

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 09. September 2015

.....

(Kevin Reiter)

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 Forschungsaufenthalts. 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 :)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	2
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	Die Berechnung von Ringströmen	21
3	Erweiterte Funktionalität	22
3.1	Berücksichtigung von Umgebungseffekten	22
3.1.1	Theorie	22
3.1.2	Implementierung	22
3.2	Skalar-relativistische Effekte durch effektive Kernpotentiale	22
3.2.1	Theorie	22
3.2.2	Implementierung	22
3.3	Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren	22
3.3.1	Theorie	22
3.3.2	Implementierung	24
3.4	meta-GGA Funktionale	24
3.4.1	Theorie	24
3.4.2	Implementierung	24
4	Verbesserte Effizienz	25
4.1	Die RI-Methode für chemische Abschirmkonstanten	25
4.1.1	Theorie	25
4.1.2	Implementierung	25
4.2	Die MARI-J Methode für chemische Abschirmkonstanten	25
4.2.1	Theorie	25
4.2.2	Implementierung	25
4.3	Parallelisierung und weitere Optimierungen	25

5	Anwendungen	26
5.1	Anwendungen in der anorganischen Chemie	26
5.2	Ringströme in großen ringförmigen Kohlenstoffnanoröhren	26
6	Zusammenfassung	27
	Abbildungsverzeichnis	28
	Tabellenverzeichnis	29
	Abkürzungsverzeichnis	30
	Literaturverzeichnis	31

1 Einleitung und Motivation

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es die Funktionalität und die Effizienz des Moduls `mpshift` des Programmpakets TURBOMOLE^[1–3] 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), 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 for J* (RI-J)-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 Kapitel 3 wird die Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE beschrieben. Kapitel 4 dient zur Veranschaulichung der verbesserten Effizienz als auch zur Überprüfung der Genauigkeit der Implementierten Näherungsverfahren. In Kapitel 5 werden exemplarische Anwendungsbeispiele vorgestellt, welche durch diese Arbeit ermöglicht wurden. Eine Zusammenfassung dieser Arbeit erfolgt in Kapitel 6.

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 Ψ die Mehrteilchen-Wellenfunktion, ϕ sind spinabhängige Eielektronen-Wellenfunktionen und φ sind spinunabhängige Molekülorbitale (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. χ 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 α und β über die drei kartesischen Koordinaten und stehen für eine explizite Raumrichtung wenn sie als Index einer bestimmten Größe verwendet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Module `mpshift` des Programmpakets TURBOMOLE ermöglicht ausschließlich die Berechnung von geschlossenschaligen Molekülen wodurch eine Verwechslung mit dem Elektronenspin - welcher ebenfalls durch α bzw. β angegeben wird - ausgeschlossen wird. Für Kern-Kern Abstände wird groß R benutzt (ohne Vektorpfeil, wodurch der jeweilige Betrag gemeint ist), beispielsweise $R_{\mu\nu}$ für den Abstand der kernzentrierten Basisfunktionen χ_μ und χ_ν . Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Abstände werden entsprechend mit klein r gekennzeichnet.

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

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

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

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

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 Ψ , welche den Zustand des Systems beschreibt, hängt dabei von der Zeit t , den Spinkoordinaten der Elektronen σ_i und den Ortskoordinaten der Elektronen \vec{r}_i und der Kerne \vec{R}_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^[3] herangezogen. Die Anwendbarkeit dieser Näherung ist in dem großen Masseunterschied zwischen Elektronen und Kernen begründet. Aufgrund der deutlich größeren Kernmassen lässt sich die Bewegung der Elektronen von der Kernbewegung separieren. Anders formuliert sind die Elektronen schnell genug, um sich unmittelbar auf eine Änderung der Kernpositionen einzustellen. Für eine gegebene Position der Kerne kann die Wellenfunktion daher als Produkt einer Kernwellenfunktion Ψ^K und einer elektronischen Wellenfunktion Ψ^{el} geschrieben werden

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

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}^{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^{el} im stationären Feld der Kerne erhalten werden. Die Eigenfunktion Ψ_0^{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^[4] sowie von Szabo und Ostlund^[5] 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^[6] 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^[7]

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

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}_{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 ϕ_i in einer finiten Basis entwickelt, dem sogenannten *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)-Ansatz bei dem die ϕ_i durch Linearkombination von Basisfunktionen χ_μ 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^{roothaanhall} liefert. Sie können in einer kompakten Matrixnotation aufgeschrieben werden

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

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

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

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^[8] haben mit ihrem ersten Theorem grundsätzlich bewiesen, dass durch die Elektronendichte ρ 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 ρ_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_{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^[9] 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 ϕ_i aufgebaut ist. Die für dieses System exakt zu berechnende kinetische Energie ist damit

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

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2. \quad (2.24)$$

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

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

mit dem Kohn-Sham-Operator \hat{h}^{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 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ nach $\rho(\vec{r})$ erhalten

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

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. Die Gesamtenergie im Kohn-Sham-Formalismus resultierende Gesamtenergie ist analog zur Gleichung (2.18)

$$E_{\text{DFT}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} J_{\mu\nu}) + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.32)$$

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

$$E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{x}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{c}}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.33)$$

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.

