

# 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*



## Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen, Internet-Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und dass ich die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen und Abbildungen -, die anderen Werken oder dem Internet im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Fall unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht habe.

Karlsruhe, den 01. September 2018

.....

*(Kevin Reiter)*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Einheiten und Notation . . . . .	2
2.2	Die Schrödingergleichung für Moleküle - Wellenfunktion und Energie	3
2.3	Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	5
2.4	Die Dichtefunktionaltheorie . . . . .	7
2.5	Moleküle im Magnetfeld . . . . .	12
2.5.1	Berechnung von NMR Abschirmkonstanten . . . . .	13
2.5.2	Erste analytische Ableitung der Hartree-Fock-Energie nach den Kernmomenten . . . . .	17
2.5.3	Erste analytische Ableitung der Hartree-Fock-Energie nach den Komponenten des Magnetfeldes . . . . .	19
2.5.4	Gemischte zweite analytische Ableitung der Hartree-Fock- Energie nach den Kernmomenten und nach den Komponenten des Magnetfeldes . . . . .	22
2.5.5	CPHF-Gleichungen für Abschirmungskonstanten . . . . .	24
2.5.6	NMR Abschirmungskonstanten in der DFT . . . . .	25
2.5.7	Die Berechnung von Ringströmen . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Grundlegende Programmstruktur des Moduls mpshift</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>Verbesserung der Effizienz</b>	<b>34</b>
4.1	Die RI-Methode für chemische Abschirmungskonstanten . . . . .	35
4.1.1	Theorie . . . . .	36
4.1.2	Implementierung . . . . .	38
4.2	Die MARI-J Methode für chemische Abschirmungskonstanten . . . . .	41
4.2.1	Theorie . . . . .	41
4.2.2	Implementierung . . . . .	41
4.3	Parallelisierung und weitere Optimierungen . . . . .	41
4.4	Genauigkeit und Effizienz . . . . .	41

<b>5</b>	<b>Erweiterung der Funktionalität</b>	<b>42</b>
5.1	Berücksichtigung von Umgebungseffekten . . . . .	42
5.1.1	Theorie . . . . .	43
5.1.2	Implementierung . . . . .	44
5.1.3	Testrechnungen . . . . .	45
5.2	Skalar-relativistische Effekte durch effektive Kernpotentiale . . . . .	45
5.2.1	Theorie . . . . .	45
5.2.2	Implementierung . . . . .	45
5.3	Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren . . . . .	45
5.3.1	Theorie . . . . .	45
5.3.2	Implementierung . . . . .	47
5.4	meta-GGA Funktionale . . . . .	48
5.4.1	Theorie . . . . .	48
5.4.2	Implementierung . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>49</b>
6.1	Anwendungen in der anorganischen Chemie . . . . .	49
6.2	Ringströme in großen ringförmigen Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>50</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>51</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>52</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>53</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>54</b>





# 1 Einleitung und Motivation

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es die Funktionalität und die Effizienz des Moduls `mpshift` des Programmpakets TURBOMOLE<sup>[1–3]</sup> zu verbessern. Die erweiterte Funktionalität sollte dabei die Berechnung von chemischen Abschirmungskonstanten für anionische Verbindungen, sowie Verbindungen welche schwere Elemente (Kernladung  $> 36$ ) beinhalten, überhaupt erst ermöglichen, Umgebungseffekte bei der Berechnung mit einbeziehen und die Möglichkeit zur Berechnung von *Vibrational Circular Dichroism* (VCD) Spektren beinhalten. Um dies zu ermöglichen war es notwendig, das *Conductor-like Screening Model* (COSMO),<sup>[4]</sup> die *Effective-Core-Potentials* (ECPs) für die Berechnung der chemischen Abschirmkonstante und die Gleichungen für die Berechnung von VCD-Spektren zu implementieren.

Zur Berechnung der chemischen Abschirmkonstanten in großen Molekülen sollte im Weiteren die Effizienz des Moduls `mpshift` deutlich verbessert werden. Dafür sollte die *Resolution of the Identity* (RI)-Methode auf die nach dem Magnetfeld abgeleiteten Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale übertragen werden. Eine zusätzliche Steigerung der Effizienz sollte durch die Adaption des *Multipole Accelerated Resolution of the Identity for J* (MARI-J)-Verfahrens erreicht werden. Weitere Beschleunigungen der Berechnungen sollten 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 notwendigen theoretischen Grundlagen für diese Arbeit. In den Kapiteln 4 und 5 wird die Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE beschrieben. In Kapitel 6 werden exemplarische Anwendungsbeispiele vorgestellt, welche durch diese Arbeit ermöglicht wurden. Eine Zusammenfassung dieser Arbeit erfolgt in Kapitel 7.

# 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  $1 = \hbar = e = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ . Absolute chemische Abschirmungskonstanten und relative chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die imaginäre Einheit wird immer als  $i$  geschrieben um eine Verwechslung zu vermeiden.

Die in der Literatur gebräuchliche Notation für Indizes und Integrale soll im Folgenden kurz erläutert werden. Dabei bezeichnet  $\Psi$  die Mehrteilchen-Wellenfunktion,  $\phi$  sind spinabhängige Molekülorbitale (MOs) und  $\varphi$  sind spinunabhängige MOs. Die Buchstaben  $i, j, \dots$  bezeichnen die Elektronen, wobei  $N$  die Gesamtzahl aller Elektronen darstellt. Großbuchstaben  $A, B, \dots$  werden zur Kennzeichnung der insgesamt  $N_K$  Atomkerne verwendet. Zur Unterscheidung zwischen besetzten und virtuellen MOs werden virtuelle MOs mit  $a, b, c, d$ , besetzte MOs mit  $i, j, k, l$  und beliebige MOs mit  $p, q, r, s$  angegeben. Ob  $i, j, \dots$  die Elektronen bezeichnen oder für besetzte MOs stehen, geht aus dem jeweiligen Kontext hervor.  $\chi$  sind die zu MOs linear kombinierbaren Basisfunktionen und werden mit den griechischen Buchstaben  $\mu, \nu, \kappa, \lambda$  indiziert.  $P, Q, R, S$  kennzeichnen Auxiliärbasisfunktionen. Als Summenindex laufen  $\alpha$  und  $\beta$  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 Programmpakets TURBOMOLE ermöglicht ausschließlich die Berechnung von geschlossenschaligen Molekülen, wodurch eine Verwechslung mit dem Elektronenspin - welcher üblicherweise ebenfalls durch  $\alpha$  bzw.  $\beta$  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  $\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$ . Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Abstände werden entsprechend mit klein  $r$  gekennzeichnet.

## 2.2 Die Schrödingergleichung für Moleküle - Wellenfunktion und Energie

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

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

Im Gegensatz dazu werden Zweielektronenintegrale in der Mulliken-Notation angegeben

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

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

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

Matrizen, wie beispielsweise die Fockmatrix **F**, werden fett gedruckt.

## 2.2 Die Schrödingergleichung für Moleküle - Wellenfunktion und Energie

Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte muss die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(t, \vec{r}_1, \sigma, 1 \dots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) = i \frac{\partial \Psi(t, \vec{r}_1, \sigma, 1 \dots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})}{\partial t} \quad (2.1)$$

für ein Mehrteilchensystem gelöst werden, um ein Molekül quantenmechanisch zu beschreiben. Die Wellenfunktion  $\Psi$ , welche den Zustand des Systems beschreibt, hängt dabei von der Zeit  $t$ , den Spinkoordinaten der Elektronen  $\sigma_i$  und den Ortskoordinaten der Elektronen  $\vec{r}_i$  und der Kerne  $\vec{R}_A$  ab. Sollen lediglich stationäre Systeme beschrieben werden, so kann  $t$  separiert werden und es wird die zeitunabhängige

## 2 Theoretische Grundlagen

### Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \sigma, 1 \dots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma, 1 \dots, \vec{r}_N, \sigma_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) \quad (2.2)$$

erhalten. Der darin enthaltene Hamiltonoperator hat die Form

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} \\ &= - \sum_{A=1}^{N_K} \frac{1}{2} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{A>B}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Mit den Termen  $\hat{T}_K$  und  $\hat{T}_e$  werden die kinetischen Energien der Elektronen  $i$  sowie der Kerne  $A$  mit der jeweiligen Masse  $M_A$  beschrieben. Die Beiträge zur potentiellen Energie sind in den letzten drei Termen enthalten.  $\hat{V}_{Ke}$  beschreibt die anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen,  $\hat{V}_{ee}$  die abstoßende Elektron-Elektron- und  $\hat{V}_{KK}$  die abstoßende Kern-Kern-Wechselwirkung. Zur weiteren Vereinfachung wird die Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[3]</sup> 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  $\Psi^K$  und einer elektronischen Wellenfunktion  $\Psi^{\text{el}}$  geschrieben werden

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

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 Hamiltonoperator  $\hat{H}^{\text{el}}$  und eines Kern Hamiltonoperator  $\hat{H}^K$  schreiben. Mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}^{\text{el}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

kann schließlich die elektronische Schrödingergleichung

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

gelöst und die elektronische Grundzustandsenergie  $E_0^{\text{el}}$  im stationären Feld der Kerne erhalten werden. Die Eigenfunktion  $\Psi_0^{\text{el}}$  zum Energieeigenwert  $E_0$  beschreibt dabei den elektronischen Grundzustand. Um letztlich die Gesamtenergie zu erhalten, muss der für gegebene Kernkoordinaten konstante Energiebeitrag aus dem abstoßendem Kern-Kern-Wechselwirkungspotential zur elektronischen Energie addiert 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 Büchern von Jensen<sup>[5]</sup> sowie von Szabo und Ostlund<sup>[6]</sup> entnommen wurden und dort ausführlicher erläutert werden, sollen hier kurz wiedergegeben werden.

