

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	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Einheiten und Notation	2
3	Implementierung	4
4	Anwendung	5
5	Zusammenfassung	6
	Abbildungsverzeichnis	7
	Tabellenverzeichnis	8
	Abkürzungsverzeichnis	9

1 Einleitung

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 (!s ((!s)mo) 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.

Sollten Eielektronenintegrale nicht explizit angegeben sein, so gilt für sie die folgende

Dirac-Notation:

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

Im Gegensatz dazu werden Zweielektronenintegrale in der Mulliken-Notation angegeben

$$\begin{aligned}(\mu\nu|\kappa\lambda) &= (\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\kappa\chi_\lambda) = \int \chi_\mu^*(\vec{r}_1)\chi_\nu(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_\kappa^*(\vec{r}_2)\chi_\lambda(\vec{r}_2)d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2 \\ (\mu\nu||\kappa\lambda) &= (\mu\nu|\kappa\lambda) - (\mu\lambda|\kappa\nu) \\ (\overline{\mu\nu}|\kappa\lambda) &= \left(\frac{\partial}{\partial B_\alpha} \bigg|_{\vec{B}=0} \mu\nu \bigg| \kappa\lambda \right).\end{aligned}$$

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 Überlappingsintegral der beiden Basisfunktionen χ_μ und χ_ν

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

3 Implementierung

4 Anwendung

5 Zusammenfassung

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

MO	Molekülorbital	2
----	----------------------	---

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 • • (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 Synthon 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. Klopper, 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

