

Weiterentwicklung und Untersuchung von Methoden zur Berechnung von EPR- und NMR-Parametern

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. Florian Bruder

1. Referent:	Prof. Dr. Florian Weigend
2. Referent:	Prof. Dr. Willem Klopper
Tag der mündlichen Prüfung:	22.07.2026

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich auf mehreren Ebenen mit der Berechnung von NMR- und EPR-Parametern, mit einem Fokus auf Anwendung der skalarrelativistischen Theorie der exakten Entkopplung (X2C) zur Berücksichtigung der relativistischen Effekte. Diese werden mit zunehmender Kernladungszahl der Atome, welche in den betrachteten Molekülen vorliegen, relevant.

Zunächst wurde ein bekanntes Verfahren für die Berechnung der Nullfeldaufspaltung (engl. *Zero Field Splitting*, ZFS) in das Quantenchemieprogramm TURBOMOLE implementiert, wobei der X2C-Ansatz zur störungstheoretischen Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplung verwendet werden kann. Eine seminumerische Berechnung des Spin-Dipol-Terms erlaubte dabei eine elegante Implementierung auf Grundlage der bereits vorhandenen Routinen in TURBOMOLE. Die Effizienz der Implementierung wurde durch die Anwendung von *Screened-Nuclear-Spin-Orbit*-Näherungen für eine empirische Berücksichtigung von Zweielektronen-Spin-Bahn-Effekten, sowie durch seminumerische Integration bei der Berechnung des Spin-Bahn-Beitrags sichergestellt. Mit Hilfe der Implementierung konnte demonstriert werden, dass mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) eine qualitativ korrekte Beschreibung der Nullfeldaufspaltung erreicht werden kann, was teilweise im Widerspruch zu zuvor publizierten Ergebnissen steht. Als zentrale Schwäche der Methode wurde eine gelegentlich auftretende Instabilität des Vorzeichens des ZFS-Parameters D beobachtet. Zudem wurde nicht in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment für die berechneten ZFS-Parameter erhalten.

In einem zweiten Schritt wurden mit DFT auf X2C-Level berechnete ZFS-Tensoren mit g-Tensoren und Hyperfeinkopplungstensoren (engl. *Hyperfine Coupling*, HFC) für die Berechnung von paramagnetischen NMR-Verschiebungen von Übergangsmetallkomplexen kombiniert. Während für einige der betrachteten chemischen Verschiebungen gute Übereinstimmungen mit gemessenen Daten erhalten werden konnten, wurde insgesamt eine hohe Unzuverlässigkeit der Methode beobachtet. So wurden für verschiedene Funktionale und für unterschiedliche Atompositionen innerhalb eines Moleküls zum Teil sehr starke Unterschiede in der Qualität der Ergebnisse beobachtet, mitunter auch große Abweichungen von den Experimentalwerten. Die Verwendung der *Second Order N-Electron Valence State Perturbation Theory* (NEVPT2) für die Berechnung von ZFS- und g-Tensor, bei gleichzeitiger Nutzung der mit DFT berechneten HFC-Tensoren, führt in einem dafür in der Literatur bekannten Fall zu einer Verbesserung der Ergebnisse. Dies ließ sich allerdings nicht für alle betrachteten Metallkomplexe beobachten. Ein zentrales Problem bei den in der Arbeit gezeigten Berechnungen der pNMR-Verschiebungen scheint eine unzureichende Beschreibung der sehr kleinen Spindichte an den Liganden der Komplexe, und damit des HFC-Tensors, mit DFT zu sein.

In einem weiteren Schritt wurde die *Random-Phase Approximation* (RPA) als eine post-Kohn-Sham-Methode für die Berechnung von skalaren HFC-Konstanten untersucht. Diese kann im Anschluss an eine Kohn-Sham-DFT-Rechnung (KS-DFT) durchgeführt werden, um eine zusätzliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation zu erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand mehrerer Systeme die Qualität des RPA-Ansatzes für die skalaren HFC-Konstanten untersucht. Dabei wurde der *Paramagnetic Spin-Orbit Term* (PSO-Term), welcher die Implementierung der Dichteantwort im RPA-Formalismus vorausgesetzt hätte, nicht berücksichtigt, sodass lediglich die RPA-Dichte in die Berechnung einfließt. Der Einfluss des PSO-Terms auf die KS-Ergebnisse ist in den in dieser Arbeit betrachteten Fällen allerdings immer gering. Für sehr kleine und etwas größere Hauptgruppenverbindungen stellt der RPA-Ansatz eine klare Verbesserung gegenüber den KS-Rechnungen im Sinne einer deutlich besseren Übereinstimmung mit *Coupled-Cluster*-Ergebnissen dar. Zudem vermindert der RPA-Ansatz die Abhängigkeit der Ergebnisse vom gewählten Dichtefunktional. Für eine Gruppe von 3d-Übergangsmetallverbindungen und drei Lanthanidverbindungen wurde im Hinblick auf experimentelle Referenzdaten mit der RPA weder eine eindeutige Verbesserung gegenüber den KS-Rechnungen beobachtet, noch eine klare Verschlechterung. Die RPA führt allerdings auch für diese Verbindungen zu einer verminderten Abhängigkeit vom Dichtefunktional. Motiviert von diesen Ergebnissen wurde zudem untersucht, ob sich mit den RPA-HFC-Tensoren in Fällen, bei denen vor allem die isotrope HFC-Konstante die pNMR-Verschiebung bestimmt, die beobachteten Probleme bei den pNMR-Rechnungen beheben lassen. Es wurde allerdings keine eindeutige Verbesserung der Ergebnisse beobachtet. Die Beschreibung der Spindichte an den Liganden scheint auch mit dem RPA-Ansatz nicht verlässlich genug zu sein.

Neben der RPA, welche ausgehend von KS-DFT zusätzlich Elektronenkorrelation berücksichtigt, wurde auch Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), welche ausgehend von Hartree-Fock (HF) Elektronenkorrelation einbezieht, in dieser Arbeit betrachtet, allerdings für die Berechnung von geschlossenschaligen NMR-Verschiebungen. Um eine effiziente Anwendbarkeit von MP2 in Kombination mit einkomponentigen X2C-Rechnungen zu gewährleisten, wurde die bekannte *Resolution-of-the-Identity*-Näherung (RI-Näherung) für MP2-NMR-Verschiebungen implementiert. Die einkomponentigen MP2-Rechnungen wurden dann mit den Spin-Bahn-Beiträgen aus zweikomponentigen HF-Rechnungen und zweikomponentigen Rechnungen mit dem PBE-Funktional kombiniert, um zu untersuchen, ob sich aus einer solchen Methode gute Ergebnisse für die Beschreibung von NMR-Verschiebungen ergeben. Als Testsysteme wurden hier literaturbekannte Beispiele für den *Heavy Atom Effect on the Light Atom* (HALA-Effekt) gewählt, bei dem sich die chemische Verschiebung eines leichten Atoms, welches an ein schweres Atom gebunden ist, nur sinnvoll unter Einbezug von Spin-Bahn-Effekten berechnen lässt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde zunächst beobachtet, dass die Spin-Bahn-Beiträge für HF und PBE sehr unterschiedlich sein können. Dies ist ein Indikator dafür, dass Spin-Bahn- und Korrelationseffekte nicht getrennt beschrieben werden sollten. Bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liefert die Kombination von MP2 mit den PBE-Spin-Bahn-Beiträgen. In den meisten Fällen werden allerdings mit zweikomponentigen PBE- oder PBE0-Rechnungen ohne korrigierende MP2-Rechnung noch bessere Ergebnisse erhalten. Auch bei den betrachteten chemischen Verschiebungen, welche nicht stark von Spin-Bahn-Effekten beeinflusst werden, stellt MP2 keine eindeutige Verbesserung gegenüber den konventionellen Dichtefunktionalen PBE und PBE0 dar.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1 Einleitung und Motivation	1
2 Methoden der Quantenchemie	5
2.1 Notation	5
2.2 Hartree-Fock-Methode	6
2.3 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung	10
2.4 Näherungsmethoden für Zweielektronen-Integrale	11
2.4.1 Bedeutung der Zweielektronen-Integrale für die Effizienz	11
2.4.2 RI-Näherung	11
2.4.3 Seminumerische Integration	13
2.5 Dichtefunktionaltheorie	15
2.6 RPA als eine post-Kohn-Sham-Methode	19
2.7 Theorie der exakten Entkopplung (X2C)	22
2.7.1 Dirac-Gleichung	22
2.7.2 Basissatzentwicklung und Entkopplung	24
2.7.3 DLU-Ansatz	26
2.7.4 Skalarrelativistischer X2C-Ansatz	27
2.7.5 Berücksichtigung der Zweielektronen-Wechselwirkung	28
2.7.6 Kern-Elektron-Potential für finite Kernaushdehnung	30
3 Theorie der NMR und EPR Parameter	33
3.1 Der effektive Spin-Hamiltonoperator	33
3.2 Berücksichtigung des magnetischen Feldes	34
3.3 NMR-Abschirmungstensor für geschlossenschalige Moleküle	37
3.4 Berechnung des NMR-Abschirmungstensors mit MP2	38
3.5 Hyperfeinkopplungstensor	40
3.6 g-Tensor	42
3.7 Nullfeldaufspaltungstensor	44
3.8 pNMR-Abschirmungstensor	46
3.9 CPKS-Gleichungen	48
3.9.1 Antwortgleichungen für ein externes magnetisches Feld	48
3.9.2 Antwortgleichungen für die Spin-Bahn-Störung	52
3.9.3 Antwortgleichungen für den Spin-Flip-Beitrag zur ZFS	53
4 Implementierung der Nullfeldaufspaltung	55
4.1 Verweis auf verwendete Vorarbeiten	55

4.2	Davidson-Verfahren für das Lösen der CPKS-Gleichungen	55
4.3	Spin-Bahn-Beitrag für einen Spin	56
4.4	Spin-Flip-Spin-Bahn-Beitrag	58
4.5	Spin-Dipol-Beitrag	59
4.6	Output der ZFS-Rechnung	61
4.7	Weitere Details zur Implementierung	61
4.8	Validierung und Effizienz	62
5	Implementierung der RI-MP2-Methode für NMR-Abschirmungstensoren . . .	69
5.1	Verweis auf verwendete Vorarbeiten	69
5.2	Implementierungsstrategie	69
5.2.1	Berechnung der gestörten MP2-Amplituden	69
5.2.2	Berechnung der MP2-Amplituden-Beiträge zur gestörten RHS	70
5.2.3	Berechnung der fockartigen Beiträge zur gestörten RHS	72
5.3	Übersicht über die Implementierung	73
5.4	Weitere Details zur Implementierung	74
5.5	Validierung und Effizienz	76
6	Rechnungen zur Nullfeldaufspaltung	79
6.1	Details zu den Rechnungen	79
6.2	Ni- und V-Komplexe	81
6.3	Anwendung des X2C-Ansatzes	86
6.4	Zusammenfassung	91
7	Rechnungen zur paramagnetischen NMR-Verschiebung	93
7.1	Details zu den Rechnungen	93
7.2	Metallocene	98
7.3	Cr- und Co-Komplexe	102
7.4	Mo- und Re-Komplexe	105
7.5	Lanthanidkomplexe	109
7.6	Zusammenfassung	113
8	Skalare Berechnung von Hyperfeinkopplungskonstanten mit der RPA . . .	117
8.1	Details zu den Rechnungen	117
8.2	Kleine Hauptgruppenmoleküle	120
8.3	Größere Hauptgruppenmoleküle	121
8.4	Übergangsmetallverbindungen	123
8.5	Lanthanidkomplexe	126
8.6	Zusammenfassung	128
9	Berechnung von pNMR-Verschiebungen mit HFC-Tensoren auf RPA-Level .	129
9.1	Details zu den durchgeführten Rechnungen	129
9.2	Metallocene	129
9.3	[Cp [*] CrCl ₂]	132
9.4	[Mo(NtBuAr) ₃]	134
9.5	[Cp [*] MoCl ₃ (PMePh ₂)]	135

9.6 Zusammenfassung	136
10 Berücksichtigung des HALA-Effekts mit einer Kombination aus 1c-MP2- und 2c-SCF-Rechnungen	139
10.1 Details zu den Rechnungen	139
10.2 ^1H -Verschiebungen an Wasserstoffhalogeniden	140
10.3 ^{13}C -Verschiebungen an ECN^- ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	142
10.4 ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Verschiebungen an Bi- und Sb-Verbindungen	143
10.5 Zusammenfassung	146
11 Zusammenfassung und Ausblick	147
A Anhang	151
A.1 Verweis auf offen zugängliche Daten	151
A.2 Molekülstrukturen	152
A.3 Verwendung von g_e bei der Berechnung des SD-Beitrags zur ZFS	159
A.4 Effekt der <i>Picture-Change Correction</i> auf NEVPT2-Ergebnisse	159
A.5 Skalierung des HFC-Tensors mit dem g-Tensor bei der Berechnung der pNMR-Verschiebungen der Lanthanidkomplexe	161
A.6 Details zu den Verschiebungen der Metallocene	163
A.7 Details zu den Verschiebungen an CH_3 -1 und CH_3 -2 von $[\text{Cp}^{*\text{Q}}\text{CrCl}_2]$	167
A.8 Details zu den Verschiebungen an p -ArH von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$	168
A.9 Details zu den paramagnetischen Verschiebungen der Lanthanidkomplexe	169
A.10 Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf berechnete paramagnetische Verschiebungen	177
A.11 PSO-Beitrag zu den HFC-Konstanten der Übergangsmetalle	183
A.12 Effekt von COSMO auf die HFC der Lanthanidkomplexe	184
A.13 Abschirmungskonstanten zu Kap. 9	185
A.14 Abschirmungskonstanten zu Kap. 10	190
A.15 Effekt von COSMO auf verschiedene NMR-Verschiebungen	191
A.16 Rechnungen mit DSD-PBEP86	199
A.17 x2c-Auxiliarbasis für die RI-C-Näherung	201
Abbildungsverzeichnis	211
Tabellenverzeichnis	213
Abkürzungen und Symbole	219
Abdruckgenehmigung	223
Publikationsliste	225
Literaturverzeichnis	227
Danksagung	253

1 Einleitung und Motivation

Die Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, NMR-Spektroskopie) und die Elektronenspinresonanzspektroskopie (engl. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*, EPR-Spektroskopie) sind sehr bedeutsame Methoden für die Charakterisierung von Molekülen.^[1–4] Die NMR-Spektroskopie wird routinemäßig als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung genutzt, während die EPR-Spektroskopie die Untersuchung der elektronischen Struktur und der damit verbundenen Eigenschaften von Molekülen mit ungepaarten Elektronen ermöglicht. Die Methoden basieren darauf, dass die Spins von Atomkernen und Elektronen mit magnetischen Momenten verknüpft sind, welche mit einem extern angelegten Magnetfeld wechselwirken. Dies führt im Rahmen des sogenannten Zeeman-Effekts zu einer Aufspaltung der elektronischen und nuklearen Spinzustände. Die NMR-Spektroskopie adressiert die nuklearen Spinzustände, während bei der EPR-Spektroskopie Anregungen zwischen den elektronischen Spinzuständen untersucht werden.

Die Auswertung von EPR-Spektren erfolgt in der Regel mit Parametern eines effektiven Hamiltonoperators.^[5,6] Der g-Tensor (g) beschreibt dabei die Zeeman-Aufspaltung des effektiven Elektronenspins im System. Der Hyperfeinkopplungstensor (engl. *Hyperfine Coupling Tensor*, HFC-Tensor) für Kern N (A_N) beschreibt die Wechselwirkung des effektiven Elektronenspins mit dem Kernspin. Im EPR-Spektrum hängt g mit der Position der Signale und A_N mit der beobachteten Signalaufspaltung zusammen. Bei Systemen mit mehr als einem ungepaarten Elektron wird das Spektrum zusätzlich mit Hilfe des Nullfeldaufspaltungstensors (engl. *Zero-Field Splitting Tensor*, ZFS-Tensor) D beschrieben, welcher die Aufspaltung eines Spin-Multipletts im Nullfeld charakterisiert. Die Signalposition in der NMR-Spektroskopie hängt mit dem Abschirmungstensor σ_N zusammen. Er beschreibt die lokale Änderung des externen Magnetfeldes an der Position des Kerns N durch die Elektronen im System. Im Experiment wird üblicherweise die Verschiebung der Signalposition eines Kernspins im gemessenen Molekül gegenüber derjenigen einer Referenzsubstanz angegeben, was als chemische Verschiebung bezeichnet wird. Im Fall der paramagnetischen NMR-Spektroskopie (pNMR-Spektroskopie) an Systemen mit ungepaarten Elektronen lässt sich zudem ein Zusammenhang zwischen σ_N und den EPR-Parametern formulieren.

Während sich für kleine, geschlossenschalige organische Moleküle NMR-Spektren verhältnismäßig leicht auswerten lassen, ist eine Auswertung der EPR- und pNMR-Spektren von Übergangsmetallkomplexen häufig sehr kompliziert. Aber auch bei geschlossenschaligen Molekülen können schwierig vorherzusagende chemische Verschiebungen auftreten. Ein Beispiel dafür ist der *Heavy Atom Effect on the Light Atom* (HALA-Effekt), bei dem durch Spin-Bahn-Effekte die chemische Verschiebung eines leichten Atoms, welches sich in Nähe eines schweren Atoms befindet, stark beeinflusst wird.^[7] Für die Interpretation der Ergebnisse in solchen Fällen ist eine verlässliche und

möglichst effiziente quantenchemische Vorhersage der EPR- und NMR-Parameter sehr erstrebenswert.

Für die Berechnung von EPR- und NMR-Parametern ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) eine seit langem untersuchte und etablierte Methode.^[8–24] Gerade wenn es um die unterschiedlichen HFC- und Abschirmungstensoren in einem größeren Molekül geht, ist DFT aufgrund ihrer Effizienz meist die Methode der Wahl. Bei der Berechnung von $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ an Metallkomplexen ist auch das Verwenden von Multikonfigurationsmethoden wie *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) (oft in Kombination mit *Second Order N-Electron Valence State Perturbation Theory* (NEVPT2)) in der Regel möglich. In Fällen, bei denen eine Beschreibung des elektronischen Systems mit einer einzigen Slater-Determinante kein guter Ansatz ist, liefern solche Methoden^[25–37] oft deutlich bessere Ergebnisse.

Neben der Wahl der quantenchemischen Methode ist für die korrekte Beschreibung von Komplexen mit schwereren Elementen die Berücksichtigung von relativistischen Effekten^[38–40] notwendig, welche mit zunehmender Kernladungszahl an Relevanz gewinnen. Bei $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ ist zudem hervorzuheben, dass diese Größen grundlegend auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen sind, und daher selbst eine nichtrelativistische Rechnung diese Kopplung in irgendeiner Form einbeziehen muss. Unterschieden wird bei relativistischen Methoden zwischen vollen vierkomponentigen (4c) Rechnungen, bei denen sowohl ein elektronischer als auch ein sogenannter positronischer Anteil in der Rechnung berücksichtigt wird, zweikomponentigen (2c) Methoden, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung für den elektronischen Teil der Rechnung variationell in der Energie des Grundzustands berücksichtigt wird, und skalarrelativistischen, einkomponentigen (1c) Verfahren, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung nur als Störung bei der Berechnung von $\mathbf{g}$, $\mathbf{A}_N$ und $\mathbf{D}$ einfließt. Der Vorteil einer 1c- gegenüber einer 2c-Beschreibung besteht in der größeren Effizienz und leichteren Anwendbarkeit. Dies macht 1c-Methoden zur praktikablen Option in Fällen, bei denen nur leichte Spin-Bahn-Effekte auftreten. Allen 2c- und 1c-Methoden ist gemein, dass ihre theoretische Herleitung bei einem 4c-Formalismus startet und den elektronischen Teil vom positronischen mathematisch unter Anwendung verschiedener Näherungen separiert. Etablierte Methoden sind dabei die *Zeroth Order Regular Approximation* (ZORA)^[41–43] der Douglas-Kroll-Hess-Ansatz (DKH)^[44–47] und die Theorie der exakten Entkopplung (engl. *Exact Two-Component Theory*, X2C),^[48–53] welche auf der *Normalized Elimination of the Small Component* (NESC)^[54–57] basiert. X2C erlaubt eine exakte Entkopplung der elektronischen von den positronischen Anteilen für den Einelektronen-Teil des Hamiltonoperators in einer endlichen Basis und ist damit der formal akkurateste der drei genannten Ansätze. Die Berechnung verschiedener NMR- und EPR-Parameter ist in der Literatur sowohl für ZORA,^[58–66] als auch für DKH^[67–73] und X2C^[74–84] beschrieben. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf Anwendung der einkomponentigen Variante von X2C.

Im Rahmen der dieser Dissertation vorangegangenen Masterarbeit,^[85] deren zentrale Ergebnisse in Referenz [84] publiziert wurden, erfolgte die Implementierung von $\mathbf{g}$ und des Spin-Bahn-Beitrags zu $\mathbf{A}_N$ im 1c-X2C-Formalismus, mit anschließender Anwendung auf die Berechnung von pNMR-Spektren für Systeme mit einem ungepaarten Elektron. Ein zentraler Teil der vorliegenden Arbeit besteht aus der effizienten Implementierung der Nullfeldaufspaltung im gleichen theoretischen

Rahmen in das Quantenchemieprogrammpaket TURBOMOLE.^[86–90] Hierfür wurde der in Referenz [22] publizierte Ansatz für die Berechnung der ZFS verwendet, welcher nach aktuellem Wissensstand den formalen Endpunkt einer Reihe von Entwicklungen^[19–22] zur Berechnung der Nullfeldaufspaltung mit DFT darstellt. In diesem Zusammenhang wurde zudem die Anwendbarkeit von DFT auf die Berechnung von ZFS-Parametern insgesamt evaluiert, da sich in der bisherigen Literatur die Aussage findet, dass DFT bei der Berechnung von ZFS-Parametern häufig keine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten liefert.^[33] Für die z. B. in den Referenzen [91, 92] präsentierten unzulänglichen Ergebnisse wurde allerdings nicht der aktuelle Ansatz aus Referenz [22] verwendet, weshalb hier eine beispielhafte Neuberechnung angebracht schien.

Mit Hilfe der EPR-Größen A_N , g und D lässt sich die pNMR-Verschiebung von Systemen mit mehr als einem ungepaarten Elektron berechnen. Der aktuelle theoretische Formalismus wurde in den Referenzen [93–95] entwickelt und in den Referenzen [96–99] im Rahmen quantenchemischer Rechnungen auf verschiedene Systeme angewandt. Dabei wurde im Kontext der Referenzen [62, 96, 97] das frei verfügbare Programm PNMRSht^[62,96,97,100] entwickelt, welches es erlaubt, auf Basis vorberechneter EPR- und NMR-Größen die paramagnetischen Abschirmungskonstanten zu berechnen. In Referenz [99] wurde am Beispiel von Cobalt(II)-Komplexen zudem der Ansatz präsentiert, bei der Berechnung von pNMR-Verschiebungen auf die mit CASSCF/NEVPT2 berechneten Tensoren g und D zurückzugreifen, während die HFC- und Abschirmungstensoren mit DFT berechnet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Implementierung für den ZFS-Tensor mit X2C wurde in Kombination mit den bereits im Programmpaket TURBOMOLE vorhandenen EPR-Größen auf die Berechnung von pNMR-Verschiebungen mit dem Programm PNMRSht angewandt. Um sowohl die Neuentwicklungen zu validieren als auch das Wissen über die Qualität der Methode zu erweitern, wurden dabei sowohl in der Literatur bereits berechnete Komplexe betrachtet als auch solche, die noch nicht quantenchemisch untersucht wurden. Dabei wurde sowohl ein reiner DFT-Ansatz als auch die Kombination von CASSCF/NEVPT2 und DFT berücksichtigt.

Bei der Berechnung des HFC-Tensors ist die Spindichte am Kernort eine zentrale Größe. Im nichtrelativistischen Formalismus hängt der isotrope Fermi-Kontakt-Term (FC-Term), welcher häufig die isotrope HFC-Konstante dominiert, davon ab. Analog ist die Spindichte auch im X2C-Formalismus sehr relevant für die Beschreibung der HFC-Konstante. Wie bereits erwähnt ist DFT eine sehr oft genutzte, effiziente Wahl für die Berechnung von HFC-Tensoren, und damit auch von HFC-Konstanten. Dabei können Ergebnisse stark vom gewählten Funktional abhängen.^[101] Ein möglicher Ansatz für eine zusätzliche Beschreibung der Elektronenkorrelation ausgehend von DFT-Funktionalen ist die *Random-Phase-Approximation* (RPA), welche im Rahmen dieser Arbeit als eine post-Kohn-Sham-Methode^[102,103] verwendet wurde. Motiviert von der in Referenz [101] durchgeführten Untersuchung der Genauigkeit von mit DFT berechneten HFC-Konstanten im Vergleich zu Rechnungen mit *Coupled Cluster Singles and Doubles* (CCSD) und CCSD mit störungstheoretischer Berücksichtigung der *Triples* (CCSD(T)), wurden im Rahmen dieser Arbeit die aus RPA-Rechnungen erhaltenen Spindichten für die Berechnung von HFC-Konstanten genutzt. Ziel dabei war es herauszufinden, in wie weit sich eine verbesserte Beschreibung der HFC-Konstante durch diese zusätzliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation erreichen lässt. Zudem wurde

die Anwendbarkeit der über den RPA-Ansatz erhaltenen HFC-Tensoren bei der Berechnung von pNMR-Verschiebungen untersucht.