Für ein Funktional der Form^[10]

$$F[x(\vec{r})] = \int f(\vec{r}, x(\vec{r}), \nabla x(\vec{r}), \nabla^2 x(\vec{r}), \dots, \nabla^n x(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.34)$$

lautet die allgemeine Formel für die Funktionalableitung, wie sie beispielsweise in Gleichung (2.30) gebildet wird,

$$\frac{\partial F[x(\vec{r})]}{\partial x(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial x(\vec{r})} - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla x(\vec{r})} \right) + \dots + (-1)^n \nabla^n \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla^n x(\vec{r})} \right). \quad (2.35)$$

Üblicherweise hängt das Austauschkorrelationsfunktional von den Elektronendichten ρ_α und ρ_β sowie deren Gradienten $\nabla \rho_\alpha$ und $\nabla \rho_\beta$ (LDA bzw. GGA) ab

$$E_{xc} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\beta\beta}, \gamma_{\alpha\beta}), \quad (2.36)$$

mit

$$\gamma_{\alpha\alpha} = |\nabla \rho_\alpha|^2, \quad \gamma_{\beta\beta} = |\nabla \rho_\beta|^2, \quad \gamma_{\alpha\beta} = \nabla \rho_\alpha \nabla \rho_\beta. \quad (2.37)$$

Das Austauschkorrelationspotential $V_{xc}^\alpha(\vec{r})$ aus Gleichung (2.30) erhält damit die Form

$$V_{xc}^\alpha(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_\alpha} = \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} - 2 \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha \right) - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right). \quad (2.38)$$

Die Austauschkorrelationsmatrixelemente $Y_{\mu\nu}$ sind damit gegeben durch

$$\begin{aligned} Y_{\mu\nu} &= \langle \chi_\mu | V_{xc}(\vec{r}) | \chi_\nu \rangle \\ &= \int \chi_\mu \chi_\nu \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} - 2 \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha \right) - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \right] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Die dafür benötigten Terme lauten im Rahmen der Basissatzentwicklung

$$\rho_\sigma = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^\sigma \chi_\mu \chi_\nu, \quad \nabla \rho_\sigma = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^\sigma \nabla \chi_\mu \chi_\nu. \quad (2.40)$$

Mit partieller Integration wird letztlich der finale Ausdruck für die Matrixelemente erhalten

$$Y_{\mu\nu} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \chi_\mu \chi_\nu + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \nabla (\chi_\mu \chi_\nu) \right] d\vec{r}. \quad (2.41)$$

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

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 MP2 (MP2) oder Coupled Cluster (CC) liefern deutlich bessere Resultate, sind aber erheblich zeitaufwändiger und benötigen deutlich mehr Ressourcen. Die vergleichsweise weniger aufwändige DFT liefert dahingegen 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:^[11]

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B}) &= \Psi^{(0)} + \sum_{\alpha K} \left(\frac{\partial \Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B})}{\partial \mu_{K\alpha}} \mu_{K\alpha} \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} + \sum_{\beta} \left(\frac{\partial \Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B})}{\partial B_{\beta}} B_{\beta} \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} + \dots \\ &= \Psi^{(0)} + \sum_{\alpha K} \Psi_{\mu_{K\alpha}}^{(1,0)} \mu_{K\alpha} + \sum_{\beta} \Psi_{B_{\beta}}^{(0,1)} B_{\beta} + \dots\end{aligned}\tag{2.42}$$

und analog

$$\begin{aligned}E(\vec{\mu}_K, \vec{B}) &= E^{(0)} + \sum_{\alpha K} E_{\mu_{K\alpha}}^{(1,0)} \mu_{K\alpha} + \sum_{\beta} E_{B_{\beta}}^{(0,1)} B_{\beta} + \sum_{\alpha\beta K} E_{\mu_{K\alpha} B_{\beta}}^{(1,1)} \mu_{K\alpha} B_{\beta} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta K} E_{\mu_{K\alpha} \mu_{K\beta}}^{(2,0)} \mu_{K\alpha} \mu_{K\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} E_{B_{\alpha} B_{\beta}}^{(0,2)} B_{\alpha} B_{\beta}.\end{aligned}\tag{2.43}$$

