Der wesentlich einfachere COSMO Ansatz führt zu einer ähnlich guten Beschreibung der Solvatationsverschiebungen. Diese werden um ca. 25 ppm für das Sauerstoffatom und ca. 9 ppm für das Kohlenstoffatom unterschätzt. Deutlich besser verhält sich die D-COSMO-RS Rechnung. Diese kommt bis auf 9 ppm bzw. 3 ppm an die experimentellen Werte heran. Alle Berechnungen wurden mit dem PBE Funktional und der def2-SVP Basis durchgeführt.

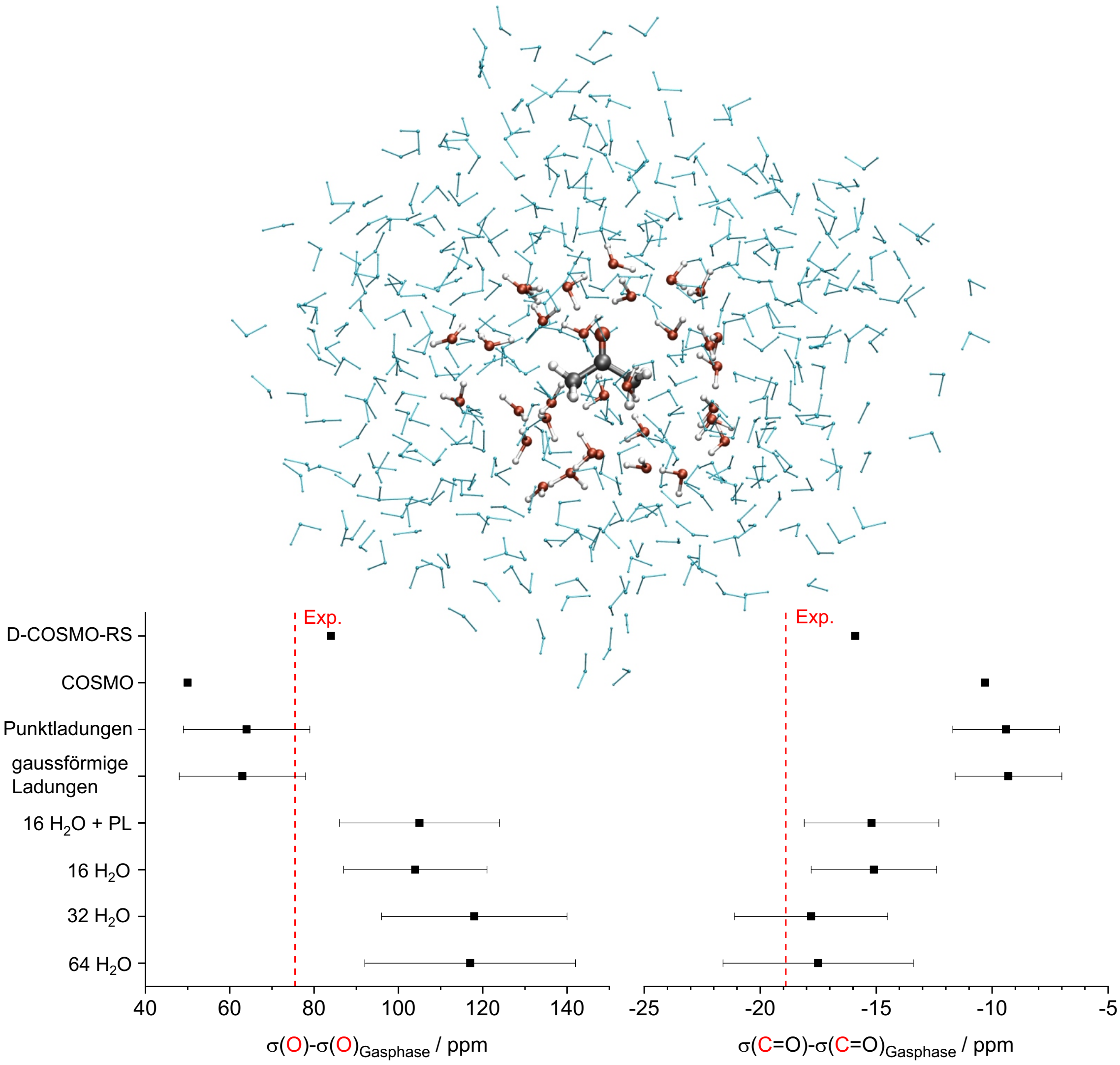


Abb. 5.1: Aceton umgeben von explizit einbezogenen Wassermolekülen und einer Solvatationshülle bestehend aus weiteren Wassermolekülen, welche nicht explizit bei der Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten berücksichtigt wurden (oben). Im unteren Bereich sind die Solvatationsverschiebungen mit unterschiedlichen Methoden für das Sauerstoffatom (links) und das Carbonyl-Kohlenstoffatom (rechts) dargestellt. Die experimentellen Werte wurden den Referenzen [62] (O) und [63] (C) entnommen. Eingezeichnete Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von der Mittelwertbildung über alle ausgewählten Strukturen aus der MD Simulation dar.

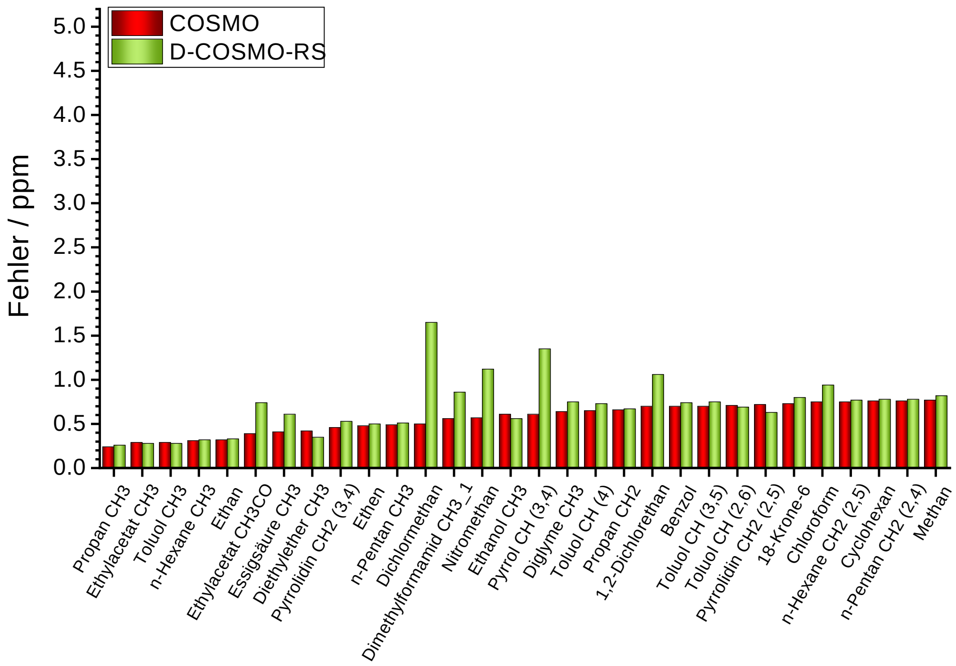
5.1.3.2 Lösungsmitteleffekte auf ^{13}C Verschiebungen

Wie im letzten Kapitel erläutert, liefert das D-COSMO-RS eine gute Übereinstimmung der Solvatationsverschiebungen für das Acetonmolekül beim Übergang von der Gasphase in die wässrige Lösung. Aus diesem Grund wurde die Genauigkeit mit

COSMO und D-COSMO-RS berechneter Lösungsmitteleffekte auf ^{13}C Verschiebungen für die organischen Moleküle in der Tabelle aus Referenz [64] weiter untersucht. Die absoluten Abschirmungskonstanten der entsprechenden Kohlenstoffatome in den Lösungsmitteln THF-d$_8$, CD_2Cl_2, $CDCl_3$, Toluol-d$_8$, C_6D_6, C_6D_5Cl, $(CD_3)_2CO$, $(CD_3)_2SO$, CD_3CN, TFE-d$_3$, CD_3OD und D_2O sind in der Tabelle 10.1 für die Berechnung mit COSMO und in der Tabelle 10.2 für die Berechnung mit D-COSMO-RS im Anhang angegeben. Das jeweilige Lösungsmittelmodel wurde dafür sowohl bei der Optimierung der Strukturparameter als auch bei der eigentlichen Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten verwendet. Durchgeführt wurden die Berechnungen mit dem TPSSh Funktional und der def2-TZVP Basis. Bei den insgesamt N_{Sol} Lösungsmitteln ergeben sich für jeden betrachteten Kohlenstoff $N_{\mathrm{Paar}} = \frac{N_{\mathrm{Sol}}(N_{\mathrm{Sol}}-1)}{2}$ Paare chemischer Verschiebungen (hier = 66 für $N_{\mathrm{Sol}} = 12$) die mit den experimentellen Paaren verglichen werden können. Der Fehler der berechneten chemischen Verschiebung für jeden dieser Kohlenstoffatome ist durch die Wurzel der gemittelten Fehlerquadrate definiert

$$\delta_{\mathrm{err}} = \sqrt{\frac{1}{N_{\mathrm{Paar}}} \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{Sol}}} \sum_{j>i}^{N_{\mathrm{Sol}}} \left[(\delta_{\mathrm{calc.,Sol\ i}} - \delta_{\mathrm{calc.,Sol\ j}}) - (\delta_{\mathrm{exp.,Sol\ i}} - \delta_{\mathrm{exp.,Sol\ j}}) \right]^2}. \tag{5.8}$$

Diese Fehler sind für die betrachteten Verbindungen in den beiden Graphen in Abbildung 5.2 dargestellt. Die größten Fehler treten vor allem bei den Carbonyl-Kohlenstoffatomen auf. Erwartungsgemäß schneitet das D-COSMO-RS hier etwas besser ab als das reine COSMO. Im Vergleich mit den restlichen Verbindungen sind jedoch auch hier die Fehler mit am Größten. Bis auf wenige Ausreißer verhalten sich COSMO und D-COSMO-RS jedoch weitestgehend ähnlich, so dass kein klarer Favorit bei der Berechnung vom Lösungsmitteleffekten ausgemacht werden kann.



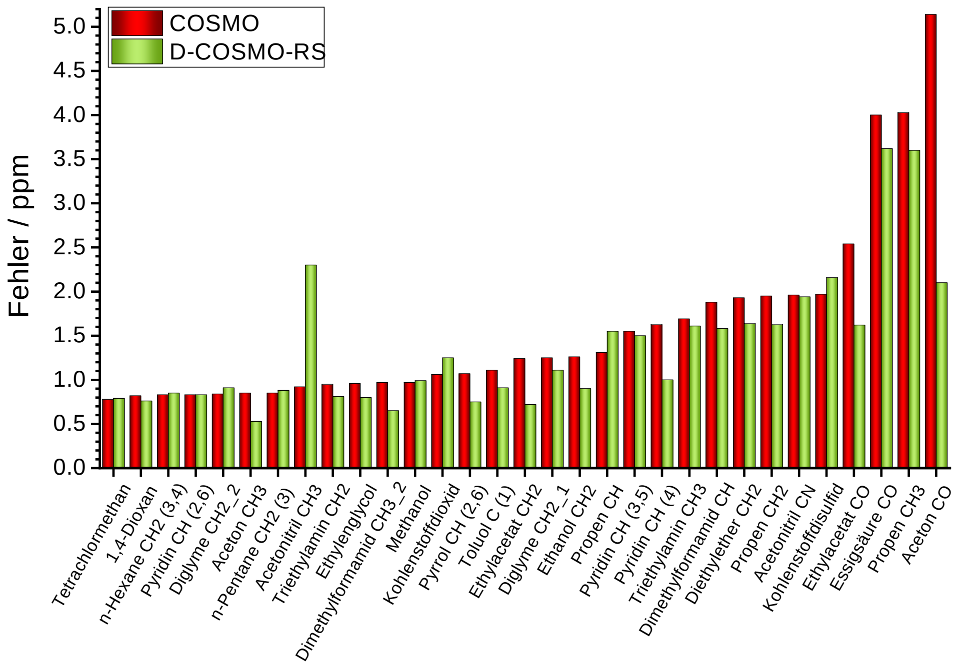


Abb. 5.2: Fehler des COSMO und D-COSMO-RS für ^{13}C Verschiebungen für die organischen Moleküle aus Referenz [64].

Alternativ zu den Fehlern einzelner Kohlenstoffatome in den jeweiligen Verbindungen lassen sich auch analoge Fehler für die einzelnen Lösungsmittel definieren. Da hierbei die chemischen Verschiebungen unterschiedlichster Systeme verglichen werden, fallen diese größer aus. Somit ergeben sich bei Mitnahme aller Verbindungen Fehler von 10-11 ppm, sowohl für COSMO als auch für D-COSMO-RS. Insbesondere die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in den Verbindungen $MeCl_4$, $MeHCl_3$ und MeH_2Cl_2 werden besonders schlecht beschrieben und liegen weit neben den experimentellen Werten. Unter Vernachlässigung dieser drei Verbindungen ergeben sich die in Abbildung 5.3 dargestellten Fehler für die einzelnen Lösungsmittel. Besonders auffällig ist das unerwartet schlechte Abschneiden von D-COSMO-RS bei der Betrachtung von Wasser als Lösungsmittel. Insgesamt halten sich die beiden Methoden jedoch auch hier die Waage.

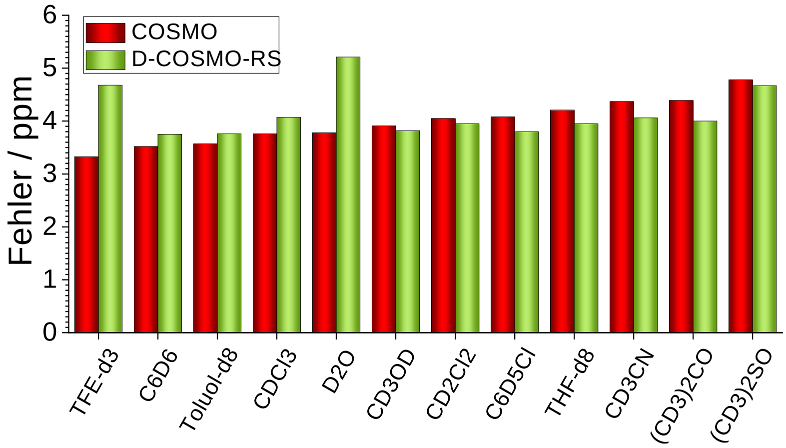


Abb. 5.3: Fehler des COSMO und D-COSMO-RS für ^{13}C Verschiebungen für die unterschiedlichen Lösungsmittel aus Referenz [64].

5.2 Skalar-relativistische Effekte durch effektive Kernpotentiale

Für schwere Atome nimmt mit steigender Kernladungszahl der Einfluss relativistischer Effekte zu. Diese relativistischen Einflüsse haben ihren Ursprung in Kernnähe schwerer Atome. Sie übertragen sich jedoch auch auf die Valenzschalen der entsprechenden Atome und haben damit auch einen Einfluss auf die chemische Verschiebung an benachbarten Atomen. Die vollrelativistische Berechnung im Rahmen vier- oder zweikomponentiger Methoden (wie beispielsweise das X2C-Verfahren) ist sehr aufwändig. Eine alternative Berücksichtigung skalarrelativistischer Effekte ist durch die Verwendung von sogenannten *Effective Core Potentials* (ECPs)[65,66] gegeben. Hierbei werden die Elektronen in den Rumpforbitalen durch ein entsprechend gefittetes Potential beschrieben und nur die Valenzelektronen explizit betrachtet. Aufgrund der fehlenden kernnahen Elektronen haben chemische Abschirmungskonstanten, welche für Atome mit einem ECP berechnet wurden, keine physikalische Bedeutung. Die Rumpfelektronen liefern den größten Beitrag zur Abschirmung und daher wird diese stark unterschätzt. Wird der durch das ECP beschriebene Bereich nicht zu groß gewählt, d.h. sogenannte *small core* ECPs verwendet, dann kann jedoch bei der Berechnung relativer chemischer Verschiebungen davon ausgegangen werden, dass sich der fehlende kernnahe Beitrag aufhebt.[29] In diesem Zusammenhang untersuchten Moore und Healy[67] die Abhängigkeit der Titan Abschirmung in Titan-Tetrahalogeniden von All-Elektronen Basissätzen sowie ECPs und kamen zu dem Schluss, dass die absoluten Abschirmungen stark von der gewählten Basis abhängen, die relativen chemischen Verschiebungen jedoch weitgehend unabhängig davon sind. Bagno und Bonchio konnten ebenfalls zeigen, dass sich die chemischen Verschiebungen, berechnet mit ECPs, von Wolfram[68] und Ruthenium[69] gut mit experimentell gemessenen Daten korrelieren lassen. Problematisch ist jedoch, dass die so erhaltenen chemischen Verschiebungen zunächst an experimentell gemessene Verschiebungen gefittet werden müssen, um eine Korrelation herzustellen. Erst damit lassen sich Aussagen über die chemische Verschiebung in unbekannten Verbindungen treffen. Für die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten an benachbarten Atomen schwerer Atome können die ECPs jedoch problemlos verwendet werden.

5.2.1 Theorie

Eine eichinvariante Implementierung für ECPs wurde von van Wüllen[29] vorgestellt und wichtigsten darin abgeleiteten Gleichungen sollen an dieser Stelle wiedergegeben werden.

Der Einelektronen-Hamiltonoperator im Magnetfeld $\vec{B}$ setzt sich aus dem ungestörten Hamiltonoperator $\hat{h}^0$ in Abwesenheit des Magnetfeldes sowie weiteren Termen linear, quadratisch usw. in $\vec{B}$ zusammen. Für die chemische Verschiebung werden jedoch nur Terme linear in $\vec{B}$ benötigt, daher ist $\hat{h}$ hier

$$
\begin{aligned}
\hat{h} =& \hat{h}^0 + \hat{h}^{10} \\
\hat{h}^0 =& \frac{1}{2}\vec{p}^2 + \hat{V}_{\mathrm{Ke}} \\
\hat{h}^{10} =& \frac{1}{2c}\left(\left(\vec{r} - \vec{R}_E\right) \times \vec{p}\right) \cdot \vec{B}.
\end{aligned}
\tag{5.9}
$$

Wie bereits zuvor in Kapitel 2.5.1 erwähnt, kannn der Eichursprung willkürlich gewählt werden und der Hamiltonoperator ist genau dann eichinvariant, wenn für unterschiedliche Eichursprünge die selben Werte magnetischer Eigenschaften berechnet werden. Dies ist dann erfüllt, wenn der Hamiltonoperator $\hat{\tilde{h}}$ mit dem Eichursprung $\vec{R}_{\tilde{E}}$ aus $\hat{h}$ durch eine unitäre Transformation der Form

$$
\hat{\tilde{h}} = \exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\hat{h}\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right), \tag{5.10}
$$

mit

$$
\begin{aligned}
\Lambda_{\tilde{E}} =& \frac{1}{2c}\left(\left(\vec{R}_{\tilde{E}} - \vec{R}_E\right) \times \vec{r}\right) \cdot \vec{B} \\
=& \frac{1}{2c}\left(\vec{B} \times \left(\vec{R}_{\tilde{E}} - \vec{R}_E\right)\right) \cdot \vec{r}
\end{aligned}
\tag{5.11}
$$

erhalten werden kann. Zur Bestimmung von $\hat{\tilde{h}}$ wird dessen Wirkung auf eine Funktion $f(\vec{r})$ betrachtet. Aus der unitären Transformation folgt

$$
\begin{aligned}
\hat{\tilde{h}} f(\vec{r}) =& \exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\hat{h}\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right) f(\vec{r}) \\
=& \exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\hat{h}^0\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right) f(\vec{r}) + \exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\hat{h}^{10}\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right) f(\vec{r})
\end{aligned}
\tag{5.12}
$$

Für den ersten Term auf der rechten Seite von Gleichung (5.12) ergibt sich

$$\begin{aligned}
&\exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\hat{h}^0\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)f(\vec{r})\\
=&\exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\frac{-\mathrm{i}}{2}\vec{p}\left[\frac{-\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{R}_{\tilde{E}}-\vec{R}_E\right)\right)\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)f(\vec{r})\right]\\
&+\exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\frac{1}{2}\vec{p}\left[\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\vec{p}\left(f(\vec{r})\right)\right]+\hat{V}_{\mathrm{Ke}}f(\vec{r})\\
=&-\frac{1}{4c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{R}_{\tilde{E}}-\vec{R}_E\right)\right)\vec{p}\left(f(\vec{r})\right)-\frac{1}{4c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{R}_{\tilde{E}}-\vec{R}_E\right)\right)\vec{p}\left(f(\vec{r})\right)\\
&+\frac{1}{2}\vec{p}^2f(\vec{r})+\hat{V}_{\mathrm{Ke}}f(\vec{r})\\
=&\frac{-1}{2c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{R}_{\tilde{E}}-\vec{R}_E\right)\right)\vec{p}\left(f(\vec{r})\right)+\hat{h}^0f(\vec{r})
\end{aligned}\tag{5.13}$$

und für den zweiten Term

$$\begin{aligned}
&\exp\left(\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)\hat{h}^{10}\exp\left(-\mathrm{i}\Lambda_{\tilde{E}}\right)f(\vec{r})\\
=&\frac{1}{2c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{r}-\vec{R}_E\right)\right)\cdot\vec{p}\left(f(\vec{r})\right)\\
&+\frac{1}{2c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{r}-\vec{R}_E\right)\right)\cdot\frac{-1}{2c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{R}_{\tilde{E}}-\vec{R}_E\right)\right)f(\vec{r})\\
=&\hat{h}^{10}f(\vec{r})+\mathcal{O}(\vec{B}^2).
\end{aligned}\tag{5.14}$$

Mit den Ergebnissen aus den Gleichungen (5.13) und (5.14) ergibt sich für den Hamiltonoperator $\hat{\hat{h}}$

$$\begin{aligned}
\hat{\hat{h}}=&\hat{h}^0+\hat{h}^{10}-\frac{1}{2c}\left(\vec{B}\times\left(\vec{R}_{\tilde{E}}-\vec{R}_E\right)\right)\vec{p}\\
=&\hat{h}^0+\frac{1}{2c}\left(\left(\vec{r}-\vec{R}_{\tilde{E}}\right)\times\vec{p}\right)\cdot\vec{B},
\end{aligned}\tag{5.15}$$

wobei die in $\vec{B}$ quadratischen Terme hier erneut weggelassen wurden. Der Eichursprung wird durch die Transformation also von $\vec{R}_E$ auf $\vec{R}_{\tilde{E}}$ verschoben. Bei dieser Herleitung wird davon ausgegangen, dass die Kern-Elektron-Wechselwirkung ein lokales Potential ist und daher nicht mit $\vec{r}$ kommutiert. Dies ist nur gültig, solange keine ECPs verwendet werden. Im letzteren Fall ist der Einelektronen-Hamiltonoperator aus Gleichung (5.9) durch

$$\hat{h}^0=\frac{1}{2}\vec{p}^2-\sum_K\left(\frac{Z_K^{\mathrm{eff}}}{\vec{r}_K}+\hat{V}^{\mathrm{ECP},K}\right)\tag{5.16}$$

gegeben. Die Valenzelektronen, die nicht durch das ECP beschrieben werden, erfahren dann nur noch eine verminderte effektive Kernladung Z_K^{eff}. Für die ECPs ist das Potential durch eine Summe atomarer Beiträge geben und diese haben die Form[70,71]

$$\hat{V}^{\text{ECP},K} = \sum_{l=0}^{\infty} \hat{V}_l^{\text{ECP},K} \hat{P}_l^K, \tag{5.17}$$

mit dem Projektionsoperator

$$\hat{P}_l^K = \sum_{m=-l}^{l} |lm\rangle\langle lm| \tag{5.18}$$

und den Kugelflächenfunktionen $|lm\rangle$. Für $l \geq L$ unterscheiden sich die $\hat{V}_l^{\text{ECP},K}$ kaum mehr, wobei $L-1$ die größte, in den Kernorbitalen auftretende Drehimpulsquantenzahl ist. Mit der Annahme $\hat{V}_l^{\text{ECP},K} = \hat{V}_L^{\text{ECP},K}$ für $l \geq L$ folgt schließlich[72]

$$\hat{V}^{\text{ECP},K} = \hat{V}_L^{\text{ECP},K} + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^{l} lm\rangle \left[\hat{V}_l^{\text{ECP},K} - \hat{V}_L^{\text{ECP},K}\right] \langle lm|. \tag{5.19}$$

Die $\hat{V}_m^{\text{ECP},K}$ lassen sich nun durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen multipliziert mit Potenzen von $\vec{r}$ ausdrücken[72]

$$\hat{V}_m^{\text{ECP},K} = \sum_j d_{jm} \vec{r}_K^{\,nj} e^{-\zeta_j \vec{r}_K^{\,2}}, \qquad \text{für } m = l, L, \tag{5.20}$$

wobei die Exponenten ζ_j und die Koeffizienten d_{jm} an sehr genaue Rechnungen gefittet werden. Der Drehimpuls-Projektionsoperator $\hat{P}_l^K$ in $\hat{V}^{\text{ECP},K}$ führt dazu, dass die ECPs nicht mehr mit $\vec{r}$ und damit mit Λ kommutieren.

Aus dem magnetfeldabhängigen Hamiltonoperator für ein einzelnes Atom K mit dem Eichursprung $\vec{R}_K$ und der Transformation aus Gleichung (5.10) lässt sich nun der magnetfeldabhängige ECP-Hamiltonoperator für eine beliebige Wahl des Eichursprungs ableiten. Es folgt

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{ECP}} &= \exp(\mathrm{i}\Lambda_K)\, \hat{h}_K \exp(-\mathrm{i}\Lambda_K) \\ &= \hat{h}^0 + \left(\hat{h}^{10} + \mathrm{i}\left[\hat{V}^{\text{ECP},K}, \Lambda_K\right]\right) + \mathcal{O}(\vec{B}^2) + \ldots, \end{aligned} \tag{5.21}$$

mit

$$\Lambda_K = \frac{1}{2c}\left(\left(\vec{R}_K - \vec{R}_E\right) \times \vec{r}\right) \cdot \vec{B}. \tag{5.22}$$

Für Moleküle muss zusätzlich über die Beiträge aller Atome summiert werden

$$\begin{aligned}\hat{h}_{\mathrm{ECP}} &= \hat{h}^0 + \hat{h}^{10}_{\mathrm{ECP}} \\ \hat{h}^{10}_{\mathrm{ECP}} &= \hat{h}^{10} + \mathrm{i} \sum_K \left[\hat{V}^{\mathrm{ECP},K}, \Lambda_K\right].\end{aligned} \tag{5.23}$$

Die zusätzlichen Integrale, die durch den Kommutator in Gleichung (5.23) auftreten lassen sich durch Entwicklung des Integrals $\langle\chi_\mu|\hat{h}_{\mathrm{ECP}}|\chi_\nu\rangle$ und Angabe der Terme linear in $\vec{B}$ erhalten. Da sowohl die Basisfunktionen als auch der Hamiltonoperator vom Magnetfeld abhängen, ergeben sich für die Terme linear in $\vec{B}$

$$\begin{aligned}&\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\hat{h}^{10}_{\mathrm{ECP}} + \mathrm{i}\Lambda_\mu\hat{h}^0 - \mathrm{i}\hat{h}^0\Lambda_\nu|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle \\ &\quad= \langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\hat{h}^{10}_{\mathrm{ECP}}|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle + \mathrm{i}\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left(\Lambda_\mu - \Lambda_\nu\right)\hat{h}^0|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle - \mathrm{i}\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left[\hat{h}^0, \Lambda_\nu\right]|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle \\ &\quad= \langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\frac{1}{2c}\left(\left(\vec{r} - \vec{R}_\nu\right) \times \vec{p}\right) \cdot \vec{B}|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle + \mathrm{i}\langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left(\Lambda_\mu - \Lambda_\nu\right)\hat{h}^0|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle \\ &\qquad+ \mathrm{i}\sum_K \langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left[\hat{V}^{\mathrm{ECP},K}, \Lambda_K - \Lambda_\nu\right]|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle,\end{aligned} \tag{5.24}$$

wobei der Kommutator

$$\mathrm{i}\left[\hat{h}^0, \Lambda_\nu\right] = \frac{1}{2c}\left(\left(\vec{R}_\nu - \vec{R}_E\right) \times \vec{p}\right) \cdot \vec{B} + \mathrm{i}\left[\hat{V}^{\mathrm{ECP},K}, \Lambda_\nu\right] \tag{5.25}$$

ausgenutzt wurde. Der letzte Term in Gleichung (5.24) ist ein zusätzlicher Term, der im Rahmen des von van Wüllen vorgeschlagenen ECP-GIAO-Formalismus auftritt, alle anderen Terme sind bereits bekannt. Anhand der Terme ist zu erkennen, dass all diese Ausdrücke nun nicht mehr vom Eichursprung abhängen, da dieser nur noch in den Differenzen von Λ_K und Λ_ν vorkommt. Werden nun alle Terme die aufgrund der ECPs entstehen kombiniert, dann wird der letztendlich zu implementierende Ausdruck erhalten

$$\begin{aligned}V^{\mathrm{ECP}}_{\mu\nu} =& \mathrm{i}\sum_K \langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left(\Lambda_\mu - \Lambda_\nu\right)\hat{V}^{\mathrm{ECP},K}|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle \\ &+ \mathrm{i}\sum_K \langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left[\hat{V}^{\mathrm{ECP},K}, \Lambda_K - \Lambda_\nu\right]|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle \\ =& \mathrm{i}\sum_K \langle\chi_\mu^{\vec{B}=0}|\left(\Lambda_\mu - \Lambda_K\right)\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} - \hat{V}^{\mathrm{ECP},K}\left(\Lambda_\nu - \Lambda_K\right)|\chi_\nu^{\vec{B}=0}\rangle.\end{aligned} \tag{5.26}$$

5.2.2 Implementierung

Zur Implementierung der ECP Beiträge für die Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten muss Gleichung (5.26) nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitet werden. Die Ableitung von Gleichung (5.26) nach der x-Komponente ergibt

$$\begin{aligned}
V_{\mu\nu}^{\mathrm{ECP},B_x} &= \left.\frac{\partial V_{\mu\nu}^{\mathrm{ECP}}}{\partial B_x}\right|_{\vec{B}=0} \\
&= \frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_K \Big[\Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| ((R_{\mu y} - R_{Ky})\, z - ((R_{\mu z} - R_{Kz})\, y)\, \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \\
&\quad - \hat{V}^{\mathrm{ECP},K}\, ((R_{\nu y} - R_{Ky})\, z - ((R_{\nu z} - R_{Kz})\, y) \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle\Big] \\
&= \frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_K \Big[(R_{\mu y} - R_{Ky}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| z\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad - (R_{\mu z} - R_{Kz}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| y\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad - (R_{\nu y} - R_{Ky}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} z \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad + (R_{\nu z} - R_{Kz}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} y \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle\Big]
\end{aligned} \tag{5.27}$$

und die analogen Ausdrücke für die Ableitungen nach den y- und z- Komponenten des Magnetfeldes sind

$$\begin{aligned}
V_{\mu\nu}^{\mathrm{ECP},B_y} &= \frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_K \Big[(R_{\mu z} - R_{Kz}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| x\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad - (R_{\mu x} - R_{Kx}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| z\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad - (R_{\nu z} - R_{Kz}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} x \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad + (R_{\nu x} - R_{Kx}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} z \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle\Big]
\end{aligned} \tag{5.28}$$

$$\begin{aligned}
V_{\mu\nu}^{\mathrm{ECP},B_z} &= \frac{\mathrm{i}}{2c}\sum_K \Big[(R_{\mu x} - R_{Kx}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| y\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad - (R_{\mu y} - R_{Ky}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| x\hat{V}^{\mathrm{ECP},K} \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad - (R_{\nu x} - R_{Kx}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} y \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle \\
&\quad + (R_{\nu y} - R_{Ky}) \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^{\mathrm{ECP},K} x \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle\Big] .
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Erneut wird an dieser Stelle die Beziehung $\vec{r} = \vec{R}_\mu + \vec{r}_\mu$ ausgenutzt um die Integrale in den Gleichungen (5.27)-(5.29) umzuschreiben. Beispielsweise ist

$$\Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| z\hat{V}^K \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle = R_{\mu z} \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| \hat{V}^K \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle + \Big\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \Big| z_\mu \hat{V}^K \Big| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \Big\rangle . \tag{5.30}$$

Das erste Integral auf der rechten Seite von Gleichung (5.30) ist ein Standard ECP Integral. Beim zweiten Integral wurde die z-Komponente der Drehimpulsquantenzahl für die Basisfunktion $\chi_\mu^{\vec{B}=0}$ um 1 erhöht, da

$$\chi_\mu^{\vec{B}=0} z_\mu = x_\mu^l y_\mu^m z_\mu^{n+1} e^{-\zeta \vec{r}_\mu^2}. \tag{5.31}$$

Diese Art von Integralen werden mit einem anderen Vorfaktor auch für die Berechnung der kartesischen ECP Gradienten benötigt. Für die ECP Beiträge zu den chemischen Abschirmungskonstanten können also die Standard ECP Integral- und ECP Gradientenroutinen modifiziert werden. Dafür werden nun bei der Verwendung von ECPs zusätzlich die Routinen `cvw_ecp_int` und `cvw_ecp_grad` aufgerufen. Das Zusammensetzen der aufgrund des Kreuzproduktes resultierender Beiträge in den Gleichungen (5.27)-(5.29) erfolgt in den dafür modifizierten Routinen `ecp_int_ij` und `ecp_grad_ij`.