Neben DFT ist auch Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) eine seit langem etablierte Methode für die Berechnung von NMR-Abschirmungstensoren,^[104–110] wobei sich die Anwendbarkeit dieser Methode vor allem auf geschlossenschalige Hauptgruppenverbindungen erstreckt. DFT ist die deutlich kosteneffizientere Methode, hängt aber wie bereits erwähnt von dem gewählten Funktional ab. In den Referenzen [111, 112] zeigte sich zudem eine gute Übereinstimmung der mit MP2 berechneten chemischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen mit CCSD(T)-Rechnungen. Dadurch motiviert wurden im Rahmen dieser Arbeit skalarrelativistische MP2-Berechnungen von NMR-Abschirmungskonstanten mit X2C untersucht und zu diesem Zweck die *Resolution-of-the-Identity*-Näherung (RI-Näherung) für MP2-NMR-Abschirmungstensoren^[107,109] in TURBOMOLE implementiert. Konkret wurde dabei der HALA-Effekt betrachtet. Dieser Effekt ist auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen, welche im Rahmen einer skalarrelativistischen Rechnung zunächst nicht berücksichtigt wird. Um eine angenäherte Beschreibung für 2c-MP2-Ergebnisse zu erhalten, wurde getestet, ob die Spin-Bahn-Anteile von mit Hartree-Fock und dem PBE-Funktional^[113] berechneten NMR-Verschiebungen sinnvoll mit den 1c-MP2-Ergebnissen kombiniert werden können, um eine gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten zu erhalten. Die Ergebnisse wurden zudem mit der in TURBOMOLE implementierten 2c-DFT-Methode^[76] verglichen.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 werden die für diese Arbeit relevanten quantenchemischen Methoden kurz beschrieben. Dabei werden die Methoden CASSCF und NEVPT2, welche lediglich in einigen Fällen angewendet wurden, nicht näher erläutert. In Kapitel 3 wird die Berechnung der in dieser Arbeit thematisierten EPR- und NMR-Parameter in einem skalarrelativistischen Formalismus behandelt. Die seminumerische Berechnung des Spin-Dipol-Terms zur ZFS (Kap. 3.7) und die Anwendung der X2C-Spin-Bahn-Störung im Rahmen der effizienten *Screened-Nuclear-Spin-Orbit*-Näherung (SNSO-Näherung),^[114] bzw. einer modifizierten Variante davon,^[115] (Kap. 2.7.5) auf den Spin-Bahn-Beitrag zur ZFS stellen dabei zentrale Neuentwicklungen im Rahmen dieser Arbeit dar. In Kapitel 4 wird die Implementierung der Nullfeldaufspaltung und in Kapitel 5 die Implementierung des RI-MP2-Ansatzes für den NMR-Abschirmungstensor beschrieben. Die Ergebnisse für die Berechnungen der ZFS-Tensoren, der pNMR-Verschiebungen und der HFC-Konstanten mit dem RPA-Ansatz werden in den Kapiteln 6–8 thematisiert. Dabei wird auf Ergebnisse der im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikationen [116–118] zurückgegriffen. In Kapitel 9 wird ergänzend dazu die Verwendung von RPA-HFC-Tensoren bei der Berechnung von pNMR-Verschiebungen untersucht. In Kapitel 10 werden die mit der RI-MP2-Implementierung durchgeführten Untersuchungen des HALA-Effekts beschrieben. Eine abschließende Zusammenfassung der Erkenntnisse dieser Arbeit mit einem Ausblick auf mögliche, darauf aufbauende Fragestellungen erfolgt in Kapitel 11.

2 Methoden der Quantenchemie

2.1 Notation

Im Folgenden wird die in der vorliegenden Arbeit genutzte Notation kurz erläutert. Gleichungen werden in atomaren Einheiten (a.u.) im gaußschen Einheitensystem angegeben. Damit gilt für den bohrschen Radius a_0 , die Ladung des Elektrons e , die reduzierte Planck-Konstante $\hbar$, die Masse des Elektrons m_e und die elektrische Feldkonstante ϵ_0 $a_0 = e = \hbar = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Die Lichtgeschwindigkeit c und die Feinstrukturkonstante α hängen zusammen über^[119] $c = \frac{1}{\alpha} \approx 137,035999177$ a.u. Für den g-Faktor des freien Elektrons wird der experimentell bekannte Wert^[119] verwendet, also $g_e = 2,00231930436092$. Chemische Verschiebungen werden in *parts per million* (ppm) angegeben, Hyperfeinkopplungstensenoren in Megahertz (MHz), Nullfeldaufspaltungstensenoren in cm^{-1} und g-Tensenoren sind einheitenlos. Die imaginäre Einheit wird als i dargestellt.

Mehrelektronen-Wellenfunktionen werden als Ψ dargestellt, Slater-Determinanten als Φ . ψ sind die spinabhängigen Molekülorbitale (MOs) oder Spinorbitale, ϕ^σ die spinunabhängige Molekülorbitale, wobei σ den zu ϕ zugehörigen Spin α oder β bezeichnet. Besetzte MOs werden mit $i, j, \dots$ indiziert, unbesetzte oder virtuelle mit $a, b, \dots$ und beliebige MOs mit $p, q, \dots$. χ_ν sind atomzentrierte Basisfunktionen und tragen immer einen griechischen Index $\mu, \nu, \dots$. Auxiliärbasisfunktionen werden mit den Großbuchstaben P, Q, R, S abgekürzt. Elektronen werden ebenfalls mit i, j indiziert, während Kerne mit A, B bezeichnet werden.

Vektoren wie der Ortsvektor $\vec{r}$ werden mit einem Pfeil versehen. $\vec{r}$ beschreibt grundsätzlich elektronische, $\vec{R}$ Kernkoordinaten. Abstandsbeträge werden z. B. über $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ oder $R_{\mu\nu} = |\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|$ angegeben. u, w sind die kartesischen Komponenten der Vektoren.

Für Einelektronen-Integrale wird die Dirac-Notation genutzt, für Zweielektronen-Integrale die Mulliken-Notation:

$$\begin{aligned}\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle &= \int \chi_\mu^*(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \\ \langle \chi_\mu | \hat{O} | \chi_\nu \rangle &= \int \chi_\mu^*(\vec{r}) \hat{O} \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \\ (\chi_\mu \chi_\nu | \hat{O}_{12} | \chi_\kappa \chi_\lambda) &= \int \int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) \hat{O}_{12} \chi_\kappa^*(\vec{r}_2) \chi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) &= \int \int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\kappa^*(\vec{r}_2) \chi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\end{aligned}$$

Das Sternchen $*$ steht für komplexe Konjugation. Es wird auch die abkürzende Schreibweise $|\chi_\mu\rangle = |\mu\rangle$ verwendet. Matricelemente der Form $\langle \mu | \hat{O} | \nu \rangle$ werden mit $O_{\mu\nu}$ abgekürzt.

Matrizen werden grundsätzlich fett gedruckt. In Kap. 2.7 wird zudem eine Notation zur Unterscheidung von einkomponentigen (1c) $\boldsymbol{M}$, zweikomponentigen (2c) $\mathbf{M}$ und vierkomponentigen (4c) $\mathbb{M}$ Matrizen genutzt. Ableitungen von Matrizen und Operatoren werden in dieser Arbeit immer im Limit verschwindender Störung gebildet und über einen hochgestellten Index abgekürzt. Beispielsweise gilt für die Ableitung eines Eielektronen-Hamiltonoperators nach der Komponente B_u des magnetischen Feldes

$$\left. \frac{\partial \hat{h}}{\partial B_u} \right|_{\vec{B}=0} = \hat{h}^{B_u}. \quad (2.1)$$

2.2 Hartree-Fock-Methode

Die Hartree-Fock-Methode^[120–122] (HF) ist eine grundlegende Näherungsmethode der Quantenchemie, die in einer Vielzahl von Lehrbüchern, z. B. [123–125], beschrieben wird. Der Startpunkt der Methode ist die zeitunabhängige, stationäre Schrödingergleichung^[126–129]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.2)$$

Hier wird die Energie einer Mehrelektronen-Wellenfunktion Ψ als Erwartungswert des Hamiltonoperators $\hat{H}$ ausgedrückt. Der Hamiltonoperator wird in der Quantenchemie üblicherweise im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung^[130] formuliert. Hierbei wird die Bewegung der Kerne relativ zur schnelleren Elektronenbewegung vernachlässigt. Damit ist $\hat{H}$ in einem nichtrelativistischen Rahmen und unter Annahme von punktförmigen Ladungen

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} \\ &= \sum_i^n \frac{\vec{p}_i^2}{2} - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_A^{N-1} \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hierbei sind i, j Elektronenindizes und A, B die Indizes der Kerne. Die Gesamtzahl der Elektronen und Kerne sind jeweils n und N und werden im Folgenden in Summen nicht immer explizit genannt. $\vec{p}$ ist der Impulsoperator, welcher mit dem Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ definiert ist über $-i\vec{\nabla}$. $\vec{r}$ und $\vec{R}$ sind die Ortsvektoren der Elektronen und Kerne. Z sind die Kernladungen. $\hat{T}_e$ beschreibt die kinetische Energie der Elektronen. $\hat{V}_{eK}$, $\hat{V}_{ee}$ und $\hat{V}_{KK}$ sind jeweils die Potentiale der Coulombwechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen, den Elektronen untereinander und den Kernen untereinander. $\hat{V}_{KK}$ ist kein Teil des rein elektronischen Hamiltonoperators und liefert am Ende einer Elektronenstrukturrechnung einen Zusatzterm zur Gesamtenergie des Moleküls. Er wird im Verlauf dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt, sodass $\hat{H}$ immer den rein elektronischen Hamiltonoperator bezeichnet.

Eine exakte Lösung von Gl. (2.2) ist für ein molekulares Mehrelektronensystem nicht möglich. Im Rahmen von HF wird Ψ als ein antisymmetrisiertes Produkt von Eielektronenfunktionen (sogenannten Spinorbitalen oder Molekülorbitalen, MOs) $\psi(\vec{x})$ genähert. Die Variable $\vec{x}$ enthält dabei die drei kartesischen Raumrichtungen und eine Spinvariable σ für α - oder β -Spin. Die Spinorbitale

lassen sich bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung als Produkt eines räumlichen Anteils $\phi_i^\sigma(\vec{r})$ und des Spins über

$$\psi_i(\vec{x}) = \phi_i^\sigma(\vec{r})\sigma \quad (2.4)$$

schreiben. Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Molekülorbitale von $\vec{x}$ bzw. von $\vec{r}$ der Einfachheit halber nicht immer explizit genannt.

Das antisymmetrisierte Produkt der Spinorbitale lässt sich kompakt als sogenannte Slater-Determinante $\Phi^{[131]}$ schreiben

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{x}_n) \\ \psi_2(\vec{x}_1) & \ddots & & \psi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\vec{x}_1) & \psi_n(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Dieser Ansatz vernachlässigt die Korrelation der Elektronen untereinander. Es wird lediglich gefordert, dass zwei Elektronen nicht das gleiche Orbital besetzen. Andernfalls werden zwei Zeilen in Gl. (2.5) gleich und $\Phi = 0$. Hiermit wird das Pauli-Verbot^[132] in der Wellenfunktion berücksichtigt.

Um Bestimmungsgleichungen für die Orbitale zu bekommen, wird der Energieerwartungswert $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ minimiert. Als Nebenbedingung wird dabei gefordert, dass die Spinorbitale orthonormal sein sollen, also $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ mit dem Kronecker-Delta δ_{ij} . Dieser Ansatz führt zunächst zu den Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f}\psi_i = \left[\hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \right] \psi_i = \sum_j^n \epsilon_{ji} \psi_j, \quad (2.6)$$

wobei ϵ_{ji} die Lagrange-Multiplikatoren sind, welche zur Einhaltung der Orthonormalitätsbedingung eingeführt wurden. Es ist möglich, die Matrix ϵ_{ji} über eine unitäre Transformation der MOs in Diagonalgestalt zu bringen. In diesem Fall werden die kanonischen HF-Gleichungen

$$\hat{f}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.7)$$

erhalten. Die Spinorbitale ergeben sich hier als die Eigenfunktionen des Fockoperators $\hat{f}$. Die Eigenwerte ϵ_i sind die sogenannten Orbitalenergien.

Der Eielektronenoperator $\hat{h}$ im Fockoperator $\hat{f}$ enthält die kinetische Energie und die Kern-Elektron-Anziehung für ein Elektron über

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|}. \quad (2.8)$$

Die gemittelte Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen wird über den Coulomboperator $\hat{J}$ beschrieben. In der Basis der MOs wird er über die Matrixelemente

$$\langle \psi_i | \hat{J} | \psi_i \rangle = \sum_j^n (\psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j) \quad (2.9)$$

ausgedrückt. Der Austauschoperator $\hat{K}$ resultiert aus der Antisymmetrie der Slater-Determinante und hat anders als der Coulomboperator kein klassisches Analogon. In Matrixform wird er über

$$\langle \psi_i | \hat{K} | \psi_i \rangle = \sum_j^n (\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i) \quad (2.10)$$

ausgedrückt. Da sowohl der Coulomb- als auch der Austauschoperator von den MOs, also der Lösung von Gl. (2.7), abhängen, lässt sich Gl. (2.7) nicht direkt, sondern nur numerisch in einem selbstkonsistenten Verfahren lösen. Die MOs werden dabei so lange variiert, bis sich die MOs, bzw. die Energie, im Rahmen eines Schwellwertes nicht mehr ändern. Man spricht hier von einem *Self-Consistent-Field*-Verfahren (SCF-Verfahren). Nach Lösung der HF-Gleichungen setzt sich die HF-Determinante für den Grundzustand Φ_{HF} zusammen aus den besetzten kanonischen HF-Orbitalen ψ_i . Die Hartree-Fock-Energie ist damit definiert über

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_{\text{HF}} \rangle \\ &= \sum_i^n \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^n [(\psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j) - (\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i)] \\ &= \sum_i^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^n [(\psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j) - (\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i)] , \end{aligned} \quad (2.11)$$

wobei in der letzten Zeile die Orbitalenergien

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_j^n [(\psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j) - (\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i)] \quad (2.12)$$

eingesetzt wurden. Bei der genauen Form der HF-Gleichungen wird zwischen geschlossenschaligen Fällen (*Restricted Hartree-Fock*, RHF) und Fällen mit ungepaarten Elektronen (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) unterschieden. Im ersten Fall treten die Spinorbitale in entarteten Paaren mit jeweils gleichem Raumanteil für α und β auf. Dadurch lässt sich die Menge der zu berechnenden MOs halbieren und man erhält für jedes MO p zwei Spinorbitale mit dem gleichen Raumanteil $\phi_p^\alpha = \phi_p^\beta$. Damit lässt sich die RHF-Energie nach Integration über den Elektronenspin als

$$E_{\text{RHF}} = 2 \sum_i^{n/2} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{ij}^{n/2} [2(\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j) - (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)] \quad (2.13)$$

schreiben, wobei die Summe jeweils über alle $n/2$ doppelt besetzten MOs ϕ_i geht. Im UHF-Fall lassen sich nach Berücksichtigung der Orthonormalität des Spins zwei für den Spin spezifische Fockoperatoren

$$\hat{f}^\sigma = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}^\sigma \quad (2.14)$$

aufstellen, die auch von MOs mit dem jeweils anderen Spin abhängen. Für $\hat{K}^\sigma$ läuft die Summation in Gl. (2.10) nur über die MOs für Spin σ . Die UHF-Spinorbitale treten nicht in entarteten Paaren mit gleichem Raumanteil auf.

In der Praxis werden die Molekülorbitale ϕ_i^σ als eine Linearkombination von Atomorbitalen (AOs) χ_μ gebildet. Im Rahmen dieser Arbeit handelt es sich bei χ_μ um atomzentrierte Gaußfunktionen. Die Darstellung der MOs erfolgt mit Hilfe der Molekülorbitalkoeffizienten (MO-Koeffizienten) $c_{\mu i}^\sigma$

$$\phi_i^\sigma = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\sigma \chi_\mu. \quad (2.15)$$

Für nicht- oder skalarrelativistische Rechnungen sind die MO-Koeffizienten reell. Werden die Hartree-Fock-Gleichungen (2.7) für die beiden Spins in der AO-Basis entwickelt, ergeben sich die Matrixgleichungen

$$\mathbf{F}^\sigma \mathbf{c}^\sigma = \mathbf{S} \mathbf{c}^\sigma \epsilon^\sigma, \quad (2.16)$$

welche als Roothaan-Hall-Gleichungen,^[133,134] bzw. im UHF-Fall seltener als Pople-Nesbet-Gleichungen,^[135] bezeichnet werden. Hierbei sind $\mathbf{F}^\sigma$ die Fockmatrix und $\mathbf{S}$ die Überlappungsmatrix

$$F_{\mu\nu}^\sigma = \langle \chi_\mu | \hat{f}^\sigma | \chi_\nu \rangle, \quad (2.17)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.18)$$

Die Matrix $\mathbf{c}^\sigma$ enthält die MO-Koeffizienten und ϵ^σ die Orbitalenergien. Aus den MO-Koeffizienten lassen sich Dichtematrizen für den jeweiligen Spin $\mathbf{P}^\sigma$, sowie die Gesamtdichtematrix $\mathbf{P}$ und die Spindichtematrix $\mathbf{P}^S$ über

$$P_{\mu\nu}^\sigma = \sum_{i^\sigma}^{n^\sigma} c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu i}^\sigma, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta, \quad (2.20)$$

$$\mathbf{P}^S = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta \quad (2.21)$$

berechnen, wobei die Summe über alle besetzten MOs i^σ für Spin σ bis zur Gesamtzahl n^σ läuft. In eindeutigen Fällen wird in einer solchen Summe i^σ im Folgenden einfach als i geschrieben. Mit der Dichtematrix lässt sich die Fockmatrix über

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^\sigma &= h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}^\sigma \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_{\kappa\lambda} [P_{\kappa\lambda}(\mu\nu|\kappa\lambda) - P_{\kappa\lambda}^\sigma(\mu\lambda|\kappa\nu)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

ausdrücken. Da im Rahmen der Hartree-Fock-Methode die dynamische Elektronenkorrelation (d. h. die Korrelation aufgrund der Coulombwechselwirkung der einzelnen Elektronen) durch eine gemittelte Wechselwirkung ersetzt wird, wird die Korrelationsenergie E_C gewöhnlich als die Differenz zwischen der exakten Energie und der HF-Energie definiert, sodass

$$E_C = E - E_{\text{HF}}. \quad (2.23)$$

2.3 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

Die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation in der HF-Methode führt zu beträchtlichen Fehlern, weshalb eines der Ziele der Quantenchemie eine möglichst effiziente Berücksichtigung der fehlenden Korrelationsenergie in einem ausreichenden Ausmaß ist. Ein Ansatz dafür ist eine störungstheoretische Berücksichtigung der Korrelationsenergie im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2),^[136] bei der davon ausgegangen wird, dass es sich bei dem unkorrelierten HF-Ansatz um eine gute erste Näherung handelt, die durch eine Korrektur verbessert werden kann. Beschreibungen dieser Theorie finden sich z. B. in gängigen Lehrbüchern^[123,124] oder im Übersichtsartikel [137].

In einem ersten Schritt wird der Hamiltonoperator über

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (2.24)$$

in einen ungestörten Operator $\hat{H}^{(0)}$ und den Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ zerlegt. $\hat{H}^{(0)}$ ist dabei der Fock-Hamiltonoperator

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{F} = \sum_i \hat{f}_i, \quad (2.25)$$

wobei $\hat{f}_i$ auf die Koordinaten von Elektron i wirkt, und $\hat{H}^{(1)}$ ist die Differenz zwischen dem Hamiltonoperator und $\hat{H}^{(0)}$

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{F}. \quad (2.26)$$

Die ungestörte Energie $E^{(0)}$ ist damit die Summe der Orbitalenergien. Für die Korrektur erster Ordnung $E^{(1)}$ gilt

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E_{\text{HF}}, \quad (2.27)$$

sodass Beiträge zur Korrelationsenergie erst ab dem Störbeitrag zweiter Ordnung erhalten werden. Im für diese Arbeit relevanten RHF-Fall lautet dieser

$$E_{\text{MP2}} = E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab*} (\phi_a \phi_i | \phi_b \phi_j) = \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab*} (ai | bj), \quad (2.28)$$

wobei die Koeffizienten

$$t_{ij}^{ab} = \frac{2(\phi_a \phi_i | \phi_b \phi_j) - (\phi_a \phi_j | \phi_b \phi_i)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = \frac{2(ai | bj) - (aj | bi)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (2.29)$$

als MP2-Amplituden bezeichnet werden. ϕ_a sind dabei virtuelle MOs, welche sich wie die besetzten MOs aus den Lösungen der HF-Gleichungen ergeben.

Die Berechnung von Eigenschaften kann mit Hilfe der MP2-Dichtematrix erfolgen.^[138–140] In der MO-Basis ergeben sich im RHF-Fall die Beiträge zur Dichtematrix über^[106,141]

$$P_{ij}^{\text{MP2}} = -2 \sum_k \sum_{ab} t_{ik}^{ab} \frac{(ja | kb)}{\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (2.30)$$

$$P_{ab}^{\text{MP2}} = -2 \sum_{ij} \sum_c t_{ij}^{ac*} \frac{(bi|cj)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_b - \epsilon_c}. \quad (2.31)$$

Für den Beitrag P_{ai} muss die sogenannte Z-Vektor-Gleichung^[142]

$$\sum_{bj} P_{bj}^{\text{MP2}} [4(bj|ia) - (ba|ij) - (ja|ib) + \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i)] = -2X_{ai} \quad (2.32)$$

gelöst werden.^[106,141] Die Rechte-Hand-Seite (RHS) ist dabei definiert über

$$\begin{aligned} X_{ai} = & \sum_j \sum_{bc} (ba|cj) t_{ij}^{bc*} - \sum_{jk} \sum_b (ij|bk) t_{jk}^{ab*} + \sum_{jk} P_{jk}^{\text{MP2}} \left[(jk|ia) - \frac{1}{2}(ja|ik) \right] \\ & + \sum_{bc} P_{bc}^{\text{MP2}} \left[(bc|ia) - \frac{1}{2}(ba|ic) \right]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

P_{ij}^{MP2} und P_{ab}^{MP2} ergeben zusammen die sogenannte unrelaxierte MP2-Dichtematrix. Die gesamte MP2-Dichtematrix, welche auch P_{ai}^{MP2} enthält, wird als relaxierte Dichtematrix bezeichnet.

2.4 Näherungsmethoden für Zweielektronen-Integrale

2.4.1 Bedeutung der Zweielektronen-Integrale für die Effizienz

Sowohl bei der HF-Methode als auch bei MP2 stellt die Verarbeitung der Zweielektronen-Integrale einen großen Anteil des Rechenaufwandes dar. Die Zahl der Rechenoperationen einer Hartee-Fock-Rechnung skaliert formal mit der Anzahl der Basisfunktionen N_{bas} in $\mathcal{O}(N_{\text{bas}}^4)$. In der Praxis ist die Skalierung immer deutlich vorteilhafter, da es Screeningmethoden gibt, welche es erlauben, einen Teil der Rechenoperationen zu vernachlässigen.^[143–147] Dabei werden sowohl die Beträge der Zweielektronen-Integrale als auch der Dichtematrixelemente, mit denen die Integrale multipliziert werden, abgeschätzt. Trotzdem bleiben die Zweielektronen-Integrale der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die meisten quantenchemischen Rechnungen. Entsprechend lieferte die Entwicklung von Näherungen einen wichtigen Beitrag für die Anwendbarkeit der Methoden auf größere Systeme, mit mehr Elektronen und Basisfunktionen. Im Folgenden werden zwei für diese Arbeit relevante Ansätze diskutiert, die *Resolution-of-the-Identity*-Näherung (RI-Näherung) und die seminumerische Integration.

2.4.2 RI-Näherung

Im Rahmen der RI-Näherung^[148–158] werden Vierzentren-Integrale mit Hilfe einer Auxiliärbasis $\{P\}$ angenähert. Im Fall von Coulombintegralen wird der Ausdruck

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{PQ} (\mu\nu|P)(P|Q)^{-1}(Q|\kappa\lambda) \quad (2.34)$$

verwendet, für Austauschintegrale oder Integrale der Form $(ia|jb)$, wie sie in MP2 auftauchen, die symmetrische Form

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{PQR} (\mu\nu|P)(P|Q)^{-1/2}(Q|R)^{-1/2}(R|\kappa\lambda). \quad (2.35)$$

Ein symmetrischer Ausdruck wie in Gl. (2.35) lässt sich auch mit Hilfe der Cholesky-Zerlegung von $(P|Q)^{-1}$ formulieren.^[159] Für eine vollständige Basis würde gelten

$$\sum_{PQ} |P\rangle(P|Q)^{-1}\langle Q| = 1, \quad (2.36)$$

daher der Name dieser Methode. Als Metrik wird das Coulombintegral

$$(P|Q) = \int \int \frac{P(\vec{r}_1)Q(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.37)$$

verwendet. Die Coulombmatrix lässt sich in dieser Näherung mit der Gesamtdichte $P_{\kappa\lambda}$ als

$$J_{\mu\nu}^{\text{RI}} = \sum_{PQ} (\mu\nu|P)(P|Q)^{-1} \sum_{\kappa\lambda} (Q|\kappa\lambda) P_{\kappa\lambda} \quad (2.38)$$

schreiben. Dieser Ansatz wird in der Regel, und auch im Verlauf dieser Arbeit, als RI-J bezeichnet. Gl. (2.38) skaliert formal in $\mathcal{O}(N_{\text{bas}}^2 N_{\text{aux}})$, das Bilden der inversen Metrik $(P|Q)^{-1}$ skaliert zusätzlich in $\mathcal{O}(N_{\text{aux}}^3)$.^[154] Das führt auch in der Praxis zu einer relevanten Rechenzeiterparnis, da die Zahl der Auxiliärbasisfunktionen N_{aux} ausreichend klein gewählt werden kann, ohne relevante Fehler einzuführen. Bei den Austauschintegralen führt der RI-Ansatz (oft RI-K genannt) zu einer geringeren Rechenzeiterparnis.^[154] Die RI-K-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

Die RI-Näherung kann auch für Integrale der Form $(ia|jb)$, wie sie in MP2-Rechnungen oder anderen korrelierten post-HF-Methoden auftauchen, genutzt werden. Die wegen des Orbitalenergienenners in Gl. (2.29) nötige Transformation $(\mu\nu|\kappa\lambda) \rightarrow (ia|jb)$ skaliert ohne die Verwendung von Näherungsmethoden im ersten Schritt in $\mathcal{O}(N_{\text{occ}} N_{\text{bas}}^4)$. In der RI-Näherung wird $(ia|jb)$ ausgedrückt über

$$(ia|jb)^{\text{RI}} = \sum_{QPR} (ia|Q)(Q|P)^{-1/2}(P|R)^{-1/2}(R|jb) = \sum_P B_{ia}^{P,\sigma} B_{jb}^{P,\sigma'}, \quad (2.39)$$

wobei

$$B_{pq}^{P,\sigma} = \sum_Q (pq|Q)(Q|P)^{-1/2}. \quad (2.40)$$

σ ist hier der zugehörige Spin der MOs p und q , falls dieser für offenschalige Fälle mitberücksichtigt wird. Das direkte Ausrechnen von $(ia|jb)$ aus den Dreizentren-Größen skaliert in $\mathcal{O}(N_{\text{occ}}^2 N_{\text{virt}}^2 N_{\text{aux}})$, also allgemein gesprochen in $\mathcal{O}(N^5)$.^[156] Die RI-Skalierung ist aufgrund von $N_{\text{occ}} \ll N_{\text{bas}}$ vorteilhaft. N_{virt} ist hier die Zahl der unbesetzten Orbitale. Zudem wird das

Abspeichern von Vierzentren-Integralen auf der Festplatte vermieden, was ansonsten schnell zu Speicherproblemen bei MP2-Berechnungen von größeren Systemen führen kann. Daher ist das Verwenden der RI-Näherung für MP2, und auch bei anderen korrelierten Methoden, bei denen Integrale dieser Form auftauchen, Standard. In der vorliegenden Arbeit meint die RI-Näherung ohne J und K die Näherung für $(ia|jb)$. Im direkten Vergleich wird sie RI-C genannt.