Um die ununterscheidbarkeit der Elektronen zu gewährleisten und um das Pauliprinzip zu erfüllen wird die elektronische Wellenfunktion durch eine Slaterdeterminante<sup>[7]</sup> 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 Energieerwartungswerts nach dem Ritz'schen Variationsprinzip<sup>[8]</sup>

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

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

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

erhalten. Die Differentialgleichung (2.9) definiert damit den Fockoperator  $\hat{f}$ . Der Einteilchen Hamiltonoperator  $\hat{h}$  beinhaltet den Term für die kinetische Energie  $\hat{T}$  und

## 2 Theoretische Grundlagen

die Kern-Elektron-Wechselwirkung  $\hat{V}_{\text{Ke}}$ . Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung teilt sich in den klassischen Coulombbeitrag  $\hat{J}$  und den nichtklassischen Austauschbeitrag  $\hat{K}$  auf. Diese haben die Form

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

und

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

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

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

In der Praxis werden die Eielektronenwellenfunktionen  $\phi_i$  in einer finiten Basis entwickelt, dem sogenannten *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)-Ansatz bei dem die  $\phi_i$  durch Linearkombination von Basisfunktionen  $\chi_\mu$  gebildet werden.

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

Durch diesen Ansatz wird die das Lösen der Differentialgleichung 2.9 in ein Matrixeigenwertproblem überführt, was die Roothaan-Hall-Gleichungen<sup>roothaanhall</sup> liefert. Sie können in einer kompakten Matrixnotation aufgeschrieben werden

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{S}\mathbf{c}. \quad (2.14)$$

Die Fockmatrix  $\mathbf{F}$  besitzt für geschlossenschalige Moleküle die Matrixelementen  $F_{\mu\nu}$

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

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

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.16)$$

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

$$D_{\kappa\lambda} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\kappa i}^* c_{\lambda i}. \quad (2.17)$$

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

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

## 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 Elektronendichte lediglich von den drei Raumkoordinaten ab. Hohenberg und Kohn<sup>[9]</sup> haben mit ihrem ersten Theorem grundsätzlich bewiesen, dass durch die Elektronendichte  $\rho$  alle Informationen über eine Molekül, wie beispielsweise die Grundzustandsenergie, erhalten werden können. Der genaue 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  $\rho_0$  berechnet werden

$$E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F^{\text{HK}}[\rho_0]. \quad (2.19)$$

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

$$F^{\text{HK}}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]. \quad (2.20)$$

Für ein Molekül ist das externe Potential  $V_{\text{ext}}$  beispielsweise durch die Kern-Elektron-Wechselwirkung gegeben und damit  $V_{\text{ext}} = V_{\text{Ke}}$ . Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung lässt sich analog zur Hartree-Fock-Theorie in den klassischen Coulombanteil  $J[\rho_0]$  und den nichtklassischen Austauschkorrelationsbeitrag aufspalten. Wie anhand des Namens bereits zu erkennen ist, ist darin jedoch 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 kinetischen Energie und des Austauschkorrelationsbeitrags in Abhängigkeit der Elektronendichte sind hingegen unbekannt.

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

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem beweist, dass das Variationsprinzip für eine beliebige Dichte  $\tilde{\rho}$  Gültigkeit besitzt

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.22)$$

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 auf  $F^{\text{HK}}[\rho]$  angenähert werden. Insbesondere die exakte Beschreibung der kinetischen Energie nur durch die Elektronendichte hat sich als schwierig herausgestellt. Kohn und Sham<sup>[10]</sup> haben daraufhin ein Verfahren entwickelt, bei dem die Orbitale wieder in eingeführt werden. Die kinetische Energie wird dabei in einen Beitrag aufgeteilt, welcher exakt berechnet werden kann und einen Korrekturterm, welcher in das Austauschkorrelationsfunktional mit aufgenommen wird. Für nicht wechselwirkende Elektronen ist die exakte Wellenfunktion durch eine Slaterdeterminante gegeben, welche aus den Eielektronen-Molekülorbitalen  $\phi_i$  aufgebaut ist. Die für dieses System exakt zu berechnende kinetische Energie ist damit



$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.23)$$

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

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= 2 \sum_i^{N/2} |\varphi_i|^2 \\ &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\mu^* \chi_\nu. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Für nicht wechselwirkende Elektronen wäre der Ausdruck für die kinetische Energie  $T_S[\rho]$  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

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.25)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.26)$$

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

$$\hat{h}^{\text{KS}} |\varphi_i^{\text{KS}}\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i^{\text{KS}}\rangle. \quad (2.27)$$

mit dem Kohn-Sham-Operator  $\hat{h}^{\text{KS}}$

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

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

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) = V_{\text{ext}}(\vec{r}_1) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \quad (2.29)$$

setzt sich aus dem externen Potential, dem Elektron-Elektron-Coulombpotential und dem Austauschkorrelationspotential  $V_{xc}(\vec{r})$  zusammen. Letzteres wird durch die

Funktionalableitung von  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$  nach  $\rho(\vec{r})$  erhalten

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

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  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$  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  $Y_{\mu\nu}$

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

ersetzt werden. Zur Berechnung dieser Matrixelemente muss zunächst das Austauschkorrelationsfunktional  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$  entsprechend nach 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  $\nabla\rho(\vec{r})$  und der sogenannten kinetischen Energiedichte  $\tau$  abhängen

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

Die kinetische Energiedichte ist

$$\begin{aligned} \tau &= \sum_i^{N/2} \nabla \varphi_i^* \nabla \varphi_i \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \nabla \chi_\mu^* \nabla \chi_\nu \end{aligned} \quad (2.33)$$

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

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

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 Gleichung (2.18)

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

Mit der 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 Funktionalen gehören zur *Local-Density-Approximation* (LDA). Diese Funktionalen hängen lediglich von der Elektronendichte ab. Eine Verbesserung der LDA-Funktionalen stellen die zur *Generalized-Gradient-Approximation* (GGA) gehörenden Funktionalen dar. Sie beinhalten neben der Elektronendichte zusätzlich auch den Gradienten  $\nabla\rho(\vec{r})$  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 Hybridfunktionalen 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 Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) oder Coupled Cluster (CC) 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. 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 der jeweiligen Kerne  $\vec{\mu}_K$  entwickeln:<sup>[11]</sup>

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

und analog

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

Ein alternativer Ausdruck für die Energie ist

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

wobei  $\gamma_{\alpha}$  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  $\chi$ . Durch das externe Magnetfeld werden elektrische Ströme induziert, welche über

$$\sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} \quad (2.40)$$

das gesamte magnetische Moment in  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Richtung ist dieses Magnetfeld

$$\sum_{\beta} \sigma_{K\alpha\beta} B_{\beta}, \quad (2.41)$$

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

### 2.5.1 Berechnung von NMR Abschirmkonstanten

Eines der wichtigsten analytischen Verfahren - beispielsweise zur Strukturaufklärung - stellt die *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR)-Spektroskopie dar. Die NMR-Spektroskopie 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

$$E_{m_K} = g_K m_K \mu_{\text{nuc}} B, \quad (2.42)$$

wobei die einzelnen  $m_K$ s die Werte von  $m_K = -S_K, -S_K + 1, \dots, S_K - 1, S_K$  annehmen.  $\mu_{\text{nuc}}$  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 Kernels. 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