Ein alternativer Ausdruck für die Energie ist

$$E(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = E_0 - \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} B_{\alpha} - \sum_{\alpha K} \mu_{K\alpha} B_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} + \sum_{\alpha\beta K} \mu_{K\alpha} \sigma_{K\alpha\beta} B_{\beta} + \dots, \quad (2.44)$$

wobei γ_{α} 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 χ . Durch das externe Magnetfeld werden elektrische Ströme induziert, welche über

$$\sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_{\beta} \quad (2.45)$$

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

$$\sum_{\beta} \sigma_{K\alpha\beta} B_{\beta}, \quad (2.46)$$

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, so kommt es zur Aufspaltung der Kernenergieniveaus

$$E_{m_K} = g_K m_K \mu_{\text{nuc}} B, \quad (2.47)$$

wobei die einzelnen m_K s die Werte von $m_K = -S_K, -S_K + 1, \dots, S_K - 1, S_K$ annehmen. μ_{nuc} ist das Kernmagneton welches den Wert $\mu_{\text{nuc}} = \frac{e\hbar}{2m_p}$ besitzt, mit der Protonenmasse m_p und g_K ist der g-Faktor des entsprechenden Kernels. Wie aus Gleichung (2.47) 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 (2.46) zusammen

$$\vec{B}_K = \vec{B} - \boldsymbol{\sigma}_K \vec{B}. \quad (2.48)$$

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

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \text{Tr } \boldsymbol{\sigma}_K \quad (2.49)$$

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

$$\Delta\sigma_K = \sqrt{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} (\sigma_{K\alpha\beta} + \sigma_{K\beta\alpha}) - 3\sigma_K^2 \right)}. \quad (2.50)$$

Wie durch Vergleich der Gleichungen (2.43) und (2.44) zu sehen ist, sind die einzelnen Elemente des Abschirmungstensors durch die zweite Ableitung der Energie nach dem Kerndipolmoment des Kerns $\vec{\mu}_K$ und nach dem externen magnetischen Feld \vec{B} gegeben

$$\sigma_{K\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 E(\vec{\mu}_K, \vec{B})}{\partial \mu_{K\alpha} \partial B_\beta} \right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0, \forall K}. \quad (2.51)$$

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

$$\hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = E(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \Psi(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \quad (2.52)$$

erhalten. Der Hamiltonoperator in Abhängigkeit $\vec{\mu}_K$ und \vec{B} von wird in Gleichung (2.58) definiert.

Die nachfolgenden Schritte der SCF-Störungstheorie, in welcher die notwendigen Gleichungen für die Störung durch ein Magnetfeld hergeleitet werden, sind im Wesentlichen der Publikation von Dichtfield^[11] bzw. der Diplomarbeit von Baron^[12] entnommen. 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

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{1}{c}\vec{A}_{\text{tot}}(\vec{r}) \quad (2.53)$$

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

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}_{\text{tot}} \quad (2.54)$$

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

$$\vec{A}_{\text{tot}}(\vec{r}_i) = \vec{A}(\vec{r}_i) + \sum_K \vec{A}_{\mu_K}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}_i + \sum_K \frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \quad (2.55)$$

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

$$\hat{T}_e(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\pi}_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(\vec{p}_i + \frac{1}{2c}\vec{B} \times \vec{r}_i + \frac{1}{c} \sum_K \frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \right)^2. \quad (2.56)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\pi_i^2 &= \frac{1}{2}\vec{p}_i^2 + \frac{1}{c} \sum_K \frac{(\vec{r}_{iK} \times \vec{p}_i) \cdot \vec{\mu}_K}{r_{iK}^3} + \frac{1}{2c}(\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \cdot \vec{B} + \frac{1}{2c^2} \sum_K \left[\left(\frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \right) \cdot (\vec{B} \times \vec{r}_i) \right] \\ &\quad + \frac{1}{2c^2} \sum_{KL} \left[\left(\frac{\vec{\mu}_K \times \vec{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \right) \cdot \left(\frac{\vec{\mu}_L \times \vec{r}_{iL}}{r_{iL}^3} \right) \right] + \frac{1}{8c^2}(\vec{B} \times \vec{r}_i) \cdot (\vec{B} \times \vec{r}_i) \\ &= \frac{1}{2}\vec{p}_i^2 + \sum_{\alpha K} \underbrace{\frac{1}{c} \frac{(\vec{r}_{iK} \times \vec{p}_i)_\alpha}{r_{iK}^3}}_{=\hat{T}^{\mu K \alpha}} \mu_{K\alpha} + \sum_{\beta} \underbrace{\frac{1}{2c}(\vec{r}_i \times \vec{p}_i)_\beta}_{=\hat{T}^{B \beta}} B_\beta + \sum_{\alpha \beta K} \underbrace{\frac{1}{2c^2} \frac{\vec{r}_{iK} \vec{r}_i \delta_{\alpha \beta} - r_{iK\alpha} r_{i\beta}}{r_{iK}^3}}_{=\hat{T}^{\mu K \alpha} B_\beta} \mu_{K\alpha} B_\beta \\ &\quad + \sum_{\alpha \beta KL} \underbrace{\frac{1}{2c^2} \frac{\vec{r}_i^2 \delta_{\alpha \beta} - r_{iK\alpha} r_{iL\beta}}{r_{iK}^3 r_{iL}^3}}_{=\hat{T}^{\mu K \alpha} \mu_{L \beta}} \mu_{K\alpha} \mu_{L\beta} + \sum_{\alpha \beta} \underbrace{\frac{1}{8c^2} (\vec{r}_i^2 \delta_{\alpha \beta} - r_{i\alpha} r_{i\beta})}_{=\hat{T}^{B \alpha} B_\beta} B_\alpha B_\beta. \end{aligned} \quad (2.57)$$

