

**Effiziente Implementierung und Berechnung von
NMR-Kopplungskonstanten im Rahmen von
nichtrelativistischer und quasirelativistischer Theorie**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Fabian Mack

1. Referent: Prof. Dr. Florian Weigend
2. Referent: Prof. Dr. Willem Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2021

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Inhaltsverzeichnis | iii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theorie | 5 |
| 2.1 Hartree-Fock-Theorie | 5 |
| 2.2 Dichtefunktionaltheorie | 7 |
| 2.3 NMR-Kopplungskonstanten – nichtrelativistisch | 9 |
| 2.3.1 Definition | 9 |
| 2.3.2 Ramseys Theorie | 10 |
| 2.4 Vierkomponentige Quantenchemie | 11 |
| 2.4.1 Grundlegendes | 11 |
| 2.4.2 NMR-Kopplungskonstanten – relativistisch | 15 |
| 2.4.2.1 <i>Restricted kinetic balance condition</i> | 15 |
| 2.4.2.2 <i>Restricted magnetic balance condition</i> | 16 |
| 2.5 <i>Exact-Two-Component-Ansatz</i> (X2C) | 18 |
| 2.5.1 Grundlagen | 18 |
| 2.5.2 Ableitungen der X2C-Energie nach äußeren Parametern | 20 |
| 2.5.3 Einelektronen-Antwortgleichungen | 21 |
| 2.5.4 Nichtrelativistischer Grenzfall der NMR-Kopplungskonstanten | 25 |
| 2.5.5 <i>Picture-Change Correction</i> | 26 |
| 2.6 Modell endlich ausgedehnter Atomkerne | 27 |
| 2.7 Zweielektronen-Antwortgleichungen | 28 |
| 3 Technische Grundlagen | 33 |
| 3.1 Basisfunktionen | 33 |
| 3.2 RI-Näherung für den Coulomb-Term (RI- <i>J</i>) | 35 |
| 3.3 RI-Näherung für den Austauschterm (RI- <i>K</i>) | 36 |
| 3.4 Seminumerische Berechnung des Austauschs | 37 |

| | |
|---|------------|
| 4 Implementierung | 39 |
| 4.1 Grundlegende Struktur der Implementierung | 39 |
| 4.2 Einsparung von Ressourcen durch Kernauswahl | 40 |
| 4.3 Festlegung der gyromagnetischen Verhältnisse | 42 |
| 4.4 Rechte Seite der Zweielektronen-Antwortgleichungen | 43 |
| 4.4.1 Integralauswertung im nichtrelativistischen Fall | 45 |
| 4.5 Berechnung der linearen Antwort der Wellenfunktion | 48 |
| 4.6 Berechnung der Vektor-Vektor-Produkte | 50 |
| 4.7 Berechnung des DSO-Beitrags | 51 |
| 4.8 Symmetriehandlung im nichtrelativistischen Fall | 52 |
| 5 Basissätze | 55 |
| 5.1 Erweiterung der def2-QZVP-Basis | 55 |
| 5.2 <i>Locally dense basis sets</i> | 65 |
| 5.3 Untersuchung zweikomponentiger Basissätze | 71 |
| 6 Einfluss von Näherungen | 75 |
| 6.1 Näherungen des Hartree-Fock-Austauschs | 75 |
| 6.2 Einfluss des Integrationsgitters beim XC-Funktional | 78 |
| 6.3 DSO-Beitrag in zweikomponentigen Rechnungen | 80 |
| 7 Anwendungen | 85 |
| 7.1 Karplus-Beziehung einer Sn–Sn-Kopplung | 85 |
| 7.2 NMR-Kopplungskonstanten in Phosphinidenen | 89 |
| 7.3 Sn–Sn-Kopplungskonstanten an einem Zinncluster | 92 |
| 8 Zusammenfassung | 95 |
| A Beweis für Anwendbarkeit der Gauß-Rys-Quadratur | 99 |
| B Tabellen | 103 |
| B.1 <i>Locally dense basis sets</i> | 104 |
| B.2 Gitter des Austauschkorrelationsfunktionals | 108 |
| Abdruckgenehmigungen | 111 |
| Abbildungsverzeichnis | 113 |
| Tabellenverzeichnis | 115 |
| Literaturverzeichnis | 117 |

| | |
|---------------------------|------------|
| Veröffentlichungen | 133 |
| Danksagung | 135 |

Kapitel 1

Einleitung

Seit ihrer Entdeckung^[1-3] hat die Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR) immer weiter an Bedeutung gewonnen. Sie ist heutzutage nicht nur eine routinemäßig eingesetzte Analysemethode, sondern auch eines der wichtigsten Werkzeuge zur Strukturaufklärung neuartiger Verbindungen mit bislang unbekanntem Bindungsmustern.^[4] Die chemische Verschiebung eines Atoms gibt Auskunft über elektrische und mesomere Effekte in seiner Umgebung. Die indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstante, im Folgenden kurz NMR-Kopplungskonstante, zwischen zwei Atomen hängt ebenfalls von diesen Größen ab, berücksichtigt aber in stärkerem Maße die vorliegenden Winkel.^[5-7] Außerdem ist sie für beide Atome gleich groß; das heißt, derselbe Wert der NMR-Kopplungskonstanten kann in einem gemessenen Spektrum an zwei verschiedenen Stellen gefunden werden. Dies ermöglicht es, auch bei komplexen Verbindungen mit einer Vielzahl an NMR-aktiven Kernen Nachbarschaftsverhältnisse über mehrere Bindungen hinweg aufzuklären. Die NMR-Spektroskopie wird häufig in der organischen Chemie verwendet, um Einblicke in die räumliche Struktur von Verbindungen zu erhalten, zum Beispiel von Zuckern^[8] und Proteinen.^[9,10] Doch auch in der anorganischen Chemie wird diese Methode rege genutzt, dabei werden auch NMR-Kopplungskonstanten berücksichtigt,^[11-14] beispielsweise um die Struktur oder den Reaktionsmechanismus von Katalysatoren aufzuklären.^[15,16] In diesem Fall können auch Metalle wie ¹¹⁹Sn, ¹⁹⁵Pt und ¹⁹⁷Au als NMR-aktive Kerne genutzt werden.

Zur Interpretation der Spektren existiert eine Vielzahl an empirischen Regeln.^[17-22] Während damit bekannte Beispiele, vor allem in der organischen Chemie, sehr gut beschrieben werden, scheitern sie bei neuen Motiven. In diesen Fällen können quantenchemische Rechnungen Klarheit schaffen. Durch Untersuchung möglicher Strukturvorschläge kann die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten gefunden werden. Außerdem können Parameter im Molekül, zum Beispiel Bindungsabstände oder -winkel, frei von weiteren Störeffekten wie anderen Substituenten variiert und dadurch Trends bestimmt werden. Experimentell ist eine so selektive Untersuchung meist nicht realisierbar. Aufgrund der Größe praktisch relevanter Systeme

me sind effiziente Berechnungsmethoden, die hinreichend genaue Ergebnisse liefern, vonnöten. Diese Anforderungen werden von Dichtefunktionalmethoden erfüllt.^[23,24] Das Programmpaket TURBOMOLE^[25–28] ermöglicht schon lange die Berechnung chemischer Abschirmungskonstanten und damit chemischer Verschiebungen.^[29–32] Die Implementierung wurde kürzlich erweitert und effizienter gestaltet^[33–36] und findet vielfache Anwendung.^[37–40] Die NMR-Kopplungskonstante kann damit bisher noch nicht berechnet werden.

Für Elemente mit hoher Kernladungszahl haben kernnahe Elektronen hohe Geschwindigkeiten, so dass Effekte der speziellen Relativitätstheorie^[41] berücksichtigt werden müssen. Dies gilt insbesondere für chemische Verschiebungen und NMR-Kopplungskonstanten, bei denen die Elektronendichte am Kernort eine entscheidende Rolle spielt. Die Massenzunahme der Elektronen führt zu einer Kontraktion und damit einer Energieabsenkung der kernnahen s - und p -Orbitale, was wiederum zu einer Energieerhöhung von d - und f -Orbitalen führt. Aufgrund der Orthogonalität der Orbitale wirken sich diese Effekte aber auch bis in die Valenzschale aus, wo sie bekannte Phänomene wie den flüssigen Aggregatzustand von Quecksilber^[42] und die Farbe von Gold^[43,44] hervorrufen. Durch die Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu einer Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls. Dies führt nicht nur zu einer Aufspaltung der entarteten Orbitale (zum Beispiel des p -Orbitals in das $p_{3/2}$ - und das $p_{1/2}$ -Orbital), sondern ermöglicht erst Singulett-Triplett-Übergänge elektronischer Zustände. Die Berücksichtigung dieser Einflüsse ist für eine qualitative und quantitative Beschreibung insbesondere bei schweren Elementen mittels quantenchemischer Rechnungen unumgänglich. Relativistische vierkomponentige Methoden sind in der Lage, all diese Effekte akkurat zu beschreiben. Der hohe Rechenaufwand, der hierfür erforderlich ist, macht eine Anwendung auf große Systeme jedoch nahezu unmöglich. Ein zweikomponentiger Ansatz, welcher die positronischen Eigenschaften der vierkomponentigen Lösung vernachlässigt und nur die elektronischen Eigenschaften, welche für die Chemie von Bedeutung sind, beibehält, ist hingegen besser geeignet.^[45] In TURBOMOLE sind verschiedene zweikomponentige Hamilton-Operatoren implementiert,^[46–49] von denen das *exact-two-component*-Verfahren^[50–57] das effizienteste ist.^[48]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine effiziente Möglichkeit zu schaffen, NMR-Kopplungskonstanten in TURBOMOLE mittels der Hartree-Fock-Methode und der Dichtefunktionaltheorie zu berechnen. Dies soll sowohl im Rahmen einer nichtrelativistischen Theorie als auch in einer quasirelativistischen Allelektronentheorie ermöglicht werden. Durch geeignete Näherungen soll die Anwendbarkeit auf große Systeme von aktueller Relevanz sichergestellt werden. Der durch die Näherungen eingeführte Fehler soll systematisch untersucht und quantifiziert werden.

Die Arbeit führt in Kapitel 2 zunächst das theoretische Fundament der Berechnung von NMR-Kopplungskonstanten und vier- bzw. zweikomponentiger Methoden ein. Anschließend werden technische Grundlagen, die hauptsächlich der effizienteren Berechnung dienen, dargelegt. Mit diesem Vorwissen wird in Kapitel 4 die Implementierung der oben angesprochenen Methoden in das Programmpaket TURBOMOLE erläutert. In den Kapiteln 5 bis 7 wird die

praktische Anwendbarkeit der Methoden untersucht. Neben Überlegungen zum verwendeten Basissatz und dem Einfluss von Näherungen wird demonstriert, welche Anwendungen mit der geschaffenen Implementierung möglich sind. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Hartree-Fock-Theorie

Quantenchemische Systeme werden bei Vernachlässigung relativistischer Effekte durch eine stationäre Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ beschrieben, die der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

genügt. In dieser zeitunabhängigen Formulierung ist E die Energie des Systems. Der Hamilton-Operator für n Elektronen und N Kerne lautet in der Born-Oppenheimer-Näherung

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.2)$$

mit dem Impulsoperator $\hat{p}_i = -i\nabla_i$ und den Kernladungen Z_I der punktförmig angenommenen Kerne. r_{ij} , r_{iI} und R_{IJ} bezeichnen den Abstand zwischen zwei Elektronen, Elektron und Kern bzw. zwei Kernen. Im Folgenden wird für die Summen nur noch \sum_i (Elektronen) bzw. \sum_I (Kerne) geschrieben, die Grenzen sind automatisch mitgemeint. Gl. (2.2) ist im atomaren Einheitensystem mit $m_e = e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ formuliert. Dieses Einheitensystem wird in dieser Arbeit durchgehend verwendet, wenn nicht anders angegeben. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite (als \hat{V}_{Ne} bezeichnet) die Kern-Elektron-Anziehung. Diese beiden Terme werden als Einelektronenoperator \hat{h} zusammengefasst. Die letzten beiden Terme beschreiben die Coulomb-Abstoßung der Elektronen bzw. der Kerne untereinander, wobei letzterer in der Born-Oppenheimer-Näherung lediglich eine Konstante ist und im Folgenden weggelassen wird, da er für elektronische Eigenschaften nicht relevant ist.

Die Lösung der Schrödingergleichung ist nur für wenige, sehr kleine Systeme analytisch möglich. Meist muss auf numerische Methoden zurückgegriffen werden, um eine Näherungslösung zu erhalten. Ein gebräuchlicher Ansatz ist es, von Einelektronenorbitalen (auch Molekülorbitale, MOs, genannt) $\phi_j(r_i)$, $1 \leq i, j \leq n$, auszugehen und daraus eine Slater-Determinante (SD)

zu konstruieren,

$$\Psi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Eine Determinante anstelle eines einfachen Produkts (das sogenannte Hartree-Produkt) ist notwendig, um die Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung zweier Fermionen (Pauli-Verbot) zu erfüllen.

Nach dem Ritzschen Variationsverfahren wird mit einer beliebigen Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ (die natürlich den Randbedingungen genügen muss) niemals eine Energie erhalten, die niedriger als die exakte Energie des Systems ist,

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_{\text{exakt}}. \quad (2.4)$$

Die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie \tilde{E} wird dann als beste Annäherung an die tatsächliche Wellenfunktion betrachtet. Einsetzen des Slater-Determinanten-Ansatzes Gl. (2.3) und Minimierung der Energie führt auf die Hartree-Fock-Gleichungen^[58–60]

$$\hat{F}\phi_j = \left(\hat{h} + \sum_k \hat{J}_k - \sum_k \hat{K}_k \right) \phi_j = \epsilon_j \phi_j \quad (2.5)$$

bzw. in Matrixschreibweise

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{h}_{ij} + \langle i | \sum_k \hat{J}_k | j \rangle - \langle i | \sum_k \hat{K}_k | j \rangle = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (2.6)$$

mit dem Matricelement

$$\mathbf{F}_{ij} = \langle i | \hat{F} | j \rangle \quad (2.7)$$

und analog für \mathbf{h} . Hierbei wurde abkürzend die Schreibweise $|i\rangle = \phi_i$ verwendet. Außerdem wurde ausgenutzt, dass die Orbitale zueinander orthogonal sind, $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$. i, j, k stehen nun für besetzte MOs. ϵ_i sind die Orbitalenergien zu den MOs ϕ_i , das heißt die Eigenwerte des Fock-Operators \hat{F} .

Der Coulomb-Operator \hat{J} und der Austauschoperator \hat{K} sind definiert durch ihre Wirkung,

$$\langle i | \hat{J}_k | j \rangle = \langle ik | jk \rangle, \quad (2.8)$$

$$\langle i | \hat{K}_k | j \rangle = \langle ik | kj \rangle, \quad (2.9)$$

mit den Zweielektronenintegralen

$$\langle ij | kl \rangle = \langle ik | jl \rangle = \iint \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{r}_1) \phi_l(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.10)$$

Zu bestimmen sind in Gl. (2.5) die Molekülorbitale ϕ_i . Sie werden als Linearkombination von Basisfunktionen χ_μ angesetzt,

$$\phi_i = \sum_{\mu} \mathbf{C}_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (2.11)$$

mit den Koeffizienten $\mathbf{C}_{\mu i}$. Während sich die Molekülorbitale über das ganze Molekül erstrecken, sind die Basisfunktionen per Konstruktion an einem Atom zentriert; sie werden daher auch Atomorbitale (AOs) genannt. Gl. (2.11) wird als LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) bezeichnet.

Wird dieser in Gl. (2.5) eingesetzt, erhält man die Roothaan-Hall-Gleichungen,^[61,62]

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.12)$$

Die auftretenden Matrizen sind definiert als

$$\text{Überlappungsmatrix: } \mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle, \quad (2.13)$$

$$\text{Fock-Matrix: } \mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{h}_{\mu\nu} + \mathbf{J}_{\mu\nu} - \mathbf{K}_{\mu\nu}, \quad (2.14)$$

$$\text{Einelektronenmatrix: } \mathbf{h}_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle, \quad (2.15)$$

$$\text{Coulomb-Matrix: } \mathbf{J}_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda} \mathbf{P}_{\kappa\lambda} (\mu\nu | \kappa\lambda), \quad (2.16)$$

$$\text{Austauschmatrix: } \mathbf{K}_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda} \mathbf{P}_{\kappa\lambda} (\mu\kappa | \nu\lambda), \quad (2.17)$$

$$\text{Dichtematrix: } \mathbf{P}_{\kappa\lambda} = \sum_i \mathbf{C}_{\kappa i}^* \mathbf{C}_{\lambda i}. \quad (2.18)$$

ϵ ist eine Diagonalmatrix, die die MO-Energien enthält. Da die Fock-Matrix über die Dichtematrix von der Koeffizientenmatrix abhängt, müssen die Roothaan-Hall-Gleichungen iterativ gelöst werden (SCF-Verfahren, *self-consistent field*).

Die Gesamtenergie ist der Erwartungswert des Hamilton-Operators über die Slater-Determinante,

$$E = \langle \Psi_{\text{SD}} | \hat{H} | \Psi_{\text{SD}} \rangle = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (2\mathbf{h}_{\mu\nu} + \mathbf{J}_{\mu\nu} - \mathbf{K}_{\mu\nu}). \quad (2.19)$$

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Idee der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist es, alle Eigenschaften eines Systems als Funktional der Elektronendichte ρ zu beschreiben. Diese ist definiert als

$$\rho(\vec{r}_1) = n \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n, \quad (2.20)$$

hängt also nur von einer Koordinate und nicht von den Koordinaten jedes Elektrons ab. Aus den Hohenberg-Kohn-Theoremen^[63–68] geht hervor, dass die Elektronendichte die gleichen Informationen wie die Wellenfunktion enthält und damit grundsätzlich für dieses Vorhaben geeignet ist.

Anstelle des Hamilton-Operators tritt das Energiefunktional

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + (J[\rho] + E^{\text{n.kl.}}[\rho]) + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (2.21)$$

das in dieser Formulierung termweise mit dem Hamilton-Operator in Gl. (2.2) identisch ist. Während die rein elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen mit dem Potential der Kerne $v(\vec{r})$ und der Elektronen untereinander,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_1 - r_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.22)$$

einfach zu beschreiben sind, bereiten die kinetische Energie und die nichtklassische Wechselwirkung $E^{\text{n.kl.}}$ Schwierigkeiten.

Die Idee, die kinetische Energie in zwei Terme aufzuteilen, $T = T_s + T_{\text{WW}}$, stammt von Kohn und Sham.^[69] T_s ist die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Referenzsystems, das durch Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i^{KS} beschrieben wird und die gleiche Elektronendichte wie das eigentliche System hat,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left(\phi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) \right)^* \phi_i^{\text{KS}}(\vec{r}). \quad (2.23)$$

Die kinetische Energie dieses Systems kann dann einfach berechnet werden,

$$T_s = \sum_i \left\langle \phi_i^{\text{KS}} \left| \frac{\hat{p}^2}{2} \right| \phi_i^{\text{KS}} \right\rangle. \quad (2.24)$$

Der kleine verbleibende Teil der kinetischen Energie, der sich durch die Wechselwirkung der Elektronen ergibt, $T_{\text{WW}} = T - T_s$, wird mit $E^{\text{n.kl.}}$ zusammengefasst und innerhalb des Austauschkorrelationsfunktionals E_{XC} erfasst. Weder ist die exakte Form dieses Funktionals bekannt, noch ist es systematisch verbesserbar. Im Laufe der Zeit wurden daher zahlreiche Funktionale, die oftmals empirisch bestimmte Parameter beinhalten, entwickelt.

Meist wird dieses Funktional in einen Austausch- (X) und einen Korrelationsteil (C) zerlegt,

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{X}} + E_{\text{C}}. \quad (2.25)$$

Für das freie Elektronengas lässt sich für E_{X} ein exakter Ausdruck herleiten,^[70]

$$E_{\text{X}}^{\text{LDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}, \quad (2.26)$$

der auch für Moleküle brauchbare Ergebnisse liefert. Die Bindungsenergie wird jedoch deutlich überschätzt. Da das Funktional nur von der Dichte am Integrationsort (und nicht deren Ableitungen) abhängt, wird es als „Lokale-Dichte-Näherung“ (LDA) bezeichnet. Der Term findet sich als führender Term in allen Austauschfunktionalen.

Da die Elektronendichte in Molekülen – im Gegensatz zum freien Elektronengas – nicht konstant ist, ist es naheliegend, den Gradienten der Dichte im Energiefunktional zu berücksichtigen. Dies führt zu sogenannten GGA-Funktionalen (*generalized gradient approximation*). Wird noch die zweite Ableitung (meist in Form der kinetischen Energiedichte $\tau = \sum_i |\nabla\phi_i|^2$) hinzugenommen, gelangt man zu den *meta*-GGA-Funktionalen (MGGA).

In der Hartree-Fock-Theorie hebt der Austauschbeitrag den Coulomb-Beitrag desselben Elektrons exakt auf, es findet also keine unphysikalische Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst statt. Bei den verwendeten Austauschkorrelationsfunktionalen ist das in der Regel nicht der Fall. Der Selbstwechselwirkungsfehler kann durch Beimischung von Hartree-Fock-Austausch reduziert werden, die so erhaltenen Mischungen werden „Hybridfunktionale“ genannt. Motiviert werden kann die Mischung von Dichtefunktionalen und HF-Austausch außerdem dadurch, dass die DFT Bindungsenergien überschätzt und HF sie unterschätzt.^[71] Hybridfunktionale existieren auf der Grundlage sowohl von GGA-Funktionalen als auch von MGGA-Funktionalen. Für sie ist die Austauschkorrelationsenergie durch

$$E_{XC} = E_C + (1 - c_X)E_X + c_X E_X^{\text{HF}} \quad (2.27)$$

gegeben, wobei E_C und E_X je nach Funktional gewählt werden und c_X die Menge an HF-Austausch angibt. Typischerweise liegt c_X im Bereich von 20 % bis 25 %.^[72]

Die Dichtefunktionaltheorie ist dem Hartree-Fock-Verfahren strukturell ähnlich. Anstelle der Fock-Matrix (2.14) tritt die modifizierte Form

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{h}_{\mu\nu} + \mathbf{J}_{\mu\nu} - c_X \mathbf{K}_{\mu\nu} + (1 - c_X) \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_{\mu\nu}} \int f_X d\vec{r} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_{\mu\nu}} \int f_C d\vec{r}. \quad (2.28)$$

Die Austausch- und die Korrelationsenergiedichte f_X und f_C sind gegeben durch

$$E_X = \int f_X d\vec{r} \quad \text{und} \quad E_C = \int f_C d\vec{r}; \quad (2.29)$$

analog lässt sich eine Energiedichte f_X^{HF} für den Hartree-Fock-Austausch definieren. Im Folgenden werden diese Energiedichten zu einer zusammengefasst,

$$f_{XC} = -c_X f_X^{\text{HF}} + (1 - c_X) f_X + f_C. \quad (2.30)$$

2.3 NMR-Kopplungskonstanten – nichtrelativistisch

2.3.1 Definition

Der reduzierte Spin-Spin-Kopplungstensor \mathbf{K} ist definiert als die zweite Ableitung der elektrischen Energie nach den magnetischen Momenten m im Grenzfall verschwindender Störung, also

$$\mathbf{K}_{u,v}^{M,N} = \text{Tr} \left(\mathbf{P} \mathbf{h}_{u,v}^{M,N} \right) + \text{Tr} \left(\mathbf{P}_u^M \mathbf{h}_v^N \right) \quad (2.31)$$

mit der Kurzschreibweise

$$\mathbf{h}_{u,v}^{M,N} = \left(\frac{d^2 \mathbf{h}}{dm_{M,u} dm_{M,v}} \right)_{m_{M,u}=m_{N,v}=0} \quad (2.32)$$

und analog für die ersten Ableitungen und die Dichtematrix \mathbf{P} . Die Indizes u und v stehen für die kartesischen Koordinaten x, y, z .

Die einzelnen Tensorelemente variieren je nach Orientierung des Moleküls im Raum, doch der isotrope Anteil, der sich aus der Spur ergibt,

$$K_{MN}^{\text{iso}} = \frac{1}{3} \left(\mathbf{K}_{x,x}^{M,N} + \mathbf{K}_{y,y}^{M,N} + \mathbf{K}_{z,z}^{M,N} \right), \quad (2.33)$$

und der anisotrope Anteil,

$$K_{MN}^{\text{anis}} = \sqrt{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{4} \sum_{uv} \left(\mathbf{K}_{u,v}^{M,N} + \mathbf{K}_{v,u}^{M,N} \right)^2 - 3 \left(K_{MN}^{\text{iso}} \right)^2 \right)}, \quad (2.34)$$

sind von der Orientierung unabhängig und stellen physikalische Observablen dar. In NMR-Experimenten wird der indirekte Spin-Spin-Kopplungstensor \mathbf{J} erhalten. Er ergibt sich durch Multiplikation mit den isotopspezifischen gyromagnetischen Verhältnissen γ und einigen weiteren Faktoren,

$$\mathbf{J}_{u,v}^{M,N} = h \frac{\gamma_M}{2\pi} \frac{\gamma_N}{2\pi} \mathbf{K}_{u,v}^{M,N}. \quad (2.35)$$

Die Größen J_{MN}^{iso} und J_{MN}^{anis} ergeben sich analog aus K_{MN}^{iso} bzw. K_{MN}^{anis} . Am häufigsten wird die Spin-Spin-Kopplungskonstante (SSCC) J_{MN}^{iso} angegeben.

2.3.2 Ramseys Theorie

Im Rahmen nichtrelativistischer Rechnungen lassen sich SSCCs störungstheoretisch beschreiben. Die dafür notwendigen Beiträge hat Ramsey bereits 1953 angegeben.^[73] Durch die magnetischen Momente der Kerne ergeben sich bei Abwesenheit externer Felder die Zusatzterme

$$\hat{H}^{\text{PSO}} = -\frac{i}{c} \sum_i \sum_I \frac{\vec{m}_I \times \vec{r}_{iI}}{r_{iI}^3} \cdot \vec{\nabla}_i, \quad (2.36)$$

$$\hat{H}^{\text{DSO}} = \frac{1}{c^2} \sum_i \sum_{IJ} \frac{\vec{m}_I \cdot (\vec{r}_{iI} \cdot \vec{r}_{iJ}) \vec{m}_J - (\vec{m}_I \cdot \vec{r}_{iI})(\vec{r}_{iJ} \cdot \vec{m}_J)}{r_{iI}^3 r_{iJ}^3}, \quad (2.37)$$

$$\hat{H}^{\text{SD}} = \frac{1}{c} \sum_i \sum_I \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iI})(\vec{m}_I \cdot \vec{r}_{iI}) - r_{iI}^2 \vec{s}_i \cdot \vec{m}_I}{r_{iI}^5}, \quad (2.38)$$

$$\hat{H}^{\text{FC}} = \frac{8\pi}{3c} \sum_i \sum_I \delta(\vec{r}_{iI}) \vec{s}_i \cdot \vec{m}_I, \quad (2.39)$$

$$\hat{H}^{\text{dir}} = -\frac{1}{c^2} \sum_{IJ} \frac{3(\vec{m}_I \cdot \vec{r}_{IJ})(\vec{m}_J \cdot \vec{r}_{IJ}) - r_{IJ}^2 \vec{m}_I \cdot \vec{m}_J}{r_{IJ}^5} \quad (2.40)$$

zum Hamilton-Operator. Hierbei wurde für das bohrsche Magneton β der Wert $\frac{1}{2}$ eingesetzt, die gyromagnetischen Verhältnisse wurden weggelassen und die Formeln wurden in atomaren Gauß-Einheiten ausgedrückt, in Übereinstimmung mit dem Rest dieser Arbeit. Der Index i läuft über alle Elektronen, die Indizes I und J über alle Kerne. \vec{s}_i bezeichnet den Spin des Elektrons i , $\delta(\vec{r})$ die Dirac'sche Delta-Distribution. Die Terme sind hier mit ihren heutzutage gebräuchlichen Bezeichnungen versehen. Die ersten beiden Terme, der paramagnetische (PSO) und diamagnetische (DSO) Spin-Orbit-Beitrag, waren Ramsey bereits aus der Theorie der chemischen Abschirmung bekannt.^[74,75] Der Spin-Dipol-Term (SD) ist analog zur klassischen Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole, dem eines Elektrons (\vec{s}_i) mit dem eines Kerns (\vec{m}_I). Der Fermi-Kontakt-Term (FC) wurde von Ramsey als Zusatzbeitrag zum SD-Term beschrieben. Es ist aus Beobachtungen der Hyperfeinstruktur bekannt, dass der Beitrag von S -Zuständen nicht verschwindet.^[76,77] Der letzte Term stellt die direkte Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Kerne dar. Er liefert keinen Beitrag zur elektrischen Energie und trägt nicht zur Kopplungskonstante bei (der resultierende Tensor ist spurlos), weswegen er oftmals ignoriert wird.^[78] Die anderen vier Beiträge sind über die Elektronen vermittelt, daher muss man korrekterweise vom indirekten Spin-Spin-Kopplungstensor sprechen.

Die zu den oben angegebenen Termen gehörenden Matrixelemente lauten in der ersten bzw. zweiten Ableitung

$$(\mathbf{h}_{\mu\nu}^{\text{PSO}})_u^M = -\frac{i}{c} \langle \mu | \left(\frac{\vec{r}_M \times \nabla}{r_M^3} \right)_u | \nu \rangle, \quad (2.41)$$

$$(\mathbf{h}_{\mu\nu}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = \frac{1}{c^2} \langle \mu | \frac{\delta_{uv} \vec{r}_M \cdot \vec{r}_N - r_{N,u} r_{M,v}}{r_M^3 r_N^3} | \nu \rangle, \quad (2.42)$$

$$(\mathbf{h}_{\mu\nu}^{\text{SD},w})_u^M = \frac{1}{c} \langle \mu | \frac{3r_{M,w} r_{M,u} - r_M^2 \delta_{uw}}{r_M^5} | \nu \rangle, \quad (2.43)$$

$$(\mathbf{h}_{\mu\nu}^{\text{FC},w})_u^M = \frac{8\pi}{3c} \langle \mu | \delta(\vec{r}_M) \delta_{uw} | \nu \rangle. \quad (2.44)$$

Beiträge, die sich formal aus unterschiedlichen Spinzuständen des Elektrons ergeben, sind mit dem Superskript w unterschieden.

2.4 Vierkomponentige Quantenchemie

2.4.1 Grundlegendes

Die Schrödinger-Gleichung liefert für leichte Elemente gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, berücksichtigt jedoch keine relativistischen Effekte. Diese können mittels der Dirac-Gleichung,^[79,80] die für ein freies Teilchen in ihrer zeitunabhängigen Form

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.45)$$

lautet,^[81] inkorporiert werden. c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ ist ein Vektor, der aus vier Komponenten besteht. Man spricht daher auch von einer vierkomponentigen (4c) Theorie. $\vec{\alpha}$ ist ein Vektor von (4×4) -Matrizen, dessen drei kartesische Komponenten durch

$$\alpha_u = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \boldsymbol{\sigma}_u \\ \boldsymbol{\sigma}_u & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix} \quad \text{für } u = x, y, z \quad (2.46)$$

gegeben sind. $\vec{\sigma}$ sind die Pauli-Spinmatrizen,

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Für β wird oft die Form

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -2 \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

mit der zweikomponentigen (2c) Nullmatrix $\mathbf{0}_2$ und Einheitsmatrix $\mathbf{1}_2$ gewählt, damit das Energiespektrum mit nichtrelativistischen Rechnungen übereinstimmt (ansonsten wäre es um c^2 , die Ruheenergie des Elektrons, verschoben). Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.1 illustriert.

Aus Übersichtlichkeitsgründen werden Matrizen und Operatoren als \mathbb{S} im 4c-Raum (wenn sie nicht durch griechische Buchstaben dargestellt werden), als \mathcal{S} im 2c-Raum und als \mathbf{S} im einkomponentigen (1c) Raum dargestellt. Letzterer ist aus den vorhergehenden Abschnitten bekannt.

Für ein Mehrteilchensystem treten Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf. Diese Gaunt-^[82] bzw. Breit-Terme^[83–85] sind für chemische Anwendungen praktisch nicht relevant^[86] und werden daher nicht berücksichtigt. In der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich der Dirac-Hamilton-Operator dann als

$$\mathbb{H}_D = \sum_{i=1}^n \mathbb{h}_D(i) + \mathbb{1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \mathbb{1} V_{\text{nuc}} \quad (2.49)$$

schreiben. Zunächst sollen die Kerne im Einteilchenoperator

$$\mathbb{h}_D(i) = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2 - \mathbb{1} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (2.50)$$

und der potentiellen Energie der Kerne

$$V_{\text{nuc}} = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.51)$$

als punktförmige Ladungen angenommen werden.

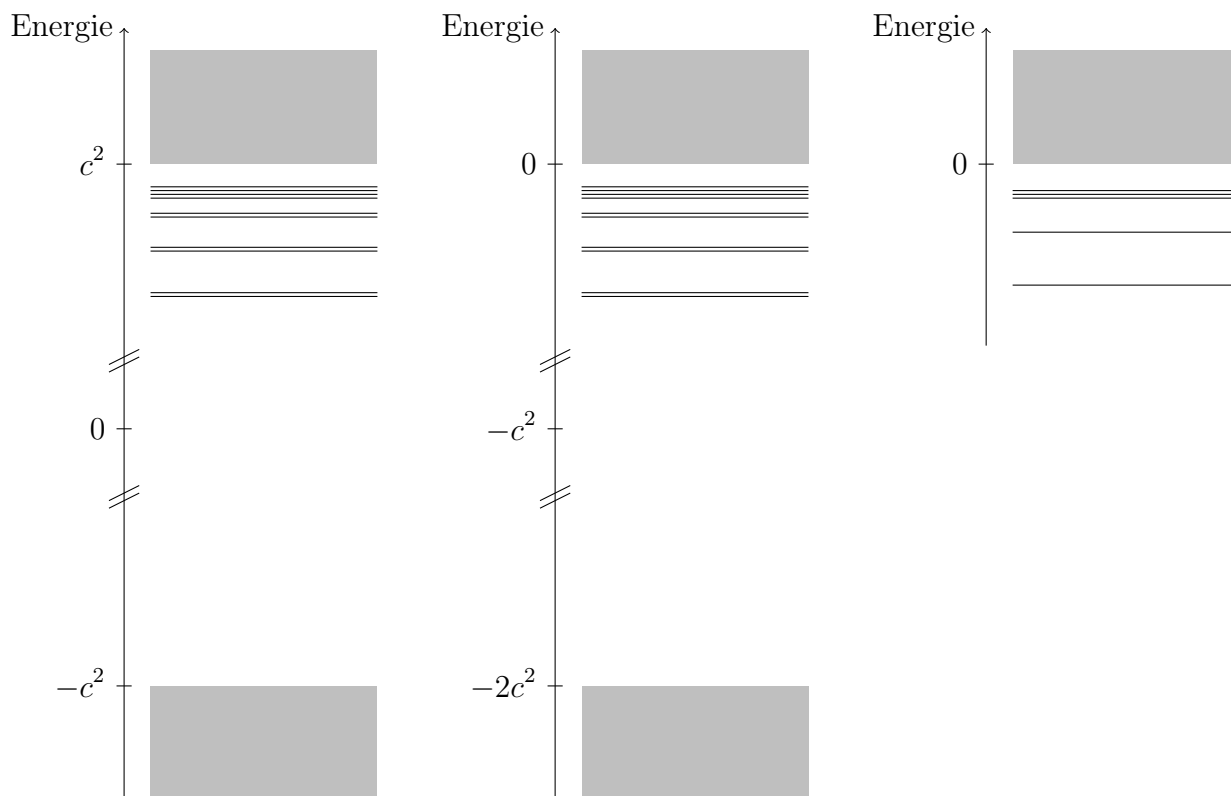


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der elektronischen Zustände eines wasserstoffähnlichen Atoms. Waagrechte Linien versinnbildlichen gebundene Zustände, die grauen Bereiche Kontinua von rechnerisch erhaltenen Zuständen. **Links:** Mit der Dirac-Gleichung erhaltene Lösungen. Der große Abstand zum Nullpunkt der Energieskala entspricht der Ruheenergie des Elektrons. **Mitte:** Die gleichen Ergebnisse, aber mit einer verschobenen Energieskala gemäß der Definition in Gl. (2.48), um sie mit den nichtrelativistischen Rechnungen in Übereinstimmung zu bringen. **Rechts:** Die Zustände, wie sie aus der Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung erhalten werden. Es werden keine positronischen Zustände erhalten.

Bei der Lösung der Dirac-Gleichung für chemische Systeme werden zwei Gruppen von Energieniveaus erhalten, die um $2c^2$ getrennt sind (vgl. Abb. 2.1).^[87] Die Energien um $-2c^2$ sind nach unten hin nicht beschränkt, eine Variationsrechnung im kompletten Raum würde also zum Kollaps der Wellenfunktion führen.^[88–90] Der Raum der negativen Energien ist chemisch nicht relevant, daher ist es naheliegend, die beiden Unterräume zu entkoppeln. Für chemische Fragestellungen genügt es, einen zweikomponentigen (sogenannten „quasirelativistischen“) Ansatz zu wählen. Da der Eielektronen-Dirac-Hamilton-Operator in (2×2) -Blöcken vorliegt,

$$\mathbb{h}_D = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & \mathbf{V} - 2c^2 \mathbf{1}_2 \end{pmatrix}. \quad (2.52)$$

ist es naheliegend, die 4c-Wellenfunktion in zwei 2c-Komponenten aufzuspalten,^[81]

$$|\Psi\rangle = \left| \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} \right\rangle. \quad (2.53)$$

Die Bezeichner L und S stehen hierbei für *large* und *small*. Die Namen verweisen auf ihre relative Größe bei geringen Kernladungszahlen.^[45]

Um den korrekten nichtrelativistischen Grenzfall in Abwesenheit magnetischer Felder zu erhalten und um die variationelle Stabilität sicherzustellen, muss zwischen der *small*- und der *large*-Komponente der Zusammenhang

$$|\Psi^S\rangle = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2c} |\Psi^L\rangle. \quad (2.54)$$

gelten. In dieser *restricted kinetic balance condition* (RKB) können dieselben Basisfunktionen für die Spinoren (Einelektronen-Wellenfunktionen) der *large*- und der *small*-Komponente verwendet werden,

$$|\psi_q^L\rangle = (\mathbb{C}_L)_{\mu q} |\mu\rangle, \quad (2.55)$$

$$|\psi_q^S\rangle = (\mathbb{C}_S)_{\mu q} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2c} |\mu\rangle, \quad (2.56)$$

wenn auch mit unterschiedlichen Koeffizienten. Da beide Komponenten sowohl zu den Lösungen positiver als auch zu den Lösungen negativer Energie beitragen, werden die Koeffizienten in einer (4×4) -Matrix \mathbb{C} gesammelt.

Wird dieser Ansatz in die Dirac-Gleichung eingesetzt, erhält man die Matrixdarstellung

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^- & \mathbf{C}_L^+ \\ \mathbf{C}_S^- & \mathbf{C}_S^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & \frac{1}{2c^2} \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L^- & \mathbf{C}_L^+ \\ \mathbf{C}_S^- & \mathbf{C}_S^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon^- & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & \epsilon^+ \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

Hierbei ist zu beachten, dass es sich um (4×4) -Matrizen handelt, die aus den angegebenen (2×2) -Blöcken bestehen. Diese wiederum setzen sich aus den 1c-Matrizen wie folgt zusammen:

$$\text{Überlappung: } \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

$$\text{kinetische Energie: } \mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{T} \end{pmatrix}, \quad (2.59)$$

$$\text{Potential: } \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V} \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Die 1c-Matrizen sind reell und aus dem nichtrelativistischen Teil bekannt,

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle, \quad \mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \langle \mu | \hat{p}^2 | \nu \rangle, \quad \mathbf{V}_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{V}_{\text{Ne}} | \nu \rangle. \quad (2.61)$$

\mathbf{W} ist das sogenannte relativistisch-modifizierte Potential,

$$\mathbf{W}_{\mu\nu} = \langle \mu | (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \hat{V}_{\text{Ne}} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) | \nu \rangle. \quad (2.62)$$

Gl. (2.57) kann kompakt mit 4c-Größen geschrieben werden,

$$\mathbb{D}\mathbb{C} = \mathbb{M}\mathbb{C}\mathbb{E}. \quad (2.63)$$

Die Dirac-Matrix \mathbb{D} und die Metrik \mathbb{M} sind durch obige Gleichung definiert. Die Matrix der Energieeigenwerte \mathbb{E} ist diagonal.

2.4.2 NMR-Kopplungskonstanten – relativistisch

Die magnetischen Momente der Kerne erzeugen ein Magnetfeld, das im Dirac-Hamilton-Operator durch Modifikation des Impulsoperators berücksichtigt wird. Der kanonische Impuls wird um das Vektorpotential ergänzt,^[91]

$$\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + \frac{1}{c} \sum_M \vec{A}_M. \quad (2.64)$$

Magnetische Größen werden in atomaren Einheiten, die auf Gauß-Einheiten basieren, angegeben. Das Vektorpotential für punktförmig angenommene Kernladungen ist durch

$$\vec{A}_M = \frac{\vec{m}_M \times \vec{r}_M}{r_M^3}, \quad \vec{r}_M = \vec{r} - \vec{R}_M \quad (2.65)$$

gegeben.

Ersetzt man in Gl. (2.54) \vec{p} durch $\vec{\pi}$, erhält man die *restricted magnetic balance condition* (RMB),

$$|\Psi^S\rangle = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2c} |\Psi^L\rangle. \quad (2.66)$$

Zur Berechnung der Ableitungen in Gl. (2.31) werden die Ableitungen der Dirac-Matrix benötigt. Die dabei auftretenden Terme werden sowohl für RKB als auch für RMB im Folgenden untersucht.

2.4.2.1 Restricted kinetic balance condition

Unter Berücksichtigung des Magnetfelds im modifizierten Impulsoperator, Gl. (2.64), lautet die Dirac-Matrix in RKB

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{\Pi}^\dagger \\ \mathbf{\Pi} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

Einzig in die generalisierte Impulsmatrix

$$\mathbf{\Pi}_{\mu\nu}^\dagger = \frac{1}{2} \langle \mu | \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \nu \rangle \quad (2.68)$$

gehen die magnetischen Momente ein. (Aus Gründen der Implementierung wird mit $\mathbf{\Pi}^\dagger$ anstatt $\mathbf{\Pi}$ gearbeitet.) Es ist von Vorteil, $\mathbf{\Pi}^\dagger$ mittels der Dirac-Identität,^[79]

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{P}) \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{Q}) = \vec{P}\vec{Q}\mathbf{1}_2 + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{P} \times \vec{Q}) \quad \text{für beliebige Operatoren } \vec{P} \text{ und } \vec{Q}, \quad (2.69)$$

in zwei Teile aufzuspalten,

$$\mathbf{II}_{\mu\nu}^\dagger = \frac{1}{2} \langle \mu | \vec{\pi} \cdot \vec{p} | \nu \rangle \mathbf{1}_2 + \frac{1}{2} \langle \mu | i\vec{\sigma} \cdot (\vec{\pi} \times \vec{p}) | \nu \rangle . \quad (2.70)$$

Die Ableitung an der Stelle $m_{M,u} = 0$ ist dann gegeben durch

$$(\mathbf{II}_{\mu\nu}^\dagger)_u^M = \frac{1}{2c} \langle \mu | \left(\frac{\vec{r}_M \times \vec{p}}{r_M^3} \right)_u | \nu \rangle \mathbf{1}_2 + \frac{i}{2c} \langle \mu | \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} p_u - \sigma_u \frac{\vec{r}_M \cdot \vec{p}}{r_M^3} | \nu \rangle . \quad (2.71)$$

Der erste, spinunabhängige Term entspricht dem paramagnetischen Spin–Orbit-Beitrag (PSO) aus Ramseys Theorie.^[73] Der spinabhängige Teil liefert im nicht-relativistischen Grenzfall die Fermi-Kontakt- und Spin–Dipol-Terme, wie in Abschnitt 2.5.4 ausgeführt wird.

Die zweiten Ableitungen von \mathbf{II}^\dagger und damit der gesamten Dirac-Matrix verschwinden in RKB.

2.4.2.2 *Restricted magnetic balance condition*

In der RMB hängen alle Größen außer \mathbf{V} und \mathbf{S} quadratisch von $\vec{\pi}$ und damit vom Magnetfeld ab. Im Detail sind nun

$$\mathbf{II}_{\mu\nu}^\dagger = \frac{1}{2} \langle \mu | \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \nu \rangle , \quad (2.72)$$

$$\mathbf{II}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \langle \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \mu | \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \nu \rangle = \mathbf{II}_{\mu\nu}^\dagger , \quad (2.73)$$

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \langle \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \mu | \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} | \nu \rangle = \mathbf{II}_{\mu\nu}^\dagger , \quad (2.74)$$

$$\mathbf{W}_{\mu\nu} = \langle \mu | (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \hat{V}_{\text{Ne}} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) | \nu \rangle . \quad (2.75)$$

\mathbf{II}^\dagger wird wie oben zwecks einfacherer Handhabung in zwei Teile aufgeteilt,

$$\mathbf{II}_{\mu\nu}^\dagger = \frac{1}{2} \langle \mu | \vec{\pi} \cdot \vec{\pi} | \nu \rangle \mathbf{1}_2 + \frac{1}{2} \langle \mu | i\vec{\sigma} \cdot (\vec{\pi} \times \vec{\pi}) | \nu \rangle . \quad (2.76)$$

Da die in $\vec{\pi}$ enthaltene Ableitung nicht mit dem Vektorpotential \vec{A} , welches \vec{r} enthält, kommutiert, verschwindet der zweite Term nicht. Die Ableitung des spinfreien (SF) Terms lautet

$$((\mathbf{II}^{\text{SF}})_{\mu\nu}^\dagger)_u^M \Big|_{m_{M,u} \neq 0} = \frac{1}{c} \langle \mu | \left(\frac{\vec{r}_M \times \vec{p}}{r_M^3} \right)_u | \nu \rangle \mathbf{1}_2 . \quad (2.77)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass \vec{p} und \vec{r} im Kreuzprodukt $\vec{\pi} \times \vec{r}_M$ vertauscht werden können. Im relevanten Grenzfall $m_{M,u} = 0$ ergibt sich mit

$$((\mathbf{II}^{\text{SF}})_{\mu\nu}^\dagger)_u^M = \frac{1}{c} \langle \mu | \left(\frac{\vec{r}_M \times \vec{p}}{r_M^3} \right)_u | \nu \rangle \mathbf{1}_2 \quad (2.78)$$

bis auf den Faktor 2 das gleiche Resultat wie in RKB (siehe Gl. (2.71), erster Term). Die zweite Ableitung liefert

$$((\mathbf{H}^{\text{SF}})_{\mu\nu}^\dagger)_{u,v}^{M,N} = \frac{1}{c^2} \langle \mu | \delta_{uv} \frac{\vec{r}_M \cdot \vec{r}_N}{r_M^3 r_N^3} - \frac{r_{M,v} r_{N,u}}{r_M^3 r_N^3} | \nu \rangle \mathbf{1}_2, \quad (2.79)$$

was in Ramseys Theorie^[73] als diamagnetischer Spin–Orbit-Beitrag bekannt ist. Der spinabhängige (*spin-dependent*, SD) Term liefert

$$((\mathbf{H}^{\text{SD}})_{\mu\nu}^\dagger)_{u}^M \Big|_{m_{M,u} \neq 0} = \frac{i}{2c} \langle \mu | \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} \pi_u - \sigma_u \frac{\vec{r}_M \cdot \vec{\pi}}{r_M^3} + \sigma_u \frac{\vec{\pi} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} - \pi_u \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \nu \rangle \quad (2.80)$$

beziehungsweise im Grenzfall verschwindender magnetischer Momente

$$((\mathbf{H}^{\text{SD}})_{\mu\nu}^\dagger)_{u}^M = \frac{i}{2c} \langle \mu | \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} p_u - \sigma_u \frac{\vec{r}_M \cdot \vec{p}}{r_M^3} + \sigma_u \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} - p_u \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \nu \rangle. \quad (2.81)$$

Im Vergleich zu Gl. (2.71) ergeben sich zusätzliche Terme, in denen die Reihenfolge von \vec{r}_M und \vec{p} vertauscht ist. Da Orts- und Impulsoperator hermitesch sind, kann die erste Ableitung auch als

$$\begin{aligned} ((\mathbf{H}^{\text{SD}})_{\mu\nu}^\dagger)_{u}^M &= \frac{i}{2c} \langle \nu | p_u \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} - \sigma_u \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \mu \rangle^* + \frac{i}{2c} \langle \mu | \sigma_u \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} - p_u \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \nu \rangle \\ &= \frac{1}{2c} \langle \nu | \sigma_u \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} - \nabla_u \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \mu \rangle + \frac{1}{2c} \langle \mu | \sigma_u \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} - \nabla_u \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (2.82)$$

geschrieben werden. Dies ist die Form, die in Ref. 92 (dort Gl. (30); der zusätzliche Faktor c resultiert aus der Verwendung eines anderen Einheitensystems) auftritt. Die zweite Ableitung des spinabhängigen Beitrags müsste von einem Term der Form $\vec{A} \times \vec{A}$ in Gl. (2.76) kommen, dieses Kreuzprodukt verschwindet jedoch offensichtlich.