## 2 Theoretische Grundlagen

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

$$\vec{B}_K = \vec{B} - \boldsymbol{\sigma}_K \vec{B}. \quad (2.43)$$

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

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \text{Tr } \boldsymbol{\sigma}_K \quad (2.44)$$

erhalten. Im Gegensatz zu den einzelnen Elementen von  $\boldsymbol{\sigma}_K$  ist die Spur rotationsinvariant. Eine weitere messbare und invariante Größe ist die Anisotropie  $\Delta\sigma_K$

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

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

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

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

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

erhalten. Der Hamiltonoperator in Abhängigkeit  $\vec{\mu}_K$  und  $\vec{B}$  von 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<sup>[11]</sup> bzw. der Diplomarbeit von Baron<sup>[12]</sup>. 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  $\vec{p} = i\vec{\nabla}$  in Gleichung (2.5) durch den generalisierten Impulsoperator

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

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

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}_{\text{tot}} \quad (2.49)$$

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

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

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

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

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

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

Der vollständige Ausdruck für den gestörten elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B})$

## 2 Theoretische Grundlagen

setzt sich dann aus den Termen  $\hat{V}_{\text{Ke}}$  und  $\hat{V}_{\text{ee}}$  aus Gleichung (2.5) sowie der kinetischen Energie  $\hat{T}_e(\vec{\mu}_K, \vec{B})$  aus Gleichung (2.51) mit den entsprechenden ausdrücken in Gleichung (2.52) zusammen

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) &= \hat{V}_{\text{Ke}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{T}_e(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \\ &= \hat{V}_{\text{Ke}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_{\alpha K} \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} \mu_{K\alpha} + \sum_{\beta} \hat{T}^{B_{\beta}} B_{\beta} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha\beta K} \hat{T}^{\mu_{K\alpha} B_{\beta}} \mu_{K\alpha} B_{\beta} + \sum_{\alpha\beta KL} \hat{T}^{\mu_{K\alpha} \mu_{L\beta}} \mu_{K\alpha} \mu_{L\beta} + \sum_{\alpha\beta} \hat{T}^{B_{\alpha} B_{\beta}} B_{\alpha} B_{\beta} \right]. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Der Impulsoperator  $\vec{p} = i\vec{\nabla}$  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 Koordinatensystems 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<sup>[13]</sup> 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 Orbitals* (GIAOs)<sup>[11,13]</sup> verwendet

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

$$\lambda_{\mu} = \frac{i}{2c} [(\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_E) \times \vec{r}] \cdot \vec{B}. \quad (2.55)$$

Damit ist das Basissatzlimit bereits für sehr kleine Basissätze erreicht<sup>[14]</sup>, 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 Kernmomenten

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

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

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

Um nun letztlich den 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 Zweielektronenoperatoren 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 Ableitung der Energie lässt sich effizienter berechnen, wenn zuerst die Differenzierung nach den Kernmomenten erfolgt<sup>[12]</sup>. Daher wird zunächst

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

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

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

und

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

## 2 Theoretische Grundlagen

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

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

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

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

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

$$c_{\mu i}(\mu_{K\alpha}, B_\beta) = c_{\mu i} + i\mu_{K\alpha} c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} + iB_\beta c_{\mu i}^{B_\beta} + \dots \quad (2.62)$$

und

$$D_{\mu\nu}(\mu_{K\alpha}, B_\beta) = D_{\mu\nu} + \mu_{K\alpha} D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} + B_\beta D_{\mu\nu}^{B_\beta} + \dots, \quad (2.63)$$

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

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

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

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

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

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

Das Ableiten von Gleichung (2.66) nach  $\mu_{K\alpha}$  liefert

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

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

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

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

$$E^{\mu_{K\alpha}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}}. \quad (2.69)$$

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

Ganz analog zur ersten Ableitung der Energie nach den Kernmomenten 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 bei der Differentiation jedoch auch mit berücksichtigt werden, wodurch die sich die Matrixelemente des abgeleiteten Hamiltonoperators wie folgt ergeben

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

## 2 Theoretische Grundlagen

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 zusammenfassen zu  $\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta} F_{\mu\nu}$ . Durch die Abhängigkeit der Basisfunktionen vom Magnetfeld liefert die Ableitung der Orthonormalitätsbedingung aus Gleichung (2.66) nach einer Komponente des Magnetfeldes

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

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

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

wobei

$$W_{\mu\nu} = 2 \sum_i \varepsilon_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.75)$$

die energiegewichtete Dichtematrix ist.<sup>[15]</sup> Mit der Ableitung der Basisfunktionen nach dem Magnetfeld

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

lassen sich die Elemente der abgeleiteten Überlappungsmatrix  $S_{\mu\nu}^{B_\beta}$  und des abgeleiteten Eielektronenoperators  $h_{\mu\nu}^{B_\beta}$  berechnen

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

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

mit dem modifizierten Operator  ${}^\nu \hat{T}^{B\beta}$

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

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<sup>[11]</sup> ausgenutzt

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

welche beispielsweise in<sup>[12]</sup> bewiesen wird.

Die abgeleiteten Zweielektronenintegrale  $G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B\beta}$  sind analog

$$\begin{aligned}
 G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B\beta} &= \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left( (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) - \frac{1}{2} (\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu) \right)_{\vec{B}=0} \\
 &= (\overline{\chi_\mu \chi_\nu} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0})_\beta + (\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0} | \overline{\chi_\kappa \chi_\lambda})_\beta \\
 &\quad - \frac{1}{2} (\overline{\chi_\mu \chi_\lambda} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0})_\beta - \frac{1}{2} (\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \overline{\chi_\kappa \chi_\nu})_\beta,
 \end{aligned} \tag{2.81}$$

mit der verkürzten Notation für die abgeleiteten Zweielektronen-Vierzentrenintegrale

$$\begin{aligned}
 &(\overline{\chi_\mu \chi_\nu} | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0})_\beta \\
 &= \frac{i}{2c} \int \int (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_1)_\beta (\chi_\mu^{\vec{B}=0})^*(\vec{r}_1) \chi_\nu^{\vec{B}=0}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} (\chi_\kappa^{\vec{B}=0})^*(\vec{r}_2) \chi_\lambda^{\vec{B}=0}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2
 \end{aligned} \tag{2.82}$$

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

$$E^{B\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left( h_{\mu\nu}^{B\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B\beta} \right) - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^{B\beta}. \tag{2.83}$$

### 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

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

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

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

Mit dem Kommutator<sup>[12]</sup>

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

lassen sich die Terme weiter umformen und zusammenfassen. Es folgt

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

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

$$h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta} = h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta, \text{dia}} + h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta, \text{para}}. \tag{2.88}$$

Auch der Abschirmungstensor kann in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Anteil aufgetrennt werden, siehe beispielsweise<sup>[11]</sup>. Diese Aufteilung ist jedoch willkürlich, sodass die einzelnen Beiträge für sich keine physikalische Bedeutung haben.

$$\sigma_{K\alpha\beta} = \sigma_{K\alpha\beta}^{\text{dia}} + \sigma_{K\alpha\beta}^{\text{para}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta, \text{dia}} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta, \text{para}} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B\beta} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}}. \tag{2.89}$$

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

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

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  $B_\beta$  abgeleitet.

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

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

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

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

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

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

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

Das Einsetzen von Gleichung (2.93) in die nach  $B_\beta$  abgeleitete Orthonormalitätsbedingung Gleichung (2.73) ergibt

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

Die Gleichungen (2.94) und (2.95) werden *coupled perturbed Hartree-Fock* (CPHF)-Gleichungen genannt.<sup>[16]</sup> Sie bilden ein unterbestimmtes Gleichungssystem, wodurch zusätzliche Forderungen gemacht werden können.<sup>[17]</sup> Durch die Wahl  $U_{ji}^{B_\beta} = -U_{ij}^{B_\beta}$



folgt unmittelbar für die Berechnung des besetzt-besetzt Blocks

$$U_{ji}^{B\beta} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} c_{\mu j} S_{\mu\nu}^{B\beta} c_{\nu i} = -\frac{1}{2} S_{ji}^{B\beta} \quad (2.96)$$

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

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

berechnet werden. Die gestörte Fockmatrix ist

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

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 Coulombintegrale

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

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

### 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.<sup>[18,19]</sup> Dies hat zur Folge, dass die Austauschkorrelationsenergie vom Magnetfeld abhängig wird.<sup>[20]</sup> Daher müssten Austauschkorrelationsfunktionale verwendet werden, welche selbst vom Magnetfeld, bzw. der Stromdichte  $j(\vec{r})$  abhängen. Entsprechende Modifikationen wurden beispielsweise von Vignale und Rasolt vorgeschlagen.<sup>[19,21]</sup> Lee, Handy und Colwell<sup>[22]</sup> 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 Funktional von der