Zusammengefasst werden bei den unterschiedlichen RI-Ansätzen unterschiedliche Integrale in der MO-Basis genähert. Bei RI-J wird versucht, möglichst exakt ein Integral der Form $(ii|jj)$ zu beschreiben, bei RI-K $(ij|ji)$ und bei RI-C $(ia|jb)$ (oder auch $(ij|kb)$ oder $(ab|ic)$, siehe Kapitel 3.4). Entsprechend unterscheiden sich die Anforderungen an die Auxiliarbasis für die unterschiedlichen RI-Näherungen, und es werden in der Praxis auch unterschiedliche Basissätze verwendet.^[158] Dabei können die Auxiliarbasis für RI-J am kleinsten gewählt werden, ohne relevante Fehler einzuführen.

2.4.3 Seminumerische Integration

Bei der seminumerischen Integration, auch Pseudospektral-Methode genannt,^[160–167] werden die Vierzentren-Integrale über

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx (\mu\nu|\kappa\lambda)^{\text{sn}} = \frac{1}{2} \sum_g w_g \left[\int \frac{\chi_\mu(\vec{r}_1)\chi_\nu(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_g|} d\vec{r}_1 \chi_\kappa(\vec{r}_g)\chi_\lambda(\vec{r}_g) + \chi_\mu(\vec{r}_g)\chi_\nu(\vec{r}_g) \int \frac{\chi_\kappa(\vec{r}_1)\chi_\lambda(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_g|} d\vec{r}_1 \right] \quad (2.41)$$

angenähert. Anstatt die Integration über beide Koordinaten $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ analytisch durchzuführen, wird nur die erste Integration exakt für eine Zahl von Gitterpunkten n_g durchgeführt. $\vec{r}_g$ ist dabei der Ortsvektor von Gitterpunkt g . Die Integration über $\vec{r}_g$ erfolgt dann numerisch als Summierung über alle mit w_g gewichteten Gitterpunkte. In Gl. (2.41) wird dabei ein symmetrischer Ansatz gewählt. Die Eielektronen-Integrale für Gitterpunkt g lassen sich in der Matrixdarstellung

$$A_{\mu\nu}^g = \int \frac{\chi_\mu(\vec{r}_1)\chi_\nu(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_g|} d\vec{r}_1 \quad (2.42)$$

ausdrücken. Die Werte der Basisfunktionen werden im Folgenden mit

$$X_\mu^g = \chi_\mu(\vec{r}_g) \quad (2.43)$$

abgekürzt. Der seminumerische Ansatz wird dann effizient, wenn eine ausreichend kleine Zahl an Gitterpunkten gewählt werden kann, bei gleichzeitigem Erhalt von akkuraten Ergebnissen. Ähnlich wie bei der exakten Berechnung der Vierzentren-Integrale gibt es bei der seminumerischen Integration Screeningmethoden, die es erlauben, einige Integrale zu vernachlässigen.^[164]

Die Näherung in Gl. (2.41) kann sowohl für Coulomb- als auch für Austauschintegrale verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde seminumerische Integration nicht für Grundzustands-Rechnungen verwendet, sondern für die Berechnung von molekularen Eigenschaften, welche in einem späteren Kapitel diskutiert werden. Wichtig an dieser Stelle ist, dass die Dichtematrix $P_{\mu\nu}$

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^+ + P_{\mu\nu}^- \quad (2.44)$$

hierbei nicht rein symmetrisch sein muss (hier $P_{\mu\nu}^+$ genannt), wie in Gl. (2.19) für den HF-Grundzustand, sondern auch antisymmetrische Anteile enthalten kann (hier $P_{\mu\nu}^-$ genannt).^[167] Im UHF-Fall ergibt sich die Gesamtdichte wieder als Summe der beiden Dichten für α - und β -Spin wie in Gl. (2.20).

Das zur Coulombmatrix $J_{\mu\nu}$ beitragende Integral $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ (siehe Gl. (2.22)) ist symmetrisch unter der Vertauschung von κ und λ und muss daher nur mit $P_{\kappa\lambda}^+$ kontrahiert werden. Entsprechend ergibt sich auch für die seminumerische Näherung

$$J_{\mu\nu}^{\text{sn}} = \sum_{\kappa\lambda} (\mu\nu|\kappa\lambda)^{\text{sn}} P_{\kappa\lambda}^+. \quad (2.45)$$

In der Matrixformulierung kann dies auch als

$$J_{\mu\nu}^{\text{sn}} = \frac{1}{2} \sum_g w_g \sum_{\kappa\lambda} [A_{\mu\nu}^g X_{\kappa}^g X_{\lambda}^g + X_{\mu}^g X_{\nu}^g A_{\kappa\lambda}^g] P_{\kappa\lambda}^+ \quad (2.46)$$

ausgedrückt werden. Das Austauschintegral $(\mu\lambda|\kappa\nu)$ ist nicht symmetrisch im Hinblick auf eine Vertauschung von κ und λ , bzw. von μ und ν . Die Austauschmatrix für Spin σ kann allerdings in einen symmetrischen Teil $K_{\mu\nu}^{+, \sigma}$ und einen antisymmetrischen Teil $K_{\mu\nu}^{-, \sigma}$ aufgespalten werden. Damit ergibt sich^[167]

$$K_{\mu\nu}^{\text{sn}, +, \sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda} [(\mu\lambda|\nu\kappa)^{\text{sn}} + (\mu\kappa|\nu\lambda)^{\text{sn}}] P_{\kappa\lambda}^{+, \sigma}, \quad (2.47)$$

$$K_{\mu\nu}^{\text{sn}, -, \sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda} [(\mu\lambda|\nu\kappa)^{\text{sn}} - (\mu\kappa|\nu\lambda)^{\text{sn}}] P_{\kappa\lambda}^{-, \sigma}, \quad (2.48)$$

mit den entsprechenden Matrixausdrücken

$$K_{\mu\nu}^{\text{sn}, +, \sigma} = \frac{1}{2} \sum_g w_g \sum_{\kappa\lambda} [A_{\mu\lambda}^g X_{\nu}^g X_{\kappa}^g + X_{\mu}^g X_{\kappa}^g A_{\nu\lambda}^g] P_{\kappa\lambda}^{+, \sigma}, \quad (2.49)$$

$$K_{\mu\nu}^{\text{sn}, -, \sigma} = \frac{1}{2} \sum_g w_g \sum_{\kappa\lambda} [A_{\mu\lambda}^g X_{\nu}^g X_{\kappa}^g - X_{\mu}^g X_{\kappa}^g A_{\nu\lambda}^g] P_{\kappa\lambda}^{-, \sigma}. \quad (2.50)$$

Die seminumerische Integration stellt eine Alternative zum RI-Ansatz dar. Das gilt besonders für den Austauschbeitrag, welcher nicht so effizient mit der RI-Methode genähert werden kann wie der Coulombbeitrag. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der seminumerische Ansatz für die Austauschintegrale genutzt, welche in Antwortgleichungen wie der Z-Vektor-Gleichung auftreten. Zudem

wurde ein analoger Ansatz für die Spin-Dipol-Integrale bei der Berechnung der Nullfeldaufspaltung verwendet, wie in Kap. 3.7 beschrieben.

2.5 Dichtefunktionaltheorie

Die Hartree-Fock-Methode nähert die Schrödingergleichung an, indem für die Wellenfunktion Ψ ein vereinfachter Ansatz in Form der Slater-Determinante gewählt wird. In Abhängigkeit dieser Wellenfunktion wird dann eine Näherung für die Energie als Funktional $E[\Psi]$ erhalten. Methoden wie MP2, die ausgehend von HF versuchen, die Beschreibung der Elektronenstruktur weiter zu verbessern, basieren ebenfalls auf diesem Ansatz. In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird hingegen die Energie einer Elektronenstruktur als Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, also über $E[\rho(\vec{r})]$ bzw. abgekürzt $E[\rho]$, ausgedrückt. Ausführliche Beschreibungen zur DFT finden sich z. B. in etablierten Lehrbüchern,^[124,125] in Übersichtsartikeln^[24,168–170] oder im Nobel-Vortrag von Kohn.^[171]

Die der DFT zugrunde liegende Elektronendichte ρ lässt sich allgemein aus einer Mehrelektronen-Wellenfunktion für n Elektronen über

$$\rho(\vec{r}_1) = n \int \cdots \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_n) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots, \vec{x}_n) d\sigma_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_n \quad (2.51)$$

berechnen. Im Gegensatz zu Ψ hängt ρ nur von den drei kartesischen Koordinaten ab. Dass es grundsätzlich ein Funktional $E[\rho]$ gibt, wurde zuerst im Rahmen der Hohenberg-Kohn-Theoreme^[172] postuliert. Ein vollständiger Beweis dafür wurde später aufgestellt.^[173–175] Laut dem ersten Theorem lässt sich der Grundzustandselektronendichte eindeutig ein externes Potential und damit auch die Grundzustandswellenfunktion zuordnen. Laut dem zweiten Theorem gilt das Variationsprinzip für die Elektronendichte genauso wie für die Wellenfunktion.

Für die praktische Anwendung der DFT ist es notwendig, die Dichte $\rho(\vec{r})$ zu bestimmen und einen Ausdruck für $E[\rho]$ zu finden. Am häufigsten wird DFT im Rahmen der Kohn-Sham-Methode^[176] (KS-Methode) genutzt. Ähnlich wie bei HF dient hier eine Slater-Determinante als Modellsystem. Allerdings ist die KS-Determinante nicht eine Näherung für das exakte Ψ , sondern soll eine möglichst akkurate Elektronendichte liefern. Diese berechnet sich für Spin σ aus den Molekülorbitalen in der Determinante, welche in diesem Fall Kohn-Sham-Orbitale genannt werden, über

$$\rho^\sigma(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i^\sigma(\vec{r})|^2 = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\sigma \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}). \quad (2.52)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ergibt sich nach Einsetzen einer Basissatzentwicklung. Gesamt- und Spindichte errechnen sich analog zu Gl. (2.20) und (2.21) über

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) + \rho^\beta(\vec{r}), \quad (2.53)$$

$$\rho(\vec{r})^S = \rho^\alpha(\vec{r}) - \rho^\beta(\vec{r}). \quad (2.54)$$

Für $E[\rho]$ lässt sich der allgemeine Ansatz

$$E[\rho] = E_{TS}[\{\psi_i\}] + E_{eK}[\rho] + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.55)$$

aufstellen. Grundsätzlich muss dabei beachtet werden, dass ρ^α und ρ^β bei offenschaligen Fällen separat in die Funktionale eingehen, sodass allgemein eine Abhängigkeit der Form $E[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ besteht. Das wird der Einfachheit halber im Folgenden nicht explizit erwähnt. Die Funktionale für die Kern-Elektron-Wechselwirkung $E_{eK}[\rho]$ und die gemittelte Coulombwechselwirkung $E_J[\rho]$ zwischen den Elektronendichten lassen sich ausdrücken über

$$E_{eK}[\rho] = - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} d\vec{r}, \quad (2.56)$$

$$E_J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} (\psi_i \psi_i | \psi_j \psi_j). \quad (2.57)$$

Die kinetische Energie $E_{TS}[\{\psi_i\}]$ ist der exakte Ausdruck für das nichtwechselwirkende System

$$E_{TS}[\{\psi_i\}] = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 | \psi_i \rangle \quad (2.58)$$

und hängt von der Dichte ρ nur indirekt über die KS-MOs ab. Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] + (E_T[\rho] - E_{TS}[\rho]) \quad (2.59)$$

enthält dann alle Beiträge, welche zur exakten Energie fehlen. Das sind der Austauschbeitrag E_X , die Korrelationsenergie E_C und der fehlende Korrelationsbeitrag zur kinetischen Energie. Die Potentialoperatoren ergeben sich jeweils als Variation mit der Dichte über

$$\hat{V}_{eK}(\vec{r}_1) = \frac{\delta E_{eK}[\rho(\vec{r}_1)]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} = - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|}, \quad (2.60)$$

$$\hat{V}_J(\vec{r}_1) = \frac{\delta E_J[\rho(\vec{r}_1)]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = \sum_j \int \frac{\psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 d\sigma_2, \quad (2.61)$$

$$\hat{V}_{XC}(\vec{r}_1) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r}_1)]}{\delta \rho(\vec{r}_1)}. \quad (2.62)$$

Minimierung der Energie $E[\rho]$ für eine Slater-Determinante unter der Nebenbedingung, dass die Molekülorbitale orthonormal sind, führt zu den sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen, die analog zu den Hartree-Fock-Gleichungen über

$$\hat{h}^{\text{KS}} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}^{\text{KS}} &= -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \\ &= -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{eK}(\vec{r}) + \hat{V}_J(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.64)$$

ausgedrückt werden. Unter der Voraussetzung eines exakten Ausdrucks für $E_{XC}[\rho]$ wäre KS-DFT eine exakte Mehrelektronentheorie. Allerdings ist ein solcher Ausdruck nicht bekannt. Stattdessen gibt es eine Vielzahl von Näherungen für $E_{XC}[\rho]$, sodass sich mittlerweile eine breite Auswahl an Funktionalen etabliert hat, mit denen DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Es ist geläufig, Funktionalen im Rahmen der sogenannten *Jacob's Ladder*^[168,170,177] zu kategorisieren, wie im Folgenden beschrieben wird.

1. Local Spin Density Approximation (LSDA)

Bei LSDA-Funktionalen hängt E_{XC} nur von den lokalen Dichten ρ^α und ρ^β ab, wobei die Dichten unabhängig voneinander ins Funktional einfließen. Die zugrunde liegende Annahme ist hierbei, dass ein homogenes Elektronengas eine gute Näherung für die Elektronendichte ist, bzw. dass sich die Dichte nur geringfügig im Raum verändert. Das ist für Moleküle keine gute Näherung und Funktionale dieser Art werden in der Quantenchemie selten genutzt.

2. Generalized Gradient Approximation (GGA)

GGA-Funktionale hängen neben ρ noch vom Gradienten $\vec{\nabla}\rho$ ab, um die Inhomogenität der Elektronendichte zu berücksichtigen. Prominente Beispiele für GGA-Funktionale sind PBE^[113] und BP86.^[178,179]

3. meta-Generalized Gradient Approximation (mGGA)

mGGA-Funktionale berücksichtigen die zweite Ableitung der Elektronendichte nach dem Raum, entweder über den Laplaceoperator mit $\Delta\rho$ oder, was häufiger der Fall ist, über die kinetische Energiedichte

$$\tau^\sigma = \frac{1}{2} \sum_i |\vec{\nabla}\phi_i^\sigma|^2. \quad (2.65)$$

mGGAs stellen eine formale Verbesserung gegenüber GGAs dar. Beispiele für mGGAs sind TPSS^[180] und r²SCAN.^[181]

4. Hybrid-Funktionale

Bei Hybrid-Funktionalen^[182,183] wird die Austauschenergie E_X nicht ausschließlich über das DFT-Funktional bestimmt, sondern zu einem gewissen Anteil über den Hartree-Fock-Ausdruck in Gl. (2.10) berechnet. Dabei wird zwischen folgenden Ansätzen unterschieden:

- Globale Hybride

Hierbei wird über den gesamten Raum die gleiche Menge an HF-Austausch beigemischt. Diese Funktionale basieren oft auf GGAs oder mGGAs. Beispiele sind PBE0,^[113,184] welches auf PBE basiert und 25% HF-Austausch aufweist, und TPSSH,^[180,185] welches auf TPSS basiert und 10% HF-Austausch beinhaltet. Ein weiteres prominentes Hybrid-Funktional ist B3LYP^[179,186,187] mit 20% HF-Austausch.

- Reichweitenseparierte Hybride

Bei reichweitenseparierten Hybriden^[188–190] wird der Coulomboperator $\frac{1}{r_{12}}$ im Austauschterm in einen lang- und kurzreichweitigen Bereich unterteilt. Es ist dann üblich, den kurzreichweitigen Teil vor allem durch den DFT-Austausch zu beschreiben,

während der langreichweitige Part oft durch 100% HF-Austausch beschrieben wird. Beispiele sind ω B97X-D^[191] oder das PBE-basierte LC- ω PBE-Funktional.^[192]

- Lokale Hybride

Bei lokalen Hybrid-Funktionalen^[193] wird der HF-Anteil an jedem Punkt im Raum über eine Mischungsfunktion bestimmt. Dies ermöglicht eine weitere Flexibilisierung gegenüber reichweitenseparierten Hybriden, unter erhöhtem Rechenaufwand. In dieser Arbeit genutzte Beispiele dafür sind LH20t^[194] und TMHF.^[195]

5. Doppelhybride

Bei Doppelhybriden wird sowohl HF-Austausch zum DFT-Austausch beigemischt als auch weitere Beiträge zur Korrelationsenergie. Dies kann entweder über MP2-artige Beiträge erfolgen^[196] oder über die *Random-Phase Approximation* (RPA).^[197] Ein Beispiel für ein MP2-basiertes Doppelhybrid ist das Funktional DSD-PBEP86.^[198,199] Im Vergleich zu den anderen Funktionalen sind Doppelhybride deutlich rechenintensiver.

Bei der großen Auswahl an Funktionalen ist zu beachten, dass man abhängig von der Wahl des Funktionalen unterschiedliche Ergebnisse bekommen kann. Einige Funktionale sind sehr stark parametrisiert, während andere auf ausgewählten formalen Randbedingungen beruhen.

Bei der praktischen Nutzung von DFT ist zu beachten, dass Integrale über $\hat{V}_{XC}$ in der Regel nicht analytisch lösbar sind, weshalb die Integration numerisch auf einem Gitter durchgeführt wird. Die Gittergröße ist dabei ein Parameter, der in den Rechnungen gewählt wird. Zudem werden dispersive Wechselwirkungen im Rahmen von KS-DFT nicht explizit erfasst. Es ist aber üblich, in Rechnungen Dispersionskorrekturen zu verwenden.^[200–204] Häufig genutzt werden aktuell die D3-^[202] oder D4-Dispersionskorrekturen,^[203,204] sowie D3(BJ), wobei D3 mit einer sogenannten Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion^[205] kombiniert wird. Einige Funktionale, wie z. B. ω B97X-D oder DSD-PBEP86, enthalten solche Korrekturen bereits. Da MP2 und die *Random-Phase Approximation* grundsätzlich in der Lage sind, Dispersion in einem gewissen Ausmaß zu beschreiben, stellen Doppelhybride hier ohnehin eine Ausnahme dar.

Das Lösen der KS-Gleichungen funktioniert analog zu den HF-Gleichungen in einem SCF-Verfahren in einer endlichen Basis. Die Fock-Matrix aus Gl. (2.16) wird über

$$F_{\mu\nu}^{\sigma} = h_{\mu\nu} + \sum_{\kappa\lambda} [P_{\kappa\lambda}(\mu\nu|\kappa\lambda) - a_X P_{\kappa\lambda}^{\sigma}(\mu\lambda|\kappa\nu)] + V_{XC,\mu\nu}^{\sigma} \quad (2.66)$$

ausgedrückt. Dabei ist a_X der Faktor, welcher die Beimischung von HF-Austausch bei Hybrid-Funktionalen angibt. $V_{XC,\mu\nu}^{\sigma}$ ist ein Ausdruck des Austausch-Korrelations-Potentials in einer endlichen Basis, welches über

$$V_{XC,\mu\nu}^{\sigma} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial P_{\mu\nu}^{\sigma}} \quad (2.67)$$

definiert wird. Für reine Dichtefunktionale ohne HF-Austausch sind diese Rechnungen weniger aufwändig als HF, da auf die Austauschintegrale verzichtet werden kann. Dies ist besonders effizient in Kombination mit der RI-J-Näherung. Hybrid-GGAs und -mGGAs benötigen etwas mehr

Rechenzeit als HF, wobei die Berechnung des HF-Austauschs den Rechenaufwand dominiert. Entsprechend skalieren sie auch formal wie HF. Die Qualität der DFT-Ergebnisse ist vergleichbar zu MP2, oder kann auch leicht besser sein (siehe z. B. S. 259 im Lehrbuch [124]). Konkrete Aussagen über die Genauigkeit können allerdings nur anhand von spezifischen Funktionalen, Eigenschaften und Molekülgruppen getroffen werden.

2.6 RPA als eine post-Kohn-Sham-Methode

Die große Bandbreite an Dichtefunktionalen wirft die Frage auf, inwiefern man im Rahmen der DFT systematisch eine bessere Beschreibung der Elektronenkorrelation erreichen kann. Die sogenannte *Random-Phase Approximation* (RPA) stellt einen möglichen Ansatz dar, um Elektronenkorrelation über das genäherte Austausch-Korrelations-Funktional hinaus zu berücksichtigen.

Der Begriff *Random-Phase Approximation* geht ursprünglich auf Referenz [206] zurück, in der Plasma-Oszillationen in einem Elektronengas mit hoher Dichte unter Vernachlässigung von Oszillationen mit unterschiedlicher Phase beschrieben wurden. In den Referenzen [207–209] wurde die RPA dann im Kontext von DFT in Kombination mit dem *Adiabatic-Connection*-Formalismus (AC-Formalismus) verwendet, worauf auch der aktuell in der Quantenchemie etablierte Ansatz basiert. Der Einsatz der RPA als praktisch nutzbare post-Kohn-Sham-Methode in der Quantenchemie wurde nachfolgend in einer Reihe von Publikationen entwickelt.^[102,103,210–213] Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, besteht eine Alternative zum post-Kohn-Sham-Ansatz darin, den RPA-Ausdruck für die Korrelationsenergie zur Entwicklung von Funktionalen auf der fünften Stufe der *Jacob's Ladder* zu verwenden.^[197] Übersichtsartikel zur Verwendung der RPA in der Quantenchemie finden sich in den Referenzen [214–216]. Verwiesen sei zudem auf die Dissertation von Steffen Fauser.^[217] Im Rahmen dieser Arbeit bezeichnet RPA die post-Kohn-Sham-Methode, welche im Folgenden beschrieben wird.

Die Korrelationsenergie im Rahmen der RPA wird zunächst mit Hilfe einer Determinante Φ^{KS} , welche aus KS-MOs aufgebaut wird, und der exakten Energie E über

$$E_C = E - \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{H} | \Phi^{\text{KS}} \rangle \quad (2.68)$$

definiert. Diese Korrelationsenergie kann im Rahmen der *Adiabatic Connection* als Integral über den Kopplungsparameter α ausgedrückt werden, welcher von 0 bis 1 läuft. Für $\alpha = 0$ enthält man das nichtwechselwirkende KS-System, für $\alpha = 1$ die volle Wechselwirkung. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} E_C &= \int_0^1 \frac{dE_{C,\alpha}}{d\alpha} d\alpha \\ &= \int_0^1 \left[\langle \Psi_\alpha | \hat{V}_{ee} | \Psi_\alpha \rangle - \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{V}_{ee} | \Phi^{\text{KS}} \rangle \right] d\alpha, \end{aligned} \quad (2.69)$$

wobei Ψ_α die Wellenfunktion bei Kopplungsstärke α ist, und für $\alpha = 0$ in die KS-Determinante übergeht. Im Rahmen dieses Ansatzes wird davon ausgegangen, dass die Grundzustandsdichte ρ unabhängig von α ist, also schon durch Φ^{KS} gut beschrieben wird. Um einen Ausdruck für

den Integranden in Gl. (2.69) zu finden, wird in der RPA das Fluktuations-Dissipations-Theorem angewandt. Mit diesem lassen sich Fluktuationen im Grundzustand, welche wiederum direkt mit der Elektronenkorrelation zusammenhängen, über den Imaginärteil der linearen Antwortfunktion $\chi_\alpha(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega)$ ausdrücken über^[212,217]

$$E_C = - \int_0^1 d\alpha \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \frac{\chi_\alpha(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega) - \chi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (2.70)$$

Bei $\chi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega)$ handelt es sich um die Antwortfunktion des KS-Systems. Die Funktionen χ_0 und χ_α hängen miteinander zusammen über^[218]

$$\begin{aligned} \chi_\alpha(\vec{x}, \vec{x}', i\omega) &= \chi_0(\vec{x}, \vec{x}', i\omega) \\ &+ \int \int \chi_0(\vec{x}, \vec{x}_1, i\omega) \left[\frac{1}{r_{12}} + f_{XC,\alpha}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega) \right] \chi_\alpha(\vec{x}_2, \vec{x}', i\omega) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Hierbei ist $f_{XC,\alpha}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega)$ der (unbekannte) Austausch-Korrelations-Kern für Kopplungsstärke α und Frequenz ω . Der Term $\frac{1}{r_{12}}$ wird in diesem Zusammenhang auch als Hartree-Kern f_H bezeichnet. Im Rahmen der RPA wird $f_{XC,\alpha}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, i\omega)$ vernachlässigt, sodass sich die Antwortfunktion

$$\chi_\alpha^{\text{RPA}}(\vec{x}, \vec{x}', i\omega) = \chi_0(\vec{x}, \vec{x}', i\omega) + \int \int \chi_0(\vec{x}, \vec{x}_1, i\omega) \frac{1}{r_{12}} \chi_\alpha^{\text{RPA}}(\vec{x}_2, \vec{x}', i\omega) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.72)$$

ergibt. Einsetzen dieses Ausdrucks in Gl. (2.70) liefert nach einiger Umformung^[215]

$$E_C^{\text{RPA}} = \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \text{Tr} [\ln(1 - \chi_0(i\omega)f_H) + \chi_0(i\omega)f_H], \quad (2.73)$$

wobei Tr eine Spurbildung bedeutet. Ausgehend von den bisherigen Überlegungen wurden verschiedene Wege in der Literatur beschrieben, E_C^{RPA} praktisch zu berechnen.^[214] Hierzu wird in der Regel χ_0 in einer Produktbasis von besetzten und virtuellen KS-Orbitalen $\{\psi_i \psi_a\}$ ausgedrückt. In der vorliegenden Arbeit (und der dabei entstandenen Publikation^[118]) wurde der in den Referenzen [102, 103] beschriebene und bereits in TURBOMOLE implementierte Ansatz verwendet, welcher E_C^{RPA} , und darauf aufbauend den analytischen Gradienten, im Rahmen der RI-Näherung formuliert. Die für diese Arbeit relevanten Gleichungen werden im Folgenden wiedergegeben.