Das relativistisch-modifizierte Potential liefert einen ähnlichen Beitrag wie der generalisierte Impuls. Jedoch ist das zusätzliche Auftreten des Potentialoperators \hat{V}_{Ne} , der nicht mit \vec{p} kommutiert, zu berücksichtigen,

$$\mathbf{W}_{\mu\nu} = \langle \mu | \vec{\pi} \cdot \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{\pi} | \nu \rangle \mathbf{1}_2 + \langle \mu | i \vec{\sigma} \cdot (\vec{\pi} \times \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{\pi}) | \nu \rangle. \quad (2.83)$$

Für die erste Ableitung gilt

$$(\mathbf{W}_{\mu\nu})_{u}^M \Big|_{m_{M,u} \neq 0} = \frac{1}{c} \langle \mu | \left(\frac{\vec{r}_M \times \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{\pi}}{r_M^3} \right)_u - \left(\frac{\vec{\pi} \times \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{r}_M}{r_M^3} \right)_u | \nu \rangle \mathbf{1}_2 \quad (2.84)$$

$$+ \frac{i}{c} \langle \mu | \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} \hat{V}_{\text{Ne}} \pi_u - \sigma_u \frac{\vec{r}_M \cdot \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{\pi}}{r_M^3} + \sigma_u \frac{\vec{\pi} \cdot \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{r}_M}{r_M^3} - \pi_u \hat{V}_{\text{Ne}} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}_M}{r_M^3} | \nu \rangle, \quad (2.85)$$

wobei der spinfreie Term im Gegensatz zur Ableitung von $\mathbf{\Pi}^\dagger$ nicht zusammengefasst werden kann. Bei der zweiten Ableitung,

$$(\mathbf{W}_{\mu\nu})_{u,v}^{M,N} = \frac{2}{c^2} \langle \mu | \delta_{uv} \frac{\vec{r}_M \cdot \hat{V}_{\text{Ne}} \vec{r}_N}{r_M^3 r_N^3} - \frac{r_{M,v} \hat{V}_{\text{Ne}} r_{N,u}}{r_M^3 r_N^3} | \nu \rangle \mathbf{1}_2, \quad (2.86)$$

verschwindet der spinabhängige Teil.

Die RMB erzeugt diamagnetische Terme (proportional zu A^2) und liefert den korrekten nichtrelativistischen Grenzfall in Gegenwart von Magnetfeldern. Die Berechnung der Ableitungen von \mathbf{W} ist jedoch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da divergente Terme auftreten.^[92] Das Weglassen dieser Terme in der RMB führt zu unbrauchbaren Ergebnissen.^[92] Es wurde daher nur die RKB implementiert, was eine gute Näherung auch bei leichten Elementen darstellt.^[92–97]

In der RMB liefert außerdem die Ableitung der Metrik \mathbb{M} einen Beitrag. Im folgenden Abschnitt ist dieser der Vollständigkeit halber berücksichtigt, auch wenn er in der RKB verschwindet.

2.5 *Exact-Two-Component-Ansatz (X2C)*

2.5.1 Grundlagen

Aufgrund der (2×2) -Struktur der Dirac-Gleichung gilt zwischen *small*- und *large*-Komponente der Zusammenhang^[81]

$$|\Psi^S\rangle = \mathbf{X} |\Psi^L\rangle. \quad (2.87)$$

\mathbf{X} ist eine (2×2) -Matrix, die energieunabhängig sein soll und die es zu bestimmen gilt. Mit ihr kann eine unitäre Matrix^[98]

$$\mathbb{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}^{\text{LL}} & \mathbf{U}^{\text{LS}} \\ \mathbf{U}^{\text{SL}} & \mathbf{U}^{\text{SS}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\mathbf{1}_2}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} & \frac{-\mathbf{X}^\dagger}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger}} \\ \frac{\mathbf{X}}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} & \frac{\mathbf{1}_2}{\sqrt{\mathbf{1}_2 + \mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger}} \end{pmatrix} \quad (2.88)$$

konstruiert werden, die den Dirac-Hamilton-Operator in eine blockdiagonale (bd) Form transformiert,^[99]

$$\mathbb{H}_{\text{bd}} = \mathbb{U}^\dagger \mathbb{H}_{\text{D}} \mathbb{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\text{D}}^+ & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & \mathbf{H}_{\text{D}}^- \end{pmatrix}. \quad (2.89)$$

Damit lassen sich die Energieunterräume trennen. Es sei angemerkt, dass wie in der Literatur verbreitet erst der positive Energieunterraum aufgeführt wird, abweichend von Gl. (2.57). Der negative Energieunterraum ist für chemische Fragestellungen nicht relevant und wird daher entkoppelt. Für die Untersuchung des positiven Energieunterraums ist ein 2c-Formalismus

ausreichend. Die unitäre Matrix kann als Produkt einer Entkopplungsmatrix und einer Renormierungsmatrix geschrieben werden,

$$\mathbb{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & -\mathbf{X}^\dagger \\ \mathbf{X} & \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & \mathbf{R}' \end{pmatrix}, \quad (2.90)$$

mit den Renormierungsmatrizen \mathbf{R} und \mathbf{R}' der elektronischen bzw. positronischen Zustände.

Da nur der elektronische Teil des Eielektronenoperators benötigt wird, lautet die relevante Entkopplung

$$\mathbf{h}^+ = \begin{pmatrix} \mathbf{U}^{\text{LL},\dagger} & \mathbf{U}^{\text{SL},\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{\Pi}^\dagger \\ \mathbf{\Pi} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{U}^{\text{LL}} \\ \mathbf{U}^{\text{SL}} \end{pmatrix}, \quad (2.91)$$

wobei die Dirac-Matrix hier so allgemein gehalten wird, dass sie für RKB und RMB gültig ist.

Für diese Entkopplung gibt es verschiedene Ansätze;^[100–102] in dieser Arbeit wird das X2C-Schema^[50–57] (*exact two component*) verwendet. Dabei wird \mathbf{X} aus den Eigenvektoren der Dirac-Matrix bestimmt,

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}_S^+ (\mathbf{C}_L^+)^{-1}. \quad (2.92)$$

Die sogenannte NESC-Matrix (*normalized elimination of the small component*)^[103–106] ist durch

$$\mathbf{L} = \mathbf{V} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{\Pi} + \mathbf{\Pi}^\dagger \mathbf{X} - \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} \mathbf{X} + \frac{1}{4c^2} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{X} \quad (2.93)$$

gegeben. Für die Renormierungsmatrix muss lediglich

$$\mathbf{R}\mathbf{R} = \tilde{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{S}, \quad (2.94)$$

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S} + \frac{1}{2c^2} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} \mathbf{X}, \quad (2.95)$$

gelten.^[56] Eine gebräuchliche Wahl ist

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}^{-1/2} \left(\mathbf{S}^{-1/2} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S}^{-1/2} \right)^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2}, \quad (2.96)$$

womit sich

$$\mathbf{h}^+ = \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{R} \quad (2.97)$$

ergibt. Die Matrixelemente der unitären Matrix können dann mithilfe dieser Matrizen ausgedrückt werden,

$$\mathbf{U}^{\text{LL}} = \mathbf{R}, \quad (2.98)$$

$$\mathbf{U}^{\text{SL}} = \mathbf{X} \mathbf{R}. \quad (2.99)$$

2.5.2 Ableitungen der X2C-Energie nach äußeren Parametern

Gemäß Gl. (2.31) sind die Ableitungen der Einelektronenmatrix \mathbf{h}^+ notwendig und damit neben den in Abschnitt 2.4.2 diskutierten Matrixelementen außerdem die ersten beiden Ableitungen von \mathbf{R} , \mathbf{L} und \mathbf{X} . Bei Verwendung der RKB verschwinden manche dieser Beiträge oder werden nicht benötigt. Die folgende Herleitung folgt im Wesentlichen Ref. 35 und 107.

Für die ersten Ableitungen gelten gemäß der Produktregel

$$(\mathbf{h}^+)_u^M = (\mathbf{R}^\dagger)_u^M \mathbf{L} \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}_u^M \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{R}_u^M \quad (2.100)$$

und

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_u^M &= (\mathbf{X}^\dagger)_u^M \mathbf{\Pi} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{\Pi}_u^M + (\mathbf{\Pi}^\dagger)_u^M \mathbf{X} + \mathbf{\Pi}^\dagger \mathbf{X}_u^M \\ &+ (\mathbf{X}^\dagger)_u^M \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}_u^M - \mathbf{T}_u^M \right) \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}_u^M. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Die Ableitung der Transformationsmatrix ergibt sich durch Differenzierung von $\mathbf{X} \mathbf{C}_L^+ = \mathbf{C}_S^+$ zu

$$\mathbf{X}_u^M = \left((\mathbf{C}_S^+)_u^M - \mathbf{X} (\mathbf{C}_L^+)_u^M \right) (\mathbf{C}_L^+)^{-1}. \quad (2.102)$$

Das Inverse der Koeffizientenmatrix $(\mathbf{C}_L^+)^{-1}$ kann mittels der Normierungsbedingung der 4c-Wellenfunktion,

$$(\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{C}_L^+ = \mathbf{1}_2 \quad (2.103)$$

ausgedrückt werden, so dass sich

$$\mathbf{X}_u^M = \left((\mathbf{C}_S^+)_u^M - \mathbf{X} (\mathbf{C}_L^+)_u^M \right) (\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \quad (2.104)$$

ergibt. Die hierfür benötigten gestörten Koeffizienten werden durch die Einelektronen-Antwort erhalten (siehe Abschnitt 2.5.3).

Die Ableitung von Gl. (2.94) führt mit

$$(\mathbf{S}^{-1})_u^M = -\mathbf{S}^{-1} \mathbf{S}_u^M \mathbf{S}^{-1} \quad (2.105)$$

auf den Spezialfall einer Sylvester-Gleichung,

$$\mathbf{R}_u^M \mathbf{R} + \mathbf{R} \mathbf{R}_u^M = \tilde{\mathbf{S}}^{-1} \left(\mathbf{S}_u^M - \tilde{\mathbf{S}}_u^M \mathbf{R} \mathbf{R} \right), \quad (2.106)$$

die mittels Eigenwertzerlegung gelöst werden kann, um die abgeleitete Renormierungsmatrix zu erhalten.^[107] Die Ableitungen von $\tilde{\mathbf{S}}$ werden durch Anwenden der Produktregel auf Gl. (2.95) erhalten.

Für die zweiten Ableitungen gelten analog

$$\begin{aligned}
(\mathbf{h}^\dagger)_{u,v}^{M,N} &= (\mathbf{R}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \mathbf{L}\mathbf{R} + (\mathbf{R}^\dagger)_u^M \mathbf{L}_v^N \mathbf{R} + (\mathbf{R}^\dagger)_u^M \mathbf{L}\mathbf{R}_v^N \\
&\quad + (\mathbf{R}^\dagger)_v^N \mathbf{L}_u^M \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}_{u,v}^{M,N} \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}_u^M \mathbf{R}_v^N \\
&\quad + (\mathbf{R}^\dagger)_v^N \mathbf{L}\mathbf{R}_u^M + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}_v^N \mathbf{R}_u^M + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}\mathbf{R}_{u,v}^{M,N}
\end{aligned} \tag{2.107}$$

und

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{u,v}^{M,N} &= (\mathbf{X}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \mathbf{\Pi} + (\mathbf{X}^\dagger)_u^M \mathbf{\Pi}_v^N + (\mathbf{X}^\dagger)_v^N \mathbf{\Pi}_u^M + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{\Pi}_{u,v}^{M,N} \\
&\quad + (\mathbf{\Pi}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \mathbf{X} + (\mathbf{\Pi}^\dagger)_u^M \mathbf{X}_v^N + (\mathbf{\Pi}^\dagger)_v^N \mathbf{X}_u^M + \mathbf{\Pi}^\dagger \mathbf{X}_{u,v}^{M,N} \\
&\quad + (\mathbf{X}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} + (\mathbf{X}^\dagger)_u^M \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}_v^N - \mathbf{T}_v^N \right) \mathbf{X} \\
&\quad + (\mathbf{X}^\dagger)_u^M \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}_v^N + (\mathbf{X}^\dagger)_v^N \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}_u^M - \mathbf{T}_u^M \right) \mathbf{X} \\
&\quad + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}_{u,v}^{M,N} - \mathbf{T}_{u,v}^{M,N} \right) \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}_u^M - \mathbf{T}_u^M \right) \mathbf{X}_v^N \\
&\quad + (\mathbf{X}^\dagger)_v^N \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}_u^M + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}_v^N - \mathbf{T}_v^N \right) \mathbf{X}_u^M \\
&\quad + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}_{u,v}^{M,N}.
\end{aligned} \tag{2.108}$$

$\mathbf{R}_{u,v}^{M,N}$ wird analog zur ersten Ableitung aus der Sylvester-Gleichung

$$\mathbf{R}_{u,v}^{M,N} \mathbf{R} + \mathbf{R}\mathbf{R}_{u,v}^{M,N} = (\tilde{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{S})_{u,v}^{M,N} - \mathbf{R}_u^M \mathbf{R}_v^N - \mathbf{R}_v^M \mathbf{R}_u^N \tag{2.109}$$

erhalten. Für die zweite Ableitung der Entkopplungsmatrix,

$$\mathbf{X}_{u,v}^{M,N} = \left((\mathbf{C}_S^+)_{u,v}^{M,N} - \mathbf{X}_v^N (\mathbf{C}_L^+)_u^M - \mathbf{X}_u^M (\mathbf{C}_L^+)_v^N - \mathbf{X} (\mathbf{C}_L^+)_{u,v}^{M,N} \right) (\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}}, \tag{2.110}$$

sind die doppelt gestörten Koeffizienten nötig, deren Berechnung im folgenden Abschnitt erläutert wird.

2.5.3 Einelektronen-Antwortgleichungen

Für die gestörten Koeffizienten wird angenommen, dass sie sich als Linearkombination der ungestörten Koeffizienten schreiben lassen mittels einer unitären Transformationsmatrix,

$$\mathbb{C}_u^M = \mathbb{U}_u^M. \tag{2.111}$$

Wie aus Gl. (2.104) ersichtlich, werden nur die gestörten Koeffizienten des positiven Energieunterraums benötigt. Die Matrix \mathbb{U}_u^M wird deshalb in vier Blöcke aufgeteilt,^[107]

$$\mathbb{U}_u^M = \begin{pmatrix} (\mathbf{U}^{--})_u^M & (\mathbf{U}^{-+})_u^M \\ (\mathbf{U}^{+-})_u^M & (\mathbf{U}^{++})_u^M \end{pmatrix}. \tag{2.112}$$

\mathbb{D} , \mathbb{M} und \mathbb{E} sowie deren Ableitungen werden analog aufgeteilt. Das Einsetzen dieses Ansatzes in Gl. (2.104) liefert den finalen Ausdruck für die erste Ableitung,

$$\mathbf{X}_u^M = (\mathbf{C}_S^- - \mathbf{X} \mathbf{C}_L^-) (\mathbf{U}^{-+})_u^M (\mathbf{C}_L^+)^{\dagger} \tilde{\mathbf{S}} \quad (2.113)$$

Wegen $\mathbf{C}_S^+ - \mathbf{X} \mathbf{C}_L^+ = \mathbf{0}_2$ verschwindet der Beitrag von $(\mathbf{U}^{++})_u^M$, es wird nur der Block $(\mathbf{U}^{-+})_u^M$ benötigt.

Die Matrixelemente der Transformationsmatrix werden ausgehend von den Ableitungen der Dirac-Gleichung erhalten. Dies erfolgt am zweckmäßigsten in der Eigenbasis der ungestörten Lösung,

$$\tilde{\mathbb{D}} = \mathbf{C}^{\dagger} \mathbb{D} \mathbf{C} = \mathbb{E}, \quad (2.114)$$

$$\tilde{\mathbb{M}} = \mathbf{C}^{\dagger} \mathbb{M} \mathbf{C} = \mathbb{1}. \quad (2.115)$$

Die Ableitung der Orthonormierungsbedingung Gl. (2.115) führt nach Einsetzen von Gl. (2.111) auf

$$\sum_{rst} (\mathbb{U}_{pt}^{\dagger})_u^M \mathbf{C}_{tr}^{\dagger} \mathbb{M}_{rs} \mathbf{C}_{sq} + \sum_{rs} \mathbf{C}_{pr}^{\dagger} (\mathbb{M}_{rs})_u^M \mathbf{C}_{sq} + \sum_{rst} \mathbf{C}_{pr}^{\dagger} \mathbb{M}_{rs} \mathbf{C}_{st} (\mathbb{U}_{tq})_u^M = 0, \quad (2.116)$$

also

$$(\mathbb{U}^{\dagger})_u^M + \tilde{\mathbb{M}}_u^M + \mathbb{U}_u^M = 0, \quad (2.117)$$

wobei $\tilde{\mathbb{M}}_u^M$ durch den zweiten Term in Gl. (2.116) gegeben ist. Die Indizes p, q, r, s, t stehen für beliebige (besetzte oder unbesetzte) Spinoren. Die Ableitung des Energieausdrucks Gl. (2.114) ergibt analog

$$(\mathbb{E}_{pq})_u^M = (\mathbb{U}_{pq}^{\dagger})_u^M \mathbb{E}_{qq} + (\tilde{\mathbb{D}}_{pq})_u^M + \mathbb{E}_{pp} (\mathbb{U}_{pq})_u^M \quad (2.118)$$

$$= \left(-(\tilde{\mathbb{M}}_{pq})_u^M - (\mathbb{U}_{pq})_u^M \right) \mathbb{E}_{qq} + (\tilde{\mathbb{D}}_{pq})_u^M + \mathbb{E}_{pp} (\mathbb{U}_{pq})_u^M. \quad (2.119)$$

Der gesuchte Block ist also durch

$$(\mathbf{U}_{pq}^{-+})_u^M = \frac{(\tilde{\mathbf{D}}_{pq}^{-+})_u^M - (\tilde{\mathbf{M}}_{pq}^{-+})_u^M \mathbf{E}_{qq}^{++}}{\mathbf{E}_{qq}^{++} - \mathbf{E}_{pp}^{--}} \quad (2.120)$$

gegeben. Hierbei wurde $(\mathbf{E}^{-+})_u^M = 0$ angenommen.^[35] p und q durchlaufen in Gl. (2.120) nur den jeweiligen Energieunterraum. Um die gestörten Koeffizienten der Wellenfunktion zu finden, sind im Rahmen des *coupled-perturbed-Hartree-Fock*- oder *coupled-perturbed-Kohn-Sham*-Verfahrens analoge Gleichungen zu lösen.^[108] In diesen Fällen hängt der gestörte Fock-Operator von den gestörten Koeffizienten ab, daher tut ein iteratives Verfahren not. Im vorliegenden Fall ist nur die Eielektronen-Dirac-Matrix involviert und es wird ein ungekoppeltes Gleichungssystem erhalten, das direkt gelöst werden kann.

Für die zweiten Ableitungen wählt man analog den Ansatz

$$\mathbb{C}_{u,v}^{M,N} = \mathbb{C}\mathbb{U}_{u,v}^{M,N}. \quad (2.121)$$

Dies führt unter Berücksichtigung von Gl. (2.113) unmittelbar auf

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{u,v}^{M,N} &= \left(\mathbf{C}_S^-(\mathbf{U}^{-+})_{u,v}^{M,N} - \mathbf{X}\mathbf{C}_L^-(\mathbf{U}^{-+})_{u,v}^{M,N} - \mathbf{X}_v^N\mathbf{C}_L^-(\mathbf{U}^{-+})_u^M \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{X}_v^N\mathbf{C}_L^+(\mathbf{U}^{++})_u^M - \mathbf{X}_u^M\mathbf{C}_L^-(\mathbf{U}^{-+})_v^N - \mathbf{X}_u^M\mathbf{C}_L^+(\mathbf{U}^{++})_v^N \right) (\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \\ &= (\mathbf{C}_S^- - \mathbf{X}\mathbf{C}_L^-) \left((\mathbf{U}^{-+})_{u,v}^{M,N} - (\mathbf{U}^{-+})_v^N (\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{C}_L^-(\mathbf{U}^{-+})_u^M - (\mathbf{U}^{-+})_v^N (\mathbf{U}^{++})_u^M \right. \\ &\quad \left. - (\mathbf{U}^{-+})_u^M (\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{C}_L^-(\mathbf{U}^{-+})_v^N - (\mathbf{U}^{-+})_u^M (\mathbf{U}^{++})_v^N \right) (\mathbf{C}_L^+)^\dagger \tilde{\mathbf{S}}. \end{aligned} \quad (2.122)$$

Es wird nur der Negativ-Positiv-Block von $\mathbb{U}_{u,v}^{M,N}$ benötigt. Aus Gl. (2.115) folgt

$$\begin{aligned} 0 &= (\mathbb{U}^\dagger)_{u,v}^{M,N} + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M \tilde{\mathbb{M}}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M \mathbb{U}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N \tilde{\mathbb{M}}_u^M + \tilde{\mathbb{M}}_{u,v}^{M,N} \\ &\quad + \tilde{\mathbb{M}}_u^M \mathbb{U}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N \mathbb{U}_u^M + \tilde{\mathbb{M}}_v^N \mathbb{U}_u^M + \mathbb{U}_{u,v}^{M,N}, \end{aligned} \quad (2.123)$$

wohingegen sich aus Gl. (2.114)

$$\begin{aligned} \mathbb{E}_{u,v}^{M,N} &= (\mathbb{U}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \mathbb{E} + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M \tilde{\mathbb{D}}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M \mathbb{E} \mathbb{U}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N \tilde{\mathbb{D}}_u^M + \tilde{\mathbb{D}}_{u,v}^{M,N} \\ &\quad + \tilde{\mathbb{D}}_u^M \mathbb{U}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N \mathbb{E} \mathbb{U}_u^M + \tilde{\mathbb{D}}_v^N \mathbb{U}_u^M + \mathbb{E} \mathbb{U}_{u,v}^{M,N} \end{aligned} \quad (2.124)$$

ergibt, was durch Ersetzen von $(\mathbb{U}^\dagger)_{u,v}^{M,N}$ gemäß Gl. (2.123) zu

$$\begin{aligned} \mathbb{U}_{u,v}^{M,N} \mathbb{E} - \mathbb{E} \mathbb{U}_{u,v}^{M,N} &= \tilde{\mathbb{D}}_{u,v}^{M,N} - \tilde{\mathbb{M}}_{u,v}^{M,N} \mathbb{E} + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M (\tilde{\mathbb{D}}_v^N - \tilde{\mathbb{M}}_v^N \mathbb{E}) + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N (\tilde{\mathbb{D}}_u^M - \tilde{\mathbb{M}}_u^M \mathbb{E}) \\ &\quad + \tilde{\mathbb{D}}_u^M \mathbb{U}_v^N + \tilde{\mathbb{D}}_v^N \mathbb{U}_u^M - \left((\mathbb{U}^\dagger)_u^M + \tilde{\mathbb{M}}_u^M \right) \mathbb{U}_v^N \mathbb{E} - \left((\mathbb{U}^\dagger)_v^N + \tilde{\mathbb{M}}_v^N \right) \mathbb{U}_u^M \mathbb{E} \\ &\quad + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M \mathbb{E} \mathbb{U}_v^N + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N \mathbb{E} \mathbb{U}_u^M - \mathbb{E}_{u,v}^{M,N} \end{aligned} \quad (2.125)$$

umgestellt werden kann. Dies kann unter Zuhilfenahme von Gl. (2.117) als

$$\begin{aligned} \mathbb{U}_{u,v}^{M,N} \mathbb{E} - \mathbb{E} \mathbb{U}_{u,v}^{M,N} &= \tilde{\mathbb{D}}_{u,v}^{M,N} - \tilde{\mathbb{M}}_{u,v}^{M,N} \mathbb{E} + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M (\tilde{\mathbb{D}}_v^N - \tilde{\mathbb{M}}_v^N \mathbb{E}) + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N (\tilde{\mathbb{D}}_u^M - \tilde{\mathbb{M}}_u^M \mathbb{E}) \\ &\quad + \tilde{\mathbb{D}}_u^M \mathbb{U}_v^N + \tilde{\mathbb{D}}_v^N \mathbb{U}_u^M + \mathbb{U}_u^M \mathbb{U}_v^N \mathbb{E} + \mathbb{U}_v^N \mathbb{U}_u^M \mathbb{E} \end{aligned} \quad (2.126)$$

$$\begin{aligned} &- \left(\mathbb{U}_u^M + \tilde{\mathbb{M}}_u^M \right) \mathbb{E} \mathbb{U}_v^N - \left(\mathbb{U}_v^N + \tilde{\mathbb{M}}_v^N \right) \mathbb{E} \mathbb{U}_u^M - \mathbb{E}_{u,v}^{M,N} \\ &= \tilde{\mathbb{D}}_{u,v}^{M,N} - \tilde{\mathbb{M}}_{u,v}^{M,N} \mathbb{E} + (\mathbb{U}^\dagger)_u^M (\tilde{\mathbb{D}}_v^N - \tilde{\mathbb{M}}_v^N \mathbb{E}) + (\mathbb{U}^\dagger)_v^N (\tilde{\mathbb{D}}_u^M - \tilde{\mathbb{M}}_u^M \mathbb{E}) \\ &\quad + (\tilde{\mathbb{D}}_u^M - \tilde{\mathbb{M}}_u^M \mathbb{E}) \mathbb{U}_v^N + (\tilde{\mathbb{D}}_v^N - \tilde{\mathbb{M}}_v^N \mathbb{E}) \mathbb{U}_u^M - \mathbb{E}_{u,v}^{M,N} \\ &\quad + \mathbb{U}_u^M \mathbb{U}_v^N \mathbb{E} + \mathbb{U}_v^N \mathbb{U}_u^M \mathbb{E} - \mathbb{U}_u^M \mathbb{E} \mathbb{U}_v^N - \mathbb{U}_v^N \mathbb{E} \mathbb{U}_u^M \end{aligned} \quad (2.127)$$

geschrieben werden. Dies ist die Form, die sich häufig in der Literatur findet, siehe zum Beispiel Ref. 35 oder 109. In der erstmaligen Formulierung^[110] der zweiten Ableitungen war noch eine andere Form gewählt worden, die die ersten Ableitungen der Orbitalenergien beinhaltet. Die Matrixelemente des gesuchten Blocks ergeben sich damit zu

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{U}_{pq}^{-+})_{u,v}^{M,N} &= \frac{1}{\mathbf{E}_{qq}^{++} - \mathbf{E}_{pp}^{--}} \left[(\tilde{\mathbf{D}}_{pq}^{-+})_{u,v}^{M,N} - (\tilde{\mathbf{M}}_{pq}^{-+})_{u,v}^{M,N} \mathbf{E}_{qq}^{++} \right. \\
 &+ \sum_r (\mathbf{U}_{rp}^{--, \dagger})_u^M ((\tilde{\mathbf{D}}_{rq}^{-+})_v^N - (\tilde{\mathbf{M}}_{rq}^{-+})_v^N \mathbf{E}_{qq}^{++}) + \sum_s (\mathbf{U}_{sp}^{+, \dagger})_u^M ((\tilde{\mathbf{D}}_{sq}^{++})_v^N - (\tilde{\mathbf{M}}_{sq}^{++})_v^N \mathbf{E}_{qq}^{++}) \\
 &+ \sum_r (\mathbf{U}_{rp}^{--, \dagger})_v^N ((\tilde{\mathbf{D}}_{rq}^{-+})_u^M - (\tilde{\mathbf{M}}_{rq}^{-+})_u^M \mathbf{E}_{qq}^{++}) + \sum_s (\mathbf{U}_{sp}^{+, \dagger})_v^N ((\tilde{\mathbf{D}}_{sq}^{++})_u^M - (\tilde{\mathbf{M}}_{sq}^{++})_u^M \mathbf{E}_{qq}^{++}) \\
 &+ \sum_r ((\tilde{\mathbf{D}}_{pr}^{--})_u^M - (\tilde{\mathbf{M}}_{pr}^{--})_u^M \mathbf{E}_{rr}^{--}) (\mathbf{U}_{rq}^{-+})_v^N + \sum_s ((\tilde{\mathbf{D}}_{ps}^{-+})_u^M - (\tilde{\mathbf{M}}_{ps}^{-+})_u^M \mathbf{E}_{ss}^{++}) (\mathbf{U}_{sq}^{++})_v^N \\
 &+ \sum_r ((\tilde{\mathbf{D}}_{pr}^{--})_v^N - (\tilde{\mathbf{M}}_{pr}^{--})_v^N \mathbf{E}_{rr}^{--}) (\mathbf{U}_{rq}^{-+})_u^M + \sum_s ((\tilde{\mathbf{D}}_{ps}^{-+})_v^N - (\tilde{\mathbf{M}}_{ps}^{-+})_v^N \mathbf{E}_{ss}^{++}) (\mathbf{U}_{sq}^{++})_u^M \\
 &+ \sum_r (\mathbf{U}_{pr}^{--})_u^M (\mathbf{U}_{rq}^{-+})_v^N \mathbf{E}_{qq}^{++} + \sum_s (\mathbf{U}_{ps}^{-+})_u^M (\mathbf{U}_{sq}^{++})_v^N \mathbf{E}_{qq}^{++} \\
 &+ \sum_r (\mathbf{U}_{pr}^{--})_v^N (\mathbf{U}_{rq}^{-+})_u^M \mathbf{E}_{qq}^{++} + \sum_s (\mathbf{U}_{ps}^{-+})_v^N (\mathbf{U}_{sq}^{++})_u^M \mathbf{E}_{qq}^{++} \\
 &+ \sum_r (\mathbf{U}_{pr}^{--})_u^M \mathbf{E}_{rr}^{--} (\mathbf{U}_{rq}^{-+})_v^N + \sum_s (\mathbf{U}_{ps}^{-+})_u^M \mathbf{E}_{ss}^{++} (\mathbf{U}_{sq}^{++})_v^N \\
 &+ \left. \sum_r (\mathbf{U}_{pr}^{--})_v^N \mathbf{E}_{rr}^{--} (\mathbf{U}_{rq}^{-+})_u^M + \sum_s (\mathbf{U}_{ps}^{-+})_v^N \mathbf{E}_{ss}^{++} (\mathbf{U}_{sq}^{++})_u^M \right].
 \end{aligned} \tag{2.128}$$

Hierbei stehen p und r für Spinoren des negativen Energieunterraums, q und s für Spinoren des positiven Energieunterraums.

Der hierbei auftretende Block \mathbf{U}^{+-} wird analog zu Gl. (2.120) berechnet,

$$(\mathbf{U}_{qp}^{+-})_u^M = \frac{(\tilde{\mathbf{D}}_{qp}^{+-})_u^M - (\tilde{\mathbf{M}}_{qp}^{+-})_u^M \mathbf{E}_{pp}^{--}}{\mathbf{E}_{pp}^{--} - \mathbf{E}_{qq}^{++}}. \tag{2.129}$$

Für die Diagonalblöcke würde dieser Ausdruck zu numerischen Instabilitäten führen. Stattdessen wird angenommen, dass sie hermitesch sind. Dann folgt aus Gl. (2.117)

$$(\mathbf{U}^{++})_u^M = -\frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{M}}^{++})_u^M, \tag{2.130}$$

$$(\mathbf{U}^{--})_u^M = -\frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{M}}^{--})_u^M. \tag{2.131}$$

Damit stehen alle Beiträge, die für die ersten beiden Ableitungen von \mathbf{X} benötigt werden, zur Verfügung.

2.5.4 Nichtrelativistischer Grenzfall der NMR-Kopplungskonstanten

Der nichtrelativistische Grenzfall wird formal durch $c \rightarrow \infty$ erreicht. Der Faktor c im kanonischen Impuls, Gl. (2.64), folgt aus dem verwendeten Einheitensystem und bleibt unverändert. Es ergeben sich $\mathbf{X} = \mathbf{1}_2$ und $\mathbf{R} = \mathbf{1}_2^{[111]}$ und die Ableitungen dieser Matrizen verschwinden. Die Ableitungen des Einelektronenoperators des positiven Energieunterraums lauten dann

$$(\mathbf{h}^+)_u^M = \mathbf{L}_u^M = \mathbf{\Pi}_u^M + (\mathbf{\Pi}^\dagger)_u^M - \mathbf{T}_u^M, \quad (2.132)$$

$$(\mathbf{h}^+)_{u,v}^{M,N} = \mathbf{L}_{u,v}^{M,N} = \mathbf{\Pi}_{u,v}^{M,N} + (\mathbf{\Pi}^\dagger)_{u,v}^{M,N} - \mathbf{T}_{u,v}^{M,N}. \quad (2.133)$$

Die Ableitungen des relativistisch modifizierten Potentials können aufgrund des Vorfaktors $\frac{1}{4c^2}$ vernachlässigt werden.

In der RMB sind alle drei Terme identisch, die zweite Ableitung lautet einfach

$$(\mathbf{h}^+)_{u,v}^{M,N} = (\mathbf{\Pi}^\dagger)_{u,v}^{M,N} = \mathbf{1}_2 (h^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N}, \quad (2.134)$$

sie entspricht damit dem DSO-Term aus Ramseys Theorie. Analog lässt sich der spinfreie Beitrag der ersten Ableitung mit dem PSO-Term identifizieren,

$$(\mathbf{h}^{+, \text{SF}})_u^M = (\mathbf{\Pi}^{\text{SF}, \dagger})_u^M = \mathbf{1}_2 (h^{\text{PSO}})_u^M. \quad (2.135)$$

Der spinabhängige Term aus Gl. (2.81) wird unter Verwendung der Relation

$$p_u \frac{r_v}{r^3} = \frac{r_v}{r^3} p_u - \frac{4\pi i}{3} \delta_{uv} \delta(\vec{r}) + \frac{3ir_u r_v - ir^2 \delta_{uv}}{r^5} \quad (2.136)$$

umgeformt. Hierbei wurde der Ableitungsoperator in \vec{p} als distributionelle Ableitung aufgefasst, da der Ausdruck an der Stelle $\vec{r}_M = 0$ singulär wird.^[112,113] Dadurch werden zusätzliche Terme erhalten, unter anderem die dreidimensionale Delta-Distribution $\delta(\vec{r})$. Die Terme mit \vec{p} heben sich auf,

$$\begin{aligned} ((\mathbf{\Pi}^{\text{SD}})_{\mu\nu}^\dagger)_u^M &= \frac{i}{2c} \langle \mu | \boldsymbol{\sigma}_u \left(-\frac{4\pi i}{3} \delta_{vv} \delta(\vec{r}_M) + \frac{3ir_{M,v} r_{M,v} - ir_M^2 \delta_{vv}}{r_M^5} \right) \\ &\quad - \boldsymbol{\sigma}_v \left(-\frac{4\pi i}{3} \delta_{uv} \delta(\vec{r}_M) + \frac{3ir_{M,u} r_{M,v} - ir_M^2 \delta_{uv}}{r_M^5} \right) | \nu \rangle \end{aligned} \quad (2.137)$$

$$= \frac{1}{2c} \langle \mu | 4\pi \boldsymbol{\sigma}_u \delta(\vec{r}_M) - \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{\sigma}_v \delta_{uv} \delta(\vec{r}_M) + \frac{3\boldsymbol{\sigma}_v r_{M,u} r_{M,v} - \boldsymbol{\sigma}_v r_M^2 \delta_{uv}}{r_M^5} | \nu \rangle \quad (2.138)$$

$$= \frac{1}{2c} \langle \mu | \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\sigma}_u \delta(\vec{r}_M) + \frac{3\boldsymbol{\sigma}_v r_{M,u} r_{M,v} - \boldsymbol{\sigma}_u r_M^2}{r_M^5} | \nu \rangle. \quad (2.139)$$

Hierbei wurde die Einsteinsche Summenkonvention genutzt, mit der $\delta_{vv} = 3$ gilt. Betrachtet man in Gl. (2.139) nur die w -Komponente des Spinmatrizenvektors $\vec{\boldsymbol{\sigma}}$ und berücksichtigt $\vec{s} =$

$\frac{1}{2}\vec{\sigma}$, erhält man unmittelbar die Summe aus FC- und SD-Term, wie bei der Berechnung der Hyperfeinkopplung.^[114,115] Es werden alle vier Terme aus Ramseys Theorie erhalten, diese stellt also den nichtrelativistischen Grenzfall bei Verwendung der RMB dar.

In der RKB verschwinden in Gl. (2.132) und (2.133) alle zweiten Ableitungen sowie \mathbf{T}_u^M . Die Summe der verbleibenden Terme ist, wie beim Vergleich des spinhängigen Teils in Gl. (2.71) mit Gl. (2.82) ersichtlich wird, identisch zum RMB-Resultat,

$$(\mathbf{\Pi}_{\text{RKB}})_u^M + (\mathbf{\Pi}_{\text{RKB}}^\dagger)_u^M = (\mathbf{\Pi}_{\text{RMB}}^\dagger)_u^M, \quad (2.140)$$

und bildet somit eine hermitesche Matrix. Die Ausdrücke für den PSO-, den FC- und den SD-Term im nichtrelativistischen Limit sind daher identisch zur RMB, der DSO-Term wird nicht erhalten. Die Terme aus Gl. (2.107) liefern jedoch in der Praxis auch unter Verwendung der *restricted kinetic balance condition* eine hervorragende Übereinstimmung mit nichtrelativistischen Rechnungen an Molekülen mit leichten Atomen.^[92–97]

2.5.5 *Picture-Change Correction*

Die Entkopplung der zweiten Ableitungen ist ein aufwändiger Schritt. Es ist daher naheliegend zu versuchen, den Beitrag des DSO-Terms durch Anwenden des aus Ramseys Theorie bekannten Operators auf die erhaltene zweikomponentige Wellenfunktion zu berechnen. Hierbei werden jedoch das zweikomponentige Schrödinger-Bild, dessen Elektronendichte verwendet werden würde, und das vierkomponentige Dirac-Bild, aus dem der Operator stammt, vermischt,^[116,117] was zum sogenannten *Picture-Change Error* führt.^[99] Dieser kann mittels der *Picture-Change Correction* (PCC) verringert werden, indem die Dichte oder – äquivalent dazu – der Operator ins jeweils andere Bild transformiert werden,^[118,119]

$$\mathbb{Q}_{\text{PCC}} = \langle \mathbb{U}\Psi_{\text{bd}} | \mathbb{Q} | \mathbb{U}\Psi_{\text{bd}} \rangle = \langle \Psi_{\text{bd}} | \mathbb{U}^\dagger \mathbb{Q} \mathbb{U} | \Psi_{\text{bd}} \rangle, \quad (2.141)$$

für einen allgemeinen Operator \mathbb{Q} und die Wellenfunktion Ψ_{bd} in der unitär transformierten, blockdiagonalen Basis.

Aufgrund der Struktur der Dirac-Matrix gilt

$$(\mathbb{h}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & (\mathbf{\Pi}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \\ \mathbf{\Pi}_{u,v}^{M,N} & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.142)$$

so dass sich der korrigierte Operator zu

$$(\mathbb{h}_{\text{PCC}}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = \mathbf{U}^{\text{LL},\dagger} (\mathbf{\Pi}^\dagger)_{u,v}^{M,N} \mathbf{U}^{\text{SL}} + \mathbf{U}^{\text{SL},\dagger} \mathbf{\Pi}_{u,v}^{M,N} \mathbf{U}^{\text{LL}} \quad (2.143)$$

ergibt.

2.6 Modell endlich ausgedehnter Atomkerne

Bislang wurden die Atomkerne als punktförmig angenommen. Dies ist für kleine Atome eine gute Näherung, führt bei größeren Kernen mit höherer Kernladungszahl jedoch zu Singularitäten.^[120,121] Die Wellenfunktion in Kernnähe kann durch die in dieser Arbeit verwendeten Gauß-Funktionen (siehe Abschnitt 3.1) dann nicht mehr geeignet beschrieben werden. Abhilfe schafft das Modell endlich ausgedehnter Atomkerne, in dem die Kernladung nicht in einem Punkt konzentriert ist, sondern gemäß einer Funktion $w_M(\vec{R})$ verteilt ist. Verschiedene Modelle^[122,123] wurden vorgeschlagen, von denen sich die Gauß-Verteilung aus technischen Gründen als vorteilhaft erwiesen hat.^[124] In diesem Modell gilt

$$w_M(\vec{R}) = \left(\frac{\zeta_M}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\zeta_M(\vec{R} - \vec{R}_M)^2\right) \quad (2.144)$$

mit dem Parameter ζ_M , der von der angenommenen physischen Größe des Kerns abhängt,

$$\zeta_M = \frac{3}{2\langle\rho_M^2\rangle}. \quad (2.145)$$

Der sogenannte *root-mean-square*-Radius ist durch

$$\sqrt{\langle\rho_M^2\rangle} = 0.836 \text{ fm} \cdot A_M^{1/3} + 0.570 \text{ fm} \quad (2.146)$$

gegeben.^[125] A_M ist die Massenzahl der Kerns M , also die Summe aus Protonen- und Neutronenzahl. Um unabhängig vom konkreten Isotop zu sein, wird in TURBOMOLE eine mittlere Massenzahl (gewichtet nach relativer Häufigkeit) verwendet. Die geänderte Form der Kernladungsverteilung erzeugt ein geändertes elektrostatisches Potential

$$G_M = \int \frac{w_M(\vec{R})}{r - R} d\vec{R}. \quad (2.147)$$

Dies beeinflusst nicht nur den Potentialoperator \hat{V}_{Ne} , der nun

$$\hat{V}_{\text{Ne}} = -\sum_I G_I = -\sum_I \left(\frac{\zeta_M}{\pi}\right)^{3/2} \int \frac{\exp\left(-\zeta_M(\vec{R} - \vec{R}_M)^2\right)}{r - R} d\vec{R} \quad (2.148)$$

lautet, und damit die 2c-Größen \mathbf{V} und \mathbf{W} , sondern auch das Vektorpotential \vec{A} , welches allgemein als^[126,127]

$$\vec{A}_M = \vec{m}_M \times \vec{\nabla}_M G_M \quad (2.149)$$

geschrieben werden muss. $\vec{\nabla}_M$ bezeichnet die Ableitung nach den Koordinaten des Kerns M .

Das bislang betrachtete Punktladungsmodell ergibt sich durch die Wahl

$$w_M(\vec{R}) = Z_M \delta(\vec{R} - \vec{R}_M) \quad (2.150)$$

bzw. den Grenzfall $\zeta \rightarrow \infty$ der gaußförmigen Ladungsverteilung in Gl. (2.144). In diesem Fall lässt sich das Potential einfach berechnen,

$$G_M = \int \frac{Z_M \delta(\vec{R} - \vec{R}_M)}{r - R} d\vec{R} = \frac{Z_M}{r - R_M}, \quad (2.151)$$

und da

$$\vec{\nabla}_M G_M = \frac{\vec{r}_M}{r_M^3} \quad (2.152)$$

gilt, wird die in Gl. (2.65) angegebene Definition des Vektorpotentials erhalten. Die Ableitungen bei Verwendung eines Modells endlich ausgedehnter Atomkerne werden analog zum Punktladungsmodell erhalten, entsprechend einer Ersetzung

$$\frac{\vec{r}_M}{r_M^3} \rightarrow \vec{\nabla}_M G_M. \quad (2.153)$$

2.7 Zweielektronen-Antwortgleichungen

Das bisherige Augenmerk galt den ersten beiden Ableitungen des (Eielektronen-)Hamilton-Operators bzw. dessen Matrixelementen \mathbf{h}_u^M . In Gl. (2.31) wird jedoch auch die erste Ableitung der Wellenfunktion (also die Antwort auf die Störung durch die magnetischen Momente) in Form der abgeleiteten Dichtematrix \mathbf{P}_u^M benötigt. Ihre Berechnung im Rahmen der sogenannten Antworttheorie sollen in diesem Abschnitt hergeleitet werden.

Die Energie wird in Abhängigkeit aller magnetischen Momente m_M und (formal) Parametern κ geschrieben. Diese Parameter charakterisieren die Wellenfunktion und können ihrerseits von den m_M abhängen. Es ergibt sich dann $E = E[m_M, \Psi(\kappa)]$, was bei Verwendung einer Slater-Determinante als $E = E[m_M, \phi_i(\kappa)]$ bzw. $E = E[m_M, \mathbf{P}(\kappa)]$ mit den MOs ϕ_i und der Dichtematrix \mathbf{P} ausgedrückt werden kann. Die ungestörte Wellenfunktion wird durch κ_0 festgelegt; bei variationellen Verfahren ist das ein Minimum der Energie,

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \kappa} \right|_{\kappa=\kappa_0} = 0. \quad (2.154)$$

Für die zweite Ableitung der Energie nach den magnetischen Momenten, also dem reduzierten Spin-Spin-Kopplungstensor, ergibt sich in dieser Formulierung^[78,128,129]

$$\mathbf{K}_{u,v}^{M,N} = \frac{d^2 E}{dm_{M,u} dm_{N,v}} = \frac{\partial^2 E}{\partial m_{M,u} \partial m_{N,v}} + \frac{\partial^2 E}{\partial m_{M,u} \partial \kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial m_{N,v}}, \quad (2.155)$$

was Gl. (2.31) entspricht. Die Ableitung von Gl. (2.154) nach $m_{N,v}$ liefert

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^2} \frac{\partial \kappa}{\partial m_{N,v}} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa \partial m_{N,v}}. \quad (2.156)$$

Diese Gleichung wird meist in Matrixform als

$$\mathbf{G}\lambda = -R. \quad (2.157)$$

geschrieben. Die rechte Seite entspricht den Ableitungen des Hamiltonoperators, $R = \mathbf{h}_v^N$. Die Hessematrix \mathbf{G} ist ebenfalls bekannt (siehe unten). Aus dieser Gleichung kann also die „Antwort“ der Wellenfunktionsparameter λ auf die „Störung“ durch die $m_{N,v}$ berechnet werden und damit die Antwort der MOs bzw. der Dichtematrix.

In einer zweikomponentigen Theorie lässt sich Gl. (2.157) als

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X} \\ \vec{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{P} \\ \vec{P}^* \end{pmatrix} \quad (2.158)$$

schreiben, wobei die Elemente der elektronischen Hessematrix dieselben wie bei zeitabhängiger DFT sind.^[130] Sie sind durch

$$\mathbf{A}_{ia,jb} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \mathbf{C}_{ia,jb}, \quad (2.159)$$

$$\mathbf{B}_{ia,jb} = \mathbf{C}_{ia,bj} \quad (2.160)$$

mit

$$\mathbf{C}_{ia,jb} = \langle ib|aj \rangle + \langle ib|f_{\text{XC}}|aj \rangle \quad (2.161)$$

gegeben.^[131–136] a und b bezeichnen hier die n_{virt} virtuellen, i und j die n_{occ} besetzten Spinoren. ϵ_p ist die Energie des (besetzten oder virtuellen) Spinors p . Die Schreibweise $\mathbf{C}_{ia,jb}$ bedeutet, dass es sich bei \mathbf{C} um eine Matrix mit $n_{\text{occ}} \cdot n_{\text{virt}}$ Reihen und ebenso vielen Spalten handelt; ia fungiert als ein kombinierter Index.