## 2 Theoretische Grundlagen

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.<sup>[23,24]</sup> 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.<sup>[20]</sup>

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

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{B_\beta} &= h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \sum_{\kappa\lambda} \left[ D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} \left( \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} | \chi_{\kappa}^{\vec{B}=0} \chi_{\lambda}^{\vec{B}=0} \right) + D_{\kappa\lambda} \left( \overline{\chi_{\mu} \chi_{\nu}} | \chi_{\kappa}^{\vec{B}=0} \chi_{\lambda}^{\vec{B}=0} \right)_{\beta} \right. \\ &\quad \left. + D_{\kappa\lambda} \left( \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} | \overline{\chi_{\kappa} \chi_{\lambda}} \right)_{\beta} \right] + Y_{\mu\nu}^{B_\beta} \\ &= h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \left( \overline{\chi_{\mu} \chi_{\nu}} | \chi_{\kappa}^{\vec{B}=0} \chi_{\lambda}^{\vec{B}=0} \right)_{\beta} + Y_{\mu\nu}^{B_\beta} \end{aligned} \quad (2.100)$$

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 Eielektronenoperators sind in Gleichung (2.78) gegeben. Neu benötigt wird also die Ableitung der Austauschkorrelationsmatrix nach  $B_\beta$ . Durch das externe Magnetfeld und zur Wahrung der Eichinvarianz muss für MGGA-Funktionale, welche die kinetische Energiedichte beinhalten, letztere angepasst werden.<sup>[25]</sup> Die kinetische Energiedichte  $\tau$  wird durch die eichinvariante kinetische Energiedichte

$$\begin{aligned} \tilde{\tau} &= \sum_i^{N/2} \left( i\nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \varphi_i^* \cdot \left( -i\nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \varphi_i \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left( i\nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_{\mu}^* \cdot \left( -i\nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_{\nu} \end{aligned} \quad (2.101)$$

ersetzt. Analog zu Gleichung (2.34) werden die Matrixelemente als Ableitung des

Funktionalen nach der Dichtematrix erhalten

$$Y_{\mu\nu} = \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} \chi_\mu^* \chi_\nu d^3\vec{r} + \int 2 \frac{\partial f}{\partial |\nabla \rho(\vec{r})|^2} \nabla \rho(\vec{r}) \nabla (\chi_\mu^* \chi_\nu) d^3\vec{r} \quad (2.102)$$

$$+ \int \frac{\partial f}{\partial \tau} \left( i \nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_\mu^* \cdot \left( -i \nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_\nu d^3\vec{r},$$

wobei ausgenutzt wurde, dass  $\frac{\partial \tau}{\partial \vec{r}} = 1$ . 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 Funktionalen nach dem Magnetfeld ebenfalls verschwindet. Weiterhin verschwinden auch die Ableitungen der Dichte und deren Gradienten nach  $B_\beta$ ,<sup>[22]</sup> wodurch letztlich folgender Ausdruck erhalten wird<sup>[25]</sup>

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

$$= \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial B_\beta} [\chi_\mu^* \chi_\nu]_{\vec{B}=0} d^3\vec{r} + \int 2 \frac{\partial f}{\partial |\nabla \rho(\vec{r})|^2} \nabla \rho(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial B_\beta} [\nabla (\chi_\mu^* \chi_\nu)]_{\vec{B}=0} d^3\vec{r}$$

$$+ \int \frac{\partial f}{\partial \tau} \frac{\partial}{\partial B_\beta} \frac{1}{2} \left[ \left( i \nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_\mu^* \cdot \left( -i \nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \right]_{\vec{B}=0} d^3\vec{r}$$

$$= \int \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} [\chi_\mu^* \chi_\nu]^{B_\beta} d^3\vec{r} + \int 2 \frac{\partial f}{\partial |\nabla \rho(\vec{r})|^2} \nabla \rho(\vec{r}) \nabla [\chi_\mu^* \chi_\nu]^{B_\beta} d^3\vec{r}$$

$$+ \int \frac{\partial f}{\partial \tau} \left[ \left( i \nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_\mu^* \cdot \left( -i \nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \right]^{B_\beta} d^3\vec{r}, \quad (2.103)$$

mit

$$[\chi_\mu^* \chi_\nu]^{B_\beta} = \frac{i}{2c} (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r})_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0} \quad (2.104)$$

$$\nabla [\chi_\mu^* \chi_\nu]^{B_\beta} = \frac{i}{2c} \left[ (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r})_\beta \cdot \nabla (\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0}) + \chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0} (\vec{B} \times \vec{R}_{\mu\nu})^{B_\beta} \right] \quad (2.105)$$

$$\begin{aligned} & \left[ \left( i\nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \chi_\mu^* \cdot \left( -i\nabla + \frac{1}{2c} \vec{B} \times \vec{r} \right) \right]^{B_\beta} = \frac{i}{4c} \left[ \left( \vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r} \right)_\beta \nabla \chi_\mu^{\vec{B}=0} \nabla \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right. \\ & \left. + \chi_\nu^{\vec{B}=0} \left( (\vec{r} - \vec{R}_\nu) \times \nabla \chi_\mu^{\vec{B}=0} \right)_\beta - \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left( (\vec{r} - \vec{R}_\mu) \times \nabla \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right)_\beta \right] \end{aligned} \quad (2.106)$$

Damit sind alle Terme für die gestörte Fockmatrix  $\mathbf{F}^{B_\beta}$  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

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu}^{B_\beta} &= 2i \sum_i \left( c_{\mu i} c_{\nu i}^{B_\beta} - c_{\mu i}^{B_\beta} c_{\nu i} \right) = 2i \sum_i \sum_p \left( c_{\mu i} c_{\nu p} U_{pi}^{B_\beta} - c_{\mu p} c_{\nu i} U_{pi}^{B_\beta} \right) \\ &= 2i \sum_i \sum_j \left( c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + c_{\mu j} c_{\nu i} U_{ij}^{B_\beta} \right) + 2i \sum_i \sum_a \left( c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i} \right) U_{ai}^{B_\beta} \\ &= 2i \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + 2i \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + 2i \sum_i \sum_a \left( c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i} \right) U_{ai}^{B_\beta} \\ &= 4i \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} U_{ji}^{B_\beta} + 2i \sum_i \sum_a \left( c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i} \right) U_{ai}^{B_\beta} \\ &= -2 \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} S_{ji}^{B_\beta} + 2 \sum_i \sum_a \left( c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i} \right) \frac{\left( F_{ai}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{ai}^{B_\beta} \right)}{\varepsilon_i - \varepsilon_a}. \end{aligned} \quad (2.107)$$

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

$$\sigma_{K\alpha\beta} = \sigma_{K\alpha\beta}^{\text{dia}} + \sigma_{K\alpha\beta}^{\text{para}}, \quad (2.108)$$

mit

$$\sigma_{K\alpha\beta}^{\text{dia}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{1}{2c^2} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \frac{\vec{r}_\nu \vec{r}_K \delta_{\alpha\beta} - r_{\nu\beta} r_{K\alpha}}{r_K^3} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \quad (2.109)$$

und

$$\begin{aligned}
\sigma_{K_\alpha\beta}^{\text{para}} = & \frac{i}{2c} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left\langle \left( \vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_\mu \right)_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \hat{T}^{\mu K_\alpha} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
& + \frac{i}{2c} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left( \vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu \right)_\beta \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \hat{T}^{\mu K_\alpha} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
& - \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} S_{ji}^{B_\beta} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \hat{T}^{\mu K_\alpha} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right] \\
& + \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_i \sum_a (c_{\mu i} c_{\nu a} - c_{\mu a} c_{\nu i}) \frac{(F_{ai}^{B_\beta} - \varepsilon_i S_{ai}^{B_\beta})}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \hat{T}^{\mu K_\alpha} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \right].
\end{aligned} \tag{2.110}$$