`cvw_ecp_int`: Berechnung der Standard ECP Integrale die für den ersten Term auf der rechten Seite von Gleichugn 5.30 benötigt werden. Die entsprechenden Beiträge für die Gleichungen (5.27)-(5.29) werden in der von `cvw_ecp_int` gerufenen Routine `ecp_int_ij` zusammengesetzt.

`cvw_ecp_grad`: Berechnung der Gradienten ECP Integrale die für den zweiten Term auf der rechten Seite von Gleichugn 5.30 benötigt werden. Die entsprechenden Beiträge für die Gleichungen (5.27)-(5.29) werden in der von `cvw_ecp_grad` gerufenen Routine `ecp_grad_ij` zusammengesetzt.

5.2.3 Testrechnungen

Zur Überprüfung der korrekten Implementierung der ECPs wurde das von drei 2-Phenylpyridin Liganden oktaedrisch koordinierte Cobaltatom ($Co(ppy)_3$) betrachtet. Der Komplex ist in Abbildung 5.4 oben links dargestellt. Durch das noch vergleichsweise leichte Cobaltatom kann die Rechnung unter Verwendung eines ECPs gut mit einer nichtrelativistischen All-Elektronen Rechnung verglichen werden, da relativistische Effekte hier - falls überhaupt - nur eine sehr kleine Rolle spielen. Die chemischen Abschirmungskonstanten der gesamten Verbindung (mit Ausnahme des Cobaltatoms), welche jeweils mit der entsprechenden Methode berechnet wurden, sind in der Graphik oben rechts in Abbildung 5.4 gegeneinander aufgetragen. Wie zu erkennen ist, wird eine sehr gute Übereinstimmung erhalten. Geringe Unterschiede ergeben sich auch durch die (hier notwendige) Verwendung unterschiedlicher Basissätze.

Erwartungsgemäß werden die größten Unterschiede für die Stickstoff- und Kohlenstoffatome erhalten, welche direkt an das Cobaltatom koordinieren. Der Einfluss des ECPs ist auf diese Atome am größten. Die Eichinvarianz der Implementierung lässt sich dadurch überprüfen, dass das Molekül im Raum verschoben wird. Dafür wurde eine weitere Berechnung durchgeführt in welcher das $Co(ppy)_3$ um 10 a.u. in Richtung der Raumdiagonalen verschoben wurde (siehe Abbildung 5.4 unten links). Es ist deutlich zu erkennen, dass für beide Rechnungen die selben Abschirmungskonstanten erhalten werden, was die Eichinvarianz der Implementierung bestätigt. Im Vergleich dazu wurde eine letzte Rechnung durchgeführt bei welcher der von van Wüllen hergeleitete Kommutator nicht berücksichtigt wurde (Abbildung 5.4 unten rechts). Die Abweichungen zwischen den beiden Rechnungen sind deutlich zu erkennen. Weiterhin kommt es zu einer Aufspaltung der chemischen Abschirmungskonstanten für chemisch äquivalente Atome, insbesondere der Stickstoff- und C1 Kohlenstoffatome, was zu unphysikalischen Ergebnissen führt. Die Berechnungen wurden unter Verwendung des BP86 Funktionals[73,74] und der def2-SV(P) Basis[75] für die All-Elektronen Rechnung bzw. der ECP10MDF Basis und ECP[76] für die ECP Rechnung, durchgeführt. Dabei wurde der SCF Energie-Konvergenzschwellwert auf $10^{-9}\,\mathrm{E_h}$ gesetzt und ein Gitter mittlerer Größe (Turbomole grid 3) für die numerische Integration[77] verwendet. Die Strukturparameter wurden mit einem Energie-Konvergenzschwellwert von $10^{-8}\,\mathrm{E_h}$ und einem Konvergenzschwellwert von $10^{-6}\,\mathrm{E_h/a_0}$ für den kartesischen Gradienten optimiert.

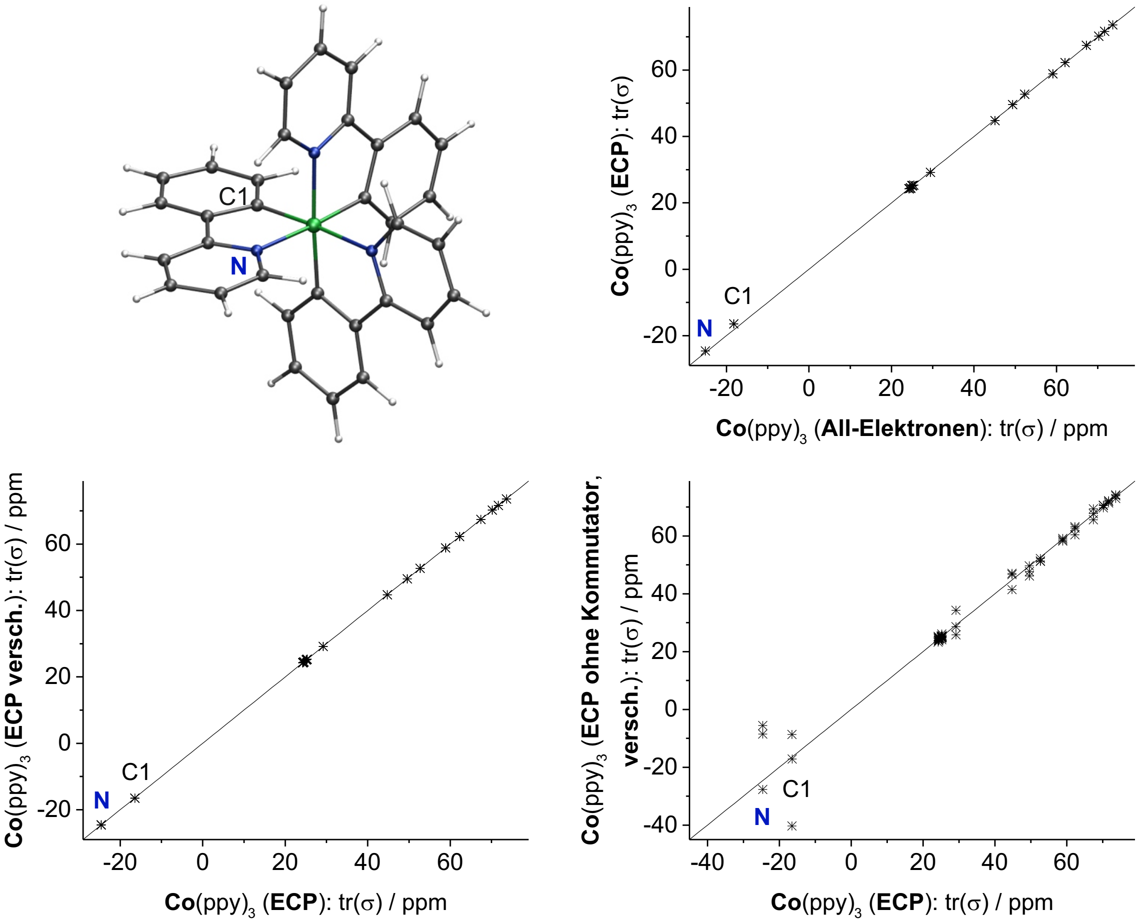


Abb. 5.4: Abbildung von $Co(ppy)_3$, ppy=2-Phenylpyridin (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau und Cobalt=grün, oben links). Chemische Abschirmungskonstanten von $Co(ppy)_3$ berechnet mit ECPs (y-Achse) aufgetragen gegen die chemischen Abschirmungskonstanten von $Co(ppy)_3$ berechnet mit einer All-Elektronen Basis (x-Achse) (oben rechts). Chemische Abschirmungen von $Co(ppy)_3$ berechnet mit ECPs, wobei das Molekül um 10 a.u. in Richtung der Raumdiagonalen verschoben wurde (y-Achse) aufgetragen gegen die chemischen Abschirmungskonstanten von $Co(ppy)_3$ berechnet mit ECPs, wobei das Co-Atom im Koordinatenursprung liegt (x-Achse) (unten links). Wie unten links, nur dass die chemischen Abschirmungskonstanten für das verschobene Molekül ohne den Beitrag durch den von van Wüllen hergeleiteten Kommutator berechnet wurden. (unten rechts)

Wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, lassen sich für Atome mit ECPs keine physikalisch sinnvollen absoluten chemischen Abschirmungskonstanten berechnen. Jedoch können die berechneten Abschirmungskonstanten gut mit experimentell gemessenen chemischen Verschiebungen korreliert werden. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn es sich dabei um ähnliche Systeme handelt. Um dies zu demonstrieren, wurden die Abschirmungskonstanten der Zinnatome in den Verbindungen SnH_4, $SnMeH_3$, $SnMe_2H_2$, $SnMe_3H$ und $SnMe_4$ mit ECPs berechnet. Die experimentell gemessenen chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen sind Referenz [78] entnommen. In Abbildung 5.5 sind die mit ECPs berechneten chemischen Abschirmungskonstanten gegen die experimentell gemessenen Daten aufgetragen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die berechneten Werte sehr gut mit den experimentellen Verschiebungen korrelieren lassen. Der Absolutwert der chemischen Verschiebung ist jedoch um 1-2 Größenordnungen kleiner, da die wesentlichen Beiträge der kernnahen Elektronen fehlen. Für diese Berechnungen gelten die selben, oben bereits erwähnten Einstellungen mit der Ausnahme, dass das TPSS Funktional[79] und die def2-TZVP Basis[75] verwendet wurden.

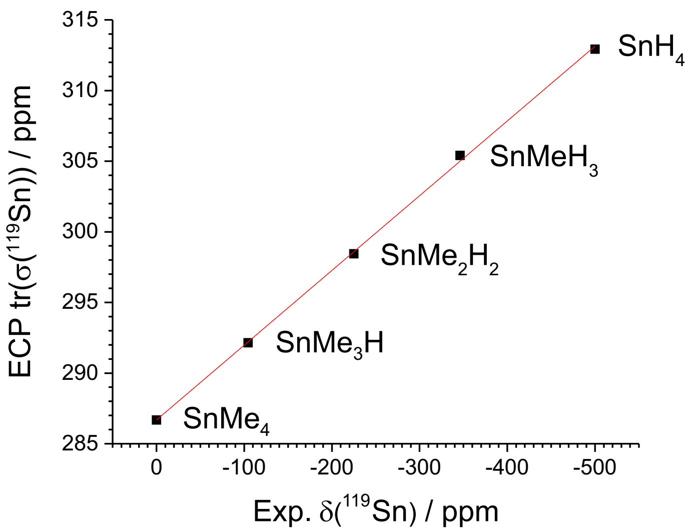


Abb. 5.5: Vergleich experimenteller ^{119}Sn Verschiebungen mit berechneten Abschirmungskonstanten mit ECPs. Die Absolutwerte der berechneten Abschirmungskonstanten sind um 1-2 Größenordnungen zu gering, jedoch lassen sie sich sehr gut mit den gemessenen Verschiebungen in Korrelation bringen.

5.3 Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren

Die *Vibrational Circular Dichroism* (VCD) Spektroskopie stellt eine wichtige Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration in chiralen Molekülen dar und erlangte in der näheren Vergangenheit immer mehr Beliebtheit. Wichtig hierbei ist das Zusammenspiel zwischen Theorie und Experiment. Nur durch Vergleich gemessener und berechneter VCD Spektren lassen sich klare Aussagen treffen. Dies gibt dem Chemiker damit aber auch ein wichtiges Werkzeug zur Bestimmung absoluter Konfigurationen in die Hand.[80]. Ein exemplarisches Beispiel ist in Abbildung 5.6 für Methyloxiran gezeigt. Die beiden Stereoisomere (R)- und (S)-Methyloxiran (a) besitzen das selbe Infrarot (IR) Spektrum (b) und lassen sich damit nicht unterscheiden. Anders im Fall der jeweiligen VCD Spektren. Da das Molekül nur ein stereogenes Zentrum besitzt, verhalten sich die beiden Stereoisomere wie Bild und Spiegelbild, sind also Enantiomere. Das Selbe trifft in diesem Fall auch auf die VCD Spektren zu. Die blaue Kurve ist das Spiegelbild der roten Kurve, wodurch die beiden Konfigurationen eindeutig voneinander unterschieden werden können.

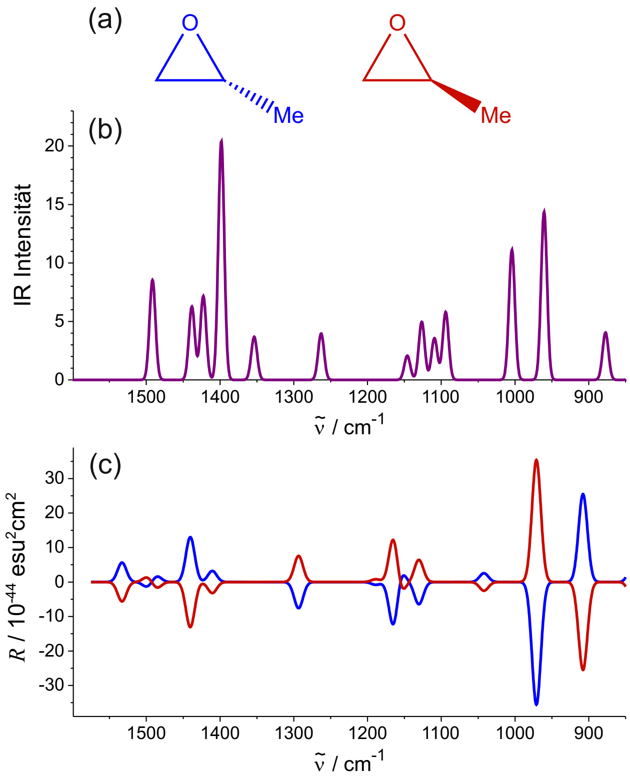


Abb. 5.6: Keilstrichformel von (R)- und (S)-Methyloxiran (a), simuliertes gemeinsames IR Spektrum (b) und die jeweils simulierten VCD Spektren (c).

Bei der Berechnung von VCD Spektren werden sowohl die Schwingungsfrequenzen als auch die magnetische Response des Moleküls auf ein externes Magnetfeld benötigt.[81] Insbesondere die Berechnung der Schwingungsfrequenzen ist besonders zeitaufwändig, sodass für größere Moleküle die DFT die Methode der Wahl ist. In einer ersten DFT Implementierung von Cheeseman *et al.*[82] wurde die Verlässlichkeit der Methode unter Verwendung von Hybridfunktionalen für das Oxiran gezeigt.

5.3.1 Theorie

Die im Experiment gemessenen Intensitäten der VCD Spektroskopie I_n sind proportional zu den in quantenchemischen Rechnungen zugänglichen Rotationsstärken R_n. Letztere werden aus dem Skalaprodukt vom elektrischen und vom magnetischen Übergangsdipolmoment, $\vec{\mu}_n^{\text{el}}$ und $\vec{\mu}_n^{\text{mag}}$, erhalten. Somit ergibt sich die VCD-Intensität

$$I_n \approx R_n = Im(\vec{\mu}_n^{\text{el}} \cdot \vec{\mu}_n^{\text{mag}}) \tag{5.32}$$

für einen Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand in den angeregten Schwingungszustand n.[83,84] Im Rahmen der harmonishen Näherung sind das elektrische und das magnetische Übergangsdipolmoment gegeben durch[82,85]

$$(\mu_n^{\text{el}})_\beta = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_n}} \sum_{K\alpha} P_{\alpha\beta}^K S_{K\alpha,n} \tag{5.33}$$

$$(\mu_n^{\text{mag}})_\beta = -\sqrt{2\hbar^3\omega_n} \sum_{K\alpha} M_{\alpha\beta}^K S_{K\alpha,n}. \tag{5.34}$$

Hierbei ist K die Zählvariable für die Atomkerne, α und β beschreiben kartesische Koordinaten, ω_n ist die Schwingungsfrequenz der n-ten Schwingung und $S_{K\alpha,n}$ ist die Transformationsmatrix von kartesichen zu Normalkoordinaten. Sowohl der sogenannte *Atomic Polar Tensor* (APT) (Gleichung (5.35)) als auch der sogenannte *Atomic Axial Tensor* (AAT) (Gleichung (5.36)) lassen sich in einen elektronischen und einen Kernbeitrag aufteilen

$$P_{\alpha\beta}^K = E_{\alpha\beta}^K + N_{\alpha\beta}^K \tag{5.35}$$

$$M_{\alpha\beta}^K = I_{\alpha\beta}^K + J_{\alpha\beta}^K. \tag{5.36}$$

Die Berechnung der Kernbeiträge

$$N_{\alpha\beta}^K = eZ_K\delta_{\alpha\beta} \tag{5.37}$$

$$J_{\alpha\beta}^{K} = \mathrm{i}\frac{eZ_K}{4\hbar c}\sum_{K}^{N_K}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}R_{K\gamma}^{0} \tag{5.38}$$

ist trivial. e ist die Elementarladung, Z_K ist die Ladung des Kerns K und $\delta_{\alpha\beta}$ ist das Kroneckerdelta. c ist die Lichtgeschwindigkeit und $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ ist der Levi-Civita-Permutationstensor. Die Position des Kerns K ist durch $R_{K\gamma}^{0}$ gegeben, wobei γ für eine der drei kartesischen Raumkoordinaten steht und die hochgestellte 0 symbolisiert die Auswertung in der Gleichgewichtsgeometrie.

Zur Berechnung der elektronischen Beiträge

$$E_{\alpha\beta}^{K} = \left(\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{occ}}}\frac{\partial\langle\phi_i|r_\beta|\phi_i\rangle}{\partial R_{K\alpha}}\right)_{\vec{R}^0} \tag{5.39}$$

$$I_{\alpha\beta}^{K} = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{occ}}} = \left\langle\left(\frac{\partial\phi_i}{\partial R_{K\alpha}}\right)_{\vec{R}^0}\middle|\left(\frac{\partial\phi_i}{\partial B_\beta}\right)_{\vec{B}=0}\right\rangle \tag{5.40}$$

ist ein deutlich größerer Aufwand erforderlich. Die ϕ_i sind die besetzten MOs. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, lasst sich die MO-Ableitung nach einer Komponente des externen magnetischen Feldes im Rahmen des CPHF-Formalismus als

$$\left(\frac{\partial\phi_i}{\partial B_\beta}\right)_{\vec{B}=0} = \phi_i^{B_\beta} = \sum_{\mu=1}^{N_{\mathrm{BF}}}\left[c_{\mu i}\chi_\mu^{B_\beta} + \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}}c_{\mu p}U_{ip}^{B_\beta}\chi_\mu\right] \tag{5.41}$$

ausdrücken. Die Koeffizientenmatrix $U_{ip}^{B_\beta}$ beschreibt die Änderung der Molekülorbitale durch die Störung des äußeren Magnetischen Feldes $\vec{B}$. Sie wird durch Lösen der entsprechenden CPHF-Gleichungen erhalten, ganz analog zur Vorgehensweise bei der Berechnung von NMR Abschirmkonstanten. Durch die Kombination der Gleichungen (5.40) und (5.41) wird der zu implementierende Ausdruck für den elektronischen Anteil des AAT erhalten

$$\begin{aligned} I_{\alpha\beta}^{K} = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{occ}}}\sum_{\mu,\nu=1}^{N_{\mathrm{BF}}}\Bigg[& c_{\mu i}c_{\nu i}\left\langle\chi_\mu^{R_{K\alpha}}|\chi_\nu^{B_\beta}\right\rangle + \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}}c_{\mu i}c_{\nu p}U_{ip}^{B_\beta}\left\langle\chi_\mu^{R_{K\alpha}}|\chi_\nu\right\rangle \\ & + \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}}c_{\mu i}c_{\nu p}U_{ip}^{R_{K\alpha}}\left\langle\chi_\mu|\chi_\nu^{B_\beta}\right\rangle + \sum_{p,q=1}^{N_{\mathrm{MO}}}c_{\mu p}c_{\nu q}U_{ip}^{R_{K\alpha}}U_{iq}^{B_\beta}\left\langle\chi_\mu|\chi_\nu\right\rangle\Bigg]. \end{aligned} \tag{5.42}$$

Durch die Koeffizientenmatrix $U_{ip}^{R_{K\alpha}}$ wird die Response der Wellenfunktion auf die Verrückung des Kerns K beschrieben. Analog zu $U_{ip}^{B_\beta}$ werden auch sie durch Lösen der entsprechenden CPHF-Gleichungen erhalten. Gebraucht werden sie ebenfalls zur Berechnung von Kraftkonstanten, wie sie im TURBOMOLE Modul `aoforce`[86] berechnet werden.

5.3.2 Implementierung

Die Implementierung zur Berechnung von VCD-Spektren lässt sich am Einfachsten durch folgende zwei Schritte realisieren. Im ersten Schritt wird die Koeffizientenmatrix $U_{ip}^{B_\beta}$ im Modul `mpshift` berechnet und auf der Festplatte gespeichert. Diese wird vom Modul `aoforce` eingelesen, welches ebenfalls alle notwendigen Integrale, die $U_{ip}^{R_{K\alpha}}$, den AAT (Gleichung 5.36) und den APT (Gleichung 5.35) berechnet. Letzterer wird bereits für die Berechnung von IR-Intensitäten benötigt und steht daher im Modul `aoforce` bereits zu Verfügung. Aus dem AAT und dem APT lassen sich schließlich die eigentlichen VCD-Intensitäten berechnen. Der Hauptaufwand liegt daher in der Implementierung des AAT nach Gleichung (5.42). Das Integral im vierten Term dieser Gleichung ist ein Standard Überlappungsintegral und das Integral im zweiten Term ist das nach den Kernkoordinaten abgeleitete Überlappungsintegral. Auch disese Integrale stehen im Modul `aoforce` bereits zur Verfügung. Die in Gleichung (5.42) auftretenden Integrale, welche die Ableitung nach dem externen Magnetfeld enthalten, lassen sich wie folgt umschreiben

$$\begin{aligned}\left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} | \chi_\nu^{B_x} \right\rangle &= \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} \left| \frac{\partial}{\partial B_x}\, \chi_\nu \right\rangle\right|_{\vec{B}=0} = \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| \frac{-\mathrm{i}}{2c}\left(R_{\nu y} z - R_{\nu z} y\right) \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\ &= \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(R_{\nu z} \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| y \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle - R_{\nu y} \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| z \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right).\end{aligned} \tag{5.43}$$

Analog ergeben sich die Ableitungen nach der y-

$$\left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} | \chi_\nu^{B_y} \right\rangle = \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(R_{\nu x} \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| z \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle - R_{\nu z} \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| x \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right) \tag{5.44}$$

und z-Komponente

$$\left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} | \chi_\nu^{B_z} \right\rangle = \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(R_{\nu y} \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| x \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle - R_{\nu x} \left\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha},\vec{B}=0} \left| y \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right). \tag{5.45}$$

Das zweite auftretende Integral (Term drei auf der rechten Seite in Gleichung (5.42)) ist für die einzelnen Komponenten gegeben durch

$$\begin{aligned}\left\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_x} \right\rangle &= \left\langle \chi_\mu \left| \frac{\partial}{\partial B_x}\, \chi_\nu \right\rangle\right|_{\vec{B}=0} = \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \frac{-\mathrm{i}}{2c}\left(R_{\nu y} z - R_{\nu z} y\right) \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\ &= \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(R_{\nu z} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| y \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle - R_{\nu y} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| z \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right),\end{aligned} \tag{5.46}$$

$$\left\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_y} \right\rangle = \frac{\mathrm{i}}{2c} \left(R_{\nu x} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| z \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle - R_{\nu z} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| x \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right), \tag{5.47}$$

$$\left\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_z} \right\rangle = \frac{\mathrm{i}}{2c} \left(R_{\nu y} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| x \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle - R_{\nu x} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| y \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right). \tag{5.48}$$

Die Integrale in den Gleichungen (5.43)-(5.48) lassen sich damit entsprechend durch eine Linearkombination von gewöhnlichen Dipolintegralen $\langle \chi_\mu | \vec{r} | \chi_\nu \rangle$ und nach den Kernkoodinaten abgeleiteten Dipolintegralen $\langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} | \vec{r} | \chi_\nu \rangle$ ausdrücken. Diese werden bereits im Modul `aoforce` berechnet und müssen daher nur auf geeignete Weise kombiniert werden, um die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Integrale zu erhalten. Mit den MO-Koeffizienten lassen sich die Integrale in den Termen drei und vier aus der *Cartesian Atomic Orbital* (CAO)-Basis in die MO-Basis transformieren und zusammenfassen[85]

$$\begin{aligned}
&\sum_{\mu,\nu=1}^{N_{\mathrm{BF}}} \left[\sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}} c_{\mu i} c_{\nu p} U_{ip}^{R_{K\alpha}} \left\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_\beta} \right\rangle + \sum_{p,q=1}^{N_{\mathrm{MO}}} c_{\mu p} c_{\nu q} U_{ip}^{R_{K\alpha}} U_{iq}^{B_\beta} \left\langle \chi_\mu | \chi_\nu \right\rangle \right] \\
&= \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}} U_{ip}^{R_{K\alpha}} S_{ip}^{B_\beta} + \sum_{p,q=1}^{N_{\mathrm{MO}}} U_{ip}^{R_{K\alpha}} U_{iq}^{B_\beta} \delta_{pq} \\
&= \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}} U_{ip}^{R_{K\alpha}} S_{ip}^{B_\beta} + \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}} U_{ip}^{R_{K\alpha}} U_{ip}^{B_\beta} \\
&= \sum_{p=1}^{N_{\mathrm{MO}}} U_{ip}^{R_{K\alpha}} \left(S_{ip}^{B_\beta} + U_{ip}^{B_\beta} \right).
\end{aligned} \tag{5.49}$$

Die Abbildung 5.7 zeigt wieder eine schematische Darstellung der wichtigsten Routinen für die Berechnung von VCD-Spektren. Ihre genaue Funktion wird im Folgenden erläutert.