Diese Matrizen können in einen Singulett- (s) und einen Triplett-Teil (t) aufgespalten werden, wie bei der Untersuchung von Instabilitäten der Wellenfunktion,^[137–139]

$$\mathbf{A}_{ia,jb}^{\text{s}} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + 2\langle ib|aj \rangle + \langle ib|f_{\text{XC}}|ja \rangle, \quad (2.162\text{a})$$

$$\mathbf{A}_{ia,jb}^{\text{t}} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \langle ib|f_{\text{XC}}|ja \rangle, \quad (2.162\text{b})$$

$$\mathbf{B}_{ia,jb}^{\text{s}} = 2\langle ij|ab \rangle + \langle ij|f_{\text{XC}}|ba \rangle, \quad (2.162\text{c})$$

$$\mathbf{B}_{ia,jb}^{\text{t}} = \langle ij|f_{\text{XC}}|ba \rangle. \quad (2.162\text{d})$$

Bei den Triplett-Matrizen wurde $s(i) \neq s(a)$ angenommen (hier bezeichne $s(p)$ den Spin des Spinorbitals p), was nur für $s(j) \neq s(b)$ zu von null verschiedenen Ergebnissen führt; bei den Singulett-Matrizen entsprechend $s(i) = s(a)$ und damit $s(j) = s(b)$. Eine solche Aufteilung ist auch bei der nichtrelativistischen Betrachtung von SSCs vorteilhaft, da dann Singulett- und

Triplet-Operatoren getrennt betrachtet werden können.^[140,141] Weiterhin können durch Bilden von Linearkombinationen die Real- (r) und Imaginärteile (i) getrennt werden,^[140,141]

$$\mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{rt}} = \mathbf{A}_{ia,jb}^{\text{t}} + \mathbf{B}_{ia,jb}^{\text{t}} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \langle ib|f_{\text{XC}}|ja\rangle + \langle ij|f_{\text{XC}}|ba\rangle, \quad (2.163a)$$

$$\mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{rs}} = \mathbf{A}_{ia,jb}^{\text{s}} + \mathbf{B}_{ia,jb}^{\text{s}} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + \langle ib|f_{\text{XC}}|ja\rangle + \langle ij|f_{\text{XC}}|ba\rangle + 4\langle ib|aj\rangle, \quad (2.163b)$$

$$\mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{it}} = \mathbf{A}_{ia,jb}^{\text{t}} - \mathbf{B}_{ia,jb}^{\text{t}} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} - c_X \langle ib|ja\rangle + c_X \langle ij|ba\rangle, \quad (2.163c)$$

$$\mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{is}} = \mathbf{A}_{ia,jb}^{\text{s}} - \mathbf{B}_{ia,jb}^{\text{s}} = (\epsilon_a - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} - c_X \langle ib|ja\rangle + c_X \langle ij|ba\rangle. \quad (2.163d)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass in Ref. 140 die Rollen von $\mathbf{A} + \mathbf{B}$ und $\mathbf{A} - \mathbf{B}$ vertauscht worden sind. Die beiden imaginären Linearkombinationen sind identisch und enthalten keinen Beitrag des Austauschkorrelationsfunctionals, wohl aber des Hartree-Fock-Austauschs (skaliert mit c_X). Die beiden reellen Linearkombinationen unterscheiden sich in den Beiträgen des Austauschkorrelationsfunctionals und im Coulomb-Term, der nur in \mathbf{G}^{rs} vorkommt. Auf die genaue Form von f_{XC} wird hier nicht eingegangen; die sich ergebenden Terme sind in der Literatur bekannt.^[78,131,132,135,136,142]

Gl. (2.157) wird durch die Zerlegung der Hessematrix in Gl. (2.163) ebenfalls in vier Teilgleichungen aufgespalten,

$$\sum_{jb} \mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{rt}} \lambda_{jb}^{\text{rt}} = -R_{ia}^{\text{rt}}, \quad (2.164a)$$

$$\sum_{jb} \mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{rs}} \lambda_{jb}^{\text{rs}} = -R_{ia}^{\text{rs}}, \quad (2.164b)$$

$$\sum_{jb} \mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{it}} \lambda_{jb}^{\text{it}} = -R_{ia}^{\text{it}}, \quad (2.164c)$$

$$\sum_{jb} \mathbf{G}_{ia,jb}^{\text{is}} \lambda_{jb}^{\text{is}} = -R_{ia}^{\text{is}}. \quad (2.164d)$$

Die entsprechenden Linearkombinationen der rechten Seite $\vec{P} \pm \vec{P}^*$ (also Real- und Imaginärteil von \vec{P}) und der Lösungsvektoren $\vec{X} \pm \vec{Y}$ wurden hierbei als \vec{R} und $\vec{\lambda}$ abgekürzt. Die in den Gl. (2.41), (2.43) und (2.44) angegebenen Matrixelemente sind reell und haben Tripletcharakter (FC, SD) oder sind imaginär und haben Singulettcharakter (PSO). Nach Transformation in die MO-Basis stellen sie die rechte Seite von Gl. (2.164) dar. Es gilt also

$$R_{Muv,ia}^{\text{rt}} = (h_{ia}^{\text{SD},v})_u^M + (h_{ia}^{\text{FC},v})_u^M, \quad (2.165a)$$

$$R_{Mu,ia}^{\text{is}} = (h_{ia}^{\text{PSO}})_u^M. \quad (2.165b)$$

Aufgrund der Symmetrie treten in Gl. (2.155) nur Terme der Form $\lambda_{ia}^{\text{rt}} R_{ia}^{\text{rt}}$ oder $\lambda_{ia}^{\text{is}} R_{ia}^{\text{is}}$ auf. Der reduzierte Kopplungstensor lässt sich also durch

$$\mathbf{K}_{u,v}^{M,N} = \sum_i (h_{ii}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} + \sum_{ia} \sum_w \lambda_{Muv,ia}^{\text{rt}} R_{Nvw,ia}^{\text{rt}} + \sum_{ia} \lambda_{Mu,ia}^{\text{is}} R_{Nv,ia}^{\text{is}} \quad (2.166)$$

berechnen.^[78] Offensichtlich treten FC/SD-Kreuzterme auf.

Um den reduzierten Kopplungstensor zu berechnen, sind zunächst die rechten Seiten gemäß Gl. (2.165) zu bestimmen, also die ersten Ableitungen des Hamilton-Operators in der Matrixdarstellung zu berechnen. Mit der Hessematrix aus Gl. (2.163) können dann die Gl. (2.164a) und (2.164d) gelöst werden. Aufgrund der schieren Größe von \mathbf{G} erfolgt dies nicht durch Diagonalisierung, sondern mittels einer Davidson-Prozedur;^[143] dies wird in Abschnitt 4.5 weiter ausgeführt. Die nun erhaltenen λ werden gemäß Gl. (2.166) mit den R multipliziert. Ferner sind die zweiten Ableitungen des Hamilton-Operators, $(h^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N}$, zu bestimmen.

Im 2c-Fall ergibt sich in einer analogen Formulierung

$$\mathbf{K}_{u,v}^{M,N} = \sum_i (h_{ii}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} + \sum_{ia} \lambda_{Mu,ia} \mathbf{R}_{Nv,ia}. \quad (2.167)$$

In diesem Fall werden keine Linearkombinationen von \mathbf{A} und \mathbf{B} gebildet.^[144] Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kann die PSO-Antwort nun mit der FC- und der SD-Störung in Wechselwirkung treten.

Je nach Betrachtungsweise können die Größen $\lambda_{Mu,ia}^{\text{rt}}$ und $R_{Nv,ia}^{\text{rt}}$ unterschiedlich interpretiert werden:

- Als Vektoren mit den Elementen ia . In diesem Fall können die Summen über jb und ia in den Gl. (2.164) und (2.166) bzw. (2.167) als Matrix-Vektor- oder Vektor-Vektor-Produkte aufgefasst werden.
- Als (3×3) -Matrizen mit den kartesischen Komponenten u bzw. v und den Spinzuständen w . Hierbei macht die Summe über w in Gl. (2.166) deutlich, dass Störung und Antwort der Wellenfunktion die gleiche Symmetrie besitzen müssen. Dies ist durch die mathematische Form der Gleichungen gegeben, ohne dass der Spin in den Rechnungen berücksichtigt werden muss.
- Als ungeordnete Mengen mit neun Elementen uw bzw. vw . Dies macht deutlich, dass für jedes dieser Elemente ein Gleichungssystem zu lösen ist, das von den anderen unabhängig ist. Auch ein Zusammenfassen der Größen über alle Atome ist in dieser Interpretation denkbar.

Bei $\lambda_{Mu,ia}^{\text{is}}$ und $R_{Nv,ia}^{\text{is}}$ liegen in den letzten beiden Fällen natürlich Vektoren/Mengen mit nur drei Komponenten vor. In dieser Arbeit wird diejenige Interpretation und Notation gewählt, die die jeweilige Verwendung am besten widerspiegelt.

Abschließend sei noch angemerkt, dass die Kopplungskonstante auch über einen *sum-over-states*-Ansatz berechnet werden kann,^[73,78,128,129,145] wie von Ramsey ursprünglich vorgeschla-

gen,

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{u,v}^{M,N} = & \langle 0 | (\hat{h}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} | 0 \rangle - 2 \sum_{i_s \neq 0} \frac{\langle 0 | (\hat{h}^{\text{PSO}})_u^M | i_s \rangle \langle i_s | (\hat{h}^{\text{PSO}})_v^N | 0 \rangle}{E_{i_s} - E_0} \\ & - 2 \sum_{i_t} \sum_w \frac{\langle 0 | (\hat{h}^{\text{SD},w})_u^M + (\hat{h}^{\text{FC},w})_u^M | i_t \rangle \langle i_t | (\hat{h}^{\text{SD},w})_v^N + (\hat{h}^{\text{FC},w})_v^N | 0 \rangle}{E_{i_t} - E_0}. \end{aligned} \quad (2.168)$$

Neben dem bereits bekannten DSO-Term als Erwartungswert über den Grundzustand $|0\rangle$ treten Matrixelemente zwischen dem Grundzustand und angeregten Zuständen auf. Wie bereits oben gesehen verknüpft der Singulett-Operator \hat{h}^{PSO} den Grundzustand mit angeregten Singulettzuständen (beschrieben durch i_s), der SD- und der FC-Operator verknüpfen den Grundzustand mit Triplettzuständen i_t . Im Fall der Triplettanregungen erfolgt außerdem noch eine Summe über die Komponenten des Spins, $w \in \{x, y, z\}$. Der *sum-over-states*-Ansatz erfordert jedoch Kenntnis aller angeregten Singulett- und Triplett-Zustände, was in der Praxis kaum zu realisieren ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Berechnung daher ausschließlich mittels Gl. (2.166) bzw. (2.167) durchgeführt.

Kapitel 3

Technische Grundlagen

3.1 Basisfunktionen

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Entwicklung der Wellenfunktion bzw. der Molekülorbitale (MOs) in Basisfunktionen, auch Atomorbitale (AOs) genannt, angesprochen. Dies ist notwendig, da im Allgemeinen keine funktionale Form der MOs angegeben werden kann. Sie werden daher als Linearkombination von AOs dargestellt, was bei Verwendung eines vollständigen Satzes von Basisfunktionen exakt ist. In der Praxis ist man jedoch auf eine endliche Anzahl von Basisfunktionen beschränkt. Die Herausforderung ist es nun, mit möglichst wenig Basisfunktionen die Wellenfunktion so gut wie möglich zu repräsentieren. Hierfür haben sich atomzentrierte Gauß-Funktionen als vorteilhaft erwiesen. Sie haben in kartesischer Darstellung die Form

$$\phi_{\alpha_i, l_i, m_i, n_i}^{R_i}(\vec{r}) = N(x - x_i)^{l_i} (y - y_i)^{m_i} (z - z_i)^{n_i} \exp(-\alpha_i(r - R_i)^2). \quad (3.1)$$

Hierbei ist $R_i = (x_i, y_i, z_i)^T$ der Ort des Atoms, an dem die Basisfunktion zentriert ist. α_i ist ein Exponent, der angibt, wie steil die Basisfunktion abfällt. Die Summe $L_i = l_i + m_i + n_i$ gibt die Art der Basisfunktion an. $L = 0$ ergibt eine s -artige Basisfunktion, die sphärisch symmetrisch ist. Mit $L = 1$ gibt es drei Möglichkeiten (es gilt stets $l_i, m_i, n_i \geq 0$), Funktionen zu generieren. Dieser Satz weist die gleiche Symmetrie wie p -Orbitale auf. N ist ein Normierungsfaktor, der $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ garantiert.

Zwar haben Gauß-Funktionen bei der Integralauswertung einige Vorteile, doch ist schon die Beschreibung des einfachsten Falls – eines Wasserstoffatoms – mit Schwierigkeiten verbunden. Die exakte Lösung dieses Systems kann in sehr guter Näherung durch eine Slater-Funktion $\exp(-|r - R_i|)$ wiedergegeben werden. Der in Gl. (3.1) angegebene Ansatz fällt jedoch bei zunehmender Entfernung von Kernort zu schnell ab und kann die Diskontinuität am Atomkern (*Cusp*) nicht nachbilden. Ein Ausweg besteht darin, mehrere Gauß-Funktionen mit festen Ko-

effizienten zu verknüpfen. Es werden dann kontrahierte Basisfunktionen erhalten,

$$\chi_\mu = \sum_i a_{\mu i} \phi_i. \quad (3.2)$$

Die in Gl. (3.1) angegebenen ϕ_i werden zur Unterscheidung „primitive Basisfunktionen“ genannt. Eine solche Kontraktion ermöglicht nicht nur enorme Einsparungen bei der Rechenzeit, sondern verbessert in vielen Fällen auch die Konvergenz. Meistens werden Basisfunktionen, die die inneren Orbitale beschreiben, kontrahiert, da sich die Gestalt in verschiedenen Umgebungen nur geringfügig ändert und sie für viele chemische Fragestellungen keine Rolle spielen. Der Verlust an Flexibilität durch Fixierung der Faktoren $a_{\mu i}$ fällt dann kaum ins Gewicht.

Chemische Eigenschaften wie zum Beispiel Bindungsenergien hängen hauptsächlich von den Valenzelektronen ab. Eine genaue Beschreibung von Valenzorbitalen ist also wünschenswert. Eine Minimalbasis, die nur die besetzten Orbitale umfasst (für Kohlenstoff wären das eine Basisfunktion für $1s$, eine für $2s$ und ein Satz von drei Funktionen mit identischen Exponenten für $2p$ – jeweils kontrahiert), ist hierfür jedoch nicht ausreichend. Beispielsweise müssten mit den gleichen p -Funktionen verschiedene Arten von Bindungen beschrieben werden.^[146] Die Beschreibung kann verbessert werden, wenn die Anzahl der Basisfunktionen zur Beschreibung der Valenzorbitale verdoppelt wird. Dies wird als *double- ζ -valence-Basissatz* oder *split-valence-Basissatz* bezeichnet. Durch Verdrei- bzw. Vervierfachung erhält man analog die *triple- ζ -* und *quadruple- ζ -valence-Basissätze*. Diese Klassifizierung kann als Maß für die Güte des Basissatzes angesehen werden. Der Zusatz „valence“ wird oft weggelassen. Eine weitere Verbesserung der Beschreibung von Bindungen kann durch den Einsatz von Polarisationsfunktionen erhalten werden. Diese besitzen höhere Bahndrehimpulsquantenzahlen, für Kohlenstoff wird in der *double- ζ -Basis* üblicherweise eine d -Funktion, in der *triple- ζ -Basis* zwei d - und eine f -Funktion und in der *quadruple- ζ -Basis* drei d -, zwei f - und eine g -Funktion hinzugefügt.

Neben der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen spielen auch die eingesetzten Exponenten α_i eine wichtige Rolle. Eine einfache Wahl ist eine Folge von Exponenten mit konstantem Faktor,

$$\alpha_i = s f^i, \quad (3.3)$$

bei der (für eine feste Anzahl an Basisfunktionen) nur die beiden Parameter s und f variiert werden können. Der so erhaltene Basissatz wird als *even tempered* bezeichnet. Mit einer wachsenden Anzahl von Basisfunktionen nähern sich die Resultate dem Basissatzlimit, also dem Grenzwert bei Verwendung einer unendlich großen Basis, an. Die so erhaltenen Basissätze werden jedoch sehr groß. Durch Optimierung jedes einzelnen Exponenten ist es möglich, Basissätze mit dem gleichen Fehler (Differenz zum Basissatzlimit) zu erhalten, die aber mit weniger Funktionen auskommen. Aufgrund des damit verbundenen reduzierten Rechenaufwands werden solche Basissätze für Routinerechnungen typischerweise verwendet. Exponenten und

Koeffizienten werden üblicherweise durch Minimierung der Hartree-Fock-Energie am Atom bestimmt.^[147,148] Zur Berechnung von Eigenschaften, bei denen es zum Beispiel auf eine genaue und flexible Beschreibung der Dichte in Kernnähe ankommt, bedürfen so erhaltene Basissätze möglicherweise einer Erweiterung. Diese wird zweckmäßigerweise über den Vergleich mit einer Referenzbasis an einem großen Satz von Molekülen bestimmt.

3.2 RI-Näherung für den Coulomb-Term (RI- J)

Die Berechnung der Zweielektronen-Vierzentren-Integrale ist der aufwändigste Schritt in quantenchemischen Rechnungen auf Hartree-Fock- oder Dichtefunktionaltheorie-Niveau. Bei reinen Dichtefunktionalen ist dies der Coulomb-Beitrag. Eine Möglichkeit, dies zu beschleunigen, ist es, Produkte von zwei Basisfunktionen durch einen Auxiliärbasissatz darzustellen,

$$\chi_\mu \chi_\nu \approx \sum_Q b_{\mu\nu}^Q \chi_Q. \quad (3.4)$$

χ_Q (und im Folgenden auch χ_S und χ_T) ist eine Basisfunktion aus einem – meist separaten – Auxiliärbasissatz. Wegen linearer Abhängigkeiten kann die Anzahl der Auxiliärfunktionen deutlich geringer als die Anzahl der Produkte von Basisfunktionen im Orbitalbasissatz gewählt werden, $n_{\text{aux}} \ll n_{\text{bf}}^2$. In der Praxis hat sich gezeigt, dass atomzentrierte Auxiliärbasissätze ausreichend sind, wodurch sich ein linearer Zusammenhang zwischen n_{bf} und n_{aux} ergibt. Die für den Coulomb-Term benötigten Auxiliärbasissätze sind kaum größer als die triple- ζ -Orbitalbasissätze.^[149]

Die Forderung, den durch die Näherung in Gl. (3.4) eingeführten Selbstwechselwirkungsfehler der Coulomb-Energie zu minimieren,^[150] führt auf die Gleichung für die Koeffizienten

$$b_{\mu\nu}^Q = \sum_S (Q|S)^{-1} (S|\mu\nu) \quad (3.5)$$

und nach Einsetzen dieser in Gl. (3.4) und weiter in Gl. (2.10) schließlich zu einer Näherung für die Vierzentrenintegrale

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{QS} (\mu\nu|Q)(Q|S)^{-1}(S|\kappa\lambda). \quad (3.6)$$

Die Schreibweise für die Zweielektronenintegrale ist eine Erweiterung der Mulliken-Schreibweise aus Gl. (2.10). Diese Näherung erinnert formell an die Zerlegung der Einheit (*resolution of the identity*), $1 = \sum_Q |Q\rangle \langle Q|$ für eine vollständige Basis Q , daher wird sie als RI-Näherung bezeichnet.

Die Coulomb-Matrix aus Gl. (2.16) kann dann durch

$$J_{\mu\nu} \approx \sum_Q (\mu\nu|Q)\Gamma_Q, \quad (3.7)$$

$$\Gamma_Q = \sum_S (Q|S)^{-1}\tilde{\Gamma}_S, \quad (3.8)$$

$$\tilde{\Gamma}_S = \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}(S|\kappa\lambda) \quad (3.9)$$

genähert werden. Die Größen $(Q|S)^{-1}$ und $(S|\kappa\lambda)$ müssen nur einmalig berechnet werden. Diese RI-*J*-Näherung reduziert das formelle Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(n_{\text{bf}}^4)$ auf $\mathcal{O}(n_{\text{bf}}^2 \cdot n_{\text{aux}})$. Das Verfahren ist in TURBOMOLE für das SCF-Verfahren implementiert.^[46,149,151] Beim Lösen der Antwortgleichung tritt im Kontext von Spin-Spin-Kopplungskonstanten (SSCCs) aus Symmetriegründen kein Coulomb-Term auf (Gl. (2.163)), so dass die RI-*J*-Näherung keine Anwendung findet.

3.3 RI-Näherung für den Austauschterm (RI-*K*)

Die Berechnung des Hartree-Fock-Austauschs ist, sofern er benötigt wird, der zeitbestimmende Schritt. Dies gilt umso mehr, wenn der Coulomb-Beitrag durch die RI-*J*-Methode genähert ist. Im Folgenden wird nur der ungenäherte Hartree-Fock-Austausch als „exakt“ bezeichnet, um ihn von dem durch Näherungen erhaltenen zu unterscheiden.

Der Austausch kann ebenfalls mit der RI-Methode genähert werden, man spricht dann von RI-*K*. Da die in der Dichtematrix zusammengefassten AOs in den Vierzentrenintegralen zu verschiedenen elektronischen Koordinaten gehören, wie aus Gl. (2.17) ersichtlich, ist eine Aufteilung analog zur RI-*J*-Näherung nicht möglich.^[152] Stattdessen wird das Vierzentrenintegral in zwei symmetrische Teile aufgespalten,

$$K_{\mu\nu} \approx \sum_{QST} \sum_{\kappa\lambda} \sum_i C_{\kappa i}(\mu\kappa|Q)(Q|S)^{-1/2}(S|T)^{-1/2}(T|\nu\lambda)C_{\lambda i}. \quad (3.10)$$

Hierbei wurde die Definition der Dichtematrix, Gl. (2.18), eingesetzt; der Index i läuft über die n_{occ} besetzten Orbitale. Die Berechnung der Größen $(S|T)^{-1/2}$ erfolgt einmalig zu Beginn. In jeder SCF-Iteration werden die Integrale $(T|\nu\lambda)$ berechnet und ein Index (hier λ) direkt in die MO-Basis transformiert. Da es weniger besetzte Orbitale als Basisfunktionen gibt, wird im weiteren Verlauf der Faktor $\frac{n_{\text{bf}}}{n_{\text{occ}}}$ eingespart. Die erhaltenen Integrale $(T|\nu i)$ werden mit $(S|T)^{-1/2}$ multipliziert und anschließend mit ihrem analogen Gegenstück verrechnet. Details sind in Ref. 153 zu finden. Die aufwändigsten Schritte sind die Transformation in die MO-Basis und die finale Multiplikation der beiden Hälften, die beide mit $\mathcal{O}(n_{\text{occ}} \cdot n_{\text{bf}}^2 \cdot n_{\text{aux}})$ skalieren. Der Rechenaufwand skaliert also immer noch mit der vierten Potenz der Molekülgröße, wenn die

Anzahl der Auxiliarfunktionen proportional zur Anzahl der Orbitalbasisfunktionen wächst.^[152] Der Vorfaktor ist jedoch geringer als bei der exakten Berechnung des Austauschs.

Beim Anwenden der RI- K -Näherung auf die Antwortgleichungen ist das Vorgehen etwas abgewandelt.^[144,154,155] Da die Größen in Gl. (2.163) in der MO-Basis vorliegen, werden die Integrale $(T|\nu\lambda)$ einmalig mit den aus dem SCF-Verfahren bekannten und unveränderlichen MO-Koeffizienten in die MO-Basis transformiert. Die Größe

$$B_{pq}^S = \sum_S (S|T)^{-1/2} (T|pq) \quad (3.11)$$

wird abgespeichert. In jeder Iteration wird

$$\tilde{B}_{aj}^S = \sum_b B_{ab}^S \lambda_{jb} \quad (3.12)$$

mit dem λ_{jb} der jeweiligen Iteration berechnet. Hierbei erfolgt zunächst die Summe über die n_{virt} unbesetzten (virtuellen) Orbitale, um die Größe von \tilde{B}_{aj}^S möglichst gering zu halten. Daraus werden die Matrix-Vektor-Produkte

$$R_{ia} = \sum_{jR} B_{ji}^S \tilde{B}_{aj}^S, \quad (3.13)$$

die in Gl. (4.38) benötigt werden, erhalten. Der teuerste Schritt der Vorbereitung ist die Transformation der Dreiindexintegrale. Diese skaliert mit der vierten Potenz der Systemgröße $\mathcal{O}(n_{\text{aux}} \cdot n_{\text{bf}}^2 \cdot n_{\text{MO}})$, ist jedoch nur einmal durchzuführen. In den Iterationen ist die Berechnung von \tilde{B}_{aj}^S der aufwändigste Schritt mit einem Rechenaufwand von $\mathcal{O}(n_{\text{aux}} \cdot n_{\text{occ}} \cdot n_{\text{virt}}^2)$. Ohne die RI- K -Näherung wird die Berechnung der Matrix-Vektor-Produkte in der AO-Basis durchgeführt, da die Transformation der Vierzentrenintegrale in die MO-Basis zu teuer wäre ($\mathcal{O}(n_{\text{bf}}^4 \cdot n_{\text{occ}})$). In der AO-Basis skaliert diese Produktbildung jedoch wie $\mathcal{O}(n_{\text{bf}}^4)$. Wie schon beim SCF-Verfahren wird die formale Skalierung mit der Systemgröße nicht reduziert, der Vorfaktor wird durch RI- K jedoch verringert.

3.4 Seminumerische Berechnung des Austauschs

Die Integration über die beiden Elektronenkoordinaten in Gl. (2.10) kann in zwei Schritte aufgeteilt werden. Die erste Integration wird analytisch durchgeführt,

$$A_{\nu\lambda g} = \int \frac{\phi_{\nu}(\vec{r}_g) \phi_{\lambda}(\vec{r}_g)}{r - r_g} d\vec{r}. \quad (3.14)$$

Die zweite Koordinate sind hierbei festgelegte Gitterpunkte \vec{r}_g . Die zweite Integration wird numerisch auf diesem Gitter mit den entsprechenden Gewichten w_g ausgeführt.^[156,157] Die

Berechnung des Austausches auf diese Art wird daher „seminumerisch“ (sn- K) genannt. Die Austauschmatrix ergibt sich zu

$$K_{\mu\nu}^{\text{sn}} = \sum_g X_{\mu g} \sum_{\lambda} A_{\nu\lambda g} \sum_{\kappa} P_{\kappa\lambda} X_{\kappa g} \quad (3.15)$$

mit der Größe

$$X_{\mu g} = w_g^{1/2} \phi_{\mu}(\vec{r}_g). \quad (3.16)$$

Die Auswertung von Gl. (3.15) erfolgt von rechts nach links. Die Matrix-Vektor-Produkte in Gl. (4.38) werden analog berechnet, anstatt der Dichtematrix werden die Versuchsvektoren angesetzt. Dies kann als

$$R_{\mu\nu}^{\text{sn}} = \sum_g X_{\mu g} \left(\sum_{\lambda} A_{\nu\lambda g} \sum_{\kappa} \lambda_{\kappa\lambda} X_{\kappa g} \pm \sum_{\kappa} A_{\nu\kappa g} \sum_{\lambda} \lambda_{\lambda\kappa} X_{\lambda g} \right) \quad (3.17)$$

geschrieben werden.^[155] Durch Berechnen der beiden Terme bleibt die Symmetrie unter Vertauschung von κ und λ gewahrt, was die numerische Stabilität erhöht.^[158]

Kapitel 4

Implementierung

In diesem Kapitel wird die Implementierung der bislang erläuterten theoretischen und technischen Grundlagen in das Programmpaket TURBOMOLE^[25–28] vorgestellt. Der Großteil der Änderungen erfolgte im Modul `escf`,^[159] da dort bereits die nötige Infrastruktur zum Lösen eines linearen Gleichungssystems wie in Gl. (2.164) vorhanden war.^[29,160,161] In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Programmstruktur gegeben. Anschließend wird auf die verschiedenen Schritte, die nötig sind, um Spin-Spin-Kopplungskonstanten (SSCCs) zu berechnen, eingegangen. Ebenfalls erläutert werden drei Methoden, um speziell bei SSCCs den Rechenaufwand zu reduzieren: Direkt nach dem Überblick über die Programmstruktur werden die Kernauswahl und die Wahl anderer gyromagnetischer Verhältnisse diskutiert und abschließend werden Überlegungen zur Symmetrienausnutzung der rechten Seite dargelegt.

4.1 Grundlegende Struktur der Implementierung

Wie aus Gl. (2.31) bzw. (2.155) ersichtlich ist, treten bei der Berechnung von SSCCs zwei grundsätzlich verschiedene Beiträge auf, die unabhängig voneinander behandelt werden können: Der Beitrag der ungestörten Wellenfunktion, was in Ramseys Theorie dem diamagnetischen Spin–Orbit-Term (DSO) entspricht, und dem Beitrag aus der gestörten Wellenfunktion, welcher auf die übrigen Terme führt. Die Berechnung letzterer lässt sich, wie sich bereits in Abschnitt 2.7 angesprochen, in drei Teile gliedern:

1. Auswerten der Störoperatoren $(\hat{h}^{\text{FC}})_u^M$, $(\hat{h}^{\text{SD}})_u^M$ und $(\hat{h}^{\text{PSO}})_u^M$, um die entsprechende rechte Seite \vec{R} zu erhalten. Aus technischen Gründen werden der Fermi-Kontakt- (FC) und der Spin–Dipol-Term (SD) hier und im weiteren Verlauf separat behandelt. Der paramagnetische Spin–Orbit-Beitrag (PSO) besitzt eine andere Symmetrie und muss daher separat behandelt werden. Bei 2c-Berechnungen ist eine Trennung der einzelnen Beiträge nicht mehr möglich und es wird ein komplexer Vektor mit größerer Dimension benötigt.

2. Berechnen der Beiträge zur gestörten Wellenfunktion durch Lösen des linearen Gleichungssystems (2.164).
3. Bilden der entsprechenden Vektor-Vektor-Produkte $\vec{\lambda} \cdot \vec{R}$.

Eine Übersicht über die wesentlichen Schritte findet sich in Abb. 4.1.

4.2 Einsparung von Ressourcen durch Kernausswahl

Bei der Berechnung von SSCs ist das Lösen des Gleichungssystems typischerweise der rechenzeitaufwändigste Schritt, gefolgt vom Aufstellen der rechten Seite. Der Aufwand kann also grundsätzlich reduziert werden, wenn dies nicht für alle Atome erfolgt. Da es sich bei jeder der Störungen um ein eigenes Gleichungssystem handelt, beeinflusst das Weglassen von \vec{R}_M die Lösungen von einem anderen Kern $\vec{\lambda}_N$ nicht.^[155]

Die Betrachtung von Gl. (2.166) in Verbindung mit Gl. (2.164) führt auf die Gleichheit

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{K}^{\text{rt}})_{u,v}^{M,N} &= \sum_{ia} \sum_w \lambda_{M_{uw},ia}^{\text{rt}} R_{N_{vw},ia}^{\text{rt}} = - \sum_w \sum_{ia} \sum_{jb} \lambda_{M_{uw},ia}^{\text{rt}} G_{ia,jb}^{\text{rt}} \lambda_{N_{vw},jb}^{\text{rt}} \\
 &= \sum_{jb} \sum_w R_{M_{uw},jb}^{\text{rt}} \lambda_{N_{vw},jb}^{\text{rt}}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

und analog für den PSO-Term. Es genügt also, die Antwort $\vec{\lambda}$ für ein einzelnes Atom zu berechnen, um alle Kopplungen, die dieses Atom involvieren, zu erhalten. Trivialerweise müssen also für ein Molekül mit N_{at} Atomen nur für $N_{\text{at}} - 1$ Atome das entsprechende Gleichungssystem gelöst werden. Die Ersparnis durch dieses Verfahren ist gering; sie bewegt sich für typische Moleküle mit einigen Dutzend Atomen im niedrigen einstelligen Prozentbereich. Auf das automatische Anwenden eines solchen Schemas wird daher verzichtet.

Größere Einsparpotentiale zeigen sich, wenn man mit dem Resultat einer typischen experimentellen Messung vergleichen möchte. Bei der eindimensionalen NMR-Spektroskopie wird das Spektrum für ein bestimmtes Isotop gemessen, das heißt nur Kopplungen, die dieses Isotop betreffen, sind relevant. Daraus ergibt sich sofort, dass nur für Kerne dieses Isotops die Antwortgleichungen gelöst werden müssen. Die Anzahl dieser Kerne wird im Folgenden N_1 genannt. Für diese muss auf jeden Fall die rechte Seite berechnet werden, ebenso für ihre Kopplungspartner. Nicht berücksichtigt werden müssen Kerne, deren Kopplung nicht relevant oder beobachtbar ist, da ihre relative Häufigkeit gering ist (zum Beispiel die Kopplung mit ^{13}C in einem ^1H -Spektrum) oder da sie vom gemessenen Kern entkoppelt wurden (beispielsweise ein ^1H -entkoppeltes ^{13}C -Spektrum). Die Anzahl der Atome, für welche die rechte Seite berechnet werden soll, wird mit N_2 bezeichnet. Dies beinhaltet neben den so bestimmten Kopplungspartnern auch die N_1 Kerne, deren Spektrum gemessen wird. Es gilt daher immer $N_2 \geq N_1$. Im Falle von Gleichheit

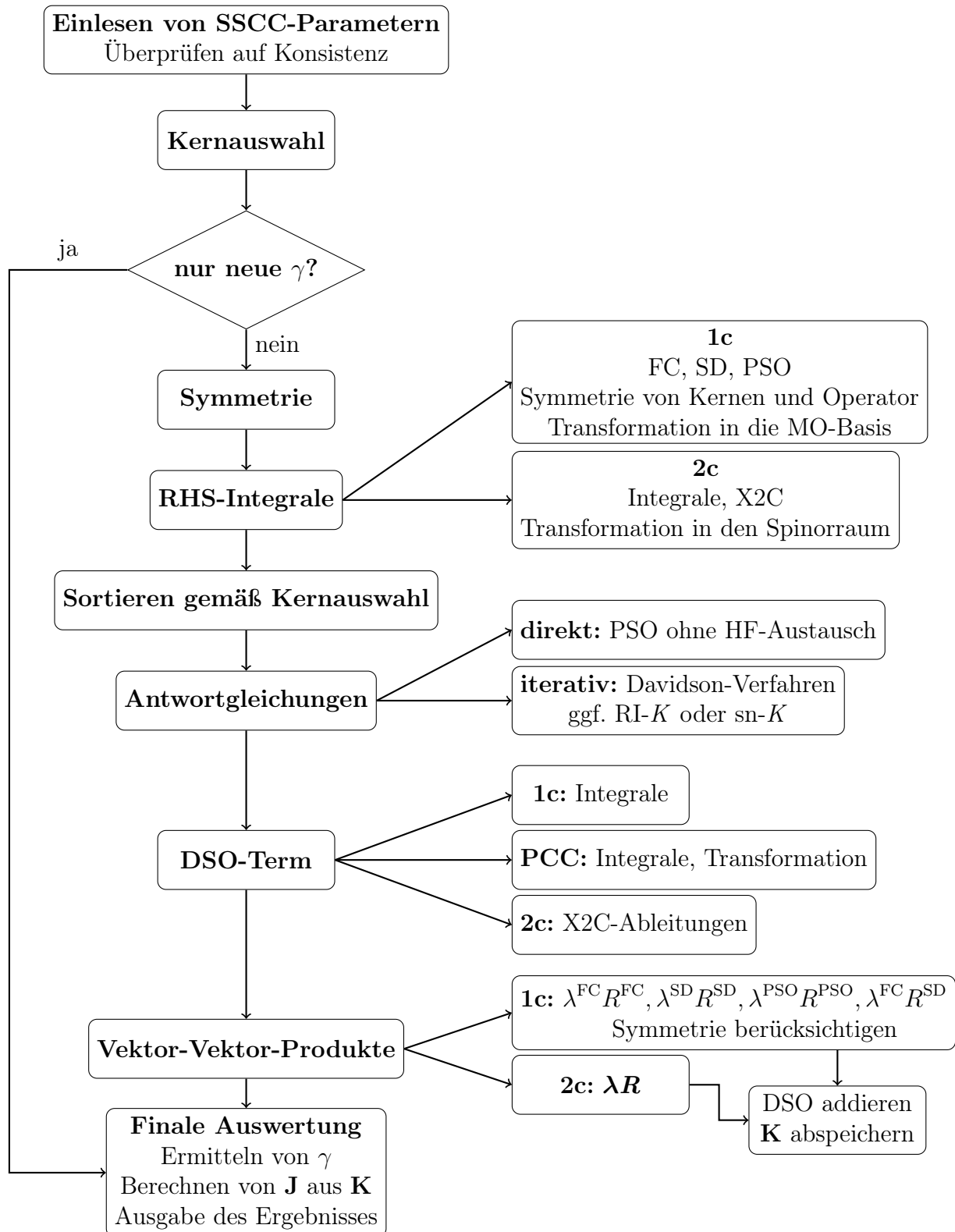


Abbildung 4.1: Schematischer Programmablauf zur Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten (SSCC). Angegeben sind nur die relevanten Schritte. γ bezeichnet das gyromagnetische Verhältnis.

kann ein beliebiges Atom (sofern es die Symmetrie zulässt) von N_1 entfernt werden, wie oben dargelegt.

In TURBOMOLE ist die Eingabe der beiden Gruppen so gestaltet, dass in der Datei `control` die Keywords `$nucsel` und `$nucsel2` (für *nuclei selection*) gesetzt werden müssen. Ihnen können jeweils einzelne Atome oder ganze Gruppen von Elementen zugewiesen werden, für die $\vec{\lambda}$ bzw. \vec{R} berechnet werden. Atome aus `$nucsel` werden intern automatisch zu `$nucsel2` hinzugefügt. Die Datengruppe `$nucsel` wird auch im Modul `mpshift` genutzt. Dort gibt sie an, für welche Kerne die chemische Abschirmungskonstante berechnet werden soll.^[34] Dieses Zusammenspiel sorgt dafür, dass mit derselben Wahl von `$nucsel` alle Informationen (Abschirmungs- und Kopplungskonstanten) zur Generierung eines NMR-Spektrums der ausgewählten Kerne berechnet werden können.

4.3 Festlegung der gyromagnetischen Verhältnisse

Aus Gl. (2.166) wird zunächst der reduzierte Kopplungstensor $\mathbf{K}^{M,N}$ erhalten. Die messbare Größe $\mathbf{J}^{M,N}$ wird durch Berücksichtigung der gyromagnetischen Verhältnisse γ der beteiligten Isotope erhalten, Gl. (2.35). Diese Multiplikation erfolgt im Programm ganz zum Schluss für das jeweils gewählte Isotop. Es ist nicht möglich, die Kopplungskonstante für mehr als ein Isotop auf einmal zu erhalten (wenn z. B. eine Probe eine Mischung aus ^{117}Sn und ^{119}Sn für dasselbe Atom enthält). Es ist jedoch möglich, die Kopplungskonstante für einen anderen Satz von Isotopen ausgeben zu lassen. Die aufwändige Berechnung von \vec{R} und $\vec{\lambda}$ muss in diesem Fall nicht noch einmal durchgeführt werden, da der reduzierte Kopplungstensor \mathbf{K} bei jeder Rechnung gespeichert wird¹ und einfach wieder eingelesen werden kann. Auf diese Art ist es möglich, eine einmal durchgeführte Rechnung einfach und effizient für andere gyromagnetische Verhältnisse wiederzuverwenden.

Die gyromagnetischen Verhältnisse müssen nicht vom Benutzer angegeben werden. Im Rahmen dieser Promotion wurde für alle Elemente bis Einsteinium ($Z = 99$) mit Ausnahme von Astat und Californium (für welche keine geeigneten Werte vorlagen) die gyromagnetischen Verhältnisse für eine Vielzahl von Isotopen in TURBOMOLE hinterlegt. Diese Werte wurden aus verschiedenen Quellen gesammelt;^[162–164] das gyromagnetische Verhältnis wurde, wo nötig, mittels

$$\gamma_M = \frac{|\vec{m}_M|}{\hbar I_M} \quad (4.2)$$

aus dem magnetischen Dipolmoment \vec{m}_M und dem Kernspin I_M berechnet. Standardmäßig wird in der vorliegenden Implementierung das Isotop mit der größten natürlichen Häufigkeit, das einen NMR-aktiven Kern besitzt, gewählt. Dies führt unmittelbar auf bekannte Beispiele

¹Genau genommen wird die Größe $10^{14} \cdot \frac{\mathbf{J}^{M,N}}{\gamma_M \gamma_N} = 10^{14} \cdot \frac{\hbar}{4\pi^2} \mathbf{K}^{M,N}$ gespeichert.

wie ^1H , ^{13}C und ^{31}P . Einzige Ausnahme von dieser Regel ist Stickstoff, bei dem das häufigste Isotop, ^{14}N , ein Quadrupolmoment aufweist und daher zu Linienverbreiterung führt,^[165] was seine Einsatzmöglichkeiten einschränkt. In der Regel wird ein ^{15}N -Spektrum gemessen, was auch der Vorgabewert für das Stickstoffisotop ist. Vom Anwender können davon abweichende Isotope oder gyromagnetische Verhältnisse spezifiziert werden.

4.4 Rechte Seite der Zweielektronen-Antwortgleichungen

Nach diesen Vorüberlegungen soll es darum gehen, die rechte Seite der N_2 Atome zu berechnen. Wegen der grundlegend verschiedenen Struktur der Integrale bei einkomponentigen Rechnungen (Gl. (2.41), (2.43) und (2.44)) erfolgt die Berechnung der Integrale in der AO-Basis separat. Die sich anschließende Transformation in die MO-Basis läuft in allen drei Fällen ähnlich ab. Bei den 2c-Rechnungen sind die grundlegenden Schritte gleich, es ergeben sich durch das X2C-Verfahren jedoch einige Besonderheiten.

Für den Fermi-Kontakt-Term ergibt sich

$$R_{Muv,\mu\nu}^{\text{FC}} = (h_{\mu\nu}^{\text{FC},v})_u^M = \frac{8\pi}{3} \langle \mu | \delta(\vec{r}_M) \delta_{uv} | \nu \rangle = \frac{8\pi}{3} \phi_\mu(\vec{r}_M) \phi_\nu(\vec{r}_M) \delta_{uv} = R_{M,\mu\nu}^{\text{FC}} \delta_{uv}. \quad (4.3)$$

Hieraus werden zwei Dinge deutlich. Zum einen entfällt die vergleichsweise teure Berechnung eines Integrals, da lediglich der Wert der Basisfunktion am Kernort benötigt sind. Dies ist vergleichbar mit dem Vorgehen in der DFT, wo bei der numerischen Integration des XC-Funktionalen der Wert von Basisfunktionen an vielen Gitterpunkten benötigt wird. Zur Berechnung von \vec{R}_M wird statt der Gitterpunkte der Kernort des Atoms M an die entsprechende Routine übergeben. Zum anderen handelt es sich bei $\mathbf{R}_{M,\mu\nu}^{\text{FC}}$ um ein Vielfaches der Einheitsmatrix, da das Produkt der Basisfunktionen nicht von u oder v abhängt und durch das Kroneckerdelta nur Diagonalelemente von Null verschieden sind. Dieser Faktor wird im Folgenden $R_{M,\mu\nu}^{\text{FC}}$ genannt und ist in Gl. (4.3) definiert. Statt wie zunächst angenommen müssen daher nicht neun, sondern nur eine rechte Seite berechnet werden. Ebenso muss im weiteren Verlauf nur ein lineares Gleichungssystem gelöst werden.

Beim Spin-Dipol-Term werden Integrale der Form

$$R_{Muv,\mu\nu}^{\text{SD}} = (h_{\mu\nu}^{\text{SD},v})_u^M = \langle \mu | \frac{3r_{M,v}r_{M,u} - r_M^2 \delta_{uv}}{r_M^5} | \nu \rangle \quad (4.4)$$

benötigt. An einer Integration führt nun kein Weg vorbei. Details zum Verfahren sind im Anschluss, in Abschnitt 4.4.1, aufgeführt. Offensichtlich ist $R_{Muv,\mu\nu}^{\text{SD}} = R_{Mvu,\mu\nu}^{\text{SD}}$, das heißt $\mathbf{R}_{M,\mu\nu}^{\text{SD}}$ ist bezüglich Vertauschung von u und v eine symmetrische Matrix. Damit kann der Rechenaufwand von neun auf sechs lineare Antwortgleichungen reduziert werden.

Für den spinunabhängigen PSO-Term gilt

$$R_{Mu,\mu\nu}^{\text{PSO}} = (h_{\mu\nu}^{\text{PSO}})_u^M = -\frac{i}{c} \langle \mu | \left(\frac{\vec{r}_M \times \vec{\nabla}}{r_M^3} \right)_u | \nu \rangle . \quad (4.5)$$

Diese Integrale sind aus der Berechnung von chemischen Abschirmungstensoren bekannt,^[74,75] die bereits in TURBOMOLE implementiert sind,^[29,35] sodass auf diese Implementierung zurückgegriffen werden konnte. Die Berechnung erfolgt nach dem gleichen Schema wie die SD-Integrale. Jede der drei $\mathbf{R}_{Mu}^{\text{PSO}}$ -Matrizen ist rein imaginär und hermitesch. Um die Notwendigkeit komplexer Algebra zu vermeiden, wird sie als reelle und schiefsymmetrische (bzgl. der Vertauschung von μ und ν) Matrix aufgefasst und der Faktor i später geeignet berücksichtigt.

Die so erhaltenen rechten Seiten wurden in der AO-Basis berechnet. Aus Effizienzgründen (es wird nur der besetzt–virtuell-Block benötigt) ist es von Vorteil, die Integrale in die MO-Basis zu transformieren und in dieser auf der Festplatte abzuspeichern. Für die Transformation

$$R_{ia} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* R_{\mu\nu} C_{\nu a} \quad (4.6)$$

ist bereits eine Routine vorhanden. Hierbei ist lediglich die Unterscheidung zwischen symmetrischen (FC, SD) und schiefsymmetrischen (PSO) Integralen zu berücksichtigen.

Bei zweikomponentigen Rechnungen werden alle Beiträge zu einer rechten Seite zusammengefasst; die Berechnung der spinabhängigen und spinunabhängigen Integrale erfolgt jedoch separat. Für den spinunabhängigen Teil werden dieselben Integralroutinen wie für den PSO-Term in einkomponentigen (1c) Rechnungen genutzt. Die für den X2C-Formalismus notwendigen Strukturen und Lösungsalgorithmen der Antwortgleichungen wurden von Y. Franzke im Rahmen seiner Promotion implementiert, ebenso wie die spinabhängigen Integrale, die gemäß Gl. (2.71) berechnet werden. Für all diese Integralroutinen stehen auch Varianten zur Verfügung, die das Modell endlicher Kerne aus Abschnitt 2.6 implementieren. Die *large*- und *small*-Komponente werden, wie in den Gl. (2.55) und (2.56) angegeben, nach denselben Basisfunktionen entwickelt. Die Kontraktionskoeffizienten der beiden Komponenten sind jedoch sehr unterschiedlich; alle X2C-Berechnungsschritte werden deshalb im Raum der primitiven Basisfunktionen, also mit einer vollständig dekontrahierten Basis, durchgeführt. Dies sorgt für die notwendige Flexibilität, geht aber mit einem erhöhten Rechenaufwand einher. In dieser Basis werden zunächst die ungestörten Koeffizienten durch Diagonalisierung der Dirac-Matrix erhalten, da diese im späteren Verlauf benötigt werden. Anschließend werden unter Kenntnis der gestörten Integrale die ersten Ableitungen der Entkopplungsmatrix bestimmt, wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben. Daraus kann der abgeleitete Ein-Elektronen-Hamilton-Operator berechnet werden, siehe Abschnitt 2.5.2. Dieser wird dann in die kontrahierte Basis transformiert und analog zu den 1c-Rechnungen in die Spinorbasis transformiert.