### 2.5.7 Die Berechnung von Ringströmen

*Gauge Including Magnetically Induced Currents (GIMIC)*<sup>[26–29]</sup>

# 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 wurden, 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** Treiberrountinen zur Berechnung der abgeleiteten Einelektronenmatrizen.
- & csplop**: 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 in den ersten beiden Termen 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 in den ersten beiden Termen 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:** Treiberroutine zur Berechnung des diamagnetischen und paramagnetisch ungestörten Anteils des Abschirmungstensors durch Spuren von  $h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B_{\beta}, \text{dia}}$  und  $h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B_{\beta}, \text{para}}$  mit der ungestörten Dichtematrix  $D_{\mu\nu}$ , entsprechend den ersten beiden Termen auf der rechten Seite in Gleichung (2.89).
- dmints:** Berechnung der Matrixelemente  $h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B_{\beta}, \text{dia}}$  entsprechend dem dritten Term auf der rechten Seite in Gleichung (2.87).
- pmints:** Berechnung der Matrixelemente  $h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B_{\beta}, \text{para}}$  entsprechend der ersten beiden Terme auf der rechten Seite in Gleichung (2.87).
- csloop:** Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Zweielektronenintegrale  $G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_{\beta}}$  nach Gleichung (2.81) und Spuren mit der ungestörten Dichtematrix  $D_{\kappa\lambda}$ .
- dftpart:** Treiberroutine für die Berechnung des nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Austauschkorrelationsteils.
- csrhf:** Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Austauschkorrelationsmatrix  $Y_{\mu\nu}^{B_{\beta}}$  für GGA-Funktionale nach Gleichung (2.103).
- csurfhf:** Berechnung der nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Austauschkorrelationsmatrix  $Y_{\mu\nu}^{B_{\beta}}$  für LDA-Funktionale nach Gleichung (2.103).
- cpscf:** Treiberroutine für das Lösen der CPHF-Gleichungen und zur Berechnung des paramagnetisch gestörten sowie gesamten Abschirmungstensor. 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  $\mathbf{U}$ -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

### 3 Grundlegende Programmstruktur des Moduls *mpshift*

bzw. Gleichung (2.100) für DFT) vernachlässigt, d.h. als erste Näherung wird  $D_{\mu\nu}^{B\beta} = 0$  angenommen.

**makecs:** Berechnung 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), gespart.

**shloop:** Berechnung der ungestörten Zweielektronenintegrale  $G_{\mu\nu\kappa\lambda}$  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.

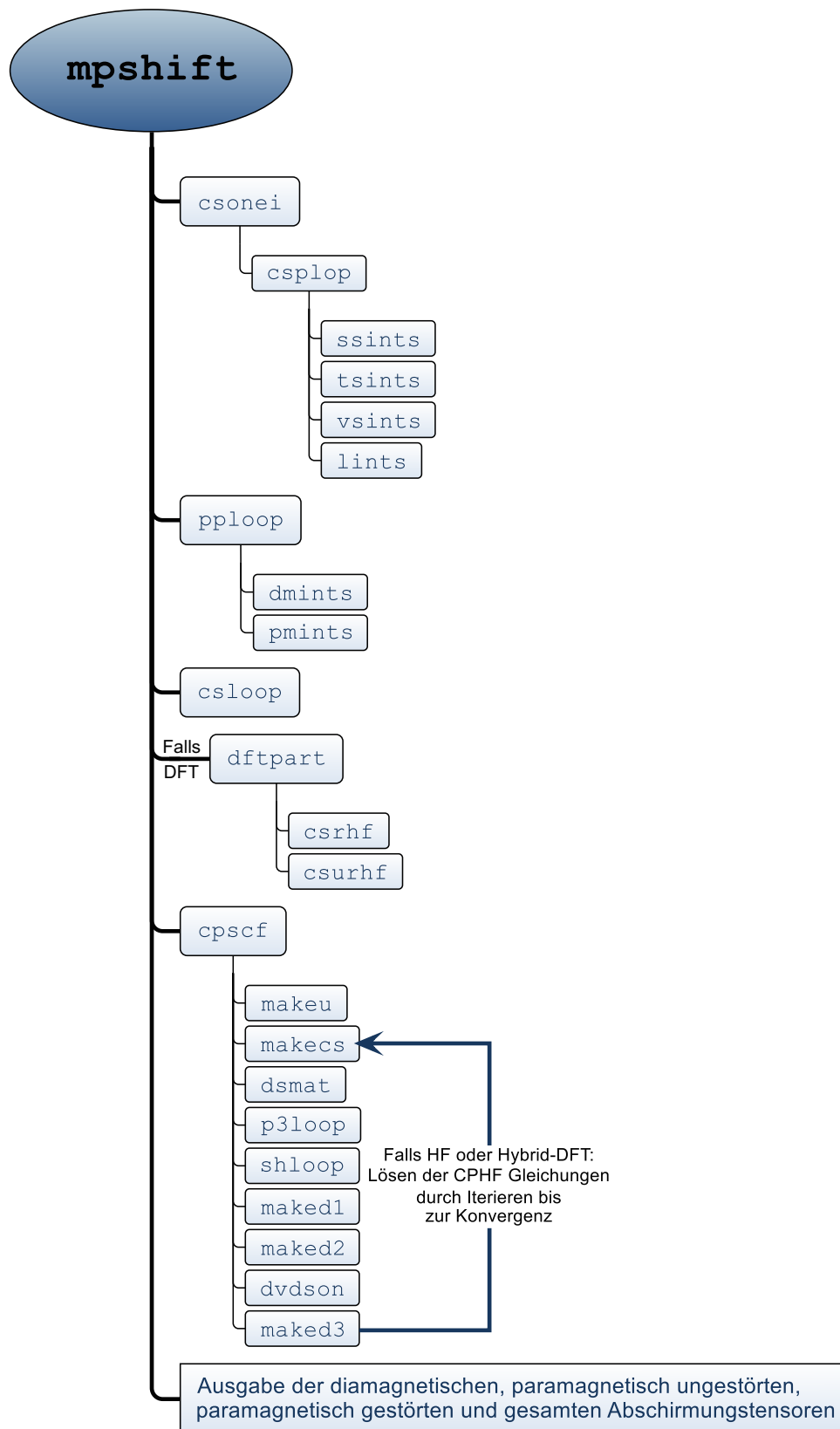
**maked1:**

**maked2:**

**dvdson:**

**maked3:**





**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der grundlegenden Programmstruktur des Moduls `mpshift` vor den Modifikationen, die im Laufe der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. 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 zu berechnenden Größen und führen damit schneller zu Resultaten. Eine weit gebräuchliche Näherung ist mit der RI-Näherung gegeben<sup>[30]</sup>, welche im Ursprung auf Dunlap<sup>[31]</sup> und Whitten<sup>[32]</sup> 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 wurde die Effizienz und die erhaltene Genauigkeit in Kapitel 4.4 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

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

Bei der Verwendung von gewöhnlichen, atomzentrierten Basisfunktionen der Form

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

wobei  $\zeta$  der Exponent der Basisfunktion ist, können die Abgeleiteten Integrale aus

den nicht abgeleiteten Integralen durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{i}{2c} (\vec{R}_\mu \times \vec{R}_\nu)$  (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 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 Zweielektronenintegrale 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 Basissätze von *double- $\zeta$*  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- $\zeta$*  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 Zweielektronenintegrale zeitbestimmend. Dies gilt insbesondere dann, wenn reine DFT-Funktionale (d.h. keine Hybrid-Funktionale 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 Zweielektronenintegrale 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 Austauschs 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 Austausch 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<sup>[30]</sup> 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  $N_{\text{BF}}$  wie  $\mathcal{O}(N_{\text{BF}}^4)$ . Durch Anwenden der RI-Näherung lässt sich das formelle Skalierungsverhalten um eine Potenz erniedrigen. Die Vierzentrenintegrale lassen sich als Summe des Produkts von Zwei- und Dreizentrenintegralen schreiben, welche wie  $\mathcal{O}(N_{\text{BF}}^2)$  und  $\mathcal{O}(N_{\text{BF}}^3)$  skalieren. Um diese zu erreichen, wird das Produkt zweier Basisfunktionen  $\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$  durch die Linearkombination von sogenannten atomzentrierten Auxiliärbasisfunktionen  $P$  angenähert

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

Durch die Minimierung des Fehlers

$$\delta\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} - \tilde{\gamma}_{\mu\nu} \quad (4.4)$$

wird letztendlich ein genäherter Ausdruck für die Vierzentrenintegrale erhalten

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

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 Dreizentrenintegralen  $(Q|\chi_\kappa\chi_\lambda)$  sowie der Dichtematrix zur intermediären Größe  $\Gamma_P$  verarbeitet

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

Die eigentliche Berechnung von  $J_{\mu\nu}$  erfolgt durch Spuren der Dreizentrenintegrale

$(\chi_\mu \chi_\nu | P)$  mit  $\Gamma_P$

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

Im Vergleich zu den Fehlern der Methoden sind die Fehler, die durch diese Näherung gemacht werden, klein und von wenig Bedeutung.<sup>[33]</sup> Die RI-Näherung lässt sich nun auch auf den nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleiteten Coulombterm übertragen. Wie bereits zuvor erwähnt, gilt

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

da bei den Verschwindenden Termen in Gleichung (4.8) jeweils die Spur des Produkts einer symmetrischen mit einer antisymmetrischen Matrix sind. Es muss folglich nur die linke Seite des Integrals, also nur die Basisfunktionen  $\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$ , abgeleitet werden. Das Einsetzen der RI-Näherung liefert daher

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

### 4.1.2 Implementierung

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

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

und lassen sich damit aus den nicht abgeleiteten Integralen berechnen, wobei beachtet werden muss, dass die  $l$ -Quantenzahl für  $\chi_\mu$  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 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  $J_{\mu\nu}^{B\beta, \text{RI}}$  mit der RI-Näherung.