`wrumunu`: Transformation der $U_{ip}^{B_\beta}$ in die CAO-Basis. Anschließend werden die $U_{\mu\nu}^{B_\beta}$ in der Datei `umunu` auf der Festplatte gespeichert.

`scf2nd`: Übergeordnete Routine zur Lösung der CPHF-Gleichungen für die $U_{ip}^{R_{K\alpha}}$.

`dipai`: Berechnung der Integrale in den Gleichungen (5.46) bis (5.48) aus den Dipolintegralen.

`dinumu`: Übergeordnete Routine zur Berechnung der Dipolintegrale und der nach den Kernkoordinaten abgeleiteten Dipolintegrale.

`dipdrv`: Berechnung der Integrale in den Gleichungen (5.43) bis (5.45) aus den nach den Kernkoordinaten abgeleiteten Dipolintegralen für den ersten Term auf der rechten Seite von Gleichung (5.42).

`gocart`: Berechnung der ungestörten Überlappungsmatrix.

`dipsijxi`: Übergeordnete Routine zur Berechnung des Produkts $U_{ij}^{R_{K\alpha}}\left(S_{ij}^{B_\beta}+U_{ij}^{B_\beta}\right)$ aus Gleichung (5.49) bzw. der Terme drei und vier aus der Gleichung (5.42) für den besetzt-besetzt Block. $S_{ij}^{B_\beta}+U_{ij}^{B_\beta}$ wird in `rdumunu` berechnet, das Produkt in `mijxidip`.

`rdumunu`: Einlesen der $U_{\mu\nu}^{B_\beta}$ aus der Datei `umunu`. Anschließend erfolgt die Rücktransformation in die MO-Basis sowie die Zerlegung in den besetzt-besetzt bzw. besetzt-virtuell Block. Des Weiteren werden an dieser Stelle auch die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Überlappungsmatrizen aus den Gleichungen (5.46) bis (5.48) in die MO-Basis transformiert. Schließlich erfolgt die Berechnung von $S_{ij}^{B_\beta}+U_{ij}^{B_\beta}$ und $S_{ia}^{B_\beta}+U_{ia}^{B_\beta}$.

`mijxidip`: Eigentliche Berechnung des Produkts $U_{ij}^{R_{K\alpha}}\left(S_{ij}^{B_\beta}+U_{ij}^{B_\beta}\right)$ für den besetzt-besetzt Block.

`dipuaixi`: Übergeordnete Routine zur Berechnung des Produkts $U_{ia}^{R_{K\alpha}}\left(S_{ia}^{B_\beta}+U_{ia}^{B_\beta}\right)$ aus Gleichung (5.49) bzw. der Terme drei und vier aus der Gleichung (5.42) für den besetzt-virtuell Block. $S_{ia}^{B_\beta}+U_{ia}^{B_\beta}$ wird in `rdumunu` berechnet, das Produkt in `maixidip`.

`maixidip`: Eigentliche Berechnung des Produkts $U_{ia}^{R_{K\alpha}}\left(S_{ia}^{B_\beta}+U_{ia}^{B_\beta}\right)$ für den besetzt-virtuell Block.

`vibro`: Übergeordnete Routine zur Berechnung des APT, der VCD-Rotationsstärken und Ausgabe der Ergebnisse.

`prtnpr`: Übergeordnete Routine zur Steuerung der Ergebnisausgabe.

`wrtfrq`: Ausgabe der VCD-Rotationsstärken in der Datei `vibspectrum` in $1\times10^{-44}\,\mathrm{esu^2cm^2}$.

`vibfrq`: Übergeordnete Routine zur Berechnung des APT, der VCD-Rotationsstärken und Ausgabe der Ergebnisse.

`rotvib`: Berechnung des APT nach Gleichung (5.35) aus den nach den Kernkoordinaten abgeleiteten Dipolintegralen mit anschließender Transformation von kartesischen Koordinaten auf Normalkoordinaten nach Gleichung (5.33) `mkvcd`: Berechnung der eigentlichen VCD-Rotationsstärken aus den bisherigen Zwischengrößen. Zuerst werden die nach den Komponenten der Kernkoordinaten abgeleitete Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu}^{R_{K\alpha}} = \left\langle \chi_{\mu}^{R_{K\alpha}} | \chi_{\nu} \right\rangle$ und $U_{\mu\nu}^{B_\beta}$ in der CAO-Basis aus den Dateien `dS` und `umunu` eingelesen. Diese werden für den zweiten Term des AAT auf der rechten Seite von Gleichung (5.42) benötigt. Anschließend wird das Produkt $U_{\mu\nu}^{B_\beta} S_{\mu\nu}^{R_{K\alpha}}$ gebildet. Als letzter für den AAT verbleibender Term, wird der triviale Kernbeitrag nach Gleichung (5.38) berechnet. Aus allen bisher berechneten Zwischengrößen (Term eins: `dipdrv`, Term zwei: `mkvcd`, Term drei und vier: `dipsijxi` und `dipsijxi`, Kernbeitrag: `mkvcd`) kann schließlich der gesamte AAT gebildet werden. Nach der Transformation des AAT von kartesischen Koordinaten auf Normalkoordinaten (Gleichung (5.34)) werden die Rotationsstärken durch Skalarmultiplikation des AAT mit dem APT nach Gleichung (5.32) erhalten.

`prtram`: Ausgabe der VCD-Rotationsstärken in der Standard Programmausgabe in $1{\times}10^{-44}\,\mathrm{esu^2cm^2}$.

5.3.2.1 Symmetrieausnutzung

Nur wenige chirale Moleküle besitzen eine Symmetrie. Sie gehören alle zu den Punktgruppen C_n, D_n, T, O oder I und besitzen damit nur Drehachsen als Symmetrieelemente. Die bereits bestehende Implementierung der Symmetrieausnutzung[87] für die Module `mpshift` und `aoforce` kann auch für die Berechnung von VCD Spektren verwendet werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Symmetrieausnutzugn im Modul `mpshift` keine Punktgruppen mit reduziblen e-Darstellungen unterstützt, was die Punktgruppen $C_{\mathrm{n}>2}$ und T unter den chiralen Punktgruppen betrifft. In diesen Fällen werden die MO-Koeffizienten nach C_1 transformiert und `mpshift` wird ohne Symmetrieausnutzung verwendet. Die $U_{pi}^{B_\beta}$ Koeffizienten werden in die CAO-Basis transformiert, bevor sie für die Weiterverarbeitung im Modul `aoforce` auf der Festplatte gespeichert werden. Letzteres unterstützt die volle Symmetrieausnutzung, was wichtig ist, in Anbetracht der Tatsache, dass dies den zeitbestimmenden Schritt darstellt. In `aoforce` erfolgt die Berechnung der $U_{pi}^{R_{K\alpha}}$, die $U_{pi}^{B_\beta}$ werden von der Festplatte eingelesen und für die volle Symmetrieausnutzung in die *Symmetry Adapted Orbital* (SAO)-Basis transformiert. Abschließend erfolgt die Berechnung der VCD-Intensitäten.

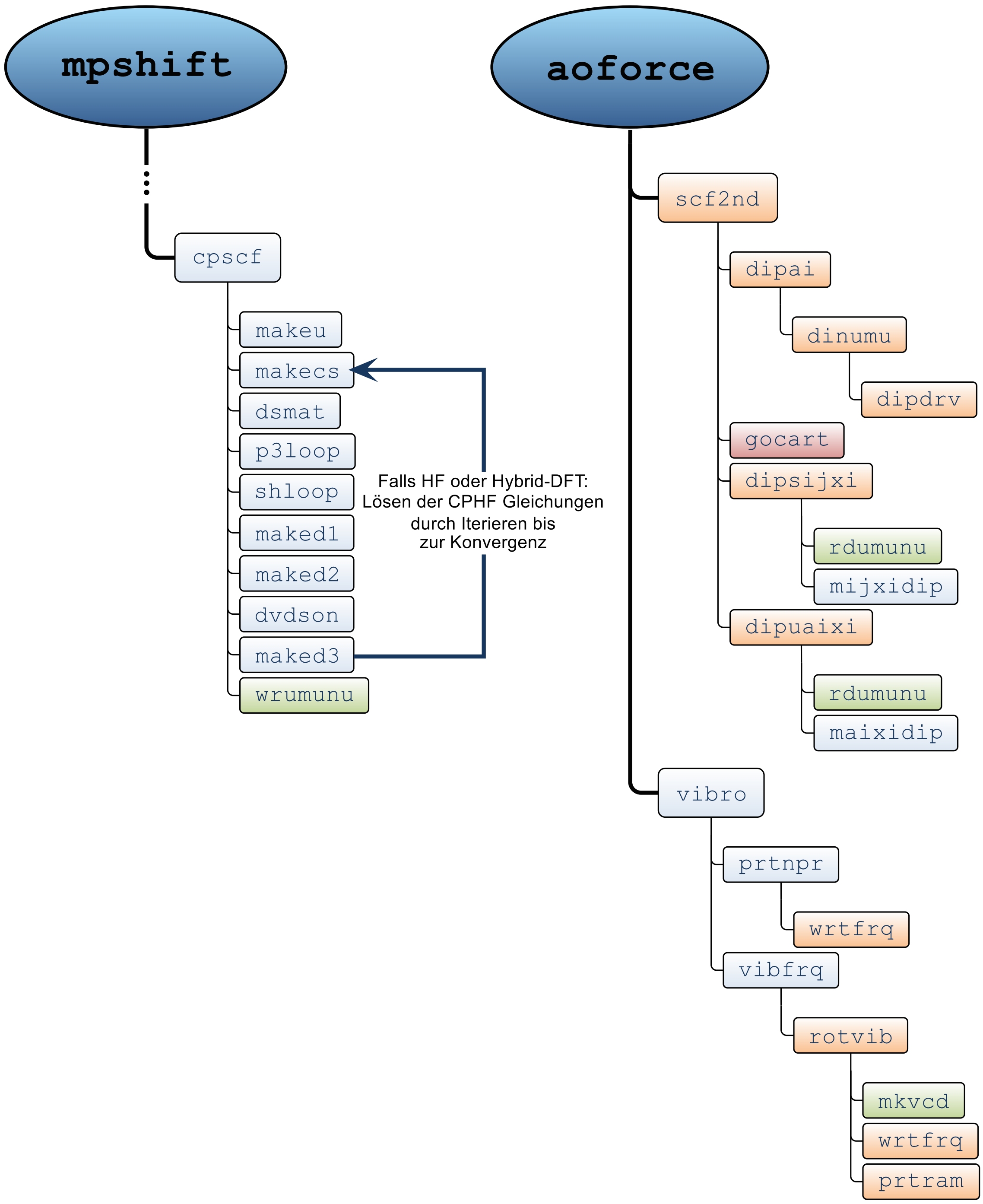


Abb. 5.7: Schematische Darstellung der wichtigsten Routinen für die Berechnung von VCD-Intensitäten in den Modulen `mpshift` und `aoforce`. Alte Routinen sind in blau, neue Routinen in grün, modifizierte Routinen in orange und unverändert übertragene Routinen in rot dargestellt.

5.3.3 GALLIER: Visualisierung von VCD Spektren

Zur Visualisierung der berechneten VCD-Intensitäten und um sich einen schnellen, ersten Eindruck vom VCD-Spektrum verschaffen zu können, wurde das Pythonskript ***G****aussian* ***A****nd* ***L****orentzian* ***LI****ne* ***E****nlarging* ***R****outine* (GALLIER) erstellt. Die berechneten VCD-Intensitäten und die korrespondierenden Frequenzen werden von dem Skript eingelesen und können im Anschluss daran mit gauß- oder lorentzförmigen Kurven verbreitert werden, wodurch ein simuliertes Spektrum erhalten wird. Der Benutzer hat dabei die Wahl ob nur die Intensitäten, nur das simulierte Spektrum oder beides visualisiert werden soll. Standardmäßig wird dafür die von `aoforce` ausgegebene Datei `vibspectrum` eingelesen, wodurch auch simultan (oder ausschließlich) das Infrarotspektrum des untersuchten Moleküls visualisiert werden kann. Außerdem besteht zusätzlich die Möglichkeit eine beliebige x, y-Datei einzulesen um ein beliebiges Spektrum zu simulieren. GALLIER erzeugt dafür ein Eingabeskript für das Visualisierungsprogramm gnuplot[88], sowie eine Datei mit den Rohdaten für jedes beliebige Visualisierungsprogramm. Die Halbwertsbreite sowie der zu zeichnende Bereich des Spektrums können direkt in GALLIER ausgewählt werden.

5.3.4 Testrechnungen

Die Implementierungen von Cheeseman[82] und Nicu[85] wurden mehrfach auf kleinere und mittlere Moleküle angewendet. In einer kleinen Auswahl gehören dazu beispielsweise die stereochemische Analyse von Glycerophospholipiden[89], die gemeinsame theoretische und experimentelle Untersuchung struktureller und spektroskopischer Eigenschaften von Cumarin 343 Fluoroionophoren[90] oder die Aufklärung der absoluten Konfiguration des für den Geschmack von Wein verantwortlichen Iyoniresinols.[91] Als Repräsentant eines der größten Moleküle, für welche ein VCD Spektrum berechnet wurde, steht das Cryptophan-A (CPA) (Abbildung 5.10). Dies beinhaltet 66 nicht Wasserstoffatome und wurde mit einem Hybridfunktional und einer double-ζ Basis berechnet.[92]. Durch die erfolgte Implementierung von ECPs im Modul `mpshift`, lassen sich mit TURBOMOLE nun auch VCD Spektren für Moleküle mit schweren Elementen berechnen, wodurch relativistische Effekte mit einbezogen werden können. Ein Beispiel dafür stellt das in Abbildung 5.8 gezeigte Ir(ppy)$_3$, ppy=2-Phenylpyridin dar. Dafür und für CPA wurde im Folgenden der Einfluss des gewählten Funktionals und der gewählten Basis auf die Qualität des berechneten Spektrums aber auch auf die Gesamtrechenzeit untersucht. Als typische Repräsentanten von reinen und Hybridfunktionalen wurden BP86[73,74] und B3LYP[93] in den Kombinationen mit den Basissätzen def2-SV(P) und def2-TZVP[75] verwendet. Erneut wurde der SCF Energie-Konvergenzschwellwert auf $10^{-9}\,E_h$ gesetzt und TURBOMOLEs grid 3 für die numerische Integration[77] verwendet. Die Strukturparameter wurden mit einem Energie-Konvergenzschwellwert von $10^{-8}\,E_h$ und einem Konvergenzschwellwert von $10^{-6}\,E_h/a_0$ für den kartesischen Gradienten optimiert.

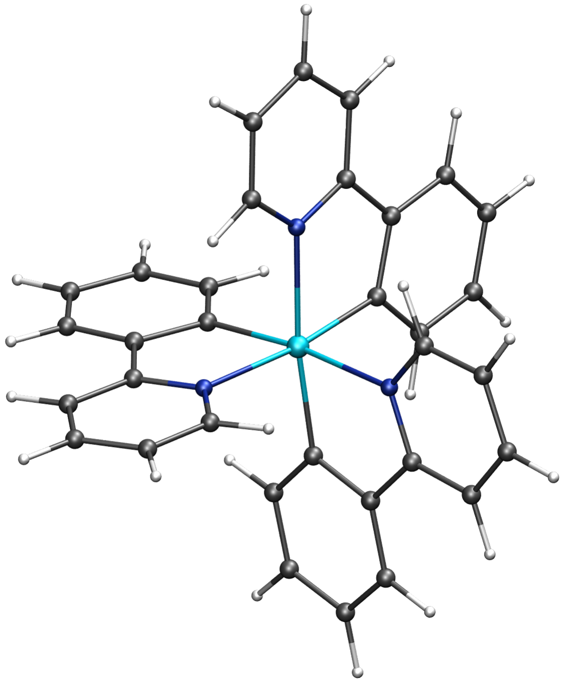


Abb. 5.8: Abbildung von $Ir(ppy)_3$, ppy=2-Phenylpyridin (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau und Iridium=cyan).

In Abbildung 5.9 sind die VCD Spektren von $Ir(ppy)_3$ für die Kombinationen BP86/def2-TZVP, BP86/def2-SV(P), B3LYP/def2-TZVP und B3LYP/def2-SV(P) dargestellt. Abbildung 5.11 zeigt die äquivalenten Spektren für das CPA Molekül zusammen mit dem experimentellen Spektrum welches Referenz [92] entnommen ist. Wie anhand der Spektren beider Moleküle zu erkennen ist, können die qualitativen Eigenschaften dieser als weitgehend unabhängig von den Funktionalen aber auch von den Basissätzen angenommen werden. Im Fall von CPA sind die Unterschiede untereinander jedenfalls deutlich kleiner als der Unterschied zum experimentellen Spektrum. Wie bei IR Spektren sind die Frequenzen die mit BP86 erhalten wurden, im Vergleich zu denen mit B3LYP leicht rotverschoben. Beim Vergleich berechneter Spektren mit experimentell gemessener Spektren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration ist die Kombination BP86/def2-SV(P) daher nicht weniger gut als die Kombination B3LYP/def2-TZVP. Dieser Befund hat ganz klare Vorteile im Bezug

auf die Effizienz der Berechnungen, wie anhand Tabelle 5.1 deutlich wird. Die Berechnung des VCD Spektrums für Ir(ppy)$_3$ mit der Kombination B3LYP/def2-TZVP benötigt 166 h auf einer einzelnen CPU, BP86/def2-TZVP nur noch 17.5 h und BP86/def2-SV(P) nur noch 2.2 h, was nur noch etwa 1.3 % der ersten Rechnung darstellt. Klar ist außerdem, dass die Rechenzeit bei weitem durch den zweiten Schritt zur Berechnung der Kraftkonstanten (Modul `aoforce`) dominiert wird. Die Berechnung der magnetischen Response im Modul `mpshift` benötigt dahingegen lediglich 2 bis 5 % der Gesamtrechenzeit.
Durch die Symmetrieausnutzung kann die Rechenzeit weiter verkürzt werden. Die Berechnung des VCD Spektrums von Ir(ppy)$_3$ unter Ausnutzung der C_3 Symmetrie reduziert die Gesamtrechenzeit um einen Faktor 1.6 bis 2.0. Dies ist weniger als die Ordnung der Punktgruppe was vermutlich daran liegt, dass die Spalten der reduziblen e-Darstellung, wie sie in der Punktgruppe C_3 enthalten ist, separat behandelt werden müssen. Besser sieht es im Fall von CPA aus. Hier wird eine Reduzierung der Rechenzeit um einen Faktor nahe der Ordnung der Punktgruppe (6) erhalten. Ein zusätzlicher Zeitgewinn kann durch eine moderate Parallelisierung erreicht werden und ist insbesondere bei größeren Verbindungen wie dem CPA von Vorteil. An dieser Stelle sei angemerkt, dass das Modul `mpshift` zu dem Zeitpunkt als diese Rechnungen durchgeführt wurden noch nicht parallel ausgeführt werden konnte. Die in Tabelle 5.1 angegebene Anzahl an CPUs bezieht sich damit immer auf das Modul `aoforce`. Die Rechenzeiten für das Ausführen von `aoforce` auf 4 CPUs sind ebenfalls in der Tabelle angegeben. Dabei wird eine Reduzierung der Gesamtrechenzeit um den Faktor von etwa 3.5 erhalten. Zusätzlich ist noch die Beschleunigung der Berechnung für die Kombination BP86/def2-TZVP/C_1 angegeben. Diese beträgt 6.9 bzw. 11.3 auf 8 bzw. 16 CPUs.

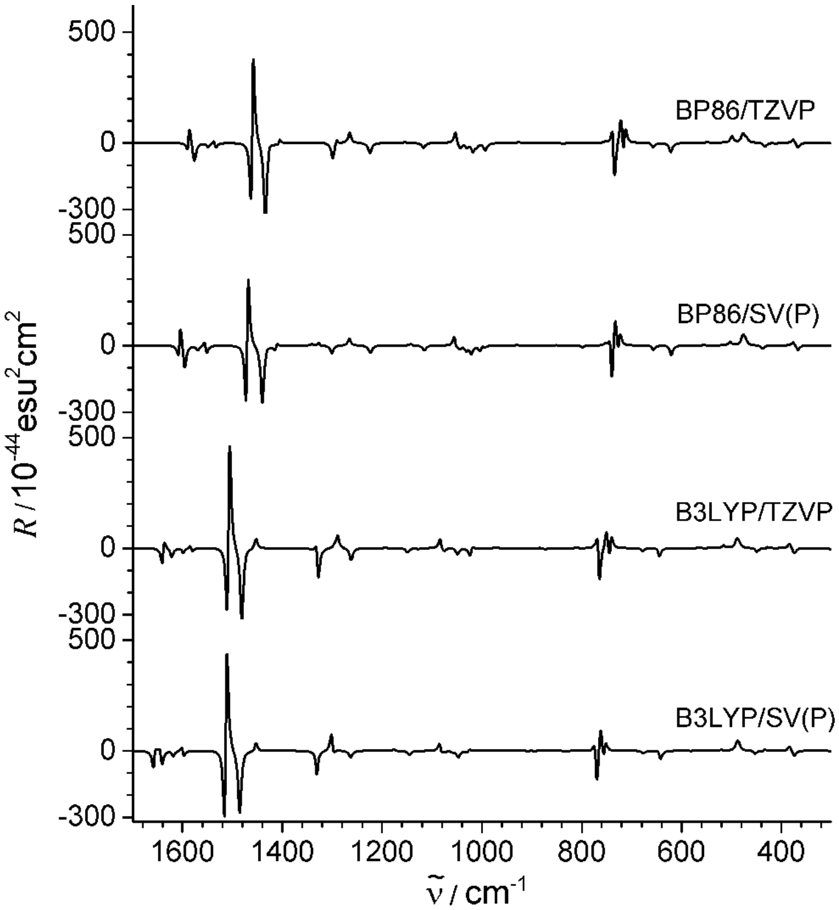


Abb. 5.9: Simulierte VCD Spektren von Ir(ppy)$_3$ für die folgenden Funktional und Basissatz Kombinationen: BP86/def2-TZVP, BP86/def2-SV(P), B3LYP/def2-TZVP und B3LYP/def2-SV(P). Zur Verbreiterung der Linien wurden Lorentzkurven verwendet. Die Halbwertsbreite beträgt 4 cm^{-1}.

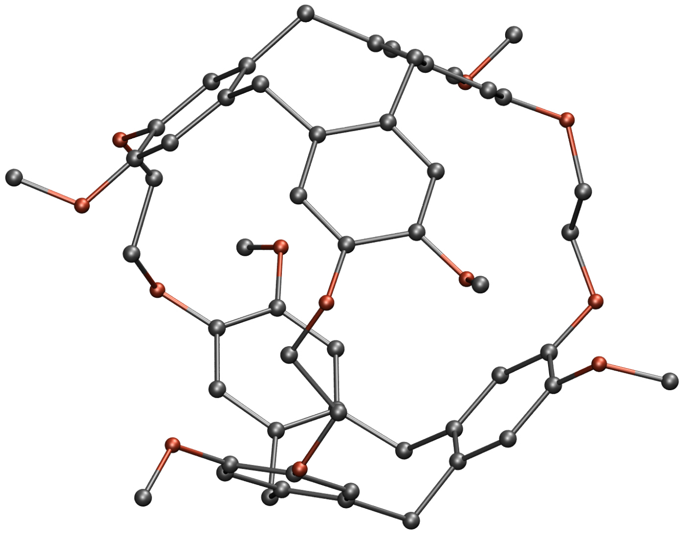


Abb. 5.10: Abbildung von CPA (Kohlenstoff=grau, Sauerstoff=rot). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Veranschaulichung bei der Abbildung weg gelassen.

Tab. 5.1: Rechenzeiten in Stunden für $Ir(ppy)_3$ und CPA für unterschiedliche Einstellungen der Rechenparameter. N_{CPU} entspricht der Anzahl an verwendeten CPUs für den `aoforce` Schritt. Die Berechnungen wurden auf einem Intel®Xeon®Prozessor E5-2687W v2, 3.4 GHz durchgeführt.

Funktional	Basis	N_{BF}	Symmetrie	N_{CPU}	Wall Zeit	`mpshift` (CPU)	`aoforce` (CPU)	`aoforce` (wall)
			$Ir(ppy)_3$, ppy=2-Phenylpyridin					
B3LYP	TZVP	1300	C_3	1	166.09	4.91	161.05	161.18
B3LYP	SV(P)	577	C_3	1	10.37	0.29	10.07	10.08
B3LYP	SV(P)	577	C_1	1	16.68	0.29	16.27	16.39
BP86	TZVP	1300	C_3	1	17.49	0.89	16.59	16.60
BP86	SV(P)	577	C_3	1	2.17	0.08	2.09	2.09
BP86	SV(P)	577	C_1	1	4.45	0.08	4.36	4.37
			Cryptophane-A					
B3LYP	TZVP	2370	D_3	4	92.1	2.58	352.70	89.47
B3LYP	SV(P)	1032	D_3	4	5.67	0.14	21.30	5.53
B3LYP	SV(P)	1032	D_3	1	19.24	0.14	18.94	19.10
B3LYP	SV(P)	1032	C_1	4	22.93	0.80	86.09	22.13
B3LYP	SV(P)	1032	C_1	1	105.87	0.80	104.98	105.07
BP86	TZVP	2370	D_3	4	11.16	0.45	34.53	10.71
BP86	TZVP	2370	D_3	1	34.18	0.45	33.36	33.73
BP86	TZVP	2370	C_1	4	48.16	2.70	174.58	45.46
BP86	TZVP	2370	C_1	1	180.2	2.70	177.22	177.50
BP86	SV(P)	1032	D_3	4	1.21	0.04	3.65	1.17

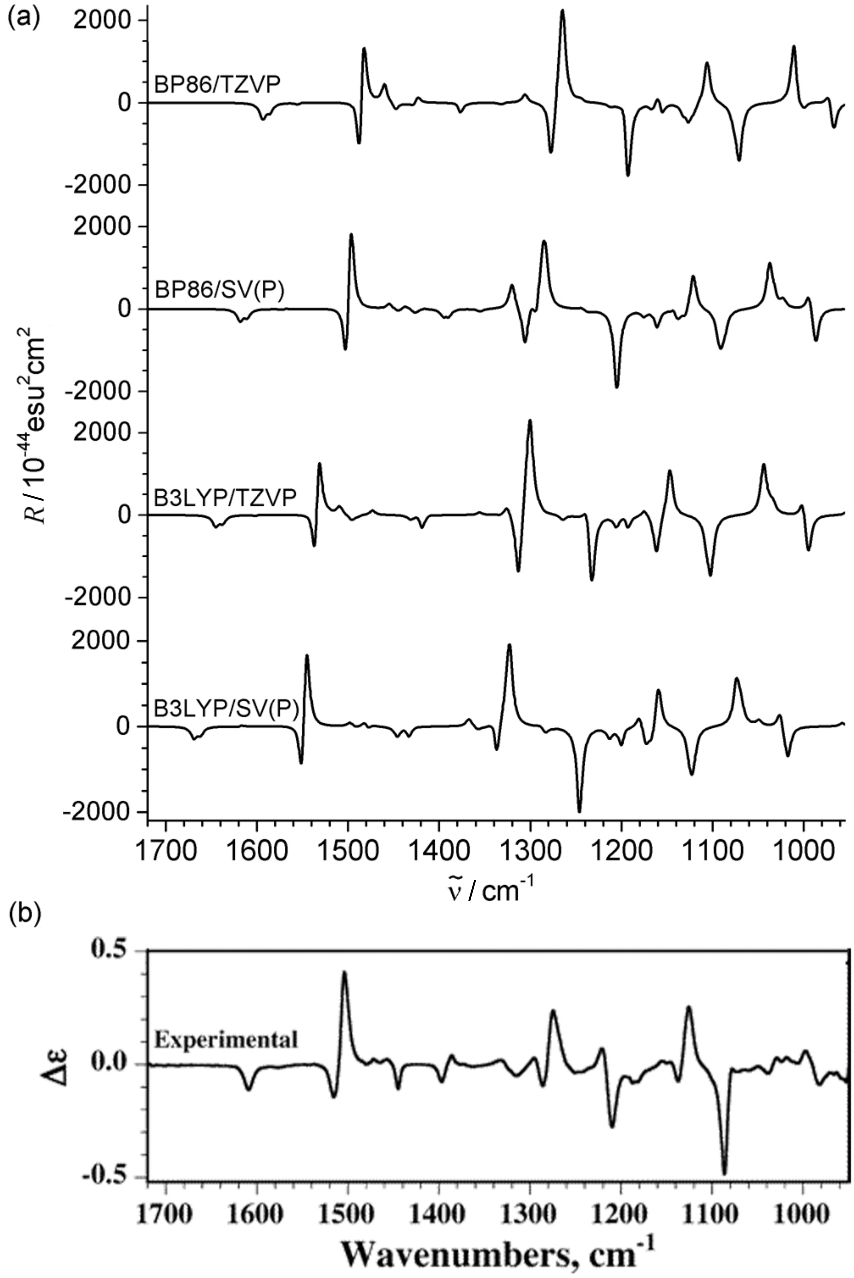


Abb. 5.11: Simulierte VCD Spektren von CPA für die folgenden Funktional und Basissatz Kombinationen: BP86/def2-TZVP, BP86/def2-SV(P), B3LYP/def2-TZVP und B3LYP/def2-SV(P) (a). Zur Verbreiterung der Linien wurden Lorentzkurven verwendet. Die Halbwertsbreite beträgt 4 cm^{-1}. Das experimentelle Spektrum (b) ist aus Referenz [92] entnommen.