Die RPA-Korrelationsenergie im Rahmen der RI-Näherung E_C^{RIRPA} wird über eine numerische Frequenzintegration der Form

$$E_C^{\text{RIRPA}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \text{Tr} [\ln(\mathbf{1}_{\text{aux}} + \mathbf{Q}(\omega)) - \mathbf{Q}(\omega)]. \quad (2.74)$$

berechnet. $\mathbf{1}_{\text{aux}}$ ist eine Einheitsmatrix der Dimension $N_{\text{aux}} \times N_{\text{aux}}$, wobei N_{aux} die Zahl der Auxiliärbasisfunktionen ist. Die frequenzabhängige Matrix $\mathbf{Q}(\omega)$ wird mit Hilfe der 3-Index-Größe

$$B_{pq}^{P,\sigma} = \sum_{\mu\nu Q} c_{\mu p}^\sigma c_{\nu q}^\sigma (\mu\nu|Q)(Q|P)^{-1/2}, \quad (2.75)$$

welche bereits in Gl. (2.40) eingeführt wurde, über

$$\mathbf{Q}(\omega) = 2\mathbf{B}^T \mathbf{G}(\omega) \mathbf{B} \quad (2.76)$$

berechnet. (In Gl. (2.75) kann wie bereits erwähnt auch die Cholesky-Zerlegung von $(\mathbf{Q}|\mathbf{P})^{-1}$ genutzt werden.^[103]) $\mathbf{G}(\omega)$ ist die Matrix

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{\Delta}(\mathbf{\Delta}^2 + \omega^2 \mathbf{1})^{-1} \quad (2.77)$$

mit

$$\Delta_{iajb}^{\sigma\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}(\delta_{ij}\epsilon_{ab}^\sigma - \delta_{ab}\epsilon_{ij}^\sigma), \quad (2.78)$$

wobei ϵ die KS-Eigenwerte sind. Die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ hat hier die gleiche Dimensionalität wie $\mathbf{\Delta}$.

Für eine post-KS-RPA-Rechnung ergibt sich damit das folgende Vorgehen. Zunächst wird eine KS-Rechnung für ein spezifisches Funktional durchgeführt. Auf Basis der KS-Eigenwerte wird E_C^{RIRPA} berechnet. Die RPA-Gesamtenergie E^{RIRPA} wird erhalten, indem E_C^{RIRPA} zu der mit den KS-Orbitalen berechneten HF-Energie addiert wird (Gl. (2.68)). Für die Definition von Eigenschaften können analytische Ableitungen von E^{RIRPA} genutzt werden, welche effizient mit Hilfe eines ausgehend von E^{RIRPA} definierten Lagrange-Funktional formuliert werden können.^[103] Dieser Ansatz führt, ähnlich wie bei MP2, zur Definition zusätzlicher Dichtematrix-Beiträge, welche über

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{\text{KS}} + \mathbf{P}^{\text{RPA}} = \mathbf{P}^{\text{KS}} + \mathbf{T}^{\text{RPA}} + \mathbf{Z}^{\text{RPA}} \quad (2.79)$$

zu der KS-Dichte addiert werden. Die Berechnung der Dichtematrix mit RI-RPA skaliert in $\mathcal{O}(N^4 \log(N))$ und ist damit formal ein wenig effizienter als die Berechnung mit RI-MP2, welche in $\mathcal{O}(N^5)$ skaliert.^[103] Die Matrix $\mathbf{T}^{\text{RPA}}$ enthält dabei die unrelaxierten Beiträge, welche berechnet werden über

$$T_{ij}^{\text{RPA},\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{a\sigma} (\tilde{\mathbf{M}}(\omega) - \omega^2 \mathbf{\Delta}^{-1} \tilde{\mathbf{M}}(\omega) \mathbf{\Delta}^{-1})_{iaja}^\sigma, \quad (2.80)$$

$$T_{ab}^{\text{RPA},\sigma} = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{i\sigma} (\tilde{\mathbf{M}}(\omega) - \omega^2 \mathbf{\Delta}^{-1} \tilde{\mathbf{M}}(\omega) \mathbf{\Delta}^{-1})_{iaib}^\sigma. \quad (2.81)$$

$\tilde{\mathbf{M}}(\omega)$ ist definiert über

$$\tilde{\mathbf{M}}(\omega) = \mathbf{G}(\omega) \mathbf{B} \tilde{\mathbf{Q}}(\omega) \mathbf{B}^T \mathbf{G}(\omega), \quad (2.82)$$

$$\tilde{\mathbf{Q}}(\omega) = (\mathbf{1}_{\text{aux}} + \mathbf{Q}(\omega))^{-1} - \mathbf{1}_{\text{aux}}. \quad (2.83)$$

Für die Berechnung des Relaxationsbeitrags Z_{ia}^{RPA} wird eine Z-Vektor-Gleichung der Form

$$\sum_{j\sigma' b\sigma'} \left(\Delta_{iajb}^{\sigma\sigma'} + H_{iajb}^{+, \sigma\sigma'} \right) Z_{jb}^{\text{RPA}, \sigma'} = -\frac{1}{2} R_{ia}^\sigma \quad (2.84)$$

mit der Matrix

$$H_{iajb}^{+, \sigma \sigma'} = 2 \sum_{\mu \nu \kappa \lambda} c_{\mu i}^{\sigma} c_{\nu a}^{\sigma'} \left[(\mu \nu | \kappa \lambda)^{\text{RI}} + f_{XC, \mu \nu \kappa \lambda}^{\sigma \sigma'} - a_X (\mu \lambda | \kappa \nu) \delta_{\sigma \sigma'} \right] c_{\kappa j}^{\sigma'} c_{\lambda b}^{\sigma'} \quad (2.85)$$

gelöst. Der Austausch-Korrelationskern in der AO-Basis ist definiert als numerische zweite Ableitung nach der KS-Dichtematrix über

$$f_{XC, \mu \nu \kappa \lambda}^{\sigma \sigma'} = \frac{\partial^2 E_{XC}}{\partial P_{\mu \nu}^{\text{KS}, \sigma} \partial P_{\kappa \lambda}^{\text{KS}, \sigma'}}. \quad (2.86)$$

a_X gibt den Anteil des exakten Austausches an, falls die KS-Referenz auf einem Hybrid-Funktional basiert. $(\mu \nu | \kappa \lambda)^{\text{RI}}$ ist das Coulombintegral in der RI-J Näherung. Die RHS in Gl. (2.84) ist mit Hilfe der Fock-Matrix für die KS-Orbitale ϵ^{HF} definiert über

$$R_{ia}^{\sigma} = 2\epsilon_{ia}^{\text{HF}, \sigma} + \gamma_{ia}^{\sigma} - \gamma_{ai}^{\sigma} + (\mathbf{H}^+ \mathbf{T})_{ia}^{\sigma} \quad (2.87)$$

mit der Matrix γ

$$\gamma_{ap}^{\sigma} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{j^{\sigma}} (G(\omega) \mathbf{B} \tilde{\mathbf{Q}}(\omega) \mathbf{B}^{\text{T}})_{j a j p}^{\sigma}, \quad (2.88)$$

$$\gamma_{ip}^{\sigma} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{b^{\sigma}} (G(\omega) \mathbf{B} \tilde{\mathbf{Q}}(\omega) \mathbf{B}^{\text{T}})_{i b p b}^{\sigma}. \quad (2.89)$$

2.7 Theorie der exakten Entkopplung (X2C)

2.7.1 Dirac-Gleichung

Für die quantenchemische Berechnung von Systemen, welche schwere Elemente enthalten, wird die Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie relevant. Die theoretischen Grundlagen sowie die praktische Umsetzung der relativistischen Quantenchemie werden ausführlich in bekannten Lehrbüchern,^[124,219,220] sowie in Referenz [221] thematisiert. Übersichtsartikel zu relativistischen Effekten sind zudem in Referenzen [38, 39] zu finden.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung^[126–129] für ein freies Elektron lautet

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\vec{\nabla}^2}{2} \psi, \quad (2.90)$$

wobei der Hamiltonoperator hier nur die kinetische Energie des Elektrons beschreibt. Gl. (2.90) genügt nicht den Anforderungen der speziellen Relativitätstheorie.^[222] Aus dieser ergibt sich, dass

Zeit t und die Ortskoordinaten gekoppelt beschrieben werden müssen. In Gl. (2.90) treten die Ableitungen nach Zeit und Ort allerdings in unterschiedlichen Ordnungen auf. Für den Einbezug von relativistischen Effekten muss statt der Schrödingergleichung die zeitabhängige Dirac-Gleichung^[223]

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2) \psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.91)$$

verwendet werden, in welcher die Lichtgeschwindigkeit c auftaucht. Die Matrizen in Gl. (2.91) sind über

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_z \end{pmatrix}, \alpha_u = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_u \\ \sigma_u & 0_2 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0_2 \\ 0_2 & -1_2 \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

definiert, wobei 1_2 eine (2×2) -Einheitsmatrix ist. 0_2 ist die entsprechende Null-Matrix. Die Dirac-Gleichung enthält, anders als die Schrödingergleichung, den Elektronenspin direkt über die Pauli-Matrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.93)$$

welche im Vektor $\vec{\sigma}$ zusammengefasst werden. Insgesamt handelt es sich bei Gl. (2.91) also um eine (4×4) -Matrixgleichung, die durch eine vierkomponentige (4c) Wellenfunktion der Form

$$\psi_{4c} = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_L^\alpha \\ \psi_L^\beta \\ \psi_S^\alpha \\ \psi_S^\beta \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

gelöst wird. ψ_L und ψ_S werden als große (engl. *Large*) und kleine (engl. *Small*) Komponente bezeichnet. Die übliche Interpretation hierzu ist, dass je zwei der Komponenten die Spinrichtungen α und β beschreiben. Der Spin ist in der relativistischen Quantenchemie keine gute Quantenzahl mehr, da die beiden Spinkomponenten gemischt auftreten können. Eine weitere Aufspaltung der Wellenfunktion in je zwei Komponenten ergibt sich dadurch, dass die Wellenfunktion nicht nur das Elektron, sondern auch sein Antiteilchen, das Positron, beschreibt. Die Lösung der Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen liefert zudem sowohl ein positives als auch ein negatives Energiekontinuum, wobei das negative Kontinuum als Lösung für das Positron interpretiert wird.

Für die Berechnung von wasserstoffähnlichen Eielektronen-Systemen ist es üblich, die zeitunabhängige Dirac-Gleichung für ein Elektron in einem Kernpotential $\hat{V}$

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta' c^2 + \hat{V} 1_4) \psi_{4c} = \begin{pmatrix} \hat{V} 1_2 & c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & \hat{V} 1_2 - 2c^2 1_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} \quad (2.95)$$

als Startpunkt zu wählen. Dabei wird über die Matrix β'

$$\beta' = \begin{pmatrix} 0_2 & 0_2 \\ 0_2 & -2\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \quad (2.96)$$

das Energiespektrum verschoben, sodass es vergleichbar mit dem Spektrum der Schrödingergleichung ist. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen $\hat{V}_{ee}$ sind in Gl. (2.95) nicht enthalten und werden in Kap. 2.7.5 thematisiert. Es sei zudem darauf hingewiesen, dass das Potential $\hat{V}$ die Coulombwechselwirkung zwischen Kern und Elektron, aber nicht Kern und Positron beschreibt. Damit wird an dieser Stelle schon eine gewisse Näherung eingeführt.^[221]

2.7.2 Basissatzentwicklung und Entkopplung

Für relativistische Rechnungen in der Quantenchemie ist die Entkopplung des elektronischen vom positronischen Anteil der Wellenfunktion von großem Interesse. Durch eine Beschränkung auf den rein elektronischen Anteil verlieren die Rechnungen deutlich an Komplexität. Am Ende der Entkopplung steht eine zweikomponentige (2c) Wellenfunktion, die beide elektronischen Spin-komponenten enthält. Typische Verfahren für diese Entkopplung sind die *Zeroth Order Regular Approximation* (ZORA),^[41–43] der Douglas-Kroll-Hess-Ansatz (DKH)^[44–47] oder die Theorie der exakten Entkopplung (*Exact Two-Component Theory*, X2C).^[48–53] X2C basiert auf der *Normalized Elimination of the Small Component* (NESC), welche von Dyall^[54–57] publiziert wurde. Beschreibungen des X2C-Ansatzes finden sich außerdem in den Dissertationen von Fabian Mack^[224] und Yannick Franzke,^[225] sowie im Buchkapitel [226]. In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus auf der skalarrelativistischen Variante von X2C, weshalb im Folgenden eine kurze Erläuterung zu dieser Methode gegeben wird.

Im Rahmen von X2C wird die Entkopplung durch eine unitäre Matrixtransformation durchgeführt. Um die Dirac-Gleichung in Matrixform zu überführen, werden die Eielektronen-Wellenfunktionen ψ_p^L und ψ_p^S für Zustand p , sogenannte Spinoren, über

$$\begin{aligned} \psi_p^L &= \sum_{\mu} C_{\mu p}^L \vartheta_{\mu}, \\ \psi_p^S &= \sum_{\mu} C_{\mu p}^S \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2c} \vartheta_{\mu} \end{aligned} \quad (2.97)$$

in einer endlichen zweikomponentigen Basis $\{\vartheta_{\mu}\}$ entwickelt, welche sich als direktes Produkt der skalaren Basisfunktionen und der Spinfunktionen über $\{\chi_{\mu}\} \otimes \{\alpha, \beta\}$ ergibt. Der Vorfaktor

bei der Entwicklung der kleinen Komponente ψ_p^S ist notwendig zum Erhalt des korrekten nichtrelativistischen Limits und wird als *Restricted Kinetic Balance Condition* (RKB) bezeichnet. Eine Entwicklung von Gl. (2.95) in dieser Basis führt zu der Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_+^L & \mathbf{C}_-^L \\ \mathbf{C}_+^S & \mathbf{C}_-^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2c^2} \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_+^L & \mathbf{C}_-^L \\ \mathbf{C}_+^S & \mathbf{C}_-^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \epsilon_- \end{pmatrix}, \quad (2.98)$$

welche sich kompakt als

$$\mathbb{D}\mathbf{C} = \mathbb{M}\mathbf{C}\mathbf{E} \quad (2.99)$$

schreiben lässt. Dabei enthält Gl. (2.99) 4c-Matrizen und Gl. (2.98) 2c-Matrizen. Die Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{C}_+^L$ und $\mathbf{C}_+^S$ beschreiben die elektronischen, während $\mathbf{C}_-^L$ und $\mathbf{C}_-^S$ die positronischen Anteile beschreiben. $\mathbb{E}$ ist die Eigenwert-Matrix der Dirac-Matrix, wobei ϵ_+ die elektronischen und ϵ_- die positronischen Eigenwerte enthält. Die zweikomponentigen Matrizen $\mathbf{V}$, $\mathbf{T}$ und $\mathbf{S}$ sind blockdiagonal im 2c-Spinraum. Die kursiv geschriebenen Diagonalblöcke sind einkomponentige Matrizen. Die 1c-Matrixelemente werden analog zum nichtrelativistischen Fall erhalten, sodass

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V} \end{pmatrix}, \text{ mit } V_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{V} | \chi_\nu \rangle, \quad (2.100)$$

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{T} \end{pmatrix}, \text{ mit } T_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \frac{\vec{p}^2}{2} | \chi_\nu \rangle, \quad (2.101)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{pmatrix}, \text{ mit } S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.102)$$

Die Matrix $\mathbf{W}$ ist über

$$W_{\mu\nu} = \langle \vartheta_\mu | (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \hat{V} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) | \vartheta_\nu \rangle \quad (2.103)$$

definiert. Sie beschreibt das relativistisch modifizierte Potential und enthält die Pauli-Matrizen. Mit Hilfe der Dirac-Identität

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \mathbf{1}_2 \vec{A} \cdot \vec{B} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) \quad (2.104)$$

lässt sich die $\mathbf{W}$ in einen skalaren Teil $\mathbf{W}^0$ und einen Spin-Bahn-Teil $\mathbf{W}^{\text{SO}}$ ^[227]

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}^0 + \mathbf{W}^{\text{SO}} = \begin{pmatrix} \mathbf{W}^0 + i\mathbf{W}^z & \mathbf{W}^y + i\mathbf{W}^x \\ -\mathbf{W}^y + i\mathbf{W}^x & \mathbf{W}^0 - i\mathbf{W}^z \end{pmatrix} \quad (2.105)$$

zerlegen, wobei die Matrixelemente über

$$W_{\mu\nu}^0 = \langle \chi_\mu | \hat{p}_x \hat{V} \hat{p}_x + \hat{p}_y \hat{V} \hat{p}_y + \hat{p}_z \hat{V} \hat{p}_z | \chi_\nu \rangle, \quad (2.106)$$

$$W_{\mu\nu}^x = \langle \chi_\mu | \hat{p}_y \hat{V} \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{V} \hat{p}_y | \chi_\nu \rangle, \quad (2.107)$$

$$W_{\mu\nu}^y = \langle \chi_\mu | \hat{p}_z \hat{V} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{V} \hat{p}_z | \chi_\nu \rangle, \quad (2.108)$$

$$W_{\mu\nu}^z = \langle \chi_\mu | \hat{p}_x \hat{V} \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{V} \hat{p}_x | \chi_\nu \rangle \quad (2.109)$$

definiert sind. Im Rahmen von X2C wird die Entkopplung der elektronischen 2c-Hamiltonmatrix $\mathbf{h}^+$ von der positronischen $\mathbf{h}^-$ über eine unitäre Transformation der Form

$$\mathbb{U}^\dagger \mathbb{D} \mathbb{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{h}^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{h}^- \end{pmatrix} \quad (2.110)$$

aus der 4c-Diracmatrix $\mathbb{D}$ erhalten. Die Transformationsmatrix $\mathbb{U}$ ergibt sich mit Hilfe einer Entkopplungsmatrix $\mathbf{X}$ und den Renormierungsmatrizen $\mathbf{R}$ und $\mathbf{R}'$ über

$$\mathbb{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & -\mathbf{X}^\dagger \\ \mathbf{X} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{R}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}^{\text{LL}} & \mathbf{U}^{\text{LS}} \\ \mathbf{U}^{\text{SL}} & \mathbf{U}^{\text{SS}} \end{pmatrix}. \quad (2.111)$$

Die für quantenchemische Rechnungen relevante Eielektronen-Matrix $\mathbf{h}^+$ berechnet sich damit über

$$\mathbf{h}^+ = \left(\mathbf{U}^{\text{LL},\dagger}, \mathbf{U}^{\text{SL},\dagger} \right) \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{U}^{\text{LL}} \\ \mathbf{U}^{\text{SL}} \end{pmatrix}. \quad (2.112)$$

Die Matrizen $\mathbf{U}^{\text{LL}}$ und $\mathbf{U}^{\text{SL}}$ lassen sich mit Hilfe der Koeffizientenmatrizen $\mathbf{C}_+^{\text{L}}$ und $\mathbf{C}_+^{\text{S}}$ berechnen, welche sich als Eigenvektoren aus der Diagonalisierung von $\mathbb{D}$ ergeben (siehe Gl. (2.98)). Die konkreten Ausdrücke für $\mathbf{U}^{\text{LL}}$, $\mathbf{U}^{\text{SL}}$, $\mathbf{X}$ und $\mathbf{R}$ sind

$$\mathbf{U}^{\text{LL}} = \mathbf{R}, \quad \mathbf{U}^{\text{SL}} = \mathbf{X} \mathbf{R}, \quad (2.113)$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}_+^{\text{S}} (\mathbf{C}_+^{\text{L}})^{-1}, \quad (2.114)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}^{-1/2} (\mathbf{S}^{-1/2} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S}^{-1/2})^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2}, \quad (2.115)$$

wobei

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S} + \frac{1}{2c^2} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} \mathbf{X}. \quad (2.116)$$

Mit diesen Definitionen lässt sich $\mathbf{h}^+$ über das Matrixprodukt

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^+ &= \mathbf{R}^\dagger \left(\mathbf{V} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} + \mathbf{T} \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} \right) \mathbf{R} \\ &= \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{R} \end{aligned} \quad (2.117)$$

ausdrücken, wobei $\mathbf{L}$ die sogenannte NESC-Matrix ist.

2.7.3 DLU-Ansatz

Die Diagonalisierung von $\mathbb{D}$ skaliert in $\mathcal{O}((4N_{\text{bas}})^3)$, wobei N_{bas} hier die Zahl der (unkontrahierten) Basisfunktionen bezeichnet, und ist damit der zeitbestimmende Schritt des X2C-Ansatzes.^[225] Im Vergleich zu nichtrelativistischen Rechnungen kann dies zu einer deutlichen Erhöhung der

Rechenzeit führen. Die sogenannte *Diagonal Local Approximation to the Unitary Decoupling Transformation* (DLU) bietet eine effiziente Näherung.^[228–230] Die Matrix $\mathbb{D}$ wird hierzu in atomare Diagonalblöcke $\mathbb{D}_{AA}$ zerlegt, wobei sich das A auf die atomaren Zentren der Basisfunktionen bezieht. Es werden nur die atomaren Blöcke diagonalisiert, sodass die atomaren Transformationsmatrizen $\mathbf{U}_{AA}^{LL}$ und $\mathbf{U}_{AA}^{SL}$ erhalten werden. Dies entspricht der Näherung

$$\begin{aligned}\mathbf{U}^{LL} &\approx \bigoplus_A \mathbf{U}_{AA}^{LL} = \bigoplus_A \mathbf{R}_{AA}, \\ \mathbf{U}^{SL} &\approx \bigoplus_A \mathbf{U}_{AA}^{SL} = \bigoplus_A \mathbf{X}_{AA} \mathbf{R}_{AA}.\end{aligned}\quad (2.118)$$

Die Diagonal- und Außerdiagonalbeiträge zu $\mathbf{h}^+$ werden über

$$\mathbf{h}_{AA}^+ = \left(\mathbf{U}_{AA}^{LL,\dagger}, \mathbf{U}_{AA}^{SL,\dagger} \right) \mathbb{D}_{AA} \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{AA}^{LL} \\ \mathbf{U}_{AA}^{SL} \end{pmatrix}, \quad (2.119)$$

$$\mathbf{h}_{AB}^+ = \left(\mathbf{U}_{AA}^{LL,\dagger}, \mathbf{U}_{AA}^{SL,\dagger} \right) \mathbb{D}_{AB} \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{BB}^{LL} \\ \mathbf{U}_{BB}^{SL} \end{pmatrix} \quad (2.120)$$

berechnet. Die DLU-Näherung bietet eine deutliche Erhöhung der Effizienz, da die Diagonalisierung der Diagonalblöcke in $\mathcal{O}(N_{\text{Atome}})$ mit der Zahl der Atome N_{Atome} skaliert, während die Berechnung der Außerdiagonalblöcke in Gl. (2.120) eine Skalierung in $\mathcal{O}(N_{\text{Atome}}^2)$ aufweist.^[225] Dabei führt die Näherung nur zu geringen Fehlern,^[84,228–230] weshalb sie im Verlauf dieser Arbeit durchgängig genutzt wurde.

2.7.4 Skalarrelativistischer X2C-Ansatz

Bis hierhin wurde beschrieben, wie im X2C-Ansatz eine 4c-Hamiltonmatrix zu einer 2c-Hamiltonmatrix überführt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein skalarrelativistischer Ansatz gewählt, in dem Spin-Bahn-Kopplung ausschließlich störungstheoretisch behandelt wird. Unter Vernachlässigung der Matrix $\mathbf{W}^{\text{SO}}$ ergibt sich die Dirac-Matrix^[227]

$$\mathbb{D}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \end{pmatrix}, \quad (2.121)$$

in der alle Matrizen blockdiagonal sind. Das erlaubt eine Reduktion auf eine zweikomponentige Matrix über

$$\mathbb{D}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{0} & \mathbf{T} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V} & \mathbf{0} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \mathbf{0} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{T} & \mathbf{0} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \end{pmatrix} \otimes \mathbf{1}_2. \quad (2.122)$$

Nach der Diagonalisierung lassen sich analog zum 2c-Fall einkomponentige Transformationsmatrizen U^{LL} und U^{SL} berechnen. Die skalarrelativistische X2C-Hamiltonmatrix ergibt sich damit über

$$h^+ = \begin{pmatrix} U^{LL,\dagger} & U^{SL,\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U^{LL} \\ U^{SL} \end{pmatrix}. \quad (2.123)$$

Die Matrizen, welche in $\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^{SO}$ zusammengefasst sind, werden für die Berechnung von spinabhängigen Eigenschaften als Spin-Bahn-Störung genutzt. Die Störmatrix für die kartesische Raumrichtung u lässt sich damit als

$$h_{\mu\nu}^{SO,u} = \frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{SL,\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_u | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{SL} \quad (2.124)$$

schreiben. Es sei an dieser Stelle explizit hervorgehoben, dass die Spin-Bahn-Störung eine gleiche unitäre Transformation durchläuft wie die Dirac-Matrix, was als *Picture-Change Correction* bezeichnet wird. Andernfalls würde ein sogenannter *Picture-Change Error* eingeführt.

2.7.5 Berücksichtigung der Zweielektronen-Wechselwirkung

Im Rahmen von X2C wird die Dirac-Matrix in Gl. (2.98) nur für Eielektronen-Terme aufgestellt. Zweielektronen-Wechselwirkungen werden vernachlässigt, und anschließend in ihrer nichtrelativistischen Formulierung zu der Eielektronenmatrix addiert.^[231] Der Grund dafür ist, dass eine Diagonalisierung der Dirac-Matrix unter Einbezug der Zweielektronen-Terme keinen Effizienzvorteil im Vergleich zu einer kompletten vierkomponentigen Rechnung hätte. Allerdings wird dadurch ein gewisser Fehler eingeführt. Dieser äußert sich in der Regel in einer Überschätzung der Spin-Bahn-Aufspaltung. Dieser Effekt beeinflusst auch die Genauigkeit von berechneten Moleküleigenschaften, wenn die Matrix in Gl. (2.124) als Störung verwendet wird.