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}_{Ke} und \hat{V}_{ee} aus Gleichung (2.5) sowie der kinetischen Energie $\hat{T}_e(\vec{\mu}_K, \vec{B})$ aus Gleichung (2.56) mit den entsprechenden ausdrücken in Gleichung (2.57) zusammen

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) &= \hat{V}_{\text{Ke}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{T}_e(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \\ &= \hat{V}_{\text{Ke}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_{\alpha K} \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} \mu_{K\alpha} + \sum_{\beta} \hat{T}^{B_{\beta}} B_{\beta} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha\beta K} \hat{T}^{\mu_{K\alpha} B_{\beta}} \mu_{K\alpha} B_{\beta} + \sum_{\alpha\beta KL} \hat{T}^{\mu_{K\alpha} \mu_{L\beta}} \mu_{K\alpha} \mu_{L\beta} + \sum_{\alpha\beta} \hat{T}^{B_{\alpha} B_{\beta}} B_{\alpha} B_{\beta} \right]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

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 (2.55) 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 es Koordinatensystemursprungs unabhängig sind. Unvollständige Basissätze konvergieren zwar langsam mit zunehmender Größe zum invarianten Ergebnis, müssten jedoch bereits so groß sein, dass sie für größere Systeme nicht mehr rentabel sind. Die Basisfunktionen wurden daraufhin von London^[13] 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)^[11,13] verwendet

$$\chi_{\mu} = \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} \exp(-\lambda_{\mu}) \quad (2.59)$$

$$\lambda_{\mu} = \frac{i}{2c} [(\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_E) \times \vec{r}] \cdot \vec{B}. \quad (2.60)$$

Damit ist das Basissatzlimit bereits für sehr kleine Basissätze erreicht^[14], was die Berechnung für große Moleküle möglich macht. Die $\chi_{\mu}^{\vec{B}=0}$ entsprechen den gewöhnlichen, atomzentrierten Basisfunktionen, \vec{R}_{μ} 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.

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

$$E(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(\vec{\mu}_K, \vec{B})(h_{\mu\nu}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}(\vec{\mu}_K, \vec{B})). \quad (2.61)$$

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

Um nun letztlich den Abschirmungstensor zu erhalten, muss die Energie aus Gleichung (2.61), analog zu Gleichung (2.51), nach den Kernmomenten und dem Magnetfeld differenziert werden. Wie später zu sehen sein wird, stellt insbesondere die Berechnung der gestörten Dichtematrix eine Herausforderung dar. Die Abhängigkeiten der Ein- und Zweielektronenoperatoren stellen zwar einen Mehraufwand dar, 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^[12]. Daher wird zunächst

$$E^{\mu_{K\alpha}} = \left. \frac{\partial E}{\partial \mu_{K\alpha}} \right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} \left(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu} \right) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} + \frac{1}{2}G_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} \right) \quad (2.62)$$

berechnet. Da die Basisfunktionen jedoch nicht von den Kerndipolmomenten abhängen sind

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} &= \frac{\partial}{\partial \mu_{K\alpha}} (\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = \left(\left\langle \chi_\mu \left| \frac{\partial}{\partial \mu_{K\alpha}} \hat{h} \right| \chi_\nu \right\rangle \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} \\ &= \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle \end{aligned} \quad (2.63)$$

und

$$G_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} = \frac{\partial}{\partial \mu_{K\alpha}} \left(\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda} \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K\alpha}} G_{\mu\nu\kappa\lambda}. \quad (2.64)$$