Als illustratives Beispiel und zur Untersuchung des Skalierungsverhaltens wurden die VCD-Spektren von großen Kohlenstoffclustern mit I (aber nicht I_h) Symmetrie berechnet. Die Cluster C_{140}^{2+}, C_{260}^{2+}, C_{380}^{2+}, C_{420} und C_{620}^{2+} sind in Abbildung 5.12 gezeigt, die mit BP86/def2-SV(P) berechneten VCD Spektren in Abbildung 5.13. Im Falle des C_{620}^{2+} entspricht dies 8680 Basisfunktionen und ist nach meinem Kenntnisstand das gößte Molekül für das ein VCD Spektrum berechnet wurde. Alle Berechnungen wurden auf einer CPU durchgeführt. Abbildung 5.14 zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung der Rechenzeiten gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome. Die durch lineare Anpassung erhaltenen Steigungen sind 2.27 ± 0.05 für `mpshift` bzw. 3.49 ± 0.16 für `aoforce`. Das Gesamtskalierungsverhalten ist damit etwas schlechter als $\mathcal{O}(N^3)$ und sehr dicht beim Skalierungsverhalten für die Berechnung von IR-Spektren. Der zusätzliche Aufwand für die Berechnung der VCD-Spektren im Vergleich zu letzteren liegt im Wesentlichen am `mpshift` Schritt. Dessen Beitrag zur Gesamtrechenzeit ist gering und nimmt mit steigender Systemgröße ab. So wurden beispielsweise für den größten Cluster 4.4 h für den `mpshift` Schritt und 35 Tage für den `aoforce` Schritt benötigt. Die gezeigten VCD-Spektren sind charakteristisch für die jeweilige Verbindung, lassen jedoch keinen systematischen Trend erkennen.

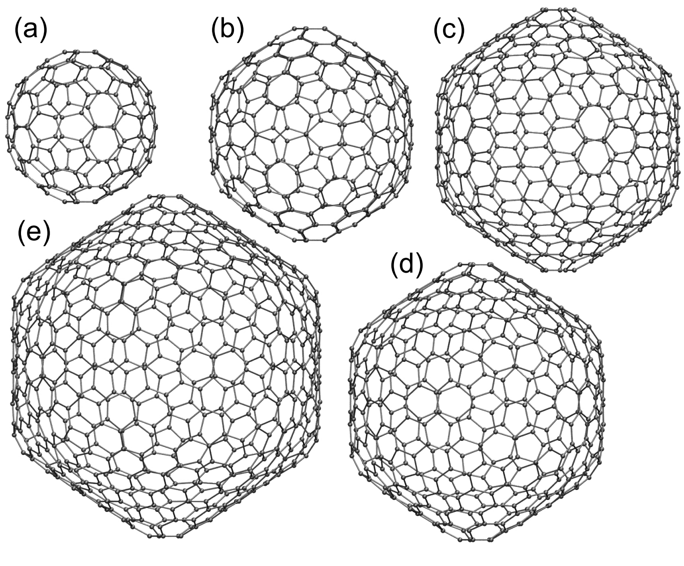


Abb. 5.12: Abbildung von ikosaedrischen Kohlenstoffclustern mit I- aber nicht I_h-Symmetrie: C_{140}^{2+} (a), C_{260}^{2+} (b), C_{380}^{2+} (c), C_{420} (d) und C_{620}^{2+} (e).

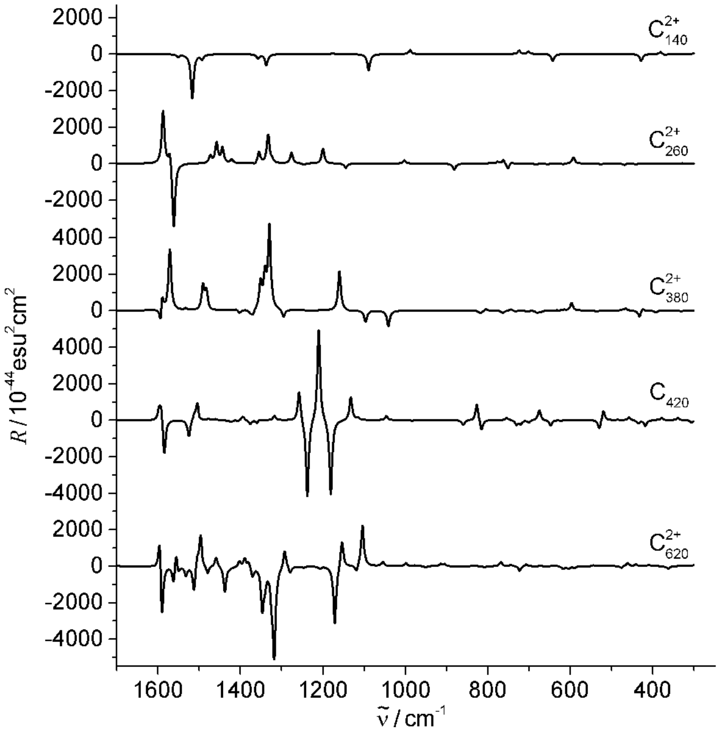


Abb. 5.13: Simulierte VCD Spektren von C^{2+}_{140}, C^{2+}_{260}, C^{2+}_{380}, C_{420} und C^{2+}_{620} mit BP86/def2-SV(P). Zur Verbreiterung der Linien wurden Lorentzkurven verwendet. Die Halbwertsbreite beträgt $4\,\mathrm{cm}^{-1}$.

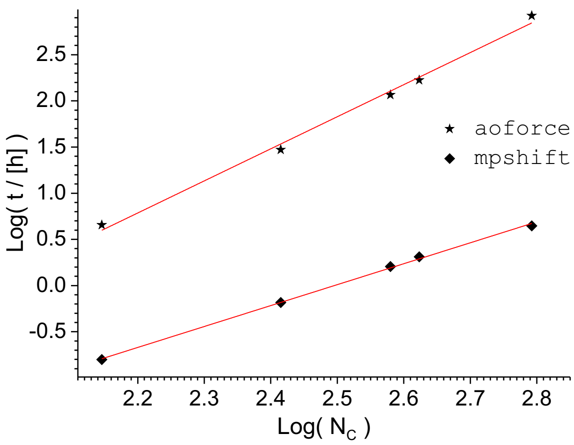


Abb. 5.14: Logarithmische Auftragung der CPU Rechenzeit für die beiden Module `aoforce` (Sterne) und `mpshift` (Quadrate) gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in den ikosaedrischen Kohlenstoffclustern. Die Gesamtrechenzeiten (`mpshift` + `aoforce`) betragen 4.7 / 30.2 / 117.5 / 169.7 / 856.8 für die Cluster mit 140 / 260 / 380 / 420 / 620 Kohlenstoffatomen. Eine lineare Anpassung liefert eine Steigung von 2.27 ± 0.05 für `mpshift` und 3.49 ± 0.16 für `aoforce`.

5.4 meta-GGA Funktionale

In Zusammenarbeit mit Fabian Mack wurde das `mpshift` Modul um die Möglichkeit erweitert, MGGA-Funktionale bei der Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten zu verwenden. Die eigentliche Implementierung erfolgte dabei im Wesentlichen durch Fabian Mack. Zunächst wurden dafür die niedrig skalierenden DFT Routinen in das Modul `mpshift` übertragen und für die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten angepasst. Eine kurze Beschreibung dieser niedrig skalierenden Routinen ist in Referenz [86] zu finden. Die zusätzlichen Terme die bei der Funktionalableitung nach den Komponenten des Magnetfeldes bei der Verwendung von MGGA-Funktionalen (siehe Gleichung (2.125) bzw. (2.128)) auftreten, mussten neu programmiert werden. Dafür wurde die neue Routine `csmoper` angelegt. Im Detail ist die Implementierung sowie der Aufbau der Routine in Referenz [50] beschrieben. Die Genauigkeit der Berechnung von chemischen Verschiebungen mit MGGA-Funktionalen wurde für ^{13}C, ^{19}F und ^{31}P Verschiebungen getestet und mit GGA Funktionalen verglichen[94] und ist ausführlich im nächsten Kapitel beschrieben.

6 Effizienz und Genauigkeit

In diesem Kapitel soll die Genauigkeit bei der Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten mit unterschiedlichen Funktionaltypen überprüft und die Effizienz der in dieser Arbeit implementierten Verfahren demonstriert werden. Im Detail wurden dafür die ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F und ^{31}P Verschiebungen in einem Testsatz von Molekülen untersucht.[94] Zur Überprüfung der Genauigkeit der neu implementierten MGGA Funktionale wurden zunächst die Berechnungen mit den Funktionalen TPSS und TPSSh mit den Ergebnissen einer CCSD(T)/cc-pVQZ Rechnung verglichen. Das grundsätzliche Vorgehen entspricht dem in Referenz [95], d.h es wurden die selben Verbindungen mit den gleichen Strukturparametern verwendet. Diese wurden der Homepage von Professor Ochsendeld[96] entnommen. Alle Berechnungen wurden mit den def2-SVP und def2-TZVP Basissätzen[75] und TURBOMOLEs grid 3[77] für die numerische Integration durchgeführt. Analog zu Referenz [97] wurde bei diesen Berechnungen auf die RI Näherung verzichtet. Als wichtigste Größe für den Vergleich kann die Standardabweichung angesehen werden[95]. Diese Größe wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels daher als „Fehler“ bezeichnet.
Unter Verwendung der größeren def2-TZVP Basis ergeben sich Fehler in den Abschirmungskonstanten des Wasserstoffs von 0.23 ppm bzw. 0.20 ppm für das TPSS bzw. TPSSh Funktional. Dies liegt sehr nahe an den 0.23 ppm die für das PBE0 Funktional erhalten wurden und sind etwas besser als die 0.32 ppm für das PBE Funktional. Die Fehler für die Abschirmungskonstanten des Kohlenstoffs liegen bei 4.1 ppm bzw. 3.2 ppm für TPSS bzw. TPSSh und sind damit etwas besser als PBE (4.8 ppm) bzw. PBE0 (4.2 ppm) Bei der Verwendung der kleineren def2-SVP Basis steigen die Fehler für die MGGA Funktionale. Unerwarteterweise verringern sich die Fehler dabei insbesondere für das PBE Funktional, was auf eine Fehlerkompensation zurück zu führen sein muss. Die mittlere absolute Abweichung (MAA), die Standardabweichung (SA) und die maximale absolute Abweichung (Max.A) sind zusammen mit den einzelnen Ergebnissen inden Tabellen 10.4 für Wasserstoff und 10.3 für Kohlenstoff aufgelistet.

Ein etwas pragmatischerer Ansatz ist nicht der Vergleich mit Ergebnissen aus Berechnungen einer genaueren Methode, sondern vielmehr der Vergleich mit experimentell gemessenen Daten. Dies beinhaltet damit neben der eigentlichen Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten auch ein vorhergehendes Optimieren der Strukturparameter mit der selben Kombination von Basissatz und Funktional. Bei dieser Untersuchung wurden zusätzlich die ^{19}F und ^{31}P Verschiebungen berücksichtigt. Für die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome kann dabei auf einen Testsatz von Gauss[98] zurückgegriffen werden. Dafür stehen experimentelle Gasphasen Messungen zur Verfügung.[99] Für Fluor und Phosphor wurden 7 bzw. 14 repräsentative Verbindungen ausgewählt, welche die Atome in ihrer üblichen Bindungssituation beschreiben und den Bereich ihrer chemischen Verschiebung abdecken. Im Gegensatz zu den experimentellen ^{13}C Verschiebungen, wurden die ^{19}F und ^{31}P Verschiebungen in Lösungsmitteln gemessen. Zusätzlich zu den Funktionalen PBE, PBE0, TPSS und TPSSh wurde das KT3[100] Funktional bei den Berechnungen mit berücksichtigt. Letzteres wurde für die Berechnung chemischer Verschiebungen optimiert. Abbildung 6.1 zeigt eine graphische Darstellung der Standardabweichungen für die einzelnen Funktionale unter Verwendung der beiden Basissätze def2-SVP (oben) und def2-TZVP (unten). Alle Werte sind im Einzelnen in den Tabellen 10.5 bis 10.7 im Anhang aufgeführt. Insgesamt liegen die Standardabweichung für die unterschiedlichen Kombinationen von Funktionalen und Basissätzen bei 3-8 ppm für Kohlenstoff, 5-20 ppm für Fluor und 17-34 ppm für Phosphor. Bei letzterem ist anzumerken, dass die eher ungewöhnliche Verbindung P_4 nicht mit in die Statistik aufgenommen wurde. Erwartungsgemäß sind die Standardabweichungen bei der Verwendung der größeren Basis def2-TZVP etwas kleiner als die der kleineren Basis. Weiterhin müssen die absoluten Fehler auch auf den typischen Bereich der chemischen Verschiebung der einzelnen Atomkerne bezogen werden. Dieser liegt bei ca. 200 ppm für Kohlenstoff, bei ca. 300 ppm für Fluor und bei ca. 500 ppm für Phosphor, wodurch sich ähnliche relative Fehler ergeben. Alles in allem liegen die betrachteten GGA und MGGA Funktionale in einem ähnlichen Bereich. Die Hybridfunktionale führen zu leicht besseren Resultaten als die entsprechenden reinen DFT-Funktionale. Für ^{13}C und ^{19}F Verschiebungen schneidet das KT3 Funktional ähnlich gut wie die beiden anderen GGA Funktionale ab. Bei den ^{31}P Verschiebungen liefert es jedoch deutlich bessere Resultate die im Fehlerbereich der entsprechenden Hybridfunktionale liegen.

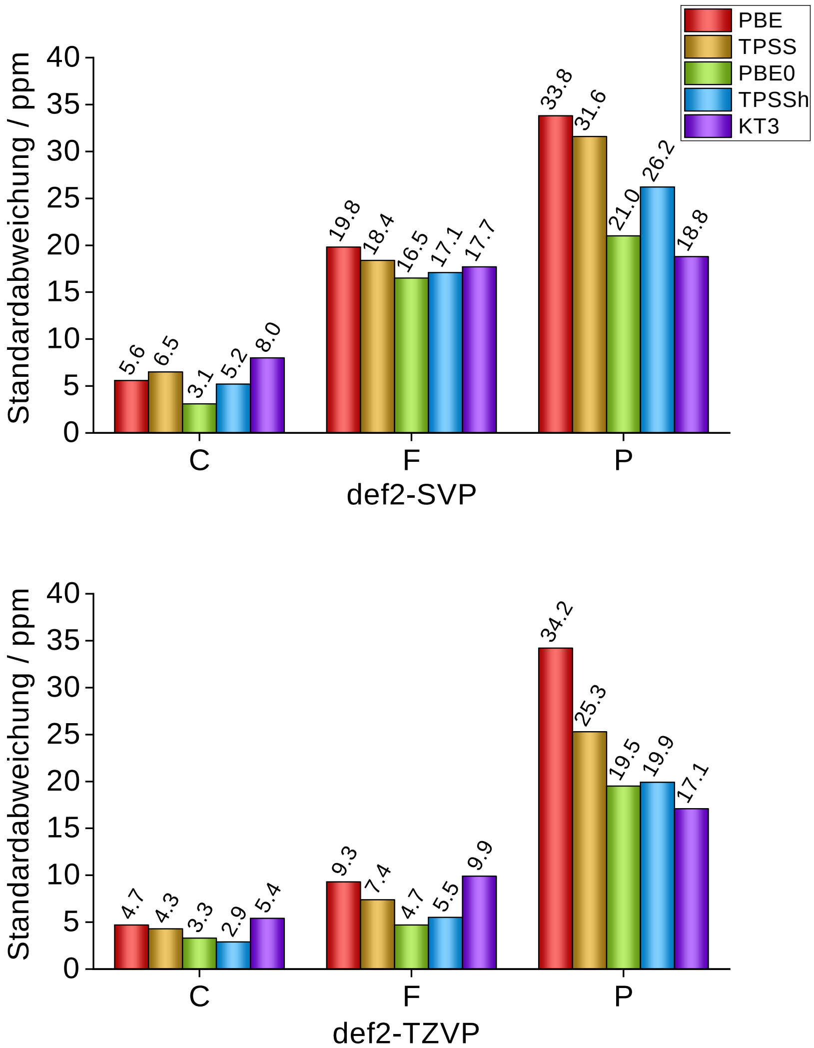


Abb. 6.1: Standardabweichungen der Differenzen zwischen gemessenen und berechneten chemischen Verschiebungen in ppm für den def2-SVP Basissatz (oben) und den def2-TZVP Basissatz (unten). Die Verbindungen wurden aus dem Testsatz von Referenz [98] entnommen.

Neben den gerade beschriebenen allgemeinen Fehlern die durch die DFT gemacht werden, wurden außerdem die Fehler der in dieser Arbeit implementierten RI und MARI-J Methoden untersucht. Für das RI Verfahren wurden erneut die weiter oben definierten Testsätze für die ^{13}C, ^{19}F und ^{31}P Verschiebung verwendet und mit den Werten ohne Verwendung der RI Näherung verglichen. Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des TPSS Funktionals und des def2-TZVP Basissatzes durchgeführt. Das RI Verfahren wurde dabei sowohl für die Optimierung der Strukturparameter als auch für die eigentliche Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten angewendet. Im Einzelnen sind die berechneten chemischen Verschiebungen in Tabelle 10.8 aufgelistet. Die Standardabweichung der Differenzen zu den nicht-RI Rechnungen betragen 0.04 ppm für ^{13}C Verschiebungen, 0.20 ppm für ^{19}F Verschiebungen und 0.41 ppm für ^{31}P Verschiebungen und liegen damit etwa zwei bis drei Größenordnungen unterhalb des Fehlers der DFT Rechnung an sich. Für die zusätzliche Beschleunigung durch das MARI-J Verfahren sind die bisher betrachteten Moleküle zu klein, da nur wenige Integrale in den Fernfeld-Bereich fallen und damit durch die Multipolnäherung beschrieben werden würden. Aus diesem Grund wurden mit Hilfe des SWEET[101] Programms vier Einheiten der α-D-Glucose erzeugt. Die kartesischen Koordinaten sowie die entsprechenden chemischen Abschirmungskonstanten sind in Tabelle 10.9 aufgelistet. Beim Vergleich zischen RI und MARI-J liegen die statistischen Größen MAA/SA/Max.A für die ^{13}C Abschirmungskonstanten bei 0.004/0.008/0.031 ppm. Für die ^{1}H Abschirmungskonstanten dahingegen nur bei 0.0003/0.0007/0.0038 ppm. Die zusätzlichen Fehler die durch die Multipolnäherung eingeführt werden sind damit vollkommen vernachlässigbar. Die entsprechenden Größen für den Vergleich zwischen der RI und nicht-RI Rechnung betragen 0.07/0.26/1.11 ppm für ^{13}C und 0.014/0.019/0.053 ppm für ^{1}H. Auf einem einzelnen Intel®Xeon®Prozessor des Typs E5-2687W v2, 3.4 GHz betragen die Rechenzeiten für den Coulombteil 4099 s ohne Näherung, 220 s mit der RI Näherung und 117 s mit der MARI-J Näherung. Die Gesamtrechenzeit für die chemischen Abschirmungskonstanten betragen 4610 s, 741 s und 633 s. Unter Verwendung der MARI-J Methode entspricht dies in diesem Fall einer Beschleunigung um einen Faktor 35 für den Coulombteil bzw. 7 für die gesamte Rechnung ohne einen signifikanten Verlust an Genauigkeit.

Als weiteres exemplarisches Beispiel wurden die chemischen Abschirmungskonstanten mit dem PBE Funktional und der def2-SV(P) Basis für ein Ribonukleinsäure (RNS) Segment (2kyd[102]: $[C_{304}H_{346}O_{220}N_{118}P_{30}]^{30-}$, 10220 Basisfunktionen) berechnet. Die kartesischen Koordinaten wurden der Proteindatenbank entnommen und das System ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Aufgrund der großen negativen Ladung ist die Berechnung nur mit Hilfe des COSMO möglich. Die Rechenzeiten für den Coulombteil betragen 36.2 h ohne Näherung, 3.4 h mit der RI Näherung und 0.3 h mit der MARI-J Näherung. Dies entspricht einer Beschleunigung der Berechung des Coulombteils um einen Faktor größer als 100. Die Gesamtrechenzeiten betragen 43.2 h, 10.7 h und 7.6 h Stunden, was einem Faktor von etwa 6 auf die Gesamtrechenzeit ergibt. Ein Großteil der verbleibenden Rechenzeit wird für die Berechnung der zahlreichen COSMO Integrale benötigt, wodurch die Beschleunigung der Gesamtrechenzeit nur moderat ausfällt. Insgesamt wurde jedoch auch für dieses Beispiel die Zeit für die Berechnung der Wellenfunktion unterboten. Mit der MARI-J Näherung liegt diese bei 9.9 h.

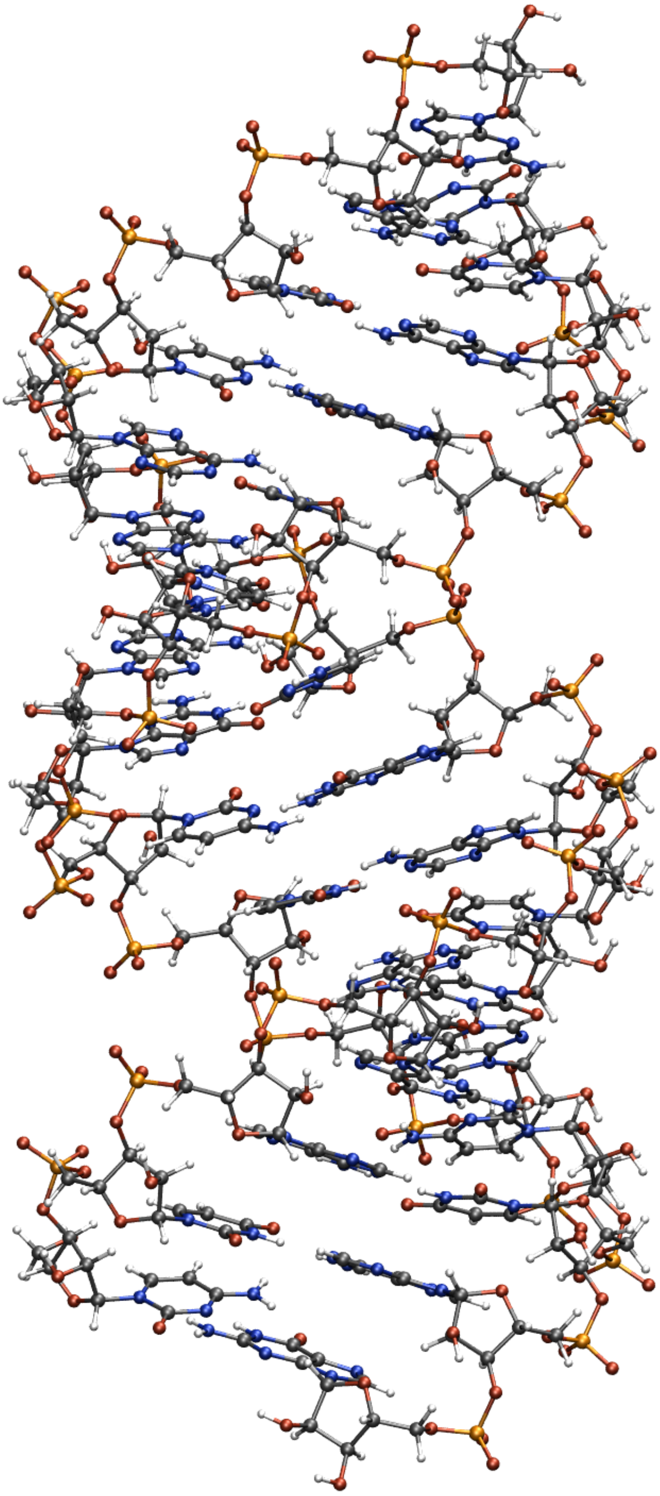


Abb. 6.2: Abbildung des RNS Segmentes 2kyd: $[C_{304}H_{346}O_{220}N_{118}P_{30}]^{30-}$ (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Sauerstoff=rot, Stickstoff=blau und Phosphor=organge).

Neben der Genauigkeit sollte des Weiteren auch die Effizienz der neu implementierten Methoden untersucht werden. Zunächst wurde dafür das Skalierungsverhalten mit der Molekülgröße für eine gegebene (kleine) Basis betrachtet. Analog zu bisher bestehenden Implementierungen[103,104] wurden dafür n verknüpfte α-D-Glucose Einheiten mit $n = 1, 2, 4, 8, 16, 32, 48, 64, 128$ betrachtet. Die Strukturen wurden erneut mit dem SWEET Programm erzeugt. Für die Berechnungen wurde das selbe Funktional B3LYP sowie die selbe Basis und Auxiliarbasis 6-31G*/def2-SV(P) verwendet. Zusätzlich wurden noch Berechnungen für die Funktionale PBE, TPSS und TPSSh durchgeführt. Bei allen Berechnungen wurde die Beschleunigung durch die MARI-J Näherung ausgenutzt. Die einzelnen Rechenzeiten auf einem einzelnen Intel®Xeon®Prozessor des Typs E5-2687W v2, 3.4 GHz sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Tab. 6.1: Rechenzeiten der Abschirmungskonstanten für n verknüpfte α-D-Glucose Einheiten mit unterschiedlichen Funktionalen und dem 6-31G*/def2-SV(P) Basis-/Auxiliarbasissatz. Die Berechnungen wurden auf einem einzelnen Intel®Xeon®Prozessor E5-2687W v2, 3.4 GHz durchgeführt. Die Spalten „abs“ beinhalten absolute Rechenzeiten in Stunden. Für die Hybridfunktionale ist in Klammern die Anzahl der CPHF-Iterationen angegeben. Die Spalten „rel“ geben das Verhältnis der Rechenzeit zur vorausgehenden SCF-Rechnung an. Diese wurden jeweils beginnend mit Hückelorbitalen durchgeführt und konvergierten in 10-17 Iterationen.

	PBE		TPSS		B3LYP		TPSSh	
n	abs	rel	abs	rel	abs	rel	abs	rel
1	0.003	0.75	0.005	0.83	0.009 (5)	0.75	0.010 (5)	0.71
2	0.010	0.77	0.014	0.70	0.036 (7)	0.76	0.035 (6)	0.70
4	0.028	0.60	0.039	0.61	0.120 (8)	0.76	0.116 (6)	0.71
8	0.079	0.60	0.103	0.65	0.389 (8)	0.93	0.342 (6)	0.82
16	0.246	0.68	0.288	0.69	1.00 (9)	1.00	0.914 (7)	0.87
32	0.887	0.67	0.964	0.59	2.91 (10)	1.02	2.64 (7)	0.92
48	2.00	0.55	2.15	0.49	5.75 (10)	0.93	5.42 (8)	0.83
64	3.59	0.45	3.76	0.41	10.02 (10)	0.83	9.48 (8)	0.79
128	17.31	0.35	18.10	0.31	51.01 (11)	0.77	42.99 (8)	0.66

Für das größte System mit $n = 128$ (2691 Atome, 23699 Basisfunktionen) kann die Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten auf einer CPU innerhalb eines Tages bzw. zweier Tage bei der Verwendung von reinen bzw. Hybridfunktionalen durchgeführt werden. Für letztere benötigt die vorausgehende Berechnung der Wellenfunktion, welche zwischen 10 und 17 Iterationen bis zur Konvergenz benötigten, etwa genau so viel Zeit wie die eigentliche Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten. Tendenziell verbessert sich dieses Verhältnis zugunsten der NMR Rechnung bei großen Systemen. Bei reinen Funktionalen ohne Hartree-Fock-Austausch ist die Berechnung der Abschirmungskonstanten deutlich schneller als die vorausgehende SCF Rechnung. Insgesamt wird für reine DFT Funktionale ein Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(n^{1.8})$ und für Hybridfunktionale ein Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(n^{1.7})$ mit der Systemgröße erhalten. Für die kleineren Systeme bis $n = 16$ ist dieses Skalierungsverhalten noch besser. Bei den größeren Systemen beginnen dann n^3 Schritte dominant zu werden, was zu einem Skalierungsverhalten von mehr als $\mathcal{O}(n^2)$ mit der Systemgröße führt. Im Wesentlichen sind das die Diagonalisierung bei der SCF Rechnung sowie die Berechnung der Ableitungen nach den Komponenten der Kernmomente für jedes Atom. Die Berechnung für $n = 48$ mit dem B3LYP Funktional, was das größte berechnete System in der bisher aktuellsten Implementierung aus Referenz [104] darstellt, benötigt dort 19.8 h auf 16 CPUs. Im Vergleich dazu liegt die Rechenzeit mit der in dieser Arbeit vorliegenden Implementierung, wohlgemerkt auf einer CPU, bei weniger als einem Drittel (5.75 h).