4.4.1 Integralauswertung im nichtrelativistischen Fall

Für den SD-Beitrag sind Integrale der Form

$$I_{ij,Muv} = \int \phi_{\alpha_i, l_i, m_i, n_i}^{R_i}(\vec{r}) \frac{3(r - R_M)_v (r - R_M)_u - (r - R_M)^2 \delta_{uv}}{(r - R_M)^5} \phi_{\alpha_j, l_j, m_j, n_j}^{R_j}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.7)$$

zu berechnen. Zunächst wird der Nenner mittels der Identität

$$\frac{1}{r^5} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-s^2 r^2) s^4 ds \quad (4.8)$$

umgeschrieben, auch andere Vereinfachungen sind denkbar.^[166] Die Variable s wird in der Literatur^[167-172] meist u genannt, was im vorliegenden Fall jedoch zu Verwechslungen mit der kartesischen Komponente führen könnte. Die nun folgenden Ausführungen orientieren sich an Ref. 172. Die Umformulierung in Gl. (4.8) erlaubt die Separation des Integranden in drei voneinander unabhängige kartesische Komponenten des Typs

$$I_{ij,M}^{k_x, k_y, k_z} = \int_0^\infty \tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s) \cdot \tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, m_i, m_j, y_i, y_j}^{y, y_M, k_y}(s) \cdot \tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, n_i, n_j, z_i, z_j}^{z, z_M, k_z}(s) \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} s^4 ds. \quad (4.9)$$

$k_u \in \{0, 1, 2\}$ zählt, wie oft der Term $(r - R_M)_u$ im Integral auftritt, dies wird unten genauer erläutert. Eine solche kartesische Komponente (im Folgenden wird beispielhaft die x -Komponente gewählt) lautet

$$\tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s) = \int_{-\infty}^\infty (x - x_i)^{l_i} (x - x_j)^{l_j} (x - x_M)^{k_x} \times \exp(-\alpha_i (x - x_i)^2) \exp(-\alpha_j (x - x_j)^2) \exp(-s^2 (x - x_M)^2) dx. \quad (4.10)$$

Mittels des Gaußschen Produkttheorems werden zunächst die beiden Exponentialfunktionen der Basis zusammengeführt,

$$\exp(-\alpha_i (x - x_i)^2) \exp(-\alpha_j (x - x_j)^2) = E_{ij}^x \exp(-p(x - x_P)^2), \quad (4.11)$$

mit den Abkürzungen

$$E_{ij}^x = \exp\left(-\frac{\alpha_i \alpha_j}{p} (x_i - x_j)^2\right), \quad (4.12)$$

$$x_P = \frac{\alpha_i x_i + \alpha_j x_j}{p}, \quad (4.13)$$

$$p = \alpha_i + \alpha_j. \quad (4.14)$$

Der Faktor E_{ij}^x hängt nicht von der Integrationskoordinate ab und kann vor das Integral gezogen werden. Im Integral verbleibt nur noch eine Gauß-Funktion mit dem neuen Exponenten p , die um die x -Koordinate des Punkts P zentriert ist. Die nochmalige Anwendung dieses Theorems

vereinigt die neu erhaltene Gauß-Funktion mit der verbliebenen und ergibt den Punkt Q und den Exponenten q ,

$$E_{PM}^x = \exp\left(-\frac{ps^2}{q}(x_P - x_M)^2\right), \quad (4.15)$$

$$x_Q = \frac{px_P + s^2x_M}{q}, \quad (4.16)$$

$$q = p + s^2. \quad (4.17)$$

Damit lässt sich das Integral in Gl. (4.10) als

$$\tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s) = E_{ij}^x E_{PM}^x(s) \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_i)^{l_i} (x - x_j)^{l_j} (x - x_M)^{k_x} \exp(-q(s) \cdot (x - x_Q(s))^2) dx \quad (4.18)$$

schreiben. Zuletzt erfolgt noch die Variablensubstitution $x \rightarrow \tilde{x} = \sqrt{q}(x - x_Q)$ (die anderen x -Koordinaten analog), so dass das Integral nun

$$\tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s) = E_{ij}^x E_{PM}^x(s) \frac{1}{\sqrt{q(s)}} \int_{-\infty}^{\infty} (\tilde{x} - \tilde{x}_i)^{l_i} (\tilde{x} - \tilde{x}_j)^{l_j} (\tilde{x} - \tilde{x}_M)^{k_x} \exp(-\tilde{x}^2) d\tilde{x} \quad (4.19)$$

lautet. Dies kann für feste Werte der Parameter und s (alle \tilde{x} hängen von s ab) mittels Gauß-Hermite-Quadratur numerisch integriert werden,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tilde{x}) \exp(-\tilde{x}^2) dx \approx \sum_{g=1}^n w_g f(\tilde{x}_g). \quad (4.20)$$

Die Anzahl n der für eine bestimmte notwendige Genauigkeit notwendigen Stützstellen, deren Positionen \tilde{x}_g und die zugehörigen Gewichte w_g sind in TURBOMOLE hinterlegt. Das einfachste dieser Integrale ist leicht auszurechnen,

$$\tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, 0, 0, x_i, x_j}^{x, x_M, 0}(s) = E_{ij}^x E_{PM}^x(s) \frac{1}{\sqrt{q(s)}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\tilde{x}^2) d\tilde{x} = E_{ij}^x E_{PM}^x(s) \sqrt{\frac{\pi}{q(s)}}. \quad (4.21)$$

Die Integrale werden nun mit diesem Wert skaliert,

$$I_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s) = \frac{\tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s)}{\tilde{I}_{\alpha_i, \alpha_j, 0, 0, x_i, x_j}^{x, x_M, 0}(s)}, \quad (4.22)$$

so dass sich für das gesamte Integral aus Gl. (4.9)

$$I_{ij, M}^{k_x, k_y, k_z} = \int_0^{\infty} I_{l_i, l_j}^{x, k_x} \cdot I_{m_i, m_j}^{y, k_y} \cdot I_{n_i, n_j}^{z, k_z} \cdot E_{ij} E_{PM} \left(\frac{\pi}{q}\right)^{3/2} \frac{8}{3\sqrt{\pi}} s^4 ds \quad (4.23)$$

ergibt. Hierbei wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit einige Indizes bei den I_{l_i, l_j}^{x, k_x} und die expliziten Abhängigkeiten von s weggelassen und außerdem die Abkürzungen $E_{ij} = E_{ij}^x E_{ij}^y E_{ij}^z$ und E_{PM} analog eingeführt. Letzteres lautet

$$E_{PM} = \exp\left(-\frac{ps^2}{p + s^2}(r_P - R_M)^2\right) = \exp(-t^2 \cdot p(r_P - R_M)^2) \quad (4.24)$$

mit der Substitution

$$t^2 = \frac{s^2}{p + s^2}, \quad (4.25)$$

$$dt = p(p + s^2)^{-3/2} ds .$$

Für Gl. (4.23) ergibt sich (da $q = p + s^2$)

$$I_{ij,M}^{k_x, k_y, k_z} = \int_0^\infty I_{l_i, l_j}^{x, k_x} \cdot I_{m_i, m_j}^{y, k_y} \cdot I_{n_i, n_j}^{z, k_z} \cdot E_{ij} \exp(-t^2 \cdot p(r_P - R_M)^2) \pi^{3/2} \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{s^4}{p} dt, \quad (4.26)$$

wobei in s eine weitere Abhängigkeit von t enthalten ist. Ein Nichtdiagonalelement ($u \neq v$) in Gl. (4.7) kann mittels eines solchen Integrals ausgedrückt werden, zum Beispiel

$$I_{ij, Mxy} = I_{ij, M}^{1,1,0}, \quad (4.27)$$

für die Diagonalelemente werden drei solcher Terme benötigt, beispielsweise

$$I_{ij, Mxx} = 2I_{ij, M}^{2,0,0} - I_{ij, M}^{0,2,0} - I_{ij, M}^{0,0,2}. \quad (4.28)$$

Diese Integrale können nun mittels Rys-Quadratur bestimmt werden. Diese Quadratur ist definiert durch

$$\int_0^1 P(t^2) \exp(-Tt^2) dt = \sum_{g=1}^n P(t_g^2) w_g \quad (4.29)$$

und ist exakt, wenn $P(t^2)$ ein Polynom in t^2 vom Grad K ist (der führende Term ist also t^{2K}) und $n > \frac{K}{2}$ gewählt wird. In Anhang A wird gezeigt, dass die hier vorliegenden Terme

$$P_{xx}(t^2) = \left(2I_{l_i, l_j}^{x,2} I_{m_i, m_j}^{y,0} I_{n_i, n_j}^{z,0} - I_{l_i, l_j}^{x,0} I_{m_i, m_j}^{y,2} I_{n_i, n_j}^{z,0} - I_{l_i, l_j}^{x,0} I_{m_i, m_j}^{y,0} I_{n_i, n_j}^{z,2} \right) \cdot \frac{8\pi s^4 E_{ij}}{3p} \quad (4.30)$$

und

$$P_{xy}(t^2) = I_{l_i, l_j}^{x,1} I_{m_i, m_j}^{y,1} I_{n_i, n_j}^{z,0} \cdot \frac{8\pi s^4 E_{ij}}{3p} \quad (4.31)$$

dieses Kriterium erfüllen. Der Grad dieser Polynome ist $K = L_i + L_j + 2$ (L_i ist die in Abschnitt 3.1 definierte Bahndrehimpulsquantenzahl der Basisfunktion); der zusätzliche Summand 2 folgt aus der Tatsache, dass im Zähler des Operators (Gl. (4.7)) Terme der Form $(r - R_M)_u^{k_u}$, $k_u \leq 2$, auftreten, die wie ein zusätzlicher Bahndrehimpuls wirken. Für gegebenes n lassen sich die Stützstellen t_g und die Gewichte w_g aus den Rys-Polynomen bestimmen,^[167,168,173] auch dies ist bereits in TURBOMOLE implementiert. Hierzu wird die Größe

$$T = p(r_P - R_M)^2 \quad (4.32)$$

benötigt, die einfach für jedes Paar von Basisfunktionen berechnet werden kann.

4.5 Berechnung der linearen Antwort der Wellenfunktion

Zur Berechnung der Antwort der Wellenfunktion ist im einkomponentigen Fall ein lineares Gleichungssystem des Typs

$$\mathbf{G}\lambda = -R \quad (4.33)$$

zu lösen (vgl. Gl. (2.164)). Eine Invertierung von \mathbf{G} oder das direkte Lösen dieses Gleichungssystems mittels einer anderen Methode ist aufgrund der Größe der Matrix nicht möglich. (Es handelt sich um eine Matrix der Größe $n \times n$ mit $n = n_{\text{occ}} \cdot n_{\text{virt}}$, wobei n_{occ} und n_{virt} die Anzahl der besetzten bzw. virtuellen Orbitale/Spinoren angeben.) Das Gleichungssystem wird daher im iterativ vergrößerten Unterraum analog zur Davidson-Prozedur^[143] für Eigenwertprobleme gelöst.^[136] Ein ähnliches Verfahren wurde bereits 1988 von Olsen *et al.* beschrieben.^[174] Das Davidson-Verfahren ist bereits sowohl für einkomponentige^[138,139,159,175] als auch für zweikomponentige^[134–136,144] Problemstellungen in TURBOMOLE implementiert. Es musste für die Berechnung von SSCCs nur unwesentlich abgeändert werden, der Algorithmus sei daher nur kurz dargelegt.

Ausgehend von einem initialen Satz von m normierten und paarweise orthogonalen Testvektoren \vec{b} , die spaltenweise in einer $(n \times m)$ -Matrix \mathbf{B} geschrieben werden können, wird Gl. (4.33) in den reduzierten Raum (R) transformiert,

$$\mathbf{G}^{\text{R}}\lambda_{(m)}^{\text{R}} = -R^{\text{R}}, \quad (4.34)$$

mit

$$\mathbf{G}^{\text{R}} = \mathbf{B}^{\dagger}\mathbf{G}\mathbf{B}, \quad (4.35)$$

$$\vec{\lambda}_{(m)}^{\text{R}} = \mathbf{B}^{\dagger}\vec{\lambda}_{(m)}, \quad (4.36)$$

$$\vec{R}^{\text{R}} = \mathbf{B}^{\dagger}\vec{R}. \quad (4.37)$$

$\vec{\lambda}_{(m)}^{\text{R}}$ und $\vec{\lambda}_{(m)}$ bezeichnen den Lösungsvektor, der bei Verwendung der m Testvektoren erhalten wird. Für $m \rightarrow n$ nähert sich $\vec{\lambda}_{(m)}$ an die eigentlich gesuchte Lösung $\vec{\lambda}$ an. Da es sich bei \mathbf{G}^{R} um eine verhältnismäßig kleine $(m \times m)$ -Matrix handelt, kann Gl. (4.34) einfach gelöst werden, zum Beispiel mittels Cholesky-Zerlegung. Der daraus erhaltene Lösungsvektor wird auf seine Eignung im ganzen Raum überprüft, indem der Residuumsvektor

$$\vec{q}_{(m)} = \mathbf{G}\vec{\lambda}_{(m)} + \vec{R} \quad (4.38)$$

bestimmt wird. Ist seine Norm hinreichend klein, wird das Verfahren beendet, da $\vec{\lambda}_{(m)}$ hinreichend nahe an $\vec{\lambda}$ ist. Ist dies nicht der Fall, wird ein Vektor

$$\vec{w} = -\mathbf{M}^{-1}\vec{q}_{(m)} \quad (4.39)$$

berechnet, auf die bisherigen Testvektoren orthogonalisiert, normiert und zur Menge der Testvektoren \vec{b} hinzugefügt. Dann wird das Verfahren mit der neuen Anzahl $m' = m + 1$ wiederholt. Die Matrix \mathbf{M} ist ein Vorkonditionierer, der für eine schnelle Konvergenz des Verfahrens sorgen soll.^[176] Im vorliegenden Fall ist \mathbf{M} eine Diagonalmatrix und enthält die Energiedifferenzen $\epsilon_a - \epsilon_i$.

Der Algorithmus kann einfach auf den Fall erweitert werden, dass mehr als eine rechte Seite vorliegt und daher mehrere Lösungsvektoren berechnet werden sollen. Es ergeben sich dann pro Iterationsschritt mehrere Residuumsvektoren in Gl. (4.38); für jeden nicht konvergierten Lösungsvektor wird ein entsprechender neuer Testvektor gemäß Gl. (4.39) berechnet. Eine solche simultane Berechnung hat neben der offensichtlichen Rechenzeiterparnis (da die Matrixelemente von \mathbf{G} weniger oft berechnet werden müssen) zudem den Vorteil, dass der Fehler im Vektor-Vektor-Produkt $\vec{R} \cdot \vec{\lambda}$ quadratisch statt linear im Fehler der einzelnen Lösungsvektoren ist.^[177]

Es ist daher selbstverständlich, dass die $6N_1$ Komponenten des SD-Terms simultan gelöst werden. Da der FC-Beitrag die gleiche Hessematrix benötigt (siehe Gl. (2.165)), könnte er hinzugenommen werden. In vielen Fällen macht der FC-Beitrag den dominanten Anteil an der Kopplungskonstanten aus, daher sollte eine Möglichkeit geschaffen werden, ausschließlich diesen zu berechnen. Aus technischer Sicht ist es einfacher, ihn durchgehend separat zu behandeln. Der theoretisch größere Fehler im Kreuzterm $\lambda^{\text{FC}} \cdot R^{\text{SD}}$ spielt in der Praxis keine Rolle. Aufgrund der anderen Hessematrix muss der PSO-Term separat behandelt werden. Für reine LDA- oder GGA-Dichtefunktionale ($c_X = 0$) hat \mathbf{G}^{is} Diagonalgestalt und die Berechnung von λ^{PSO} erfolgt nichtiterativ. Bei MGGA-Funktionalen muss die generalisierte kinetische Energiedichte verwendet werden, um Eichinvarianz herzustellen.^[178] Für den PSO-Term ist dann typischerweise eine geringe Zahl an Iterationen nötig.^[142] Im nichtrelativistischen Fall wird die TURBOMOLE-Routine `respon`, die das Davidson-Verfahren implementiert, daher zwei- oder dreimal aufgerufen.

Im Fall von zweikomponentigen Rechnungen ist das grundsätzliche Verfahren das gleiche. Anstelle von \mathbf{G} tritt die vollständige Matrix $\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix}$ mit der hermiteschen Matrix \mathbf{A} und der symmetrischen, aber komplexen Matrix \mathbf{B} . Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt analog zum Fall der statischen Polarisierbarkeiten.^[136] In quasirelativistischen Rechnungen ist eine Separation von FC/SD- und PSO-Beitrag nicht mehr möglich; das $2c$ -Gleichungssystem mit komplexen Größen wird durch einen einzigen Aufruf der Routine `respon` gelöst.

Während \vec{R} zweckmäßigerweise in der MO-Basis vorliegt und das auch für $\vec{\lambda}$ gelten soll, werden die Integrale in der Matrix \mathbf{G} in der AO-Basis berechnet. Eine Transformation in die MO-Basis ist nicht effizient durchführbar. Stattdessen wird \vec{R} in die AO-Basis überführt und $\vec{\lambda}_{(m)}$ in die MO-Basis. Dies geschieht in jeder Iteration, um keinen Vektor der Größe n_{BF}^2 (n_{BF} ist die Anzahl der Basisfunktionen) dauerhaft im Hauptspeicher halten oder auf die Festplatte schreiben zu müssen. Das Vorgehen bei Verwendung von Näherungen des Hartree-Fock-Austauschs wurde bereits in den Abschnitten 3.3 und 3.4 beschrieben.

4.6 Berechnung der Vektor-Vektor-Produkte

Der so erhaltene Lösungsvektor $\vec{\lambda}_M$ muss nun mit der rechten Seite \vec{R}_N eines anderen Atoms multipliziert werden, um den Kopplungstensor zwischen diesen beiden Atomen zu erhalten (Gl. (2.166)).

Der PSO-Beitrag wird hierbei einfach durch

$$(\mathbf{K}^{\text{PSO}})_{u,v}^{M,N} = \sum_{ia} \lambda_{Mu,ia}^{\text{PSO}} R_{Nv,ia}^{\text{PSO}} \quad (4.40)$$

erhalten. Aus Symmetriegründen treten keine Wechselwirkungen mit den anderen Beiträgen auf.

Beim SD-Beitrag werden nur Terme gleichen Spins miteinander multipliziert; Terme ungleichen Spins sind orthogonal zueinander. Die entsprechende Summe über den Spinindex w im Beitrag zur Kopplungskonstanten,

$$(\mathbf{K}^{\text{SD}})_{u,v}^{M,N} = \sum_{ia} \sum_w \lambda_{Mw,ia}^{\text{SD}} R_{Nvw,ia}^{\text{SD}}, \quad (4.41)$$

kann wegen der Symmetrie (unter Vertauschung von u bzw. v und w) auch als Matrix-Matrix-Multiplikation aufgefasst werden.^[78]

Der FC-Beitrag wird analog berechnet, allerdings handelt es sich sowohl bei $\mathbf{R}_{Mw}^{\text{FC}}$ als auch $\lambda_{Nvw}^{\text{FC}}$ um Diagonalmatrizen, so dass sich die Vereinfachung

$$(\mathbf{K}^{\text{FC}})_{u,v}^{M,N} = \sum_{ia} \sum_w \lambda_{Mw,ia}^{\text{FC}} R_{Nvw,ia}^{\text{FC}} = \sum_{ia} \sum_w \delta_{uw} \lambda_{M,ia}^{\text{FC}} \delta_{vw} R_{N,ia}^{\text{FC}} = \sum_{ia} \lambda_{M,ia}^{\text{FC}} R_{N,ia}^{\text{FC}} \delta_{uv} \quad (4.42)$$

ergibt; $(\mathbf{K}^{\text{FC}})_{u,v}^{M,N}$ ist also eine Diagonalmatrix. Zur isotropen Kopplungskonstante liefert der FC-Term genau den Beitrag eines dieser Diagonalelemente, $\sum_{ia} \lambda_{M,ia}^{\text{FC}} R_{N,ia}^{\text{FC}}$.

Da der FC- und der SD-Beitrag getrennt behandelt werden, ist es vonnöten, den Kreuzterm, der sich durch die Wechselwirkung dieser beiden Beiträge ergibt, separat auszurechnen. Dies liefert einfach

$$(\mathbf{K}^{\text{FC/SD}})_{u,v}^{M,N} = \sum_{ia} \sum_w \lambda_{Mw,ia}^{\text{FC}} R_{Nvw,ia}^{\text{SD}} = \sum_{ia} \sum_w \delta_{uw} \lambda_{M,ia}^{\text{FC}} R_{Nvw,ia}^{\text{SD}} = \sum_{ia} \lambda_{M,ia}^{\text{FC}} R_{Nvu,ia}^{\text{SD}}, \quad (4.43)$$

also das Skalarprodukt (über ia) des Lösungsvektors der FC-Störung mit der RHS-Matrix der SD-Störung, in der der Spinindex w durch die zweite kartesische Komponente u ersetzt wurde. Da die SD-Störung per Konstruktion spurfrei ist, liefert der FC/SD-Kreuzterm keinen Beitrag zur Isotropie der Kopplung.

Beim 2c-Formalismus werden die einzelnen Beiträge nicht unterschieden und es ist formal nur ein Vektor-Vektor-Produkt zu bilden, vergleiche Gl (2.167).

4.7 Berechnung des DSO-Beitrags

Der DSO-Beitrag wird getrennt von den anderen Beiträgen behandelt. In TURBOMOLE wird er berechnet, bevor die Vektor-Vektor-Produkte gebildet und zum Kopplungstensor addiert werden. Der DSO-Term kann als Erwartungswert über den Grundzustand geschrieben werden,

$$(\mathbf{K}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = \sum_i (h_{ii}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N}, \quad (4.44)$$

mit den bereits in Gl. (2.42) angegebenen Matrixelementen in der AO-Basis

$$(h_{\mu\nu}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = -\frac{1}{2c^2} \langle \mu | \frac{\delta_{uv} \vec{r}_M \cdot \vec{r}_N - r_{N,u} r_{M,v}}{r_M^3 r_N^3} | \nu \rangle. \quad (4.45)$$

Dieses Integral lässt sich jedoch nicht analytisch lösen, stattdessen wird auf eine numerische Integration zurückgegriffen.^[78] Hierfür wird die Differenz $r_M = r - R_M$ im Nenner umgeformt,

$$\frac{1}{r_M^3} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-\alpha_M^2 r_M^2) \alpha_M^2 d\alpha_M. \quad (4.46)$$

Damit ist

$$(h_{\mu\nu}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = -\frac{1}{2c^2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \int \exp(-\alpha_M^2 r_M^2) \phi_\mu \frac{\delta_{uv} \vec{r}_M \cdot \vec{r}_N - r_{N,u} r_{M,v}}{r_N^3} \phi_\nu d\vec{r} \alpha_M^2 d\alpha_M \quad (4.47)$$

und das innere Integral

$$I_{\mu\nu,uv}^{MN}(\alpha_M) = \int \exp(-\alpha_M^2 r_M^2) \phi_\mu \frac{\delta_{uv} \vec{r}_M \cdot \vec{r}_N - r_{N,u} r_{M,v}}{r_N^3} \phi_\nu d\vec{r} \quad (4.48)$$

kann analog zu Abschnitt 4.4.1 berechnet werden. Die zusätzliche Gauß-Funktion $\exp(-\alpha_M^2 r_M^2)$ wird mittels des Gaußschen Produkttheorems mit dem Faktor $\exp(-p(r - r_P)^2)$ (Definition wie in Gl. (4.11)) zusammengeführt.

Die Integration über α_M erfolgt mittels Gauß-Legendre-Quadratur,^[179]

$$\int_{-1}^1 f(t) dt \approx \sum_i^n w_i f(t_i), \quad (4.49)$$

mit literaturbekannten Stützstellen t_i (den Nullstellen der Legendre-Polynome) und Gewichten w_i . Die Transformation vom Intervall $[-1, 1]$ auf den hier benötigten Bereich $[0, \infty)$ erfolgt mittels der Vorschrift

$$\alpha_M = m \frac{1+t}{1-t}, \quad (4.50)$$

$$d\alpha_M = \frac{2m}{(1-t)^2} dt \quad (4.51)$$

mit $m = 0.75$, in Übereinstimmung mit Ref. 180. Dort wurde ebenfalls gezeigt, dass $n = 24$ Stützstellen für die Quadratur ausreichend sind, was durch eigene Untersuchungen bestätigt wurde. Insgesamt resultiert die Formel

$$(\mathbf{K}^{\text{DSO}})_{u,v}^{M,N} = -\frac{1}{2c^2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^{24} \left(\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} I_{\mu\nu,uv}^{MN}(\alpha_{M,k}) \right) \alpha_{M,k}^2 \frac{2m}{(1-t_k)^2}, \quad (4.52)$$

das Integral $I_{\mu\nu,uv}^{MN}(\alpha_M)$ muss also für 24 verschiedene Werte von α_M berechnet werden. Aufgrund dieser häufigen Berechnung ist es vorteilhaft, dass bestimmte Größen, die in jeder Iteration gleich sind (zum Beispiel die Faktoren E_{ij} aus Gl. (4.12)), nur einmal berechnet und abgespeichert werden und dann in jedem Durchlauf nur noch ausgelesen werden müssen. Dies lohnt sich umso mehr, wenn die Kopplung mehrerer Atomkerne berechnet werden sollen, da dann dieselben Faktoren für verschiedene Paare MN auftreten.

Im Falle von zweikomponentigen Rechnungen mit der *restricted kinetic balance condition* (RKB) gibt es zwei Möglichkeiten, den DSO-Beitrag zu berücksichtigen. Bei Verwendung der *Picture-Change Correction* werden die Integrale wie oben beschrieben berechnet, allerdings im Raum der primitiven Basisfunktionen. Dann erfolgt die Transformation gemäß Gl. (2.143), gefolgt von der Kontraktion der Basisfunktionen. Zuletzt wird die Spur mit der Dichtematrix gebildet. Das grundsätzliche Verfahren für die *Picture-Change Correction* ist bereits in TURBOMOLE implementiert,^[136] es waren lediglich kleine Anpassungen nötig, um einen reellen symmetrischen Operator der Form in Gl. (2.142) zu transformieren.

Die andere Möglichkeit besteht im Ausnutzen der Produktregel. Im X2C-Formalismus treten in den zweiten Ableitungen der Matrizen auch Produkte aus ersten Ableitungen auf, zum Beispiel in den Gl. (2.107) und (2.108). Bei Verwendung der RKB gibt es einige der in diesen Formeln vorkommenden Beiträge nicht (beispielsweise $\mathbf{\Pi}_{u,v}^{M,N}$), doch durch die Transformationsmatrizen wird dennoch ein DSO-Beitrag erhalten. Das Vorgehen für den X2C-Schritt erfolgt wie am Ende von Abschnitt 4.4 beschrieben.

4.8 Symmetriehandlung im nichtrelativistischen Fall

Durch das Ausnutzen der räumlichen Symmetrie des Moleküls kann die Berechnung erheblich beschleunigt werden. Es geht hierbei zum einen darum, identische Beiträge (die zum Beispiel durch eine Spiegelung ineinander übergehen) nicht mehrfach zu berechnen, zum anderen können Beiträge weggelassen werden, wenn sie null ergeben (z. B. die Überlappung eines s - mit einem entsprechend orientierten p -Orbital eines anderen Atoms). Durch Projektion und Auffüllen mit Nullen wird die vollständige Matrix erhalten.^[181–183] Eine solche Vorgehensweise ist in TURBOMOLE implementiert.^[159,175,184] Dabei ergibt sich, dass sich Störungen verschiedener Symmetrie gegenseitig nicht beeinflussen und daher das lineare Gleichungssystem (4.33) im entsprechenden Unterraum gelöst werden kann.

Dazu müssen die RHS-Vektoren zunächst symmetrisiert werden. Dies geschieht durch Multiplikation mit einer unitären Matrix \mathbf{U} , die angibt, wie die atomzentrierten Basisfunktionen kombiniert werden zu sogenannten symmetrieadaptierten Basisfunktionen, die wie irreduzible Darstellungen der vorgegebenen Symmetrie transformieren,

$$\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{R} \mathbf{U}. \quad (4.53)$$

Matrizen im symmetrieadaptierten Raum werden mit einer Tilde versehen. In der Implementierung kann dieser Schritt abgekürzt werden, indem direkt $\tilde{\mathbf{R}}$ berechnet wird, das heißt jedes symmetriereredundante Integral nur einmal.^[155] Es wird dann der Lösungsvektor $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$ ebenfalls in der symmetrieadaptierten Basis erhalten. Das gesuchte Vektor-Vektor-Produkt ist

$$\boldsymbol{\lambda} \mathbf{R} = \mathbf{U} \tilde{\boldsymbol{\lambda}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \tilde{\mathbf{R}} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U} (\tilde{\boldsymbol{\lambda}} \tilde{\mathbf{R}}) \mathbf{U}^\dagger, \quad (4.54)$$

es können also zunächst die Produkte im symmetrieadaptierten Raum berechnet und anschließend transformiert werden. Dieses Verfahren steht für die Punktgruppen ohne entartete irreduzible Darstellungen (also D_{2h} und Untergruppen) zur Verfügung.

Obige Überlegung ist nicht nur für die Verknüpfung von Atomen (Matrix \mathbf{U}_{at}) notwendig, sondern auch für die Symmetrie der Operatoren (\mathbf{U}_{op}), also der drei bzw. sechs einzelnen Komponenten des PSO- und SD-Terms. Dies ist zum Beispiel in der Punktgruppe C_i relevant, in der intern die Linearkombinationen $x + y$ und $x - y$ verwendet werden. Dadurch können bei Verwendung dieser Punktgruppe $\boldsymbol{\lambda}_{Mxx}^{\text{SD}}$ und $\boldsymbol{\lambda}_{Myy}^{\text{SD}}$ nicht unabhängig voneinander berechnet werden. Für den SD-Term impliziert das, dass zunächst alle $6 \cdot 6$ möglichen Vektor-Vektor-Produkte berechnet werden und dann mittels \mathbf{U}_{op} in die nichtsymmetrieadaptierte Basis transformiert werden. Sodann werden die für die Matrix-Matrix-Multiplikation (siehe Ausführungen zu Gl. (4.41)) nötigen Terme gesammelt. Dann werden die Linearkombinationen der Atome mit \mathbf{U}_{at} aufgehoben, um die Kopplung zwischen zwei Atomen zu erhalten.

Kapitel 5

Basissätze

5.1 Erweiterung der def2-QZVP-Basis

Wie in Abschnitt 4.4 bereits angesprochen wurde, geht in den Fermi-Kontakt-Term (der meist den größten Beitrag zur Kopplungskonstante liefert) die Elektronendichte am Kernort ein. Von den Basisfunktionen, die am jeweiligen Atom zentriert sind, liefern nur s -artige Basisfunktionen einen Beitrag, siehe Gl. (3.1). Der Beitrag von Basisfunktionen anderer Atome ist in der Regel vernachlässigbar.

Wie in Abschnitt 3.1 dargelegt, werden steile s -Funktionen (großer Exponent) oftmals kontrahiert, was Vorteile bezüglich der Rechenzeit gibt, die Flexibilität jedoch verringert. Für die Chemie ist diese Flexibilität meist nicht nötig, da im Allgemeinen die Valenzschale, welche durch die flacheren Funktionen (kleiner Exponent) beschrieben wird, von Interesse ist. Dies gilt aber nicht für Eigenschaften wie indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten (SSCCs), die von der Dichte in Kernnähe abhängen und sensibel auf deren Änderung (durch die molekulare Umgebung des Atoms) reagieren.^[185]

Um den speziellen Bedürfnissen der SSCCs gerecht zu werden, wurden spezielle Basissätze entwickelt. Neben den schon angesprochenen steilen s -Funktionen hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, steile p -, d - oder gar f -Funktionen hinzuzufügen. Zu erwähnen sind hier Erweiterungen der Basissätze von Pople^[186,187] (zum Beispiel 6-31G-J^[188]), der von Dunning^[189–192] (unter anderem cc-pVXZ-Cs,^[185] cc-pVXZ-sun,^[185] ccJ-pVXZ^[193] und aug-cc-pVTZ-J^[194–201]), der von Huzinaga^[202] (HX-sun^[129,203]) und der von Jensen^[204–209] ((aug-)pcJ- n ^[210–212]). Bei der Entwicklung einiger dieser Basissätze wurde nur auf den Fermi-Kontakt-Term geachtet. Dieser stellt zwar oft, jedoch bei weitem nicht immer, den dominierenden Beitrag dar.^[129] Die meisten der genannten Basissätze wurden nur für einige Atome, die in organischen Molekülen häufig vorkommen (H, C, N, O), entwickelt. Die ccJ-pVXZ-Basissätze existieren zwar für H, He und die Elemente B–Ne, Bor und die Edelgase waren jedoch nicht im Testsatz enthalten. Deren Exponenten wurden in Analogie zu den restlichen Elementen gewählt.^[193] Lediglich

die (aug-)pcJ- n -Basissätze ($n = 0 \dots 4$) und die aug-cc-pVTZ-J-Basissätze sind für Elemente, die schwerer als Neon sind, verfügbar. Diese beiden werden im Folgenden genauer betrachtet. Erstere sind für alle Elemente bis Argon verfügbar. Sie wurden jedoch nur an einem kleinen Testsatz von insgesamt 33 verschiedenen Molekülen (18 bei der Erstellung der Exponenten von H und den p -Elementen,^[210] weitere 6 bei der Bestimmung der Kontraktionskoeffizienten (wobei drei Moleküle hierbei nicht mehr auftreten)^[211] und 9 Moleküle für die Basissätze für die $2s$ - und $3s$ -Elemente^[212]) entwickelt, wobei manche Elemente gar nicht vorkommen (beispielsweise Bor) und manche nur in wenigen Verbindungen (zum Beispiel das für die NMR-Spektroskopie wichtige Phosphor nur in P_2 und H_2PF). Auch die aug-cc-pVTZ-J-Basissätze wurden meist nur an wenigen Molekülen entwickelt. Inzwischen sind sie für alle Elemente bis Argon (außer den Edelgasen und Li, Be, Na, Mg) verfügbar, außerdem für die $3d$ -Elemente und Selen. Aufgrund ihrer Entwicklung für rechenzeitintensive Korrelationsmethoden gibt es diese Basissätze nur in triple- ζ -Qualität.

Bei der Entwicklung der oben genannten, für SSCCs geeigneten Basissätze wurde zunächst der zugrunde liegende Basissatz dekontrahiert und anschließend mit steilen Funktionen erweitert, bis sich die berechnete Kopplungskonstante nicht mehr signifikant änderte. Die Minimierung der Kopplungskonstanten (wie bei Energien) ist nicht möglich, da es sich um keine variationelle Eigenschaft handelt. Es wurde jedoch empirisch festgestellt, dass die Summe der Absolutwerte der einzelnen Beiträge (FC, SD, PSO, DSO) bei Hinzufügen weiterer Funktionen meist zunimmt, so dass hilfsweise eine Maximierung dieser Größe als Ziel genommen werden kann.^[210] Dies gilt jedoch nur für dekontrahierte Basissätze. Wenn gemäß obigem Konvergenzkriterium genug Funktionen hinzugefügt worden sind, wird der Basissatz neu kontrahiert. Während Jensen nur schwach kontrahiert (beispielsweise {5211111} für die s -Funktionen bei Kohlenstoff in der triple- ζ -Basis pcJ-2), findet die Gruppe um S. Sauer die Kontraktion {(13)1111111} für den gleichen Fall.^[197] Jensen vergleicht seine Ergebnisse mit dem Basissatzlimit, das er durch eine dekontrahierte aug-pcJ-4-Basis annähert. Er erreicht es mit einer vorläufigen Kontraktion seines pcJ-3-Basissatzes auf 0.4%, wobei er nur Kopplungskonstanten ab 10 Hz berücksichtigt.^[210] Da die Referenzbasis und die untersuchten Basissätze ähnlich konstruiert sind, können systematische Fehler nicht ausgeschlossen werden.

Diese beiden Basissatzsysteme weisen jedoch einige Schwächen auf. Es wäre wünschenswert, die NMR-Kopplungen für alle Elemente bis Krypton mit einem einheitlich gestalteten System von Basissätzen beschreiben zu können. Keines der Basissatzsysteme deckt alle Elemente ab, für die $4s$ - und $4p$ -Elemente (außer Se) gibt es bislang keine Basisfunktionen speziell für SSCCs. Ein solches Basissatzsystem sollte an einem großen Testsatz von Molekülen, der möglichst vollständig unterschiedliche chemische Gegebenheiten abdeckt, getestet sein, und zwar gegen eine hinreichend große und unabhängig erhaltene Referenzbasis. So soll sichergestellt werden, dass er auch bei bislang unbekanntem Verbindungen zuverlässige Resultate liefert. Ein solch systematischer Test wurde bei den beiden angesprochenen Basissätzen nicht durchgeführt.

Der Grund für die Beschränkung auf Elemente bis Krypton liegt darin, dass für schwerere Elemente relativistische Effekte eine immer größere Rolle spielen. Es genügt dann nicht, lediglich den Basissatz anzupassen. Entscheidend ist die Verwendung eines Hamilton-Operators, der beispielsweise die Spin-Bahn-Kopplung beschreiben kann. In dieser Arbeit wird dazu das X2C-Verfahren^[50] verwendet. Die Basissätze, die für die Energieberechnung mit dieser Methode nötig sind, besitzen bereits steilere s -Funktionen.^[213] Die Untersuchung in Abschnitt 5.3 zeigt, dass dies ausreichend ist, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten.^[97]

Ein Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit war es, einen Basissatz für die Elemente bis Krypton zu erstellen, der die genannten Anforderungen erfüllt. Als Grundlage dafür diente der def2-QZVP-Basissatz.^[214] Dessen optimiertes Kontraktionsschema sollte so weit wie möglich beibehalten werden. Als Testsatz wurden die Moleküle aus Ref. 215 (kartesische Koordinaten in Ref. 214) gewählt. Diese decken nahezu alle Elemente in zahlreichen Oxidationsstufen und Bindungsverhältnissen ab. Aus diesem Satz wurden Verbindungen mit Elementen, die schwerer als Krypton sind, Verbindungen mit ungepaarten Elektronen und geladene Verbindungen entfernt. Es verbleibt ein umfangreicher Testsatz mit 580 nicht-symmetrieäquivalenten Kopplungen in 174 Molekülen,^[216] in dem jedes Element mindestens einmal vorkommt. Die kartesischen Koordinaten der Moleküle sind im digitalen Anhang dieser Dissertation^[217] aufgeführt. Das Basissatzlimit wurde mittels einer großen dekontrahierten even-tempered-Basis (ET) modelliert. Eine vorhandene Basis,^[218,219] die für den Kern- und Valenzbereich ET-Funktionen mit einem Faktor $f = \sqrt[4]{10} \approx 1.778$ und für den Polarisationsbereich Funktionen des def2-QZVPP-Basissatzes besitzt, wurde um zusätzliche Funktionen erweitert. Es wurden sowohl steile als auch flache Basisfunktionen hinzugefügt, um den Raum der Exponenten möglichst vollständig abzudecken. Außerdem wurden einige Polarisationsfunktionen komplett entfernt und durch eine ET-Reihe ersetzt, die einen größeren Bereich abdeckt und mehr Exponenten enthält. Bei diesen Erweiterungen zeigt sich bisweilen eine schlechte Konvergenz der SSCC, zum Beispiel Oszillationen beim Hinzufügen immer weiterer Funktionen. Es können jedoch nicht beliebig viele Funktionen hinzugefügt werden, da nicht nur jede einzelne SCF-Iteration aufwändiger wird, sondern sich auch das Konvergenzverhalten der SCF-Rechnung insgesamt verschlechtert, so dass mehr Iterationen nötig werden. Dies ist vor allem bei größeren Systemen und Übergangsmetallen (beispielsweise $B_3N_3H_6$ und Ferrocen) der Fall. Es musste somit ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und praktischer Durchführbarkeit der Rechnungen gefunden werden. Die daraus resultierenden Referenzbasissätze sind im digitalen Anhang^[217] zu finden. Für kleine Moleküle war es teilweise möglich, die Rechnungen mit einer größeren Basis durchzuführen. In diesen Fällen wurde dieses Resultat zum Anpassen der neu entwickelten Exponenten genutzt. Bei der unten dargelegten Statistik wurde diese größere Basis nicht als Referenz genutzt. Doch auch die Referenzbasis, mit der für alle Moleküle des Testsatzes erfolgreich Rechnungen durchgeführt wurden, ist hinreichend umfangreich. Für Kohlenstoff weist sie (35s25p11d2f1g) Exponenten auf; die von Jensen als Referenzbasis verwendete unc-aug-pcJ-4 besitzt lediglich

Tabelle 5.1: Startexponenten s , die im ersten Schritt der Erweiterung der def2-QZVP-Basis verwendet wurden. Die Exponenten wurden so gewählt, dass die Überlappung mit der steilsten kontrahierten Funktion maximal wird.^[220]

| Atom | Exponent | Atom | Exponent | Atom | Exponent | Atom | Exponent |
|------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|
| H | 1.8 | Ne | 24.7 | K | 92 | Ni | 178 |
| He | 3.6 | Na | 30 | Ca | 102 | Cu | 167 |
| Li | 1.9 | Mg | 36 | Sc | 84 | Zn | 234 |
| Be | 3.5 | Al | 42 | Ti | 93 | Ga | 250 |
| B | 5.7 | Si | 49 | V | 104 | Ge | 267 |
| C | 8.5 | P | 57 | Cr | 114 | As | 284 |
| N | 11.7 | S | 65 | Mn | 136 | Se | 302 |
| O | 15.5 | Cl | 73 | Fe | 142 | Br | 320 |
| F | 19.8 | Ar | 82 | Co | 151 | Kr | 339 |

(20s13p8d5f3g2h), also deutlich weniger Funktionen mit niedrigen Drehimpulsquantenzahlen, die für eine genaue Beschreibung jedoch notwendig sind, wogegen die in der unc-aug-pcJ-4-Basis reichlich vorhandenen Funktionen mit sehr hohen Drehimpulsquantenzahlen in der Dichtefunktionaltheorie weniger wichtig sind und hier etwas eingekürzt wurden.

Der def2-QZVP-Basissatz wurde in mehreren Schritten erweitert. Zunächst wurde für jedes Element ein sogenannter Startexponent s bestimmt. Dieser gehört zu einer Gauß-Funktion, die mit der steilsten Kontraktion des entsprechenden Elements die größte Überlappung hat, die also die entsprechende Linearkombination möglichst gut wiedergibt. Diese Startexponenten sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Anstatt nun diesen Exponenten wie bei ET-Basissätzen mit einem konstanten Faktor f zu multiplizieren und so eine Folge sf^k von Exponenten zu erhalten, werden die Faktoren in jedem Schritt zusätzlich mit einem Inkrement i multipliziert. Dies führt dazu, dass die Exponenten schneller wachsen und mit weniger Exponenten sehr steile Funktionen erreicht werden. Für einen so generierten Exponenten gilt dann $e_k = sf^k i^{\frac{k(k-1)}{2}}$. Für die meisten Elemente wurden 7 s -, 3 p - und 1 d -Funktion mit $f = 6$ und $i = 1.3$ hinzugefügt (Schritt 1), Details sind in Tab. 5.2 zu finden. Die Parameter s , f und i sind für alle Drehimpulsquantenzahlen gleich. Anschließend wurden für jeden Periodenblock (damit ist die Schnittmenge einer bestimmten Periode mit einem bestimmten Block gemeint, beispielsweise 1s, 2p, 3d) individuell noch einige wenige s -, p - und d -Funktionen hinzugefügt, wo die Abweichung der SSCs von der Referenz noch zu groß war. Die Exponenten wurden aus den bestehenden Basisfunktionen gewonnen. Bei den ersten vier Elementen hat sich die flachste in Schritt 1 hinzugefügte s -Funktion (die mit dem Startexponenten s) als unnötig erwiesen und wurde entfernt (Schritt 2). Diese beiden Schritte wurden von L. Spiske im Rahmen seines Vertiefungspraktikums^[220] unter Verwendung der ursprünglichen Referenzbasis^[218,219] und des PBE-Funktional^[221] durchgeführt.

Tabelle 5.2: Erweiterungen der def2-QZVP-Basis. In den ersten drei Schritten wurde alle Elemente eines Periodenblocks gleich behandelt. Im vierten Schritt wurden für einzelne Elemente Basisfunktionen hinzugefügt. Die einzelnen Schritte sind im Text näher erläutert. Die Spalte „gesamt“ gibt an, wie viele Basisfunktionen in Summe hinzugefügt wurden.

| Periodenblock | Schritt 1 | | Schritt 2 | Schritt 3 | Schritt 4 | gesamt | | Element |
|---------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|--|--------------------------|
| | <i>f</i> | <i>i</i> | Erw. | Erw. | Erw. | Erw. | Erw. | |
| 1s | 7 | 1.2 | 6s | −s | – | 2p – | 5s2p 5s | H He |
| 2s | 6 | 1.3 | 7s3p1d | −s, +2s1p | – | – 1d | 8s4p1d 8s4p2d | Li Be |
| 2p | 6 | 1.3 | 7s3p1d | 1s1p | – | 1s1d1f 1d 1s1d – | 9s4p2d1f 8s4p2d 9s4p2d 8s4p1d | N O F übrige |
| 3s | 6 | 1.3 | 7s3p1d | 1s1p1d | – | 1s2p1d 2s | 9s6p3d 10s4p2d | Na Mg |
| 3p | 6 | 1.3 | 7s3p1d | 1s2p | – | 1d 1s – | 8s5p2d 9s5p1d 8s5p1d | Si S übrige |
| 4s | 10 | 1.2 | 7s4p1d | 1s2p1d | −2s | 1p1d 2s1f | 6s7p3d 8s6p2d1f | K Ca |
| 3d | 10 | 1.2 | 8s3p1d | 1s3p1d | −2s | 1d – | 7s6p3d 7s6p2d | Sc übrige |
| 4p | 10 | 1.2 | 7s3p1d | 1s2p1d | −2s | 1f 1f 1d – | 6s5p2d1f 6s5p2d1f 6s5p3d 6s5p2d | Ga Ge Br übrige |

Diese Erweiterungen wurden in der vorliegenden Arbeit unter Berücksichtigung der oben beschriebenen erweiterten Referenzbasis überarbeitet. Es wurde wie bei den pcJ-*n*-Basissätzen^[210] das B3LYP-Funktional^[71,222–224] verwendet. Dies bedeutet zwar eine Festlegung, obwohl hinsichtlich des besten Dichtefunktional keine Einigkeit besteht, dies ist vom betrachteten System abhängig.^[24,97,129,140,142,225–235] Dies erscheint trotzdem sinnvoller als die sonst wegen ihrer Eindeutigkeit im Rahmen von Basissatzentwicklungen gerne verwendete Hartree-Fock-Methode, die bei SSCs aber deutlich schlechter ist als gängige Dichtefunktionale.^[129,140,228] Ein großes Gitter^[236] für die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunktionals (Gittergröße 5) und strenge Schwellenwerte ($10^{-10} E_h$ für die Energie und 10^{-7} für die mittlere quadratische Abweichung der Elektronendichte in den SCF-Iterationen sowie 10^{-8} für die Residuumsnorm

in den Antwortgleichungen) vermeiden unerwünschte Fehlerquellen. Neben den Kopplungskonstanten wurden bei der Evaluierung nun auch die Anisotropien der Kopplungen ausgewertet. Dabei hat sich herausgestellt, dass die beiden steilsten s -Funktionen bei Elementen der vierten Periode nicht benötigt werden, sondern – im Gegenteil – das Konvergenzverhalten verschlechtern. Sie wurden daher wieder entfernt (Schritt 3). Der so erhaltene Basissatz liefert in den meisten Fällen schon gute Resultate, in einigen Fällen aber noch Ausreißer, insbesondere beim anisotropen Anteil. Diese Fälle wurden einzeln untersucht. Für alle problematischen Verbindungen wurde zunächst das Element, das weitere Basisfunktionen braucht, bestimmt. Hierzu wurden mehrere Rechnungen durchgeführt, bei denen für jeweils ein Element die Referenzbasis und für die anderen die erweiterte def2-QZVP-Basis genommen wurde. Die Atomsorte, bei der die größte Verbesserung beobachtet wurde, wurde dann weiter untersucht, indem alle Basisfunktionen einer bestimmten Drehimpulsquantenzahl mit den entsprechenden Funktionen der Referenzbasis ausgetauscht wurden. Schließlich wurde für die als relevant identifizierte Drehimpulsquantenzahl jeder Exponent der Referenzbasis einzeln in den zu entwickelnden Basissatz übernommen und die resultierenden isotropen bzw. anisotropen Anteile der Kopplung betrachtet. Der Exponent mit der größten Verbesserung wurde übernommen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis jede Kopplung hinreichend nahe am Referenzwert lag (Schritt 4). Da in einer kontrahierten Basis gearbeitet wurde, kann das oben angesprochene Maximierungskriterium nicht angewandt werden. Wie aus Tab. 5.2 ersichtlich wird, wurde der Basissatz von 15 Elementen modifiziert, in den meisten Fällen allerdings nur wegen einer problematischen Verbindung. Angestrebt wurde eine Abweichung zur Referenzbasis von maximal 5 % (Kopplungen < 1 Hz ausgenommen), was für die allermeisten Fälle erreicht werden konnte. Die größten Abweichungen ergeben sich bei kleinen Kopplungen, die jedoch nicht von der 1-Hz-Grenze erfasst werden. So verursacht zum Beispiel der Unterschied von 3.37 Hz zum Referenzwert 3.72 Hz einen relativen Fehler von 9.4 %. Dennoch ist es gelungen, dass mehr als 80 % der isotropen und mehr als 70 % der anisotropen Kopplungen weniger als 1 % vom Basissatzlimit abweichen. Der so erhaltene Basissatz wird im Folgenden „def2-QZVP-j“ genannt und ist im digitalen Anhang^[217] aufgeführt.

Die relative Abweichung von einem Referenzwert ist also nur bedingt geeignet, um die Qualität eines Basissatzes zu bewerten. Es wäre zwar möglich, den Schwellwert zu erhöhen. Während bei der bisherigen Grenze von 1 Hz rund 11 % der Kopplungen vernachlässigt wurden, würden bei einer Grenze von 10 Hz^[210] im vorliegenden Testsatz 40 % der Kopplungen nicht in die Statistik eingehen, was ein nicht unerheblicher Anteil ist. Dies würde auch Kopplungen betreffen, die nur über wenige Bindungen gehen, zum Beispiel ${}^2J_{\text{HH}}^{\text{iso}} = 3.8$ Hz in Ethen. Im Folgenden wird daher die absolute Abweichung vom Referenzwert herangezogen. Im Allgemeinen nimmt die Abweichung mit einem größeren Wert der Kopplungskonstante zu. Um die Statistik nicht zu sehr zu verzerren, werden Kopplungen > 4000 Hz vernachlässigt. Dies sind lediglich 6 (isotrop) bzw. 7 (anisotrop) der 580 Kopplungen.