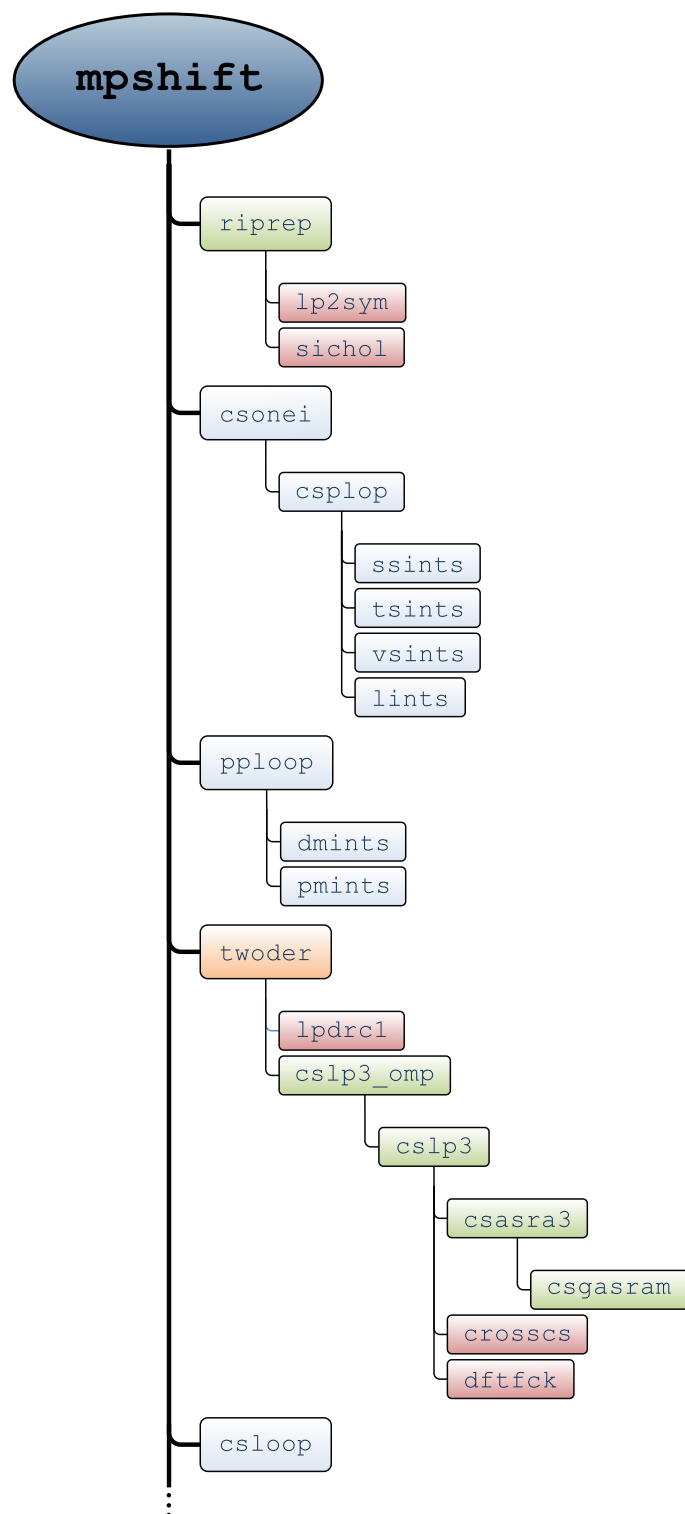
**lp2sym:** Berechnung der  $(P|Q)$ -Matrix.

**sichol:** Cholesky-Zerlegung der  $(P|Q)$ -Matrix, da für die spätere Verarbeitung nicht explizit die Inverse  $(P|Q)^{-1}$ -Matrix berechnet wird.

**twoder:** Treiberoutine zur Berechnung von  $J_{\mu\nu}^{B\beta, \text{RI}}$ . Es wird zunächst die intermediäre Größe  $\Gamma_P$  aus der Cholesky-Zerlegung von  $(P|Q)$  und aus  $\Gamma_Q$  (siehe `lpdrc1`) berechnet und im Anschluss folgt die eigentliche Berechnung von  $J_{\mu\nu}^{B\beta, \text{RI}}$ .

#### 4.1 Die RI-Methode für chemische Abschirmungskonstanten

- lpdrc1:** Berechnung der Dreizentrenintegrale. 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.
- cs1p3\_omp:** Übergeordnete Routine zur Unterscheidung zwischen sequentieller und paralleler Ausführung des Moduls.
- cs1p3:** Berechnung der Abgeleiteten Dreizentrenintegrale  $(\overline{\chi_\mu\chi_\nu}|P)$ . 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 Auxiliärbasisfunktionen  $P$
- csgasram:** Berechnung der eigentlichen Dreizentrenintegrale für aktuelles Tripel primitiver Basisfunktionen  $\chi_\mu^{\vec{B}=0}$  und  $\chi_\nu^{\vec{B}=0}$  und primitiver Auxiliärbasisfunktion  $P$  für das aktuelle Schalentripel  $i, j, k$ .
- crosscs:** Berechnung des Kreuzprodukts in Gleichung (4.10) für beliebige Schalenpaare  $i, j$ . Die Berechnung der Kreuzprodukte für die Schalenkombinationen  $s, s$  und  $s, p$  erfolgt explizit in **csp13**.
- 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**

### **4.2.1 Theorie**

### **4.2.2 Implementierung**

## **4.3 Parallelisierung und weitere Optimierungen**

## **4.4 Genauigkeit und Effizienz**

## 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 Niveau 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.<sup>[34]</sup>

### 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 COSMO<sup>[4]</sup>, 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 Solvationshülle um das gelöste Molekül zu erhalten, so bieten sich Molekular-Dynamik (MD)-Simulationen an. Aus diesen Simulationen für ein bestimmtes Zeitintervall, lassen sich einzelne

Schnappschüsse der Molekülkoordinaten extrahieren. Für diese einzelnen Koordinaten lassen sich dann *ab initio* Rechnungen durchführen. 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 Solvation Model (CSM)), wie dem COSMO, wird das zu betrachtende Lösungsmittel durch seine Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  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 Hohlräume 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  $\vec{\phi}^{\text{Tot}}$  setzt sich aus dem Beitrag des gelösten Moleküls  $\vec{\phi}^{\text{Mol}}$  und dem Beitrag der *screening*-Ladungen  $\mathbf{A}\vec{q}$ .  $\vec{\phi}^{\text{Mol}}$  beinhaltet dabei sowohl die Beiträge der Elektronen, als auch die der Kerne. Der Vektor  $\vec{q}$  enthält die insgesamt  $N_{\text{SL}}$  *screening*-Ladungen und die Matrix  $\mathbf{A}$  beinhaltet die Coulombwechselwirkung der *screening*-Ladungen untereinander. Mit der Bedingung des verschwindenden elektrostatischen Potentials folgt daher

$$\vec{\phi}^{\text{Tot}} = \vec{\phi}^{\text{Mol}} + \mathbf{A}\vec{q} = 0, \quad (5.1)$$

wodurch sich die *screening*-Ladungen definieren lassen

$$\vec{q} = \mathbf{A}^{-1} \vec{\phi}^{\text{Mol}} \quad (5.2)$$

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

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

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

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

Die Abweichungen aufgrund der hier gewählten Nebenbedingung des verschwindenden elektrostatischen Potentials im Vergleich zu den eigentlich viel komplexeren Nebenbedingungen ist sehr gering.<sup>[4]</sup> 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  $E^{\text{SM}}$  für den Einelektronenteil<sup>[35]</sup>

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

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

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

### 5.1.2 Implementierung

Bei genauer Betrachtung von Gleichung (5.6) fällt auf, dass die  $V_{\mu\nu}^{\text{SM}, B_\beta}$  die selbe Form haben wie die nach den Komponenten des Magnetfeldes abgeleitete Kern-Elektron-Wechselwirkung  $V_{\text{Ke}\mu\nu}^{B_\beta}$ . 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. In der 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.