Abgesehen von der bisherigen Betrachtung des Skalierungsverhaltens beim Vergrößern der Systemgröße wurde auch der Einfluss einer größeren Basis bei gleicher Systemgröße untersucht. Für das System mit $n = 16$ wurde daher die def2-TZVP Basis verwendet, welche etwa 2,5 mal so groß wie die bisher betrachtete 6-31G* Basis ist. Bei der Verwendung des TPSS Funktionals führt dies zu einer Verlängerung der Rechenzeit für die Abschirmungskonstanten um einen Faktor von ca. 4.6 und damit zu einem Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(n^{1.7})$ $(\frac{log(4.6)}{\log(2.5)})$. Die Berechnung mit dem Hybridfunktional TPSSh führt zu einer Verlängerung um einen Faktor von ca. 19 und damit zu einem deutlich weniger guten Skalierungsverhalten von etwa $\mathcal{O}(n^{3.2})$. Dies kann dadurch begründet werden, dass durch die größere Basis im Wesentlichen Funktionen mit größerer l-Quantenzahl hinzugefügt werden. Deren Beiträge können zum großen Teil nicht bei der Integralabschätzung vernachlässigt werden, wodurch das eigentliche Skalierungsverhalten nicht weit vom formalen Skalierungsverhalten mit $\mathcal{O}(n^4)$ entfernt liegt. Abhilfe lässt sich Möglicherweise durch die Implementierung der RI Methode für den Austausch RI-K[105] oder durch seminumerische Berechnung[106,107] des letzteren schaffen. Die parallele Ausführung des Programms auf 4 CPUs führt für das System mit $n = 32$ und der 6-31G* Basis zu einer Beschleunigung der Berechnung um einen Faktor von ca. 3.1. Für das System mit $n = 16$ und der def2-TZVP Basis zu einer Beschleunigung um einen Faktor von ca. 3.6. Dies trifft sowohl auf die Verwendung reiner DFT Funktionale als auch auf Hybridfunktionale zu.

7 Anwendungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden wurden auf reale chemische Fragestellungen angewendet um die experimentellen Befunde zu unterstützen bzw. besser deuten zu können. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die Anwendung auf eine Reihe anorganischer Verbindungen beschrieben. Der zweite Abschnitt widmet sich der Untersuchung von Ringströmen in großen Kohlenstoff Nanoröhren wofür die gestörte Elektronendichte benötigt wird. Durch die in dieser Arbeit implementierten Methoden zur Verbesserung der Effizienz wurde die Berechnung dieser gestörten Dichtematrix in einem akzeptablen Zeitrahmen ermöglicht.

7.1 Anwendungen in der anorganischen Chemie

7.1.1 ^{31}P chemische Verschiebungen in Phospor NHCs

Um ein besseres Verständnis der chemischen Verschiebung in einer Reihe von Phosphor-N-Heterocyclischen-Carben-(NHC) Verbindungen[108] zu erhalten, wurden die chemischen Abschirmungskonstanten für die in den Abbildung 7.1 bis 7.7 gezeigten Verbindungen auf DFT Niveau berechnet. Die in Tabelle 7.1 gelisteten Werte wurden unter Verwendung des PBE Funktionals[109] und des def2-TZVP Basissatzes[75] erhalten. Zuvor wurden die Strukturparameter der entsprechenden Verbindungen auf dem selben Niveau optimiert, wobei zusätzlich Grimmes Dispersionskorrektur D3[110] verwendet wurde. Weiterhin wurde das COSMO[11] mit einer Dielektrizitätskonstante von 2.28 verwendet um das experimentelle Lösungsmittel Benzol zu simulieren. Zusätzlich zu den berechneten absoluten Abschirmungskonstanten sind in Tabelle 7.1 sowohl die experimentellen ^{31}P und ^{13}C (Carbenkohlenstoff) Verschiebungen als auch simulierte chemische Verschiebungen aus den berechneten Werten angegeben: $\delta = \sigma_0 - \sigma$. σ_0 wurde durch Minimieren der Abweichung zwischen den experimentellen Verschiebungen und berechneten Abschirmungen bestimmt. Für die ^{13}C Verschiebungen wird damit eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung bis auf etwa 2 ppm erhalten und die Reihenfolge korrekt wiedergegeben. Die ^{31}P Verschiebungen sind aufgrund ihres größeren Bereichs der chemischen Verschiebung deutlich problematischer. Fehler von 30 ppm sind keine Seltenheit, wie bereits gezeigt wurde.[94,111] Abgesehen von der Verbindung $[\mathrm{SIMesPGa}t\mathrm{Bu}_2]_2$ liegen die anderen Verbindungen damit also in einem akzeptablen Bereich. Die Trends in der ^{31}P Verschiebung werden korrekt wiedergegeben und auch die vergleichsweise niedrige Abschirmung in K(SIMesP)$_3$Al*t*Bu wird durch die Berechnung bestätigt. Diese Befunde sind vom verwendeten Funktional unabhängig wie Tabelle 7.2 zeigt. Neben den berechneten Werten mit dem PBE Funktional, sind dort auch die Ergebnisse mit den Funktionalen PBE0[112], BP86[73,74] und B3LYP[93] sowie einer Hartree-Fock-Rechnung aufgelistet. Grundlage für diese Berechnungen waren jedoch die experimentellen Strukturen.

Tab. 7.1: Vergleich spektroskopischer und struktureller Daten für SIMesPH, IMesPH, [SIMesPGa*t*Bu$_2$]$_2$, SIMesP(Ga*t*Bu$_2$)$_2$Cl, K(SIMesP)$_3$Al*t*Bu, SIMesPH*t*Bu$_2$GaCl und SIMesPH*t*Bu$_2$AlCl.

Verbindung	^{31}P / ppm			^{13}C (Carbenkohlenstoff) / ppm			P-C Abstand/ pm	
	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet		Röntgenstruktur	berechnet
		sim. δ^{31}P	σ^{31}P		sim. δ^{13}C	σ^{13}C		
SIMesPH	-127.2	-157	433	191.0	192	-3	174.6(2)	175.3
IMesPH	-147.3	-178	454	180.0	178	11	174.7(2)	176.1
[SIMesPGa*t*Bu$_2$]$_2$	-113.2	-57	333		182	7	174.4(2)	175.6
SIMesP(Ga*t*Bu$_2$)$_2$Cl	-122.6	-104	380	183.3	181	8	175.4(1)	175.3
K(SIMesP)$_3$Al*t*Bu	-61.2	-54	330		185	4	175.3(2)	175.8
SIMesPH*t*Bu$_2$GaCl	-148.8	-163	439	188.5	191	-2	179.8(2)	179.4
SIMesPH*t*Bu$_2$AlCl	-151.0	-157	433	187.9	190	-1	180.1(2)	179.5

Tab. 7.2: ^{31}P Verschiebungen/Abschirmungen für SIMesPH, IMesPH, [SIMesPGa*t*Bu$_2$]$_2$, SIMesP(Ga*t*Bu$_2$)$_2$Cl, K(SIMesP)$_3$Al*t*Bu, SIMesPH*t*Bu$_2$GaCl und SIMesPH*t*Bu$_2$AlCl mit unterschiedlichen Funktionalen. Die Spalte „PBE, opt" enthält die berechneten Werte für optimierte Strukturparameter. Alle Werte in den darauf folgenden Spalten wurden auf Grundlage der experimentellen Strukturparametern berechnet. Alle Werte sind in ppm angegeben.

Verbindung	gemessen	PBE, opt		PBE		BP86		B3-LYP		PBE0		HF	
		δ^{31}P	σ^{31}P	δ^{31}P	σ^{31}P	δ^{31}P	σ^{31}P	δ^{31}P	σ^{31}P	δ^{31}P	σ^{31}P	δ^{31}P	σ^{31}P
SIMesPH	-127,2	-157	433	-164	455	-165	450	-163	443	-155	465	-140	491
IMesPH	-147,3	-178	454	-137	428	-138	423	-136	416	-133	443	-121	472
[SIMesPGa*t*Bu$_2$]$_2$	-113,2	-57	333	-59	350	-58	343	-61	341	-68	378	-94	445
SIMesP(Ga*t*Bu$_2$)$_2$Cl	-122,6	-104	380	-109	400	-107	392	-111	391	-117	427	-137	488
K(SIMesP)$_3$Al*t*Bu	-61,2	-54	330	-77	368	-77	362	-79	359	-83	393	-99	450
SIMesPH*t*Bu$_2$GaCl	-148,8	-163	439	-162	453	-162	447	-162	442	-160	470	-144	495
SIMesPH*t*Bu$_2$AlCl	-151	-157	433	-163	454	-164	449	-161	441	-158	468	-137	488

Bei genauerer Betrachtung der Berechnungen hat sich herausgestellt, dass die Unterschiede in den chemischen Abschirmungskonstanten der einzelnen Verbindungen im Wesentlichen aufgrund des paramagnetischen Beitrages zustande kommen. In diesem Beitrag ist die Response der Elektronendichte auf das äußere Magnetfeld enthalten, im diamagnetischen Beitrag hingegen die Elektronendichte selbst. Erwartungsgemäß ist der diamagnetische Beitrag in allen untersuchten Verbindungen sehr ähnlich und liegt zwischen 960 ppm und 967 ppm. Dieser Befund führt zu der Schlussfolgerung, dass alle weiteren Untersuchungen, welche auf der Elektronendichte basieren (wie beispielsweise Populationsanalysen), nicht dafür geeignet sind die Unterschiede in den einzelnen Abschirmungskonstanten zu erklären. Eine erhöhte Elektronendichte und eine damit einhergehende stärker negative Partialladung am Phosphoratom führt also nicht zwangsläufig zu einer stärkeren Abschirmung. Der paramagnetische Beitrag hingegen ist anfällig auf Änderungen in der Geometrie und der elektronischen Struktur der jeweiligen Verbindung. Dies wird beispielsweise beim Vergleich von SIMesPH und IMesPH deutlich, welche eine chemische Verschiebung von etwa 20 ppm zueinander aufweisen. Die beiden Strukturen unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen im fünfgliedrigen Ring. Die große Änderung der elektronischen Struktur wird auch bei der Rotation der C-P Bindung offensichtlich. Die ^{31}P Abschirmungskonstante in den jeweiligen Übergangszuständen liegt um ca. 60 ppm höher als die des zugehörigen Grundzustandes. Um den rein elektronischen Einfluss auf die Abschirmungskonstanten der Grundzustände von SIMesPH und IMesPH weiter zu untersuchen, wurde in der Verbindung SIMesPH jeweils ein Wasserstoffatom an den Kohlenstoffatomen entfernt und die Positionen aller anderen Atome beibehalten. Die erhaltene Abschirmungskonstante liegt bei etwa 444 ppm und damit genau in der Mitte der beiden Verbindungen. All diese Unterschiede basieren allein auf dem paramagnetischen Beitrag. Der diamagnetische Beitrag liegt in allen Fällen bei 962 ppm. Diese hohe Sensibilität mag der ausschlaggebende Grund für den Unterschied zwischen der experimentellen und berechneten chemischen Verschiebung in $[SIMesPGa\textit{t}Bu_2]_2$ sein. Diese Verbindung unterscheidet sich von $SIMesP(Ga\textit{t}Bu_2)_2Cl$ nur durch das Ersetzen eines SIMesP-Restes durch ein Chloratom. Wird erneut die Geometrie von $[SIMesPGa\textit{t}Bu_2]_2$ genommen und dieser Austausch durchgeführt, so wird bei der Nachoptimierung der Position des Chloratoms unter Beibehaltung der restlichen Strukturparameter eine ^{31}P Abschirmungskonstante von 336 ppm erhalten. Dieser Wert ist fast identisch mit dem aus der Verbindung $[SIMesPGa\textit{t}Bu_2]_2$ und unterscheidet sich daher deutlich vom Wert der Verbindung mit optimierten Strukturparametern ($SIMesP(Ga\textit{t}Bu_2)_2Cl$, 380 ppm). Die Änderung der Strukturparameter hat daher eindeutig einen großen Einfluss auf den paramagnetischen Beitrag. Die Ähnlichkeit in der gemessenen Abschirmung von $[SIMesPGa\textit{t}Bu_2]_2$ und $SIMesP(Ga\textit{t}Bu_2)_2Cl$ ist daher überraschender als die vergleichsweise kleine gemessene und berechnete Verschiebung in der Verbindung $K(SIMesP)_3Al\textit{t}Bu$. Zur weiteren Untersuchung dieser Erkenntnisse wurde eine Zerlegung des diamagnetischen und paramagnetischen Teils der chemischen Abschirmungskonstante in einzelne Orbitalbeiträge exemplarisch für SIMesP(Ga*t*Bu$_2$)$_2$Cl unternommen wie es beispielsweise von Wiberg *et al.*[113] vorgeschlagen wurde. Im Detail sind die Werte in Tabelle 10.10 im Anhang zu finden. Zusätzlich sind dort in Abbildung 10.1 die MOs gezeigt, welche den größten Beitrag liefern. Erwartungsgemäß dominieren die inneren Orbitale des Phosphoratoms den diamagnetischen Beitrag. Hauptsächlich sind dies das 1s mit ca. 500 ppm aber auch die 2s und 2p Orbitale, welche jeweils einen Beitrag von ca. 100 ppm liefern. Der größte Beitrag für den paramagnetischen Anteil kommt mit ca. -180 ppm von der c-P π-Bindung. Allerdings gibt es viele Orbitale welche ebenfalls einen Beitrag von mehr als 10 ppm liefern. Die vergleichsweise kleinen Unterschiede in der chemischen Abschirmung der untersuchten Verbindungen lassen sich damit daher nicht weiter auflösen.

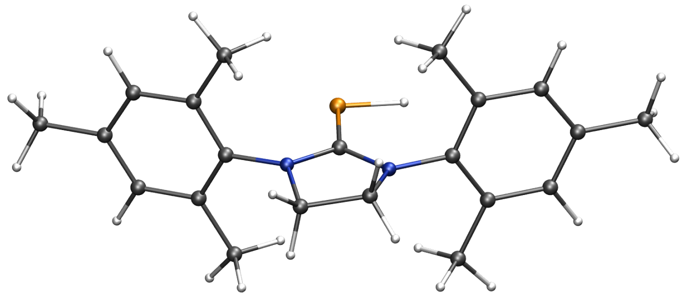


Abb. 7.1: Abbildung von SIMesPH, SIMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau und Phosphor=orange).

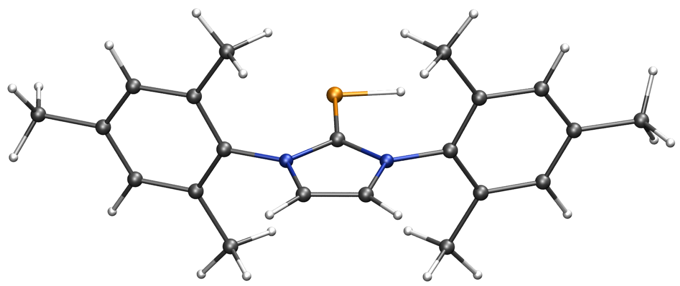


Abb. 7.2: Abbildung von IMesPH, IMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau und Phosphor=orange).

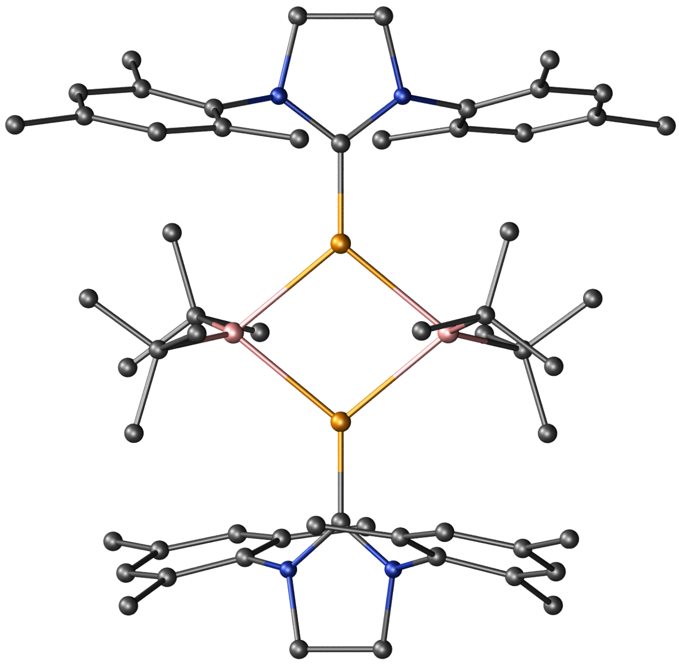


Abb. 7.3: Abbildung von [SIMesPGatBu$_2$]$_2$, SIMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Stickstoff=blau, Phosphor=orange und Gallium=rosa). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Veranschaulichung bei der Abbildung weg gelassen.

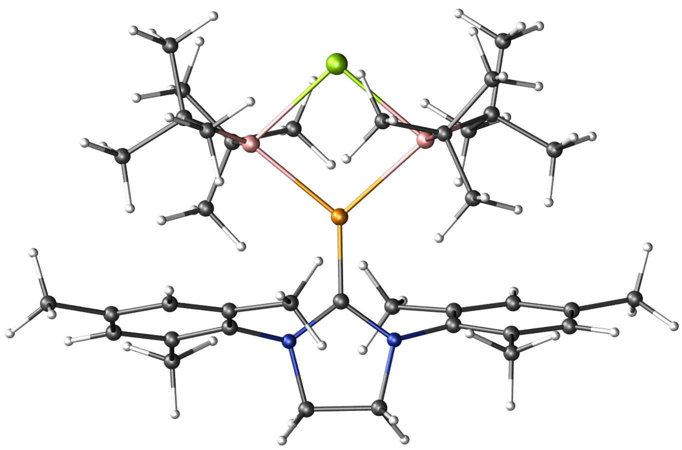


Abb. 7.4: Abbildung von SIMesP(GatBu$_2$)$_2$Cl, SIMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau, Phosphor=orange, Gallium=rosa und Chlor=grün).

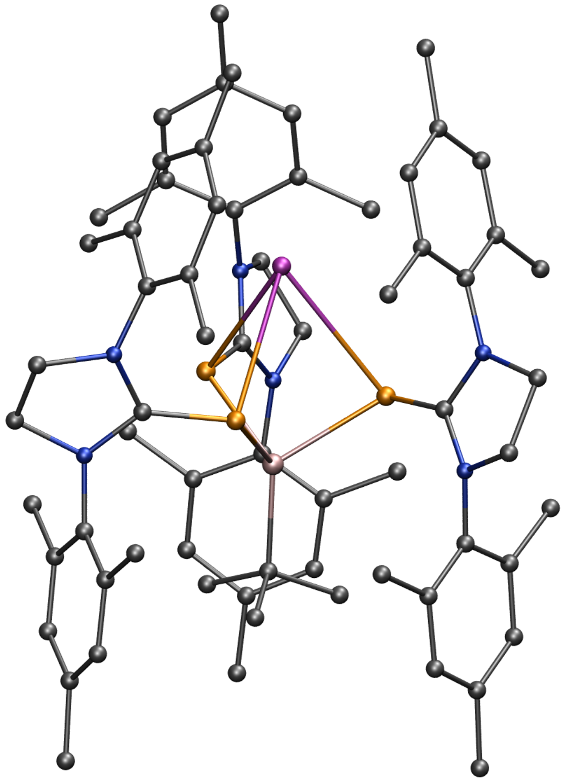


Abb. 7.5: Abbildung von K(SIMesP)$_3$Al*t*Bu, SIMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Stickstoff=blau, Phosphor=orange, Kalium=lila und Aluminium=hellrosa). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Veranschaulichung bei der Abbildung weg gelassen.

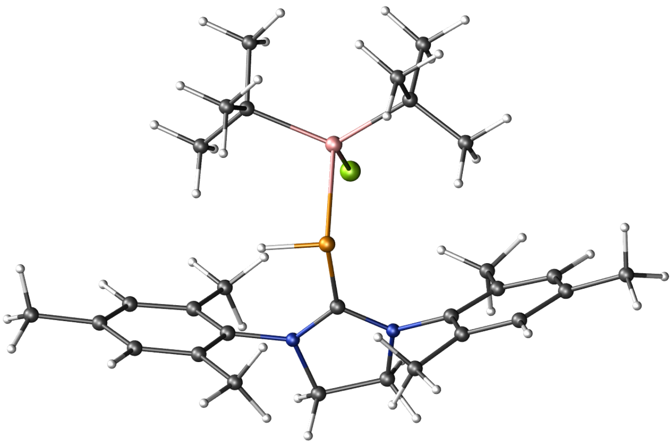


Abb. 7.6: Abbildung von SIMesPH*t*Bu$_2$GaCl, SIMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau, Phosphor=orange, Gallium=rosa und Chlor=grün).

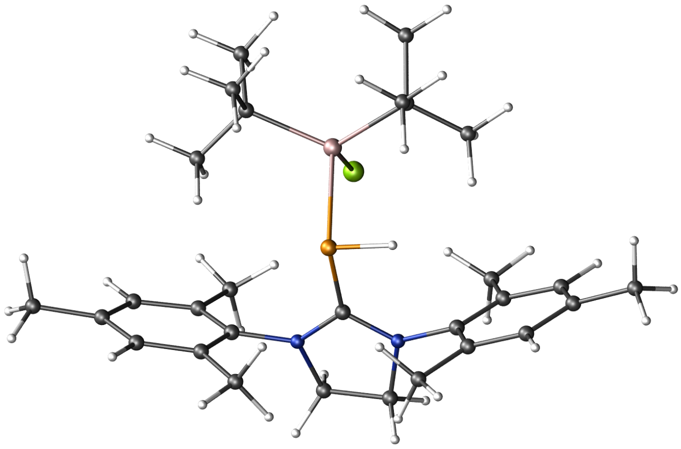


Abb. 7.7: Abbildung von SIMesPHtBu$_2$AlCl, SIMes=1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau, Phosphor=orange, Aluminium=hellrosa und Chlor=grün).

7.1.2 $[Hg_8Te_8(Te_2)_4]^{8-}$: Ein anorganisches Porphyrin?

Die Implementierung des COSMO[11] und der ECPs in das `mpshift` Modul lieferte die notwendigen Voraussetzungen, um einen tieferen Einblick über magnetische Eigenschaften in anionischen Verbindungen, welche schwere Elemente beinhalten, zu erhalten. Ein Beispiel dafür ist das in der Gruppe von Stephanie Dehnen synthetisierte $[Hg_8Te_8(Te_2)_4]^{8-}$[114], welches auf der linken Seite in Abbildung 7.8 gezeigt ist. Die Seitenansicht zeigt das Molekül mit TPSSh[79]/def2-TZVP[75] optimierten Strukturparametern. Zusätzlich wurden die entsprechenden Auxiliarbasisfunktionen[115] und ECPs[116] verwendet. Die Kompensation der Ladung erfolgte durch das COSMO. In der Abbildung ist zu erkennen, dass das Anion nicht vollständig planar ist und damit auch leicht von der idealen D_{4h} symmetrischen Struktur abweicht.

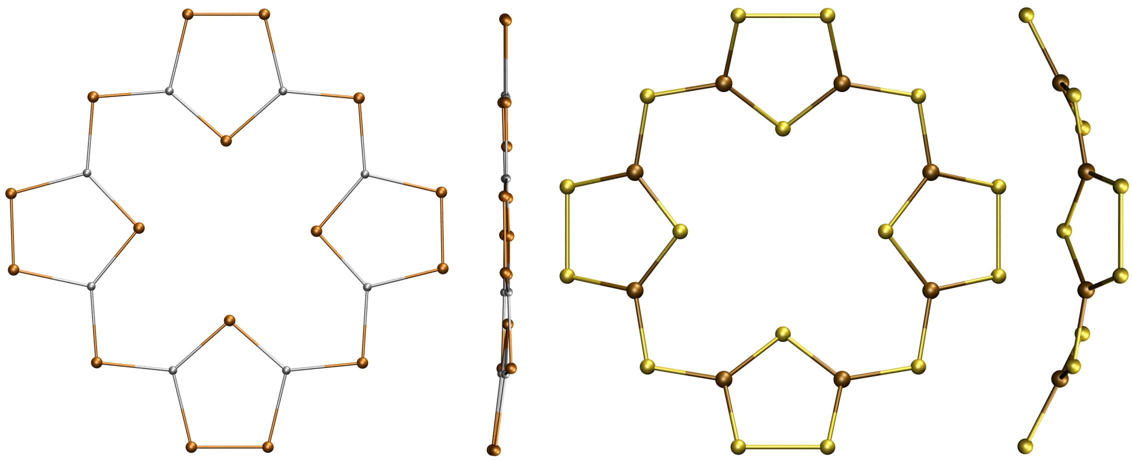


Abb. 7.8: Draufsicht und Seitenansicht von $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$ (links) und B_8S_{16} (rechts)(Quecksilber=silber, Tellur=orangebraun, Bohr=braun und Schwefel=gelb).

Zusätzlich wurde ebenfalls das bereits bekannte B_8S_{16}[117] (Abbildung 7.8 rechts) untersucht. Hier ist die Abweichung des Moleküls mit optimierten Strukturparametern von der planaren Struktur noch deutlich größer, wie die Seitenansicht deutlich zeigt. Die D_{4h} symmetrische Struktur weißt eine schwache imaginäre Mode von etwa -10 Wellenzahlen auf welche genau der Gerüstschwingung entspricht, welche das Durchschwingen des Moleküls beschreibt. Ebenfalls bekannt ist das schwerere Homolog B_8Se_{16}.

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit dem organischen Porphyrin liegt es nahe, den aromatischen Charakter der Verbindungen zu untersuchen. Als Maß für die Aromatizität einer Verbindung kann der durch einen definierten Ring fließende Elektronenstrom - kurz Ringstrom - angesehen werden. Je diatropischer der Gesamtstrom (d.h. der Strom fließt im Uhrzeigersinn), desto aromatischer ist die Verbindung. Ein stark paratropischer Strom (Strom entgegen des Uhrzeigersinns) deutet dabei auf eine antiaromatische Verbindung hin. Sind die diatropischen und paratropischen Beiträge in etwa von der selben Größe, dann verschwindet der Gesamtstrom - die Verbindung ist nichtaromatisch. Bei der Berechnung der Ringströme mit GIMIC wird dabei so vorgegangen, dass der Strom der durch eine senkrecht zur Bindungsachse stehenden Ebene fließt, integriert wird. In den oben erwähnten Beispielen kann weiterhin zwischen einem lokalen Ringstrom in den vier Fünfringen und einem globalen Ringstrom um das gesamte Molekül unterschieden werden. Bei den Berechnungen stellte sich heraus, dass alle drei Verbindungen, $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$, B_8S_{16} und B_8Se_{16} einen schwachen lokalen Ringstrom in den pyrrolartigen fünfgliedrigen Ringen aufweisen. Diese betragen 5.8 nA/T in $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$ 3.25 nA/T in B_8S_{16} und 3.28 nA/T in B_8Se_{16}. Im Vergleich dazu beträgt der Ringstrom in einem Benzolmolekül etwa 12 nA/T[118]. Die globalen Ringströme in den drei Verbindungen sind mit 0.24 nA/T, 0.81 nA/T und 0.79 nA/T verschwindend gering. Im Vergleich dazu liegt der globale Ringstrom des organischen Porphyrins bei etwa 27 nA/T. Dieser spaltet sich in den fünfgliedrigen Ringen in einen äußeren und inneren Pfad auf, welche jeweils einen Ringstrom von etwa 13 nA/T aufweisen. Der lokale Ringstrom in den fünfgliedrigen Ringen ist schwächer als 1 nA/T.[118] In sogenannten *Line Integral Convolution* (LIC) Plots lassen sich die Ringströme in einer gewählten Ebene visualisieren. Dies wurde für das organische Porphyrin und die drei Verbindungen $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$, B_8S_{16} und B_8Se_{16} gemacht und die entsprechenden Plots sind in der Abbildung 7.9 zu sehen. Beim Porphyrin ist eindeutig der globale Ringstrom zu erkennen, welcher sich in den fünfgliedrigen Ringen in zwei Pfade aufspaltet. im Vergleich dazu weisen die anderen Verbindungen lediglich schwache lokale Ströme in den fünfgliedrigen Ringen auf. Diese Befunde lassen sich dadurch erklären, dass im Porphyrin eine völlig andere elektronische Situation vorliegt. Die Aromatizität und die damit verbundenen Ringströme basieren auf einem delokalisierten π-System. Beispielsweise lassen sich im $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$ alle MOs durch Anwenden einer Lokalisierungsprozedur[119] zu Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen und freien Elektronenpaaren lokalisieren. Dabei werden s-artige Einfachbindungen zwischen den benachbarten Atomen und zwei freie Elektronenpaare pro Telluratom erhalten.