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

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} G_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} D_{\mu\nu} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K\alpha}} \left[(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) - \frac{1}{2} (\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu) \right] \\
&= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} D_{\mu\nu} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K\alpha}} \left[(\chi_\kappa \chi_\lambda | \chi_\mu \chi_\nu) - \frac{1}{2} (\chi_\kappa \chi_\nu | \chi_\mu \chi_\lambda) \right] = \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^{\mu_{K\alpha}} G_{\kappa\lambda}.
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Gleichung 2.62 lässt sich damit umformen zu

$$\begin{aligned}
E^{\mu_{K\alpha}} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} (h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} G_{\mu\nu} + \frac{1}{2} G_{\mu\nu}) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} \\
&= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} F_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}}.
\end{aligned} \tag{2.66}$$

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

$$c_{\mu i}(\mu_{K\alpha}, B_\beta) = c_{\mu i} + i\mu_{K\alpha} c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} + iB_\beta c_{\mu i}^{B_\beta} + \dots, \tag{2.67}$$

$$D_{\mu\nu}(\mu_{K\alpha}, B_\beta) = D_{\mu\nu} + \mu_{K\alpha} D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} + B_\beta D_{\mu\nu}^{B_\beta} + \dots. \tag{2.68}$$

Die nach den Kerndipolmomenten abgeleitete Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}}$ ist demnach

$$D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} = \left. \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial \mu_{K\alpha}} \right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = \frac{\partial}{\partial \mu_{K\alpha}} \left(2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B} = 0} = 2i \sum_i (c_{\mu i} c_{\nu i}^{\mu_{K\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} c_{\nu i}). \tag{2.69}$$

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

$$\mathbf{F}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \mathbf{c}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) = \varepsilon(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \mathbf{S}(\vec{B}) \mathbf{c}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) \tag{2.70}$$

sind und damit für alle Werte des externen Magnetfelds und der Kernmomente orthonormal sein müssen. Es gilt daher beispielsweise

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^*(\vec{\mu}_K, \vec{B}) c_{\nu j}(\vec{\mu}_K, \vec{B}) S_{\mu\nu}(\vec{B}) = \delta_{ij}. \tag{2.71}$$

Das Ableiten von Gleichung (2.71) nach $\mu_{K\alpha}$ liefert

$$i \sum_{\mu\nu} (c_{\mu i} c_{\nu i}^{\mu_{K\alpha}} S_{\mu\nu} - c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} c_{\nu i} S_{\mu\nu}) = 0, \tag{2.72}$$

was sich durch Multiplikation mit $2\varepsilon_i$ und Summation über alle i weiter umformen

lässt zu

$$\begin{aligned}
 0 &= 2i \sum_{i\mu\nu} \left((\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\mu i}) c_{\nu i}^{\mu_{K\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} (\varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu i}) \right) = 2i \sum_{i\mu\nu} \left((F_{\mu\nu} c_{\mu i}) c_{\nu i}^{\mu_{K\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} (F_{\mu\nu} c_{\nu i}) \right) \\
 &= 2i \sum_{i\mu\nu} \left(c_{\mu i} c_{\nu i}^{\mu_{K\alpha}} - c_{\mu i}^{\mu_{K\alpha}} c_{\nu i} \right) F_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} F_{\mu\nu}.
 \end{aligned} \tag{2.73}$$

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

$$E^{\mu_{K\alpha}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}}. \tag{2.74}$$

Auf die selbe Weise ergibt die Ableitung der Energie nach den Komponenten des Magnetfelds

$$E^{B_\beta} = \left. \frac{\partial E}{\partial B_\beta} \right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B}=0} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{B_\beta} \left(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} G_{\mu\nu} \right) + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \frac{1}{2} G_{\mu\nu}^{B_\beta} \right) \tag{2.75}$$

Dieses mal muss jedoch auch die Abhängigkeit der Basisfunktionen vom Magnetfeld berücksichtigt werden. Daher ist

$$\begin{aligned}
 h_{\mu\nu}^{B_\beta} &= \left. \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left(\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle \right) \right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B}=0} \\
 &= \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial B_\beta} \chi_\mu \middle| \hat{h} \middle| \chi_\nu \right\rangle + \left\langle \chi_\mu \middle| \frac{\partial}{\partial B_\beta} \hat{h} \middle| \chi_\nu \right\rangle + \left\langle \chi_\mu \middle| \hat{h} \middle| \frac{\partial}{\partial B_\beta} \chi_\nu \right\rangle \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B}=0} \\
 &= \langle \overline{\chi}_\mu | \hat{h} | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle + \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | \hat{T}^{B_\beta} | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \rangle + \langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | \hat{h} | \overline{\chi}_\nu \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

und

$$G_{\mu\nu}^{B_\beta} = \left. \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left(\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda} \right) \right|_{\vec{\mu}_K = \vec{B}=0} = \sum_{\kappa\lambda} \left(D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda} + D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} \right). \tag{2.77}$$