Aus Tab. 5.3 werden die Verbesserungen, die durch die beschriebenen Erweiterung erreicht wurden, deutlich. Aufgeführt sind die absoluten Abweichungen in Hertz der zugrunde liegenden def2-QZVP-Basis und der neu erstellten def2-QZVP-j-Basis von der Referenzbasis. Die Verteilung dieser Abweichungen weist etliche Unregelmäßigkeiten auf und ist daher nicht durch eine Gauß-Funktion zu beschreiben. Auffällig ist hierbei vor allem der Fehler von $J_{\text{NaNa}}^{\text{anis}}$ in Na_3N , der von der def2-QZVP-Basis gemacht wird, er beträgt 7533 Hz. Auf die Angabe einer Standardabweichung wird daher verzichtet, stattdessen wird die Verteilung der Fehler innerhalb bestimmter Bereiche angegeben und analysiert. Zusätzlich wird der Median der Absolutwerte der Abweichungen von der Referenzbasis (im Folgenden kurz „Median“ genannt) herangezogen. Der def2-QZVP-Basissatz liefert bereits in knapp der Hälfte der Fälle gute Ergebnisse mit Fehlern kleiner als 0.5 Hz. In rund 15 % der Fälle weichen die Kopplungskonstanten mehr als 5 Hz vom Basissatzlimit ab. Die Anisotropien werden etwas besser beschrieben, hier sind es nur rund 11 %. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen Erweiterungen nehmen die Abweichungen von der Referenzbasis deutlich ab. Der Median ist etwa eine Größenordnung kleiner als ohne die Erweiterungen. Zwei Drittel der anisotropen und gar 85 % der isotropen Kopplungen liegen innerhalb des 0.5-Hz-Fehlerfensters. Lediglich sieben Kopplungskonstanten weichen mehr als 5 Hz vom Referenzwert ab. Die größte absolute Abweichung sind 59 Hz bei CoF, was jedoch einem kleinen relativen Fehler entspricht (Referenzwert: 3405 Hz). Diese Genauigkeitssteigerung wird durch die Vergrößerung des def2-QZVP-Basissatzes um rund 40 % erreicht.

In Tab. 5.4 wird die neu erstellte def2-QZVP-j-Basis mit der pcJ-3-Basis verglichen. In beiden Fällen handelt es sich um quadruple- ζ -Basissätze, die auch bezüglich der Anzahl ihrer Basisfunktionen vergleichbar sind. Da die pcJ- n -Basissätze nur für Elemente bis Argon publiziert wurden, werden Moleküle, die mindestens ein schwereres Atom enthalten, nicht berücksichtigt (um Vergleichbarkeit zu gewährleisten auch bei def2-QZVP-j). Beide Basissätze beschreiben die Kopplungen in den meisten Fällen mit weniger als 0.5 Hz Abweichung; der isotrope Anteil wird dabei tendenziell präziser beschrieben. Dies spiegelt sich in den Medianen wieder; der pcJ-3-Basissatz beschreibt nach dieser Metrik den isotropen Anteil etwas genauer. In diesem etwas kleineren Testsatz liegen alle Kopplungskonstanten mit def2-QZVP-j innerhalb von 5 Hz um das Basissatzlimit, mit pcJ-3 innerhalb von 9 Hz. In beiden Fällen sind die entsprechenden Kopplungskonstanten größer als 1000 Hz, so dass der relative Fehler klein ist. Die größte Abweichung der Anisotropie tritt wie bei def2-QZVP bei $J_{\text{NaNa}}^{\text{anis}}$ in Na_3N auf (Abweichung def2-QZVP-j: 10 Hz; pcJ-3: 115 Hz). Diese Kopplung scheint also besondere Herausforderungen an den Basissatz zu stellen. Derart große Fehler sind für pcJ-3 jedoch die Ausnahme, der zweitgrößte Fehler beträgt 18 Hz.

Insgesamt ergibt sich, dass def2-QZVP-j etwas mehr Basisfunktionen als pcJ-3 aufweist, das Basissatzlimit jedoch besser approximiert. Extreme Ausreißer treten nicht auf, was vermutlich daran liegt, dass zur Konstruktion der def2-QZVP-j-Basis und der Evaluierung dieselben Kopplungen verwendet wurde; ein separater Validierungssatz wurde nicht bemüht. Da der verwendete

Tabelle 5.3: Verteilung der Abweichungen der Kopplungen, die mit dem def2-QZVP- und dem def2-QZVP-j-Basissatz erhalten wurden, von den Resultaten mit der Referenzbasis. Es wurden alle Kopplungen des Testsatzes außer die mit einem Absolutbetrag des isotropen bzw. anisotropen Anteils größer als 4000 Hz (mit der Referenzbasis) berücksichtigt. Mit „Median“ ist der Median der Absolutwerte der Abweichungen von der Referenzbasis gemeint, Angabe in Hertz. Bei der Anzahl der kartesischen Basisfunktionen wurden alle Moleküle des Testsatzes berücksichtigt, auch wenn manche oder alle Kopplungen größer als 4000 Hz waren. Elemente, die mehrfach vorkamen, wurden entsprechend mehrfach gezählt.

| Berücksichtigte Kopplungen | Isotroper Anteil 574 | | Anisotroper Anteil 573 | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | def2-QZVP | def2-QZVP-j | def2-QZVP | def2-QZVP-j |
| Abweichung (Hz) | | | | |
| < -2.0 | 102 | 12 | 83 | 15 |
| -2.0 ... -1.5 | 14 | 6 | 12 | 6 |
| -1.5 ... -1.0 | 20 | 6 | 37 | 8 |
| -1.0 ... -0.5 | 31 | 20 | 47 | 34 |
| -0.5 ... 0.0 | 169 | 255 | 143 | 197 |
| 0.0 ... 0.5 | 114 | 232 | 127 | 258 |
| 0.5 ... 1.0 | 46 | 17 | 52 | 15 |
| 1.0 ... 1.5 | 13 | 8 | 24 | 12 |
| 1.5 ... 2.0 | 5 | 3 | 9 | 10 |
| > 2.0 | 60 | 15 | 39 | 18 |
| Median | 0.5234 | 0.0498 | 0.5342 | 0.0668 |
| kartesische Basisfunktionen | 49 049 | 68 511 | 49 049 | 68 511 |

Testsatz jedoch groß und sehr breit angelegt ist, sind kaum weitere problematische Fälle zu erwarten. Der entscheidende Vorteil gegenüber den pcJ-*n*-Basissätzen liegt in der Möglichkeit, mit def2-QZVP-j auch Elemente der vierten Periode berechnen zu können.

Zuletzt wird die def2-QZVP-j-Basis mit dem aug-cc-pVTZ-J-Basissatz verglichen. Eine ausgiebige Literaturrecherche ergab, dass dieser der einzige Basissatz ist, der speziell für NMR-Kopplungskonstanten modifiziert wurde und 3*d*-Elemente umfasst. Es handelt sich jedoch um eine triple- ζ -Basis, was sich sowohl an der Anzahl der Basisfunktionen (rund 40 % weniger) als auch an der Genauigkeit der Ergebnisse bemerkbar macht. Während der isotrope Anteil nur etwas schlechter als mit def2-QZVP-j beschrieben wird, zeigen sich beim anisotropen Anteil deutliche Unterschiede: Nur 50 % statt wie bei def2-QZVP-j 80 % der Kopplungen weichen weniger als 0.5 Hz vom Basissatzlimit ab. Der Median ist somit in der gleichen Größenordnung wie mit der def2-QZVP-Basis, die nicht für SSCs optimiert wurde. Auch gibt es viele große Abweichungen. Mit dem aug-cc-pVTZ-J-Basissatz beträgt die maximale Abweichung sowohl für den isotropen als auch für den anisotropen Anteil 120 Hz. Im Gegensatz zu pcJ-3 ist dies jedoch kein Einzelfall, die zweitgrößte Abweichung schlägt mit jeweils rund 90 Hz zu Buche. An all diesen Kopplungen ist Fluor beteiligt. Auch wenn der Absolutwert der Kopplungen recht

Tabelle 5.4: Verteilung der Abweichungen der Kopplungen, die mit dem def2-QZVP-j- und dem pcJ-3-Basissatz erhalten wurden, von den Resultaten mit der Referenzbasis. Es wurden die Kopplungen aller Moleküle, die ausschließlich Elemente bis Argon enthalten, außer die mit einem Absolutbetrag des isotropen bzw. anisotropen Anteils größer als 4000 Hz (mit der Referenzbasis) berücksichtigt. Weitere Informationen in Tab. 5.3.

| Berücksichtigte Kopplungen Abweichung (Hz) | Isotroper Anteil 399 | | Anisotroper Anteil 399 | |
|---|-------------------------|--------|---------------------------|--------|
| | def2-QZVP-j | pcJ-3 | def2-QZVP-j | pcJ-3 |
| < -2.0 | 2 | 8 | 1 | 5 |
| -2.0 ... -1.5 | 3 | 0 | 1 | 3 |
| -1.5 ... -1.0 | 0 | 5 | 3 | 1 |
| -1.0 ... -0.5 | 8 | 4 | 25 | 10 |
| -0.5 ... 0.0 | 182 | 173 | 140 | 136 |
| 0.0 ... 0.5 | 183 | 181 | 202 | 198 |
| 0.5 ... 1.0 | 10 | 10 | 4 | 15 |
| 1.0 ... 1.5 | 3 | 5 | 8 | 8 |
| 1.5 ... 2.0 | 0 | 2 | 5 | 3 |
| > 2.0 | 8 | 11 | 10 | 20 |
| Median | 0.0356 | 0.0245 | 0.0440 | 0.0497 |
| kartesische Basisfunktionen | 39 795 | 37 412 | 39 795 | 37 412 |

groß ist (größer als 1000 Hz), unterstreicht dies die Schwierigkeit, für Fluor geeignete Basissätze zu kreieren.

Um zu verdeutlichen, wie steil die s -Funktionen sind, die für eine genaue Beschreibung von Spin-Spin-Kopplungstensoren benötigt werden, wird die steilste s -Funktion am Kohlenstoff für verschiedene Basissätze verglichen. (Andere Elemente liefern das gleiche Bild.) Der für Energieberechnungen geeignete triple- ζ -Basissatz def2-TZVP weist als höchsten Exponenten $1.4 \cdot 10^4$ auf. Um Kopplungskonstanten verlässlich zu bestimmen, sind $2.5 \cdot 10^6$ (pcJ-2) oder gar $1.6 \cdot 10^7$ (aug-cc-pVTZ-J) nötig, also zwei bzw. drei Größenordnungen mehr. In allen drei Fällen liegt der angegebene Exponent in einer Kontraktion vor. Der def2-QZVP-Basissatz hat im Vergleich zu def2-TZVP lediglich eine steile s -Funktion mehr ($6.7 \cdot 10^4$), und diese hat das kleinste Gewicht in ihrer Kontraktion. Sie ist damit immer noch weit von pcJ-2 entfernt. Die hier erstellte def2-QZVP-j-Basis fügt unter anderem drei sehr steile s -Funktionen mit den Exponenten $5.3 \cdot 10^4$, $9.1 \cdot 10^5$ und $2.0 \cdot 10^7$ hinzu. Da sich diese nicht in einer Linearkombination befinden, erhöhen sie die Flexibilität der Wellenfunktion in diesem Bereich erheblich. Die steilste Funktion ist vergleichbar mit der in pcJ-3 ($2.7 \cdot 10^7$), diese befindet sich jedoch in einem Block kontrahierter Funktionen. Die für die statistische Auswertung verwendete Referenzbasis ist komplett dekontrahiert; ihre steilste s -Funktion hat den Exponenten $2.5 \cdot 10^7$. Dies ist im Bereich dessen, was die beiden quadruple- ζ -Basissätze aufweisen. Wie oben erwähnt konnte an kleinen Molekülen

Tabelle 5.5: Verteilung der Abweichungen der Kopplungen, die mit dem def2-QZVP-j- und dem aug-cc-pVTZ-J-Basissatz erhalten wurden, von den Resultaten mit der Referenzbasis. Es wurden nur Moleküle berücksichtigt, die ausschließlich Elemente aus den Periodenblöcken $1s$, $2p$, $3p$ und $3d$ enthalten. Kopplungen mit einem Absolutbetrag des isotropen bzw. anisotropen Anteils größer als 4000 Hz (mit der Referenzbasis) wurden nicht berücksichtigt. Weitere Informationen in Tab. 5.3.

| Berücksichtigte Kopplungen | Isotroper Anteil | | Anisotroper Anteil | |
|-----------------------------|------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | 414 | | 413 | |
| Abweichung (Hz) | def2-QZVP-j | aug-cc-pVTZ-J | def2-QZVP-j | aug-cc-pVTZ-J |
| < -2.0 | 11 | 32 | 9 | 64 |
| -2.0 ... -1.5 | 4 | 4 | 3 | 12 |
| -1.5 ... -1.0 | 3 | 4 | 6 | 14 |
| -1.0 ... -0.5 | 10 | 16 | 24 | 23 |
| -0.5 ... 0.0 | 183 | 156 | 131 | 88 |
| 0.0 ... 0.5 | 172 | 148 | 195 | 124 |
| 0.5 ... 1.0 | 14 | 26 | 13 | 18 |
| 1.0 ... 1.5 | 4 | 7 | 10 | 22 |
| 1.5 ... 2.0 | 2 | 2 | 7 | 17 |
| > 2.0 | 11 | 19 | 15 | 31 |
| Median | 0.0537 | 0.141 | 0.0662 | 0.4348 |
| kartesische Basisfunktionen | 45 642 | 27 213 | 45 642 | 27 213 |

eine größere Referenzbasis verwendet werden. Bei Verwendung dreier weiterer, steilerer Exponenten (bis $1.4 \cdot 10^8$) ändern sich die Kopplungen in den untersuchten Fällen nicht. Es ist also davon auszugehen, dass die Kopplungstensoren hinsichtlich steiler s -Funktionen konvergiert sind. Die von Jensen als Referenzbasis verwendeten unkontrahierten pcJ-4- und aug-pcJ-4-Basissätze^[210,211] weisen als höchsten Exponenten nur $1.1 \cdot 10^7$ auf, was geringer ist als bei der pcJ-3-Basis.

In diesem Abschnitt wurde dargelegt, wie der def2-QZVP-Basissatz für alle Elemente bis Krypton dergestalt erweitert wurde, dass damit NMR-Kopplungstensoren berechnet werden können. Die Genauigkeit der so erhaltenen def2-QZVP-j-Basis wurde durch Vergleich mit einer unabhängig erstellten Referenzbasis, deren Exponenten größtenteils einer even-tempered-Reihe entsprechen und mindestens den gleichen Bereich wie def2-QZVP-j abdecken, untersucht. Der hierfür verwendete Testsatz von Molekülen enthält zahlreiche verschiedene chemische Bindungssituationen aller betrachteten Elemente. Durch die Beibehaltung der Kontraktionen der def2-QZVP-Basis hält sich der Rechenaufwand in Grenzen. Die hinzugefügten Funktionen liegen bislang noch in keiner Kontraktion vor. Es bleibt noch zu untersuchen, ob diese Erweiterungen mit hinnehmbarem Genauigkeitsverlust kontrahiert werden können. Weiterhin ist eine Übertragung der Erweiterungen auf den triple- ζ -Basissatz def2-TZVP wünschenswert, da durch die geringere Anzahl an Basisfunktionen größere Systeme mit hoffentlich immer noch guter Ge-

nauigkeit zugänglich werden. Dies ermöglicht die Berechnung von Komplexen mit 3d-Metallen und großen organischen Liganden mit Heteroatomen aus der vierten Periode, zum Beispiel bromsubstituierte Porphyrine^[237] oder Corrole.^[238]

5.2 *Locally dense basis sets*

Um NMR-Kopplungen zuverlässig beschreiben zu können, werden spezielle Basissätze benötigt. Diese sind erheblich größer als gewöhnlich verwendete Basissätze; der oben konstruierte def2-QZVP-j-Basissatz besitzt beispielsweise rund 40 % mehr Basisfunktionen als der def2-QZVP-Basissatz. Es ist anzunehmen, dass ein solcher Basissatz nur an den koppelnden Atomen und in deren unmittelbarer Umgebung benötigt wird. Die Atome, deren Kopplung jeweils betrachtet wird, werden in Anlehnung an Ref. 239 „Fokusatome“ genannt. Für Atome fernab dieser Fokusatome könnte dann ein kleinerer Basissatz verwendet werden.

Diese Idee wird bei chemischen Abschirmungskonstanten schon lange angewandt.^[239–245] Sie trägt den Namen *Locally dense basis sets* (LDBS), da lokal (am Fokusatom oder in dessen Umgebung) ein „dichter“ Basissatz (mit mehr Basisfunktionen; anfangs wurden noch keine speziell für chemische Abschirmungen entwickelten Basissätze benutzt) verwendet wird.^[242] Für chemische Abschirmungen wurde die Qualität dieser Näherung an organische Moleküle unter Verwendung verschiedener Definitionen der lokalen Umgebung und verschiedener Basissätze untersucht.^[239] Zwar wurde das LDBS-Schema bei der Berechnung von SSCCs aufgegriffen,^[200,246–250] eine genauere Untersuchung dieses Ansatzes für SSCCs wurde jedoch erst vom Autor dieser Dissertation durchgeführt.^[155] Unter anderem war zu evaluieren, ob Atome zwischen den beiden Kopplungspartnern gesondert behandelt werden müssen („zwischen“ meint im Sinne des Bindungsgerüsts).

Als Testsatz wurden 15 Moleküle^[155,251] gewählt, die teilweise ungewöhnliche Bindungssituationen abbilden. Die Moleküle sind in Abb. 5.1 dargestellt, die kartesische Koordinaten des Testsatzes sind im digitalen Anhang dieser Dissertation^[217] aufgeführt. Darin enthalten sind kleine Cluster (Al_4Me_4 und B_4Me_4), Systeme mit mehreren Ringen (Adamanthan, Bicyclo[1.1.1]pentan und Naphthalin) und Verbindungen mit koordinativen Bindungen ($\text{AlH}_2\text{PMe}_2\text{CF}_3^+$ und $\text{EtMgCl} \cdot 2 \text{THF}$). Es ist in solchen Fällen nicht immer direkt offensichtlich, welche Atome benachbart sind und welche Atome sich zwischen den Fokusatomen befinden.

Für die anfängliche Untersuchung wurde für die Fokusatome und den Bereich um sie herum und zwischen ihnen (im Folgenden Fokusgruppe genannt) der pcJ-2-Basissatz^[210–212] als „dichte“ Basis gewählt. Für die übrigen Atome wurde die kleinere Basis pcJ-1 verwendet. Alle Moleküle des Testsatzes zusammengenommen besitzen 8663 Basisfunktionen, wenn an allen Atomen die pcJ-2-Basis eingesetzt wird, aber nur 3891 Basisfunktionen, wenn überall die pcJ-1-

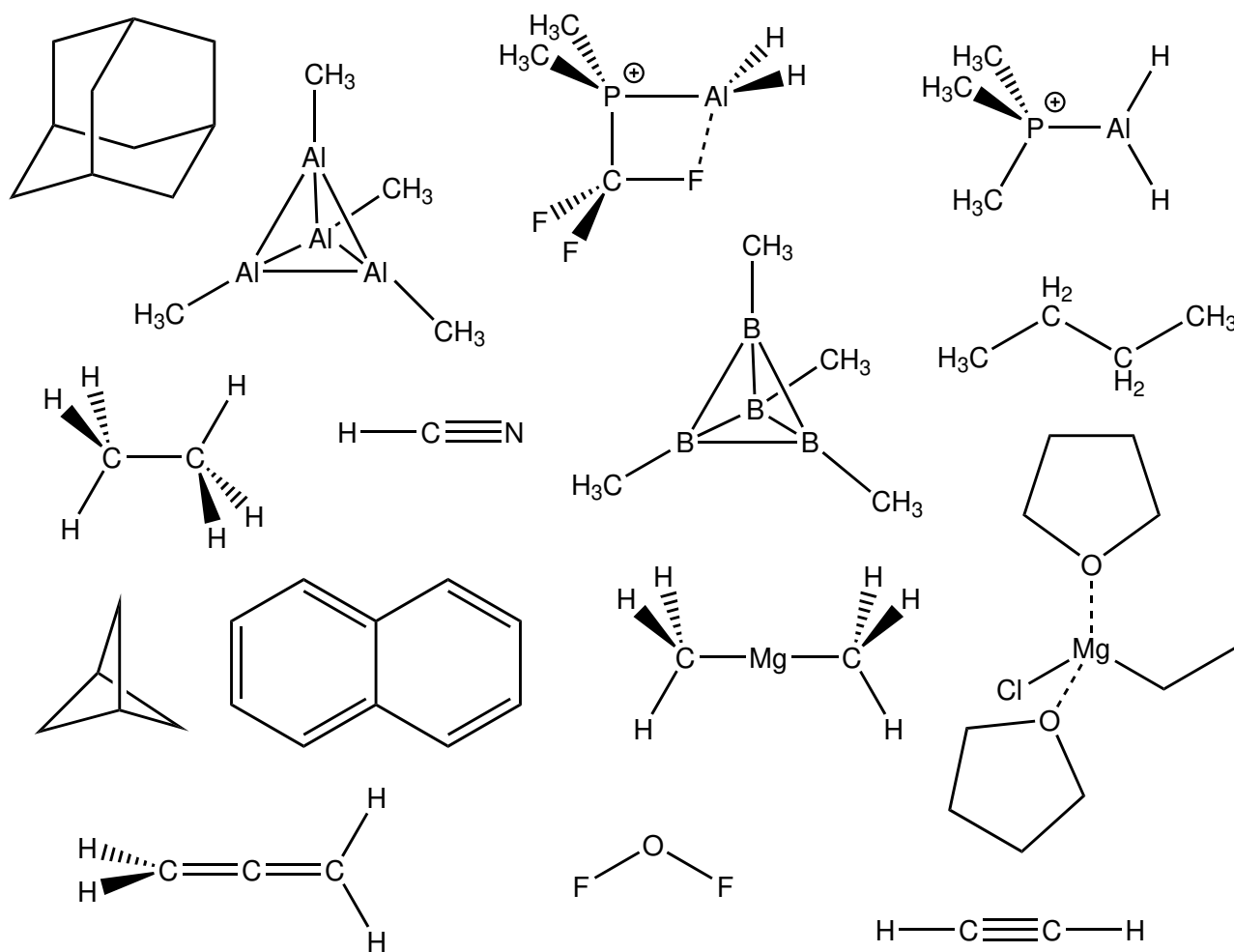


Abbildung 5.1: Systeme, an denen verschiedene Varianten von *locally dense basis sets* untersucht wurden.

Basis verwendet wird. Durch geschickt gewählte Fokusgruppen besteht die Möglichkeit, etwa die Hälfte der Basisfunktionen einzusparen.

In einem ersten Schritt sollte Klarheit über die notwendige Größe der Fokusgruppe gewonnen werden. In den Tabellen B.3 und B.4 sind die untersuchten Fokusgruppen detailliert aufgeführt. Der Referenzwert der SSCC, den es zu erreichen galt, ist durch die Verwendung der pcJ-2-Basis an allen Atomen gegeben. Die Berechnungen wurden mit dem TPSS-Funktional^[252] durchgeführt; es wurden Gitter^[236] der Größe 3 verwendet. Das SCF-Verfahren wurde beendet, wenn die Energieänderung weniger als $10^{-8} E_h$ betrug. Die Residuumsnorm in den Antwortgleichungen wurde auf 10^{-8} konvergiert.

In Tab. 5.6 sind einige Kopplungskonstanten benachbarter Atome aufgeführt, der komplette Datensatz befindet sich im Anhang in Tab. B.1. Da eine Mischung aus den pcJ-1- und pcJ-2-Basissätzen verwendet wird, ist zu erwarten, dass die damit erhaltenen Kopplungen zwischen diesen beiden Werten liegen. Bei Benzol ist dies erfüllt. Es ist bereits ausreichend, die pcJ-2-

Tabelle 5.6: Eine Auswahl von 1J -Kopplungskonstanten (berechnet mit dem TPSS-Funktional), die zur Bestimmung der Fokusgruppe herangezogen wurden, der komplette Datensatz befindet sich in Tab. B.1. Die Spalte „Atome“ gibt die beiden Fokusatome an. Die Nummerierung bezieht sich auf die Reihenfolge der kartesischen Koordinaten.^[155] „Ref.“ ist die mit der Referenzbasis (pcJ-2) erhaltene Kopplungskonstante in Hertz. Die folgenden Spalten beinhalten die Differenz zur Referenz. Sie wurden erhalten, indem entweder nirgends („pcJ-1“) oder nur an den Fokusatomen oder an deren Nachbarn oder am „Kern“ des jeweiligen Moleküls (Kohlenstoffatome in Benzol, Bor bzw. Aluminium in B_4Me_4 und Al_4Me_4) oder am Methylliganden (nur der, dessen Kohlenstoff an der Kopplung beteiligt ist) die pcJ-2-Basis verwendet wurde. In den letzten drei Spalten besitzen die Fokusatome immer die pcJ-2-Basis. Eine detaillierte Auflistung der Atome mit pcJ-2-Basissatz ist in Tab. B.3 zu finden.

| Molekül | Atome | Art | Ref. | pcJ-1 | Atome | Nachbarn | Kern | Ligand |
|----------------|-------|--------------|-------|-------|-------|----------|-------|--------|
| Benzol | 1–2 | $^1J_{CC}$ | 55.71 | +3.96 | +0.10 | +0.07 | +0.16 | – |
| B_4Me_4 | 1–6 | $^1J_{BB}$ | 14.11 | +1.20 | –0.09 | +0.02 | –0.02 | – |
| B_4Me_4 | 1–2 | $^1J_{BC}$ | 59.56 | +0.66 | +0.01 | –0.03 | +0.01 | –0.04 |
| Al_4Me_4 | 1–6 | $^1J_{AlAl}$ | 15.78 | +1.02 | +0.66 | +0.37 | +0.35 | – |
| Al_4Me_4 | 1–2 | $^1J_{AlC}$ | 38.68 | +0.23 | +1.28 | +0.22 | +0.23 | +1.23 |
| EtMgCl · 2 THF | 1–2 | $^1J_{MgCl}$ | 2.28 | +0.42 | +0.07 | +0.06 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–10 | $^1J_{MgO}$ | –1.33 | –0.23 | –0.06 | – | – | – |

Basis nur an den beiden Kohlenstoffatomen zu platzieren, um deren Kopplungskonstante auf 0.1 Hz genau zu beschreiben. Diese Abweichung ist deutlich geringer als der Unterschied zum B3LYP-Funktional,^[71,222–224] rund 3 Hz. Die Differenz zwischen der pcJ-1- und der pcJ-2-Basis beträgt etwa 4 Hz. Mit rund 25 % mehr kartesischen Basisfunktionen wird in diesem Fall annähernd die Güte eines mehr als doppelt so großen Basissatzes erreicht. Eine Vergrößerung des Fokusbereichs bringt keine signifikante Verbesserung. Das Einbeziehen aller Kohlenstoffatome vergrößert die Abweichung gar leicht. $^1J_{BB}$ im tetraedrischen B_4Me_4 (die Methylgruppen befinden sich jeweils an den Boratomen) wird leicht unterschätzt, wenn die pcJ-2-Basis nur an den Fokusatomen verwendet wird (mit dem pcJ-1-Basissatz wird ein zu großer Wert erhalten). Die Abweichung kann verringert werden, wenn für alle Boratome oder zusätzlich noch für zwei Kohlenstoffatome die pcJ-2-Basis genutzt wird. Die B–C-Kopplung in diesem System wird bereits dann hervorragend beschrieben, wenn der Fokusbereich lediglich die beiden Fokusatome umfasst. Beim strukturell analog gebauten Al_4Me_4 trifft dies nicht zu. Die Abweichung der $^1J_{AlAl}$ -Kopplungskonstante mit der pcJ-1-Basis von der Referenz wird lediglich um ein Drittel reduziert, wenn die beiden Fokusatome mit dem pcJ-2-Basissatz versehen werden. Eine Ausweitung des Fokusbereichs auf die beiden anderen Aluminiumatome verringert die Abweichung um ein weiteres Drittel. Die Differenz zwischen der mit TPSS und der mit B3LYP berechneten $^1J_{AlAl}$ -Kopplungskonstanten beträgt 16 Hz und somit mehr als eine Größenordnung größer als die Abweichung durch das LDBS-Schema. Bei der Al–C-Kopplung zeigt sich die Besonderheit, dass die Abweichung von der Referenz größer ist, wenn an den Fokusatomen die pcJ-2-Ba-

Tabelle 5.7: Eine Auswahl von 3J - und 4J -Kopplungskonstanten, die zur Bestimmung der Fokusgruppe herangezogen wurden, der komplette Datensatz befindet sich in Tab. B.2. Die Spalte „Pfad“ gibt die Differenz zur Referenz an, wenn für die beiden Fokusatome und einen möglichst kurzen Pfad entlang von Bindungen zwischen ihnen der pcJ-2-Basissatz verwendet wird. Die übrigen Spalten sind in Tab. 5.6 erklärt. Eine detaillierte Auflistung der Atome mit pcJ-2-Basissatz ist in Tab. B.4 zu finden.

| Molekül | Atome | Art | Ref. | pcJ-1 | Atome | Pfad | Nachbarn | Kern |
|----------------------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|
| Benzol | 1–4 | $^3J_{CC}$ | 10.39 | −0.41 | −0.03 | −0.02 | −0.02 | −0.00 |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 2–13 | $^4J_{HH}$ | 22.18 | −1.53 | −0.35 | −0.05 | −0.09 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–8 | $^4J_{HH}$ | 11.60 | −0.71 | −0.20 | −0.03 | −0.06 | – |
| Allen | 3–6 | $^4J_{HH}$ | −8.44 | −0.23 | −0.17 | −0.04 | −0.04 | – |
| Naphthalin | 11–12 | $^3J_{HH}$ | 8.90 | −0.35 | −0.08 | – | +0.03 | – |

sis verwendet wird, als wenn die ganze Verbindung mit dem pcJ-1-Basissatz gerechnet wird. Die Abweichung (1.28 Hz) ist dann vergleichbar mit dem Unterschied zu B3LYP (1.31 Hz mit der pcJ-2-Basis). Diese Anomalie kann behoben werden, indem alle Aluminiumatome mit dem pcJ-2-Basissatz berechnet werden. Doch selbst in diesem Fall wird das pcJ-1-Ergebnis nicht übertroffen. Erst die Erweiterung des Fokusbereichs auf alle Aluminium- und Kohlenstoffatome liefert eine darüber hinausgehende Verbesserung (Abweichung 0.10 Hz), doch in diesem Fall ist die Ersparnis an Basisfunktionen gering. Es ist zu vermuten, dass die Aluminiumverbindung empfindlich auf unbalancierte Basissätze reagiert. Die Kopplungen des Magnesiumatoms mit seinen Nachbarn in $\text{EtMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$ (die beiden Tetrahydrofuranmoleküle sind über ihr Sauerstoffatom an Magnesium koordiniert, sie sind nicht komplett symmetrisch angeordnet) werden wiederum mit geringer Abweichung von der Referenz wiedergegeben, wenn der pcJ-2-Basissatz nur an den jeweiligen Fokusatomen eingesetzt wird.

Außerdem wurden Kopplungen über mehr als eine Bindung betrachtet. Hierbei gibt es die Möglichkeit, Atome zwischen den Kopplungspartnern gesondert zu behandeln. Für den vorliegenden Testsatz wurde untersucht, ob es eine Verbesserung bringt, die Atome entlang eines Pfads zwischen den Fokusatomen mit dem größeren pcJ-2-Basissatz zu versehen. Als „Pfad“ wurde hierbei eine möglichst kurze Abfolge von Atomen, die untereinander und mit den Fokusatomen über chemische Bindungen, Wasserstoffbrücken oder koordinativ verbunden sind. Gibt es mehrere solcher Pfade, wurden nur bei den Atomen entlang eines Pfads die pcJ-2-Basis verwendet. Bei der $^3J_{CC}$ -Kopplung in Benzol heißt das beispielsweise, dass vier Kohlenstoffatome, die einen Halbring bilden, mit der pcJ-2-Basis berechnet wurden. Wie aus Tab. 5.7 ersichtlich, ist das in diesem Fall nicht nötig. Die pcJ-2-Basis genügt an den Fokusatomen, um das pcJ-2-Ergebnis zu reproduzieren. Bei den angegebenen $^4J_{HH}$ -Kopplungskonstanten ist eine deutliche Verbesserung bemerkbar, wenn die Nachbarn berücksichtigt werden. Da es sich hierbei um Wasserstoffatome mit jeweils nur einem Bindungspartner handelt, schließt die Pfad-Methode stets nur zusätzliche Atome ein, nie weniger. Dies bringt jedoch keinen merklichen Vorteil.

Bei Naphthalin wird mit der pcJ-2-Basis an den Fokusatomen eine kleine Abweichung von der Referenz erhalten. Die zusätzliche Berücksichtigung der benachbarten Kohlenstoffatome bringt eine leichte Verbesserung.

Diese Untersuchung hat gezeigt, dass es ohne großen Genauigkeitsverlust möglich ist, verschiedene Basissätze zu mischen. In den meisten Fällen genügt es, den größeren Basissatz nur an den Fokusatomen zu verwenden. Statt 8663 Basisfunktionen werden dann nur 4580 Basisfunktionen (Mittelwert über die verschiedenen Kopplungen in jedem Molekül) benötigt, also rund die Hälfte. Dies ist zugleich die günstigste (da dies den minimalen Fokusbereich darstellt) und einfachste (da die Fokusatome bekannt sind und nicht erst Nachbarn ermittelt werden müssen) Methode. Gleichzeitig wurden auch die Grenzen deutlich, die bei der praktischen Anwendung zu berücksichtigen sind. Sind Wasserstoffatome an der Kopplung beteiligt, kann es hilfreich sein, an deren Nachbarn ebenfalls den größeren Basissatz zu verwenden. Bei Al_4Me_4 war keine der gefundenen Möglichkeiten zufriedenstellend. Für Metallcluster sind also detailliertere Studien notwendig.

In einem zweiten Schritt wurde untersucht, welche Basissatzkombinationen verwendet werden können. Der gleiche Testsatz wurde hierzu zusätzlich zu TPSS auch mit B3LYP^[71,222–224] gerechnet. Die übrigen Parameter wurden beibehalten. Sowohl der isotrope als auch der anisotrope Anteil wurden betrachtet. Die Ergebnisse wurden bereits in Ref. 155 veröffentlicht. Die Ergebnisse der einzelnen Rechnungen sind in einem maschinenlesbaren Format (CSV-Datei, *comma-separated values*) im digitalen Anhang dieser Dissertation^[217] zu finden. Als großer Basissatz an den Fokusatomen wurden pcJ-3 und pcJ-2 gewählt. Die übrigen Atome wurden mit den kleineren Basissätzen der pcJ-*n*-Reihe versehen. Aufgrund seines großen Fehlers^[210] wurde der pcJ-0-Basissatz nicht berücksichtigt. Die so erhaltenen Kombinationen werden im Folgenden pcJ-*n*/*m* mit $n < m$ genannt. In Verbindung mit pcJ-2 wurden außerdem die Basissätze def2-SVP und def2-TZVP getestet. Bei def2-TZVP handelt es sich zwar ebenfalls um einen triple- ζ -Basissatz, jedoch mit weniger Funktionen, da die beiden def2-Basissätze keine Erweiterungen zur Berechnung von NMR-Parametern besitzen. Diese Kombinationen werden XVP/pcJ-2 ($X = \text{S}, \text{TZ}$) genannt. Die Ergebnisse, die mit den LDBS erhalten werden, werden mit einer Referenzbasis verglichen. Hierfür wird der Basissatz der Fokusatome (pcJ-2 oder pcJ-3) für alle Atome eines Moleküls verwendet. Die Resultate einer höherwertigen Basis können nicht erwartet werden.

In Tab. 5.8 sind die Resultate dargestellt. Die beiden untersuchten Funktionale weisen sehr ähnliche Abweichungen von der jeweiligen Referenzbasis auf. Auch untereinander stimmen sie sehr gut überein. Mit dem pcJ-3-Basissatz unterscheiden sich die erhaltenen Kopplungen in nur rund einem Fünftel der Fälle um mehr als 5 Hz; bei kleineren Basissätzen wird die Übereinstimmung etwas geringer. Der größte Unterschied zwischen den Funktionalen beträgt 82 Hz bei den isotropen Anteilen und 239 Hz bei den anisotropen Anteilen (beide Male $^1J_{\text{FO}}$ in OF_2) und ist weitestgehend unabhängig von der verwendeten Basissatzkombination. Diese Ähnlichkeit

Tabelle 5.8: Untersuchung verschiedener Basissatzkombinationen für das LDBS-Schema. An den Fokusatomen wurde jeweils eine größere Basis verwendet als für die restlichen Atome. Als Referenzergebnis diente eine Rechnung, in der dieser größere Basissatz für alle Atome verwendet wurde. Angegeben sind die betragsmäßig größte Abweichung vom Referenzergebnis in Hertz (erste Zahl) und die Anzahl der 51 Kopplungen, die mehr als 0.1 Hz vom Referenzergebnis abweicht (zweite Zahl).

| Basis an Fokusatomen Basis für Rest | pcJ-2 | | | pcJ-3 | |
|--|----------|----------|-----------|---------|---------|
| | def2-SVP | pcJ-1 | def2-TZVP | pcJ-1 | pcJ-2 |
| TPSS, Isotropie | -57.5/47 | -12.2/25 | -12.2/29 | 8.1/26 | 1.1/15 |
| B3LYP, Isotropie | -54.3/45 | -10.6/24 | -11.5/29 | 11.0/25 | 1.1/15 |
| TPSS, Anisotropie | 18.8/40 | 14.6/29 | 6.1/31 | 9.7/29 | -0.8/13 |
| B3LYP, Anisotropie | 22.0/40 | 16.2/27 | 7.8/28 | 11.4/30 | -0.7/12 |

bei zwei grundsätzlich verschiedenen Funktionalen (TPSS ist ein *meta*-GGA-Funktional ohne Hartree-Fock-Austausch, B3LYP ist ein GGA-Funktional mit Hartree-Fock-Austausch) lässt es plausibel erscheinen, dass auch bei anderen Funktionalen, die hier nicht untersucht wurden, keine signifikant anderen Ergebnisse erhalten werden.

Bei Beibehaltung des Funktionals und Basis an den Fokusatomen sind die Unterschiede deutlich geringer. Die größte Abweichung bei den hier untersuchten Basissatzkombinationen für LDBS von der jeweiligen Referenzbasis tritt bei ${}^2J_{\text{FF}}^{\text{iso}}$ in OF_2 auf. def2-SVP/pcJ-2 weicht in diesem Fall um 57 Hz (TPSS) bzw. 54 Hz (B3LYP) vom pcJ-2-Referenzwert ab. So große Abweichler dominieren Mittelwerte und Standardabweichungen und machen sie bedeutungslos. Die Fehlerverteilung lässt sich nicht sinnvoll durch eine Gauß-Funktion modellieren. Stattdessen wird die Anzahl der Kopplungen, die mehr als 0.1 Hz vom Referenzwert abweichen, zur Beurteilung der Güte der LDBS-Schemata herangezogen. Mit diesem Grenzwert wird eine gute Auflösung erhalten; zwischen 12 und 47 der 51 Kopplungen liegen außerhalb dieses Fensters.

Am schlechtesten schneidet def2-SVP/pcJ-2 ab. Nahezu alle Kopplungen sind mehr als 0.1 Hz vom pcJ-2-Ergebnis entfernt. Auch die maximalen Abweichungen sind die größten aller untersuchten Kombinationen. pcJ-1/2 und def2-TZVP/pcJ-2 liefern bei vergleichbarer Größe ähnlich gute Ergebnisse. Bei Verwendung der def2-TZVP-Basis weichen die Isotropien etwas weiter vom pcJ-2-Resultat ab, dafür ist die maximale Abweichung des anisotropen Anteils geringer als mit pcJ-1. Die Kombination pcJ-1/3 weist etwa gleich viele Abweichungen größer als 0.1 Hz auf wie pcJ-1/2, der Maximalfehler ist etwas geringer. Zu beachten ist jedoch, dass sich diese Werte auf unterschiedliche Referenzwerte beziehen: Im einen Fall wurde für alle Atome die pcJ-2-Basis, im anderen die pcJ-3-Basis verwendet. Der pcJ-1-Basissatz ist also gleichermaßen geeignet, um mit pcJ-2 oder pcJ-3 an den Fokusatomen kombiniert zu werden. Deutlich präzisere Resultate, die aber auch mehr Basisfunktionen erfordern, lassen sich mit pcJ-2/3 erzielen. Rund drei Viertel der Kopplungen weichen weniger als 0.1 Hz vom pcJ-3-

Ergebnis ab und nur eine einzige Kopplungskonstante (${}^2J_{\text{AlC}}$ in Al_4Me_4) weicht mehr als 1 Hz ab.

Die durchgeführte Studie zeigt, dass das LDBS-Schema für Dichtefunktionale auch auf Spin-Spin-Kopplungstensoren angewandt werden kann. Der dadurch eingeführte Fehler ist geringer als die Abweichung zwischen zwei verschiedenen Funktionalen. Zwischen dem isotropen und dem anisotropen Anteil zeigt sich kein signifikanter Unterschied. Die Kombinationen pcJ-1/2 und def2-TZVP/pcJ-2 liefern Resultate, deren Abweichung die üblichen Unsicherheiten bei DFT-Rechnungen nicht überschreiten. Mit nur unwesentlich mehr Rechenaufwand kann mit der Kombination pcJ-1/3 das pcJ-3-Ergebnis mit der gleichen Güte reproduziert werden. Die Kombination pcJ-2/3 liefert Ergebnisse in nahezu quadruple- ζ -Qualität zum Preis einer triple- ζ -Rechnung.

5.3 Untersuchung zweikomponentiger Basissätze

In den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels wurden Basissätze für nichtrelativistische Rechnungen diskutiert. Es ist jedoch bekannt, dass bei zweikomponentigen Rechnungen größere Basissätze benötigt werden, die in der Lage sind, Effekte der Spin-Bahn-Kopplung darzustellen. In diesem Abschnitt wird exemplarisch an Tetrelalkinen untersucht, inwiefern Basissätze, die für Energien^[213,218] (x2c-TZVPall-2c, x2c-QZVPall-2c) und NMR-Abschirmungskonstanten^[213] (x2c-QZVPall-2c-s) erstellt wurden, zur Berechnung von SSCCs geeignet sind. Außerdem werden die häufig zur Berechnung von SSCCs verwendeten CVXZ-Basissätze ($X = \text{D}, \text{T}, \text{Q}$) in den Vergleich einbezogen. Hierbei wird der CVXZ-Basissatz^[253–255] für die schweren Elemente (Ge, Sn, Pb), cc-pCVXZ^[189,190,256,257] für C und Si sowie cc-pVXZ^[189] für H verwendet, allesamt in dekontrahierter Form. Das Basissatzlimit wird durch die even-tempered-Referenzbasis aus Ref. 213 modelliert. Die Koordinaten der Systeme $\text{Tt}(\text{CCMe})_4$, $\text{Me}_2\text{Tt}(\text{CCMe})_2$ und Me_3TtCCH für $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ wurden aus Ref. 258 entnommen. Die Strukturen sind nicht komplett symmetrisch; von chemisch äquivalenten Kopplungen wurde daher der Mittelwert genommen. Die Rechnungen wurden mit dem PBE-Funktional^[221] und dem Gitter 4a^[236,259] unter Verwendung des Modells endlicher Atomkerne^[49,122] durchgeführt. Die Energie der Wellenfunktion wurde auf $10^{-8} E_h$ und die Elektronendichte auf eine mittlere quadratische Abweichung von 10^{-8} konvergiert. Die Residuumsnormen in den Zweielektronen-Antwortgleichungen wurden auf 10^{-6} konvergiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.9 dargestellt und wurden bereits in Ref. 97 veröffentlicht.

Die Abweichungen von der Referenzbasis liegen meist im einstelligen Prozentbereich. Einzige Ausnahme hiervon sind die $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Kopplung und die $\text{Pb}-\text{CH}_3$ -Kopplung, deren Abweichung mit der x2c-TZVPall-2c-Basis über 10 % beträgt. Eine deutliche Verbesserung wird durch x2c-QZVPall-2c erreicht, mit ihr wird (mit einer Ausnahme) das Basissatzlimit bis auf 3 % erreicht.

Tabelle 5.9: Vergleich verschiedener Basissätze bei der Berechnung von $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplungskonstanten (in Hertz) von Tetrelalkinen unter Verwendung des PBE-Funktional. Als Referenzbasis („Ref.“) dient der Basissatz aus Ref. 213. Mit diesem Basissatz sind die Gesamtwerte der Kopplungskonstanten angegeben, bei den weiteren Kopplungskonstanten sind nur die Differenzen zur Referenzbasis aufgeführt. „TZVP“, „QZVP“ und „QZVP-s“ stehen für die Basissätze x2c-TZVPall-2c, x2c-QZVPall-2c und x2c-QZVPall-2c-s. Die CVXZ-Basissätze sind im Text erklärt. Die letzte Zeile listet die Anzahl an sphärischen Basisfunktionen, summiert für alle zwölf Moleküle.

| | | Ref. | TZVP | QZVP | QZVP-s | CVDZ | CVTZ | CVQZ |
|---------------------------------------|--------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si(CCMe) ₄ | Si-CC | -122.99 | +13.35 | +1.05 | +1.28 | +5.60 | +6.43 | +3.26 |
| Ge(CCMe) ₄ | Ge-CC | -52.46 | -0.36 | +0.84 | +0.87 | +1.50 | +2.00 | +0.92 |
| Sn(CCMe) ₄ | Sn-CC | -1033.25 | +14.67 | +9.64 | +9.59 | +39.23 | +40.35 | +19.08 |
| Pb(CCMe) ₄ | Pb-CC | 1313.83 | -35.96 | -17.72 | -17.25 | -51.07 | -52.32 | -23.24 |
| Me ₂ Si(CCMe) ₂ | Si-CH ₃ | -47.96 | +2.35 | +0.72 | +0.90 | +1.81 | +2.65 | +1.27 |
| | Si-CC | -91.86 | +10.77 | +0.88 | +1.08 | +3.04 | +4.84 | +2.54 |
| Me ₂ Ge(CCMe) ₂ | Ge-CH ₃ | -15.50 | +0.60 | +0.36 | +0.45 | -0.04 | +0.58 | +0.23 |
| | Ge-CC | -28.85 | -0.08 | +0.59 | +0.61 | -0.20 | +1.02 | +0.52 |
| Me ₂ Sn(CCMe) ₂ | Sn-CH ₃ | -294.65 | +5.16 | +4.98 | +6.21 | +8.87 | +11.71 | +4.35 |
| | Sn-CC | -453.98 | +7.88 | +3.91 | +3.92 | +2.08 | +15.01 | +8.32 |
| Me ₂ Pb(CCMe) ₂ | Pb-CH ₃ | 216.20 | -22.56 | -5.74 | -9.31 | -2.56 | -8.68 | -1.94 |
| | Pb-CC | -186.52 | +4.62 | +0.93 | +1.36 | +52.52 | +14.02 | +5.20 |
| Me ₃ SiCCH | Si-CH ₃ | -41.92 | +1.61 | +0.67 | +0.82 | +1.16 | +2.28 | +1.10 |
| | Si-CC | -69.29 | +9.01 | +0.60 | +0.82 | +1.11 | +3.48 | +1.86 |
| Me ₃ GeCCH | Ge-CH ₃ | -11.53 | +0.58 | +0.31 | +0.38 | -0.34 | +0.41 | +0.17 |
| | Ge-CC | -16.25 | +0.00 | +0.41 | +0.46 | -1.23 | +0.44 | +0.28 |
| Me ₃ SnCCH | Sn-CH ₃ | -201.12 | +2.12 | +4.25 | +4.85 | +1.29 | +7.13 | +2.58 |
| | Sn-CC | -183.35 | +5.85 | -0.14 | +0.19 | -15.21 | +2.45 | +3.32 |
| Me ₃ PbCCH | Pb-CH ₃ | 36.01 | -9.69 | -3.60 | -6.02 | +11.24 | -0.33 | +0.87 |
| | Pb-CC | -565.38 | +18.05 | +6.61 | +6.60 | +72.75 | +31.52 | +13.00 |
| Summe Basisfunktionen | | 32 299 | 4750 | 11 214 | 11 922 | 5344 | 9806 | 16 695 |

Die für NMR-Abschirmungskonstanten konstruierte Basis x2c-QZVPall-2c-s enthält zusätzlich steile *p*-Funktionen, für SSCs sind diese Hinzufügungen jedoch kontraproduktiv. Bei der CVDZ-Basissatzkombination handelt es sich nur um double- ζ -Basissätze, doch haben sie mehr Basisfunktionen als x2c-TZVPall-2c. Die Differenz zum Basissatzlimit ist jedoch die größte der hier untersuchten Basissätze. Die größte Abweichung tritt bei Pb-C \equiv C in Me₃PbCCH mit 73 Hz auf. CVTZ, von der Größe am ehesten mit x2c-QZVPall-2c vergleichbar, weist eine etwa doppelt so große mittlere absolute prozentuale Abweichung wie x2c-QZVPall-2c auf. Diese ist bei x2c-QZVPall-2c vergleichbar mit CVQZ, etwa 2%. Letzterer Basissatz ist jedoch rund 50% größer. Von den untersuchten Basissätzen gelingt es nur mit CVTZ und CVQZ, die Pb-CH₃-

Kopplung in Me_3PbCCH annähernd korrekt vorherzusagen. Im vorliegenden Testsatz hat sich diese Kopplung als die problematischste erwiesen.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass zweikomponentige energieoptimierte Basissätze für Kopplungskonstanten besser geeignet sind als ihr nichtrelativistisches Pendant. Die $x2c$ -Basissätze schneiden hierbei besser ab als die CVXZ -Kombinationen gleicher Größe. Die Genauigkeit von Basissätzen, die auf SSCs zugeschnitten sind, können sie jedoch nicht erreichen. Untersuchungen an einem größeren Testsatz sowie das Erstellen geeigneter Erweiterungen sind daher noch ausstehend.