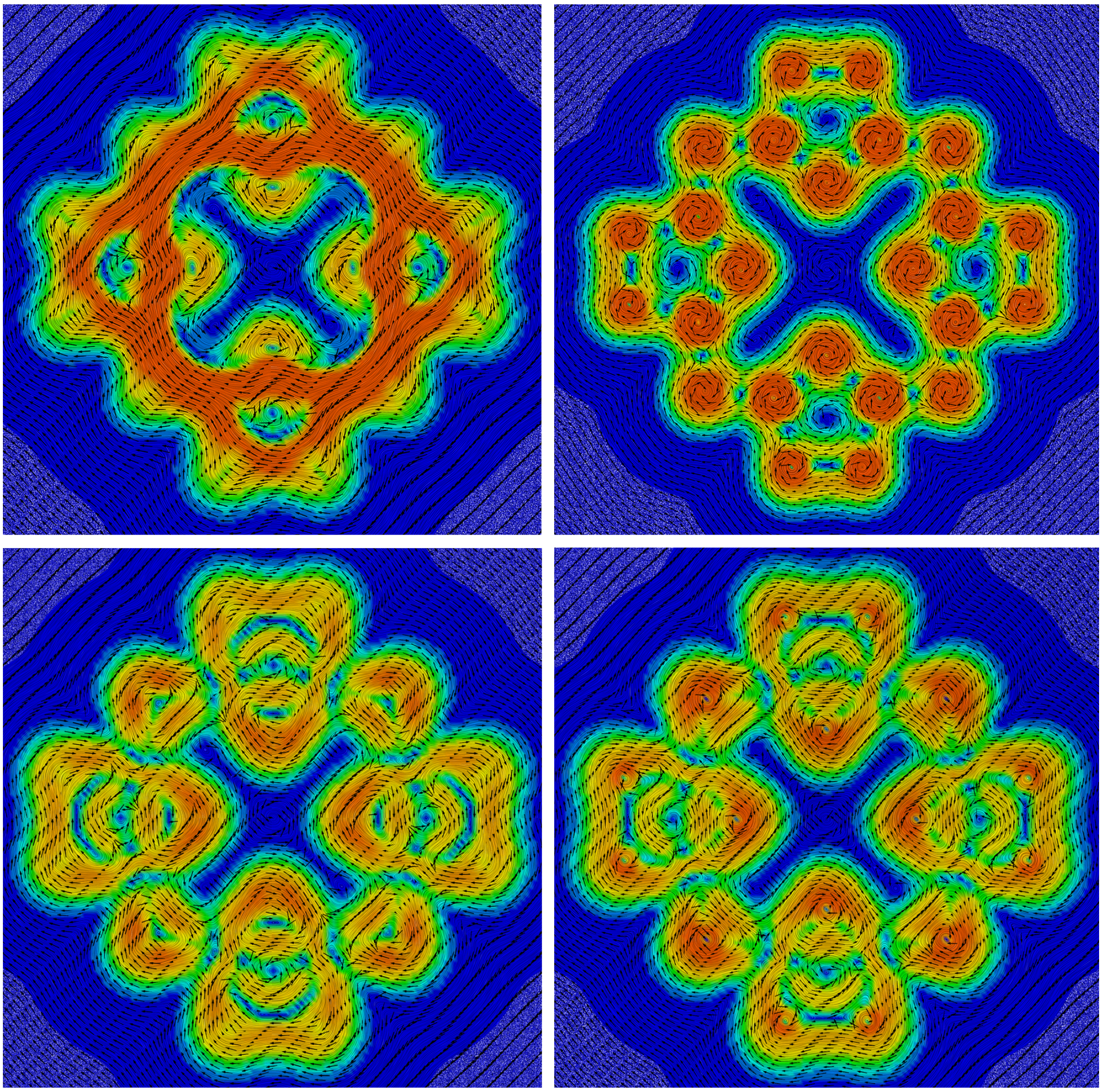


Abb. 7.9: Ringströme in Porphyrin (oben links), $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$ (oben rechts), B_8S_{16} (unten links) und B_8Se_{16} (unten rechts) 1 bohr oberhalb der Molekülebene, dargestellt zwischen 0 a.u. (blau) und 0.07 a.u..

Das fehlende π-System im $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$ sorgt für eine gewisse strukturelle Flexibilität des Makrozyklus. Dadurch können unterschiedliche Koordinationspolyeder und Koordinationszahlen realisiert werden. Die Strukturparameter wurden exemplarisch für der Komplexierung der Metallkationen Zn^{2+}, Cu^{+} , Ce^{4+} und Ti^{4+} optimiert und die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 7.10 gezeigt. Für Zn^{2+} und Cu^{+} ist zu erkennen, dass es dabei im Wesentlichen zu einer Verzerrung des Makrozyklus kommt um eine tetraedrische Koordination zu ermöglichen. Im Falle der Ce^{4+} und Ti^{4+} Kationen führt die Komplexierung zu einer deutlich ausgeprägteren Umordnung der

Atome. Damit lässt sich sowohl die bevorzugt größere Koordinationszahl des Ce^{4+} als auch die Anpassung an den deutlich geringeren Ionenradius des Ti^{4+} realisieren.

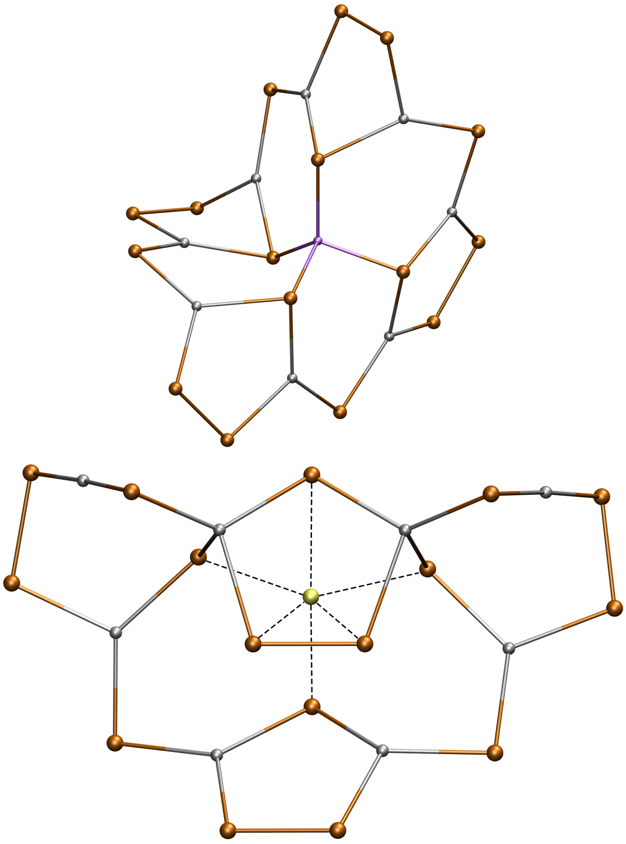


Abb. 7.10: Abbildung der hypothetischen Komplexe $[M@Hg_8Te_{16}]^{(8-q)-}$ ($M^{q+} = Zn^{2+}$ (oben links), Cu^{+} (oben rechts), Ce^{4+} (unten links) und Ti^{4+} (unten rechts)) zur Veranschaulichung der strukturellen Flexibilität von $[Hg_8Te_{16}]^{8-}$ (Quecksilber=silber, Tellur=orangebraun, Zink=lilablau, Kupfer=kupfer, Cer=hellgelb, Titan=türkis).

7.1.3 $[Co@Sn_6Sb_6]^{3-}$

7.2 Ringströme in großen ringförmigen Kohlenstoffnanoröhren

8 Zusammenfassung

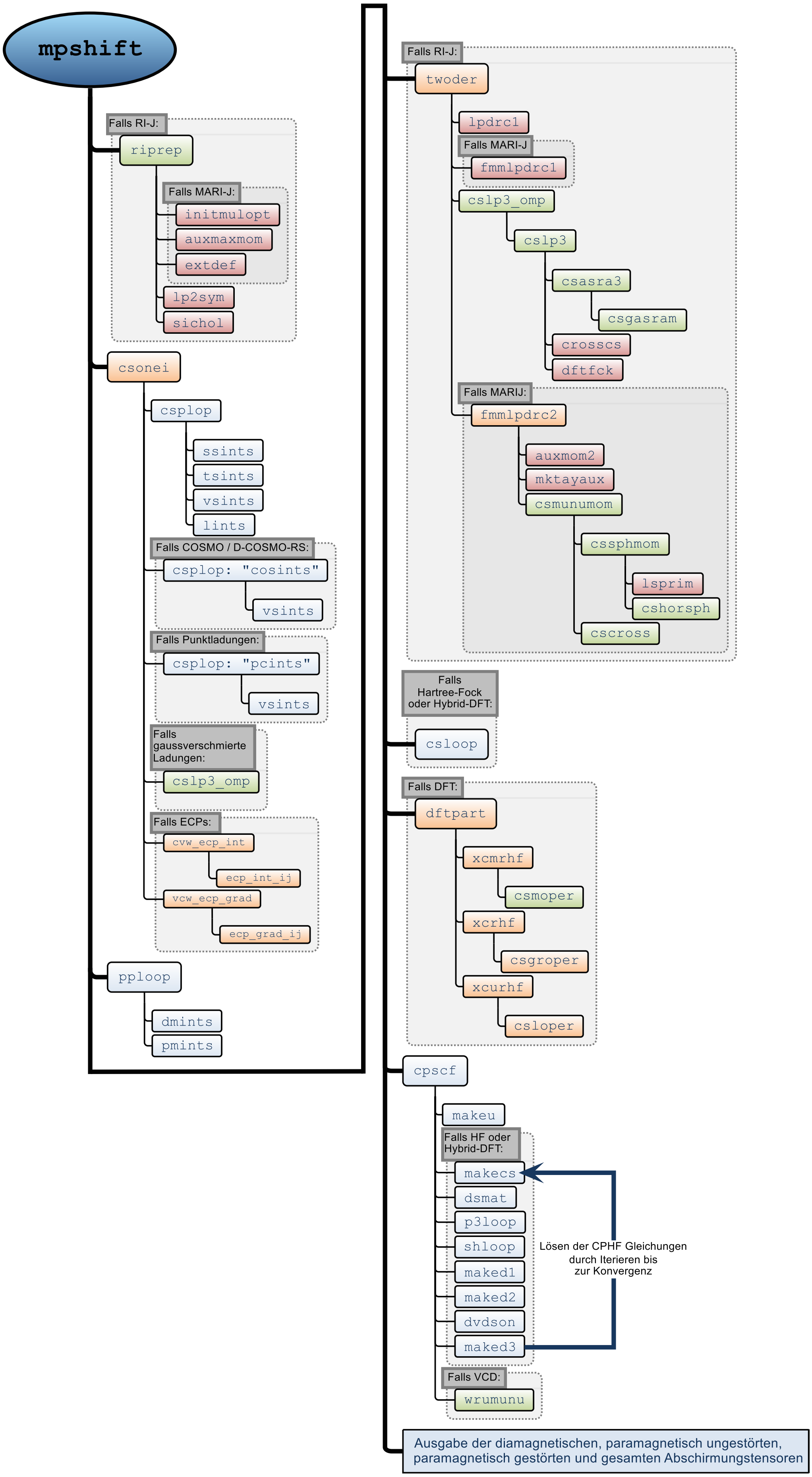


Abb. 8.1: Schematische Programmstruktur des Moduls **mpshift** mit den wichtigsten Änderungen und Erweiterungen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Alte Routinen sind in blau, neue Routinen in grün, modifizierte Routinen in orange und unverändert aus anderen Modulen übertragene Routinen in rot dargestellt.

9 Ausblick

9.1 Seminumerischer Austausch

[107]

9.1.1 Theorie

$$K_{\mu\nu\kappa\lambda} = (\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu) \approx \sum_g^{N_\mathrm{g}} X_{\mu g} X_{\lambda g} A_{\kappa\nu g} \tag{9.1}$$

$$X_{\mu g} = w_g^{\frac{1}{2}} \chi_\mu(\vec{r}_g) \tag{9.2}$$

$$A_{\kappa\nu g} = A_{\kappa\nu}(\vec{r}_g) = \int \frac{1}{|\vec{r}_g - \vec{r}_2|} \chi_\kappa(\vec{r}_2) \chi_\nu(\vec{r}_2)\, \mathrm{d}^3\vec{r}_2 \tag{9.3}$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda}^{N_\mathrm{BF}} D_{\kappa\lambda} \left(\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu\right) \approx \frac{1}{2} \sum_g^{N_\mathrm{GIT}} X_{\mu g} \underbrace{\sum_\kappa^{N_\mathrm{BF}} A_{\kappa\nu g} \underbrace{\sum_\lambda^{N_\mathrm{BF}} D_{\kappa\lambda} X_{\lambda g}}_{F_{\kappa g}}}_{G_{\nu g}} \tag{9.4}$$

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial K_{\mu\nu}}{\partial B_\beta}\right|_{\vec{B}=0} =& K_{\mu\nu}^{B_\beta} \\
=& \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda}^{N_\mathrm{BF}} D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)}_{=K_{\mu\nu}^{B_\beta}[D^{B_\beta}]} \\
&\underbrace{+ \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda}^{N_\mathrm{BF}} D_{\kappa\lambda} \underbrace{\left[\left(\overline{\chi_\mu \chi_\lambda} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)_\beta + \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \overline{\chi_\kappa \chi_\nu}\right)_\beta\right]}_{=K_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta}}}_{=K_{\mu\nu}^{B_\beta}[D]} .
\end{aligned} \tag{9.5}$$

$$\begin{aligned}
\left(\overline{\chi_\mu \chi_\lambda} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)_\beta =& \frac{\mathrm{i}}{2c} \left(\left(\vec{R}_{\mu\lambda} \times \vec{r}_1\right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) \\
=& \frac{\mathrm{i}}{2c} \left(\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\lambda\right)_\beta \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) \\
&+ \frac{\mathrm{i}}{2c} \left[\vec{R}_{\mu\lambda} \times \left(\vec{r}_\mu \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)\right]_\beta
\end{aligned} \tag{9.6}$$

$$\left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\overline{\chi_\kappa\chi_\nu}\right)_\beta = \frac{\mathrm{i}}{2c}\left(\vec{R}_\kappa \times \vec{R}_\nu\right)_\beta \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) + \frac{\mathrm{i}}{2c}\left[\vec{R}_{\kappa\nu} \times \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\vec{r}_\nu\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)\right]_\beta \tag{9.7}$$

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_x} =& \frac{\mathrm{i}}{2c}\Big[(R_{\mu\nu\kappa\lambda})_x \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) \\ &+ (R_{\mu\lambda})_y \left(z_\mu\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) - (R_{\mu\lambda})_z \left(y_\mu\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) \\ &+ (R_{\kappa\nu})_y \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}z_\nu\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right) - (R_{\kappa\nu})_z \left(\chi_\mu^{\vec{B}=0}\chi_\lambda^{\vec{B}=0}|\chi_\kappa^{\vec{B}=0}y_\nu\chi_\nu^{\vec{B}=0}\right)\Big] \end{aligned} \tag{9.8}$$

$$(R_{\mu\nu\kappa\lambda})_x = (R_\mu)_y(R_\lambda)_z - (R_\mu)_z(R_\lambda)_y + (R_\kappa)_y(R_\nu)_z - (R_\kappa)_z(R_\nu)_y \tag{9.9}$$

$$K_{\mu\nu}^{B_\beta}[D] \approx \frac{1}{2}\sum_g^{N_{\mathrm{GIT}}}\left[X_{\mu g}(G_{\mu\nu g})_\beta^0 - \left(\vec{X}_{\mu g}^+ \times \vec{G}_{\mu\nu g}^1\right)_\beta - \left(\vec{X}_{\nu g}^+ \times \vec{G}_{\mu\nu g}^2\right)_\beta\right] \tag{9.10}$$

$$\begin{aligned} (G_{\mu\nu g})_\alpha^0 &= \sum_\kappa^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\kappa\nu g}(F_{\mu\nu\kappa g})_\alpha^0 \\ (G_{\mu\nu g})_\alpha^1 &= \sum_\kappa^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\kappa\nu g}(F_{\mu\kappa g})_\alpha^1 \\ (G_{\mu\nu g})_\alpha^2 &= \sum_\lambda^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\lambda\mu g}(F_{\nu\lambda g})_\alpha^2 \end{aligned} \tag{9.11}$$

$$\begin{aligned} (F_{\mu\nu\kappa g})_\alpha^0 &= \sum_\lambda^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda}X_{\lambda g}(R_{\mu\nu\kappa\lambda})_\alpha \\ (F_{\mu\kappa g})_\alpha^1 &= \sum_\lambda^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda}X_{\lambda g}(R_{\mu\lambda})_\alpha \\ (F_{\nu\lambda g})_\alpha^2 &= \sum_\kappa^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda}X_{\kappa g}(R_{\kappa\nu})_\alpha \end{aligned} \tag{9.12}$$

$$\left(X_{\mu g}^+\right)_\alpha = w_g^{\frac{1}{2}}\alpha_\mu\chi_\mu(\vec{r}_g) \tag{9.13}$$

$$
\begin{aligned}
K_{\mu\nu}^{B_x}[D] \approx \frac{1}{2}\sum_{g}^{N_{\mathrm{GIT}}}\Bigg[& X_{\mu g}\sum_{\kappa}^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\kappa\nu g}\sum_{\lambda}^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda} X_{\lambda g} (R_{\mu\nu\kappa\lambda})_x \\
&+ (X_{\mu g})_z \sum_{\kappa}^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\kappa\nu g}\sum_{\lambda}^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda} X_{\lambda g} (R_{\mu\lambda})_y \\
&- (X_{\mu g})_y \sum_{\kappa}^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\kappa\nu g}\sum_{\lambda}^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda} X_{\lambda g} (R_{\mu\lambda})_z \\
&+ (X_{\nu g})_z \sum_{\lambda}^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\lambda\mu g}\sum_{\kappa}^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda} X_{\kappa g} (R_{\kappa\nu})_y \\
&- (X_{\nu g})_y \sum_{\lambda}^{N_{\mathrm{BF}}} A_{\lambda\mu g}\sum_{\kappa}^{N_{\mathrm{BF}}} D_{\kappa\lambda} X_{\kappa g} (R_{\kappa\nu})_z \Bigg]
\end{aligned}
\tag{9.14}
$$

10 Anhang

Tab. 10.1: Absolute chemische Abschirmungskonstanten mit TPSSh/def2-TZVP und COSMO für einen Testsatz organischer Moleküle aus Referenz [64]. Das COSMO wurde sowohl für die Optimierung der Strukturparameter als auch für die Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten verwendet.

Molekül	THF-d_8	CD_2Cl_2	$CDCl_3$	Toluol-d_8	C_6D_6	C_6D_5Cl	$(CD_3)_2CO$	$(CD_3)_2SO$	CD_3CN	TFE-d_3	CD_3OD	D_2O
1,2-Dichlorethan	136.24	136.20	136.39	136.68	136.69	136.33	136.05	135.97	135.99	136.21	136.00	135.95
1,4-Dioxan	115.85	115.84	115.89	115.98	115.98	115.87	115.79	115.76	115.77	115.84	115.77	115.75
18-Krone-6	111.84	111.85	111.81	111.72	111.71	111.82	111.88	111.87	111.87	111.85	111.87	111.88
Aceton CH3	156.24	156.21	156.33	156.55	156.56	156.30	156.10	156.05	156.06	156.22	156.07	156.04
Aceton CO	-33.06	-33.51	-31.50	-27.97	-27.71	-32.10	-35.09	-35.80	-35.66	-33.40	-35.55	-36.04
Acetonitril CH3	185.17	185.20	185.06	184.79	184.77	185.10	185.31	185.35	185.34	185.20	185.34	185.37
Acetonitril CN	63.74	63.43	64.81	67.20	67.37	64.40	62.37	61.88	61.98	63.51	62.05	61.72
Benzol	57.37	57.35	57.47	57.69	57.70	57.43	57.25	57.21	57.22	57.35	57.23	57.20
Chloroform	79.23	79.19	79.38	79.73	79.76	79.34	79.03	78.95	78.96	79.20	78.98	78.93
Cyclohexan	156.72	156.73	156.68	156.57	156.55	156.70	156.77	156.79	156.79	156.73	156.79	156.80
Dichlormethan	114.90	114.81	115.20	115.84	115.88	115.09	114.50	114.35	114.38	114.84	114.40	114.30
Diethylether CH2	115.31	115.31	115.34	115.39	115.39	115.33	115.28	115.27	115.27	115.31	115.27	115.26
Diethylether CH3	170.06	170.09	169.99	169.81	169.79	170.02	170.15	170.18	170.18	170.08	170.17	170.19
Diglyme CH2_1	111.77	111.77	111.77	111.76	111.76	111.77	111.78	111.77	111.77	111.77	111.78	111.77
Diglyme CH2_2	110.50	110.50	110.48	110.43	110.43	110.49	110.52	110.53	110.52	110.50	110.52	110.53
Diglyme CH3	125.77	125.76	125.83	125.93	125.94	125.81	125.70	125.67	125.68	125.76	125.68	125.66
Dimethylformamid CH	23.85	23.71	24.36	25.56	25.66	24.17	23.23	23.02	23.06	23.74	23.09	22.95
Dimethylformamid CH3_1	156.28	156.27	156.29	156.30	156.31	156.29	156.25	156.24	156.24	156.27	156.24	156.24
Dimethylformamid CH3_2	149.18	149.14	149.33	149.64	149.67	149.28	148.97	148.89	148.90	149.15	148.92	148.86
Essigsäure CH3	167.52	167.50	167.58	167.69	167.70	167.55	167.44	167.41	167.41	167.50	167.42	167.40
Essigsäure CO	8.62	8.42	9.32	10.86	10.98	9.05	7.77	7.46	7.52	8.47	7.57	7.36
Ethan	177.40	177.43	177.32	177.12	177.10	177.35	177.50	177.54	177.53	177.42	177.53	177.55
Ethanol CH2	122.69	122.68	122.74	122.83	122.84	122.73	122.63	122.60	122.61	122.68	122.61	122.59
Ethanol CH3	169.47	169.49	169.39	169.19	169.18	169.42	169.56	169.59	169.59	169.48	169.58	169.60
Ethen	61.76	61.72	61.89	62.20	62.23	61.84	61.60	61.54	61.55	61.73	61.56	61.52
Ethylacetat CH2	119.99	119.92	120.21	120.71	120.75	120.13	119.69	119.59	119.61	119.94	119.63	119.56
Ethylacetat CH3	172.13	172.15	172.05	171.84	171.82	172.08	172.23	172.26	172.25	172.15	172.25	172.27
Ethylacetat CH3CO	165.81	165.80	165.86	165.94	165.95	165.84	165.74	165.73	165.73	165.80	165.73	165.72
Ethylacetat CO	8.77	8.60	9.43	10.86	10.96	9.18	7.97	7.70	7.75	8.65	7.79	7.59
Ethylenglycol	118.45	118.44	118.45	118.42	118.41	118.44	118.42	118.41	118.42	118.44	118.42	118.41
Kohlenstoffdioxid	59.89	59.89	59.89	59.91	59.92	59.89	59.88	59.87	59.87	59.89	59.87	59.87
Kohlenstoffdisulfid	-11.91	-11.94	-11.81	-11.55	-11.53	-11.85	-12.04	-12.08	-12.07	-11.94	-12.07	-12.10
Methan	192.54	192.57	192.41	192.11	192.09	192.46	192.69	192.74	192.73	192.56	192.72	192.76
Methanol	132.34	132.32	132.40	132.50	132.50	132.38	132.26	132.23	132.24	132.33	132.24	132.22
n-Hexane CH2 (2,5)	158.20	158.21	158.15	158.03	158.02	158.17	158.26	158.28	158.28	158.21	158.27	158.29
n-Hexane CH2 (3,4)	149.36	149.37	149.32	149.22	149.21	149.33	149.41	149.43	149.42	149.37	149.42	149.43
n-Hexane CH3	170.35	170.37	170.27	170.09	170.07	170.30	170.44	170.47	170.46	170.36	170.46	170.48
Nitromethan	122.68	122.62	122.88	123.32	123.35	122.81	122.41	122.32	122.34	122.64	122.35	122.28
n-Pentan CH2 (2,4)	158.17	158.19	158.12	158.00	157.99	158.14	158.24	158.26	158.25	158.19	158.25	158.27
n-Pentan CH3	170.33	170.35	170.26	170.07	170.05	170.29	170.42	170.46	170.45	170.35	170.44	170.47
n-Pentane CH2 (3)	148.01	148.02	147.97	147.88	147.87	147.99	148.06	148.08	148.07	148.02	148.07	148.08
Propan CH2	165.40	165.42	165.35	165.22	165.21	165.37	165.47	165.49	165.49	165.41	165.48	165.50
Propan CH3	169.14	169.16	169.06	168.88	168.86	169.09	169.23	169.26	169.25	169.15	169.25	169.27
Propen CH	48.09	47.99	46.42	47.21	47.27	48.29	47.66	47.52	47.54	48.01	47.57	47.47
Propen CH2	68.59	68.61	71.55	71.30	71.29	68.54	68.70	68.74	68.73	68.61	68.72	68.75
Propen CH3	170.88	170.89	164.60	164.46	164.45	170.85	170.94	170.96	170.95	170.89	170.95	170.96
Pyridin CH (2,6)	34.73	34.72	34.77	34.88	34.89	34.76	34.70	34.70	34.70	34.72	34.70	34.70
Pyridin CH (3,5)	62.33	62.25	62.60	63.14	63.17	62.50	61.99	61.87	61.89	62.27	61.91	61.83
Pyridin CH (4)	49.41	49.30	49.81	50.62	50.67	49.67	48.91	48.73	48.77	49.33	48.79	48.67
Pyrrol CH (2,6)	69.85	69.77	70.12	70.70	70.74	70.01	69.50	69.38	69.40	69.79	69.42	69.33
Pyrrol CH (3,4)	79.61	79.68	79.36	78.84	78.80	79.45	79.94	80.07	80.04	79.66	80.02	80.11
Pyrrolidin CH2 (2,5)	135.64	135.64	135.64	135.64	135.64	135.65	135.64	135.64	135.64	135.64	135.64	135.63
Pyrrolidin CH2 (3,4)	160.93	160.94	160.88	160.78	160.77	160.90	160.98	160.99	160.99	160.93	160.99	161.00
Tetrachlormethan	44.85	44.86	44.80	44.69	44.68	44.82	44.91	44.93	44.92	44.86	44.92	44.93
Toluol C (1)	44.57	44.50	44.82	45.41	45.45	44.72	44.27	44.17	44.19	44.52	44.20	44.13
Toluol CH (2,6)	56.76	56.74	56.83	56.99	57.00	56.80	56.67	56.64	56.64	56.74	56.65	56.63
Toluol CH (3,5)	57.70	57.68	57.77	57.93	57.94	57.74	57.61	57.57	57.58	57.68	57.58	57.56
Toluol CH (4)	60.77	60.76	60.80	60.87	60.87	60.79	60.73	60.72	60.72	60.77	60.72	60.71
Toluol CH3	163.74	163.76	163.68	163.52	163.50	163.70	163.84	163.86	163.86	163.76	163.85	163.88
Triethylamin CH2	135.95	135.96	135.95	135.97	135.97	135.95	135.95	135.96	135.96	135.96	135.95	135.95
Triethylamin CH3	171.50	171.51	171.43	171.28	171.27	171.46	171.57	171.59	171.58	171.51	171.58	171.60

Tab. 10.2: Absolute chemische Abschirmungskonstanten mit TPSSh/def2-TZVP und D-COSMO-RS für einen Testsatz organischer Moleküle aus Referenz [64]. Das D-COSMO-RS wurde sowohl für die Optimierung der Strukturparameter als auch für die Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten verwendet.