Die *Screened-Nuclear-Spin-Orbit-Näherung* (SNSO)^[114] stellt einen empirischen Weg dar, dieses Problem zu mitigieren. Hierbei wird der Eielektronen-Spin-Bahn-Term um einen Beitrag erweitert, der die Abschirmung des Kerns durch die kernnahe Elektronendichte simulieren soll. Im Rahmen von X2C wird $W_{\mu\nu}^{SO}$ vor der Entkopplung über

$$W_{\mu\nu}^{SNSO} = W_{\mu\nu}^{SO} - \sqrt{\frac{Q(l_\mu)}{Z_\mu}} W_{\mu\nu}^{SO} \sqrt{\frac{Q(l_\nu)}{Z_\nu}} \quad (2.125)$$

modifiziert.^[232,233] Für die Spin-Bahn-Störung ergibt sich damit der Ausdruck

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu}^{SNSO,v} = & \frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{SL,\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_u | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{SL} \\ & - \frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{SL,\dagger} \langle \chi_\kappa | \sqrt{\frac{Q(l_\kappa)}{Z_\kappa}} (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_u \sqrt{\frac{Q(l_\lambda)}{Z_\lambda}} | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{SL}. \end{aligned} \quad (2.126)$$

Die Parameter $Q(l_\mu)$ basieren auf den l -Quantenzahlen der Basisfunktionen χ_μ und Z_μ ist die Kernladung am atomaren Zentrum von χ_μ . Für $Q(l_\mu)$ gibt es mehrere Ansätze in der Literatur, von denen zwei im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurden. Der ursprüngliche Ansatz, im Folgenden einfach SNSO genannt, nutzt^[114]

$$Q(l) = \frac{l(l+1)(2l+1)}{3}. \quad (2.127)$$

Eine modifizierte Satz von Parametern wurde mit dem Ziel eingeführt, virtuelle Spinoren besser zu beschreiben. Dieser Ansatz wird im Folgenden mSNSO genannt. Hierbei werden die Parameter abhängig von der Kernladungszahl definiert über^[115]

$$Q'(l) = \begin{cases} Q'(l), & \text{falls } Z > Q'(l) \\ Q'(l'), & \text{falls } Z \leq Q'(l) \end{cases}. \quad (2.128)$$

Hierbei ist l' die maximale Quantenzahl, für die gilt $Z > Q'(l)$. Für die ersten vier l -Quantenzahlen werden anstelle von Gl. (2.127) die optimierten Parameter

$$Q'(0) = 0, \quad Q'(1) = 2,34 \operatorname{erf}(34500/\xi), \quad Q'(2) = 11,0, \quad Q'(3) = 28,84, \quad (2.129)$$

verwendet. Dabei ist erf die Fehlerfunktion und ξ der Exponent der jeweiligen Basisfunktion. Für $l \geq 4$ wird der Ausdruck in Gl. (2.127) genutzt. In Referenz [234] wurde für die p-Funktionen der Parameter

$$Q'(1) = 2,34 \operatorname{erf}((34500/\xi)^2) \quad (2.130)$$

mit einem korrigierten Exponenten von 2 publiziert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings, wenn nicht anders angegeben, Gl. (2.129) genutzt. Darüber hinaus sind noch weitere mSNSO-Ansätze in Referenz [235] beschrieben. Zudem können die (m)SNSO-Ansätze, wie in der ursprünglichen SNSO-Publikation^[114] beschrieben, auch auf die Hamiltonmatrix angewandt werden, was im X2C-Formalismus über

$$h_{\mu\nu}^{\text{SNSO},v} = \frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_u | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}} - \sqrt{\frac{Q(l_\mu)}{Z_\mu}} \left(\frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_u | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}} \right) \sqrt{\frac{Q(l_\nu)}{Z_\nu}} \quad (2.131)$$

ausgedrückt wird. Die Ansätze in Referenz [235] sowie der Ausdruck in Gl. (2.131) sind mittlerweile in TURBOMOLE implementiert,^[236] wurden im Rahmen dieser Arbeit aber nicht genutzt.

Ein alternativer Ansatz um Zweielektronen-Beiträge in der Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen ist der *Spin-Orbit-Mean-Field*-Ansatz (SOMF).^[237,238] Hierbei wird der Zweielektronen-Spin-Bahn-Operator

$$\hat{g}_{ij}^{2\text{e-SO}} = -\frac{1}{2c^2} \frac{\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i}{r_{ij}^3} (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j), \quad (2.132)$$

welcher die Wechselwirkung zwischen den Elektronen i und j beschreibt, näherungsweise in einem gemittelten Feld berücksichtigt. $\vec{s}_i$ ist dabei der Spinoperator, welcher auf Elektron i wirkt. Die Beschreibung der Zweielektronen-Terme in einem gemittelten Feld führt zu einem spinabhängigen Eielektronen-Operator der Form

$$\hat{h}^{\text{SOMF}} = \vec{z} \cdot \vec{\sigma}. \quad (2.133)$$

Hierbei ist der Zusammenhang $\vec{s} = \vec{\sigma}/2$ zwischen dem Spinoperator und den Paulimatrizen genutzt worden. Die Matrixelemente des räumlichen Anteils $\vec{z}$ des SOMF-Operators für die kartesische Komponente u in der AO-Basis sind definiert über

$$z_{\mu\nu}^u = h_{\mu\nu}^{\text{SO},u} + \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda} (\mu\nu | \hat{g}^{\text{SO},u} | \kappa\lambda) - \frac{3}{2} \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda} [(\mu\kappa | \hat{g}^{\text{SO},u} | \lambda\nu) + (\lambda\nu | \hat{g}^{\text{SO},u} | \mu\kappa)] . \quad (2.134)$$

Ähnlich wie bei Hartree-Fock wird hier zu einem Eielektronen-Term ein gemittelter Zweielektronen-Beitrag addiert. Der Zweielektronen-Operator für die Elektronen i und j ist dabei definiert über

$$\hat{g}_{ij}^{\text{SO}} = -\frac{1}{4c^2} \frac{\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i}{r_{ij}^3}, \quad (2.135)$$

wobei der Faktor $1/2$ im Vergleich zu Gl. (2.132) aus der Definition des Spinoperators kommt. Anders als beim SNSO-Ansatz wird anstelle der Modifikation von $h_{\mu\nu}^{\text{SO},u}$ das Berechnen von Zweielektronen-Integralen notwendig, was zusätzlichen Rechenaufwand bedeutet. An dieser Stelle sei erwähnt, dass im hier beschriebenen Formalismus keine *Picture-Change Correction* für den Zweielektronen-Term im SOMF-Ansatz berücksichtigt wird. Eine mögliche Berücksichtigung der *Picture-Change Correction* für die Zweielektronen-Terme mit Hilfe verschiedener *Mean-Field*-Ansätze ist z. B. in Referenz [239] beschrieben.

2.7.6 Kern-Elektron-Potential für finite Kernaushdehnung

Im Rahmen der nichtrelativistischen Schrödingergleichung wird das Coulombpotential zwischen Kernen und Elektronen in der Regel für punktförmige Teilchen aufgestellt, was zu

$$\hat{V}_N^{\text{P}} = -\frac{Z_N}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \quad (2.136)$$

führt, wie auch in Gl. (2.3) verwendet. Setzt man dieses Potential in den Ausdruck für die Spin-Bahn-Wechselwirkung ein, erhält man

$$\frac{i}{4c^2} \vec{\sigma}(\vec{p} \hat{V}_N^{\text{P}} \times \vec{p}) = Z_N \frac{\vec{s} \cdot \vec{l}_N}{2c^2 |\vec{r} - \vec{R}_N|^3}, \quad (2.137)$$

wobei $\vec{s}$ der Spinoperator ist und sich aus den Pauli-Matrizen über $\vec{\sigma}/2$ ergibt. $\vec{l}_N$ ist der Bahndrehimpulsoperator $(\vec{r} - \vec{R}_N) \times \vec{p}$. Hier lässt sich anschaulich ablesen, dass dieser Ausdruck die Kopplung zwischen Spin und Bahndrehimpuls beschreibt.

Im Rahmen von relativistischen Rechnungen ist es allerdings unüblich, mit einem punktförmigen Kernmodell zu arbeiten, da es hierbei zu einer Singularität der Wellenfunktion am Kernort kommt.^[221] Dieses Problem lässt sich durch die Berücksichtigung einer ausgedehnten Kernladungsverteilung umgehen. Es ist geläufig, einen gaußförmigen Abfall der Kernladungsdichte ausgehend vom Kernort $\vec{R}_N$ der Form^[240,241]

$$\rho_N^G(\vec{R}) = Z_N \left(\frac{\xi_N}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\xi_N |\vec{R} - \vec{R}_N|^2) \quad (2.138)$$

anzunehmen. Der Parameter ξ_N wird mit Hilfe des quadratischen Mittelwerts des Kernradius

$$\langle L_N^2 \rangle^{1/2} = 0,836 \text{ fm } A_N^{1/3} + 0,570 \text{ fm} \quad (2.139)$$

definiert über

$$\xi_N = \frac{3}{2 \langle L_N^2 \rangle}. \quad (2.140)$$

A_N ist dabei die Massenzahl betrachteten Kernels N . Aus der gaußförmigen Ladungsverteilung ergibt sich ein Kernpotential der Form^[242]

$$\hat{V}_N^G = - \frac{Z_N}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \text{erf}(\sqrt{\xi_N} |\vec{r} - \vec{R}_N|). \quad (2.141)$$

Im Quantenchemieprogramm TURBOMOLE wurde zudem die Alternative implementiert, für A_N die (isotopengewichtete) Kernmasse statt der Massenzahl zu verwenden.^[236]

3 Theorie der NMR und EPR Parameter

3.1 Der effektive Spin-Hamiltonoperator

Für die Interpretation von experimentellen NMR- und EPR-Spektren ist es üblich, einen sogenannten effektiven Spin-Hamiltonoperator zu verwenden (siehe z. B. Beschreibungen im Lehrbuch [5] oder dem Buchbeitrag [243], sowie im einführenden Übersichtsartikel [2] zur EPR-Spektroskopie). Die Grundidee hierbei ist, dass sich das für eine Messung relevante mikroskopische Spektrum des betrachteten Systems in guter Näherung über einzelne Parameter beschreiben lässt, welche die energetischen Aufspaltungen von effektiven Spinzuständen charakterisieren. Diese Parameter können an experimentelle Daten angepasst werden, um eine leicht zugängliche physikalische Interpretation zu erlauben, ohne dabei auf eine genaue quantenmechanische Beschreibung des Systems zurückgreifen zu müssen.

Es gibt eine Vielzahl von Parametern, welche in einen effektiven Spin-Hamiltonoperator einbezogen werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Parameter des Hamiltonoperators

$$\hat{H}^{\text{Spin}} = \underbrace{\sum_N -\vec{B} \cdot (1 - \sigma_N) \cdot \gamma_N \vec{I}_N}_{\hat{H}^{\text{NZ}}} + \underbrace{\mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S}}_{\hat{H}^{\text{EZ}}} + \underbrace{\sum_N \vec{S} \cdot \mathbf{A}_N \cdot \vec{I}_N}_{\hat{H}^{\text{HFC}}} + \underbrace{\vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}}_{\hat{H}^{\text{ZFS}}} \quad (3.1)$$

betrachtet. Der effektive Spin-Hamiltonoperator wirkt auf einen Satz von effektiven Spinfunktionen vom Typ $|m_S, m_1, \dots, m_N\rangle$. Dabei sind m_S die $2S + 1$ elektronischen Spinfunktionen mit effektivem Gesamtspin S , während m_1 bis m_N jeweils die Kernspinfunktionen der einzelnen Kerne charakterisieren. $\hat{H}^{\text{NZ}}$ ist der nukleare Zeeman-Hamiltonoperator, welcher die Wechselwirkung der Kernmagnetmomente $\vec{\mu}_N$ mit dem externen Magnetfeld $\vec{B}$ beschreibt. $\vec{\mu}_N$ ergibt sich aus dem Produkt von $\vec{I}_N$ und dem gyromagnetische Verhältnis γ_N . σ_N ist der sogenannte nukleare Abschirmungstensor für Kern N . Der elektronische Zeeman-Hamiltonoperator $\hat{H}^{\text{EZ}}$ erfasst die Wechselwirkung zwischen dem effektiven elektronischen Spin $\vec{S}$, multipliziert mit dem bohrschen Magneton μ_B , und $\vec{B}$ mit Hilfe des g-Tensors $\mathbf{g}$, während der Hyperfeinkopplungstensor (HFC-Tensor) $\mathbf{A}_N$ die Wechselwirkung zwischen Kernspin $\vec{I}_N$ und dem elektronischen Spin beschreibt. $\hat{H}^{\text{ZFS}}$ charakterisiert die Nullfeldaufspaltung (kurz ZFS für *Zero-Field Splitting*) für Systeme mit mehr als einem ungepaarten Elektron, also für einen effektiven Gesamtspin von $S > 1/2$.

$\hat{H}^{\text{NZ}}$ ist für die Beschreibung von chemischen Verschiebungen in der NMR-Spektroskopie relevant. $\hat{H}^{\text{EZ}}$, $\hat{H}^{\text{HFC}}$ und $\hat{H}^{\text{ZFS}}$ dienen vor allem der Interpretation von EPR-Spektren. Die energetischen Aufspaltungen der Kernspinzustände unter einem externen Magnetfeld im NMR-Experiment bewegen sich in einem deutlich kleineren Energiebereich als die Aufspaltungen der elektronischen

Spinzustände, welche im EPR-Experiment beobachtet werden.^[2] Daher werden die EPR-Parameter meist separat von σ_N diskutiert.

Die Größen σ_N , $\mathbf{g}$ und $\mathbf{A}_N$ sind grundsätzlich asymmetrisch. Betrachtet man also beispielsweise den kompletten g-Tensor, ist es relevant, ob $\hat{H}^{EZ}$ definiert ist über $\mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S}$ oder $\mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}$. Dabei handelt sich um eine willkürliche Festlegung, die im Rahmen dieser Arbeit nur für die Berechnung der paramagnetischen NMR-Abschirmungskonstanten offenschaliger Moleküle, wie in Kap. 3.8 beschrieben, relevant wird.

Bei Gl. (3.1) wird von einem effektiven Spin-Hamiltonoperator gesprochen, da es für die Interpretation von Messdaten nicht notwendig ist, dass der Gesamtspin S des Systems, auf den der effektive Spinoperator wirkt, wirklich der Zahl der ungepaarten Elektronen in einem betrachteten Molekül entspricht. Beispielsweise kann es bei einem Quartett-Zustand mit starker Nullfeldaufspaltung dazu kommen, dass sich der Grundzustand des Systems sinnvoll als Kramers-Dublett mit einem effektiven Gesamtspin von $S = 1/2$ beschreiben lässt.

Es ist möglich, die Parameter des effektiven Spin-Hamiltonoperators aus quantenchemischen Rechnungen zu erhalten, um die theoretisch vorhergesagten Werte dann mit den ans Experiment angepassten Werten zu vergleichen. Dies kann die Interpretation der experimentellen Ergebnisse unterstützen. Die Berechnung der einzelnen Parameter wird in den folgenden Abschnitten diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus dabei auf DFT-Rechnungen. Da in einer Kohn-Sham-DFT-Rechnung nur eine Slater-Determinante berücksichtigt wird, können die EPR-Parameter nur dann sinnvoll mit den experimentellen Werten verglichen werden, wenn der angenommene effektive Gesamtspin S sich aus der Differenz der Anzahl besetzter α -Orbitale n^α und besetzter β -Orbitale n^β über $S = (n^\alpha - n^\beta)/2$ ergibt. Davon wurde bei den in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen immer ausgegangen. Zudem wird bei den Gleichungen dieser Arbeit $n^\alpha > n^\beta$ vorausgesetzt.

3.2 Berücksichtigung des magnetischen Feldes

Sowohl die NMR- als auch die EPR-Spektroskopie messen eine energetische Aufspaltung unter einem angelegten magnetischen Feld. Zusätzlich haben die Kernmagnetmomente $\vec{\mu}_N$ Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse. Für eine quantenchemische Berechnung der NMR- und EPR-Parameter σ_N , $\mathbf{g}$ und $\mathbf{A}_N$ ist es daher notwendig, diese Magnetfelder im Hamiltonoperator (oder für den X2C-Ansatz in der Hamiltonmatrix) zu berücksichtigen. Wie z. B. in Lehrbüchern^[124,219] oder in Übersichtsartikeln zur Berechnung von NMR-Abschirmungen^[244,245] beschrieben, kann hierzu ein Vektorpotential $\vec{A}$ eingeführt werden, welches mit dem kanonischen Impulsoperator $\vec{p}$ über

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A} \quad (3.2)$$

gekoppelt wird. $\vec{\pi}$ ist der generalisierte Impulsoperator. Aus einem Vektorpotential errechnet sich ein magnetisches Feld $\vec{B}$ über

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Das gesamte Vektorpotential berechnet sich aus den Beiträgen für das externe Magnetfeld $\vec{A}_O^B$ und den Beiträgen für die magnetischen Momente der Kerne $\vec{A}_N^I$ über

$$\vec{A} = \vec{A}_O^B + \sum_N \vec{A}_N^I. \quad (3.4)$$

Im Folgenden meint $\vec{B}$ immer ein externes, konstantes und homogenes Magnetfeld, in Unterscheidung zum Magnetfeld, welches durch die Kernmagnetmomente verursacht wird. Das Vektorpotential $\vec{A}_O^B$ berechnet sich damit über

$$\vec{A}_O^B(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B}(\vec{r}) \times (\vec{r} - \vec{R}_O). \quad (3.5)$$

$\vec{A}_O^B$ basiert auf einem frei wählbaren Eichursprung $\vec{R}_O$. Das Vektorpotential für die Kernmagnetmomente ergibt sich für ein allgemeines Kernmodell über^[246]

$$\vec{A}_N^I(\vec{r}) = -\vec{\mu}_N \times \vec{\nabla}_r G_N, \text{ mit } G_N = \int \frac{\omega_N(\vec{R} - \vec{R}_N)}{|\vec{r} - \vec{R}|} d\vec{R}. \quad (3.6)$$

Hierbei wirkt $\vec{\nabla}_r$ nur auf die elektronische Koordinate $\vec{r}$. $\omega_N(\vec{R} - \vec{R}_N)$ ist die Verteilungsfunktion des magnetischen Moments. Wird von einer gaußförmigen Verteilung analog zu Gl. (2.138) über

$$\omega_N(\vec{R} - \vec{R}_N) = \left(\frac{\xi_N}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\xi_N |\vec{R} - \vec{R}_N|^2) \quad (3.7)$$

ausgegangen, so ergibt sich ein Vektorpotential der Form^[246]

$$\vec{A}_N^I(\vec{r}) = \vec{\mu}_N \times \vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N, \quad \mathcal{G}_N = \frac{P\left(\frac{1}{2}, \xi_N \vec{r}_N^2\right)}{|\vec{r}_N|}, \quad (3.8)$$

wie auch z. B. in Referenzen [82, 247] verwendet. $\vec{\nabla}_N$ wirkt hierbei auf $\vec{R}_N$ und $P(a, z)$ ist die unvollständige Gammafunktion, welche über

$$P(a, z) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^z t^{a-1} e^{-t} dt, \text{ wobei } \Gamma(a) = \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt, \quad (a > 0), \quad (3.9)$$

definiert ist. Für eine punktförmige Verteilung des magnetischen Moments ergibt sich der Ausdruck

$$\vec{A}_N^I(\vec{r}) = \frac{\vec{\mu}_N \times \vec{r}_N}{r_N^3}. \quad (3.10)$$

Bei Verwendung von endlichen Basissätzen hängt das Ergebnis von quantenchemischen Rechnungen, welche ein Vektorpotential $\vec{A}_O^B$ berücksichtigen, auf unphysikalische Weise von der Wahl des Eichursprungs $\vec{R}_O$ ab. Um eine Eichursprungsinvarianz zu gewährleisten, ist die Verwendung von sogenannten *Gauge-Including Atomic Orbitals* (GIAOs),^[8,248,249] üblich. Diese beinhalten über

$$\chi_\mu(\vec{B}, \vec{r}) = e^{-i\Lambda_{\mu O}} \chi_\mu(\vec{r}), \quad (3.11)$$

mit

$$\Lambda_{\mu O} = \frac{1}{2c} (\vec{R}_{\mu O} \times \vec{r}) \cdot \vec{B} \quad (3.12)$$

explizit das Magnetfeld und den Eichursprung. Für ein Integral in der GIAO-Basis über den generalisierten Impuls, welcher hier nur $\vec{A}_O^B$ berücksichtigt, ergibt sich

$$\langle \chi_\mu(\vec{r}) | e^{i\Lambda_{\mu O}} (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_O^B) e^{-i\Lambda_{\nu 0}} | \chi_\nu(\vec{r}) \rangle = \langle \chi_\mu(\vec{r}) | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B) | \chi_\nu(\vec{r}) \rangle, \quad (3.13)$$

sodass das Integral nicht mehr von $\vec{R}_O$ abhängt.

Das Einführen von Magnetfeldern und die Verwendung von GIAOs führt zu modifizierten Termen im X2C-Formalismus.^[74,75,79,82,225] Zunächst ist zu beachten, dass statt der RKB die *Restricted Magnetic Balance Condition* (RMB)^[250]

$$\vartheta_\mu^S = \frac{\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_O^B + \frac{1}{c} \sum_N \vec{A}_N^I)}{2c} \vartheta_\mu^L \quad (3.14)$$

für das Verhältnis der Basisätze aus der Verwendung von $\vec{\pi}$ resultiert. Allerdings ist es ausreichend und üblich, hierbei für die Berechnung von NMR-Abschirmungstensoren^[74,79,82] und für HFC-Tensoren^[77,80] das Vektorpotential der Kernmagnetmomente nicht zu berücksichtigen. Im letzteren Fall wird entsprechend die RKB genutzt. Die Basissatzentwicklung für die große und kleine Komponente unter zusätzlicher Verwendung von GIAOs liefert damit

$$\begin{aligned} \psi_p^L &= \sum_\mu C_{\mu p}^L e^{-i\Lambda_{\mu 0}} \vartheta_\mu, \\ \psi_p^S &= \sum_\mu C_{\mu p}^S e^{-i\Lambda_{\mu 0}} \frac{\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\mu^B)}{2c} \vartheta_\mu, \end{aligned} \quad (3.15)$$

wobei die Relation in Gl. (3.13) verwendet wurde. Berücksichtigt man zudem $\vec{\pi}$ aus Gl. (3.2), wobei sowohl $\vec{A}_N^I$ als auch $\vec{A}_O^B$ mit $\vec{p}$ gekoppelt werden, in der Dirac-Gleichung (2.95), ergibt sich nach der Basissatzentwicklung die Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{\Pi}^\dagger \\ \mathbf{\Pi} & \frac{1}{4c^2} \mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_+^L & \mathbf{C}_-^L \\ \mathbf{C}_+^S & \mathbf{C}_-^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2c^2} \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_+^L & \mathbf{C}_-^L \\ \mathbf{C}_+^S & \mathbf{C}_-^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \epsilon_- \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Die entsprechenden Matrixausdrücke sind

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V} \end{pmatrix}, \text{ mit } V_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} \hat{V} | \chi_\nu \rangle, \quad (3.17)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{pmatrix}, \text{ mit } S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} | \chi_\nu \rangle, \quad (3.18)$$

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \langle \vartheta_\mu | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B)] [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B)] | \vartheta_\nu \rangle, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \langle \vartheta_\mu | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B)] [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B + \sum_N \frac{1}{c} \vec{A}_N^I)] | \vartheta_\nu \rangle, \quad (3.20)$$

$$\mathbf{\Pi}_{\mu\nu}^\dagger = \frac{1}{2} \langle \vartheta_\mu | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B + \sum_N \frac{1}{c} \vec{A}_N^I)] [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B)] | \vartheta_\nu \rangle, \quad (3.21)$$

$$\mathbf{W}_{\mu\nu} = \langle \vartheta_\mu | e^{i\Lambda_{\mu\nu}} [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B)] \hat{V} [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + \frac{1}{c} \vec{A}_\nu^B)] | \vartheta_\nu \rangle. \quad (3.22)$$

Der entsprechende skalarrelativistische Ausdruck bildet die Grundlage für Eigenschaftsberechnungen, welche entweder von $\vec{B}$ (g-Tensor), von $\vec{I}$ (HFC-Tensor) oder von beidem (NMR-Abschirmungstensor) abhängen. Im Fall der g-Tensor-Berechnung entfallen die Beiträge durch $\vec{A}_N^I$, im Fall von HFC-Tensor-Berechnungen entfallen die GIAO-Terme und $\vec{A}_\nu^B$.

3.3 NMR-Abschirmungstensor für geschlossenschalige Moleküle

Die Berechnung von NMR-Abschirmungstensen für geschlossenschalige Moleküle mit DFT oder HF wird in einer Vielzahl von Publikationen sowohl im nichtrelativistischen Rahmen^[8–13,244,245,251] als auch im skalarrelativistischen X2C-Formalismus^[79,82,225] und zweikomponentigen X2C-Formalismus^[74–76] thematisiert. Zudem sei auf den Buchbeitrag [252] verwiesen.

Der NMR-Abschirmungstensor σ_N für Kern N kann über die Ableitung der Grundzustandsenergie im Limit verschwindender Störung nach den Komponenten des externen Magnetfeldes $\vec{B}$ und des Kernmagnetmoments $\vec{\mu}_N$

$$\sigma_{N,ww} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial B_w \partial \mu_{N,w}} \right|_{\vec{\mu}_N = \vec{B} = 0} \quad (3.23)$$

erhalten werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass es sich bei den magnetischen Feldern um geringfügige Störungen der Grundzustandsenergie des Systems handelt. Der Bezug zum effektiven Spin-Hamiltonoperator in Gl. (3.1) besteht darüber, dass in diesem σ_N ebenfalls einen elektronischen Energiebeitrag abhängig von $\vec{\mu}_N$ und $\vec{B}$ beschreibt.