Kapitel 6

Einfluss von Näherungen

6.1 Näherungen des Hartree-Fock-Austauschs

Bei nichtrelativistischen Rechnungen ist bei Verwendung der Hartree-Fock-Methode (HF) oder von Hybridfunktionalen die Berechnung des Hartree-Fock-Austauschs der rechenzeitaufwändigste Schritt. Wie bereits in den Abschnitten 3.3 und 3.4 erläutert, gibt es Näherungen, die den Aufwand reduzieren. Der dadurch eingeführte Fehler auf NMR-Kopplungen soll in diesem Abschnitt untersucht werden. Die Anwendung der Zerlegung der Einheit für K (RI- K) oder der seminumerischen Integration des Austauschs (sn- K) beim SCF-Verfahren liefert nur eine genäherte Wellenfunktion. Die damit verbundenen Folgefehler bei der Berechnung von Eigenschaften, die empfindlich auf Ungenauigkeiten der Wellenfunktion reagieren, rechtfertigen die Aufwandsersparnis im SCF-Verfahren oft nicht;^[155] siehe hierzu auch Tab. 6.3 am Ende dieses Abschnitts. Die angesprochenen Näherungen werden daher nur beim Lösen der Antwortgleichung, Gl. (2.164), verwendet.

Als Testsystem wird α -D-Glucose verwendet, deren Koordinaten mittels SWEET^[260] erhalten wurden. Die Berechnung erfolgte auf HF/pcJ-2-Niveau.^[210,211] Zwar liefert das Hartree-Fock-Verfahren im Allgemeinen keine zuverlässigen Werte für NMR-Kopplungskonstanten (SSCCs),^[129,140,228] doch das spielt bei dieser technischen Untersuchung keine Rolle. Bei dieser Methode entfällt die numerische Integration des XC-Kernels, was eine weitere Näherung darstellen und die Untersuchung unnötig verkomplizieren würde. Zudem treten Abweichungen deutlicher zutage als bei Hybridfunktionalen, die üblicherweise einen HF-Austausch-Anteil von 20 % bis 25 % besitzen.^[72] Die Energie der Wellenfunktion wurde auf $10^{-8} E_h$ konvergiert, dabei wurde das multipol-beschleunigte^[261] RI- J -Verfahren (MARI- J) mit einer geeigneten Auxiliärbasis^[151] verwendet. Die Verwendung von MARI- J zur Bestimmung der Wellenfunktion hat keinen relevanten Einfluss auf Eigenschaften.^[34,262] Die Residuumsnorm der 276 Kopplungstensoren wurde auf 10^{-6} konvergiert. Der HF-Austausch kann exakt berechnet werden; dies dient als Referenzwert. Die angegebenen Rechenzeiten wurden unter Verwendung eines Kerns

Tabelle 6.1: Fehler durch die seminumerische Integration des Austausches für die 276 Kopplungskonstanten von α -D-Glucose auf HF/pcJ-2-Niveau. Hierbei bezeichnet „RMSE“ die Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fehler. Alle Fehler sind in Hertz angegeben. Die Bezeichnungen der Gittergrößen orientieren sich an der üblichen TURBOMOLE-Konvention;^[157,236] als Referenzwert dient die exakte Berechnung. Die Kopplungen liegen auf vier Nachkommastellen gerundet vor. Die Rechenzeit ist in Stunden angegeben, die exakte Berechnung dauert 19.0 h.

| Gittergröße | Maximaler Fehler | | RMSE | | Rechenzeit | Gitterpunkte |
|-------------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------------|
| | isotrop | anisotrop | isotrop | anisotrop | | |
| -2 | 4.0647 | -2.2018 | 0.647 188 | 0.349 440 | 1.6 | 7679 |
| -1 | -1.0391 | -0.3554 | 0.127 868 | 0.046 909 | 2.7 | 12 292 |
| 0 | 0.3890 | 0.1571 | 0.041 078 | 0.020 731 | 3.7 | 17 215 |
| 1 | -0.0272 | -0.0476 | 0.003 878 | 0.004 358 | 5.7 | 30 797 |
| 2 | 0.0045 | 0.0199 | 0.000 700 | 0.001 316 | 11.5 | 63 130 |
| 3 | 0.0013 | 0.0045 | 0.000 187 | 0.000 320 | 19.8 | 114 255 |
| 4 | 0.0004 | -0.0006 | 0.000 061 | 0.000 055 | 40.4 | 228 658 |
| 5 | 0.0001 | -0.0006 | 0.000 023 | 0.000 045 | 65.5 | 368 399 |

auf einer Intel Xeon CPU E5-2687W v2 (3.40 GHz) erhalten. Die im Folgenden präsentierten Befunde sind zum Teil auch in in Ref. 155 dargelegt.

In Tab. 6.1 ist eine Zusammenfassung der Abweichungen der isotropen und der anisotropen Anteile vom Referenzwert für verschiedene sn - K -Gittergrößen^[157,236] dargestellt. Sowohl der Maximalfehler als auch die Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fehler (root mean square error, RMSE) nehmen mit jeder Gittergröße um den Faktor 3 bis 5 ab. Das kleinste verfügbare Gitter, -2, liefert einen Fehler von über 4 Hz. Es handelt sich hierbei um eine $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstante mit einem Wert von 219 Hz. Bis zur Gittergröße 0 weicht mindestens eine Kopplung um mehr als 0.1 Hz vom Referenzwert ab. In all diesen Fällen wird der isotrope Anteil etwas schlechter beschrieben als der anisotrope. Beim Übergang zur Gittergröße 1 reduziert sich der Fehler des isotropen Anteils (sowohl die maximale Abweichung als auch der RMSE) um mehr als eine Größenordnung; bei größeren Gittern wird der isotrope Anteil genauer beschrieben als der anisotrope. Der mit Gittergröße 1 erzielte Fehler von 0.03 Hz für den isotropen und 0.05 Hz für den anisotropen Anteil ist im Hinblick auf sonstige Ungenauigkeiten von DFT-Methoden akzeptabel. In diesem Fall wird nur ein Drittel der Rechenzeit der exakten Berechnung benötigt. Bei großen Gittern ist die Rechenzeit im vorliegenden Beispiel sogar länger als bei der exakten Rechnung. Bei Verwendung größerer Basissätze wird die Zeitersparnis durch die seminumerische Integration größer.^[156,157]

Bei der RI- K -Methode werden Produkte von Orbitalen durch eine Auxiliärbasis modelliert; die Wahl derselben spielt für die Genauigkeit der Methode eine entscheidende Rolle. Da beim Lösen der Antwortgleichung Produkte von besetzten und virtuellen Orbitalen vorkommen, ist ein Auxiliärbasissatz notwendig, der dies abzubilden vermag. Die Wahl fiel auf die Basissätze,

Tabelle 6.2: Fehler durch die RI- K -Methode für die 276 Kopplungskonstanten von α -D-Glucose auf HF/pcJ-2-Niveau. Die Auxiliärbasissätze sind aus Ref. 215 entnommen. Weitere Erläuterungen in Tab. 6.1.

| Auxiliärbasis | Maximaler Fehler | | RMSE | | Rechenzeit |
|---------------|------------------|----------|-----------|-----------|------------|
| | isotrop | anistrop | isotrop | anistrop | |
| def2-SVP | -0.3374 | 0.0909 | 0.061 240 | 0.014 499 | 1.2 |
| def2-TZVP | 0.0308 | 0.0416 | 0.005 131 | 0.004 311 | 1.6 |

Tabelle 6.3: Fehler durch Näherungen bei der Berechnung des Austauschs für die 276 Kopplungskonstanten von α -D-Glucose auf HF/pcJ-2-Niveau. Für die seminumerische Berechnung des Austauschs (sn- K) wurde Gittergröße 1^[236] verwendet, bei der RI- K -Methode wurde der def2-TZVP-Auxiliärbasissatz^[215] eingesetzt. Als Referenzwert dient die exakte Berechnung sowohl der selbstkonsistenten Wellenfunktion (SCF) als auch der Kopplungskonstanten. Weitere Erläuterungen in Tab. 6.1.

| | | Maximaler Fehler | | RMSE | |
|---------|---------|------------------|----------|-----------|-----------|
| | | isotrop | anistrop | isotrop | anistrop |
| SCF | SSCC | | | | |
| sn- K | exakt | 0.1425 | 0.0683 | 0.019 512 | 0.008 311 |
| exakt | sn- K | -0.0272 | -0.0476 | 0.003 878 | 0.004 358 |
| sn- K | sn- K | 0.1486 | -0.0574 | 0.020 336 | 0.007 513 |
| RI- K | exakt | 0.0659 | -0.0894 | 0.011 038 | 0.011 189 |
| exakt | RI- K | 0.0308 | 0.0416 | 0.005 131 | 0.004 311 |
| RI- K | RI- K | 0.0540 | -0.0879 | 0.008 054 | 0.011 266 |

die ursprünglich für die RI-Näherung bei MP2^[215] entwickelt wurden. In Tab. 6.2 sind zwei Auxiliärbasissätze verglichen. Die mit ihnen erhaltenen Fehler unterscheiden sich beim isotropen Anteil um eine Größenordnung. Während def2-SVP ähnlich gut wie die sn- K -Methode mit Gittergröße 0 ist, erreicht def2-TZVP die Qualität von Gittergröße 1 und ist damit für DFT geeignet. Da es sich sowohl bei der Auxiliärbasis def2-TZVP als auch bei der hier verwendeten Orbitalbasis pcJ-2 um eine triple- ζ -Basis handelt, ist von einem balancierten Verhältnis auszugehen. Hinsichtlich der Rechenzeit ist RI- K den anderen beiden Methoden überlegen, allerdings benötigt diese Methode viel Arbeitsspeicher.

Tabelle 6.4: Rechenzeiten (in Stunden) bei verschiedenen Näherungen des Hartree-Fock-Austauschs für die in Tab. 6.3 durchgeführten Rechnungen, siehe dort für weitere Erläuterungen.

| | SCF | SSCC |
|---------|-----|------|
| exakt | 0.8 | 19.0 |
| sn- K | 0.2 | 5.7 |
| RI- K | 0.1 | 1.6 |

Abschließend wurde untersucht, ob der Austauschterm bei der selbstkonsistenten Bestimmung der Wellenfunktion (SCF) ebenfalls mit einer der beiden Näherungen berechnet werden kann. Wie Tab. 6.3 zu entnehmen ist, führt dies zu einem größeren Fehler als das bisherige Vorgehen. Tatsächlich ist das Verfahren mit der exakten Berechnung der Wellenfunktion (jeweils die mittlere Zeile) dasjenige, welches die geringsten Fehler verursacht. Besonders deutlich wird dies beim isotropen Anteil: Wird das SCF-Verfahren mit der *sn-K*-Näherung durchgeführt, sind die Abweichungen eine Größenordnung größer, als wenn nur die SSCC-Berechnung mit dieser Näherung durchgeführt wird. Die Verwendung derselben Näherung für beide Berechnungsschritte (unterste Zeile) scheint leichte Vorteile gegenüber der Verwendung des exakten Austauschs für die SSCC-Berechnung und einer genäherten Wellenfunktion (oberste Zeile) bei signifikanter Reduktion der Rechenzeit zu bringen. Die Rechenzeit für das SCF-Verfahren (mit exaktem Austausch: 49 min) kann zwar durch die Näherungen verringert werden (*sn-K*: 12 min, *RI-K*: 5 min), dies ist jedoch nicht unbedingt nötig, da die SSCC-Berechnung in allen Fällen länger dauert, siehe Tab. 6.4.

Sowohl mit *sn-K* als auch mit *RI-K* ist es also möglich, die Berechnung des HF-Austauschs effizienter zu gestalten. Die Näherung sollte nur auf die SSCC-Berechnung und nicht beim SCF-Verfahren eingesetzt werden. Der eingeführte Fehler liegt bei den vorgestellten Systemen dann unter 0.1 Hz, wenn die Gittergröße 1 bzw. die *def2-TZVP*-Auxiliarbasis verwendet werden, und ist damit jenseits der Genauigkeit der hier verwendeten HF-Methode oder von Dichtefunktionalen. Die seminumerische Berechnung der Austauschintegrale erfolgt bei zweikomponentigen Rechnungen analog zu den hier betrachteten nichtrelativistischen Rechnungen, die Befunde lassen sich auf diesen Fall erweitern. Für die *RI-K*-Methode stehen keine geeigneten Auxiliarsätze für zweikomponentige Rechnungen zur Verfügung.

6.2 Einfluss des Integrationsgitters beim XC-Funktional

Während der Austausch, der im vorigen Abschnitt betrachtet wurde, exakt berechnet werden kann und die Integration auf einem Gitter lediglich eine Option zur Effizienzsteigerung ist, ist die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunktionals von Dichtefunktionalen unumgänglich. In diesem Abschnitt wird der Fehler, der durch endliche Gittergrößen in den Kopplungen verursacht wird, untersucht. Hierbei werden neben den Standardgittern^[236] auch Gitter mit einer erhöhten Anzahl an radialen Gitterpunkten^[259] herangezogen. Letztere wurden ursprünglich für relativistische Allelektronenrechnungen entwickelt, sie werden hier jedoch auch in nichtrelativistischen Rechnungen getestet. Da eine exakte Berechnung nicht möglich ist, wird das größte verfügbare Gitter (7a) als Referenzwert genommen. In allen Fällen wurden das SCF-Verfahren und die anschließende SSCC-Rechnung mit dem entsprechenden Gitter durchgeführt.

Tabelle 6.5: Fehler durch die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunktionals für die 276 Kopplungskonstanten von α -D-Glucose auf PBE/pcJ-2-Niveau. Als Referenzwert dient die Berechnung auf dem sehr großen Gitter 7a (1 249 653 Gitterpunkte). Weitere Erläuterungen in Tab. 6.1.

| Gittergröße | Maximaler Fehler | | RMSE | | Rechenzeit | Gitterpunkte |
|-------------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------------|
| | isotrop | anisotrop | isotrop | anisotrop | | |
| 1 | 0.4798 | -0.1818 | 0.067 045 | 0.033 218 | 0.3 | 30 797 |
| 2 | -0.3049 | -0.1343 | 0.060 271 | 0.022 840 | 0.5 | 63 130 |
| 3 | 0.0959 | 0.0401 | 0.017 814 | 0.008 662 | 0.8 | 114 255 |
| 4 | 0.0070 | 0.0014 | 0.000 591 | 0.000 252 | 1.3 | 228 658 |
| 5 | 0.0010 | -0.0006 | 0.000 186 | 0.000 068 | 1.9 | 368 399 |
| 1a | -0.3596 | 0.1298 | 0.060 139 | 0.021 232 | 0.3 | 32 115 |
| 2a | 0.3236 | 0.1053 | 0.053 231 | 0.019 589 | 0.5 | 66 609 |
| 3a | -0.0576 | 0.0282 | 0.010 723 | 0.005 735 | 0.8 | 116 772 |
| 4a | 0.0039 | -0.0022 | 0.000 520 | 0.000 258 | 1.3 | 235 747 |
| 5a | 0.0015 | 0.0004 | 0.000 231 | 0.000 086 | 2.0 | 378 602 |

Als Testsystem dient wiederum das α -D-Glucose-Molekül mit dem pcJ-2-Basissatz. Für die folgenden Untersuchungen wurde das PBE-Funktional^[221] verwendet.

Wie Tab. 6.5 zu entnehmen, ist die Verbesserung von Gitter 1 zu Gitter 2 gering. Ab Gitter 3 liegt die maximale Abweichung im vorliegenden Fall unter 0.1 Hz. Gitter 4 verbessert die Ergebnisse um eine Größenordnung (sowohl die maximale Abweichung als auch der RMSE werden drastisch reduziert) und ist bereits sehr nahe am Referenzwert. Dies kann daran liegen, dass die Anzahl der radialen Gitterpunkte zwischen diesen Gittern enorm zunimmt (bei Wasserstoff von 30 auf 45).^[259] Die in Kernnähe (hauptsächlich für schwere Elemente) etwas erweiterten a-Gitter liefern die gleichen Trends. In den meisten Fällen sind die Abweichungen zum Referenzwert etwas geringer als beim zugrunde liegenden Gitter ohne diese Erweiterung; die Rechenzeit erhöht sich wie auch die Anzahl der Gitterpunkte kaum. Unter Berücksichtigung der Unterschiede zwischen verschiedenen Dichtefunktionalen ist die Gittergröße 3 offensichtlich ausreichend.

Der Einfluss der Gittergröße wurde auch in zweikomponentigen Rechnungen an Tetrelalkinen untersucht. Es wurden die $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplungen von $\text{Tt}(\text{CCMe})_4$, $\text{Me}_2\text{Tt}(\text{CCMe})_2$ und Me_3TtCCH für $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ mit PBE^[221]/x2c-QZVPall-2c^[213] berechnet. Dabei wurden der DLU-X2C-Hamilton-Operator,^[48] das Modell endlich ausgedehnter Atomkerne,^[49,122] der mSNSO-Ansatz^[49,263,264] und die RI- J -Näherung^[46,218] verwendet. Die Koordinaten der Moleküle wurden aus Ref. 258 entnommen. Da es sich um Verbindungen mit schweren Elementen handelt, wurden ausschließlich a-Gitter eingesetzt; Gitter 7a dient wiederum als Referenz. Die Energie der Wellenfunktion wurde auf $10^{-8} E_h$ und die Elektronendichte auf eine mittlere quadratische Abweichung von 10^{-8} konvergiert. Die Residuumsnormen in den Zweielektronen-

Tabelle 6.6: Fehler durch die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunctionals für die $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplungen in Tetrelalkinen auf PBE/x2c-QZVPall-2c-Niveau. Als Referenzwert dient die Berechnung auf dem sehr großen Gitter 7a (13 505 903 Gitterpunkte). Die Rechenzeit und die Anzahl der Gitterpunkte sind jeweils die Summe über die zwölf Moleküle. Weitere Erläuterungen in Tab. 6.1.

| Gittergröße | Maximaler Fehler | | RMSE | | Rechenzeit | Gitterpunkte |
|-------------|------------------|-----------|----------|-----------|------------|--------------|
| | isotrop | anisotrop | isotrop | anisotrop | | |
| 1a | 3.5509 | 2.7586 | 1.287 28 | 0.848 06 | 22.5 | 351 976 |
| 2a | 2.1085 | 0.9158 | 0.760 50 | 0.439 22 | 23.7 | 724 473 |
| 3a | -0.7901 | -0.3848 | 0.293 84 | 0.174 76 | 25.3 | 1 265 018 |
| 4a | -0.0601 | -0.0172 | 0.014 80 | 0.005 98 | 28.8 | 2 534 815 |
| 5a | -0.0601 | -0.0055 | 0.015 04 | 0.001 85 | 33.0 | 4 070 807 |

Antwortgleichungen wurden auf 10^{-6} konvergiert. Die Rechenzeiten wurden auf einer Intel Xeon CPU E5-2687W v4 (3.00 GHz) gemessen. Die Ergebnisse für die isotrope Kopplungskonstante wurden bereits in Ref. 97 (dort Tab. S11) veröffentlicht. In Tab. 6.6 ist eine statistische Auswertung der 20 Kopplungen angegeben, dabei wurde auch die Anisotropie berücksichtigt. Der komplette Datensatz befindet sich im Anhang (Tab. B.5 und B.6). Wiederum ist die Verbesserung von Gitter 3a zu Gitter 4a mehr als eine Größenordnung. Die Rechenzeit nimmt bei größeren Gittern kaum zu. Insgesamt sind die Fehler deutlich größer als bei α -D-Glucose. Dies ist auf die schweren Elemente zurückzuführen, die Pb-Verbindung liefert stets den größten Fehler. Bei zweikomponentigen Rechnungen mit schweren Atomen muss auf die Gittergröße 4a zurückgegriffen werden, um einen Fehler von weniger als 0.1 Hz zu erhalten. Bei diesen Systemen führen andere Dichtefunktionale zu Änderungen der NMR-Kopplungskonstanten von typischerweise 1 Hz bis 10 Hz,^[97] der Fehler der Basis beträgt meist etwa 1 Hz (siehe Tab. 5.9). Diese anderen Einflüsse sind somit deutlich größer.

6.3 DSO-Beitrag in zweikomponentigen Rechnungen

Der DSO-Term liefert in vielen Fällen nur einen kleinen Beitrag zur Kopplungskonstanten, oft dominiert der Fermi-Kontakt-Term.^[78,128,129,225,265] Die Nichtberechnung des DSO-Terms führt jedoch zu ungenaueren und in Einzelfällen gar falschen Ergebnissen. Bei nichtrelativistischen Rechnungen ist der Rechenaufwand für den DSO-Term gegenüber den Zweielektronen-Antwortgleichungen vernachlässigbar, er benötigt typischerweise weniger als 5% der Gesamtrechenzeit.

Anders stellt sich die Sache bei zweikomponentigen Rechnungen dar. Die Berechnung der Antwortgleichungen zweiter Ordnung aus Abschnitt 2.5.3 benötigt bei reinen Dichtefunktionalen oft einen Großteil der Rechenzeit. Abhilfe kann hier die *Picture-Change Correction* (PCC) schaffen, die in Abschnitt 2.5.5 vorgestellt wurde. Da bei dieser Methode nur die 1c-Integrale berechnet und anschließend transformiert werden, ist der Aufwand für den DSO-Term mit

nichtrelativistischen Rechnungen vergleichbar. Der dadurch eingeführte Fehler wird im Folgenden an zwei verschiedenen Systemen untersucht. Die Rechenzeiten wurden auf verschiedenen Prozessorarchitekturen ermittelt und sind somit nicht direkt vergleichbar. Es wird daher nur der Anteil der Berechnung des DSO-Beitrags an der Gesamtrechenzeit angegeben.

Die erste untersuchte Serie von Molekülen besteht aus den bereits oben angesprochenen Tetrelalkinen^[258] $\text{Tt}(\text{CCMe})_4$, $\text{Me}_2\text{Tt}(\text{CCMe})_2$ und Me_3TtCCH mit $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$. Die Berechnung erfolgte mit den gleichen Parametern wie im vorigen Abschnitt (PBE,^[221] x2c-QZVPall-2c,^[213] DLU,^[48] mSNSO,^[49,263,264] RI- J ^[46,218]). Für die Integration des Austauschkorrelationskerns wurde das Gitter 4a^[259] verwendet. Die DLU-Näherung führt zu großen Ersparnissen der Rechenzeit bei vernachlässigbar kleinen Fehlern.^[97] Die Energie der Wellenfunktion wurde unter Verwendung des Modells endlich ausgedehnter Atomkerne^[49,122] auf $10^{-8} E_h$ und die mittlere quadratische Abweichung der Elektronendichte auf 10^{-8} konvergiert. Damit wurden die Kopplungen des Tt-Atoms mit allen anderen Atomen berechnet, im Folgenden wird der anisotrope Anteil der $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplung betrachtet (der DSO-Beitrag zum isotropen Teil ist verschwindend gering, zum anisotropen Teil trägt die DSO-Kopplung zwischen 1 % und 4 % bei). Dieselbe Rechnung wurde unter Verwendung der PCC für den DSO-Beitrag durchgeführt. Da für die hier notwendigen Integrale nur das Punktladungsmodell zur Verfügung steht, wurde die Berechnung der Kopplungen mit diesem Modell wiederholt. In allen Fällen wurde die Residuumsnorm der Zweielektronen-Antwortgleichungen auf 10^{-6} konvergiert, auf den DSO-Beitrag hat dies keine Auswirkung.

Die berechneten Kopplungskonstanten sind in Tab. 6.7 aufgeführt. Zwischen den beiden Modellen für die Ladungsverteilung der Atomkerne (endliche Kerne mit gaußförmiger Ladungsverteilung (FN) und Punktladung (PC)) gibt es keinen signifikanten Unterschied. Bei den leichten Elementen sind die Resultate im Rahmen der Rundung identisch, bei den Bleiverbindungen ergeben sich Abweichungen von 0.06 Hz. Die Beiträge aus der Zweielektronen-Antwort werden stärker von der Ladungsverteilung beeinflusst,^[97] die Verwendung des Punktladungsmodell an sich stellt also keinen gravierenden Nachteil dar. Die PCC-Näherung führt zu Fehlern von bis zu 2 Hz, die Tendenz wird jedoch korrekt wiedergegeben. In den letzten beiden Spalten von Tab. 6.7 ist der Anteil der Rechenzeit für den DSO-Beitrag relativ zur Gesamtrechenzeit angegeben. Im Falle von RKB ist der Mittelwert der beiden Rechnungen mit verschiedenen Kernladungsmodellen genommen; diese unterscheiden sich nur um wenige Prozentpunkte. Der DSO-Beitrag benötigt zwischen 35 % und 69 % der Rechenzeit; der Anteil ist bei Molekülen mit schwererem Zentralatom größer. Diese Tendenz zeigt sich auch bei Verwendung der PCC, allerdings auf deutlich niedrigerem Niveau. Der DSO-Term benötigt in den vorliegenden Fällen nie mehr als 5 %, die Rechenzeit kann damit um bis zu 68 % reduziert werden.

Die zweite Serie, die hinsichtlich des DSO-Anteils untersucht wurde, sind die Tetrelwasserstoffe TtH_4 mit $\text{Tt} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, mit den Bindungsabständen 1.09 Å, 1.48 Å, 1.52 Å, 1.70 Å, 1.75 Å.^[266] Es wurde das BP86-Funktional^[267,268] mit dem Gitter 3a^[259] verwendet. Für

Tabelle 6.7: DSO-Beitrag zur Anisotropie der $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplung in Tetrelalkinen bei unterschiedlichen Berechnungsmethoden. Die Berechnung erfolgte auf PBE/x2c-QZVPall-2c-Niveau; in allen Fällen wurde für die Wellenfunktion das Modell finiter Kerne (FN) verwendet. Für die Beiträge mit *Picture-Change Correction* (PCC) stehen nur Integrale mit punktförmigen Kernen (PC) zur Verfügung. Alle Kopplungen sind in Hertz angegeben. Die letzten beiden Spalten geben den Anteil des DSO-Beitrags zur Gesamtrechenzeit in Prozent an. „RKB“ ist hierbei der Mittelwert der beiden Rechnungen.

| Molekül | Kopplung | RKB | | PCC | Anteil Rechenzeit DSO | |
|---------------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|-----------------------|-----|
| | | FN | PC | PC | RKB | PCC |
| Si(CCMe) ₄ | Si-CC | -2.50 | -2.50 | -3.36 | 53.4 | 3.8 |
| Ge(CCMe) ₄ | Ge-CC | -1.41 | -1.41 | -1.40 | 59.9 | 3.8 |
| Sn(CCMe) ₄ | Sn-CC | -21.23 | -21.22 | -20.32 | 61.7 | 3.8 |
| Pb(CCMe) ₄ | Pb-CC | 20.51 | 20.44 | 21.18 | 68.2 | 4.3 |
| Me ₂ Si(CCMe) ₂ | Si-CH ₃ | -2.34 | -2.34 | -3.12 | 45.5 | 2.3 |
| | Si-CC | -2.44 | -2.44 | -3.26 | | |
| Me ₂ Ge(CCMe) ₂ | Ge-CH ₃ | -1.33 | -1.33 | -1.27 | 51.2 | 3.1 |
| | Ge-CC | -1.31 | -1.31 | -1.35 | | |
| Me ₂ Sn(CCMe) ₂ | Sn-CH ₃ | -18.29 | -18.29 | -18.41 | 59.3 | 3.5 |
| | Sn-CC | -21.27 | -21.26 | -19.51 | | |
| Me ₂ Pb(CCMe) ₂ | Pb-CH ₃ | 18.98 | 18.93 | 18.82 | 69.3 | 4.6 |
| | Pb-CC | 18.32 | 18.26 | 19.59 | | |
| Me ₃ SiCCH | Si-CH ₃ | -2.30 | -2.30 | -3.08 | 34.6 | 1.7 |
| | Si-CC | -2.36 | -2.36 | -3.15 | | |
| Me ₃ GeCCH | Ge-CH ₃ | -1.29 | -1.29 | -1.26 | 45.6 | 2.4 |
| | Ge-CC | -1.23 | -1.23 | -1.31 | | |
| Me ₃ SnCCH | Sn-CH ₃ | -19.34 | -19.34 | -18.06 | 60.9 | 3.0 |
| | Sn-CC | -18.14 | -18.13 | -18.64 | | |
| Me ₃ PbCCH | Pb-CH ₃ | 18.23 | 18.18 | 18.42 | 66.3 | 4.0 |
| | Pb-CC | 16.99 | 16.93 | 18.59 | | |

H, C und Si wurde der pcJ-2-Basissatz^[210,211] verwendet, für Ge, Sn und Pb der CVTZ-Basissatz von Dyall,^[255] in beiden Fällen in vollständig dekontrahierter Form. Im SCF-Verfahren wurde die Energie auf $10^{-10} E_h$ und die mittlere quadratische Abweichung der Elektronendichte auf 10^{-10} konvergiert. Wie bereits bei der ersten Serie wurde hierbei eine gaußförmige Ladungsverteilung der Kerne^[49,122] angenommen. Die Residuumsnorm der Zweielektronen-Antwortgleichungen wurde auf 10^{-8} konvergiert. Es wurden alle Kopplungen berechnet, betrachtet werden im Folgenden die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante, da der DSO-Term zu dieser einen signifikanten Beitrag leistet (zum Beispiel -4.7 Hz von 7.8 Hz in GeH_4).

Die berechneten Kopplungskonstanten sind in Tab. 6.8 gelistet. Zwischen dem Punktladungsmodell und der gaußförmigen Ladungsverteilung besteht bei diesen Beispielen kein Un-

Tabelle 6.8: DSO-Beitrag zur $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten in Tetrelwasserstoffen mit unterschiedlichen Berechnungsmethoden. Die Berechnung erfolgte auf BP86/unc-pcJ-2/unc-Dyall-CVTZ-Niveau; in allen Fällen wurde für die Wellenfunktion das Modell finiter Kerne (FN) verwendet. Für die Beiträge mit *Picture-Change Correction* (PCC) stehen nur Integrale mit einer punktförmigen Verteilung der Kernladung (*point charge model*, PC) zur Verfügung. Alle Kopplungen sind in Hertz angegeben. Die letzten beiden Spalten geben den Anteil des DSO-Beitrags zur Gesamtrechenzeit in Prozent an. „RKB“ ist hierbei der Mittelwert der beiden Rechnungen.

| Molekül | RKB | | PCC | Anteil Rechenzeit DSO | |
|------------------|-------|-------|-------|-----------------------|-----|
| | FN | PC | PC | RKB | PCC |
| CH ₄ | -3.55 | -3.55 | -3.49 | 58.5 | 3.4 |
| SiH ₄ | -2.28 | -2.28 | -2.37 | 63.0 | 3.5 |
| GeH ₄ | -4.73 | -4.73 | -4.84 | 66.1 | 3.4 |
| SnH ₄ | -4.40 | -4.40 | -4.80 | 69.4 | 4.1 |
| PbH ₄ | -6.16 | -6.16 | -6.88 | 73.2 | 4.1 |

terschied. Mit der PCC werden die Kopplungskonstanten gut wiedergegeben, die maximale Abweichung beträgt 0.7 Hz. Wie bereits im vorigen Beispiel nimmt der Anteil des DSO-Beitrags an der Rechenzeit bei schweren Elementen zu, wenn die RKB angewandt wird, bis auf 73 % bei PbH₄. Mit der PCC liegt dieser Anteil bei rund 4 %, was eine große Einsparung ergibt.

An zwei Systemen wurde gezeigt, dass die Berechnung des DSO-Beitrags in 2c-Rechnungen mehr als die Hälfte der Rechenzeit beanspruchen kann. In vielen Fällen ist sein Beitrag jedoch gering. Ist das bekannt, kann er bei der Berechnung vernachlässigt werden. Ist die Relevanz des DSO-Beitrags nicht bekannt oder leistet er einen signifikanten Beitrag, kann dieser mittels PCC in sehr guter Näherung berechnet werden. Der eingeführte Fehler beträgt in den meisten Fällen weniger als 1 Hz und fällt daher kaum ins Gewicht. Die PCC reduziert den Rechenaufwand für den DSO-Beitrag auf weniger als 5 %, was etwa dem Aufwand in nichtrelativistischen Rechnungen entspricht. Die Gesamtrechenzeit für NMR-Kopplungen kann dadurch halbiert werden.

Kapitel 7

Anwendungen

7.1 Karplus-Beziehung einer Sn–Sn-Kopplung

Die Abhängigkeit der ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten vom H–C–C–H-Torsionswinkel ist schon lange bekannt^[5–7] und kann genutzt werden, um aus gemessenen Kopplungskonstanten auf Torsionswinkel zu schließen.^[18–22,269,270] Quantenchemische Methoden können diesen als Karplus-Beziehung bezeichneten Zusammenhang reproduzieren.^[129] Inzwischen wurde eine Karplus-Beziehung auch für andere Atompaare vorgeschlagen,^[269–284] unter anderem für Sn–C–C–Sn-Kopplungen.^[285,286] In Ref. 286 wurde experimentell die ${}^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungskonstanten von Distannylalkanen $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{SnMe}_3$ mit unterschiedlichen Resten R bestimmt und eine lineare Beziehung zu den ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten hergestellt. Dies dient den Autoren als Beleg einer Karplus-Beziehung für ${}^3J_{\text{SnSn}}$. Die stabilste Konformation ist im Allgemeinen die *anti*-Stellung der SnMe_3 -Gruppen, da dann die sterische Abstoßung zwischen den beiden größten Substituenten minimiert wird. Dies bedeutet, dass bei der experimentellen Untersuchung hauptsächlich Winkel um 180° aufgetreten sind. Die in Ref. 286 gefundene Beziehung zwischen ${}^3J_{\text{HH}}$ und ${}^3J_{\text{SnSn}}$ gilt somit zwar für unterschiedliche Substituenten, allerdings nicht zwangsläufig für von 180° abweichende Winkel.

Tabelle 7.1: Reste R der Systeme $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{SnMe}_3$, die zur Untersuchung der Karplus-Beziehung von ${}^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen herangezogen wurden. Das Benennungsschema folgt Ref. 286. Die Verbindung **e** wurde weggelassen, die Verbindungen **n–p** hinzugefügt. Abkürzungen: Me = Methyl, Et = Ethyl, *i*Pr = *iso*-Propyl, *t*Bu = *tert*-Butyl, Ph = Phenyl.

| Verb. | Rest R | Verb. | Rest R | Verb. | Rest R | Verb. | Rest R |
|-----------|-------------------------------|----------|------------------------------------|----------|-----------------|----------|--------------------------|
| a | H | d | CMe_2OH | i | Ph | m | SnMe_3 |
| b | CH_2OH | f | CH_2OMe | j | Me | n | Et |
| c1 | (<i>R</i>)- CHMeOH | g | $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ | k | <i>t</i> Bu | o | CH_2NH_2 |
| c2 | (<i>S</i>)- CHMeOH | h | CH_2NMe_2 | l | SiMe_3 | p | <i>i</i> Pr |

Um das Vorliegen einer Karplus-Beziehung für ${}^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen zu untermauern, wird eine systematische Studie, die unterschiedliche Sn–C–C–Sn-Torsionswinkel berücksichtigt, durchgeführt. Als Grundlage des Testsatzes dienen die Systeme aus Ref. 286, deren Bezeichnungen hier gefolgt wird. Die vollständige Liste ist in Tab. 7.1 gegeben. Es wurde in allen Fällen dasselbe Wasserstoffatom durch den Rest R ersetzt. In den meisten Verbindungen ist das Kohlenstoffatom, das substituiert wird, asymmetrisch und hat eine (*S*)-Konfiguration. Einzig bei Verbindung **1** (R = SiMe₃) liegt aufgrund der abweichenden Substituentenpriorität eine (*R*)-Konfiguration vor. Beim Substituenten CHMeOH wurden beide auftretenden Diastereomere, bezeichnet als **c1** und **c2**, untersucht. Bei Verbindung **3e** war nicht eindeutig, wie die Bezeichnung zu interpretieren ist; diese ist daher nicht berücksichtigt. Es wurden jedoch drei weitere Verbindungen, **n-p**, mit strukturell ähnlich gebauten Resten in den Testsatz aufgenommen.

Bei den hier vorgenommenen Berechnungen wurden das PBE-Funktional^[221] (Gitter^[236,259] 4a) und der x2c-TZVPall-2c-Basissatz^[218] verwendet. Es wurden die RI-*J*-Näherung^[46] mit geeigneten Auxiliärbasissätzen,^[218] das Modell endlich ausgedehnter Atomkerne^[49,122] und die mSNSO-Näherung^[49,263,264] genutzt. Die Fehler durch die ebenfalls eingesetzte DLU-Näherung^[48,49,97] sind gering. Beim SCF-Verfahren wurden die Energie auf $10^{-8} E_h$ und die mittlere quadratische Abweichung der Elektronendichte auf 10^{-8} konvergiert. Die Residuumsnorm der Zweielektronen-Antwortgleichungen wurde auf 10^{-6} konvergiert. Die Strukturen wurden als konvergiert betrachtet, wenn die Energieänderung geringer als $10^{-6} E_h$ und der Gradient geringer als $10^{-3} E_h/a_0$ waren.

Der Torsionswinkel zwischen den Zinnatomen wurde in 20°-Schritten von 0° bis 360° variiert. Bei einem Winkel von 240° (IUPAC:^[287] –120°) steht eine der SnMe₃-Gruppen synperiplanar zum Rest R, so dass diese im Vergleich zum Torsionswinkel 120° energetisch weniger vorteilhaft ist. Für jeden Torsionswinkel wurde eine Strukturoptimierung (mit festgehaltenem Sn–C–C–Sn-Torsionswinkel) durchgeführt. Die Strukturen sind im digitalen Anhang dieser Dissertation^[217] zu finden. Dabei wurde versucht, die übrigen Substituenten so anzuordnen, dass die Gesamtenergie minimal wird. Eine erschöpfende Suche aller möglichen Konformationen wurde aufgrund der Vielzahl der Möglichkeiten nicht durchgeführt. An den durch diese Prozedur erhaltenen Strukturen wurde die ${}^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungskonstante berechnet. Die Kopplungskonstanten und die Energien für jedes Konformer sind als digitaler Anhang^[217] beigefügt. Für jeden Torsionswinkel wurde aus den 16 Kopplungskonstanten der verschiedenen Moleküle der Mittelwert gebildet. Außerdem wurden äquivalente Torsionswinkel (gleicher Betrag gemäß IUPAC-Konvention, die Paare ($\phi, 360^\circ - \phi$) in der hier verwendeten Benennung) zusammengefasst. Die so erhaltenen durchschnittlichen Kopplungskonstanten sind in Abb. 7.1 als rote Punkte dargestellt. Weiterhin wurde das jeweilige Maximum und Minimum (rote Balken) berechnet, um einen Eindruck von der Variationsmöglichkeit der Kopplungskonstante und damit eine Einschätzung der Genauigkeit, die durch eine mögliche Karplus-Näherung erzielt werden kann, zu erhalten.

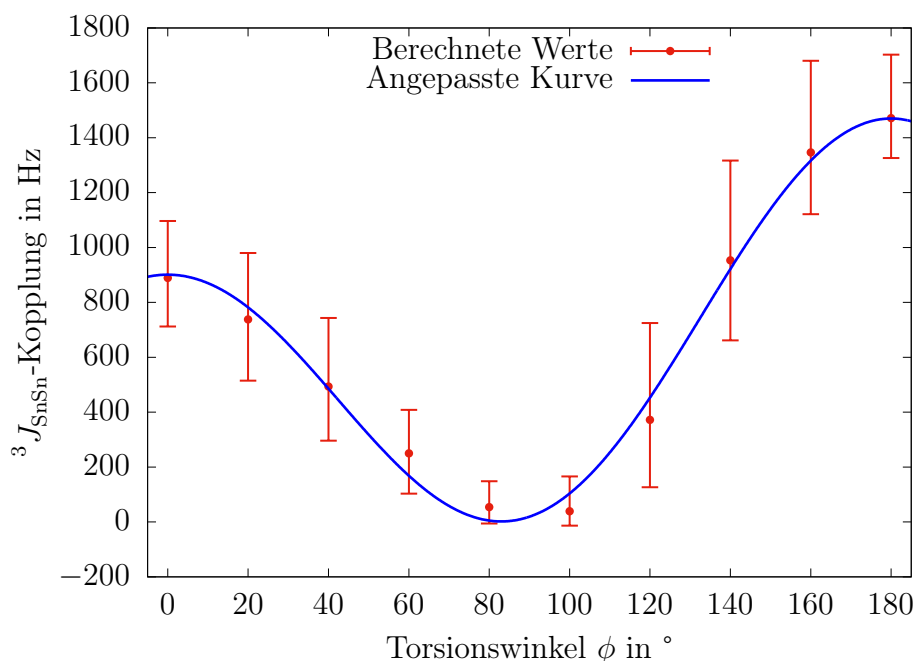


Abbildung 7.1: Die $^3J_{\text{Sn-Sn}}$ -Kopplung in Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{Sn-CH}_2\text{-CHR-SnMe}_3$, aufgetragen gegen den Torsionswinkel ϕ der beiden Zinnatome. Die berechneten Ergebnisse sind in rot dargestellt. Die Balken geben den Bereich an, den die Kopplungskonstante für verschiedene Reste R annimmt. Der rote Punkt markiert den Mittelwert. Die blaue Kurve ist eine an diese Mittelwerte angepasste Funktion in Form einer Karplus-Gleichung, $J \approx 583 \text{ Hz} \cdot \cos(2\phi) - 284 \text{ Hz} \cdot \cos(\phi) + 602 \text{ Hz}$.

An die Mittelwerte wurde eine Karplus-Beziehung der Form $J = A \cos^2(\phi) + B \cos(\phi) + C$ mittels Regression angepasst (blaue Kurve). Mit dem Bestimmtheitsmaß $R^2 \approx 0.99$ ergibt sich die Näherung

$$\begin{aligned} J &\approx 1166.30 \text{ Hz} \cdot \cos^2(\phi) - 284.49 \text{ Hz} \cdot \cos(\phi) + 19.31 \text{ Hz} \\ &\approx 583.15 \text{ Hz} \cdot \cos(2\phi) - 284.49 \text{ Hz} \cdot \cos(\phi) + 602.46 \text{ Hz}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Die Mittelwerte der rechnerisch erhaltenen Kopplungskonstante können also zuverlässig prognostiziert werden. Die Vorhersagbarkeit einzelner Kopplungskonstanten ist vor allem im Bereich von 120° bis 160° schlecht. Die große Spanne ($> 600 \text{ Hz}$), den die Kopplungskonstante trotz gleichen Torsionswinkels annehmen kann, ist auf sterische Effekte (An- oder Abwesenheit des Rests R) zurückzuführen. Dies zeigt sich in an einer geringen Überlappung der möglichen Kopplungskonstante bei den Torsionswinkeln ϕ und $360^\circ - \phi$. Beispielsweise variiert die Kopplungskonstante bei 220° zwischen 660 Hz und 1060 Hz , beim symmetrischen Winkel 140° zwischen 970 Hz und 1320 Hz .

Beim Vergleich mit den gemessenen Werten in Ref. 286 beziehungsweise der daraus ermittelten Karplus-Beziehung $J = 395 \text{ Hz} \cdot \cos(2\phi) - 79 \text{ Hz} \cdot \cos(\phi) + 580 \text{ Hz}$ zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Die Kopplungskonstanten aus letzterem bewegen sich in einem Korridor von etwa 200 Hz bis 1050 Hz . Selbst die Kopplungskonstanten

bei 180° , was dem energetischen Minimum der meisten Verbindungen entspricht, werden durch die hier eingesetzte quantenchemische Methode nicht gut wiedergegeben. Allgemein lässt sich zwischen den experimentellen und den berechneten Daten keine klare Korrelation finden. Dies deutet darauf hin, dass wichtige Effekte, zum Beispiel die Flexibilität der Moleküle,^[281] vernachlässigt wurden.

Besonders auffällig sind die Verbindungen **k–m**. Bei diesen sterisch anspruchsvollen Substituenten ist die gemessene Kopplungskonstante auffällig klein. In der Rechnung ist bei diesen drei Verbindungen neben dem Energieminimum bei antiperiplanarer Stellung der Sn-Gruppen (mit einem verhältnismäßig kleinen^[285] optimalen Torsionswinkel von 140° bis 160°) ein weiteres ausgeprägtes Minimum bei einem Torsionswinkel von etwa 80° zu erkennen, der Energieunterschied mit den gewählten Parametern beträgt weniger als 1 kJ/mol . Um diese Minima berücksichtigen zu können, wird wie in Ref. 282 eine Boltzmann-gewichtete Kopplungskonstante berechnet,

$$J(T) \approx \frac{\sum_i J_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}. \quad (7.2)$$

Die mit i indizierten Summen laufen hierbei über die Torsionswinkel $0^\circ, 20^\circ, \dots, 340^\circ$. Die Konformation bei 360° entspricht der bei 0° und darf nicht doppelt gewichtet werden. Wird jeweils nur die Konformation mit der niedrigsten Energie berücksichtigt (also $T \rightarrow 0 \text{ K}$), liefert eine lineare Regression lediglich das Bestimmtheitsmaß $R^2 \approx 0.31$ für eine Beziehung zwischen experimentellen und theoretischen Kopplungskonstanten. Bei $T = 293 \text{ K}$ ergibt sich mit $R^2 \approx 0.90$ der Zusammenhang $J_{\text{theo}} \approx 0.9499 \cdot J_{\text{exp}} + 309.2251 \text{ Hz}$. Dies erlaubt ein Überführen der rechnerischen Ergebnisse in Vorhersagen für Messungen.

In diesem Abschnitt wurde mittels quasirelativistischer Rechnungen für verschiedene Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{SnMe}_3$ die $^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungskonstante berechnet. Beim Auftragen gegen den Torsionswinkel wurde ein Zusammenhang gefunden, der sich sehr gut mittels einer Karplus-Beziehung beschreiben lässt. Allerdings kann ein solch einfaches Modell sterische und elektrische Effekte der unterschiedlichen Substituenten nicht abbilden, so dass nach wie vor quantenchemische Rechnungen nötig sind, um qualitative Aussagen treffen zu können. Ein naiver Vergleich mit experimentellen Daten liefert nur eine unbefriedigende Korrelation. Durch Berücksichtigen der Boltzmann-Verteilung, also der Einbeziehung weiterer energetisch zugänglicher Torsionswinkel, kann diese deutlich verbessert werden. Es ergibt sich dann jedoch das konzeptionelle Problem, dass nicht mehr genau ein, sondern eine Vielzahl an Torsionswinkeln vorliegt und der aus einer Karplus-Beziehung erhaltene Winkel keinem physikalisch sinnvollen Winkel entsprechen muss.^[282] Der Vergleich mit experimentell bestimmten Kopplungskonstanten zum Zweck der Erstellung einer Karplus-Beziehung erfolgt daher besser an Systemen mit eingeschränkter Rotationsmöglichkeit, zum Beispiel an cyclischen Systemen.