Molekül	THF-d_8	CD_2Cl_2	$CDCl_3$	Toluol-d_8	C_6D_6	C_6D_5Cl	$(CD_3)_2CO$	$(CD_3)_2SO$	CD_3CN	TFE-d_3	CD_3OD	D_2O
1,2-Dichlorethan	136.23	136.37	136.47	136.50	136.48	136.46	136.16	135.06	136.02	136.32	136.31	136.12
1,4-Dioxan	115.94	115.73	115.59	115.94	115.93	115.90	115.94	115.95	115.85	114.67	115.65	115.03
18-Krone-6	111.79	111.77	111.73	111.74	111.74	111.74	111.83	111.84	111.82	111.47	111.85	111.70
Aceton CH3	156.59	155.96	155.90	156.59	156.60	156.22	156.48	156.72	156.29	154.39	156.08	155.16
Aceton CO	-30.97	-33.86	-34.87	-29.62	-29.87	-30.62	-31.97	-33.05	-33.37	-45.10	-35.85	-45.39
Acetonitril CH3	187.90	184.90	184.85	184.99	185.06	184.83	187.10	189.99	186.13	185.37	186.96	186.45
Acetonitril CN	62.46	64.31	65.14	66.21	66.05	65.51	62.38	59.33	62.21	61.87	62.44	59.55
Benzol	57.52	57.49	57.56	57.53	57.50	57.56	57.45	57.40	57.34	57.45	57.52	57.37
Chloroform	77.08	79.63	79.68	79.51	79.52	79.62	77.58	76.25	78.01	79.06	77.24	77.34
Cyclohexan	156.51	156.56	156.57	156.71	156.75	156.52	156.55	156.52	156.60	156.56	156.46	156.64
Dichlormethan	112.46	115.33	115.52	115.47	115.44	115.42	113.07	110.71	113.50	114.95	112.95	113.35
Diethylether CH2	115.39	115.12	114.87	115.35	115.35	115.32	115.43	115.40	115.35	113.65	114.88	114.34
Diethylether CH3	169.72	169.86	169.93	170.05	170.11	169.74	169.78	169.75	169.87	170.09	169.83	170.14
Diglyme CH2_1	111.74	111.71	111.70	111.78	111.78	111.73	111.76	111.78	111.73	111.24	111.84	111.50
Diglyme CH2_2	110.47	110.49	110.47	110.42	110.41	110.47	110.50	110.50	110.49	110.27	110.70	110.42
Diglyme CH3	125.87	125.50	125.31	125.95	125.95	125.75	125.86	125.88	125.75	123.75	125.30	124.59
Dimethylformamid CH	23.64	23.53	22.75	24.83	24.70	24.79	23.77	20.79	23.55	18.84	20.38	19.37
Dimethylformamid CH3_1	156.65	156.00	155.79	156.36	156.36	156.20	156.61	157.01	156.44	154.66	155.96	155.47
Dimethylformamid CH3_2	149.70	148.83	148.61	149.61	149.62	149.27	149.54	149.90	149.23	146.66	148.45	147.61
Essigsäure CH3	167.56	167.35	167.29	167.73	167.76	167.49	167.57	167.88	167.38	166.25	167.05	166.44
Essigsäure CO	8.87	8.40	7.76	9.92	9.76	9.88	8.68	7.87	8.22	0.15	6.75	2.17
Ethan	177.03	177.12	177.12	177.37	177.45	177.05	177.11	177.04	177.17	177.13	176.94	177.26
Ethanol CH2	123.97	122.23	121.82	122.84	122.84	122.66	123.76	124.20	123.42	119.99	122.87	122.03
Ethanol CH3	168.61	169.33	169.43	169.43	169.49	169.16	168.81	168.49	169.02	169.71	168.95	169.43
Ethen	62.06	61.85	61.83	61.94	61.89	62.08	61.98	61.91	61.81	61.54	62.00	61.27
Ethylacetat CH2	120.64	119.72	119.46	120.48	120.45	120.30	120.46	120.62	120.14	116.99	119.78	117.91
Ethylacetat CH3	171.85	171.92	171.96	172.08	172.12	171.82	171.93	171.93	172.00	172.13	171.91	172.25
Ethylacetat CH3CO	166.42	165.51	165.41	166.03	166.06	165.71	166.26	166.86	165.98	164.37	165.82	165.13
Ethylacetat CO	9.59	8.39	7.67	10.03	9.89	9.90	9.26	8.59	8.70	0.94	7.58	3.22
Ethylenglycol	118.75	118.28	118.21	118.45	118.45	118.39	118.76	118.81	118.66	117.61	118.74	118.39
Kohlenstoffdioxid	59.85	59.96	59.95	59.85	59.84	59.94	59.85	59.82	59.86	59.96	59.91	59.89
Kohlenstoffdisulfid	-11.59	-11.63	-11.57	-11.86	-12.01	-11.54	-11.65	-11.72	-11.97	-11.57	-11.52	-11.91
Methan	192.08	192.13	192.12	192.48	192.58	192.03	192.19	192.14	192.28	192.16	191.95	192.36
Methanol	133.29	131.87	131.56	132.57	132.56	132.27	133.11	133.39	132.84	129.91	132.33	131.65
n-Hexane CH2 (2,5)	157.98	158.04	158.04	158.16	158.21	157.99	158.03	157.98	158.06	158.05	157.93	158.12
n-Hexane CH2 (3,4)	149.16	149.23	149.24	149.32	149.35	149.18	149.21	149.16	149.25	149.24	149.14	149.29
n-Hexane CH3	170.00	170.10	170.10	170.31	170.38	170.03	170.07	170.00	170.13	170.11	169.93	170.21
Nitromethan	123.37	122.57	122.77	123.22	123.22	122.82	123.01	123.07	122.61	122.46	122.92	122.26
n-Pentan CH2 (2,4)	157.95	158.01	158.01	158.13	158.18	157.96	158.00	157.96	158.04	158.02	157.91	158.10
n-Pentan CH3	169.99	170.08	170.08	170.29	170.36	170.01	170.05	169.98	170.12	170.10	169.91	170.19
n-Pentane CH2 (3)	147.81	147.89	147.89	147.97	148.00	147.84	147.86	147.83	147.90	147.89	147.81	147.95
Propan CH2	165.17	165.21	165.21	165.37	165.43	165.17	165.22	165.19	165.26	165.23	165.10	165.32
Propan CH3	168.80	168.89	168.89	169.09	169.16	168.82	168.87	168.80	168.93	168.90	168.73	169.01
Propen CH	46.89	46.21	46.28	46.72	46.62	46.74	48.70	46.70	48.33	45.32	46.61	45.08
Propen CH2	71.50	71.55	71.34	71.37	71.37	71.53	68.56	71.56	68.59	71.32	71.54	71.40
Propen CH3	164.47	164.45	164.46	164.65	164.69	164.41	170.74	164.55	170.78	164.47	164.42	164.60
Pyridin CH (2,6)	34.85	34.91	34.81	34.64	34.57	35.00	34.91	34.90	34.83	34.58	35.04	34.60
Pyridin CH (3,5)	62.39	62.32	62.46	63.03	63.04	62.63	62.14	61.75	62.00	61.40	61.78	61.41
Pyridin CH (4)	49.57	49.43	49.46	50.32	50.28	50.01	49.28	48.46	49.07	47.39	48.53	47.66
Pyrrol CH (2,6)	70.24	69.76	69.72	70.40	70.35	70.29	70.03	69.49	69.75	67.96	69.85	67.70
Pyrrol CH (3,4)	80.28	79.65	79.49	78.92	78.88	79.37	80.41	81.04	80.35	80.90	80.70	81.83
Pyrrolidin CH2 (2,5)	135.55	135.51	135.47	135.70	135.72	135.56	135.59	135.50	135.58	135.05	135.41	135.32
Pyrrolidin CH2 (3,4)	160.45	160.80	160.81	160.90	160.93	160.75	160.57	160.36	160.71	160.96	160.54	160.85
Tetrachlormethan	44.81	44.74	44.72	44.81	44.84	44.73	44.84	44.87	44.89	44.74	44.76	44.86
Toluol C (1)	45.08	44.79	44.99	45.12	45.04	45.05	44.90	44.98	44.73	44.64	44.98	44.44
Toluol CH (2,6)	56.85	56.82	56.85	56.91	56.89	56.87	56.80	56.76	56.74	56.75	56.82	56.68
Toluol CH (3,5)	57.80	57.82	57.84	57.76	57.73	57.87	57.76	57.69	57.67	57.78	57.84	57.67
Toluol CH (4)	60.81	60.84	60.85	60.76	60.75	60.87	60.79	60.72	60.72	60.84	60.83	60.75
Toluol CH3	163.60	163.51	163.50	163.74	163.77	163.48	163.66	163.74	163.69	163.54	163.50	163.68
Triethylamin CH2	135.97	135.87	135.78	135.95	135.96	135.92	136.02	136.00	135.96	135.54	135.70	135.65
Triethylamin CH3	171.17	171.27	171.30	171.50	171.56	171.21	171.22	171.15	171.28	171.30	171.13	171.41

Tab. 10.3: ^{13}C chemische Verschiebungen in ppm. Die Vergleichsdaten in der Spalte „Ref.“ wurden Referenz [95] entnommen. Diese beziehen sich auf CCSD(T)/pVQZ Rechnungen mit Strukturparametern die auf dem selben Niveau optimiert wurden. Die letzten Zeilen beinhalten die mittlere absolute Abweichung (MAA), die Standardabweichung (SA) und die maximale absolute Abweichung (Max.A).

Molekül	Ref.	TPSS		TPSSh	
		def2-SVP	def2-TZVP	def2-SVP	def2-TZVP
CH_4	-4.3	-3.1	-4.8	-2.7	-4.4
CH_3PH_2	-1.7	0.3	0.4	0.0	0.3
$SiMe_4$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\mathbf{C}H_3CN$	2.8	1.8	3.6	1.9	3.7
C_2H_6	8.8	9.5	10.5	9.4	10.3
CH_3SH	10.2	11.9	13.3	11.6	13.0
CH_3Cl	28.5	28.6	31.7	28.6	31.5
CH_3NH_2	30.7	30.6	33.5	30.3	33.0
$\mathbf{C}H_3CO\mathbf{C}H_3$	30.9	28.4	30.7	28.4	30.8
$\mathbf{C}H_3CHO$	32.6	29.7	33.2	29.7	33.0
CH_3OH	52.0	50.2	54.6	49.8	54.0
CH_3OCH_3	61.2	58.5	63.0	58.1	62.4
C_2H_2	71.0	64.3	69.0	66.0	70.6
CH_3F	71.1	67.4	72.9	67.1	72.3
$\mathbf{C}H_2C\mathbf{C}H_2$	74.6	70.8	74.1	71.8	75.1
HCN	108.3	96.0	105.5	98.6	107.9
Furan (3,4)	108.6	101.5	107.6	102.8	108.8
Imidazol (5)	114.6	106.3	112.4	108.0	113.8
$CH_3\mathbf{C}N$	116.8	105.6	116.2	108.0	118.1
Pyrimidin (5)	122.4	113.7	120.5	114.9	121.4
C_2H_4	122.8	117.4	124.9	119.1	126.3
Pyridin (3,5)	124.7	115.9	122.6	117.3	123.8
CCl_4	126.2	143.2	144.4	141.4	141.6
CF_4	127.5	125.5	134.9	124.4	133.1
Imidazol (4)	132.5	123.1	130.5	124.8	131.9
CO_2	132.8	115.5	126.0	118.0	128.3
Benzol	133.1	123.8	131.4	125.5	132.8
Imidazol (2)	135.9	123.9	131.7	126.1	133.8
Pyridin (4)	136.6	126.0	134.0	128.0	135.9
Furan (2,5)	139.5	128.1	136.8	130.0	138.3
Pyridin (2,6)	153.2	142.9	151.3	144.8	152.9
Pyrimidin (2,4)	158.8	148.0	156.8	150.1	158.7
$HCONH_2$	159.6	143.3	154.9	146.2	157.2
HCOOH	161.2	147.4	159.1	149.9	161.1
Pyrimidin (2)	163.6	154.4	162.5	156.1	164.0
H_2CO	189.2	180.6	191.6	182.5	193.1
CO	189.8	174.4	186.6	178.8	190.7
$CH_3\mathbf{C}HO$	194.4	186.1	197.8	188.2	199.2
$CH_3\mathbf{C}OCH_3$	201.5	195.1	206.2	197.1	207.4
$CH_2\mathbf{C}CH_2$	216.5	206.1	219.8	208.7	222.0
MAA		7.5	2.8	6.1	2.0
SA		6.5	4.1	5.4	3.2
Max.A		17.3	18.2	15.1	15.4

Tab. 10.4: ^{1}H chemische Verschiebungen in ppm. Die Vergleichsdaten in der Spalte „Ref.“ wurden Referenz [95] entnommen. Diese beziehen sich auf CCSD(T)/pVQZ Rechnungen mit Strukturparametern die auf dem selben Niveau optimiert wurden. Die letzten Zeilen beinhalten die mittlere absolute Abweichung (MAA), die Standardabweichung (SA) und die maximale absolute Abweichung (Max.A).

Molekül	Ref.	TPSS		TPSSh	
		def2-SVP	def2-TZVP	def2-SVP	def2-TZVP
$CH_3O\mathbf{H}$	-0.15	-0.97	-0.8	-0.88	-0.71
$SiMe_4$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$CH_3N\mathbf{H}_2$	0.20	-0.31	-0.14	-0.29	-0.12
CH_4	0.25	0.21	0.16	0.25	0.19
$C\mathbf{H}_3PH_2$, gauche zum freien e^--Paar	0.61	0.51	0.62	0.52	0.62
C_2H_6	0.86	0.81	0.90	0.81	0.89
C_2H_2	1.37	1.08	1.33	1.14	1.37
$CH_3S\mathbf{H}$	1.42	0.69	1.29	0.74	1.34
$C\mathbf{H}_3SH$, anti zu SH	1.51	1.34	1.53	1.34	1.53
$C\mathbf{H}_3PH_2$, anti zum freien e^--Paar	1.52	1.39	1.6	1.38	1.58
CH_3CN	1.68	1.52	1.75	1.54	1.75
CH_3COCH_3, in COC Ebene	1.80	1.55	1.81	1.60	1.84
$C\mathbf{H}_3CHO$, in CCO Ebene	1.88	1.65	1.89	1.71	1.92
$C\mathbf{H}_3CHO$, außerhalb der CCO Ebene	2.02	2.00	2.14	2.00	2.12
CH_3COCH_3, außerhalb der COC Ebene	2.07	2.08	2.21	2.05	2.17
$C\mathbf{H}_3SH$, gauche zu SH	2.12	1.93	2.24	1.91	2.20
$C\mathbf{H}_3NH_2$, gauche zum freien e^--Paar	2.31	2.21	2.40	2.20	2.37
HCN	2.52	2.00	2.60	2.04	2.61
$C\mathbf{H}_3NH_2$, anti zum freien e^--Paar	2.54	2.47	2.77	2.39	2.68
CH_3Cl	2.89	2.75	3.00	2.75	2.98
$CH_3P\mathbf{H}2$	2.93	2.82	3.19	2.83	3.18
CH_3OCH_3, außerhalb der COC Ebene	3.05	2.88	3.16	2.85	3.12
CH_3OH, anti zu OH	3.34	3.30	3.43	3.30	3.40
CH_3OH, gauche zu OH	3.46	3.40	3.67	3.33	3.59
CH_3OCH_3, in COC Ebene	3.57	3.48	3.68	3.46	3.63
CH_3F	4.16	4.13	4.33	4.09	4.27
$HCON\mathbf{H}_2$, trans zu CO	4.64	4.08	4.45	4.12	4.48
$HCON\mathbf{H}_2$, cis zu CO	4.66	4.00	4.36	4.06	4.40
CH_2CCH_2	4.72	4.59	4.83	4.63	4.85
C_2H_4	5.47	5.50	5.72	5.54	5.74
$HCOO\mathbf{H}$	5.98	5.54	5.73	5.59	5.78
Furan (3,4)	6.27	5.98	6.34	6.03	6.36
Imidazol (5)	6.98	6.49	7.03	6.55	7.05
Furan (2,5)	7.19	6.76	7.31	6.81	7.32
Pyrimidin (5)	7.24	6.76	7.19	6.83	7.24
Imidazol (4)	7.26	6.87	7.33	6.93	7.36
Pyridin (3,5)	7.32	6.93	7.32	7.00	7.36
Imidazol (2)	7.44	6.92	7.51	6.98	7.55
$\mathbf{H}COOH$	7.70	7.34	8.04	7.34	8.01
Pyridin (4)	7.73	7.34	7.71	7.42	7.77
Benzol	7.85	7.51	7.90	7.57	7.94
$\mathbf{H}CONH_2$	8.06	7.68	8.44	7.66	8.39
Imidazol (1)	8.52	7.85	8.37	7.87	8.38
Pyrimidin (4,6)	8.77	8.49	8.91	8.54	8.94
Pyridin (2,6)	8.79	8.54	8.97	8.58	8.99
Pyrimidin (2)	9.32	9.26	9.60	9.27	9.60
H_2CO	9.50	9.63	10.22	9.57	10.13
$CH_3C\mathbf{H}O$	9.64	9.77	10.40	9.68	10.30
MAA		0.27	0.16	0.25	0.15
SA		0.23	0.23	0.20	0.20
Max.A		0.82	0.76	0.73	0.66

Tab. 10.5: ^{13}C chemische Verschiebungen in ppm für die Verbindungen aus dem Testsatz von Gauss *et al.*[98] im Vergleich mit experimentellen Daten. Die Kombination von Funktional und Basissatz bezieht sich sowohl auf die Optimierung der Strukturparameter als auch auf die Berechnung der chemischen Verschiebung. Die experimentellen Werte wurden in der Gasphase gemessen und stammen aus Referenz [99].

		def2-SVP					def2-TZVP				
Molekül	Exp.	PBE	TPSS	PBE0	TPSSh	KT3	PBE	TPSS	PBE0	TPSSh	KT3
C_2H_2	70.9	64.3	61.7	68.7	63.7	59.5	70.5	67.2	74.3	69.1	64.8
C_2H_4	123.6	120.5	115.7	123.4	117.4	113.8	128.4	123.3	130.4	124.5	119.7
C_2H_6	7.2	8.5	9.8	8.2	9.5	9.9	9.1	10.8	9.0	10.6	10.6
C_6H_6	130.9	123.2	120.2	126.3	121.7	117.4	131.4	128.0	133.6	129.2	123.2
CF_4	123.6	128.7	126.7	121.7	124.0	124.0	141.8	139.2	132.2	135.5	134.8
$\mathbf{C}H_2CCH_2$	72.9	70.9	70.3	73.2	71.3	68.3	73.9	73.4	75.7	74.2	70.4
$CH_2\mathbf{C}CH_2$	217.4	206.7	203.2	212.1	205.6	199.8	221.1	216.5	225.1	218.5	211.0
$CH_3\mathbf{C}HO$	194.8	188.1	183.8	190.3	185.0	178.7	202.9	197.3	202.8	197.6	190.5
$\mathbf{C}H_3CHO$	30.9	30.4	29.4	29.9	29.3	29.1	34.2	33.2	33.5	32.9	32.6
$CH_3\mathbf{C}N$	114.3	105.5	103.8	109.8	105.7	101.4	116.7	114.6	120.1	116.2	110.5
$\mathbf{C}H_3CN$	0.4	-0.7	1.4	-0.4	1.3	1.4	0.6	3.1	0.8	2.9	3.0
$\mathbf{C}H_3CO\mathbf{C}H_3$	30.1	28.3	28.0	28.5	28.1	27.2	30.9	30.9	31.0	30.8	29.6
$CH_3\mathbf{C}OCH_3$	201.2	195.6	193.6	198.1	194.7	187.4	209.6	206.6	209.5	206.6	197.9
CH_3F	71.3	68.4	67.0	66.5	66.4	66.8	76.5	74.9	73.0	73.7	73.8
CH_3NH_2	29.8	30.7	30.9	29.3	30.4	31.5	33.6	34.2	31.9	33.5	34.0
CH_3OH	51.5	50.9	50.1	48.9	49.5	50.5	56.2	55.7	53.5	54.8	55.1
CH_4	-7.0	-5.2	-3.0	-3.6	-2.6	-3.8	-7.8	-4.7	-5.7	-4.1	-5.7
CO_2	129.3	114.3	113.9	118.9	115.8	112.6	126.5	125.9	130.1	127.4	123.0
CO	187.1	178.5	173.5	185.0	176.5	169.7	192.1	185.9	197.3	188.5	180.3
CS_2	196.1	182.7	183.6	197.8	189.6	176.7	192.5	192.3	207.0	198.3	183.9
HCN	106.0	96.2	93.7	101.5	96.0	91.1	106.3	103.5	111.0	105.6	99.7
OCS	158.1	142.9	142.5	151.1	146.0	139.3	154.2	153.2	161.3	156.2	148.3
$SiMe_4$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MAA		5.6	7.1	3.0	5.8	9.0	3.6	3.1	4.2	2.5	4.8
SA		5.6	6.5	3.1	5.2	8.0	4.7	4.3	3.3	2.9	5.4
Max.A		15.2	15.6	10.4	13.5	19.4	18.2	15.6	10.9	11.9	12.2
für		OCS	OCS	CO_2	CO_2	CS_2	CF_4	CS_2	CF_4	CF_4	CS_2

Tab. 10.6: ^{19}F chemische Verschiebungen in ppm für ausgewählte repräsentative Verbindungen im Vergleich mit experimentellen Daten. Die Kombination von Funktional und Basissatz bezieht sich sowohl auf die Optimierung der Strukturparameter als auch auf die Berechnung der chemischen Verschiebung. Die experimentellen Werte wurden Referenz [120] entnommen.

		def2-SVP					def2-TZVP				
Molekül	Exp.	PBE	TPSS	PBE0	TPSSh	KT3	PBE	TPSS	PBE0	TPSSh	KT3
C_6F_6	-164.9	-166.4	-159.0	-148.7	-152.2	-166.8	-192.0	-181.1	-170.2	-173.3	-190.9
$CFCl_3$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F_2	422.9	383.3	371.1	311.4	344.6	332.3	388.0	371.0	305.7	340.7	328.6
p-MeO C_6H_4-CH_2F	-199.8	-212.3	-205.3	-195.0	-198.5	-206.8	-222.8	-213.7	-208.0	-208.4	-216.3
p-MeO C_6H_4-F	-125.2	-117.6	-115.6	-104.5	-110.0	-120.4	-147.4	-141.6	-129.2	-134.5	-148.2
1-Naphthalin-CF_3	-59.0	-90.5	-89.1	-73.2	-81.7	-92.9	-85.8	-83.1	-70.4	-76.9	-88.4
$PhCH_2F$	-207.3	-247.9	-239.0	-225.5	-229.9	-241.7	-224.9	-216.1	-218.2	-219.6	-218.8
PhF	-113.8	-102.2	-100.8	-90.4	-95.7	-105.5	-131.4	-126.1	-114.0	-119.4	-132.5
MAA		15.0	13.7	13.9	13.2	12.9	19.2	13.1	5.7	8.8	17.9
SA		19.8	18.4	16.5	17.1	17.7	9.3	7.4	4.7	5.5	9.9
Max.A		40.6	31.7	23.4	22.7	34.4	27.1	24.1	11.4	17.9	29.4
für		$PhCH_2F$	$PhCH_2F$	PhF	$C_{10}H_7CF_3$	$PhCH_2F$	C_6F_6	$C_{10}H_7CF_3$	$C_{10}H_7CF_3$	$C_{10}H_7CF_3$	$C_{10}H_7CF_3$

Tab. 10.7: ^{31}P chemische Verschiebungen in ppm für ausgewählte repräsentative Verbindungen im Vergleich mit experimentellen Daten. Die Kombination von Funktional und Basissatz bezieht sich sowohl auf die Optimierung der Strukturparameter als auch auf die Berechnung der chemischen Verschiebung. Die experimentellen Werte wurden Referenz [121] entnommen.

		def2-SVP					def2-TZVP				
Molekül	Exp.	PBE	TPSS	PBE0	TPSSh	KT3	PBE	TPSS	PBE0	TPSSh	KT3
H_3PO_4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P_4	-488.0	-470.2	-459.4	-490.7	-468.9	-469.4	-574.4	-554.8	-592.0	-564.0	-556.3
$Pt Bu_2Cl$	145.0	176.9	180.3	156.8	171.2	148.5	166.3	163.7	146.2	155.9	140.7
$Pt Bu_3$	63.0	86.8	84.4	68.6	77.8	63.2	87.4	81.0	69.7	74.8	70.8
$Pt BuCl_2$	198.6	262.6	266.3	231.1	252.4	227.4	247.8	243.8	216.8	230.6	214.0
PCl_3	218.0	309.6	311.5	278.2	298.1	268.6	286.9	279.1	253.0	265.7	249.7
PH_2Me	-163.5	-169.4	-158.9	-165.4	-157.9	-163.2	-194.0	-178.6	-187.1	-177.1	-182.4
PH_3	-239.0	-257.0	-238.3	-243.2	-234.3	-243.2	-299.8	-272.1	-283.3	-268.2	-279.3
$PHMe_2$	-99.0	-104.7	-98.0	-107.1	-99.1	-104.6	-115.8	-107.4	-116.3	-108.1	-110.3
PMe_2Cl	92.0	105.0	112.0	90.6	105.2	83.9	101.5	102.3	85.1	95.5	82.8
PMe_3	-62.2	-70.9	-62.3	-76.0	-65.1	-75.2	-76.9	-68.1	-80.7	-70.4	-74.4
$PMeCl_2$	191.2	244.8	248.5	216.0	235.9	209.3	234.0	227.9	202.9	215.7	201.1
PPh_2Cl	81.5	95.3	100.7	83.7	95.8	76.6	89.0	90.8	76.9	85.2	71.6
PPh_3	-6.0	-10.7	-7.5	-13.5	-8.0	-17.1	-7.5	-5.5	-12.8	-7.0	-14.3
$PPhCl_2$	165.0	228.6	232.5	200.7	220.2	195.9	199.5	195.3	172.8	185.0	169.8
MAA		28.4	27.8	15.0	22.7	12.8	27.3	20.9	14.5	15.4	13.1
SA		33.8	31.6	21.0	26.2	18.8	34.2	25.3	19.5	19.9	17.1
Max.A		91.6	93.5	60.2	80.1	50.6	68.9	61.1	44.3	47.7	40.3
für		PCl_3	PCl_3	PCl_3	PCl_3	PCl_3	PCl_3	PCl_3	PH_3	PCl_3	PH_3

Tab. 10.8: ^{13}C, ^{19}F und ^{31}P chemische Verschiebungen in ppm mit TPSS/def2-TZVP unter Verwendung der RI Näherung. Diese wurde sowohl bei der Optimierung der Strukturparameter als auch bei der Berechnung der chemischen Abschirmungskonstanten verwendet. Die statistischen Größen in den letzten Zeilen beziehen sich auf die Differenzen zwischen der RI und nicht-RI Rechnung.

C		F		P	
Molekül	delta	Molekül	delta	Molekül	delta
C_2H_2	67.3	C_6F_6	-181.0	H3PO4	0.0
C_2H_4	123.2	$CFCl_3$	0.0	P4	-554.4
C_2H_6	10.8	F_2	370.9	PtBu2Cl	164.1
C_6H_6	128.1	p-MeO-C_6H_4-CH_2F	-213.9	PtBu3	81.8
CF_4	139.2	p-MeO-C_6H_4-F	-141.7	PtBuCl2	243.7
CH_2CCH_2	73.4	1-Naphthalin-CF_3	-83.2	PCl3	278.9
CH_2CCH_2	216.5	$PhCH_2F$	-215.9	PH2Me	-178.3
CH_3CHO	197.3	PhF	-125.6	PH3	-271.7
CH_3CHO	33.2			$PHMe_2$	-107.1
CH_3CN	114.6			PMe_2Cl	102.3
CH_3CN	3.0			PMe_3	-67.9
CH_3COCH_2	30.8			$PMeCl_2$	227.9
CH_3COCH_3	206.5			PPh_2Cl	90.5
CH_3F	74.9			PPh_3	-4.3
CH_3NH_2	34.2			$PPhCl_2$	195.3
CH_3OH	55.7				
CH_4	-4.7				
CO_2	125.8				
CO	185.9				
CS_2	192.4				
HCN	103.5				
OCS	153.2				
$SiMe_4$	0.0				
MAA	0.03		0.20		0.31
SA	0.04		0.20		0.41
Max.A	0.12		0.50		1.23
für	CO_2		PhF		PPh_3

Tab. 10.9: Chemische Abschirmungskonstanten in ppm für Kohlenstoff und Wasserstoff und karthesische Koordinaten von (α-D-Glukose)$_4$, welches mit dem SWEET Programm erzeugt wurde. Angegeben sind die absoluten chemischen Abschirmungen unter Verwendung der MARI-J und RI Näherung sowie ohne diese Näherungen

MARI-J	RI	keine Näherung	x	y	z	Atom
72.327	72.328	72.273	3.407176	-1.593039	0.308025	C
104.046	104.046	103.935	2.193972	-1.196196	2.893170	C
104.025	104.024	103.938	-0.653845	-1.562803	2.813802	C
110.857	110.858	110.680	-1.802798	-0.015117	0.704867	C
112.915	112.915	112.745	-0.472431	-0.614160	-1.787680	C
129.084	129.084	129.145	-1.426743	0.854156	-4.047793	C
73.359	73.357	73.600	8.430068	-9.140605	-3.930630	C
104.848	104.848	104.778	9.405166	-7.591029	-1.702643	C
103.956	103.955	103.767	7.267886	-6.391053	-0.205980	C
104.265	104.266	103.952	5.491544	-4.988876	-1.948307	C
113.113	113.111	113.294	4.603372	-6.744432	-4.062911	C
128.145	128.148	127.879	2.840258	-5.542566	-5.965865	C
72.586	72.571	72.908	7.060016	-18.923717	-5.527448	C
104.096	104.098	104.316	9.639493	-17.680277	-5.192967	C
104.069	104.038	103.869	9.469417	-15.229302	-3.707642	C
104.926	104.905	104.858	7.458749	-13.526659	-4.815022	C
113.584	113.577	113.965	4.958641	-14.960961	-5.005884	C
129.682	129.683	128.838	2.796794	-13.466188	-6.130271	C
77.655	77.656	77.730	2.375385	-26.537424	-1.029900	C
104.967	104.969	105.320	4.733763	-26.820883	-2.662624	C
104.782	104.783	104.427	6.270111	-24.398254	-2.768448	C
106.843	106.843	106.869	4.599593	-22.185384	-3.460088	C
115.924	115.927	116.336	2.339480	-22.066332	-1.666738	C
128.386	128.384	127.276	0.493218	-19.947949	-2.192082	C
27.5923	27.5924	27.5865	4.754550	-2.144839	5.831694	H
26.7471	26.7472	26.7453	-2.299796	-2.522784	6.047123	H
26.8517	26.8517	26.8501	-5.529338	0.818251	1.451309	H
28.0606	28.0606	28.0622	-0.204090	4.864155	-4.894390	H
28.7621	28.7621	28.7683	-0.733213	-2.539791	-2.231766	H
28.3704	28.3705	28.3617	-1.111158	0.617940	-5.890276	H
28.5122	28.5122	28.5115	-3.356153	0.455423	-4.295347	H
26.0486	26.0486	26.0589	5.417844	-1.162181	0.419519	H
28.1484	28.1486	28.1533	-1.058246	-3.558354	2.501997	H
27.8170	27.8170	27.8180	-1.570362	1.972874	1.188637	H

wird fortgesetzt …

...Fortsetzung

MARI-J	RI	keine Näherung	x	y	z	Atom
27.8991	27.8992	27.9026	2.622939	0.729434	3.480875	H
27.6776	27.6775	27.6719	12.880373	-9.072575	-0.347709	H
26.8154	26.8155	26.8175	8.002990	-5.574692	3.382609	H
28.0441	28.0441	28.0636	4.225427	-3.110489	-9.201076	H
28.6913	28.6911	28.7047	3.599928	-8.277000	-3.274895	H
28.3914	28.3915	28.3617	1.774452	-6.317354	-7.315129	H
28.8492	28.8493	28.8539	1.222652	-4.894390	-5.015333	H
26.0638	26.0643	26.0761	10.023107	-9.834134	-5.036120	H
27.9749	27.9751	27.9735	6.234206	-7.874488	0.780456	H
28.0062	28.0065	28.0096	6.517665	-3.380720	-2.726874	H
27.8529	27.8531	27.8728	10.620260	-6.115153	-2.467982	H
27.5032	27.5030	27.5079	12.555340	-20.437388	-5.140055	H
26.8204	26.8202	26.8102	12.583686	-14.148379	-1.912402	H
27.9744	27.9706	28.0241	2.282789	-12.942734	-10.344360	H
28.9129	28.9124	28.9336	4.363377	-15.499533	-3.180409	H
28.3911	28.3927	28.3534	0.946752	-13.832795	-6.188853	H
28.9278	28.9275	28.9472	2.475541	-11.861810	-5.002105	H
25.9607	25.9613	25.9672	7.248989	-20.586676	-6.729314	H
28.0821	28.0820	28.0856	8.998875	-15.667719	-1.751776	H
28.0960	28.0967	28.1078	8.097476	-12.935175	-6.680181	H
27.8075	27.8069	27.8464	10.382155	-17.294773	-7.075134	H
27.3348	27.3349	27.3238	6.049013	-30.611673	-2.621050	H
26.7237	26.7235	26.7043	9.926731	-24.774309	-3.530008	H
27.7972	27.7971	27.8314	-2.515225	-20.187944	-5.223203	H
26.4864	26.4866	26.4930	3.955196	-24.511637	1.893505	H
29.4543	29.4545	29.4690	2.985767	-21.780983	0.196531	H
28.5335	28.5335	28.5262	-0.933524	-19.273316	-1.160291	H
28.8695	28.8697	28.9004	1.455089	-18.215070	-2.050352	H
26.4904	26.4905	26.4658	1.254778	-28.264633	-1.133835	H
28.2627	28.2626	28.2674	7.118598	-24.067552	-0.922186	H
27.9498	27.9500	27.9805	3.968424	-22.459395	-5.402727	H
27.7572	27.7573	27.8025	4.110154	-27.323550	-4.559909	H
			3.286233	-2.936634	4.624159	O
			-1.696974	-0.754000	5.177849	O
			-4.412510	-0.566917	0.417629	O
			2.156177	0.003779	-1.487214	O
			-1.181078	3.501662	-3.698194	O
			3.331587	-4.113933	-0.619830	O

wird fortgesetzt ...