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 Lösungsmittel werden Punktladungen gesetzt. Der Betrag der jeweiligen Ladung kann beispielsweise durch eine Populationsanalyse wie Mulliken oder *Natural-Bond-Orbital* (NBO) bzw. durch einen elektrostatisches Potential (ESP)-Fit 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 Dreizentrenintegrale wurden bereits für die RI-Näherung benötigt und können wiederverwendet werden. Um dies zu gewährleisten wird die Routine `csonei` um einen Aufruf der Routine `cs1p3` erweitert. Im Vergleich zu punktförmigen Ladungen lässt sich dadurch eine etwas weichere Ladungsverteilung generieren.

Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten wurden am Beispiel des Acetonmoleküls in Wasser untersucht und ist im folgenden Kapitel erläutert.

### 5.1.3 Testrechnungen

## 5.2 Skalar-relativistische Effekte durch effektive Kernpotentiale

### 5.2.1 Theorie

### 5.2.2 Implementierung

## 5.3 Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren

### 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 Skalarprodukt vom elektrischen/elektronischen und vom

magnetischen Übergangsdipolmoment,  $\vec{\mu}_n^{\text{el}}$  und  $\vec{\mu}_n^{\text{mag}}$ , erhalten. Somit ergibt sich die VCD-Intensität

$$I_n \approx R_n = \text{Im}(\vec{\mu}_n^{\text{el}} \cdot \vec{\mu}_n^{\text{mag}}) \quad (5.7)$$

für einen Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand in den angeregten Schwingungszustand  $n$ .<sup>[36,37]</sup> Im Rahmen der harmonischen Näherung sind das **elektrische/-elektronische** und das magnetische Übergangsdipolmoment gegeben durch (Zitat?)

$$(\mu_n^{\text{el}})_\beta = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_n}} \sum_{K\alpha} P_{\alpha\beta}^K S_{K\alpha,n} \quad (5.8)$$

$$(\mu_n^{\text{mag}})_\beta = -\sqrt{2\hbar^3\omega_n} \sum_{K\alpha} M_{\alpha\beta}^K S_{K\alpha,n}. \quad (5.9)$$

Hierbei ist  $I$  die Zählvariable für die Atomkerne,  $\alpha$  und  $\beta$  beschreiben kartesische Koordinaten,  $\omega_n$  ist die Schwingungsfrequenz der  $n$ -ten Schwingung und  $S_{I\alpha,n}$  ist die Transformationsmatrix von kartesischen zu Normalkoordinaten. Sowohl der sogenannte *atomic polar tensor* (APT) (Gleichung (5.10)) als auch der sogenannte *atomic axial tensor* (AAT) (Gleichung (5.11)) lassen sich in einen elektronischen und einen Kernbeitrag aufteilen

$$P_{\alpha\beta}^K = E_{\alpha\beta}^K + N_{\alpha\beta}^K \quad (5.10)$$

$$M_{\alpha\beta}^K = I_{\alpha\beta}^K + J_{\alpha\beta}^K. \quad (5.11)$$

Die Berechnung der Kernbeiträge

$$N_{\alpha\beta}^K = eZ_K\delta_{\alpha\beta} \quad (5.12)$$

$$J_{\alpha\beta}^K = i\frac{eZ_K}{4\hbar c} \sum_K \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} R_{K\gamma}^0 \quad (5.13)$$

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

Zur Berechnung der elektronischen Beiträge

$$E_{\alpha\beta}^K = \left( \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \frac{\partial \langle \phi_i | r_\beta | \phi_i \rangle}{\partial R_{K\alpha}} \right)_{\vec{R}^0} \quad (5.14)$$

### 5.3 Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren

$$I_{\alpha\beta}^K = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} = \left\langle \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial R_{K\alpha}} \right)_{\vec{R}^0} \middle| \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial B_\beta} \right)_{\vec{B}=0} \right\rangle \quad (5.15)$$

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

$$\left( \frac{\partial \phi_i}{\partial B_\beta} \right)_{\vec{B}=0} = \phi_i^{B_\beta} = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{BF}}} \left[ c_{\mu i} \chi_\mu^{B_\beta} + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu p} U_{ip}^{B_\beta} \chi_\mu \right] \quad (5.16)$$

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 (5.15) und (5.16) wird der zu implementierende Ausdruck für den elektronischen Anteil des AAT erhalten

$$I_{\alpha\beta}^K = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \sum_{\mu, \nu=1}^{N_{\text{BF}}} \left[ c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} | \chi_\nu^{B_\beta} \rangle + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu i} c_{\nu p} U_{ip}^{B_\beta} \langle \chi_\mu^{R_{K\alpha}} | \chi_\nu \rangle \right. \\ \left. + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu i} c_{\nu p} U_{ip}^{R_{K\alpha}} \langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_\beta} \rangle + \sum_{p,q=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu p} c_{\nu q} U_{ip}^{R_{K\alpha}} U_{iq}^{B_\beta} \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \right]. \quad (5.17)$$

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`<sup>[38]</sup> berechnet werden.

#### 5.3.2 Implementierung

Die in Gleichung (5.17) auftretenden Integrale, welche die Ableitung nach dem externen magnetischen Feld enthalten, lassen sich für die  $x$ -Komponente des  $B$ -Feldes wie folgt umschreiben

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_x} \rangle = \left\langle \chi_\mu \left| \frac{\partial}{\partial B_x} \chi_\nu \right. \right\rangle_{\vec{B}=0} = \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \frac{-i}{2c} (R_{\nu y} z - R_{\nu z} y) \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\ = \frac{i}{2c} \left( R_{\nu z} \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | y | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle - R_{\nu y} \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | z | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle \right). \quad (5.18)$$

Analog ergeben sich die Ableitungen nach der  $y$ -

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_y} \rangle = \frac{i}{2c} \left( R_{\nu x} \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | z | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle - R_{\nu z} \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | x | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle \right) \quad (5.19)$$

und  $z$ -Komponente

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{B_z} \rangle = \frac{i}{2c} \left( R_{\nu y} \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | x | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle - R_{\nu x} \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | y | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle \right). \quad (5.20)$$

## 5.4 meta-GGA Funktionale

### 5.4.1 Theorie

### 5.4.2 Implementierung



# 6 Anwendungen

6.1 Anwendungen in der anorganischen Chemie

6.2 Ringströme in großen ringförmigen  
Kohlenstoffnanoröhren

## 7 Zusammenfassung

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Grundlegende Programmstruktur . . . . .	33
4.1	RI-J Routinen für chemische Abschirmungskonstanten . . . . .	40

# Tabellenverzeichnis

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AAT</b>	<i>atomic axial tensor</i> .....	46
<b>APT</b>	<i>atomic polar tensor</i> .....	46
<b>CC</b>	Coupled Cluster.....	12
<b>COSMO</b>	<i>Conductor-like Screening Model</i> .....	1
<b>CPHF</b>	<i>coupled perturbed Hartree-Fock</i> .....	24
<b>CSM</b>	Continuum Solvation Model .....	43
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie.....	7
<b>ECP</b>	<i>Effective-Core-Potential</i> .....	1
<b>ESP</b>	elektrostatisches Potential.....	45
<b>GIAO</b>	<i>Gauge Including Atomic Orbital</i> .....	16
<b>GIMIC</b>	<i>Gauge Including Magnetically Induced Currents</i> .....	29
<b>GGA</b>	<i>Generalized-Gradient-Approximation</i> .....	11
<b>LCAO</b>	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> .....	6
<b>LDA</b>	<i>Local-Density-Approximation</i> .....	11
<b>MARI-J</b>	<i>Multipole Accelerated Resolution of the Identity for J</i> .....	1
<b>MGGA</b>	<i>Meta-GGA</i> .....	11
<b>MO</b>	Molekülorbital .....	2
<b>MD</b>	Molekular-Dynamik .....	42
<b>MP2</b>	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung .....	12
<b>NBO</b>	<i>Natural-Bond-Orbital</i> .....	45
<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> .....	13
<b>RI</b>	<i>Resolution of the Identity</i> .....	1
<b>SCF</b>	<i>Self Consistent Field</i> .....	7
<b>VCD</b>	<i>Vibrational Circular Dichroism</i> .....	1