7.2 NMR-Kopplungskonstanten in Phosphinidenen

In Ref. 37 sind das Phosphiniden SIMesPH (SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden) und Derivate davon unter anderem mittels NMR-Spektroskopie untersucht worden. Die chemischen Verschiebungen wurden in jener Publikation mit TURBOMOLE berechnet, die Berechnung von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten (SSCCs) war zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht implementiert. Dies erfolgte erst im Rahmen dieser Arbeit. Dadurch war es möglich (wie in Ref. 155 geschehen), die $^1J_{\text{PH}}$ - und $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von SIMesPH sowie der $t\text{Bu}_2\text{AlCl}$ - und $t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ -Addukte, im Folgenden als SIMesPH · Al beziehungsweise SIMesPH · Ga abgekürzt, zu berechnen und mit den gemessenen Werten zu vergleichen. Die kartesischen Koordinaten wurden aus Ref. 37 übernommen. Die Strukturen sind in Abb. 7.2 dargestellt. Es wurde das B3LYP-Funktional^[71,222-224] mit Gitter 3^[236] verwendet. Für die drei an den Kopplungen beteiligten Atomen wurde stets der pcJ-2-Basissatz^[210,211] verwendet. Neben einer Rechnung, in der dieser Basissatz auch für alle weiteren Atome verwendet wurde, wurden auch Rechnungen mit dem LDBS-Schema durchgeführt. Hierbei wurde für die restlichen Atome die kleineren pcJ-1- und def2-TZVP-Basissätze^[214] verwendet. Da für Ga keine pcJ-1- oder pcJ-2-Basissätze publiziert sind, wurde an diesem Atom stattdessen die def2-SVP- beziehungsweise def2-TZVP-Basis eingesetzt. Die Benennung der Basissätze folgt der Konvention aus Abschnitt 5.2. Die Energie im SCF-Verfahren wurde ausgehend von Orbitalen der erweiterten Hückeltheorie^[288] auf $10^{-7} E_h$ konvergiert, die Residuumsnorm der Antwortgleichungen auf 10^{-6} . Bei allen Rechnungen wurden Umgebungseffekte mit dem *conductor-like screening model*^[289,290] (COSMO) simuliert. Dafür wurde die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2.28$ gewählt, was dem bei den meisten Messungen verwendeten Lösungsmittel Benzol entspricht. Ferner wurde die RI- J -Näherung^[151] verwendet. In den Antwortgleichungen tritt weder ein Einelektronen- noch ein Zweielektronen-Coulomb-Term auf, so dass COSMO und RI- J keinen direkten Einfluss haben; Effekte sind nur indirekt durch modifizierte Wellenfunktionsparameter beobachtbar. Die angegebenen Laufzeiten (*wall times*) wurden auf vier Kernen einer Intel Xeon CPU E5-2687W v4 (3.00 GHz) gemessen, die Rechenzeiten (*cpu times*) sind somit um etwa den Faktor 4 größer.

In Tab. 7.2 sind die berechneten Ergebnisse zusammen mit den experimentellen Werten^[37] dargestellt. Alle drei untersuchten Basissätze bzw. Basissatzkombinationen liefern sehr ähnliche Ergebnisse, wie nach den Untersuchungen in Abschnitt 5.2 zu erwarten. Die Laufzeit bei Verwendung des pcJ-2-Basissatzes für alle Atome benötigt trotz geeigneter Auswahl der zu berechnenden Kerne (vgl. Abschnitt 4.2) rund 29 h. Das größte untersuchte System besteht aus 80 Atomen und 3219 kartesischen Basisfunktionen. Die Kombination def2-TZVP/pcJ-2 liefert Resultate, die nahezu identisch zu pcJ-2 sind. Die Laufzeit des SCF-Verfahrens wird um den Faktor 2.5 reduziert, die der eigentlichen Berechnung der Kopplungskonstanten sogar um den Faktor 5.7. Insgesamt ergibt sich eine Ersparnis von rund 80% (auf 6 h). Noch größere Zeiter-

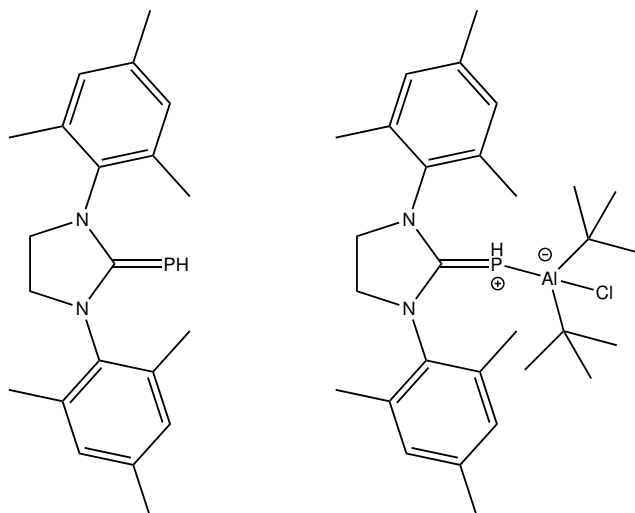


Abbildung 7.2: Strukturformeln von SIMesPH und SIMesPH · Al, die Galliumverbindung ist analog gebaut. Die Benzolringe stehen senkrecht zur Zeichenebene.

Tabelle 7.2: Vergleich experimentell gemessener^[37] mit berechneten Kopplungskonstanten verschiedener Phosphinidene, alle in Hertz. Es wurden das B3LYP-Funktional und verschiedene LDBS-Schemata verwendet (siehe Text für Details). Im Experiment („Exp.“) wurde keine Vorzeichen bestimmt, es wurde gemäß den Rechnungen gewählt. Die letzten beiden Spalten geben die Summe (über die drei Moleküle) der Laufzeiten (*wall times*, auf vier Kernen), die für das SCF-Verfahren und die Berechnung der Kopplungskonstanten (SSCC) benötigt wurden, in Minuten an.

| | SIMesPH | | SIMesPH·Al | | SIMesPH·Ga | | Laufzeit | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|------|
| | J_{PH} | J_{PC} | J_{PH} | J_{PC} | J_{PH} | J_{PC} | SCF | SSCC |
| Exp. | 163 | -72.7 | 211 | -68.9 | 215 | -65.6 | - | - |
| pcJ-2 | 139.1 | -103.1 | 188.8 | -96.3 | 192.3 | -92.2 | 317 | 1430 |
| pcJ-1/2 | 137.2 | -105.1 | 188.0 | -97.4 | 191.1 | -93.4 | 41 | 80 |
| def2-TZVP/pcJ-2 | 138.5 | -103.4 | 188.7 | -96.3 | 192.3 | -92.2 | 127 | 251 |

sparsnis lässt sich mit der Kombination pcJ-1/2 erhalten. Hier wird die Gesamtlaufzeit auf 2 h reduziert bei dann nur 1527 Basisfunktionen für das größte der drei Systeme.

Die Rechnungen geben die Tendenzen der Messungen sehr gut wieder. Im Experiment wurden die Vorzeichen der Kopplungskonstanten nicht bestimmt, basierend auf den theoretischen Werten kann für J_{PH} in allen Fällen ein positives und für J_{PC} in allen Fällen ein negatives Vorzeichen angenommen werden. Die berechneten Werte sind dann rund 25 Hz kleiner als die gemessenen, allerdings wird die relative Reihenfolge (zum Beispiel die Zunahme der J_{PC} -Kopplung von SIMesPH über SIMesPH · Al zu SIMesPH · Ga) stets korrekt wiedergegeben. Die in Tab. 7.2 angegebenen Kopplungskonstanten wurden mit $\epsilon = 2.28$ (für Benzol) gerechnet. Das ^{13}C -Spektrum von SIMesPH, aus dem die J_{PC} -Kopplung ermittelt wurde, wurde jedoch in THF ($\epsilon = 7.58$) gemessen. Eine Neuberechnung (SCF und SSCC) unter Verwendung von pcJ-1/2

Tabelle 7.3: Vergleich experimentell gemessener^[37] mit berechneten Kopplungskonstanten verschiedener Phosphinidene, alle in Hertz. Es wurden verschiedene Funktionale mit der pcJ-1/2-Basissatzkombination verwendet. Bei den Rechnungen „Vakuum“ wurden keine Lösungsmittelleffekte berücksichtigt, bei den Rechnungen „Lösung“ wurde das Lösungsmittel des Experiments (THF für J_{PC} in SIMesPH, Benzol für die anderen Fälle) mit COSMO simuliert.

| | | SIMesPH | | SIMesPH·Al | | SIMesPH·Ga | |
|------------|-------|----------|----------|------------|----------|------------|----------|
| | | J_{PH} | J_{PC} | J_{PH} | J_{PC} | J_{PH} | J_{PC} |
| Experiment | | 163 | -72.7 | 211 | -68.9 | 215 | -65.6 |
| Vakuum | B3LYP | 130.9 | -110.5 | 185.7 | -101.0 | 188.9 | -97.2 |
| | TPSS | 143.6 | -83.3 | 198.7 | -76.4 | 204.7 | -71.8 |
| | TPSSh | 148.3 | -83.2 | 206.9 | -76.0 | 212.4 | -71.8 |
| Lösung | B3LYP | 137.2 | -99.0 | 188.0 | -97.4 | 191.1 | -93.4 |
| | TPSS | 150.4 | -72.1 | 202.6 | -73.2 | 208.5 | -68.4 |
| | TPSSh | 155.0 | -71.7 | 209.7 | -72.4 | 215.0 | -68.1 |

mit diesem Wert liefert -99.0 Hz. Er fügt sich damit besser in die systematische Abweichung um 25 Hz, die in den anderen Fällen beobachtet wurde, ein.

Der Einfluss verschiedener Dichtefunktionale sowie des Lösungsmittels wurden weitergehend untersucht. Neben B3LYP wurden auch die Funktionale TPSS^[252] und TPSSh^[291] mit der pcJ-1/2-Basissatzkombination verwendet. Alle übrigen Parameter blieben unverändert. Neben der Simulation des Lösungsmittel des Experiments (THF für J_{PC} in SIMesPH; Benzol für die anderen Kopplungskonstanten) wurde auf dieses teilweise verzichtet und die Moleküle ohne weitere Wechselwirkung, also quasi im Vakuum, gerechnet; dies entspricht $\epsilon = 1$. Ohne Lösungsmittel werden alle Kopplungskonstanten zu negativ berechnet. Mit B3LYP tritt die maximale Abweichung vom Experiment bei J_{PC} in SIMesPH auf, sie beträgt -37.8 Hz. Mit den *meta*-GGA-Funktionalen TPSS und TPSSh ist die Abweichung geringer, die maximale Abweichung beträgt -19.4 Hz. Das Berücksichtigen der Umgebungseffekte verbessert die mit B3LYP erhaltenen Ergebnisse nur leicht. Wie oben erläutert sind die berechneten NMR-Kopplungskonstanten durchgehend etwa 25 Hz zu klein. Bei TPSS und insbesondere bei TPSSh ist der Effekt ausgeprägter: Mit dem korrekten Lösungsmittel können die SSCs auf wenige Hertz genau vorhergesagt werden.

Die vorliegende Implementierung ermöglicht es, durch das LDBS-Schema und eine geeignete Kernausswahl die J_{PH} - und J_{PC} -Kopplungskonstanten der drei gegebenen Systeme in einer Programmlaufzeit von insgesamt 2 h (einschließlich der SCF-Rechnung) zu beschreiben. Durch Näherungen des HF-Austauschs kann der Rechenaufwand noch reduziert werden, dies wurde im vorliegenden Fall jedoch nicht für nötig erachtet. Bereits ohne die Berücksichtigung von Umgebungseffekten werden experimentelle Trends korrekt wiedergegeben. Bei der Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten mittels COSMO werden die gemessenen Werte mit hervorragender Ge-

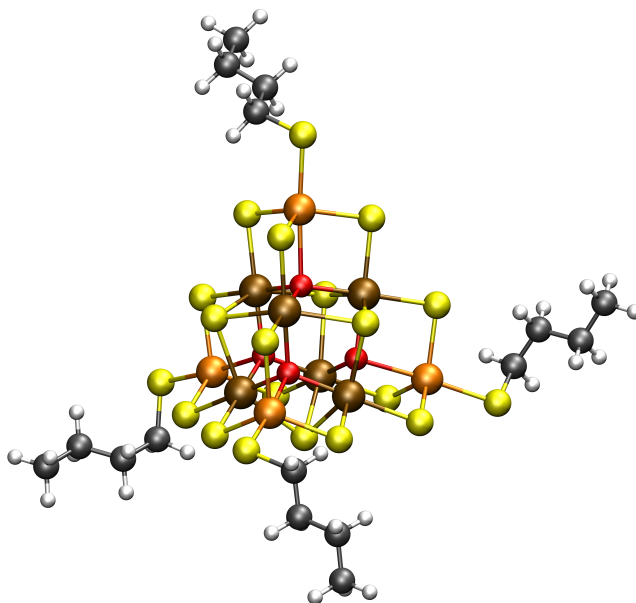


Abbildung 7.3: Der untersuchte Zinncluster $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$. Farbcode: H weiß, C grau, S gelb, äußere Sn (Sn^{a}) orange, innere Sn (Sn^{i}) braun.

naugigkeit wiedergegeben und so die Zuordnung von Signalen im Spektrum zu den koppelnden Atomen belegt.

7.3 Sn–Sn-Kopplungskonstanten an einem Zinncluster

Ein weiteres System, bei dem gemessene NMR-Kopplungskonstanten mittels Rechnungen verifiziert werden sollten, ist die Clusterverbindung $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$, Bu = *n*-Butyl.^[292] Dieser Cluster vereinigt vorteilhafte optoelektronische Eigenschaften mit einer guten Löslichkeit in organischen Lösemitteln und ist daher für photokatalytische Reaktionen interessant. Die Zinnatome in diesem Cluster sind grob in Form eines Tetraeders angeordnet, vgl. Abb. 7.3. Durch die asymmetrische Anordnung der Butylsubstituenten ist die Geometrie leicht verzerrt. Vier Zinnatome befinden sich an den Ecken („außen“, Sn^{a}), die übrigen sechs befinden sich auf den Kanten dazwischen („innen“, Sn^{i}). Sie sind durch ein Gerüst von Schwefel- und Sauerstoffatomen verknüpft. Für die äußeren Zinnatome (Zuordnung mittels der chemischen Verschiebung) wurden die Kopplungskonstanten 490 Hz (schwach) und 245 Hz gemessen. Die Kopplungskonstante 245 Hz wurde auch bei den inneren Zinnatomen gefunden, außerdem 376 Hz (schwach) und 144 Hz. Dieser Sachverhalt sollte durch quantenchemische Rechnungen genauer beleuchtet werden.

Hierfür wurde die in Ref. 292 beschriebene Struktur des Clusters verwendet. Die Berechnungen wurden mit den Dichtefunktionalen PBE,^[221] PBE0^[293,294] und TPSS^[252] sowie dem Gitter 4a^[259] durchgeführt. Um relativistische Effekte zu berücksichtigen, wurden der x2c-TZVPall-

Tabelle 7.4: Untersuchung der Sn–Sn-Kopplungskonstanten im Cluster $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$, aufgetrennt nach den verschiedenen Kombinationen von äußeren (Sn^{a}) und inneren (Sn^{i}) Zinnatome. Angegeben ist jeweils der Mittelwert über die nahezu äquivalenten Kopplungen, in Hertz. Die experimentellen Daten sind aus Ref. 292 entnommen, das Vorzeichen wurde entsprechend der Rechnungen gewählt.

| Kopplung | Anzahl | PBE | PBE0 | TPSS | Exp. |
|---|--------|--------|--------|--------|------|
| ${}^2J_{\text{Sn}^{\text{i}}-\text{Sn}^{\text{i}}}$ | 12 | −256.5 | −337.3 | −202.9 | −144 |
| ${}^2J_{\text{Sn}^{\text{a}}-\text{Sn}^{\text{i}}}$ | 12 | −271.8 | −363.3 | −171.4 | −245 |
| ${}^4J_{\text{Sn}^{\text{a}}-\text{Sn}^{\text{i}}}$ | 12 | −2.5 | 0.3 | −0.2 | − |
| ${}^4J_{\text{Sn}^{\text{a}}-\text{Sn}^{\text{a}}}$ | 6 | 26.3 | 28.4 | 24.9 | − |
| ${}^4J_{\text{Sn}^{\text{i}}-\text{Sn}^{\text{i}}}$ | 3 | −42.9 | −21.1 | −32.0 | − |

Basissatz,^[218] die X2C-Methode^[50] mit der DLU-Näherung^[48] sowie eine gaußförmige Ladungsverteilung der Kernladung^[49,122] verwendet. Das SCF-Verfahren wurde unter Verwendung der RI- J -Näherung mit geeigneten Auxiliärbasisätzen^[218] auf $10^{-8} E_{\text{h}}$ (Energie) und 10^{-8} (mittlere Abweichung der Elektronendichte) konvergiert. Außerdem wurde das *conductor-like screening model*^[289,290] (COSMO) mit $\epsilon = 13$ (typisch für imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten) verwendet. Durch die so simulierten Gegenionen wird die vierfach negativ geladene Verbindung stabilisiert. Die Residuumsnormen der Zweielektronen-Antwortgleichungen wurden auf 10^{-6} konvergiert. Nur für diesen Schritt wurde die Berechnung des Hartree-Fock-Austauschs beim PBE0-Funktional durch die sn- K -Methode (Standard-Einstellung für die Gittergröße:^[157,236] radial 0, sphärisch -1) beschleunigt. Bei einem System dieser Größe (2476 kartesische Basisfunktionen) ist es nicht ratsam, eine zweikomponentige Rechnung ohne Näherungen durchzuführen. Bereits mit den beschriebenen Einstellungen benötigen die Rechnungen 7 Tage (PBE), 22 Tage (PBE0) bzw. 16 Tage (TPSS) (jeweils *cpu time*). Da die Rechnungen auf verschiedenen Prozessoren durchgeführt wurden, wird auf eine detaillierte Analyse der Rechenzeit verzichtet.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 7.4 gezeigt. Jedes innenliegende Zinnatom hat vier andere innenliegende Zinnatome als nahe Nachbarn (ein dazwischenliegendes Sauerstoff- oder Schwefelatom) und eins als fernen Nachbarn (vier Bindungen entfernt). Die äußeren Atome lassen sich ebenfalls in drei nahe (zwei Bindungen) und drei ferne (vier Bindungen) Nachbarn einteilen. Die Kopplungen zwischen den äußeren Atomen sind alle etwa gleich und werden über vier Bindungen vermittelt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kopplungen über vier Bindungen hinweg deutlich kleiner sind als die, die nur über zwei Bindungen gehen. Hierin sowie in der relativen Größe stimmen die verschiedenen Funktionale gut überein. Die experimentell gefundene Kopplung von -245 Hz (Vorzeichen gemäß Rechnung), die sowohl bei den äußeren als auch bei den inneren Zinnatomen auftritt und daher vermutlich auf die Kopplung dieser beiden Gruppen miteinander zurückzuführen ist, entspricht somit ${}^2J_{\text{Sn}^{\text{a}}-\text{Sn}^{\text{i}}}$. Mit dem PBE-Funktional wird der gemessene Wert gut reproduziert (-272 Hz), die beiden an-

deren Funktionale weisen einen um etwa 100 Hz höheren bzw. niedrigeren Wert aus. Die andere Kopplung, die im Experiment deutlich zu erkennen war, beträgt ± 144 Hz. Bei den PBE- und PBE0-Ergebnissen ist die Identifikation mit der ${}^2J_{\text{Sn}^i\text{-Sn}^i}$ -Kopplung am plausibelsten. Die Abweichung zum Experiment beträgt zwar über 100 Hz, doch ist diese Kopplung (bei Annahme eines negativen Vorzeichens) größer als ${}^2J_{\text{Sn}^a\text{-Sn}^i}$, in Übereinstimmung mit den Rechnungen. Mit dem TPSS-Funktional ist die Reihenfolge der beiden 2J -Kopplungen vertauscht. Aufgrund dieser Daten wäre auch eine Zuordnung der experimentell gemessenen Kopplung von -144 Hz zu ${}^4J_{\text{Sn}^i\text{-Sn}^i}$ denkbar, da die Lage relativ zu ${}^2J_{\text{Sn}^i\text{-Sn}^i}^{\text{exp}} = -245$ Hz ähnlich ist (Differenz $+100$ Hz im Experiment, $+140$ Hz in der Rechnung). In dieser Zuordnung wäre ${}^2J_{\text{Sn}^i\text{-Sn}^i}$ ein möglicher Kandidat für den Messwert -376 Hz. Es ist jedoch nicht ersichtlich, warum eine Kopplung über zwei Bindungen schwächer ausgeprägt sein soll als eine über vier Bindungen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Zuordnung gemäß den PBE- und PBE0-Ergebnissen die wahrscheinlichere ist. Die Intensität der 4J -Kopplungen ist im Experiment vermutlich zu gering, um beobachtbar zu sein. Hingegen findet sich in den Rechnungen kein eindeutiges Gegenstück zu den gemessenen Kopplungskonstanten ± 376 Hz und ± 490 Hz.

Alle Sn–Sn-Kopplungskonstanten des Clusters $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$ wurden mit einer zweikomponentigen Methode, die relativistische Effekte berücksichtigt, berechnet. Die so erhaltenen Kopplungskonstanten geben die Größenordnung der Messwerte korrekt wieder. Verschiedene Dichtefunktionale liefern Ergebnisse, die sich um mehr als 100 Hz unterscheiden, teilweise ändert sich auch die relative Lage. Für die Kopplungspartner der beiden intensiven gemessenen Signale konnte eine schlüssige Zuordnung gefunden werden. Die Signale, die experimentell mit großen Kopplungskonstanten, aber nur mit geringer Intensität auftreten, können mit den vorliegenden Methoden nicht erklärt werden. Da die Kopplungskonstanten empfindlich auf Änderungen der Geometrie reagieren,^[97] müssen möglicherweise Schwingungskorrekturen berücksichtigt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Implementierung eines Verfahrens zur Berechnung von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) mittels der Hartree-Fock- und der Dichtefunktionaltheorie in das Programmpaket TURBOMOLE. Die Berechnung kann dabei im Rahmen eines nichtrelativistischen oder eines quasi-relativistischen (*exact two component*, X2C) Ansatzes erfolgen. Letzterer bezieht relativistische Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung ein und ermöglicht somit die Untersuchung von Verbindungen mit schweren Elementen, wie etwa Zinncluster. Alle vier Terme aus Ramseys Theorie, der Fermi-Kontakt-Term (FC), der Spin-Dipol-Term (SD), der paramagnetische Spin-Orbit-Term (PSO) und der diamagnetische Spin-Orbit-Term (DSO), beziehungsweise deren relativistische Pendanten, werden berücksichtigt. Mit dem Ziel, die Anwendbarkeit auf große Systeme zu gewährleisten, wurden verschiedene Möglichkeiten geschaffen, um die Rechnung zu beschleunigen. Neben der Auswahl der zu berechnenden Kerne, welche keinen Fehler einführt, sind dies die *Picture-Change Correction* (PCC) des DSO-Terms in zweikomponentigen Rechnungen sowie Methoden zur Beschleunigung der Berechnung des Hartree-Fock-Austauschs. Um letzteres Ziel zu erreichen, wurden die seminumerische Integration, *sn-K*, und die Zerlegung der Einheit, *RI-K*, implementiert.

Die durch diese Näherungen eingeführten Fehler wurden an verschiedenen Testsystemen untersucht. In nahezu allen Fällen sind sie vernachlässigbar, der Rechenzeitgewinn durch die Näherungen ist jedoch beachtlich. Mit der PCC kann mehr als eine Halbierung der Rechenzeit erreicht werden, die Dauer für die Auswertung des DSO-Terms ist dann vernachlässigbar. Mit der *sn-K*-Näherung reduziert sich die Rechenzeit um etwa 70 % bei Verwendung vergleichsweise kleiner Gitter (Gittergröße 1), die aber völlig ausreichend sind. Die *RI-K*-Näherung beschleunigt die Rechnung gar um den Faktor 12, hier hat sich die Verwendung des für MP2 optimierten Auxiliärbasissatzes def2-TZVP als die beste Option erwiesen. Für den Austauschkorrelationskernel eines Dichtefunktionalen muss immer eine numerische Integration durchgeführt werden, so dass hierbei eine unvermeidbare Ungenauigkeit auftritt. Durch Vergleich mit Rechnungen mit

sehr großen Gittern konnte diese Ungenauigkeit quantifiziert werden. Während für nichtrelativistische Rechnungen die Gittergröße 3 ausreichend ist, empfiehlt sich für die (quasirelativistischen) Rechnungen an schweren Elementen ein Gitter der Größe 4a, das über mehr kernnahe Integrationspunkte verfügt.

Die Berechnung der NMR-Kopplungskonstanten stellt spezielle Anforderungen an den verwendeten Basissatz, die von üblicherweise verwendeten Basissätzen nicht erfüllt werden. Zu Basissätzen des Typs def2-QZVP wurden bei den Elementen bis Krypton Basisfunktionen hinzugefügt, um diesen Anforderungen Genüge zu tun. An einem großen Testsatz wurde gezeigt, dass die neu erhaltene def2-QZVP-j-Basis das Basissatzlimit besser approximiert als bereits bestehende Basissatzsysteme. Zudem sind erstmals alle Elemente bis einschließlich Krypton in einem für NMR-Kopplungskonstanten optimierten Basissatzsystem enthalten. Dies ermöglicht die Berechnung einer Vielzahl von Systemen mit einem einheitlichen Basissatz. Bei schweren Elementen gewinnen relativistische Effekte an Bedeutung. Ergänzend zum X2C-Ansatz sind erweiterte Basissätze nötig, um diese Effekte beschreiben zu können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass das energieoptimierte Basissatzsystem x2c-QZVPall-2c auch für NMR-Kopplungskonstanten das Basissatzlimit gut approximiert. Dies ist auf die höhere Flexibilität bei den inneren Schalen zurückzuführen, welche zur Beschreibung der Spin-Bahn-Wechselwirkung notwendig ist. Damit stehen in quasirelativistischen (zweikomponentigen) Rechnungen für alle Elemente bis Radon geeignete Basissätze zur Verfügung.

Bei der praktischen Anwendung spielt die Größe von Basissätzen eine wichtige Rolle, da mehr Basisfunktionen zu höheren Rechenzeiten führen. In dieser Arbeit wurde das *locally-dense-basis-set*-Schema (LDBS) untersucht, das die Atome in zwei Gruppen einteilt: An den Atomen, deren Kopplung relevant ist, wird ein großer Basissatz eingesetzt, mit dem die geforderte Eigenschaft präzise berechnet werden kann. Der Rest des Moleküls kann mit einem kleineren, kostengünstigeren Basissatz berechnet werden. Je nach gewünschter Genauigkeitsanforderung sind verschiedene Kombinationen möglich, zum Beispiel die Mischung von pcJ-2 und pcJ-1. Mit einem solchen Schema ist es möglich, große Systeme mit ausgedehnten Liganden effizient und ohne merkliche Genauigkeitseinbußen zu berechnen.

Die Anwendbarkeit der Implementierung auf chemisch interessante Systeme wurde an verschiedenen Beispielen gezeigt. Für 1,2-Distannylalkane mit verschiedenen organischen Substituenten wurde die Gültigkeit einer Karplus-Beziehung für die $^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung untersucht. In Rechnungen ist es im Gegensatz zum Experiment ohne Weiteres möglich, einen einzelnen Parameter (hier den Torsionswinkel) ohne weitere störende Einflüsse zu ändern. Dieses Vorgehen belegt eine Karplus-Beziehung. Die für die energetisch stabilsten Konformationen dieser Moleküle erhaltenen NMR-Kopplungskonstanten entsprechen jedoch nicht den im Experiment gemessenen. Die Abweichung kann durch Temperatureffekte erklärt werden. Das Bilden eines Boltzmann-Mittels über verschiedene Torsionswinkel führt zu einer hervorragenden Korrelation mit den Messwerten und erlaubt Voraussagen für weitere Systeme.

Im Phosphiniden SIMesPH sowie seinem $t\text{Bu}_2\text{AlCl}$ - und $t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ -Addukt wurden NMR-Kopplungskonstanten des Phosphoratoms untersucht. Durch die Anwendung des LBDS-Schemas konnte die Rechnung effizient mit verschiedenen Dichtefunktionalen durchgeführt werden. Alle Funktionale geben die korrekte Reihenfolge der Kopplungen wieder. Mit dem TPSSh-Funktional wird der gemessene Wert exakt reproduziert, allerdings nur bei Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses.

In einem Zinncluster aus insgesamt 86 Atomen wurden die NMR-Kopplungskonstanten der Zinnatome berechnet. Die relativistischen Effekte wurden mit dem X2C-Ansatz berücksichtigt, der jedoch zu einem höheren Rechenaufwand führt. Eine derart anspruchsvolle Untersuchung mit dem Hybridfunktional PBE0 war nur dank der eingesetzten sn - K -Näherung möglich, die zu einer enormen Einsparung der Rechenzeit führt. Die beiden intensivsten Kopplungen im gemessenen ^{119}Sn -NMR-Spektrum korrespondieren mit einer konkreten Gruppe von rechnerisch ermittelten Kopplungskonstanten und konnten daher mit den entsprechenden Atompaaren identifiziert werden.

Anhang A

Beweis für Anwendbarkeit der Gauß-Rys-Quadratur

Das Integral in Gl. (4.26) (in der Form, wie es in den Gl. (4.27) und (4.28) vorliegt) wird mittels Rys-Quadratur, Gl. (4.29), gelöst. Um dieses Schema anwenden zu können, müssen die Terme

$$P_{xx}(t^2) = \left(2I_{l_i, l_j}^{x,2} I_{m_i, m_j}^{y,0} I_{n_i, n_j}^{z,0} - I_{l_i, l_j}^{x,0} I_{m_i, m_j}^{y,2} I_{n_i, n_j}^{z,0} - I_{l_i, l_j}^{x,0} I_{m_i, m_j}^{y,0} I_{n_i, n_j}^{z,2} \right) \cdot \frac{8\pi s^4 E_{ij}}{3p} \quad (\text{A.1})$$

und

$$P_{xy}(t^2) = I_{l_i, l_j}^{x,1} I_{m_i, m_j}^{y,1} I_{n_i, n_j}^{z,0} \cdot \frac{8\pi s^4 E_{ij}}{3p}, \quad (\text{A.2})$$

die bereits in den Gl. (4.30) und (4.31) angegeben wurden, Polynome in t^2 sein. Außerdem muss der höchste vorkommende Exponent (oder zumindest eine obere Schranke dafür) bestimmt werden.

Im Folgenden werden die x -Komponenten genauer untersucht; durch geeignete Ersetzung von x und l lassen sich die Resultate auf die anderen Komponenten übertragen. Alle Indizes außer l_i , l_j und k_x sind nicht relevant und werden ebenso wie die Variable t der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Um obige Aufgaben durchführen zu können, ist es nötig, die Integrale I_{l_i, l_j}^{x, k_x} , die in Gl. (4.22) $I_{\alpha_i, \alpha_j, l_i, l_j, x_i, x_j}^{x, x_M, k_x}(s)$ genannt werden, exakt berechnen zu können. Dies ist möglich, wenn anstatt einer Gauß-Hermite-Quadratur ein Rekursionsschema verwendet wird. Die Berechnungsvorschrift ist in der Literatur bekannt.^[166,172] Die notwendigen Rekursionsbeziehungen werden durch Ableiten von Gl. (4.18) und Variablensubstitution gemäß Gl. (4.25) erhalten und lauten

$$I_{l_i, l_j}^{x, k_x} = R_{1x} \cdot I_{l_i-1, l_j}^{x, k_x} + (l_i - 1)R_2 \cdot I_{l_i-2, l_j}^{x, k_x} + l_j R_2 \cdot I_{l_i-1, l_j-1}^{x, k_x} + k_x R_2 \cdot I_{l_i-1, l_j}^{x, k_x-1}, \quad (\text{A.3})$$

$$I_{l_i, l_j}^{x, k_x} = R'_{1x} \cdot I_{l_i, l_j-1}^{x, k_x} + (l_j - 1)R_2 \cdot I_{l_i, l_j-2}^{x, k_x} + l_i R_2 \cdot I_{l_i-1, l_j-1}^{x, k_x} + k_x R_2 \cdot I_{l_i, l_j-1}^{x, k_x-1}, \quad (\text{A.4})$$

$$I_{l_i, l_j}^{x, k_x} = R''_{1x} \cdot I_{l_i, l_j}^{x, k_x-1} + (k_x - 1)R_2 \cdot I_{l_i, l_j}^{x, k_x-2} + l_i R_2 \cdot I_{l_i-1, l_j}^{x, k_x-1} + l_j R_2 \cdot I_{l_i, l_j-1}^{x, k_x-1} \quad (\text{A.5})$$

mit den Koeffizienten

$$R_{1x} = \overline{P}i_x - \overline{PM}_x t^2, \quad (\text{A.6})$$

$$R'_{1x} = \overline{P}j_x - \overline{PM}_x t^2, \quad (\text{A.7})$$

$$R''_{1x} = \overline{PM}_x - \overline{PM}_x t^2, \quad (\text{A.8})$$

$$R_2 = \frac{1 - t^2}{2p}, \quad (\text{A.9})$$

wobei die Abkürzung $\overline{P}i_x = x_P - x_i$ etc. eingeführt wurde. Gl. (A.3) dient dazu, den Exponenten l_i um 1 zu erniedrigen, die beiden darauf folgenden Gleichungen verringern l_j bzw. k_x . Aufgrund der Normierung in Gl. (4.22) gilt für den einfachsten Fall $I_{0,0}^{x,0} = 1$.

Bei der Berechnung des Integrals I_{l_i, l_j}^{x, k_x} wird durch Anwenden dieser drei Beziehungen jeweils einer der vorkommenden Exponenten erniedrigt und jedes Mal ein konstanter Faktor und ein Glied mit t^2 eingeführt. Da nie durch t geteilt wird und keine ungeraden Potenzen eingeführt werden, wird ein Polynom in t^2 erhalten. Die höchste Potenz ist t^{2K_x} mit $K_x = l_i + l_j + k_x$.

In einem Produkt der Form $I_{l_i, l_j}^{x, k_x} I_{m_i, m_j}^{y, k_y} I_{n_i, n_j}^{z, k_z}$ ist die höchste Potenz demzufolge

$$\tilde{K} = K_x + K_y + K_z = L_i + L_j + k_x + k_y + k_z \quad (\text{A.10})$$

($L_i = l_i + m_i + n_i$ wie in Abschnitt 4.4.1). In den Gl. (A.1) und (A.2) gilt stets $k_x + k_y + k_z = 2$, so dass sich $\tilde{K} = L_i + L_j + 2$ ergibt. Hätte Gl. (4.7) den Nenner r (wie es in ähnlicher Form bei Coulomb-Integralen vorkommt) wäre der Beweis an dieser Stelle abgeschlossen. Im vorliegenden Fall tritt jedoch durch die Umformung aus Gl. (4.8) der Faktor $s^4 = \left(\frac{t^2}{1-t^2}\right)^2$ auf. Die ähnlichen Faktoren s^2 , die beispielsweise bei der Berechnung des elektrischen Felds auftreten, scheinen von verschiedenen Autoren übersehen worden zu sein.^[92,171] Tatsächlich ist es jedoch notwendig nachzuweisen, dass die Polynome

$$\tilde{P}_{xx}(t^2) = 2I_{l_i, l_j}^{x,2} I_{m_i, m_j}^{y,0} I_{n_i, n_j}^{z,0} - I_{l_i, l_j}^{x,0} I_{m_i, m_j}^{y,2} I_{n_i, n_j}^{z,0} - I_{l_i, l_j}^{x,0} I_{m_i, m_j}^{y,0} I_{n_i, n_j}^{z,2} \quad (\text{A.11})$$

und

$$\tilde{P}_{xy}(t^2) = I_{l_i, l_j}^{x,1} I_{m_i, m_j}^{y,1} I_{n_i, n_j}^{z,0} \quad (\text{A.12})$$

den Faktor $(1 - t^2)^2$ enthalten, damit auch P_{xx} und P_{xy} Polynome sind.

Wir beginnen mit $\tilde{P}_{xy}(t^2)$ und wollen zeigen, dass

$$I_{l_i, l_j}^{x,1} = f_{l_i, l_j}^x \cdot (1 - t^2) \quad \forall l_i, l_j \geq 0. \quad (\text{A.13})$$

Die Koeffizienten f_{l_i, l_j}^x sind dabei Polynome in t^2 , deren genaue Form nicht relevant ist. Der Beweis der Behauptung erfolgt mittels vollständiger Induktion. Als Induktionsanfang werden

die drei Fälle mit $l_i + l_j \leq 1$ gewählt,

$$I_{0,0}^{x,1} = R_{1x}'' I_{0,0}^{x,0} = \overline{PM}_x (1 - t^2), \quad (\text{A.14})$$

$$I_{1,0}^{x,1} = R_{1x} I_{0,0}^{x,1} + R_2 I_{0,0}^{x,0} = R_{1x} \overline{PM}_x (1 - t^2) + \frac{1 - t^2}{2p} = \left(R_{1x} \overline{PM}_x + \frac{1}{2p} \right) (1 - t^2), \quad (\text{A.15})$$

$$I_{0,1}^{x,1} = \left(R_{1x}' \overline{PM}_x + \frac{1}{2p} \right) (1 - t^2) \quad (\text{Berechnung analog}). \quad (\text{A.16})$$

Für diese Fälle gilt die Behauptung. Die Induktionsannahme ist, dass sich $I_{l_i, l_j}^{x,1}$ für alle l_i^0, l_j^0 mit $l_i^0 \leq l_i \wedge l_j^0 \leq l_j$ für gegebene l_i, l_j in der Form $f_{l_i, l_j}^x \cdot (1 - t^2)$ schreiben lässt. Dann gilt für das nächsthöhere l_i

$$\begin{aligned} I_{l_i+1, l_j}^{x,1} &= R_{1x} I_{l_i, l_j}^{x,1} + l_i R_2 I_{l_i-1, l_j}^{x,1} + l_j R_2 I_{l_i, l_j-1}^{x,1} + R_2 I_{l_i, l_j}^{x,0} \\ &= \left(R_{1x} f_{l_i, l_j}^x + l_i R_2 f_{l_i-1, l_j}^x + l_j R_2 f_{l_i, l_j-1}^x + \frac{1}{2p} I_{l_i, l_j}^{x,0} \right) (1 - t^2) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

und für $I_{l_i, l_j+1}^{x,1}$ analog. Damit ist die Behauptung in Gl. (A.13) für alle $l_i, l_j \geq 0$ gezeigt. Es ergibt sich dann

$$\tilde{P}_{xy}(t^2) = I^{x,1}(t) I^{y,1}(t) I^{z,0}(t) = f_{l_i, l_j}^x(t) f_{m_i, m_j}^y(t) I_{n_i, n_j}^{z,0}(t) (1 - t^2)^2. \quad (\text{A.18})$$

Als Korollar folgt daraus die Anwendbarkeit der Rys-Integration auf Integrale über x_M/r_M^3 .

Bei der Untersuchung von $\tilde{P}_{xx}(t^2)$ ist die Beziehung

$$I_{l_i, l_j}^{x,2} = g_{l_i, l_j}^x \cdot (1 - t^2)^2 + R_2 I_{l_i, l_j}^{x,0}, \quad (\text{A.19})$$

hilfreich, die wiederum per vollständiger Induktion bewiesen werden soll. g ist wie oben f ein Polynom in t^2 . Für die drei Fälle des Induktionsanfangs analog zu oben gilt

$$I_{0,0}^{x,2} = R_{1x}'' I_{0,0}^{x,1} + R_2 I_{0,0}^{x,0} = \overline{PM}_x (1 - t^2) f_{0,0}^x (1 - t^2) + R_2 I_{0,0}^{x,0} = \overline{PM}_x^2 (1 - t^2)^2 + R_2 I_{0,0}^{x,0}, \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} I_{1,0}^{x,2} &= R_{1x} I_{0,0}^{x,2} + 2R_2 I_{0,0}^{x,1} = R_{1x} \overline{PM}_x^2 (1 - t^2)^2 + R_{1x} R_2 + 2 \frac{1 - t^2}{2p} \overline{PM}_x (1 - t^2) \\ &= \left(R_{1x} \overline{PM}_x^2 + \frac{\overline{PM}_x}{p} \right) (1 - t^2)^2 + R_2 I_{1,0}^{x,0}, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$$I_{0,1}^{x,2} = \left(R_{1x}' \overline{PM}_x^2 + \frac{\overline{PM}_x}{p} \right) (1 - t^2)^2 + R_2 I_{0,1}^{x,0} \quad (\text{Berechnung analog}), \quad (\text{A.22})$$

da $I_{1,0}^{x,0} = R_{1x}$ und $I_{0,1}^{x,0} = R_{1x}'$, wie einfach gezeigt werden kann. Gelte nun Gl. (A.19) für alle $l_i^0 \leq l_i \wedge l_j^0 \leq l_j$. Dann ist

$$\begin{aligned} I_{l_i+1, l_j}^{x,2} &= R_{1x} I_{l_i, l_j}^{x,2} + l_i R_2 I_{l_i-1, l_j}^{x,2} + l_j R_2 I_{l_i, l_j-1}^{x,2} + 2R_2 I_{l_i, l_j}^{x,1} \\ &= \left(R_{1x} g_{l_i, l_j}^x + l_i R_2 g_{l_i-1, l_j}^x + l_j R_2 g_{l_i, l_j-1}^x + \frac{1}{p} f_{l_i, l_j}^x \right) (1 - t^2)^2 \\ &\quad + R_2 \left(R_{1x} I_{l_i, l_j}^{x,0} + l_i R_2 I_{l_i-1, l_j}^{x,0} + l_j R_2 I_{l_i, l_j-1}^{x,0} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

unter Verwendung von Gl. (A.13). Der letzte Term enthält die Rekursionsbedingung Gl. (A.3) für $k_x = 0$ und kann somit zu $R_2 I_{l_i+1, l_j}^{x,0}$ vereinfacht werden. $I_{l_i, l_j+1}^{x,2}$ wird analog berechnet. Daher gilt Gl. (A.19) für alle $l_i, l_j \geq 0$. Damit ist

$$\tilde{P}_{xx}(t^2) = 2I^{x,2}(t)I^{y,0}(t)I^{z,0}(t) - I^{x,0}(t)I^{y,2}(t)I^{z,0}(t) - I^{x,0}(t)I^{y,0}(t)I^{z,2}(t) \quad (\text{A.24})$$

$$= 2 \left(g_{l_i, l_j}^x \cdot (1-t^2)^2 + R_2 I_{l_i, l_j}^{x,0} \right) I^{y,0}(t)I^{z,0}(t) - I^{x,0}(t) \left(g_{m_i, m_j}^y \cdot (1-t^2)^2 + R_2 I_{m_i, m_j}^{y,0} \right) I^{z,0}(t) \quad (\text{A.25})$$

$$- I^{x,0}(t)I^{y,0}(t) \left(g_{n_i, n_j}^z \cdot (1-t^2)^2 + R_2 I_{n_i, n_j}^{z,0} \right) = \left(2g_{l_i, l_j}^x I^{y,0}(t)I^{z,0}(t) - I^{x,0}(t)g_{m_i, m_j}^y I^{z,0}(t) - I^{x,0}(t)I^{y,0}(t)g_{n_i, n_j}^z \right) \cdot (1-t^2)^2. \quad (\text{A.26})$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Indizes l_i, l_j usw. bei den I weggelassen. Die „störenden“ Terme ohne den Faktor $(1-t^2)^2$ verschwinden erst durch die Differenzbildung.

In den Gl. (A.18) und (A.26) wurde gezeigt, dass die Polynome $\tilde{P}_{xy}(t^2)$ und $\tilde{P}_{xx}(t^2)$ jeweils den Faktor $(1-t^2)^2$ enthalten. Bei der Berechnung von $P_{xy}(t^2)$ gemäß

$$P_{xy}(t^2) = \tilde{P}_{xy}(t^2) \cdot \frac{t^4}{(1-t^2)^2} \cdot \frac{8\pi E_{ij}}{3p} \quad (\text{A.27})$$

wird dieser Faktor entfernt und durch t^4 ersetzt, die höchste Potenz bleibt also unverändert (bei $P_{xx}(t^2)$ ebenso). Es handelt sich bei diesen beiden Termen also tatsächlich um Polynome in t^2 vom Grad $K = \tilde{K} = L_i + L_j + 2$, wie in Abschnitt 4.4.1 angenommen.

Anhang B

Tabellen

In diesem Anhang befinden sich einige weitere berechnete Kopplungskonstanten, die im Hauptteil dieser Arbeit nur in Auszügen präsentiert wurden oder nur statistisch ausgewertet wurden.

Weitere, umfangreichere Datensätze, die Koordinaten von Molekülen und die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Basissätze sind ausschließlich der elektronischen Form dieser Dissertation als separate Dateien beigelegt.

B.1 *Locally dense basis sets*

Tabelle B.1: Mit dem TPSS-Funktional^[252] erhaltene 1J -Kopplungskonstanten in Hertz, für verschiedene Fokusgruppen. Siehe Abschnitt 5.2 für weitere Informationen. Die Spalte „Atome“ gibt die beiden Fokusatome an. Die Nummerierung bezieht sich auf die Reihenfolge der kartesischen Koordinaten.^[155] „Ref.“ ist die mit der Referenzbasis (pcJ-2^[210–212]) erhaltene Kopplungskonstante. In der Spalte „pcJ-1“ wurde für alle Atome der pcJ-1-Basissatz verwendet. Die Ergebnisse der übrigen Spalten wurden erhalten, indem an manchen Atomen gemäß Tab. B.3 der pcJ-2-Basissatz verwendet wurde.

| Molekül | Atome | Ref. | pcJ-1 | Atome | Nachbarn | Kern | Ligand |
|--|-------|---------|---------|---------|----------|---------|--------|
| Benzol | 1–2 | 55.71 | 59.67 | 55.81 | 55.78 | 55.87 | – |
| Butan | 1–5 | 34.52 | 37.28 | 34.63 | 34.54 | – | – |
| HCN | 1–2 | 284.64 | 287.48 | 284.40 | – | – | – |
| HCN | 2–3 | –11.62 | –13.38 | –11.50 | – | – | – |
| OF ₂ | 1–2 | –295.06 | –303.12 | –298.19 | – | – | – |
| B ₄ Me ₄ | 1–6 | 14.11 | 15.31 | 14.02 | 14.13 | 14.09 | – |
| B ₄ Me ₄ | 1–2 | 59.56 | 60.22 | 59.57 | 59.53 | 59.57 | 59.52 |
| Al ₄ Me ₄ | 1–6 | 15.78 | 16.80 | 16.44 | 16.15 | 16.14 | – |
| Al ₄ Me ₄ ^a | 1–2 | 38.68 | 38.91 | 39.96 | 38.90 | 38.91 | 39.91 |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 1–2 | 401.71 | 391.22 | 405.64 | 403.00 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 1–4 | 14.88 | 10.93 | 11.57 | 14.47 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 4–5 | 20.75 | 27.31 | 20.99 | 20.83 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 1–2 | 436.87 | 425.57 | 441.56 | 438.27 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 1–4 | –26.38 | –26.58 | –29.10 | –26.58 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 1–11 | –160.56 | –160.40 | –162.96 | –161.18 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 4–9 | 6.19 | 10.80 | 5.65 | 6.41 | 5.28 | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 9–11 | –303.26 | –298.61 | –304.49 | –303.05 | –304.21 | – |
| MgMe ₂ | 1–2 | –28.51 | –27.92 | –28.36 | – | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–2 | 2.28 | 2.70 | 2.35 | 2.34 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–3 | –35.30 | –34.61 | –35.39 | –35.28 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 3–4 | 118.83 | 121.29 | 119.38 | 118.82 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 3–5 | 118.19 | 120.57 | 118.66 | 118.10 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–10 | –1.33 | –1.57 | –1.39 | – | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–23 | –1.26 | –1.50 | –1.32 | – | – | – |

^a Mit dem pcJ-2-Basissatz an allen Al- und C-Atomen wird $^1J = 38.78$ Hz erhalten.