Der erste Term in Gleichung 2.75 und $\sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\lambda} D_{\mu\nu} D_{\kappa\lambda}^{B_\beta} G_{\mu\nu\kappa\lambda}$ lassen sich wieder zusammenfassen und eliminieren. Mit der Ableitung der Basisfunktionen nach dem Magnetfeld

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial B_\beta} (\chi_\mu)_{\vec{B}=0} &= \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left(\exp \left(-\frac{i}{2c} (\vec{R}_\mu \times \vec{r}) \cdot \vec{B} \right) \chi_\mu^{\vec{B}=0} \right)_{\vec{B}=0} \\ &= -\frac{i}{2c} (\vec{R}_\mu \times \vec{r})_\beta \chi_\mu^{\vec{B}=0} = \overline{\chi}_\mu\end{aligned}\quad (2.78)$$

ist $h_{\mu\nu}^{B_\beta}$ gegeben durch

$$h_{\mu\nu}^{B_\beta} = \frac{i}{2c} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r})_\beta \hat{h} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle + \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \hat{T}^{B_\beta} \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle, \quad (2.79)$$

wobei ausgenutzt wurde, dass ...

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

$$\begin{aligned}G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} &= \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left((\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) - \frac{1}{2} (\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\kappa \chi_\nu) \right)_{\vec{B}=0} \\ &= (\overline{\chi}_\mu \overline{\chi}_\nu | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0})_\beta + (\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0} | \overline{\chi}_\kappa \overline{\chi}_\lambda)_\beta \\ &\quad - \frac{1}{2} (\overline{\chi}_\mu \overline{\chi}_\lambda | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\nu^{\vec{B}=0})_\beta - \frac{1}{2} (\chi_\mu^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0} | \overline{\chi}_\kappa \overline{\chi}_\nu)_\beta,\end{aligned}\quad (2.80)$$

mit

$$(\overline{\chi}_\mu \overline{\chi}_\nu | \chi_\kappa^{\vec{B}=0} \chi_\lambda^{\vec{B}=0})_\beta = \frac{i}{2c} \int \int (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_1)_\beta \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa^*(\vec{r}_2) \chi_\lambda(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \quad (2.81)$$

Für die Ableitung der Energie nach dem externen Magnetfeld wird schließlich

$$E^{B_\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu}^{B_\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} G_{\mu\nu\kappa\lambda}^{B_\beta} \right) \quad (2.82)$$

erhalten. 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 (2.74) folgt für den Abschirmungstensor

$$\sigma_{K\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\vec{\mu}_K, \vec{B})}{\partial \mu_{K\alpha} \partial B_\beta} \bigg|_{\vec{\mu}_K = \vec{B}=0, \forall K} = \sum_{\mu\nu} \left(D_{\mu\nu}^{B_\beta} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}} + D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B_\beta} \right), \quad (2.83)$$

wobei die Matrixelemente $h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha}}$ bereits aus Gleichung (2.63) bekannt sind. Die Matrixelemente $h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B_\beta}$ ergeben sich durch zweifaches Ableiten von \hat{H}

$$\begin{aligned}
h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta} &= \left(\frac{\partial}{\partial B_\beta} \frac{\partial}{\partial \mu_{K\alpha}} \langle \chi_\mu | \hat{H} | \chi_\nu \rangle \right)_{\vec{\mu}_K = \vec{B}=0} \\
&= \frac{\partial}{\partial B_\beta} \left(\left\langle \chi_\mu | \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} + \sum_\beta B_\beta \hat{T}^{\mu_{K\alpha} B\beta} | \chi_\nu \right\rangle \right)_{\vec{B}=0} \\
&= \frac{i}{2c} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \left(\vec{R}_\mu \times \vec{r} \right)_\beta \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} - \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} \left(\vec{R}_\nu \times \vec{r} \right)_\beta \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
&\quad + \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | \hat{T}^{\mu_{K\alpha} B\beta} | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{2.84}$$