# Literaturverzeichnis

- [1] 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>. (o.D.).
- [2] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [4] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 799 (1993).
- [5] F. Jensen (2009), *Introduction to computational chemistry*. Chichester: Wiley.
- [6] A. Szabo, N. S. Ostlund (1982), *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. New York: Macmillan.
- [7] J. C. Slater (1974), *The self-consistent field for molecules and solids*. Bd. 4. McGraw-Hill.
- [8] J. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [11] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
- [12] H.-P. Baron (1991), „Entwicklung und eines Programms zur Berechnung chemischer Verschiebungen“. Diplomarbeit. Universität Karlsruhe.
- [13] F. London, *J. Phys. Radium* **8**, 397 (1937).
- [14] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **136**, 114110 (2012).
- [15] J. Pople, R. Krishnan, H. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* **16**, 225 (1979).
- [16] J. Gerratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).
- [17] F. Weigend (1999), „RI-Methoden in der MP2-Störungsrechnung: Theorie, Implementierung und Anwendung“. Dissertation. Universität Karlsruhe.
- [18] A. Rajagopal, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **7**, 1912 (1973).
- [19] G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. B* **37**, 10685 (1988).
- [20] M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Comp. Chem.* **20**, 91 (1999).
- [21] G. Vignale, M. Rasolt, *Phys. Rev. Letters* **59**, 2360 (1987).
- [22] A. M. Lee, N. C. Handy, S. M. Colwell, *J. Chem. Phys.* **103**, 10095 (1995).

- [23] W. Bieger, G. Seifert, H. Eschrig, G. Grossmann, *Chem. Phys. Letters* **115**, 275 (1985).
- [24] V. Malkin, O. Malkina, D. Salahub, *Chem. Phys. Letters* **204**, 80 (1993).
- [25] S. N. Maximoff, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Letters* **390**, 408 (2004).
- [26] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **121**, 3952 (2004).
- [27] S. Taubert, D. Sundholm, J. Jusélius, *J. Chem. Phys.* **134**, 054123 (2011).
- [28] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20500 (2011).
- [29] D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. Berger, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6**, 639 (2016).
- [30] O. Vahtras, J. Almlöf, M. Feyereisen, *Chem. Phys. Letters* **213**, 514 (1993).
- [31] B. I. Dunlap, J. Connolly, J. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979).
- [32] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **58**, 4496 (1973).
- [33] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **240**, 283 (1995).
- [34] F. Mack (2017), „Chemische Abschirmungskonstanten mit meta-GGA-Funktionalen: Implementierung und Testrechnungen“. Masterarbeit. Karlsruher Institut für Technologie.
- [35] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **110**, 7627 (1999).
- [36] P. J. Stephens, *J. Phys. Chem.* **89**, 748 (1985).
- [37] P. Stephens, M. Lowe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **36**, 213 (1985).
- [38] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **362**, 511 (2002).

# Veröffentlichungen

1.  $[Hg_4Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ : A Heavy Metal Porphyrinoid Embedded in a Lamellar Structure  
C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, S. Dehnen *Angew. Chem. Int. Ed.* ● (2018).
2. Multicomponent reactions provide key molecules for secret communication  
A. Boukis, K. Reiter, M. Frölich, D. Hofheinz, M. Meier, *Nat. Commun.* **9**, 1439 (2018).
3.  $(Ge_2P_2)^{2-}$ : 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).
4. 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).
5. An NHC-Phosphinidenyl as a Synthone for New Group 13/15 Compounds  
O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **53**, 7620-7623 (2017).
6. Vibrational Circular Dichroism Spectra for Large Molecules and Molecules with Heavy Elements  
K. Reiter, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **146**, 054102 (2017).
7. A Dinuclear Gold(I) Bis(Carbene) Complex Based on a Ditopic Cyclic (Aryl) (Amino)Carbene Framework  
E. Deck, K. Reiter, W. Kloppe, F. Breher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **642**, 1320-1328 (2016).
8. A Boron-Fluorinated Tris(pyrazolyl)borate Ligand ( $^FTp^*$ ) and Its Mono- and Dinuclear Copper Complexes  $[Cu(^FTp^*)_2]$  and  $[Cu_2(^FTp^*)_2]$ : Synthesis, Structures, and DFT Calculations



T. Augenstein, F. Dorner, K. Reiter, H. Wagner, D. Garnier, W. Kloppe, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **22**, 7935-7943 (2016).

9.  $[(Pb_6I_8)\{Mn(CO)_5\}_6]^{2-}$ : An Octahedral ( $M_6X_8$ )-like Cluster with Inverted Bonding

S. Wolf, K. Reiter, F. Weigend, W. Kloppe, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **54**, 3989-3994 (2015).



# 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	Abschluss 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	Abschluss 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

Zu Beginn möchte ich mich bei meinen Mathematik-, Physik- und Chemielehrern Michael Frey, Matthias Sickmüller und Michael Burkard bedanken, die zur rechten Zeit mein Interesse an den Naturwissenschaften gefördert und gefordert haben. Ich danke ihnen für ihren lehrreichen und vorbildlichen Unterricht, auch wenn das einige meiner ehemaligen Mitschüler sicher anders sehen würden.

Mein größter Dank gilt PD Dr. Florian Weigend für eine Betreuung wie sie nicht hätte besser sein können. Insbesondere für seine unermüdliche Unterstützung bei noch so kleinen Fragen und Problemen, all die anregenden Gespräche und auch für die Freiheiten, die er mir gelassen hat. Die Momente abseits der Wissenschaft und die Vermittlung der wirklich wichtigen Kompetenzen - am Kickertisch - werden mir immer in bester Erinnerung bleiben. Eine wahrhaft vorbildliche Zusammenarbeit zwischen einem Schwaben und einem Badener.

Bei Prof. Dr. Willem Klopper möchte ich mich für die Finanzierung zu Beginn meiner Promotion bedanken. Weiterhin danke ich ihm für die Nutzung der am Lehrstuhl für Theoretische Chemie zur Verfügung stehenden Ressourcen. Nicht zuletzt bin ich dankbar für die Zeit und die Betreuung während meiner Bachelor- Vertiefungs- und Masterarbeit, was mein Interesse an der Theoretischen Chemie vertieft und letztlich zu dieser Arbeit geführt hat.

Besonderer Dank gilt meinem langjährigen Bürokollegen Christof Holzer mit dem ich nun seit einiger Zeit das „vormals Badisch Biro“ besetze. Es war und ist eine tolle Zeit zusammen mit ihm, sowohl im Büro als auch auf diversen Konferenzen oder Wanderungen, egal ob in Mariapfarr, Bochum, München oder Helsinki.

Dr. Markus Armbruster danke ich für die gemeinsame Zeit im damals noch „Badischen Biro“ und seine Hilfsbereitschaft meine Fragen zu beantworten.

Dr. Michael Kühn und Fabian Mack danke ich für die Zusammenarbeit am VCD- und meta-GGA-Projekt.

Prof. Dr. Dage Sundholm danke ich für seine Gastfreundschaft während meiner beiden Aufenthalte in Helsinki sowie für die Betreuung während meines Forschungs-

## *Danksagung*

aufenthalts. In diesem Zusammenhang sollen auch Maria Dimitrova und Dr. Lukas Wirz nicht unerwähnt bleiben.

Dr. Michael Harding, Frank Imhoff und Sebastian Kleinhans gilt mein Dank für alle technischen Angelegenheiten sowie für die Lösung von Problemen bei Soft- und Hardwarefragen.

Weiter danke ich allen zeitweiligen Mitgliedern in der Abteilung für Theoretischen Chemie, die ich während meiner Zeit dort - seit meiner Bachelorarbeit - kennenlernen durfte, für die tolle Zeit und auch für die nicht fachlichen Gespräche. Dazu gehören insbesondere Dr. Angela Bihlmeier, Dr. Katharina Krause, Dr. Jiří Chemla, Johannes Heuser, Dr. Nils Middendorf, Nils Schieschke, Dr. Patrik Pollak, Dr. Peter Limacher und Yannick Franzke.

Unserer Sekretärin Manuela Kühn danke ich für ihre Hilfe bei allen organisatorischen und bürokratischen Dingen, die sie immer gerne übernommen hat, obwohl ich eigentlich am INT im Norden angestellt bin.

Außerdem gilt mein Dank dem SFB 1176 „Strukturierung weicher Materie“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern und meiner Familie danke ich für das grenzenlose Vertrauen und die Unterstützung meiner Vorhaben seit jeher.

Schliesslich danke ich s'Madame fuer ihre Liebe :)

