

1. Einleitung und Motivation

Für die quantenchemische Berechnung von Molekülen im Magnetfeld ist die Ableitung der Energie nach dem Magnetfeld \vec{B} , $\frac{\partial E}{\partial \vec{B}}$, von zentraler Bedeutung. Da die Energie in der Quantenchemie ein Funktional der Wellenfunktion oder der Elektronendichte ist, wird hierfür die Berechnung der Ableitung dieser Größen nach einem äußeren Magnetfeld benötigt. Daraus lassen sich direkt Ringströme berechnen, welche als Maß für die Aromatizität verwendet werden können. Die zusätzliche Ableitung der Energie nach den magnetischen Momenten der Kerne $\vec{\mu}$, also die gemischte zweite Ableitung $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{B} \partial \vec{\mu}}$, definiert die Abschirmungstensoren σ , aus der gemischten zweiten Ableitung nach dem Magnetfeld und den Kernkoordinaten \vec{R} , $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{B} \partial \vec{R}}$, lassen sich sogenannte *Vibrational-Circular-Dichroism*-(VCD)-Spektren berechnen.

Insbesondere die Berechnung der Abschirmungstensoren hat in der Quantenchemie eine lange Tradition, da die experimentelle Kernspinresonanzspektroskopie (englisch *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) *spectroscopy*), mit den daraus erhaltenen chemischen Verschiebungen, eine der wichtigsten analytischen Methoden bei der Strukturaufklärung von Molekülen ist. Oft ist es dabei von Nutzen, experimentell gemessene Spektren mit berechneten Abschirmungskonstanten zu vergleichen, um die Signalzuordnung zu erleichtern oder überhaupt erst zu ermöglichen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn unerwartete Signale im Spektrum auftreten oder die Spektren nicht ohne weitere Hilfsmittel interpretiert werden können. Kommen mehrere Verbindungen in Frage, können die Abschirmungskonstanten für diese berechnet und die am besten zum Experiment passende Struktur ermittelt werden. Im Rahmen der Quantenchemie ist dafür eine sowohl akkurate als auch effiziente Methode notwendig. Die theoretische Grundlage dafür legte Ditchfield^[1] Mitte der 1970er-Jahre mit seiner eichursprungsinvarianten Implementierung. Wolinski, Hinton und Pulay^[2] implementierten 1990 eine deutlich effizientere Methode auf Hartree-Fock-Niveau, welche die beiden oben genannten Punkte zum ersten Mal erfüllen konnte. Dies wurde durch eine effizient abgeschätzte „*on the fly*“-Berechnung der Vierzentren-Zweielektronen-Integrale sowie durch das Vermeiden der Transformation dieser Integrale erreicht. Kurz darauf folgte die Entwicklung von Methoden zur Berechnung von Abschirmungskonstanten mit der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)^[3] und mit *Coupled Cluster* (CC)^[4] von Gauss und Stanton. Für diese Methoden wurde eine hohe Genauigkeit berechneter chemischer Verschiebungen

1. Einleitung und Motivation

von ^1H - und ^{13}C -Kernen aus einem Testsatz mit kleinen organischen Molekülen demonstriert. Allerdings liegt der Rechenaufwand und Speicherbedarf deutlich über dem der Hartree-Fock-Rechnungen, sodass diese Methoden nicht auf größere Moleküle angewendet werden können. Eine deutlich effizientere Berechnung auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde etwa zur selben Zeit von Lee, Handy und Colwell^[5] vorgestellt.

Neben der NMR-Spektroskopie gewann auch die VCD-Spektroskopie in der jüngeren Vergangenheit deutlich an Popularität. Mit ihrer Hilfe und insbesondere durch den notwendigen Vergleich von gemessenen und berechneten Spektren lassen sich absolute Konfigurationen in Molekülen bestimmen. Bei ihrer Berechnung wird die Antwort der Wellenfunktion des Moleküls auf ein externes Magnetfeld (*magnetic response*) benötigt. Aus dieser lassen sich ebenfalls, mit verhältnismäßig geringem Aufwand, sogenannte Ringströme berechnen, die in einem Molekül induziert werden, wenn es einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt wird.^[6] In aromatischen Verbindungen dominiert der, im Bezug auf die Magnetfeldrichtung im Uhrzeigersinn fließende, diatropische Beitrag und ein diatropischer Gesamttringstrom resultiert. Im Gegensatz dazu wird für antiaromatische Verbindungen ein gegen den Uhrzeigersinn fließender paratropischer Gesamttringstrom erhalten. Sind die diatropischen und paratropischen Beiträge von gleicher Größe, heben sie sich gegenseitig auf und die Verbindung ist nichtaromatisch. Die Stärke des Gesamttringstroms stellt ein Maß für die Delokalisierung der Elektronen bzw. die Aromatizität der Verbindung dar.^[7,8] Typisch aromatische Verbindungen wie Benzol oder Porphyrin besitzen beispielsweise diatropische Gesamttringströme von etwa 12 nA/T bzw. 27 nA/T.^[9] Die Berechnung dieser Ringströme kann mit dem eigenständigen Programm GIMIC (*Gauge-Including Magnetically Induced Currents*)^[6,10–12] erfolgen, welches hierfür die zuvor mit `mpshift` berechnete abgeleitete Elektronendichte benutzt. In allen Fällen ist daher eine effiziente Berechnung der *magnetic response* erforderlich.

Üblicherweise werden die NMR- und VCD-Spektren der zu analysierenden Verbindungen nicht in der Gasphase, sondern in Lösung gemessen. Daher ist es notwendig, Lösungsmittelleffekte in die Berechnungen einzubeziehen. Zusätzlich können in Verbindungen, welche schwere Elemente (Kernladung > 36) beinhalten, relativistische Effekte auftreten, die bei der Berechnung ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grund haben die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Implementierungsarbeiten zwei wesentliche Ziele. Das erste ist die Erweiterung der Funktionalität des Moduls `mpshift`^[13,14] aus dem TURBOMOLE-Programmpaket^[15–17]