...Fortsetzung

MARI-J	RI	keine Näherung	x	y	z	Atom
			10.839469	-9.206745	-0.103934	O
			8.328023	-4.646836	1.572252	O
			6.803014	-7.572132	-5.423514	O
			3.966535	-3.435522	-7.182849	O
			7.073244	-11.364812	-3.273005	O
			11.257098	-19.405597	-3.917402	O
			11.863700	-13.970745	-3.834254	O
			5.364932	-17.111470	-6.612151	O
			3.348594	-12.617701	-8.613371	O
			5.941298	-19.870470	-3.274895	O
			6.237985	-28.805095	-1.649730	O
			8.199521	-24.674154	-4.648726	O
			0.967539	-24.398254	-1.914292	O
			-0.534792	-20.104796	-4.663844	O
			2.830809	-26.210501	1.596818	O

Tab. 10.10: MO Beiträge zur ^{31}P Verschiebung. Orbitale die weniger als 1 ppm beitragen wurden nicht mit aufgenommen. Die am meisten beitragenden Orbitale wurden mit einem X gekennzeichnet und sind in Abbildung 10.1 gezeigt. Zur Reduktion der Probleme, die durch die Eichinvarianz auftreten, wurde das Molekül so verschoben, dass das Phosphoratom im Ursprung liegt.

MO	Energie / eV	diamagnetischer Beitrag	paramagnetischer Beitrag	gesamt	
4	-2075.219	517.191836	-0.0045397	517.187296	X
56	-170.577	99.4654758	0.09861722	99.564093	X
59	-122.029	92.6938755	34.7117998	127.405675	X
60	-121.991	95.9498071	-4.87383336	91.0759738	X
61	-121.983	95.8039826	-5.30359114	90.5003915	X
68	-25.662	0.53404716	1.3546215	1.88866866	
69	-23.408	-0.09814514	3.16604807	3.06790293	
70	-21.627	0.01959928	1.78702756	1.80662684	
71	-21.234	0.02197222	1.95831192	1.98028413	
72	-19.775	-0.01793399	2.4592444	2.44131041	
73	-19.633	0.24167534	6.54078556	6.78246089	
74	-19.57	-0.02172001	1.09340645	1.07168644	
76	-19.473	0.09386996	2.11593358	2.20980355	
77	-19.446	0.08714956	1.87050869	1.95765824	
78	-19.368	0.13194102	2.12303904	2.25498006	
79	-19.362	0.49287261	-4.45535897	-3.96248637	

wird fortgesetzt ...

...Fortsetzung

MO	Energie / eV	diamagnetischer Beitrag	paramagnetischer Beitrag	gesamt
80	-19.357	0.18579217	1.20863043	1.3944226
81	-19.202	-0.00201103	1.5980115	1.59600048
93	-17.403	0.01353283	2.14047301	2.15400584
94	-17.354	-0.01692121	1.55183281	1.53491159
95	-16.901	-0.01320885	1.1277965	1.11458766
96	-16.814	0.01229753	1.00358603	1.01588356
97	-16.764	-0.01172257	1.21713482	1.20541225
98	-16.437	0.02021503	1.63625805	1.65647307
99	-16.434	0.06779826	1.45607779	1.52387604
100	-16.374	0.06596182	1.75989832	1.82586014
101	-16.303	0.03007284	1.32661045	1.35668329
102	-16.29	0.01787841	1.52573046	1.54360887
103	-16.268	0.02568144	1.42316584	1.44884728
104	-16.195	0.01887398	1.47227302	1.491147
105	-16.142	0.02095796	1.50018399	1.52114195
106	-15.952	0.04972872	1.53983104	1.58955976
107	-15.68	6.94363928	0.69097726	7.63461654
108	-15.051	3.05882791	2.36501176	5.42383967
112	-13.518	0.81685183	0.74118574	1.55803757
113	-13.116	0.16457604	1.78343911	1.94801516
114	-12.945	1.25055266	-0.04451094	1.20604171
115	-12.836	0.16214427	-1.90735225	-1.74520798
116	-12.561	0.1415055	1.15076135	1.29226684
117	-12.556	3.78081903	5.91381542	9.69463445
118	-12.483	0.12979966	1.07317233	1.20297198
119	-12.48	0.32351403	1.25053545	1.57404948
120	-12.129	0.54584208	1.34398803	1.88983012
121	-11.93	0.09249229	3.24272225	3.33521454
122	-11.276	0.44510731	-16.7759414	-16.3308341
123	-11.273	0.33385082	-9.0936797	-8.75982889
124	-11.139	0.17615005	-1.64865544	-1.47250539
125	-11.108	0.51873119	-5.03044193	-4.51171074
126	-10.787	0.03447635	-1.2173175	-1.18284116
127	-10.726	0.06770143	1.40499911	1.47270054
128	-10.662	0.06156794	2.91941845	2.9809864
134	-10.281	0.04467939	1.25376753	1.29844691
136	-10.209	0.48598321	-9.11261675	-8.62663355
137	-10.185	0.07291205	1.55274159	1.62565365
138	-10.144	0.07830575	1.02481432	1.10312007
141	-10.066	0.1364759	-1.83547857	-1.69900267

wird fortgesetzt ...

...Fortsetzung

MO	Energie / eV	diamagnetischer Beitrag	paramagnetischer Beitrag	gesamt
143	-9.962	0.18119511	-11.9269724	-11.7457772
145	-9.901	0.54552586	-6.83025033	-6.28472447
146	-9.893	0.01054856	1.15279966	1.16334822
148	-9.795	0.04937586	-1.11751888	-1.06814303
149	-9.771	1.57970367	-35.43946	-33.8597563
150	-9.749	1.05654025	-36.5240686	-35.4675283
151	-9.616	0.14242252	-3.05971013	-2.91728761
152	-9.603	0.54286829	-14.0900846	-13.5472163
154	-9.078	0.45679481	-6.25269617	-5.79590137
155	-9.022	0.30521796	-2.89719583	-2.59197787
157	-8.915	0.3317604	-12.0465755	-11.7148151
158	-8.894	0.03499415	-2.23272019	-2.19772604
159	-8.852	0.12790544	-1.78054627	-1.65264083
160	-8.836	0.11569778	-4.18203675	-4.06633897
161	-8.821	0.22141616	-2.88978294	-2.66836679
163	-8.685	-0.04341331	-1.06858108	-1.11199439
164	-8.613	-0.03929554	-1.37310952	-1.41240506
165	-8.567	0.49516778	-14.9968916	-14.5017238
166	-8.416	0.03588159	-2.28427077	-2.24838919
167	-8.368	0.00248013	-2.06308801	-2.06060789
168	-8.331	0.03514653	-2.25281836	-2.21767183
169	-8.325	0.03804272	-1.083833	-1.04579028
170	-8.287	0.01021177	-2.13399407	-2.1237823
171	-8.262	-0.01101696	-1.80433784	-1.8153548
172	-8.251	0.03656101	-2.5156817	-2.47912069
173	-8.164	0.03218817	-1.9596398	-1.92745163
174	-8.159	0.01339373	-1.20803182	-1.1946381
175	-8.024	0.27091016	-4.46817721	-4.19726705
176	-7.651	0.16272505	-5.41820816	-5.25548311
177	-7.511	0.58622111	-28.1015327	-27.5153116
178	-7.498	0.0600034	-2.75059261	-2.69058921
179	-7.436	0.03258139	-3.8819416	-3.8493602
180	-7.357	0.04926782	-3.68748232	-3.63821451
181	-7.31	1.39166476	-39.4294645	-38.0377997
182	-7.282	0.04584765	-2.46897227	-2.42312462
183	-7.154	1.64417751	-46.0412125	-44.397035
184	-7.14	0.81407613	-24.8477059	-24.0336297
185	-6.995	1.21851146	-33.2754464	-32.056935
186	-6.93	1.92326147	-41.6456079	-39.7223464
187	-6.52	0.96541333	2.86932743	3.83474076

wird fortgesetzt ...

. . .Fortsetzung

MO	Energie / eV	diamagnetischer Beitrag	paramagnetischer Beitrag	gesamt	
188	-6.399	0.13594597	1.04337865	1.17932463	
189	-6.079	0.38325442	-10.3976843	-10.0144298	
191	-6.027	0.02032565	-3.14864368	-3.12831803	
192	-5.516	0.19730284	-22.6888381	-22.4915353	
193	-5.214	7.32158116	-75.1069516	-67.7853704	X
194	-5.099	6.68651778	4.86354126	11.550059	
195	-4.892	0.15622881	-4.87733749	-4.72110868	
196	-4.434	7.95638357	-117.389691	-109.433307	X
gesamt		962.655788	-581.846494	380.809294	

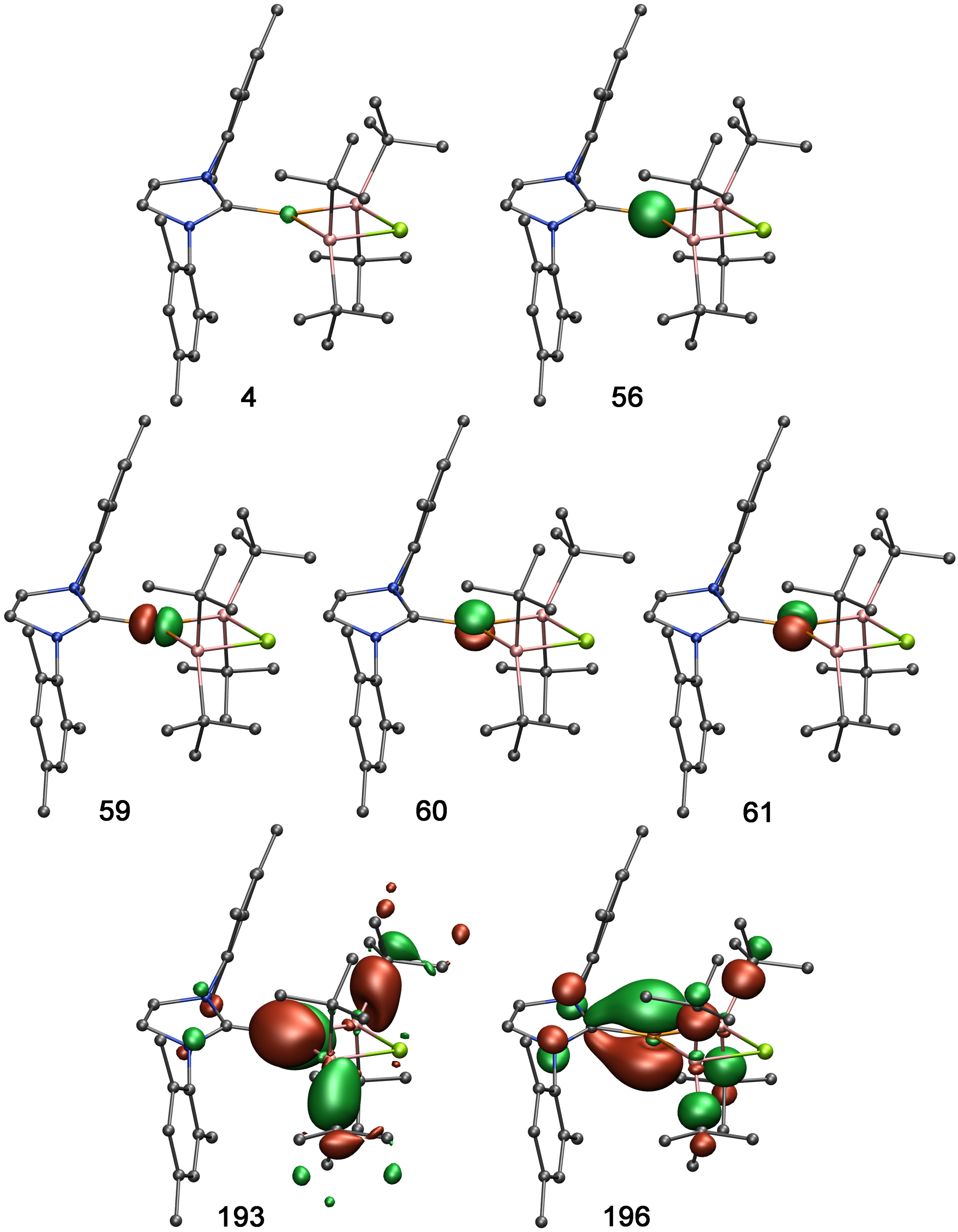


Abb. 10.1: Molekülorbitale mit den größten Beiträgen zur ^{31}P Abschirmung in SIMesP(GatBu$_2$)$_2$Cl. Im einzelnen sind 4 das 1s, 56 das 2s und 59-61 die 2p Orbitale des Phosphors. 193 und 196 sind die C-P π-Orbitale. Gleichzeitig ist 196 auch das höchst besetzte MO der Verbindung (Kohlenstoff=grau, Wasserstoff=weiß, Stickstoff=blau, Phosphor=orange, Gallium=rosa und Chlor=grün). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Veranschaulichung bei der Abbildung weg gelassen.

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

AAT *Atomic Axial Tensor* 77

APT *Atomic Polar Tensor* 77

CAO *Cartesian Atomic Orbital* 80

CC *Coupled Cluster* 1

COSMO *Conductor-like Screening Model* 2

COSMO-RS COSMO *for Real Solvents* 58

CPA Cryptophan-A 84

CPHF *Coupled Perturbed Hartree-Fock* 25

CSM *Continuum Solvatiol Model* 57

D-COSMO-RS *Direct* COSMO *for Real Solvents* 58

DFT Dichtefunktionaltheorie 1

DIIS *Direct Inversion of the Iterative Subspace* 26

ECP *Effective Core Potential* 2

ESP elektrostatisches Potential

GALLIER ***G****aussian* ***A****nd* ***L****orentzian* ***LI****ne* ***E****nlarging* ***R****outine* 84

GIAO *Gauge Including Atomic Orbital* 18

GIMIC *Gauge Including Magnetically Induced Currents* 35

GGA *Generalized Gradient Approximation* 13

IR Infrarot 76

LCAO *Linear Combination of Atomic Orbitals* 8

LDA *Local Density Approximation* 13

LIC *Line Integral Convolution* 108

MAA mittlere absolute Abweichung 93

MARI-J *Multipole Accelerated Resolution of the Identity for J* 2

Max.A maximale absolute Abweichung 93

MGGA *Meta*-GGA 13

MO Molekülorbital 4

MD Molekulardynamik 56

MP2 Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung 1

NHC N-Heterocyclische Carbene 133

NMR *Nuclear Magnetic Resonance* 1

NPA *Natural Population Analysis* 59

RI *Resolution of the Identity* 2

RNS Ribonukleinsäure 96

SA Standardabweichung 93

SAO *Symmetry Adapted Orbital* 82

SCF *Self Consistent Field* 9

VCD *Vibrational Circular Dichroism* 2

Literaturverzeichnis

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

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

[3] J. Gauss, *Chem. Phys. Letters* **191**, 614 (1992).

[4] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **102**, 251 (1995).

[5] A. M. Lee, N. C. Handy, S. M. Colwell, *J. Chem. Phys.* **103**, 10095 (1995).

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

[7] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Letters* **260**, 639 (1996).

[8] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **162**, 165 (1989).

[9] Lokale Version von TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from *http://www.turbomole.com.* (2015).

[10] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4**, 91 (2014).

[11] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 799 (1993).

[12] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **118**, 9136 (2003).

[13] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **121**, 3952 (2004).

[14] S. Taubert, D. Sundholm, J. Jusélius, *J. Chem. Phys.* **134**, 054123 (2011).

[15] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20500 (2011).

[16] D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. Berger, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6**, 639 (2016).

[17] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).

[18] F. Jensen (2009), *Introduction to computational chemistry.* Chichester: Wiley.

[19] A. Szabo, N. S. Ostlund (1982), *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory.* New York: Macmillan.

[20] W. Pauli, *Zeits. Phys.* **31**, 765 (1925).

[21] J. C. Slater (1974), *The self-consistent field for molecules and solids.* Bd. 4. McGraw-Hill.

[22] J. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).

[23] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

[24] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. Lond. A* **205**, 541 (1951).

[25] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[26] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

[27] H.-P. Baron (1991), „Entwicklung und eines Programms zur Berechnung chemischer Verschiebungen“. Diplomarbeit. Universität Karlsruhe.

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

[29] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **136**, 114110 (2012).

[30] J. Pople, R. Krishnan, H. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* **16**, 225 (1979).

[31] J. Gerratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).

[32] F. Weigend (1999), „RI-Methoden in der MP2-Störungsrechnung: Theorie, Implementierung und Anwendung“. Dissertation. Universität Karlsruhe.

[33] P. Pulay, *Chemical Physics Letters* **73**, 393 (1980).

[34] P. Pulay, *Journal of Computational Chemistry* **3**, 556 (1982).

[35] A. Rajagopal, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **7**, 1912 (1973).

[36] G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **37**, 10685 (1988).

[37] M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Comp. Chem.* **20**, 91 (1999).

[38] G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. Letters* **59**, 2360 (1987).

[39] W. Bieger, G. Seifert, H. Eschrig, G. Grossmann, *Chem. Phys. Letters* **115**, 275 (1985).

[40] V. Malkin, O. Malkina, D. Salahub, *Chem. Phys. Letters* **204**, 80 (1993).

[41] S. N. Maximoff, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Letters* **390**, 408 (2004).

[42] P. Lazzeretti, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **36**, 1 (2000).

[43] O. Vahtras, J. Almlöf, M. Feyereisen, *Chem. Phys. Letters* **213**, 514 (1993).

[44] B. I. Dunlap, J. Connolly, J. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979).

[45] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **58**, 4496 (1973).

[46] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **240**, 283 (1995).

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

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

[49] L. Dagum, R. Menon, *IEEE Comput. Sci. Eng.* **5**, 46 (1998).

[50] F. Mack (2017), „Chemische Abschirmungskonstanten mit meta-GGA-Funktionalen: Implementierung und Testrechnungen“. Masterarbeit. Karlsruher Institut für Technologie.

[51] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **110**, 7627 (1999).

[52] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2235 (2006).

[53] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 699 (2011).

[54] M. Renz, M. Kess, M. Diedenhofen, A. Klamt, M. Kaupp, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4189 (2012).

[55] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99**, 2224 (1995).

[56] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5074 (1998).

[57] COSMO*therm*, Version C3.0, Release 17.01; COSMO*logic* GmbH & Co. KG, *http://www.cosmologic.de* (o.D.).

[58] F. Eckert, A. Klamt, *AIChE Journal* **48**, 369 (2002).

[59] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).

[60] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).

[61] U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **5**, 129 (1984).

[62] M. Cossi, O. Crescenzi, *J. Chem. Phys.* **118**, 8863 (2003).

[63] B. Tiffon, J.-E. Dubois, *Org. Magn. Reson.* **11**, 295 (1978).

[64] G. R. Fulmer, A. J. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **29**, 2176 (2010).

[65] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, *Rev. Comput. Chem.* **8**, 145 (1996).

[66] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp u. a., *Rev. Comput. Chem.* **8**, 63 (2007).

[67] E. A. Moore, A. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1735 (1995).

[68] A. Bagno, M. Bonchio, *Chem. Phys. Letters* **317**, 123 (2000).

[69] A. Bagno, M. Bonchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1475 (2002).

[70] L. E. McMurchie, E. R. Davidson, *Journal of Computational Physics* **44**, 289 (1981).

[71] X. Cao, M. Dolg (2010), „Relativistic pseudopotentials". *Relativistic Methods for Chemists.* Springer, 215.

[72] L. R. Kahn, W. A. Goddard III, *The Journal of Chemical Physics* **56**, 2685 (1972).

[73] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).

[74] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

[75] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).

[76] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).

[77] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995).

[78] R. Vivas-Reyes, F. De Proft, M. Biesemans, R. Willem, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2753 (2002).

[79] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Letters* **91**, 146401 (2003).

[80] G. Magyarfalvi, G. Tarczay, E. Vass, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 403 (2011).

[81] K. Reiter, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **146**, 054102 (2017).

[82] J. Cheeseman, M. Frisch, F. Devlin, P. Stephens, *Chem. Phys. Letters* **252**, 211 (1996).

[83] P. J. Stephens, *J. Phys. Chem.* **89**, 748 (1985).

[84] P. Stephens, M. Lowe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **36**, 213 (1985).

[85] V. P. Nicu, J. Neugebauer, S. K. Wolff, E. J. Baerends, *Theoret. Chim. Acta* **119**, 245 (2008).

[86] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **362**, 511 (2002).

[87] M. Häser, *J. Chem. Phys.* **95**, 8259 (1991).

[88] T. Williams, C. Kelley, many others (Sep. 2009), Gnuplot 4.2: an interactive plotting program. `http://gnuplot.sourceforge.net/`.

[89] T. Taniguchi, D. Manai, M. Shibata, Y. Itabashi, K. Monde, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12191 (2015).

[90] E. Botek, P. d'Antuono, A. Jacques, R. Carion, B. Champagne, L. Maton, D. Taziaux, J.-L. Habib-Jiwan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14172 (2010).

[91] B. N. Cretin, Q. Sallembien, L. Sindt, N. Daugey, T. Buffeteau, P. Waffo-Teguo, D. Dubourdieu, A. Marchal, *Anal. Chim. Acta* **888**, 191 (2015).

[92] T. Brotin, D. Cavagnat, J.-P. Dutasta, T. Buffeteau, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5533 (2006).

[93] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).

[94] K. Reiter, F. Mack, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 191 (2017).

[95] D. Flaig, M. Maurer, M. Hanni, K. Braunger, L. Kick, M. Thubauville, C. Ochsenfeld, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 572 (2014).

[96] C. Ochsenfeld (2018), *Molecular structures for benchmarking NMR shifts.* URL: `http://www.cup.uni-muenchen.de/pc/ochsenfeld/download/` (zuletzt aufgerufen am 11. 07. 2018).

[97] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, F. Koziol, *Angew. Chem.* **116**, 4585 (2004).

[98] J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **99**, 3629 (1993).

[99] A. K. Jameson, C. J. Jameson, *Chem. Phys. Letters* **134**, 461 (1987).

[100] T. W. Keal, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **121**, 5654 (2004).

[101] A. Bohne, E. Lang, C.-W. von der Lieth, *Bioinformatics (Oxford, England)* **15**, 767 (1999).

[102] *2KYD: RDC and RCSA refinement of an A-form RNA: Improvements in Major Groove Width* (2018). URL: `https://www.rcsb.org/structure/2kyd` (zuletzt aufgerufen am 12. 07. 2018).

[103] M. Beer, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, *J. Chem. Phys.* **134**, 074102 (2011).

[104] C. Kumar, T. Kjærgaard, T. Helgaker, H. Fliegl, *J. Chem. Phys.* **145**, 234108 (2016).

[105] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002).

[106] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **356**, 98 (2009).

[107] P. Plessow, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **33**, 810 (2012).

[108] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Comm.* **53**, 7620 (2017).

[109] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Letters* **77**, 3865 (1996).

[110] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).

[111] S. K. Latypov, F. M. Polyancev, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6976 (2015).

[112] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).

[113] K. B. Wiberg, J. D. Hammer, K. W. Zilm, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8766 (1998).

[114] S. Dehnen, C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, *Angewandte Chemie International Edition* (2018).

[115] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).

[116] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).

[117] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 481 (1980).

[118] H. Fliegl, D. Sundholm, *J. Org. Chem.* **77**, 3408 (2012).

[119] S. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).

[120] W. R. Dolbier (2016), *Guide to fluorine NMR for organic chemists.* John Wiley & Sons.

[121] O. Kühl (2008), *Phosphorus-31 NMR spectroscopy: a concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist.* Springer Science & Business Media.

Veröffentlichungen

1. *Controlling the Dimensionality in Au(I)-Tl(I) Metallopolymers*
   T. Seifert, N. Knoefel, T. Feuerstein, K. Reiter, S. Lebedkin, A. Boukis, F. Weigend, M. Kappes, P. Roesky, • •, in Vorbereitung (2018). $[Co@Sn_6Sb_6]^{3-}$:

2. *$[Co@Sn_6Sb_6]^{3-}$: Structure and ^{119}Sn NMR Spectrum of an Off-Center Endohedral 12-Vertex Cluster*
   R. J. Wilson, F. Hastreiter, K. Reiter, P. Büschelberger, R. Wolf, R. Gschwind, F. Weigend, S. Dehnen, • •, eingereicht (2018).

3. *$[Hg_4Te_8(Te_2)_4]^{8-}$: A Heavy Metal Porphyrinoid Embedded in a Lamellar Structure*
   C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**,im Druck, (2018).

4. *Multicomponent Reactions Provide Key Molecules for Secret Communication*
   A. Boukis, K. Reiter, M. Frölich, D. Hofheinz, M. Meier, *Nat. Commun.* **9**, 1439 (2018).

5. *$(Ge_2P_2)^{2-}$: A Binary Analogue of P_4 as a Precursor to the Ternary Cluster Anion $[Cd_3(Ge_3P)_3]^{3-}$*
   S. Mitzinger, J. Bandemehr, K. Reiter, J. McIndoe, X. Xie, F. Weigend, J. Corrigan, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **54**, 1421-1424 (2018).

6. *Calculation of Magnetic Shielding Constants with meta-GGA Functionals Employing the Multipole-Accelerated Resolution of the Identity: Implementation and Assessment of Accuracy and Efficiency*
   K. Reiter, F. Mack, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 191-197 (2018).

7. *An NHC-Phosphinidenyl as a Synthon for New Group 13/15 Compounds*
   O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **53**, 7620-7623 (2017).

8. *Vibrational Circular Dichroism Spectra for Large Molecules and Molecules with Heavy Elements*
   K. Reiter, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **146**, 054102 (2017).

9. *A Dinuclear Gold(I) Bis(Carbene) Complex Based on a Ditopic Cyclic (Aryl)(Amino)Carbene Framework*
E. Deck, K. Reiter, W. Klopper, F. Breher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **642**, 1320-1328 (2016).

10. *A Boron-Fluorinated Tris(pyrazolyl)borate Ligand ($^{F}Tp^{*}$) and Its Mono- and Dinuclear Copper Complexes [Cu($^{F}Tp^{*}$)$_2$] and [Cu_2($^{F}Tp^{*}$)$_2$]: Synthesis, Structures, and DFT Calculations*
T. Augenstein, F. Dorner, K. Reiter, H. Wagner, D. Garnier, W. Klopper, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **22**, 7935-7943 (2016).

11. *$[(Pb_6I_8)\{Mn(CO)_5\}_6]^{2-}$: An Octahedral ($M_6X_8$)-like Cluster with Inverted Bonding*
S. Wolf, K. Reiter, F. Weigend, W. Klopper, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **54**, 3989-3994 (2015).

Abbildungsgenehmigungen

Lebenslauf

Name:	Kevin Reiter
Geburtsdatum:	29. November 1989
Geburtsort:	Neuenbürg

1996 - 2000	Wilhelm-Ganzhorn-Grundschule Straubenhardt
2000 - 2009	Gymnasium Neuenbürg
Juni 2009	allgemeine Hochschulreife
2010 - 2013	Bachelor Studium Chemie am Karlsruher Institut für Technologie
Juni 2013 - August 2013	Bachelorarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Theoretische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie unter Anleitung von Prof. Dr. Willem Klopper
Oktober 2013	Abschlus als Bachelor of Science
2013 - 2015	Master Studium Chemie am Karlsruher Institut für Technologie
März 2015 - September 2015	Masterarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Theoretische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie unter Anleitung von Prof. Dr. Willem Klopper
September 2015	Abschlus als Master of Science
2015	Beginn der Promotion am Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Theoretische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie unter Anleitung von PD Dr. Florian Weigend
November 2017 - Dezember 2017	6-wöchiger Forschungsaufenthalt an der Universität Helsinki bei Prof. Dr. Dage Sundholm

Danksagung