Die isotrope Abschirmungskonstante σ_N berechnet sich über

$$\sigma_N = \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma_N) = \frac{1}{3} (\sigma_{N,xx} + \sigma_{N,yy} + \sigma_{N,zz}). \quad (3.24)$$

Analog werden auch die isotropen Konstanten von $\mathbf{A}_N$ und $\mathbf{g}$ berechnet. Die für experimentelle Ergebnisse relevante chemische Verschiebung relativ zur Abschirmung einer Referenzsubstanz σ_{ref} wird in ppm angegeben und berechnet sich über

$$\delta_N = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma_N}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_N) \cdot 10^6. \quad (3.25)$$

In der Regel wird σ_N bereits in ppm angegeben.

Sowohl bei den Methoden HF und DFT als auch bei MP2 lässt sich die doppelte Ableitung mit Hilfe von abgeleiteten Eielektronen-Integralen, der ungestörten Dichtematrix und der gestörten Dichtematrix im Hinblick auf das externe Magnetfeld über

$$\sigma_{N,ww} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{B_u, \mu_{N,w}} + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{B_u} h_{\mu\nu}^{\mu_{N,w}} \quad (3.26)$$

berechnen. Die Definition der Matrizen $h_{\mu\nu}^{B_u, \mu_{N,w}}$ und $h_{\mu\nu}^{\mu_{N,w}}$ im Rahmen von X2C wird z. B. in Referenz [82] beschrieben. Die Ableitung $h_{\mu\nu}^{\mu_{N,w}}$ wird auch für die Berechnung eines Beitrags zum HFC-Tensor benötigt und wird in Kap. 3.5 thematisiert. Die Berechnung der gestörten Dichtematrix wird in Kap. 3.9.1 beschrieben.

3.4 Berechnung des NMR-Abschirmungstensors mit MP2

Die Berechnung des NMR-Abschirmungstensors im Rahmen von MP2^[104–106,108,141] erfolgt ebenfalls über Gl. (3.26), wobei sich sowohl die gestörte als auch die ungestörte Dichtematrix in einen HF-Beitrag und einen MP2-Beitrag über

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}^{\text{HF}} + \mathbf{P}^{\text{MP2}}, \\ \mathbf{P}^{B_u} &= \mathbf{P}^{\text{HF}, B_u} + \mathbf{P}^{\text{MP2}, B_u} \end{aligned} \quad (3.27)$$

zerlegen lassen. Die Berechnung von $\mathbf{P}^{\text{MP2}}$ wurde bereits in Kap. 2.3 beschrieben. Die verschiedenen Beiträge zu der gestörten Dichtematrix in der MO-Basis ergeben sich über

$$P_{ij}^{\text{MP2}, B_u} = -2 \sum_k \sum_{ab} \left[\frac{\partial t_{ik}^{ab}}{\partial B_u} \frac{(ja|kb)}{\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b} + \frac{(ai|bk)}{\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b} \frac{\partial t_{jk}^{ab*}}{\partial B_u} \right], \quad (3.28)$$

$$P_{ab}^{\text{MP2}, B_u} = 2 \sum_{ij} \sum_c \left[\frac{\partial t_{ij}^{ac*}}{\partial B_u} \frac{(bi|cj)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_c - \epsilon_b} + \frac{(ia|jc)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_c} \frac{\partial t_{ij}^{bc}}{\partial B_u} \right], \quad (3.29)$$

$$\sum_{bj} P_{bj}^{\text{MP2}, B_u} [(ja|ib) - (ba|ij) + \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i)] = Y_{ai}^{B_u}, \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} Y_{ai}^{B_u} &= -2X_{ai}^{B_u} - \sum_{bj} P_{bj}^{\text{MP2}} \left[2 \frac{\partial(bj|ia)}{\partial B_u} - \frac{\partial(ba|ij)}{\partial B_u} \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial(jb|ia)}{\partial B_u} - \frac{\partial(ja|ib)}{\partial B_u} + \delta_{ij} \epsilon_{ba}^{B_u} - \delta_{ba} \epsilon_{ij}^{B_u} \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Gl. (3.30) wird im Folgenden als gestörte Z-Vektor-Gleichung bezeichnet, da sie sich als Ableitung der ungestörten Z-Vektor-Gleichung in Gl. (2.32) ergibt. Die abgeleiteten MP2-Amplituden sind über

$$\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u} = \frac{2 \frac{\partial(ai|bj)}{\partial B_u} - \frac{\partial(aj|bi)}{\partial B_u} + \sum_c [\epsilon_{ac}^{B_u} t_{ij}^{cb} + \epsilon_{bc}^{B_u} t_{ij}^{ac}] - \sum_k [t_{kj}^{ab} \epsilon_{ki}^{B_u} + t_{ik}^{ab} \epsilon_{kj}^{B_u}]}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (3.32)$$

definiert. $\epsilon_{pq}^{B_u}$ ist die abgeleitete Fockmatrix in der MO-Basis, deren Berechnung in Kap. 3.9.1 beschrieben wird. Die abgeleitete RHS ergibt sich über

$$\begin{aligned} X_{ai}^{B_u} = & \sum_j \sum_{bc} \left[\frac{\partial t_{ij}^{bc*}}{\partial B_u} (ba|cj) + t_{ij}^{bc*} \frac{\partial (ba|cj)}{\partial B_u} \right] - \sum_{jk} \sum_b \left[\frac{\partial t_{jk}^{ab*}}{\partial B_u} (ij|bk) + t_{jk}^{ab*} \frac{\partial (ij|bk)}{\partial B_u} \right] \\ & + \sum_{jk} \left[P_{jk}^{\text{MP2}, B_u} \left((jk|ia) - \frac{1}{2} (ja|ik) \right) + P_{jk}^{\text{MP2}} \left(\frac{\partial (jk|ia)}{\partial B_u} - \frac{1}{2} \frac{\partial (ja|ik)}{\partial B_u} \right) \right] \\ & + \sum_{bc} \left[P_{bc}^{\text{MP2}, B_u} \left((bc|ia) - \frac{1}{2} (ba|ic) \right) + P_{bc}^{\text{MP2}} \left(\frac{\partial (bc|ia)}{\partial B_u} - \frac{1}{2} \frac{\partial (ba|ic)}{\partial B_u} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Die Ableitung der Zweielektronen-Integrale lässt sich über

$$\begin{aligned} \frac{\partial (pq|rs)}{\partial B_u} = & \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[c_{\mu p}^{B_u*} c_{\nu q} c_{\kappa r}^* c_{\lambda s} (\mu\nu|\kappa\lambda) + c_{\mu p}^* c_{\nu q}^{B_u} c_{\kappa r}^* c_{\lambda s} (\mu\nu|\kappa\lambda) \right. \\ & + c_{\mu p}^* c_{\nu q} c_{\kappa r}^{B_u*} c_{\lambda s} (\mu\nu|\kappa\lambda) + c_{\mu p}^* c_{\nu q} c_{\kappa r}^* c_{\lambda s}^{B_u} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\ & \left. + c_{\mu p}^* c_{\nu q} c_{\kappa r}^* c_{\lambda s} \left(\frac{\partial (\mu\nu)}{\partial B_u} |\kappa\lambda \right) + c_{\mu p}^* c_{\nu q} c_{\kappa r}^* c_{\lambda s} (\mu\nu | \frac{\partial (\kappa\lambda)}{\partial B_u}) \right] \end{aligned} \quad (3.34)$$

aufteilen in die Ableitungen der MO-Koeffizienten und der AO-Integrale, welche als GIAOs abhängig vom magnetischen Feld sind. Im Rahmen der RI-Näherung (siehe Referenzen [107, 109] für die Anwendung der RI-Näherung auf MP2-NMR-Abschirmungstensenoren) lässt sich die Ableitung zusammenfassen über

$$\frac{\partial (pq|rs)^{\text{RI}}}{\partial B_u} = \sum_P \left[B_{pq}^{P, B_u} B_{rs}^P + B_{pq}^P B_{rs}^{P, B_u} \right] \quad (3.35)$$

mit

$$B_{pq}^{P, B_u} = \sum_{\mu\nu} \left[c_{\mu p}^{B_u*} c_{\nu q} B_{\mu\nu}^P + c_{\mu p}^* c_{\nu q}^{B_u} B_{\mu\nu}^P + c_{\mu p}^* c_{\nu q} B_{\mu\nu}^{P, B_u} \right]. \quad (3.36)$$

Die in der Definition von $B_{\mu\nu}^{P, B_u}$

$$B_{\mu\nu}^P = \sum_Q \left(\frac{\partial (\mu\nu)}{\partial B_u} |Q \right) (Q|P)^{-1/2} \quad (3.37)$$

auftauchenden GIAO-Ableitungen sind gegeben über

$$\left(\frac{\partial (\mu\nu)}{\partial B_u} |P \right) = \frac{i}{2c} (\mu\nu | \frac{(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_1)_u}{r_{12}} |P), \quad (3.38)$$

wobei die AOs auf der rechten Seite nicht mehr vom magnetischen Feld abhängen. Für die Auxiliärbasen werden keine GIAOs eingesetzt. Dies würde die Größe $B_{\mu\nu}^{P, B_u}$ abhängig vom Eichursprung machen.^[107]

3.5 Hyperfeinkopplungstensor

Die Berechnung des HFC-Tensors in einem skalarrelativistischen X2C-Ansatz ist in den Referenzen [83, 84] beschrieben. Verwiesen sei an dieser Stelle zudem auf eine Arbeit zur Berechnung des HFC-Tensors im ZORA-Rahmen,^[62] sowie auf weitere vorhergehende Arbeiten.^[14–16] Analog zu Gl. (3.23) lässt sich der HFC-Tensor über eine zweite Ableitung der Form

$$A_{N,uw} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S_u \partial I_{N,w}} \right|_{\vec{I}_N = \vec{S} = 0} = g_N \mu_N \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S_u \partial \mu_{N,w}} \right|_{\vec{\mu}_N = \vec{S} = 0} \quad (3.39)$$

ausdrücken. Dabei ist μ_N das Kernmagneton und g_N der g-Faktor für Kern N . Das Produkt dieser Größen ergibt das gyromagnetische Verhältnis γ_N . Auf die Bedeutung einer solchen Spinableitung im Fall einer skalaren KS-DFT-Rechnung^[61,253] soll an dieser Stelle kurz eingegangen werden. S_u ist die maximale Projektion des Spinvektors auf die Quantisierungsachse u . Dabei ist es ausreichend, S_z zu kennen, da die maximale Projektion für alle drei Raumrichtungen identisch ist. Für eine KS-Determinante gilt

$$S_z = S = \frac{n^\alpha - n^\beta}{2}, \quad (3.40)$$

wobei in dieser Arbeit von $n^\alpha > n^\beta$ ausgegangen wird. Mit S ist im Folgenden immer der über Gl. (3.40) definierte Wert gemeint. Er wurde in Kap. 3.1 schon als Gesamtspin des Systems eingeführt. Für die Spinableitung eines spinabhängigen Operators ergibt sich damit^[61]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S_u} \sum_i \langle \psi_i | \hat{O}_u \sigma_u | \psi_i \rangle &= \frac{1}{S} \left(\sum_{i^\alpha} \langle \phi_i^\alpha | \hat{O}_u | \phi_i^\alpha \rangle - \sum_{i^\beta} \langle \phi_i^\beta | \hat{O}_u | \phi_i^\beta \rangle \right) \\ &= \frac{1}{S} \left(\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \langle \chi_\mu | \hat{O}_u | \chi_\nu \rangle - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\beta \langle \chi_\mu | \hat{O}_u | \chi_\nu \rangle \right) \\ &= \frac{1}{S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \langle \chi_\mu | \hat{O}_u | \chi_\nu \rangle. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Ausgehend von dieser Überlegung lässt sich analog zu Gl. (3.26) der HFC-Tensor definieren über

$$A_{N,uw} = \frac{g_N \mu_N g_e \mu_B}{S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S h_{\mu\nu}^{u,\mu_N,w} + \frac{g_N \mu_N g_e \mu_B}{S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{S,u} h_{\mu\nu}^{\mu_N,w}. \quad (3.42)$$

$P_{\mu\nu}^{S,u}$ meint hier die im Hinblick auf die Spin-Bahn-Kopplung gestörte Spindichte-Matrix für die kartesische Richtung u . Der Vorfaktor $g_e \mu_B$ taucht in der Gleichung auf, da dieser den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment des Spins und dem Spin selbst über $\vec{\mu}_S = g_e \mu_B \vec{S}$ liefert. g_e ist der g-Faktor des freien Elektrons und beträgt innerhalb einer rein relativistischen Theorie 2. In der Praxis wird oft ein experimenteller Wert (im Rahmen dieser Arbeit $g_e = 2,00231930436092$) verwendet, welcher aufgrund von quantenelektrodynamischen Korrekturen leicht von 2 abweicht. Im gaußschen atomaren Einheitensystem gilt außerdem $\mu_B = 1/(2c)$, sodass sich der Vorfaktor auch schreiben lässt als $g_N \mu_N g_e \mu_B = g_N \mu_N g_e / (2c)$, bzw. als $g_N \mu_N / c$, wenn von $g_e = 2$ ausgegangen wird.

Für die Berechnung des Beitrags $h_{\mu\nu}^{u,\mu_N,w}$ kann zunächst die Ableitung der zweikomponentigen Matrix $\Pi^\dagger$ (Gl. (3.21) mit Gl. (3.8)) nach dem Kernmagnetmoment betrachtet werden. Diese lässt sich in einen skalaren und einen spinabhängigen Teil über

$$\begin{aligned}\Pi_{\mu\nu}^{\dagger,\mu_N,w} &= \frac{1}{2c} \langle \vartheta_\mu | (\vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N \times \vec{\sigma})_w (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) | \vartheta_\nu \rangle \\ &= \frac{1}{2c} \langle \vartheta_\mu | (\vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N \times \vec{p})_w \mathbf{1}_2 | \vartheta_\nu \rangle \\ &\quad + \frac{i}{2c} \langle \vartheta_\mu | (\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N) p_w - \sigma_w (\vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N \cdot \vec{p}) | \vartheta_\nu \rangle\end{aligned}\quad (3.43)$$

zerlegen. Ausschließliche Berücksichtigung der Spinquantisierung in die Richtung u liefert dann die einkomponentige Matrix

$$\Pi_{\mu\nu}^{\dagger,u,\mu_N,w} = \frac{i}{2c} \langle \chi_\mu | (\vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N)_u p_w - \delta_{uw} (\vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N \cdot \vec{p}) | \chi_\nu \rangle . \quad (3.44)$$

Im X2C-Formalismus muss die Ableitung der kompletten Hamilton-Matrix, und damit die Ableitung von $\mathbf{R}$ und $\mathbf{X}$ berücksichtigt werden. Es ergibt sich

$$\mathbf{h}^{+,u,\mu_N,w} = \mathbf{R}^{\dagger,u,\mu_N,w} \mathbf{L} \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}^{u,\mu_N,w} \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{R}^{u,\mu_N,w} \quad (3.45)$$

mit

$$\begin{aligned}\mathbf{L}^{u,\mu_N,w} &= \mathbf{X}^{\dagger,u,\mu_N,w} \mathbf{T} + \mathbf{T} \mathbf{X}^{u,\mu_N,w} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{\Pi}^{u,\mu_N,w} + \mathbf{\Pi}^{\dagger,u,\mu_N,w} \mathbf{X} + \\ &\quad \mathbf{X}^{\dagger,u,\mu_N,w} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}^{u,\mu_N,w} .\end{aligned}\quad (3.46)$$

Der Index u bei $\mathbf{R}^{u,\mu_N,w}$ und $\mathbf{X}^{u,\mu_N,w}$ meint an dieser Stelle, dass $\mathbf{\Pi}^{\dagger,u,\mu_N,w}$ in die zu berechnenden Antwortgleichungen für diese Matrizen eingeht. Die Details dazu finden sich in Referenz [83].

Im nichtrelativistischen Limit werden der sogenannte Fermi-Kontakt-Term (FC-Term) und der Spin-Dipol-Term (SD-Term) erhalten. Die sich ergebenden Beiträge zum HFC-Tensor für einen punktförmigen Kern lauten^[62]

$$A_N^{\text{FC}} = \frac{4\pi}{6c^2} \frac{g_N \mu_N g_e}{S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \langle \chi_\mu | \delta(\vec{r}_N) | \chi_\nu \rangle , \quad (3.47)$$

$$A_{N,ww}^{\text{SD}} = \frac{1}{4c^2} \frac{g_N \mu_N g_e}{S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \langle \chi_\mu | \frac{3r_{N,u} r_{N,w} - r_N^2 \delta_{uw}}{r_N^5} | \chi_\nu \rangle . \quad (3.48)$$

Der FC-Term ist ein isotroper Beitrag und trägt nur zu Diagonalen des HFC-Tensors bei. Dabei ist $\delta(\vec{r}_N)$ die Dirac-Delta-Funktion. Der FC-Term hängt also von der Spindichte am Kernort ab. Der SD-Term beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins und ist komplett anisotrop.

Der erste Term in Gl. (3.42) wird oft als skalarer Beitrag zur HFC beschrieben, da hierbei die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt wird. In der Regel liefert dieser den größten Beitrag zum

HFC-Tensor. Der zweite Term hingegen, welcher oft als *Paramagnetic Spin-Orbit Term* (PSO-Term) bezeichnet wird, beruht auf einer Störung des Grundzustandes im Hinblick auf die Spin-Bahn-Kopplung. Die Berechnung von $P_{\mu\nu}^{S,u}$ wird in Kapitel 3.9.2 beschrieben. Hierbei können der SOMF- oder ein (m)SNSO-Ansatz berücksichtigt werden. Für die Berechnung der Matrix $h_{\mu\nu}^{\mu_{N,w}}$, welche auch bei der Berechnung des NMR-Abschirmungstensors in Gl. (3.26) benötigt wird, muss im Rahmen der skalaren X2C-Theorie die komplette Hamilton-Matrix wie in Gl. (3.45) abgeleitet werden.^[82] Dies führt über die Produktregel zu

$$h^{\mu_{N,w}} = \mathbf{R}^{\dagger, \mu_{N,w}} \mathbf{L} \mathbf{R} + \mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{L}^{\mu_{N,w}} \mathbf{R} + \mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{L} \mathbf{R}^{\mu_{N,w}}, \quad (3.49)$$

wobei die abgeleitete NESC-Matrix über

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{\mu_{N,w}} = & \mathbf{X}^{\dagger, \mu_{N,w}} \mathbf{T} + \mathbf{T} \mathbf{X}^{\mu_{N,w}} + \mathbf{X}^{\dagger} \mathbf{\Pi}^{\mu_{N,w}} + \mathbf{\Pi}^{\dagger, \mu_{N,w}} \mathbf{X} + \\ & \mathbf{X}^{\dagger, \mu_{N,w}} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} + \mathbf{X}^{\dagger} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}^{\mu_{N,w}} \end{aligned} \quad (3.50)$$

definiert ist. Die Matrix

$$\Pi_{\mu\nu}^{\dagger, \mu_{N,w}} = \frac{1}{2c} \langle \chi_{\mu} | (\vec{\nabla}_N \mathcal{G}_N \times \vec{p})_w | \chi_{\nu} \rangle \quad (3.51)$$

ist der skalare Teil aus Gl. (3.43). Die Ableitungen der Matrizen $\mathbf{X}$ und $\mathbf{R}$ erfolgt über Antwortgleichungen, welche hier nicht explizit aufgelistet werden. Details dazu finden sich in Referenz [82] und den darin zitierten Referenzen. Im nichtrelativistischen Limit und für einen punktförmigen Kern ist der PSO-Beitrag definiert über

$$A_{N,uw}^{\text{PSO}} = \frac{1}{2c^2} \frac{g_N \mu_N g_e}{S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{S,u} \langle \chi_{\mu} | \frac{(\vec{r}_N \times \vec{p})_w}{r_N^3} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (3.52)$$

3.6 g-Tensor

Die Berechnung des g-Tensors im skalaren X2C-Formalismus ist in Referenz [84] beschrieben. Es sei zudem auf eine vorhergehende Arbeit im Rahmen der ZORA,^[61] sowie auf weitere Publikationen zur Berechnung dieser Größe^[13,17,18,254,255] verwiesen.

Der g-Tensor kann über die zweite Ableitung der Form

$$g_{uw} = \frac{1}{\mu_B} \frac{\partial^2 E}{\partial B_u \partial S_w} \Big|_{\vec{S}=\vec{B}=0} = \delta_{uw} g_e + \Delta g_{uw} \quad (3.53)$$

berechnet werden. Es ist geläufig, den g-Tensor in den isotropen Beitrag für das freie Elektron g_e und die Abweichung davon Δg_{uw} aufzuteilen. Wie bereits erwähnt, gilt für einen rein relativistischen Formalismus $g_e = 2$. Unter Einbezug von quantenelektrodynamischen Korrekturen ergibt sich ein leicht anderer Wert, der üblicherweise bei der Berechnung des g-Tensors verwendet wird. Im Rahmen dieser Arbeit gilt $g_e = 2,00231930436092$.

Der Beitrag Δg_{uw} basiert auf der Spin-Bahn-Störung

$$h_{\mu\nu}^w = \frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | e^{i\Lambda_{\kappa\lambda}} (\vec{\pi} \hat{V} \times \vec{\pi})_w | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}}, \quad (3.54)$$

wobei das externe Magnetfeld $\vec{B}$ über $\vec{\pi}$ sowie über GIAOs berücksichtigt wird. Auch hier kann der SOMF- oder ein (m)SNSO-Ansatz verwendet werden. Für den SOMF-Ansatz tauchen im Unterschied zum SNSO-Ansatz allerdings zusätzliche Zweielektronen-GIAO-Terme auf.

Bilden der Ableitung liefert den kinetischen Energiebeitrag (PKE, für kinetischen Energiebeitrag auf Grundlage des Pauli-Operators^[61])

$$\Delta g^{\text{PKE}} = \frac{1}{2c^2 S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | \hat{V} | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}}, \quad (3.55)$$

den diamagnetischen Korrekturbeitrag

$$\Delta g_{uw}^{\text{DC}} = \frac{i}{4c^2 S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{p} \hat{V}) \cdot \vec{r}_\lambda \delta_{uw} - (\vec{p} \hat{V})_u r_{\lambda,w} | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}}, \quad (3.56)$$

den GIAO-Beitrag zum Spin-Bahn-Kopplungsterm

$$\Delta g_{uw}^{\text{SO}(0)} = -\frac{1}{4c^2 S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{R}_{\kappa\lambda} \times \vec{r})_u (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_w | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}}, \quad (3.57)$$

sowie den Beitrag

$$\Delta g_{uw}^{\text{SO}(1)} = \frac{i}{2cS} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{S,B_u} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_\kappa | (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_w | \chi_\lambda \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}}, \quad (3.58)$$

welcher die gestörte Dichtematrix im Hinblick auf das externe magnetische Feld enthält. Der PKE-Beitrag ist dabei rein isotrop. In Publikationen zum g-Tensor wird statt dem PKE-Term häufig der relativistische Massenkorrekturterm (RMC-Term)

$$\Delta g^{\text{RMC}} = -\frac{1}{c^2 S} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S \langle \chi_\mu | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 | \chi_\nu \rangle \quad (3.59)$$

erwähnt. Der RMC-Term kann aus dem nichtrelativistischen PKE-Term (ohne die Matrix U) unter Annahme der Gültigkeit des Virialtheorems $\langle \hat{V} \rangle = -2 \langle \hat{T} \rangle = -\langle \vec{p}^2 \rangle$ erhalten werden.^[61] Eine Bedingung für die Gültigkeit des Virialtheorems ist allerdings, dass $\hat{V}$ das komplette Potential, inklusive der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, beinhaltet. Der hier genutzte Spin-Bahn-Term erfüllt diese Bedingung nicht. Entsprechend können in der Praxis unterschiedliche Werte für den RMC-Term und den PKE-Term erhalten werden, was sich aber in der Regel nur vernachlässigbar auf das Gesamtergebnis auswirkt. Der meist größte Beitrag zu Δg stammt von $\Delta g^{\text{SO}(1)}$. Die in diesem Term auftauchende gestörte Dichtematrix wird analog zur Berechnung der NMR-Abschirmungskonstanten erhalten, siehe Kap. 3.9.1.

3.7 Nullfeldaufspaltungstensor

Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des ZFS-Hamiltonoperators vom Elektronenspin lässt sich die Berechnung des ZFS-Tensors nicht komplett analog zum HFC- oder g-Tensor formulieren. Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte Formalismus für die Berechnung des ZFS-Tensors basiert auf Referenz [22]. Die Anwendung seminumerischer Integration für den Spin-Dipol-Term hingegen stellt eine Neuentwicklung dieser Arbeit dar, welche bereits publiziert wurde.^[116]

Zwischen dem ZFS-Tensor $\mathbf{D}$ und der magnetischen Anisotropie $W(\vec{n})$ lässt sich der Zusammenhang

$$W(\vec{n}) = S \left(S - \frac{1}{2} \right) \vec{n} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{n} + C \quad (3.60)$$

formulieren.^[256] Hierbei ist $\vec{n}$ die Ausrichtung des elektronischen Spins. C ist ein konstanter Beitrag unabhängig von $\vec{n}$, welcher im Fall eines spurlosen Tensors $\mathbf{D}$ verschwindet. Damit ergibt sich im Rahmen von DFT der grundlegende Ansatz, die Energie der KS-Determinante abhängig von der Spinrichtung $\vec{n}$ zu berechnen, und daraus, über den Vorfaktor $1/(S(S - 1/2))$, den Tensor $\mathbf{D}$ zu erhalten. Dieser Vorfaktor ist der zentrale Unterschied zu den Ausdrücken, welche in vorhergehenden Arbeiten^[19–21] verwendet wurden. Im Rahmen einer skalarrelativistischen Rechnung ergibt sich eine Abhängigkeit der Energie von der Richtung des Elektronenspins erst unter Berücksichtigung einer Spin-Bahn-Störung, sowie unter Einbezug der Spin-Dipol-Wechselwirkung (SD-Wechselwirkung) der Elektronen. In Referenz [22] wird zudem der Bezug dieses Ansatzes zu einer Formulierung des ZFS-Tensors über Energieableitungen gezeigt.