Mit dem Kommutator^[12]

$$\left[\hat{T}^{\mu_{K\alpha}}, \left(\vec{R} \times \vec{r} \right)_\beta \right] = -\frac{i}{c} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\epsilon}) \frac{R_\gamma r_{K\epsilon}}{r_K^3} \tag{2.85}$$

lassen sich die Terme weiter umformen und zusammenfassen. Es folgt

$$\begin{aligned}
h_{\mu\nu}^{\mu_{K\alpha} B\beta} &= \frac{i}{2c} \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} \left| \left(\vec{R}_\mu \times \vec{r} \right)_\beta \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} - \left(\vec{R}_\nu \times \vec{r} \right)_\beta \hat{T}^{\mu_{K\alpha}} + \frac{i}{c} \left(\vec{R}_\nu \vec{r}_K \delta_{\alpha\beta} - \vec{R}_{\nu\beta} \vec{r}_{K\alpha} \right) \right| \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle \\
&\quad + \left\langle \chi_\mu^{\vec{B}=0} | \hat{T}^{\mu_{K\alpha} B\beta} | \chi_\nu^{\vec{B}=0} \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Die Ableitung der MOs nach einer äußeren Störung, hier also die Komponenten eines externen magnetischen Felds B_β , lassen sich im Rahmen des *coupled perturbed Hartree-Fock* (CPHF)-Formalismus schreiben als

$$\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial B_\beta} \right)_{\vec{B}=0} = \phi_i^{B\beta} = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{BF}}} \left[c_{\mu i} \chi_\mu^{B\beta} + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu p} U_{ip}^{B\beta} \chi_\mu \right]. \tag{2.87}$$

Die Koeffizientenmatrix $U_{ip}^{B\beta}$ beschreibt die Änderung der Molekülorbitale durch die Störung des äußeren Magnetischen Feldes \vec{B} .

2.5.2 Die Berechnung von Ringströmen

3 Erweiterte Funktionalität

3.1 Berücksichtigung von Umgebungseffekten

3.1.1 Theorie

3.1.2 Implementierung

3.2 Skalar-relativistische Effekte durch effektive Kernpotentiale

3.2.1 Theorie

3.2.2 Implementierung

3.3 Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren

3.3.1 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

$$I_n \approx R_n = \text{Im}(\vec{\mu}_n^{\text{el}} \cdot \vec{\mu}_n^{\text{mag}}) \quad (3.1)$$

für einen Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand in den angeregten Schwingungszustand n .^[15,16] Im Rahmen der harmonischen Näherung sind das **elektrische/-elektronische** und das magnetische Übergangsdipolmoment gegeben durch (**Zitat?**)

$$(\mu_n^{\text{el}})_\beta = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_n}} \sum_{K\alpha} P_{\alpha\beta}^K S_{K\alpha,n} \quad (3.2)$$

$$(\mu_n^{\text{mag}})_\beta = -\sqrt{2\hbar^3\omega_n} \sum_{K\alpha} M_{\alpha\beta}^K S_{K\alpha,n}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist I die Zählvariable für die Atomkerne, α und β beschreiben kartesische Koordinaten, ω_n ist die Schwingungsfrequenz der n -ten Schwingung und $S_{I\alpha,n}$ ist

3.3 Berechnung von Vibrational Circular Dichroism Spektren

die Transformationsmatrix von kartesischen zu Normalkoordinaten. Sowohl der sogenannte *atomic polar tensor* (APT) (Gleichung (3.4)) als auch der sogenannte *atomic axial tensor* (AAT) (Gleichung (3.5)) lassen sich in einen elektronischen und einen Kernbeitrag aufteilen

$$P_{\alpha\beta}^K = E_{\alpha\beta}^K + N_{\alpha\beta}^K \quad (3.4)$$

$$M_{\alpha\beta}^K = I_{\alpha\beta}^K + J_{\alpha\beta}^K. \quad (3.5)$$

Die Berechnung der Kernbeiträge

$$N_{\alpha\beta}^K = eZ_K\delta_{\alpha\beta} \quad (3.6)$$

$$J_{\alpha\beta}^K = i \frac{eZ_K}{4\hbar c} \sum_K^{N_K} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} R_{K\gamma}^0 \quad (3.7)$$

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

Zur Berechnung der elektronischen Beiträge

$$E_{\alpha\beta}^K = \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \frac{\partial \langle \phi_i | r_\beta | \phi_i \rangle}{\partial R_{K\alpha}} \right)_{\vec{R}^0} \quad (3.8)$$

$$I_{\alpha\beta}^K = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} = \left\langle \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial R_{K\alpha}} \right)_{\vec{R}^0} \left| \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial B_\beta} \right)_{\vec{B}=0} \right. \right\rangle \quad (3.9)$$

ist ein deutlich größerer Aufwand erforderlich. Die ϕ_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

$$\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial B_\beta} \right)_{\vec{B}=0} = \phi_i^{B_\beta} = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{BF}}} \left[c_{\mu i} \chi_\mu^{B_\beta} + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu p} U_{ip}^{B_\beta} \chi_\mu \right] \quad (3.10)$$