Tabelle B.2: Mit dem TPSS-Funktional^[252] erhaltene nJ -Kopplungskonstanten ($n > 1$) in Hertz, für verschiedene Fokusgruppen. Siehe Abschnitt 5.2 für weitere Informationen. Die Spalte „Atome“ gibt die beiden Fokusatome an. Die Nummerierung bezieht sich auf die Reihenfolge der kartesischen Koordinaten.^[155] „Ref.“ ist die mit der Referenzbasis (pcJ-2^[210-212]) erhaltene Kopplungskonstante. In der Spalte „pcJ-1“ wurde für alle Atome der pcJ-1-Basissatz verwendet. Die Ergebnisse der übrigen Spalten wurden erhalten, indem an manchen Atomen gemäß Tab. B.4 der pcJ-2-Basissatz verwendet wurde.

| Molekül | Atome | Ref. | pcJ-1 | Atome | Pfad | Nachbarn | Kern |
|--|-------|---------|---------|---------|-------|----------|-------|
| Benzol | 1–4 | 10.39 | 9.98 | 10.36 | 10.37 | 10.37 | 10.39 |
| Benzol | 7–8 | 7.97 | 7.63 | 7.89 | – | 7.97 | 7.97 |
| Benzol | 7–10 | 0.49 | 0.53 | 0.48 | 0.47 | 0.45 | 0.49 |
| Butan | 1–8 | –0.59 | –0.87 | –0.65 | –0.57 | –0.60 | – |
| Butan | 2–6 | 3.42 | 3.38 | 3.39 | – | 3.45 | – |
| HCN | 1–3 | –5.16 | –4.81 | –5.20 | – | – | – |
| OF ₂ | 2–3 | 2057.49 | 2169.82 | 2045.25 | – | – | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 2–13 | 22.18 | 20.65 | 21.83 | 22.14 | 22.09 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–5 | 2.72 | 1.96 | 2.61 | – | 2.79 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–7 | 0.08 | 0.01 | 0.03 | 0.08 | 0.08 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–8 | 11.60 | 10.90 | 11.40 | 11.57 | 11.55 | – |
| Allen | 3–6 | –8.44 | –8.67 | –8.61 | –8.48 | –8.48 | – |
| Naphthalin | 11–12 | 8.90 | 8.55 | 8.82 | – | 8.92 | – |
| Naphthalin | 11–15 | 1.13 | 1.01 | 1.03 | – | 1.09 | 1.13 |
| Naphthalin | 14–15 | –0.19 | –0.20 | –0.15 | –0.15 | –0.15 | – |
| Adamantan | 11–12 | 3.11 | 3.09 | 3.11 | – | 3.15 | – |
| Adamantan | 11–14 | 1.46 | 1.28 | 1.41 | – | 1.44 | – |
| Adamantan | 11–15 | 0.61 | 0.55 | 0.55 | – | 0.60 | – |
| Adamantan | 11–16 | 0.22 | 0.18 | 0.19 | – | 0.22 | – |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 2–3 | 46.97 | 46.12 | 47.21 | – | 47.45 | – |
| MgMe ₂ | 1–4 | 0.72 | 0.81 | 0.68 | – | – | – |
| MgMe ₂ | 2–6 | 15.59 | 15.61 | 16.05 | 15.63 | – | – |
| MgMe ₂ | 4–7 | –0.43 | –0.50 | –0.49 | – | – | – |
| MgMe ₂ | 4–8 | –0.03 | –0.09 | –0.07 | – | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 2–3 | 2.44 | 2.40 | 2.42 | 2.46 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 10–23 | 0.20 | 0.27 | 0.22 | – | – | – |
| C ₂ H ₂ | 3–4 | 11.36 | 11.47 | 11.33 | – | – | – |

Tabelle B.3: Definition der Fokusgruppen für die 1J -Kopplungskonstanten in Abschnitt 5.2. Die Spalte „Atome“ gibt die beiden Fokusatome an. Die Nummerierung bezieht sich auf die Reihenfolge der kartesischen Koordinaten.^[155] In den weiteren Spalten ist angegeben, an welchen Atomen bei den Resultaten in Tab. 5.6 bzw. Tab. B.1 der pcJ-2-Basissatz verwendet wurde. Eine Zahl steht für das entsprechende Atom, ein Elementsymbol für alle Atome dieser Art. An den übrigen Atomen wurde der pcJ-1-Basissatz eingesetzt.

| Molekül | Atome | Nachbarn | Kern | Ligand |
|--|-------|--------------|-------------|--------|
| Benzol | 1–2 | 1–3, 6–8 | C | – |
| Butan | 1–5 | 1–8 | – | – |
| B ₄ Me ₄ | 1–6 | B, 2, 7 | B | – |
| B ₄ Me ₄ | 1–2 | B, 2–5 | B, 2 | 1–5 |
| Al ₄ Me ₄ | 1–6 | Al, 2, 7 | Al | – |
| Al ₄ Me ₄ | 1–2 | Al, 2–5 | Al, 2 | 1–5 |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 1–2 | 1–4 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 1–4 | 1–4, C | – | – |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 4–5 | 1, 4, 6–8, C | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 1–2 | 1–4, 11 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 1–4 | 1–4, C, 11 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 1–11 | 1–4, 9, 11 | – | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 4–9 | 1, 4, C, F | 1, 4, 9, 11 | – |
| AlH ₂ PMe ₂ CF ₃ ⁺ | 9–11 | 1, 4, 9, F | 1, 4, 9, 11 | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–2 | 1–3, O | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 1–3 | 1–6, O | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 3–4 | 1, 3–6 | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 3–5 | 1, 3–6 | – | – |

Tabelle B.4: Definition der Fokusgruppen für die $^n J$ -Kopplungskonstanten ($n > 1$) in Abschnitt 5.2. Die Spalte „Atome“ gibt die beiden Fokusatome an. Die Nummerierung bezieht sich auf die Reihenfolge der kartesischen Koordinaten.^[155] In den weiteren Spalten ist angegeben, an welchen Atomen bei den Resultaten in Tab. 5.7 bzw. Tab. B.2 der pcJ-2-Basissatz verwendet wurde. Eine Zahl steht für das entsprechende Atom, ein Elementsymbol für alle Atome dieser Art. An den übrigen Atomen wurde der pcJ-1-Basissatz eingesetzt.

| Molekül | Atome | Pfad | Nachbarn | Kern |
|--|-------|-----------------|---------------------|-----------|
| Benzol | 1–4 | 1–4 | C, 7, 10 | C |
| Benzol | 7–8 | – | 1, 2, 7, 8 | C, 7, 8 |
| Benzol | 7–10 | 1–4, 7, 10 | 1, 4, 7, 10 | C, 7, 10 |
| Butan | 1–8 | 1, 5, 8 | C, 2–4, 6, 7, 9, 10 | – |
| Butan | 2–6 | – | 1, 2, 5, 6 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 2–13 | 1–3, 12, 13 | 1, 2, 12, 13 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–5 | – | 3–5 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–7 | 1, 3, 4, 6, 7 | 3, 4, 6, 7 | – |
| Bicyclo[1.1.1]pentan | 4–8 | 1, 3, 4, 6, 8 | 3, 4, 6, 8 | – |
| Allen | 3–6 | C, 4, 6 | 2, 5, 4, 6 | – |
| Naphthalin | 11–12 | – | 1, 2, 11, 12 | – |
| Naphthalin | 11–15 | – | 1, 5, 11, 15 | C, 11, 15 |
| Naphthalin | 14–15 | 4, 5, 9, 14, 15 | 4, 5, 14, 15 | – |
| Adamantan | 11–12 | – | 1, 2, 11, 12 | – |
| Adamantan | 11–14 | – | 1, 3, 11, 14 | – |
| Adamantan | 11–15 | – | 1, 4, 11, 15 | – |
| Adamantan | 11–16 | – | 1, 4, 11, 16 | – |
| AlH ₂ PMe ₃ ⁺ | 2–3 | – | 1–3 | – |
| MgMe ₂ | 2–6 | 1, C | – | – |
| EtMgCl · 2 THF | 2–3 | 1–3 | – | – |

B.2 Gitter des Austauschkorrelationsfunktionals

Tabelle B.5: Die isotropen Anteile der $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplungen (in Hertz) in Tetrelalkinen $\text{Tt}(\text{CCMe})_4$ werden auf PBE^[221]/x2c-QZVPall-2c-Niveau^[213] für verschiedene Gitter^[236,259] für die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunktionals verglichen. Als Referenzwert dient das Gitter 7a. Details zu den Rechnungen sind in Abschnitt 6.2 zu finden. Die Daten wurden in Ref. 97 veröffentlicht.

| Molekül | Kopplung | 1a | 2a | 3a | 4a | 5a | Referenz |
|---------------------------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\text{Si}(\text{CCMe})_4$ | Si-CC | -122.31 | -122.23 | -122.14 | -122.17 | -122.18 | -122.18 |
| $\text{Ge}(\text{CCMe})_4$ | Ge-CC | -51.54 | -51.50 | -51.43 | -51.45 | -51.45 | -51.45 |
| $\text{Sn}(\text{CCMe})_4$ | Sn-CC | -1023.85 | -1022.97 | -1021.94 | -1022.25 | -1022.26 | -1022.26 |
| $\text{Pb}(\text{CCMe})_4$ | Pb-CC | 1301.29 | 1300.64 | 1298.83 | 1299.35 | 1299.37 | 1299.37 |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CCMe})_2$ | Si-CH ₃ | -47.35 | -47.36 | -47.21 | -47.25 | -47.25 | -47.25 |
| | Si-CC | -91.23 | -91.07 | -91.02 | -91.05 | -91.05 | -91.05 |
| $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CCMe})_2$ | Ge-CH ₃ | -15.22 | -15.24 | -15.15 | -15.18 | -15.18 | -15.18 |
| | Ge-CC | -28.22 | -28.20 | -28.16 | -28.17 | -28.17 | -28.17 |
| $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CCMe})_2$ | Sn-CH ₃ | -290.62 | -290.39 | -288.63 | -289.07 | -289.09 | -289.09 |
| | Sn-CC | -452.02 | -451.91 | -451.25 | -451.39 | -451.40 | -451.40 |
| $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{CCMe})_2$ | Pb-CH ₃ | 213.36 | 211.92 | 209.02 | 209.81 | 209.81 | 209.81 |
| | Pb-CC | -183.79 | -181.57 | -182.11 | -182.07 | -182.03 | -182.06 |
| Me_3SiCCH | Si-CH ₃ | -41.29 | -41.30 | -41.17 | -41.20 | -41.20 | -41.20 |
| | Si-CC | -68.91 | -68.79 | -68.71 | -68.74 | -68.74 | -68.74 |
| Me_3GeCCH | Ge-CH ₃ | -11.32 | -11.31 | -11.24 | -11.26 | -11.26 | -11.26 |
| | Ge-CC | -15.92 | -15.91 | -15.88 | -15.88 | -15.89 | -15.89 |
| Me_3SnCCH | Sn-CH ₃ | -197.99 | -197.59 | -196.28 | -196.64 | -196.65 | -196.65 |
| | Sn-CC | -184.55 | -184.93 | -184.35 | -184.39 | -184.38 | -184.39 |
| Me_3PbCCH | Pb-CH ₃ | 33.76 | 33.05 | 31.23 | 31.79 | 31.80 | 31.79 |
| | Pb-CC | -556.61 | -554.81 | -554.83 | -555.02 | -555.02 | -554.96 |

Tabelle B.6: Die anisotropen Anteile der $^1J_{\text{TtC}}$ -Kopplungen (in Hertz) in Tetrelalkinen $\text{Tt}(\text{CCMe})_4$ werden auf PBE^[221]/_{x2c-QZVPall-2c-Niveau}^[213] für verschiedene Gitter^[236,259] für die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunktionals verglichen. Als Referenzwert dient das Gitter 7a. Details zu den Rechnungen sind in Abschnitt 6.2 zu finden.

| Molekül | Kopplung | 1a | 2a | 3a | 4a | 5a | Referenz |
|---------------------------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| $\text{Si}(\text{CCMe})_4$ | Si-CC | -60.50 | -60.47 | -60.46 | -60.46 | -60.46 | -60.46 |
| $\text{Ge}(\text{CCMe})_4$ | Ge-CC | -31.36 | -31.35 | -31.33 | -31.34 | -31.34 | -31.34 |
| $\text{Sn}(\text{CCMe})_4$ | Sn-CC | -666.71 | -666.37 | -666.06 | -666.16 | -666.16 | -666.16 |
| $\text{Pb}(\text{CCMe})_4$ | Pb-CC | 1367.65 | 1366.86 | 1365.95 | 1366.25 | 1366.26 | 1366.26 |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CCMe})_2$ | Si-CH ₃ | -59.11 | -59.11 | -59.07 | -59.08 | -59.08 | -59.08 |
| | Si-CC | -60.18 | -60.15 | -60.13 | -60.14 | -60.14 | -60.14 |
| $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CCMe})_2$ | Ge-CH ₃ | -30.20 | -30.20 | -30.18 | -30.18 | -30.18 | -30.18 |
| | Ge-CC | -30.58 | -30.57 | -30.55 | -30.56 | -30.56 | -30.56 |
| $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CCMe})_2$ | Sn-CH ₃ | -643.01 | -642.76 | -642.19 | -642.33 | -642.33 | -642.33 |
| | Sn-CC | -632.90 | -632.62 | -632.18 | -632.30 | -632.31 | -632.31 |
| $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{CCMe})_2$ | Pb-CH ₃ | 1183.08 | 1181.16 | 1180.04 | 1180.30 | 1180.32 | 1180.32 |
| | Pb-CC | 1276.35 | 1276.19 | 1274.89 | 1275.27 | 1275.27 | 1275.27 |
| Me_3SiCCH | Si-CH ₃ | -57.98 | -57.99 | -57.95 | -57.96 | -57.96 | -57.96 |
| | Si-CC | -59.19 | -59.14 | -59.12 | -59.13 | -59.13 | -59.13 |
| Me_3GeCCH | Ge-CH ₃ | -28.71 | -28.71 | -28.69 | -28.69 | -28.69 | -28.69 |
| | Ge-CC | -29.71 | -29.69 | -29.67 | -29.67 | -29.67 | -29.67 |
| Me_3SnCCH | Sn-CH ₃ | -600.74 | -600.78 | -600.25 | -600.38 | -600.39 | -600.39 |
| | Sn-CC | -607.01 | -606.70 | -606.27 | -606.38 | -606.37 | -606.38 |
| Me_3PbCCH | Pb-CH ₃ | 1046.05 | 1046.03 | 1044.78 | 1045.12 | 1045.13 | 1045.13 |
| | Pb-CC | 1181.22 | 1180.88 | 1179.83 | 1180.14 | 1180.14 | 1180.13 |

Abdruckgenehmigungen

Diese Arbeit enthält zum Teil Material, das bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht wurde. Die Abdruckgenehmigungen für diese Inhalte wurden vom jeweiligen Rechteinhaber eingeholt. Im Einzelnen betrifft dies:

- Abschnitte 3.3, 3.4, 4.2, 4.8, 5.2, 6.1, 7.2 und B.1: Reprinted (adapted) with permission from *Nuclear Spin–Spin Couplings: Efficient Evaluation of Exact Exchange and Extension to Local Hybrid Functionals*, F. Mack, C. J. Schattenberg, M. Kaupp, and F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **124**, 8529–8539 (2020). Copyright 2020 American Chemical Society.
- Kapitel 2, Abschnitte 5.3, 6.2 und B.2: Reprinted (adapted) with permission from *NMR Indirect Spin–Spin Coupling Constants in a Modern Quasi-Relativistic Density Functional Framework*, Y. J. Franzke, F. Mack, and F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 3974–3994 (2021). Copyright 2021 American Chemical Society.
- Abschnitt 7.3: Reprinted (adapted) with permission from *Highly Soluble Supertetrahedra upon Selective Partial Butylation of Chalcogenido Metalate Clusters in Ionic Liquids*, B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend, and S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 17622–17628 (2021). Copyright 2021 Wiley.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Vergleich relativistischer und nichtrelativistischer Energieskalen | 13 |
| 4.1 | Programmablauf zur Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten | 41 |
| 5.1 | Testsatz für die Untersuchung von <i>locally dense basis sets</i> | 66 |
| 7.1 | Karplus-Kurve von ${}^3J_{\text{Sn-Sn}}$ -Kopplungen | 87 |
| 7.2 | Strukturformeln der Phosphinide | 90 |
| 7.3 | Abbildung des Zinnclusters $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$ | 92 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.1 | Startexponenten für die Erweiterung der def2-QZVP-Basis | 58 |
| 5.2 | Erweiterungsschritte der def2-QZVP-Basis | 59 |
| 5.3 | Vergleich von def2-QZVP mit def2-QZVP-j | 62 |
| 5.4 | Vergleich von def2-QZVP-j mit pcJ-3 | 63 |
| 5.5 | Vergleich von def2-QZVP-j mit aug-cc-pvTZ-J | 64 |
| 5.6 | 1J -Kopplungskonstanten für verschiedene LDBS-Fokusgruppen | 67 |
| 5.7 | 3J - und 4J -Kopplungskonstanten für verschiedene LDBS-Fokusgruppen | 68 |
| 5.8 | Basissatzkombinationen für das LDBS-Schema | 70 |
| 5.9 | Vergleich verschiedener 2c-Basissätze bei Tetrelalkinen | 72 |
| 6.1 | Fehler durch die seminumerische Näherung des Austauschs | 76 |
| 6.2 | Fehler durch die RI- K -Methode bei der Berechnung des Austauschs | 77 |
| 6.3 | Fehler durch Näherungen beim Austausch | 77 |
| 6.4 | Rechenzeiten bei verschiedenen Näherungen des Hartree-Fock-Austauschs | 77 |
| 6.5 | Fehler des Austauschkorrelationsfunktionals durch endliche Gitter bei α -D-Glucose | 79 |
| 6.6 | Fehler des Austauschkorrelationsfunktionals durch endliche Gitter bei Tetrelalkinen | 80 |
| 6.7 | Vergleich verschiedener DSO-Näherungen bei Tetrelalkinen | 82 |
| 6.8 | Vergleich verschiedener DSO-Näherungen bei Tetrelwasserstoffen | 83 |
| 7.1 | Systeme bei der Untersuchung der Karplus-Beziehung von $^3J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen | 85 |
| 7.2 | Kopplungskonstanten von Phosphinidenen, Vergleich von Basissätzen | 90 |
| 7.3 | Kopplungskonstanten von Phosphinidenen, Vergleich von Funktionalen | 91 |
| 7.4 | Kopplungskonstanten des Zinnclusters $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$ | 93 |
| B.1 | Kopplungskonstanten für verschiedene Fokusgruppen (Teil 1) | 104 |
| B.2 | Kopplungskonstanten für verschiedene Fokusgruppen (Teil 2) | 105 |
| B.3 | Definition der Fokusgruppen (Teil 1) | 106 |
| B.4 | Definition der Fokusgruppen (Teil 2) | 107 |
| B.5 | Fehler durch endliche Gitter bei Tetrelalkinen (isotroper Anteil) | 108 |
| B.6 | Fehler durch endliche Gitter bei Tetrelalkinen (anisotroper Anteil) | 109 |

Literaturverzeichnis

- [1] E. M. Purcell, H. C. Torrey und R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).
- [2] F. Bloch, W. W. Hansen und M. Packard, *Phys. Rev.* **69**, 127 (1946).
- [3] F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
- [4] L. B. Krivdin und G. A. Kalabin, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **21**, 293 (1989).
- [5] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).
- [6] M. Karplus, *J. Phys. Chem.* **64**, 1793 (1960).
- [7] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- [8] H. Bradbury und G. Collins, *Carbohydr. Res.* **71**, 15 (1979).
- [9] N. Juranic, P. K. Ilich und S. Macura, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 405 (1995).
- [10] K. Wüthrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3340 (2003).
- [11] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9858 (1993).
- [12] L. Barloy, G. Malaisé, S. Ramdeehul, C. Newton, J. A. Osborn und N. Kyritsakas, *Inorg. Chem.* **42**, 2902 (2003).
- [13] S. E. Lehman und K. B. Wagener, *Organometallics* **24**, 1477 (2005).
- [14] B. M. Still, P. G. A. Kumar, J. R. Aldrich-Wright und W. S. Price, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 665 (2007).
- [15] L. H. Pignolet, M. A. Aubart, K. L. Craighead, R. A. T. Gould, D. A. Krogstad und J. S. Wiley, *Coord. Chem. Rev.* **143**, 219 (1995).
- [16] K.-H. A. O. Starzewski und P. S. Pregosin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 316 (1980).
- [17] E. C. Friedrich und K. G. Runkle, *J. Chem. Educ.* **61**, 830 (1984).

- [18] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw und C. Altona, *Tetrahedron* **36**, 2783 (1980).
- [19] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, H. P. M. de Leeuw und C. Altona, *Org. Magn. Reson.* **15**, 43 (1981).
- [20] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, H. P. M. de Leeuw und C. Altona, *Biopolymers* **20**, 1211 (1981).
- [21] L. A. Donders, F. A. A. M. de Leeuw und C. Altona, *Magn. Reson. Chem.* **27**, 556 (1989).
- [22] C. Altona, J. H. Ippel, A. J. A. W. Hoekzema, C. Erkelens, M. Groesbeek und L. A. Donders, *Magn. Reson. Chem.* **27**, 564 (1989).
- [23] V. G. Malkin, O. L. Malkina und D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 91 (1994).
- [24] P. Lantto, J. Vaara und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **117**, 5998 (2002).
- [25] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
- [26] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka und F. Weigend, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **4**, 91 (2014).
- [27] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński und J. M. Yu, *J. Chem. Phys.* **152**, 184107 (2020).
- [28] Lokale Version von TURBOMOLE V7.5 2020, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989–2007; TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter <https://www.turbomole.org> (aufgerufen am 25. Februar 2021).
- [29] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis und H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **83**, 455 (1992).
- [30] M. Kollwitz und J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 639 (1996).
- [31] M. Kollwitz, M. Häser und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **108**, 8295 (1998).
- [32] U. Huniar, *Berechnung der chemischen Verschiebung der NMR mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1999).

- [33] K. Reiter, M. Kühn und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **146**, 054102 (2017).
- [34] K. Reiter, F. Mack und F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 191 (2018).
- [35] Y. J. Franzke und F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 1028 (2019).
- [36] C. J. Schattenberg, K. Reiter, F. Weigend und M. Kaupp, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 931 (2020).
- [37] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend und C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **53**, 7620 (2017).
- [38] R. J. Wilson, F. Hastreiter, K. Reiter, P. Büschelberger, R. Wolf, R. M. Gschwind, F. Weigend und S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 15359 (2018).
- [39] A. R. Eulenstein, Y. J. Franzke, P. Bügel, W. Massa, F. Weigend und S. Dehnen, *Nat. Commun.* **11**, 5122 (2020).
- [40] P. Pröhm, J. R. Schmid, K. Sonnenberg, P. Voßnacker, S. Steinhauer, C. J. Schattenberg, R. Müller, M. Kaupp und S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 16002 (2020).
- [41] A. Einstein, *Ann. Phys. (Berl.)* **322**, 891 (1905).
- [42] L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.* **68**, 110 (1991).
- [43] P. Pyykkö und J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276 (1979).
- [44] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4412 (2004).
- [45] D. Peng und M. Reiher, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1081 (2012).
- [46] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen und W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1748 (2008).
- [47] A. Baldes und F. Weigend, *Mol. Phys.* **111**, 2617 (2013).
- [48] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend und M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **138**, 184105 (2013).
- [49] Y. J. Franzke, N. Middendorf und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **148**, 104410 (2018).
- [50] W. Kutzelnigg und W. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 241102 (2005).
- [51] W. Liu und D. Peng, *J. Chem. Phys.* **125**, 044102 (2006).
- [52] W. Liu und D. Peng, *J. Chem. Phys.* **125**, 149901 (2006).
- [53] W. Liu und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **126**, 114107 (2007).

- [54] M. Iliáš und T. Saue, *J. Chem. Phys.* **126**, 064102 (2007).
- [55] D. Peng, W. Liu, Y. Xiao und L. Cheng, *J. Chem. Phys.* **127**, 104106 (2007).
- [56] W. Liu und D. Peng, *J. Chem. Phys.* **131**, 031104 (2009).
- [57] J. Sikkema, L. Visscher, T. Saue und M. Iliáš, *J. Chem. Phys.* **131**, 124116 (2009).
- [58] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [59] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [60] V. Fock, *Z. Physik* **62**, 795 (1930).
- [61] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [62] G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. A* **205**, 541 (1951).
- [63] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [64] T. L. Gilbert, *Phys. Rev. B* **12**, 2111 (1975).
- [65] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- [66] J. E. Harriman, *Phys. Rev. A* **24**, 680 (1981).
- [67] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [68] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- [69] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [70] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [71] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [72] N. Mardirossian und M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **115**, 2315 (2017).
- [73] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953).
- [74] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
- [75] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **86**, 243 (1952).
- [76] E. Fermi, *Z. Physik* **60**, 320 (1930).
- [77] A. Abragam, M. H. L. Pryce und F. E. Simon, *Proc. Royal Soc. A* **205**, 135 (1951).

- [78] T. Helgaker und M. Pecul, in *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, hrsg. von M. Kaupp, M. Bühl und V. G. Malkin (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Deutschland), 2004), Kap. 7, S. 101–121, ISBN 978-3-527-30779-1.
- [79] P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. A **117**, 610 (1928).
- [80] P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. A **123**, 714 (1929).
- [81] T. Saue, ChemPhysChem **12**, 3077 (2011).
- [82] J. A. Gaunt, Proc. Royal Soc. A **122**, 513 (1929).
- [83] G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553 (1929).
- [84] G. Breit, Phys. Rev. **36**, 383 (1930).
- [85] G. Breit, Phys. Rev. **39**, 616 (1932).
- [86] O. Visser, L. Visscher, P. J. C. Aerts und W. C. Nieuwpoort, Theor. Chim. Acta **81**, 405 (1992).
- [87] R. E. Stanton und S. Havriliak, J. Chem. Phys. **81**, 1910 (1984).
- [88] G. E. Brown und D. G. Ravenhall, Proc. Royal Soc. A **208**, 552 (1951).
- [89] J. Sucher, Int. J. Quantum Chem. **25**, 3 (1984).
- [90] J. Sucher, Phys. Rev. Lett. **55**, 1033 (1985).
- [91] M. Gell-Mann, Nuovo Cim. **4**, 848 (1956).
- [92] T. Yoshizawa, Chem. Phys. **518**, 112 (2019).
- [93] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. Aa. Jensen und J. Oddershede, J. Comput. Chem. **20**, 1262 (1999).
- [94] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aa. Jensen und J. Oddershede, J. Chem. Phys. **112**, 3493 (2000).
- [95] S. S. Gomez, R. H. Romero und G. A. Aucar, J. Chem. Phys. **117**, 7942 (2002).
- [96] C. A. Giménez, A. F. Maldonado und G. A. Aucar, Theor. Chem. Acc. **135**, 201 (2016).
- [97] Y. J. Franzke, F. Mack und F. Weigend, J. Chem. Theory Comput. **17**, 3974 (2021).

- [98] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist und A.-M. Mårtensson-Pendrill, *J. Phys. B* **19**, 2799 (1986).
- [99] L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [100] M. Douglas und N. M. Kroll, *Ann. Phys. (NY)* **82**, 89 (1974).
- [101] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [102] M. Barysz, A. J. Sadlej und J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 225 (1997).
- [103] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **106**, 9618 (1997).
- [104] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **109**, 4201 (1998).
- [105] K. G. Dyall und T. Enevoldsen, *J. Chem. Phys.* **111**, 10000 (1999).
- [106] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **115**, 9136 (2001).
- [107] W. Zou, M. Filatov und D. Cremer, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2617 (2012).
- [108] S. F. O'Shea und D. P. Santry, *Theor. Chim. Acta* **37**, 1 (1975).
- [109] T. Yoshizawa, W. Zou und D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **146**, 134109 (2017).
- [110] L. Cheng und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **135**, 244104 (2011).
- [111] D. Peng und M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **136**, 244108 (2012).
- [112] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **73**, 173 (1988).
- [113] P. W. Atkins und R. Friedman, *Molecular quantum mechanics* (Oxford University Press, Oxford (UK)/New York (USA), 2011), 5. Ausg., ISBN 978-0-19-954142-3.
- [114] M. Filatov, W. Zou und D. Cremer, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 875 (2012).
- [115] R. Feng, T. J. Duignan und J. Autschbach, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 255 (2021).
- [116] E. J. Baerends, W. H. E. Schwarz, P. Schwerdtfeger und J. G. Snijders, *J. Phys. B* **23**, 3225 (1990).
- [117] J. Autschbach, D. Peng und M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4239 (2012).
- [118] M. Barysz und A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 260 (1997).
- [119] P. Turski und A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 345 (2001).

- [120] Y. Ishikawa, R. Baretty und R. C. Binning, Chem. Phys. Lett. **121**, 130 (1985).
- [121] O. Visser, P. J. C. Aerts, D. Hegarty und W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. **134**, 34 (1987).
- [122] L. Visscher und K. G. Dyall, At. Data Nucl. Data Tables **67**, 207 (1997).
- [123] D. Andrae, Phys. Rep. **336**, 413 (2000).
- [124] K. G. Dyall und K. Fægri, Jr., Chem. Phys. Lett. **201**, 27 (1993).
- [125] W. R. Johnson und G. Soff, At. Data Nucl. Data Tables **33**, 405 (1985).
- [126] A. Bohr und V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 94 (1950).
- [127] A. C. Henum, W. Klopper und T. Helgaker, J. Chem. Phys. **115**, 7356 (2001).
- [128] T. Helgaker, M. Jaszuński und K. Ruud, Chem. Rev. **99**, 293 (1999).
- [129] T. Helgaker, M. Watson und N. C. Handy, J. Chem. Phys. **113**, 9402 (2000).
- [130] F. Furche, J. Chem. Phys. **114**, 5982 (2001).
- [131] F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, S. van Gisbergen und E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **122**, 204103 (2005).
- [132] D. Peng, W. Zou und W. Liu, J. Chem. Phys. **123**, 144101 (2005).
- [133] M. E. Casida, J. Mol. Struct. THEOCHEM **914**, 3 (2009).
- [134] M. Kühn und F. Weigend, J. Chem. Theory Comput. **9**, 5341 (2013).
- [135] M. Kühn, *Zweikomponentige Methoden im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie: Theorie, Implementierung und Anwendung*, Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2015).
- [136] M. Kehry, Y. J. Franzke, C. Holzer und W. Klopper, Mol. Phys. **118**, e1755064 (2020).
- [137] J. Čížek und J. Paldus, J. Chem. Phys. **47**, 3976 (1967).
- [138] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **104**, 9047 (1996).
- [139] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **256**, 454 (1996).
- [140] O. B. Lutnæs, T. Helgaker und M. Jaszuński, Mol. Phys. **108**, 2579 (2010).

- [141] C. Y. Cheng, M. S. Ryley, M. J. G. Peach, D. J. Tozer, T. Helgaker und A. M. Teale, *Mol. Phys.* **113**, 1937 (2015).
- [142] C. Holzer, Y. J. Franzke und M. Kehry, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 2928 (2021).
- [143] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [144] C. Holzer und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **150**, 204116 (2019).
- [145] P. Bouř und M. Buděšínský, *J. Chem. Phys.* **110**, 2836 (1999).
- [146] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* (Wiley, Chichester (UK), 1999), ISBN 0471984256; 04719808540-471-98055-4.
- [147] K. Fægri, Jr. und J. Almlöf, *J. Comput. Chem.* **7**, 396 (1986).
- [148] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [149] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- [150] O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514 (1993).
- [151] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [152] H. A. Früchtl, R. A. Kendall, R. J. Harrison und K. G. Dyall, *Int. J. Quantum Chem.* **64**, 63 (1997).
- [153] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002).
- [154] K. Krause und W. Klopper, *J. Comput. Chem.* **38**, 383 (2017).
- [155] F. Mack, C. J. Schattenberg, M. Kaupp und F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **124**, 8529 (2020).
- [156] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen und U. Becker, *Chem. Phys.* **356**, 98 (2009).
- [157] P. Plessow und F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **33**, 810 (2012).
- [158] C. Holzer, *J. Chem. Phys.* **153**, 184115 (2020).
- [159] F. Furche und D. Rappoport, in *Computational Photochemistry*, hrsg. von M. Olivucci (Elsevier, Amsterdam (Niederlande), 2005), Bd. 16 von *Theoretical and Computational Chemistry*, S. 93–128.

- [160] R. Bauernschmitt, *Statische und dynamische Aspekte des Kohn-Sham-Formalismus: Stabilität, statischer Response, Anregungsenergien*, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (1997).
- [161] P. Deglmann, F. Furche und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 511 (2002).
- [162] D. R. Lide, Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Ratón (USA), 1997), 78. Ausg.
- [163] N. J. Stone, *At. Data Nucl. Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [164] Bruker NMR Frequency Tables, verfügbar unter http://kodu.ut.ee/~laurit/AK2/NMR_tables_Bruker2012.pdf, aufgerufen im März 2018.
- [165] M. Witanowski, *Pure Appl. Chem.* **37**, 225 (1974).
- [166] H. F. King und T. R. Furlani, *J. Comput. Chem.* **9**, 771 (1988).
- [167] H. F. King und M. Dupuis, *J. Comput. Phys.* **21**, 144 (1976).
- [168] M. Dupuis, J. Rys und H. F. King, *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976).
- [169] J. Rys, M. Dupuis und H. F. King, *J. Comput. Chem.* **4**, 154 (1983).
- [170] R. Lindh, U. Ryu und B. Liu, *J. Chem. Phys.* **95**, 5889 (1991).
- [171] M. Dupuis, *Comput. Phys. Commun.* **134**, 150 (2001).
- [172] N. Flocke und V. Lotrich, *J. Comput. Chem.* **29**, 2722 (2008).
- [173] W. Gautschi, *ACM Trans. Math. Softw.* **20**, 21 (1994).
- [174] J. Olsen, H. J. Aa. Jensen und P. Jørgensen, *J. Comput. Phys.* **74**, 265 (1988).
- [175] H. Weiss, R. Ahlrichs und M. Häser, *J. Chem. Phys.* **99**, 1262 (1993).
- [176] G. L. G. Sleijpen und H. A. van der Vorst, *SIAM Rev.* **42**, 267 (2000).
- [177] T. U. Helgaker, J. Almlöf, H. J. Aa. Jensen und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **84**, 6266 (1986).
- [178] J. E. Bates und F. Furche, *J. Chem. Phys.* **137**, 164105 (2012).
- [179] H.-R. Schwarz und N. Köckler, *Numerische Mathematik* (Springer-Verlag, Wiesbaden (Deutschland), 2011), 8. Ausg.
- [180] O. Matsuoka und T. Aoyama, *J. Chem. Phys.* **73**, 5718 (1980).

- [181] M. Dupuis und H. F. King, *Int. J. Quantum Chem.* **11**, 613 (1977).
- [182] T. Takada, M. Dupuis und H. F. King, *J. Comput. Chem.* **4**, 234 (1983).
- [183] P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **27**, 89 (1985).
- [184] M. Häser, *J. Chem. Phys.* **95**, 8259 (1991).
- [185] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud und A. Górska, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 175 (1998).
- [186] R. Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [187] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [188] H. Kjær und S. P. A. Sauer, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 4070 (2011).
- [189] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [190] D. E. Woon und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [191] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [192] N. B. Balabanov und K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **123**, 064107 (2005).
- [193] U. Benedikt, A. A. Auer und F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **129**, 064111 (2008).
- [194] T. Enevoldsen, J. Oddershede und S. P. A. Sauer, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 275 (1998).
- [195] S. P. A. Sauer und W. T. Raynes, *J. Chem. Phys.* **113**, 3121 (2000).
- [196] S. P. A. Sauer und W. T. Raynes, *J. Chem. Phys.* **114**, 9193 (2001).
- [197] P. F. Provasi, G. A. Aucar und S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.* **115**, 1324 (2001).
- [198] V. Barone, P. F. Provasi, J. E. Peralta, J. P. Snyder, S. P. A. Sauer und R. H. Contreras, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4748 (2003).
- [199] P. F. Provasi und S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.* **133**, 054308 (2010).
- [200] Yu. Yu. Rusakov, L. B. Krivdin, S. P. A. Sauer, E. P. Levanova und G. G. Levkovskaya, *Magn. Reson. Chem.* **48**, 44 (2010).
- [201] E. D. Hedegård, J. Kongsted und S. P. A. Sauer, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 4077 (2011).
- [202] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).

- [203] T. A. Ruden, O. B. Lutnæs, T. Helgaker und K. Ruud, *J. Chem. Phys.* **118**, 9572 (2003).
- [204] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **115**, 9113 (2001).
- [205] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **116**, 3502 (2002).
- [206] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **116**, 7372 (2002).
- [207] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **117**, 9234 (2002).
- [208] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **118**, 2459 (2003).
- [209] F. Jensen und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **121**, 3463 (2004).
- [210] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 1360 (2006).
- [211] F. Jensen, *Theor. Chem. Acc.* **126**, 371 (2010).
- [212] P. A. Aggelund, S. P. A. Sauer und F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **149**, 044117 (2018).
- [213] Y. J. Franzke, L. Spiske, P. Pollak und F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 5658 (2020).
- [214] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [215] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [216] **1s:** H₂, He₂; **2s:** Be₂F₄, Be₂H₄, Be₄, BeC₂H₆, BeF₂O₂H₄, BeH₂, BeS, Li₂O, Li₂, Li₄C₄H₁₂, Li₄Cl₄, Li₄H₄, Li₈, LiBH₄, LiCl, LiF, LiH, LiSLi, PLi₃; **2p:** B₂H₆, B₃N₃H₆, B₄H₄, BF₃, BH₃CO, BH₃NH₃, BH₃, C₂F₂, C₂H₂, C₂H₃N, C₂H₄, C₂H₆, C₄H₄, C₆H₆, CF₄, CH₂O, CH₂O₂, CH₃N, CH₃OH, CH₄, CO, CO₂, F₂, H₂CO₃, H₂O, H₂O₂, HCN, HF, HNC, HNO, HNO₂, HNO₃, N₂H₂, N₂H₄, N₂, N₄, Ne₂, NF₃, NH₃, NH₄F, OF₂; **3s:** Mg₄, MgCl₂, MgF₂, MgH₂, Na₂O, Na₂S, Na₂, Na₃N, Na₃P, NaCl, NaF, NaH; **3p:** Al₂O₃, Al₂S₃, AlCl₃, AlF₃, AlH₃, Ar₂, Cl₂S, Cl₂, ClF, ClF₃, CS₂, H₂CS, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, HCP, HSH, HSSH, P₂, P₄, PF₃, PF₅, PH₃, S₅, SF₂, SF₄, SF₆, SiCl₄, SiF₄, SiH₄, SiO₂, SiS, SiS₂; **4s:** Ca₄, CaCl₂, CaF₂, CaH₂, K₂S, K₂, K₃P, KBr, KCl, KF, KH; **3d:** CoF, CrCO₆, CrO₃, Cu₂O, Cu₂S, Cu₂, CuCl, CuCN, CuF, CuH, FeCO₅, Ferrocen, MnF₃, MnO₃F, Ni₂, NiCl₂, NiCO₄, NiS, ScCl₃, ScF₃, ScH₃, TiCl₄, TiCO₄, TiF₄, TiH₄, TiO, TiO₂, TiS₂, VH₅, VOF₃, Zn₂, ZnCl₂, ZnF₂, ZnH₂, ZnMe₂; **4p:** As₄S₄, As₄, AsCl₃, AsH₃, Br₂, BrCl, GaCl, GaCl₃, GaF, GaH₃, GeCl₄, GeF₄, GeH₄, GeO, GeO₂, HBr, HCB₃, Kr₂, Se₈, SeH₂, SeO₂.
- [217] F. Mack, *Digitaler Anhang zur Dissertation „Effiziente Implementierung und Berechnung von NMR-Kopplungskonstanten im Rahmen von nichtrelativistischer und quasirelativistischer Theorie“* (2021), DOI: 10.5445/IR/1000138652.

- [218] P. Pollak und F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 3696 (2017).
- [219] P. Pollak (2018), private Kommunikation.
- [220] L. Spiske, *Erweiterung von Basissätzen für die Berechnung von NMR-Kopplungskonstanten mit TURBOMOLE*, Bericht zum Vertiefungspraktikum Theoretische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2018).
- [221] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [222] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [223] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [224] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [225] V. Sychrovský, J. Gräfenstein und D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **113**, 3530 (2000).
- [226] S. N. Maximoff, J. E. Peralta, V. Barone und G. E. Scuseria, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 541 (2005).
- [227] T. W. Keal, T. Helgaker, P. Sałek und D. J. Tozer, *Chem. Phys. Lett.* **425**, 163 (2006).
- [228] J. Vaara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5399 (2007).
- [229] T. Bally und P. R. Rablen, *J. Org. Chem.* **76**, 4818 (2011).
- [230] T. Kupka, M. Nieradka, M. Stachów, T. Pluta, P. Nowak, H. Kjær, J. Kongsted und J. Kaminsky, *J. Phys. Chem. A* **116**, 3728 (2012).
- [231] Yu. Yu. Rusakov, L. B. Krivdin, V. M. Nosova und A. V. Kisin, *Magn. Reson. Chem.* **50**, 278 (2012).
- [232] J. San Fabián, S. Omar und J. M. García de la Vega, *J. Chem. Phys.* **145**, 084301 (2016).
- [233] A. Gryff-Keller und P. Szczeciński, *RSC Adv.* **6**, 82783 (2016).
- [234] M. Jaszunski, P. Świder und S. P. A. Sauer, *Mol. Phys.* **117**, 1469 (2019).
- [235] G. Saielli, *Magn. Reson. Chem.* **58**, 548 (2020).
- [236] O. Treutler und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995).
- [237] S. Rayati, F. Nejabat und S. Zakavi, *Inorg. Chem. Commun.* **40**, 82 (2014).

- [238] G. Golubkov, J. Bendix, H. B. Gray, A. Mahammed, I. Goldberg, A. J. DiBilio und Z. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2132 (2001).
- [239] D. M. Reid, R. Kobayashi und M. A. Collins, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 146 (2014).
- [240] D. Chesnut und C. Foley, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 316 (1985).
- [241] D. B. Chesnut und C. K. Foley, *J. Chem. Phys.* **84**, 852 (1986).
- [242] D. B. Chesnut und K. D. Moore, *J. Comput. Chem.* **10**, 648 (1989).
- [243] D. B. Chesnut, B. E. Rusiloski, K. D. Moore und D. A. Egolf, *J. Comput. Chem.* **14**, 1364 (1993).
- [244] F. A. Martínez und G. A. Aucar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 27817 (2017).
- [245] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.* **57**, 897 (2019).
- [246] P. F. Provasi, G. A. Aucar und S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.* **112**, 6201 (2000).
- [247] P. F. Provasi, G. A. Aucar und S. P. A. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5393 (2004).
- [248] P. F. Provasi, G. A. Aucar, M. Sanchez, I. Alkorta, J. Elguero und S. P. A. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6555 (2005).
- [249] Yu. Yu. Rusakov und L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.* **51**, 557 (2013).
- [250] Yu. Yu. Rusakov, I. L. Rusakova, S. V. Fedorov, G. A. Gray und L. B. Krivdin, *J. Phys. Chem. A* **123**, 6298 (2019).
- [251] Adamantan, Al_4Me_4 , $\text{AlH}_2\text{PMe}_2\text{CF}_3^+$, $\text{AlH}_2\text{PMe}_3^+$, Allen, B_4Me_4 , Bicyclo[1.1.1]pentan, Butan, C_2H_2 , C_6H_6 , $\text{EtMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$, HCN, MgMe_2 , Naphthalen, OF_2 .
- [252] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [253] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 366 (1998).
- [254] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **108**, 335 (2002).
- [255] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 441 (2006).
- [256] D. E. Woon und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [257] K. E. Peterson und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [258] T. B. Demissie, *J. Chem. Phys.* **147**, 174301 (2017).

- [259] Y. J. Franzke, R. Trefß, T. M. Pazdera und F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 16658 (2019).
- [260] A. Bohne, E. Lang und C. W. von der Lieth, *Bioinformatics* **15**, 767 (1999).
- [261] M. Sierka, A. Hogekamp und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **118**, 9136 (2003).
- [262] D. Rappoport und F. Furche, *J. Chem. Phys.* **122**, 064105 (2005).
- [263] J. C. Boettger, *Phys. Rev. B* **62**, 7809 (2000).
- [264] M. Filatov, W. Zou und D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **139**, 014106 (2013).
- [265] T. Helgaker, M. Jaszuński und M. Pecul, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **53**, 249 (2008).
- [266] S. G. Wang und W. H. E. Schwarz, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **338**, 347 (1995).
- [267] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [268] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [269] P. P. Lankhorst, T. A. van Beek und C. A. G. Haasnoot, *Magn. Reson. Chem.* **31**, 590 (1993).
- [270] W. A. Thomas, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **30**, 183 (1997).
- [271] A. De Marco und M. Llinas, *Biochemistry* **18**, 3846 (1979).
- [272] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw und C. Altona, *Tetrahedron* **36**, 2783 (1980).
- [273] A. Pardi, M. Billeter und K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.* **180**, 741 (1984).
- [274] L. F. Kao und M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2323 (1985).
- [275] B. Mulloy, T. A. Frenkiel und D. B. Davies, *Carbohydr. Res.* **184**, 39 (1988).
- [276] R. Aydin und H. Günther, *Magn. Reson. Chem.* **28**, 448 (1990).
- [277] J. E. Anderson und A. I. Ijeh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1965 (1994).
- [278] B. Bose, S. Zhao, R. Stenutz, F. Cloran, P. B. Bondo, G. Bondo, B. Hertz, I. Carmichael und A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11158 (1998).
- [279] M. J. Milton, R. Harris, M. A. Probert, R. A. Field und S. W. Homans, *Glycobiology* **8**, 147 (1998).

- [280] M. Tafazzoli und M. Ghiasi, *Carbohydr. Res.* **342**, 2086 (2007).
- [281] G. Casella, F. Ferrante und G. Saielli, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3526 (2009).
- [282] A. Bagno, G. Casella, F. Ferrante und G. Saielli, *J. Organomet. Chem.* **724**, 139 (2013).
- [283] I. L. Rusakova, Yu. Yu. Rusakov und L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.* **52**, 500 (2014).
- [284] Yu. Yu. Rusakov und L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.* **53**, 93 (2015).
- [285] T. N. Mitchell, W. Reimann und C. Nettelbeck, *Organometallics* **4**, 1044 (1985).
- [286] T. N. Mitchell und B. Kowall, *Magn. Reson. Chem.* **33**, 325 (1995).
- [287] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **68**, 2193 (1996).
- [288] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [289] A. Klamt und G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 799 (1993).
- [290] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz und F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2187 (2000).
- [291] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao und J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [292] B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend und S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 17622 (2021).
- [293] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [294] C. Adamo und V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).

Veröffentlichungen

6. *Highly Soluble Supertetrahedra upon Selective Partial Butylation of Chalcogenido Metalate Clusters in Ionic Liquids*
B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend und S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 17622 (2021).
5. *NMR Indirect Spin–Spin Coupling Constants in a Modern Quasi-Relativistic Density Functional Framework*
Y. J. Franzke, F. Mack und F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 3974 (2021).
4. *Nuclear Spin–Spin Couplings: Efficient Evaluation of Exact Exchange and Extension to Local Hybrid Functionals*
F. Mack, C. J. Schattenberg, M. Kaupp und F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **124**, 8529 (2020).
3. *TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations*
S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodzynski und J. M. Yu, *J. Chem. Phys.* **152**, 184107 (2020).
2. *Tuning the Metal/Chalcogen Composition in Copper(I)–Chalcogenide Clusters with Cyclic (Alkyl)(amino)carbene Ligands*
A. M. Polgar, A. Zhang, F. Mack, F. Weigend, S. Lebedkin, M. J. Stillman und J. F. Corrigan, *Inorg. Chem.* **58**, 3338 (2019).
1. *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 und F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 191 (2018).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Florian Weigend für die stets sehr gute Betreuung und dafür, dass er es mir ermöglicht hat, an diesem spannenden Promotionsthema zu arbeiten. Erst durch seine unermüdliche Unterstützung konnte diese Arbeit überhaupt entstehen. Die unzähligen Diskussionen mit ihm haben meiner Arbeit neue Impulse gegeben.

Ich danke Prof. Dr. Wim Klopper für die Übernahme des Korreferats und für die Möglichkeit, die Ressourcen seines Lehrstuhls zu nutzen.

Weiterhin danke ich meinen Bürokollegen Xin Gui und Yannick J. Franzke für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die unkomplizierte Hilfe bei den kleinen Problemen des Alltags.

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit möchte ich Yannick J. Franzke, Ansgar Pausch, Christof Holzer und Florian „Rudi“ Rehak danken, ferner meiner Mutter für die Korrektur von Orthographie und Zeichensetzung.

Ein großer Dank gebührt Yannick J. Franzke, Ansgar Pausch, Florian „Rudi“ Rehak, Angela Bihlmeier und Max Kehry für die zahlreichen wissenschaftlichen und nicht ganz so wissenschaftlichen Diskussionen. Erstere wie letztere haben ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke unseren Administratoren für die Wartung der Rechencluster und die Hilfe bei technischen Problemen.

Ich bedanke mich bei allen Mitspielern für die sportliche Pausenbetätigung und insbesondere bei Ansgar Pausch, der das „Krökeln“ erst möglich gemacht hat.

Lucas Spiske danke ich für seine sorgfältige und gewissenhafte Arbeit im Rahmen seines Vertiefungspraktikums. Er hat damit einen hilfreichen Beitrag zu meiner Dissertation geleistet.

Der TURBOMOLE GmbH sowie dem SFB 1176 „Strukturierung weicher Materie“ der DFG bin ich dankbar für die finanzielle Unterstützung während der Zeit meiner Promotion.

Meinem Freund Markus danke ich dafür, dass er mich zu jeder Zeit und in allen Lebenslagen uneingeschränkt unterstützt.