Bei der Diskussion von EPR-Spektren wird in der Regel nicht der ZFS-Tensor selbst, sondern der axiale Parameter D , der rhombische Parameter E und deren Verhältnis E/D diskutiert. Diese sind für einen diagonalisierten ZFS-Tensor definiert über

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}), \quad (3.61)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}), \quad (3.62)$$

$$0 \leq \frac{E}{D} \leq \frac{1}{3}. \quad (3.63)$$

Bei Gl. (3.63) handelt es sich um eine Konvention, die oft genutzt wird, um die Ausdrücke für E und D zu vereinheitlichen.^[33]

Der ZFS-Tensor lässt sich in einen Spin-Dipol-Beitrag $\mathbf{D}^{\text{SD}}$ und einen Spin-Bahn-Beitrag $\mathbf{D}^{\text{SO}}$ aufspalten. Der SD-Beitrag kann mit Hilfe der Spindichtematrix $P_{\mu\nu}^S$ über

$$D_{uw}^{\text{SD}} = \frac{1}{S(S - \frac{1}{2})} \frac{1}{8c^2} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} (P_{\mu\nu}^S P_{\kappa\lambda}^S - P_{\mu\lambda}^S P_{\kappa\nu}^S) (\chi_\mu \chi_\nu | \frac{\delta_{uw}}{r_{12}^3} - \frac{3r_{12,u}r_{12,w}}{r_{12}^5} | \chi_\kappa \chi_\lambda) \quad (3.64)$$

berechnet werden. Der Vorfaktor $1/(8c^2)$ ergibt sich dabei über $g_e^2 \mu_B^2 / 8$. Für Gl. (3.64) wurde in diesem Fall im Rahmen dieser Arbeit $g_e = 2$ gesetzt, wie auch beschrieben in Referenz [22].

Der Faktor von $g_e^2/4$ zwischen diesen beiden Ansätzen beträgt etwa 1,00232, ist also in der Praxis vernachlässigbar. Wie zudem in Referenz [22] erläutert, bedeutet Gl. (3.64) in einem DFT-Kontext, dass keine DFT-Beiträge berücksichtigt werden, und stattdessen mit 100% HF-Austausch gerechnet wird. Der Hintergrund ist, dass die aktuell genutzten DFT-Funktionale keine Zweielektronen-Wechselwirkungen neben der Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigen. Ein in Referenz [257] vorgeschlagener Ansatz berechnet die Spindichte nicht aus den KS-Orbitalen, sondern aus *Unrestricted Natural Orbitals* (UNOs).^[258] Konkret wird hierbei $P_{\mu\nu}^S$ nur aus UNOs mit Eigenwerte (d. h. Besetzungszahlen), die nahe bei eins liegen, gebaut, wobei die Besetzungszahlen auf genau eins gesetzt werden.

Anders als in Referenz [22] wurde das Zweielektronen-Integral

$$(\mu\nu|\kappa\lambda)_{uw}^{\text{SD}} = (\chi_\mu\chi_\nu|\frac{\delta_{uw}}{r_{12}^3} - \frac{3r_{12,u}r_{12,w}}{r_{12}^5}|\chi_\kappa\chi_\lambda) \quad (3.65)$$

im Rahmen dieser Arbeit nicht exakt implementiert. Stattdessen wurde ein seminumerischer Ansatz gewählt, analog zu der in Kap. 2.4.3 beschriebenen Näherung. Damit ergibt sich das genäherte Integral

$$(\mu\nu|\kappa\lambda)_{uw}^{\text{SD,sn}} = \frac{1}{2} \sum_g w_g [A_{\mu\nu, uw}^{\text{SD},g} X_\kappa^g X_\lambda^g + X_\mu^g X_\nu^g A_{\kappa\lambda, uw}^{\text{SD},g}] \quad (3.66)$$

mit

$$A_{\mu\nu, uw}^{\text{SD},g} = \int \chi_\mu^*(\vec{r}) \left(\frac{\delta_{uw}}{r_g^3} - \frac{3r_{g,u}r_{g,w}}{r_g^5} \right) \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.67)$$

Das Einelektronen-Integral in Gl. (3.67) wird bereits für den nichtrelativistischen SD-Beitrag zum HFC-Tensor in Gl. (3.48) benötigt. Es muss lediglich $\vec{r}_N$ durch $\vec{r}_g$ ausgetauscht werden. Mit Hilfe der SD-Coulomb- und Austauschmatrix

$$J_{\mu\nu, uw}^{\text{SD,sn}} = \frac{1}{2} \sum_g w_g \sum_{\kappa\lambda} \left[A_{\mu\nu, uw}^{\text{SD},g} X_\kappa^g X_\lambda^g + X_\mu^g X_\nu^g A_{\kappa\lambda, uw}^{\text{SD},g} \right] P_{\kappa\lambda}^S, \quad (3.68)$$

$$K_{\mu\nu, uw}^{\text{SD,sn}} = \frac{1}{2} \sum_g w_g \sum_{\kappa\lambda} \left[A_{\mu\lambda, uw}^{\text{SD},g} X_\nu^g X_\kappa^g + X_\mu^g X_\kappa^g A_{\nu\lambda, uw}^{\text{SD},g} \right] P_{\kappa\lambda}^S \quad (3.69)$$

lässt sich der seminumerische genäherte SD-Beitrag zum ZFS-Tensor schreiben als

$$D_{uw}^{\text{SD,sn}} = \frac{1}{S(S - \frac{1}{2})} \frac{1}{8c^2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^S (J_{\mu\nu, uw}^{\text{SD,sn}} - K_{\mu\nu, uw}^{\text{SD,sn}}). \quad (3.70)$$

Dabei wird nur der symmetrische Beitrag zur Austauschmatrix benötigt, da $P_{\mu\nu}^S$ symmetrisch ist.

Der Spin-Bahn-Beitrag zum ZFS-Tensor D^{SO} lässt sich in Beiträge, welche nur von einem Spin abhängen, und in Spin-Flip-Beiträge über

$$D^{\text{SO}} = D^{\text{SO},\alpha} + D^{\text{SO},\beta} - D^{\text{SO},\alpha\beta} - D^{\text{SO},\beta\alpha} \quad (3.71)$$

zerlegen.^[22] Die Beiträge $D^{\text{SO},\sigma}$ werden über

$$D_{uw}^{\text{SO},\sigma} = \frac{1}{S(S - \frac{1}{2})} \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^u \sum_{ia} c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu a}^{\sigma} O_{ai}^{\sigma,w} \quad (3.72)$$

berechnet. Dabei ist $h_{\mu\nu}^u$ wieder die jeweilige Spin-Bahn-Störung, siehe Gl. (2.124), bzw. Gl. (2.126) oder Gl. (2.134). Die Berechnung von $O_{ai}^{\sigma,w}$ wird ebenfalls für den HFC-Tensor benötigt, und erfolgt wie in Kap. 3.9.2 beschrieben. Die Spin-Flip-Beiträge werden über

$$D_{uw}^{\text{SO},\sigma\sigma'} = \frac{1}{S(S - \frac{1}{2})} \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^u \sum_{ia} c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu a}^{\sigma'} O_{ai}^{\sigma'\sigma,w} \quad (3.73)$$

erhalten. Die Berechnung der Orbitalrotationskoeffizienten $O_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$ wird in Kap. 3.9.3 beschrieben.

3.8 pNMR-Abschirmungstensor

Der in dieser Arbeit genutzte theoretische Rahmen für die Berechnung des paramagnetischen NMR-Abschirmungstensors basiert auf den Arbeiten [93–95]. Eine Anwendung dieses Ansatzes im quantenchemischen Kontext erfolgte in den Referenzen [96–99]. An dieser Stelle sei zudem auf den Übersichtsartikel [4] zur paramagnetischen NMR-Spektroskopie verwiesen.

Der pNMR-Abschirmungstensor wird üblicherweise in einen temperaturunabhängigen Orbitalbeitrag σ_N^{orb} und einen temperaturabhängigen Beitrag σ_N^{temp} über

$$\sigma_N^{\text{tot}} = \sigma_N^{\text{orb}} + \sigma_N^{\text{temp}} \quad (3.74)$$

aufgespalten. Der Orbitalbeitrag wird als offenschaliges Analogon zu dem geschlossenschaligen NMR-Abschirmungstensor (siehe Gl. (3.26)) über

$$\sigma_{N,ww}^{\text{orb}} = \sum_{\sigma} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\sigma} h_{\mu\nu}^{B_u, \mu N, w} + \sum_{\sigma} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\sigma, B_u} h_{\mu\nu}^{\mu N, w} \quad (3.75)$$

erhalten. σ_N^{temp} lässt sich mit Hilfe der EPR-Parameter ausdrücken über

$$\sigma_N^{\text{temp}} = -10^6 h \frac{\mu_B}{\gamma_N k_B T} \mathbf{gZ} \mathbf{A}_N. \quad (3.76)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Vorfaktor $10^6 h$ (hier in SI-Einheiten) überführt den HFC-Tensor von MHz in Joule. Der zusätzliche Faktor von 10^6 , welcher den Tensor in ppm überführt, wird hier, wie im Rest der Arbeit, nicht explizit genannt. Zu beachten ist außerdem, dass die Reihenfolge und Transponierung der Tensoren von der Definition des Spin-Hamiltonoperators abhängt. Gl. (3.76) wurde hier so gewählt, dass sie zu dem Hamiltonoperator in Gl. (3.1) passt. Dies ist aber willkürlich. So wählt zum Beispiel das Programm PNMRSht^[100] einen Ausdruck der Form $\mathbf{gZ} \mathbf{A}_N^T$, und geht dabei von einem transponierten HFC-Tensor relativ zu Gl. (3.1) aus.

Die Matrix $\mathbf{Z}$ berechnet sich aus den Eigenwerten E_λ und den Eigenfunktionen des ZFS-Hamiltonoperators $|S\lambda a\rangle$ über^[96]

$$Z_{uw} = \frac{1}{Q} \sum_{\lambda} e^{-\frac{E_\lambda}{k_B T}} \left[\sum_{aa'} \langle S\lambda a | S_u | S\lambda a' \rangle \langle S\lambda a' | S_w | S\lambda a \rangle + 2k_B T \operatorname{Re} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \sum_{aa'} \frac{\langle S\lambda a | S_u | S\lambda' a' \rangle \langle S\lambda' a' | S_w | S\lambda a \rangle}{E_{\lambda'} - E_\lambda} \right]. \quad (3.77)$$

Dabei zählt a die entarteten Komponenten von λ und λ die Eigenfunktionen für den Gesamtspin S mit unterschiedlicher Energie E_λ , sodass insgesamt die $2S + 1$ Spinfunktionen zum Gesamtspin S berücksichtigt werden. Re steht für den Realteil des darauf folgenden Ausdrucks. Q ist die Zustandssumme

$$Q = \sum_{\lambda a} e^{-\frac{E_\lambda}{k_B T}}. \quad (3.78)$$

Falls keine Nullfeldaufspaltung vorliegt, was bei $S = 1/2$ immer der Fall ist, vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\sigma_N^{\text{temp}} = -10^6 h \frac{\mu_B}{\gamma_N k_B T} \frac{S(S+1)}{3} g \mathbf{A}_N. \quad (3.79)$$

Es ist übliche Praxis, σ_N^{temp} in einen Fermi-Kontakt-Beitrag σ_N^{FC} und einen Pseudokontakt-Beitrag σ_N^{PC} zu zerlegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür die Definition

$$\sigma_N^{\text{FC}} = -10^6 h \frac{\mu_B}{\gamma_N k_B T} g \mathbf{Z} \mathbf{A}_N^{\text{iso}}, \quad (3.80)$$

$$\sigma_N^{\text{PC}} = -10^6 h \frac{\mu_B}{\gamma_N k_B T} g \mathbf{Z} \mathbf{A}_N^{\text{aniso}} \quad (3.81)$$

verwendet, welche so auch im Programm PNMRSht^[100] implementiert ist. Hierbei gilt

$$\mathbf{A}_N^{\text{iso}} = \frac{1}{3} \operatorname{Tr}(\mathbf{A}_N) \mathbf{1}_3 = A_N \mathbf{1}_3 \quad (3.82)$$

und

$$\mathbf{A}_N^{\text{aniso}} = \mathbf{A}_N - \mathbf{A}_N^{\text{iso}}. \quad (3.83)$$

3.9 CPKS-Gleichungen

3.9.1 Antwortgleichungen für ein externes magnetisches Feld

In den vorgestellten Gleichungen für die Berechnung der NMR- und EPR-Parameter tauchen Terme auf, welche von einer durch η gestörten Dichtematrix P^η abhängen. Diese lässt sich für Spin σ mit Hilfe von gestörten MO-Koeffizienten $c_{\mu i}^{\sigma, \eta}$ über

$$P_{\mu\nu}^{\sigma, \eta} = \sum_i \left[c_{\mu i}^{\sigma, \eta*} c_{\nu i}^\sigma + c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu i}^{\sigma\eta} \right] \quad (3.84)$$

ausdrücken. Die gestörten MO-Koeffizienten können mit Hilfe von Orbitalrotationskoeffizienten $O_{pq}^{\sigma, \eta}$ über

$$c_{\mu q}^{\sigma, \eta} = \sum_p c_{\mu p}^\sigma O_{pq}^{\sigma, \eta}, \quad (3.85)$$

$$c_{\mu q}^{\sigma, \eta*} = \sum_p c_{\mu p}^{\sigma*} O_{pq}^{\sigma, \eta*} \quad (3.86)$$

berechnet werden. Die Koeffizienten $O_{pq}^{\sigma, \eta}$ werden im Rahmen der sogenannten *Coupled-Perturbed-Hartree-Fock*- (CPHF-) [259–262] oder, für DFT-Rechnungen, *Coupled-Perturbed-Kohn-Sham*-Gleichungen (CPKS-Gleichungen) erhalten. [10,24,263,264]

Für die praktische Berechnung ist es üblich, $O_{pq}^{\sigma, \eta}$ in die Blöcke $O_{ij}^{\sigma, \eta}$, $O_{ai}^{\sigma, \eta}$ und $O_{ab}^{\sigma, \eta}$ zu zerlegen. Für Rechnungen mit HF und DFT sind nur die ersten beiden Blöcke relevant, da die gestörten virtuellen MOs nicht zur gestörten SCF-Dichtematrix in Gl. (3.84) beitragen. Im Kontext von MP2 wird $O_{ab}^{\sigma, \eta}$ allerdings für die Berechnung von $\epsilon_{ab}^{B_u}$ in Gl. (3.31) und Gl. (3.32) benötigt. Ausdrücke für $O_{pq}^{\sigma, \eta}$ lassen sich unter Ableitung der Gl. (2.16) und der Orthonormalitätsbedingung der MOs

$$c^{\sigma, \dagger} S c^\sigma = 1 \quad (3.87)$$

erhalten. Die Ableitung von Gl. (2.16) liefert

$$\sum_\nu \left[F_{\mu\nu}^{\sigma, \eta} c_{\nu q}^\sigma + F_{\mu\nu}^\sigma c_{\nu q}^{\sigma, \eta} \right] = \sum_{\nu r} \left[S_{\mu\nu}^\eta c_{\nu r}^\sigma \epsilon_{rq}^\sigma + S_{\mu\nu} c_{\nu r}^{\sigma, \eta} \epsilon_{rq}^\sigma + S_{\mu\nu} c_{\nu r}^\sigma \epsilon_{rq}^{\sigma, \eta} \right]. \quad (3.88)$$

Wird von links mit $c_{\mu p}^{\sigma*}$ multipliziert, über alle μ summiert und Gl. (3.85) eingesetzt, ergibt sich

$$F_{pq}^{\sigma, \eta} + \sum_s F_{ps}^\sigma O_{sq}^{\sigma, \eta} = \sum_r \left[S_{pr}^{\sigma, \eta} \epsilon_{rq}^\sigma + S_{pr}^\sigma \epsilon_{rq}^{\sigma, \eta} \right] + \sum_{sr} S_{ps}^\sigma O_{sr}^{\sigma, \eta} \epsilon_{rq}^\sigma, \quad (3.89)$$

wobei

$$S_{pq}^{\sigma, \eta} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^{\sigma*} S_{\mu\nu}^\eta c_{\nu q}^\sigma, \quad F_{pq}^{\sigma, \eta} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^{\sigma*} F_{\mu\nu}^\eta c_{\nu q}^\sigma. \quad (3.90)$$

Für die kanonische Lösung der HF- oder KS-Gleichungen gilt

$$F_{pq}^\sigma = \epsilon_{pq}^\sigma = \delta_{pq} \epsilon_p^\sigma. \quad (3.91)$$

Wird zudem die Orthonormalität der MOs über $S_{pq}^\sigma = \delta_{pq}$ berücksichtigt, lässt sich Gl. (3.89) schreiben als

$$F_{pq}^{\sigma,\eta} + \epsilon_p^\sigma O_{pq}^{\sigma,\eta} = S_{pq}^{\sigma,\eta} \epsilon_q^\sigma + \epsilon_{pq}^{\sigma,\eta} + O_{pq}^{\sigma,\eta} \epsilon_q^\sigma. \quad (3.92)$$

Hierbei ist wichtig zu unterscheiden, dass $F_{pq}^{\sigma,\eta}$ eine Transformation der in der AO-Basis abgeleiteten Fockmatrix in die MO-Basis darstellt, während $\epsilon_{pq}^{\sigma,\eta}$ die komplette Ableitung der Fockmatrix in der MO-Basis ist. Für die Berechnung des Blocks $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ wird gefordert, dass das Brillouin-Theorem^[123,124] auch für die gestörten MOs mit

$$\epsilon_{ai}^{\sigma,\eta} = 0 \quad (3.93)$$

gilt, sodass

$$O_{ai}^{\sigma,\eta} = \frac{F_{ai}^{\sigma,\eta} - S_{ai}^{\sigma,\eta} \epsilon_i^\sigma}{\epsilon_i^\sigma - \epsilon_a^\sigma}. \quad (3.94)$$

Für die Berechnung von $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ und $O_{ab}^{\sigma,\eta}$ kann analog die Kanonizität der gestörten Fockmatrix in der MO-Basis gefordert werden, sodass

$$\epsilon_{pq}^{\sigma,\eta} = \delta_{pq} \epsilon_p^{\sigma,\eta}. \quad (3.95)$$

Daraus folgen die Ausdrücke

$$O_{ij}^{\sigma,\eta} = \frac{F_{ij}^{\sigma,\eta} - S_{ij}^{\sigma,\eta} \epsilon_j^\sigma}{\epsilon_j^\sigma - \epsilon_i^\sigma}, \quad (3.96)$$

$$O_{ab}^{\sigma,\eta} = \frac{F_{ab}^{\sigma,\eta} - S_{ab}^{\sigma,\eta} \epsilon_b^\sigma}{\epsilon_b^\sigma - \epsilon_a^\sigma}, \quad (3.97)$$

die aufgrund des Orbitalenergienenners allerdings numerisch instabil werden können. Eine Anwendung des kanonischen Ansatzes für $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ findet sich bei der Berechnung von NMR-Abschirmungstensoren mit MP2, wie in Kap. 5.2 beschrieben. Der für HF und DFT übliche Weg für die Berechnung von $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ ergibt sich aus der Ableitung von Gl. (3.87)

$$O_{qp}^{\sigma,\eta*} + S_{pq}^{\sigma,\eta} + O_{pq}^{\sigma,\eta} = 0. \quad (3.98)$$

Für $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ (und $O_{ab}^{\sigma,\eta}$ im Fall von MP2) kann statt Gl. (3.95) gefordert werden, dass $O_{ij}^{\sigma,\eta} = O_{ji}^{\sigma,\eta*}$ und $O_{ab}^{\sigma,\eta} = O_{ba}^{\sigma,\eta*}$. Daraus folgt

$$O_{ij}^{\sigma,\eta} = -\frac{1}{2} S_{ij}^{\sigma,\eta}, \quad (3.99)$$

$$O_{ab}^{\sigma,\eta} = -\frac{1}{2} S_{ab}^{\sigma,\eta}. \quad (3.100)$$

Mit Hilfe von Gl. (3.98) lässt sich zudem aus Gl. (3.92) die Definition

$$\epsilon_{pq}^{\sigma,\eta} = F_{pq}^{\sigma,\eta} + \epsilon_p^\sigma O_{pq}^{\sigma,\eta} + \epsilon_q^\sigma O_{qp}^{\sigma,\eta*} \quad (3.101)$$

für die abgeleitete Fockmatrix in der MO-Basis ableiten, welche in Gl. (3.31) und (3.32) auftaucht.

Für die Berechnung von $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ über Gl. (3.94) werden die abgeleiteten Integrale $S_{\mu\nu}^\eta$ und $F_{\mu\nu}^{\sigma,\eta}$ benötigt. Dabei hängt $S_{\mu\nu}^\eta$ nicht von den Orbitalrotationskoeffizienten ab. Die Ableitung $F_{\mu\nu}^{\sigma,\eta}$ von Gl. (2.66) für eine KS-Rechnung lässt sich als

$$F_{\mu\nu}^{\sigma,\eta} = h_{\mu\nu}^\eta + \sum_{\kappa\lambda} \left[P_{\kappa\lambda}^\eta (\mu\nu|\kappa\lambda) + P_{\kappa\lambda} \frac{\partial(\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial\eta} - a_X \left(P_{\kappa\lambda}^{\sigma,\eta} (\mu\lambda|\kappa\nu) + P_{\kappa\lambda}^\sigma \frac{\partial(\mu\lambda|\kappa\nu)}{\partial\eta} \right) \right] + \frac{\partial V_{XC,\mu\nu}^\sigma}{\partial B_u} \quad (3.102)$$

schreiben und hängt über die abgeleitete Dichtematrix $P_{\kappa\lambda}^{\sigma,\eta}$ (Gl. (3.84)–(3.86)) sowohl von $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ als auch von $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ ab. Wählt man $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ nach Gl. (3.99) ist $O_{ij}^{\sigma,\eta}$ im Gegensatz zu $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ unabhängig von der gestörten Dichtematrix. Daher ist es sinnvoll, die Berechnung von $P_{\mu\nu}^{\sigma,\eta}$ aufzutrennen über

$$P_{\mu\nu}^{\sigma,\eta}[O_{ji}^{\sigma,\eta}] = \sum_{ij} \left[c_{\mu j}^{\sigma*} O_{ji}^{\sigma,\eta*} c_{\nu i}^\sigma + c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu j}^\sigma O_{ji}^{\sigma,\eta} \right] = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \left[c_{\mu j}^{\sigma*} S_{ji}^{\sigma,\eta*} c_{\nu i}^\sigma + c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu j}^\sigma S_{ji}^{\sigma,\eta} \right], \quad (3.103)$$

$$P_{\mu\nu}^{\sigma,\eta}[O_{ai}^{\sigma,\eta}] = \sum_{ia} \left[c_{\mu a}^{\sigma*} O_{ai}^{\sigma,\eta*} c_{\nu i}^\sigma + c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu a}^\sigma O_{ai}^{\sigma,\eta} \right]. \quad (3.104)$$

An dieser Stelle soll genauer auf die hier betrachtete Ableitung nach dem externen Magnetfeld $\vec{B}$ eingegangen werden.^[9,10,18,251] Im Fall einer Störung durch ein externes Magnetfeld sind die gestörten MO-Koeffizienten imaginär, sodass $c_{\mu i}^{\sigma,B_u*} = -c_{\mu i}^{\sigma,B_u}$. Für reelle MOs wird damit eine imaginäre, rein antisymmetrische Dichtematrix der Form

$$P_{\mu\nu}^{\sigma,B_u} = \sum_i \left[c_{\mu i}^{\sigma,B_u} c_{\nu i}^{\sigma,B_u*} - c_{\mu i}^{\sigma,B_u*} c_{\nu i}^{\sigma,B_u} \right] \quad (3.105)$$

erhalten. Die Kontraktion dieser Dichte mit dem symmetrischen Coulomb-Integral $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ in Gl. (3.102) ist null. Dies gilt nicht für die Kontraktion mit dem asymmetrischen Austauschterm, welcher, wie bereits in Kap. 2.4.3 erwähnt, in einen symmetrischen und antisymmetrischen Beitrag zerlegt werden kann. Aus Symmetriegründen verschwindet auch die Kontraktion von $P_{\kappa\lambda}$ mit $(\mu\nu|\frac{\partial(\kappa\lambda)}{\partial B_u})$, sodass die nach B_u abgeleitete Fockmatrix über

$$F_{\mu\nu}^{\sigma,B_u} = h_{\mu\nu}^{B_u} + \sum_{\kappa\lambda} \left[P_{\kappa\lambda} \left(\frac{\partial\mu\nu}{\partial B_u} | \kappa\lambda \right) - a_X \left(P_{\kappa\lambda}^{\sigma,B_u} (\mu\lambda|\kappa\nu) + P_{\kappa\lambda}^\sigma \frac{\partial(\mu\lambda|\kappa\nu)}{\partial B_u} \right) \right] + \frac{\partial V_{XC,\mu\nu}^\sigma}{\partial B_u} \quad (3.106)$$

berechnet wird. Die Ableitung der Zweielektronen-Integrale in der AO-Basis ist gegeben über

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial B_u} &= \left(\frac{\partial(\mu\nu)}{\partial B_u} | \kappa\lambda \right) + (\mu\nu | \frac{\partial(\kappa\lambda)}{\partial B_u}) \\ &= \frac{i}{2c} \left[(\mu\nu | \frac{(\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r}_1)_u}{r_{12}} | \kappa\lambda) + (\mu\nu | \frac{(\vec{R}_{\kappa\lambda} \times \vec{r}_2)_u}{r_{12}} | \kappa\lambda) \right], \end{aligned} \quad (3.107)$$

da die Atomorbitale als GIAOs vom Magnetfeld abhängen. Für $S_{\mu\nu}^{B_u}$ in Gl. (3.94) und Gl. (3.99) gilt entsprechend

$$S_{\mu\nu}^{B_u} = \frac{i}{2c} \langle \mu | (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r})_u | \nu \rangle . \quad (3.108)$$

Für die Berechnung von $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ wird Gl. (3.106) in Gl. (3.94) eingesetzt. Nach Auftrennen der gestörten Dichtematrix über Gl. (3.103) und (3.104) werden in einer üblichen Schreibweise auf der Linken-Hand-Seite (LHS) die Beiträge gesammelt, welche von $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ abhängen. Auf der Rechten-Hand-Seite (RHS) werden hingegen die von $O_{ai}^{\sigma,\eta}$ unabhängigen Beiträge gesammelt. Damit ergibt sich in der MO-Basis die Gleichung für O_{ai}^{σ,B_u} in ihrer geläufigen Form mit^[225,264]

$$(\epsilon_i^\sigma - \epsilon_a^\sigma) O_{ai}^{\sigma,B_u} - G_{ai}[O_{bj}^{\sigma,B_u}] = F_{ai}^{\prime\sigma,B_u}[\mathbf{P}] - \epsilon_i^\sigma S_{ai}^{\sigma,B_u} + G_{ai}[O_{jk}^{\sigma,B_u}] , \quad (3.109)$$

wobei

$$G_{ai}[O_{bj}^{\sigma,B_u}] = -a_X \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma*} c_{\nu i}^\sigma \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}^{\sigma,B_u} [O_{bj}^{\sigma,B_u}] (\mu\lambda|\kappa\nu) , \quad (3.110)$$

$$G_{ai}[O_{jk}^{\sigma,B_u}] = -a_X \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma*} c_{\nu i}^\sigma \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}^{\sigma,B_u} [O_{jk}^{\sigma,B_u}] (\mu\lambda|\kappa\nu) , \quad (3.111)$$

$$F_{ai}^{\prime\sigma,B_u}[\mathbf{P}] = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma*} c_{\nu i}^\sigma \left(h_{\mu\nu}^{B_u} + \sum_{\kappa\lambda} \left[P_{\kappa\lambda} \left(\frac{\partial(\mu\nu)}{\partial B_u} | \kappa\lambda \right) - a_X P_{\kappa\lambda}^\sigma \frac{\partial(\mu\lambda|\kappa\nu)}{\partial B_u} \right] + \frac{\partial V_{XC,\mu\nu}^\sigma}{\partial B_u} \right) . \quad (3.112)$$

Dabei werden auf der RHS Beiträge gesammelt, welche explizit von der Art der Störung abhängen, während die Formulierung der LHS grundsätzlich unabhängig von der Störung gültig ist. Lediglich die Symmetrie der resultierenden Terme führt zu Unterschieden abhängig von der betrachteten Störung.