ausdrücken. Die Matrix mit den gestörten Koeffizienten wird durch Lösen der entsprechenden CPHF-Gleichungen erhalten, ganz analog zur Vorgehensweise bei der Berechnung von NMR-Abschirmkonstanten. Durch die Kombination der Gleichungen (3.9) und (3.10) wird der zu implementierende Ausdruck für den elektronischen Anteil

des AAT erhalten

$$I_{\alpha\beta}^K = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \sum_{\mu,\nu=1}^{N_{\text{BF}}} \left[c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_{\mu}^{R_{K\alpha}} | \chi_{\nu}^{B_{\beta}} \rangle + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu i} c_{\nu p} U_{ip}^{B_{\beta}} \langle \chi_{\mu}^{R_{K\alpha}} | \chi_{\nu} \rangle \right. \\ \left. + \sum_{p=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu i} c_{\nu p} U_{ip}^{R_{K\alpha}} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu}^{B_{\beta}} \rangle + \sum_{p,q=1}^{N_{\text{MO}}} c_{\mu p} c_{\nu q} U_{ip}^{R_{K\alpha}} U_{iq}^{B_{\beta}} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \right]. \quad (3.11)$$

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`^[17] berechnet werden.

3.3.2 Implementierung

Die in Gleichung (3.11) auftretenden Integrale, welche die Ableitung nach dem externen magnetischen Feld enthalten, lassen sich für die x -Komponente des B -Feldes wie folgt umschreiben

$$\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu}^{B_x} \rangle = \left\langle \chi_{\mu} \left| \frac{\partial}{\partial B_x} \chi_{\nu} \right| \right\rangle_{\vec{B}=0} = \left\langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} \left| \frac{-i}{2c} (R_{\nu y} z - R_{\nu z} y) \right| \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \right\rangle \\ = \frac{i}{2c} \left(R_{\nu z} \langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} | y | \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \rangle - R_{\nu y} \langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} | z | \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \rangle \right). \quad (3.12)$$

Analog ergeben sich die Ableitungen nach der y -

$$\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu}^{B_y} \rangle = \frac{i}{2c} \left(R_{\nu x} \langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} | z | \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \rangle - R_{\nu z} \langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} | x | \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \rangle \right) \quad (3.13)$$

und z -Komponente

$$\langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu}^{B_z} \rangle = \frac{i}{2c} \left(R_{\nu y} \langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} | x | \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \rangle - R_{\nu x} \langle \chi_{\mu}^{\vec{B}=0} | y | \chi_{\nu}^{\vec{B}=0} \rangle \right). \quad (3.14)$$

3.4 meta-GGA Funktionale

3.4.1 Theorie

3.4.2 Implementierung

4 Verbesserte Effizienz

4.1 Die RI-Methode für chemische Abschirmkonstanten

4.1.1 Theorie

4.1.2 Implementierung

4.2 Die MARI-J Methode für chemische Abschirmkonstanten

4.2.1 Theorie

4.2.2 Implementierung

4.3 Parallelisierung und weitere Optimierungen

5 Anwendungen

5.1 Anwendungen in der anorganischen Chemie

5.2 Ringströme in großen ringförmigen
Kohlenstoffnanoröhren

6 Zusammenfassung

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

AAT	<i>atomic axial tensor</i>	23
APT	<i>atomic polar tensor</i>	23
CC	Coupled Cluster.....	12
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>	1
CPHF	<i>coupled perturbed Hartree-Fock</i>	21
DFT	Dichtefunktionaltheorie.....	7
ECP	<i>Effective-Core-Potential</i>	1
GIAO	<i>Gauge Including Atomic Orbital</i>	16
GGA	<i>Generalized-Gradient-Approximation</i>	10
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>	6
LDA	<i>Local-Density-Approximation</i>	10
MARI-J	<i>Multipole Accelerated Resolution of the Identity for J</i>	1
MGGA	<i>Meta-GGA</i>	10
MO	Molekülorbital	2
MP2	MP2.....	12
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	13
RI-J	<i>Resolution of the Identity for J</i>	1
SCF	<i>Self Consistent Field</i>	7
VCD	<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] F. Jensen (2009), *Introduction to computational chemistry*. Chichester: Wiley.
- [5] A. Szabo, N. S. Ostlund (1982), *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. New York: Macmillan.
- [6] J. C. Slater (1974), *The self-consistent field for molecules and solids*. Bd. 4. McGraw-Hill.
- [7] J. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [10] O. Treutler (1995), „Entwicklung und Anwendung von Dichtefunktionalmethoden“. Dissertation. Universität Karlsruhe.
- [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] P. J. Stephens, *J. Phys. Chem.* **89**, 748 (1985).
- [16] P. Stephens, M. Lowe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **36**, 213 (1985).
- [17] 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