Gl. (3.109) wird in der Praxis für $a_X \neq 0$ iterativ gelöst^[261,262,264–268] (siehe auch Kap. 4.2). Wird ein DFT-Funktional ohne HF-Austausch verwendet, verschwindet $G_{ai}[O_{bj}^{\sigma,B_u}]$ und die Koeffizienten lassen sich ohne iteratives Verfahren direkt über Gl. (3.94) berechnen. Für meta-GGAs ist allerdings zu beachten, dass die kinetische Energiedichte τ unter Einführung eines Vektorpotentials abhängig vom Eichursprung wird. Ein Weg, die Unabhängigkeit vom Eichursprung zu erhalten, ist eine Generalisierung der kinetischen Energiedichte über^[269–272]

$$\tilde{\tau}^\sigma = \tau^\sigma - \frac{|\vec{j}_p^\sigma|^2}{2\rho^\sigma} \quad (3.113)$$

mit der paramagnetischen Stromdichte

$$\vec{j}_p^\sigma = -\frac{i}{2} \sum_i \left[\phi_i^{\sigma*} \vec{\nabla} \phi_i^\sigma - \phi_i^\sigma \vec{\nabla} \phi_i^{\sigma*} \right] = \text{Re} \sum_i \phi_i^{\sigma*} \vec{\nabla} \phi_i^\sigma . \quad (3.114)$$

Die Berücksichtigung von $\tilde{\tau}^\sigma$ bei $\frac{\partial V_{XC,\mu\nu}^\sigma}{\partial B_u}$ führt zu Beiträgen auf der LHS, welche aus der Antwort der paramagnetischen Stromdichte resultieren. In diesem Fall wird für Funktionale, die von der

kinetischen Energiedichte abhängen, ein iteratives Verfahren notwendig.^[225,272,273] Ein anderer geläufiger Ansatz im Fall von externen Magnetfeldern ist die Generalisierung über^[272,274]

$$\tilde{\tau}^\sigma = \tau^\sigma + \frac{1}{c} \vec{j}_p^\sigma \vec{A}_O^B + \frac{1}{2c^2} |\vec{A}_O^B|^2 \rho^\sigma. \quad (3.115)$$

Verwendung von Gl. (3.115) führt nicht zu Beiträgen auf der LHS. Allerdings ist es schwer, diesen Ausdruck z. B. im Bezug auf Spin-Bahn-Störungen zu verallgemeinern. Entsprechend wäre es notwendig, ein Vektorpotential $\vec{A}$ für jede spezifische Störung zu konstruieren.^[225]

Wird $h_{\mu\nu}^{B_u}$ im Rahmen von X2C berechnet, muss wie für $h_{\mu\nu}^{+, \mu N, w}$ die Ableitung der Matrizen $\mathbf{X}$ und $\mathbf{R}$ über

$$\mathbf{h}^{+, B_u} = \mathbf{R}^{\dagger, B_u} \mathbf{L} \mathbf{R} + \mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{L}^{B_u} \mathbf{R} + \mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{L} \mathbf{R}^{B_u} \quad (3.116)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{B_u} = & \mathbf{V}^{B_u} + \mathbf{\Pi}^{\dagger, B_u} \mathbf{X} + \mathbf{T} \mathbf{X}^{B_u} + \mathbf{X}^{\dagger, B_u} \mathbf{T} + \mathbf{X}^{\dagger} \mathbf{\Pi}^{B_u} + \mathbf{X}^{\dagger, B_u} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} \\ & + \mathbf{X}^{\dagger} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^{0, B_u} - \mathbf{T}^{B_u} \right) \mathbf{X} + \mathbf{X}^{\dagger} \left(\frac{1}{4c^2} \mathbf{W}^0 - \mathbf{T} \right) \mathbf{X}^{B_u} \end{aligned} \quad (3.117)$$

berücksichtigt werden. Die Integralausdrücke für die einzelne Terme finden sich in Referenz [82]. Im nichtrelativistischen Fall wird

$$h_{\mu\nu}^{B_u} = \frac{i}{2c} \langle \chi_\mu | (\vec{R}_{\mu\nu} \times \vec{r})_u \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \frac{1}{2c} \langle \chi_\mu | (\vec{r}_\nu \times \vec{p})_u | \chi_\nu \rangle \quad (3.118)$$

erhalten, wobei $\hat{h}$ der nichtrelativistische Eielektronen-Hamiltonoperator ist.

3.9.2 Antwortgleichungen für die Spin-Bahn-Störung

Ähnlich wie das Magnetfeld führt die Spin-Bahn-Störung^[21,22,62] zu einer imaginären und antisymmetrischen gestörten Dichtematrix, solange die Dichtematrix nur für einen Spin, und nicht für einen Spin-Flip-Fall wie in Kap. 3.9.3, betrachtet wird. Allerdings unterscheiden sich die CPKS-Ausdrücke insofern, als dass die Basisfunktionen nicht von der Störung abhängen. Damit verschwindet der Beitrag von $S_{pq}^{\sigma, u}$, und $F_{ai}^{\prime \sigma, u}$ vereinfacht sich zu

$$F_{ai}^{\prime \sigma, u}[\mathbf{P}] = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma*} c_{\nu i}^{\sigma} h_{\mu\nu}^u, \quad (3.119)$$

wobei $V_{XC, \mu\nu}^{\sigma}$ ebenfalls keinen Beitrag liefert. Es wird die Gleichung

$$(\epsilon_i^{\sigma} - \epsilon_a^{\sigma}) O_{ai}^{\sigma, u} - G_{ai}[O_{bj}^{\sigma, u}] = F_{ai}^{\prime \sigma, u}[\mathbf{P}] \quad (3.120)$$

erhalten, wobei $G_{ai}[O_{bj}^{\sigma,u}]$ von der gestörten Dichtematrix

$$P_{\mu\nu}^{\sigma,u}[O_{ai}^{\sigma,u}] = \sum_{ia} \left[c_{\mu a}^{\sigma*} O_{ai}^{\sigma,u*} c_{\nu i}^{\sigma} + c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu a}^{\sigma} O_{ai}^{\sigma,u} \right] \quad (3.121)$$

abhängt. Im Vergleich zu Gl. (3.109) ändert sich also lediglich die RHS. Wird die paramagnetische Stromdichte über die generalisierte kinetische Energiedichte aus Gl. (3.113) berücksichtigt, kommt es wie bei der Magnetfeldstörung zu zusätzlichen Beiträgen auf der LHS.^[84,116]

Wie bereits mehrfach erwähnt, lässt sich die Spin-Bahn-Störung im X2C-Formalismus über die imaginäre und antisymmetrische Matrix

$$h_{\mu\nu}^u = \frac{i}{4c^2} \sum_{\kappa\lambda} U_{\mu\kappa}^{\text{SL},\dagger} \langle \chi_{\kappa} | (\vec{p} \hat{V} \times \vec{p})_u | \chi_{\lambda} \rangle U_{\lambda\nu}^{\text{SL}} \quad (3.122)$$

ausdrücken. Anders als z. B. in Gl. (3.49) wird hier die Antwort von U auf die Spin-Bahn-Störung vernachlässigt. Eine Berücksichtigung der resultierenden Terme ist in der *Supporting Information* (SI) von Referenz [84] beschrieben. Da allerdings ein sehr geringer Effekt auf berechnete HFC- und g-Tensoren beobachtet wurde, wird im Rahmen dieser Arbeit die Antwort von U nie berücksichtigt. Alternativ zu Gl. (3.122) kann auch der entsprechende (m)SNSO- oder SOMF-Ausdruck verwendet werden.

3.9.3 Antwortgleichungen für den Spin-Flip-Beitrag zur ZFS

Die CPKS-Gleichungen für die Berechnung der Koeffizienten $O_{ai}^{\sigma'\sigma,u}$, welche für den Spin-Flip-Beitrag zu D^{SO} benötigt werden, haben die Form^[22]

$$(\epsilon_i^{\sigma'} - \epsilon_a^{\sigma'}) O_{ai}^{\sigma'\sigma,u} - G_{ai}[O_{bj}^{\sigma'\sigma,u}, O_{bj}^{\sigma\sigma',u}] = F_{ai}^{\sigma'\sigma,u}[\mathbf{P}] \quad (3.123)$$

mit

$$F_{ai}^{\sigma'\sigma,u}[\mathbf{P}] = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma'*} c_{\nu i}^{\sigma} h_{\mu\nu}^u, \quad (3.124)$$

$$G_{ai}[O_{bj}^{\sigma'\sigma,u}, O_{bj}^{\sigma\sigma',u}] = -a_X \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma'*} c_{\nu i}^{\sigma} \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}^{\sigma\sigma',u}[O_{bj}^{\sigma'\sigma,u}, O_{bj}^{\sigma\sigma',u}](\mu\lambda|\kappa\nu), \quad (3.125)$$

$$P_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',u}[O_{ai}^{\sigma'\sigma,u}, O_{ai}^{\sigma\sigma',u}] = \sum_{i\sigma'a\sigma} c_{\mu a}^{\sigma*} O_{ai}^{\sigma\sigma',u*} c_{\nu i}^{\sigma'} + \sum_{i\sigma'a\sigma'} c_{\mu i}^{\sigma*} c_{\nu a}^{\sigma'} O_{ai}^{\sigma'\sigma,u}. \quad (3.126)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Dichte in Gl. (3.126) zwar imaginär, aber trotzdem asymmetrisch ist. Unter Berücksichtigung der komplexen Konjugation gilt

$$P_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',u}[O_{ai}^{\sigma'\sigma,u}, O_{ai}^{\sigma\sigma',u}] = \sum_{i\sigma'a\sigma'} c_{\mu i}^{\sigma} c_{\nu a}^{\sigma'} O_{ai}^{\sigma'\sigma,u} - \sum_{i\sigma'a\sigma} c_{\mu a}^{\sigma} O_{ai}^{\sigma\sigma',u*} c_{\nu i}^{\sigma'}. \quad (3.127)$$

Gl. (3.125) wird deshalb in der Praxis in einen symmetrischen und antisymmetrischen Beitrag zerlegt, wie in Kap. 2.4.3 gezeigt. Der Coulomb-Beitrag aus Gl. (3.102) entfällt trotzdem. Dies zeigt sich, wenn der Beitrag in der MO-Basis ausformuliert wird. Es gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma' *} c_{\nu i}^{\sigma} \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}^{\sigma\sigma',u} [O_{bj}^{\sigma'\sigma,u}, O_{bj}^{\sigma\sigma',u}] (\mu\nu|\kappa\lambda) = \\ \sum_{j^{\sigma'} b^{\sigma}} O_{bj}^{\sigma\sigma',u*} (a^{\sigma'} i^{\sigma} | b^{\sigma} j^{\sigma'}) + \sum_{j^{\sigma} b^{\sigma'}} O_{bj}^{\sigma'\sigma,u} (a^{\sigma'} i^{\sigma} | j^{\sigma} b^{\sigma'}). \end{aligned} \quad (3.128)$$

Aufgrund der Spinorthogonalität fallen die Beiträge in Gl. (3.128) weg. Im Gegensatz dazu ergibt sich für den Austauschterm

$$\begin{aligned} - \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma' *} c_{\nu i}^{\sigma} \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}^{\sigma\sigma',u} [O_{bj}^{\sigma'\sigma,u}, O_{bj}^{\sigma\sigma',u}] (\mu\lambda|\kappa\nu) = \\ - \sum_{j^{\sigma'} b^{\sigma}} O_{bj}^{\sigma\sigma',u*} (a^{\sigma'} j^{\sigma'} | b^{\sigma} i^{\sigma}) - \sum_{j^{\sigma} b^{\sigma'}} O_{bj}^{\sigma'\sigma,u} (a^{\sigma'} b^{\sigma'} | j^{\sigma} i^{\sigma}). \end{aligned} \quad (3.129)$$

Neben dem Coulombbeitrag verschwinden ebenfalls alle Beiträge, welche aus dem Austausch-Korrelations-Potential resultieren.^[21,22,116]

4 Implementierung der Nullfeldaufspaltung

4.1 Verweis auf verwendete Vorarbeiten

Sowohl die Implementierung der Nullfeldaufspaltung als auch die in Kapitel 5 beschriebene Implementierung des NMR-Abschirmungstensors mit RI-MP2 erfolgten in einer Entwicklerversion des Quantenchemieprogrammpakets TURBOMOLE.^[86–90] Entsprechend konnte in großem Umfang auf vorhandene Programminfrastruktur und Routinen zur Berechnung von Integralen zurückgegriffen werden. Die Implementierungen erfolgten im Modul `mpshift`.^[82–84,106,262,275] Die genutzten Routinen für das Lösen der CPKS-Gleichungen wurden im Rahmen der vorangegangenen Dissertation von Kevin Reiter^[251] entwickelt. Die skalarrelativistische Berechnung von NMR-Abschirmungstensen wurde im Rahmen von Referenz [82] in TURBOMOLE eingebaut. Eine Erweiterung auf den *Unrestricted Kohn-Sham*-Formalismus (UKS-Formalismus) und eine erste pNMR-Implementierung mit skalarem HFC-Tensor erfolgte im Rahmen von Referenz [83]. Die bereits vorhandenen Integralroutinen für die Spin-Bahn-Störung im X2C-Formalismus unter Berücksichtigung der *Picture-Change Correction* und der (m)SNSO-Ansätze basieren auf den Referenzen [84, 230, 276]. Die Integralroutinen sind mit OpenMP^[277,278] parallelisiert. Die in TURBOMOLE vorhandenen SOMF-Integrale wurden im Rahmen von Referenz [279] implementiert. Die Routinen zur seminumerischen Integration basieren auf Referenz [167]. Die Einelektronen-Spin-Dipol-Integrale, welche für die seminumerische Berechnung der entsprechenden Zweielektronen-Integrale für D^{SD} benötigt werden, wurden im Rahmen von Referenz [280] implementiert.

4.2 Davidson-Verfahren für das Lösen der CPKS-Gleichungen

Die in Kapitel 3.9 dargestellten CPKS-Gleichungen (siehe Gl. (3.109), (3.120) und (3.123)) lassen sich allgemein als Matrixgleichung der Form

$$AO = B \quad (4.1)$$

schreiben, wobei A die Zweielektronen-Integrale der LHS, sowie die Orbitalenergiedifferenz ($\epsilon_i - \epsilon_a$) enthält. O beinhaltet die Orbitalrotationskoeffizienten O_{ai}^η und in B werden die Terme der RHS gesammelt. Im Rahmen des Davidson-Verfahrens^[265–268] wird diese Gleichung in einem Vektorunterraum V näherungsweise gelöst. Dabei wird der Vektorraum iterativ immer weiter vergrößert, bis die Norm des Residuums

$$r = AO - B \quad (4.2)$$

einen gewählten Schwellwert r^{tol} unterschreitet. Da bei der Implementierung von D^{SO} die wesentliche Arbeit in der Erweiterung der vorhandenen Programminfrastruktur für das Lösen der CPKS-Gleichungen in TURBOMOLE bestand, ist in Abb. 4.1 das Davidson-Verfahren skizziert, wie es für die Berechnung der Magnetfeld- und Spin-Bahn-Störung in TURBOMOLE bereits vorhanden war. Der Übersichtlichkeit halber werden keine Spin-Indizes, kartesischen Komponenten oder Störindizes angegeben. Der dargestellte Algorithmus kann für mehrere Spins und kartesische Komponenten parallel durchgeführt werden. Dabei sind $\mathbf{w}_q$ und $\mathbf{v}_q$ Matrizen der Größe $N_{\text{virt}} \times N_{\text{occ}}$, die in den Matrizen $\mathbf{W}$ und $\mathbf{V}$ gesammelt werden. $\vec{x}^{(q)}$ und $\vec{b}^{(q)}$ sind Vektoren der Länge q und $\mathbf{a}^{(q)}$ ist eine Matrix der Größe $q \times q$.

Berechne die RHS $\mathbf{B}$ und deren Norm. Falls die Norm über 10 a.u. liegt, wird bei den folgenden Operationen von einer normierten RHS ausgegangen.

Berechne präkonditionierten Startvektor $\mathbf{v}_1$ aus der RHS über $v_{ai,1} = \frac{B_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a}$

Schleife über Unterraumdimension $q = 1, \dots, q_{\text{max}}$

Berechne $\mathbf{w}_q = \mathbf{A}\mathbf{v}_q$ und füge es zu $\mathbf{W}$ hinzu

Berechne die Projektion der RHS auf den Unterraum $\vec{b}^{(q)} = \mathbf{V}^T \mathbf{B}$

Berechne die Projektion der LHS auf den Unterraum $\mathbf{a}^{(q)} = \mathbf{W}^T \mathbf{V}$

Löse die Matrixgleichung $\mathbf{a}^{(q)} \vec{x}^{(q)} = \vec{b}^{(q)}$ im Unterraum

Berechne das Residuum $\mathbf{r}^{(q)} = \mathbf{W} \vec{x}^{(q)} - \mathbf{B}$ und die Norm $\|\mathbf{r}^{(q)}\| = \sqrt{\mathbf{r}^{(q),T} \mathbf{r}^{(q)}}$

Falls $\|\mathbf{r}^{(q)}\| \leq r^{\text{tol}}$: Berechne Lösung $\mathbf{O} = \mathbf{V} \vec{x}^{(q)}$ und beende das Verfahren

Konstruiere neuen Vektor $\tilde{\mathbf{v}}_{q+1} = \frac{\mathbf{r}^{(q)}}{\epsilon_i - \epsilon_a}$

Normiere $\tilde{\mathbf{v}}_{q+1}$

Projiziere bisherige Vektoren heraus, sodass $\mathbf{v}_{q+1} = \tilde{\mathbf{v}}_{q+1} - \mathbf{V}(\mathbf{V}^T \tilde{\mathbf{v}}_{q+1})$

Normiere $\mathbf{v}_{q+1}$ und füge es zu $\mathbf{V}$ hinzu

Beende Schleife über q

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Davidson-Verfahrens für das Lösen der CPKS-Gleichungen.

4.3 Spin-Bahn-Beitrag für einen Spin

Für die Berechnung der Beiträge $D^{\text{SO},\sigma}$ über Gl. (3.72) werden die Orbitalrotationskoeffizienten $O_{ai}^{\sigma,w}$ für die Spin-Bahn-Störung, sowie die Spin-Bahn-Matrixelemente $h_{\mu\nu}^u$ gebraucht. Die Koeffizienten $O_{ai}^{\sigma,w}$ werden ebenfalls für die Berechnung des HFC-Tensors benötigt, wie in Kapitel 3.5 beschrieben. Eine Implementierung zur Berechnung dieser Größe im X2C-Formalismus erfolgte bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit,^[85] siehe auch Referenz [84]. Die Summe aus beiden Spinbeiträgen aus Gl. (3.72) lässt sich über die Kontraktion

$$D_{uw}^{\text{SO},\alpha} + D_{uw}^{\text{SO},\beta} = \frac{1}{S(S - \frac{1}{2})} \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^u P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(1),w} \quad (4.3)$$

ausdrücken, wobei die Größe $P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(1),w}$ definiert ist über

$$P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(1),w} = \sum_i c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^{\alpha,w} + \sum_i c_{\mu i}^\beta c_{\nu i}^{\beta,w} = \sum_{ia} c_{\mu i}^\alpha c_{\nu a}^\alpha O_{ai}^{\alpha,w} + \sum_{ia} c_{\mu i}^\beta c_{\nu a}^\beta O_{ai}^{\beta,w}. \quad (4.4)$$

Anders als $P_{\mu\nu}^{\sigma,w}$ in Gl. (3.121) ist diese Größe asymmetrisch. Für die Kontraktion in Gl. (4.3) wird aufgrund der Antisymmetrie von $h_{\mu\nu}^u$ nur der antisymmetrische Anteil

$$P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(1),w,-} = \frac{1}{2}(P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(1),w} - P_{\nu\mu}^{\text{ZFS},(1),w}) \quad (4.5)$$

verwendet. Eine Kontraktion wie in Gl. (4.3) wird ebenfalls für den g-Tensor in Gl. (3.58) benötigt, lediglich mit einer anderen Dichte. Auch dieser Beitrag war bereits in TURBOMOLE implementiert.^[84,85] Daher konnte Gl. (4.3) fast vollständig auf Grundlage der vorhandenen Programmstruktur berechnet werden. Lediglich Gl. (4.4) musste implementiert werden. In Abb. 4.2 wird der Algorithmus für die Berechnung von Gl. (4.3) im Rahmen des X2C-Ansatzes skizziert. Im nichtrelativistischen Fall fällt die Berechnung der Transformationsmatrizen U für Gl. (2.124) weg.

- Berechne die SO-Integrale $h_{\mu\nu}^w$ (Gl. (2.124)) für die RHS, optional im (m)SNSO- (Gl. (2.126)) oder SOMF-Ansatz (Gl. (2.134))
- Löse die CPKS-Gleichungen iterativ für die Berechnung von $O_{ai}^{\sigma,w}$
 - Berechne den Startvektor $\tilde{O}_{ai}^{\sigma,w}$ aus der RHS über

$$\tilde{O}_{ai}^{\sigma,w} = \frac{1}{\epsilon_i^\sigma - \epsilon_a^\sigma} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^\sigma h_{\mu\nu}^w c_{\nu i}^\sigma \quad (4.6)$$

Nutze alternativ den aktuellen Vektor im iterativen Verfahren

- Berechne $\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma,w}$ aus $\tilde{O}_{ai}^{\sigma,w}$, analog zu Gl. (3.121)
- Kontrahiere $\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma,w}$ mit den antisymmetrischen Zweielektronen-Integralen der LHS, analog zu Gl. (3.110), optional auch seminumerisch (Gl. (2.50)). Berechne den magnetischen Austausch-Korrelations-Kern für die Berücksichtigung der Stromdichteantwort (siehe z. B. Referenz [272]).
- Bilde die LHS in Gl. (3.120) für den aktuellen Vektor
- Löse die CPKS-Gleichungen im aktuellen Vektorunterraum
- Teste die Konvergenz anhand der Norm des Residuums
- **Falls konvergiert:** Berechne die Koeffizienten $O_{ai}^{\sigma,w}$
- **Falls nicht konvergiert:** Erweitere den Vektorraum und beginne eine weitere Iteration mit einem neuen $\tilde{O}_{ai}^{\sigma,w}$
- Berechne die Größe $P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(1),w}$ über Gl. (4.4) und bilde die Spur mit $h_{\mu\nu}^u$ *on the fly* (Gl. (4.3)), optional im (m)SNSO- oder SOMF-Ansatz

Abbildung 4.2: Algorithmus zur Berechnung der Beiträge D^σ zum ZFS-Tensor.

4.4 Spin-Flip-Spin-Bahn-Beitrag

Die Berechnung des Spin-Flip-Beitrags lässt sich als eine Kontraktion der Form

$$-(D_{uw}^{\text{SO},\alpha\beta} + D_{uw}^{\text{SO},\beta\alpha}) = -\frac{1}{S(S - \frac{1}{2})} \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^u P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(2),w} \quad (4.7)$$

ausdrücken. Die dichteartige Größe $P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(2),w}$ wird hierbei mit Hilfe der Koeffizienten $O_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$ definiert über

$$P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(2),w} = \sum_{i\alpha a\beta} c_{\mu i}^\alpha c_{\nu a}^\beta O_{ai}^{\beta\alpha,w} + \sum_{i\beta a\alpha} c_{\mu i}^\beta c_{\nu a}^\alpha O_{ai}^{\alpha\beta,w}. \quad (4.8)$$

Wie im vorherigen Fall gilt, dass von dieser asymmetrischen Größe für die Kontraktion in Gl. (4.7) nur der antisymmetrische Anteil verwendet wird.

Wie in Abschnitt 3.9.3 beschrieben, muss bei der Berechnung der Orbitalrotationskoeffizienten $O_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$ neben dem antisymmetrischen Austauschbeitrag ein symmetrischer Beitrag berücksichtigt werden, da die gestörte Dichtematrix $P_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',u}$ (Gl. (3.126)) asymmetrisch ist. In der Praxis bedeutet das, dass beim das Lösen der CPKS-Gleichungen gleichzeitig ein symmetrischer und antisymmetrischer Beitrag behandelt wird. Diese werden dann bei der Berechnung der kompletten LHS in Gl. (3.123) zusammengefasst. Hierfür musste der vorhandene Programmcode zum Lösen der CPKS-Gleichungen erweitert werden, da in diesem bisher nur antisymmetrische Matrizen berücksichtigt wurden. Die genutzten Integralroutinen hingegen waren schon auf die gleichzeitige Verarbeitung symmetrischer und antisymmetrischer Größen ausgelegt.

Die Berechnung der Spin-Flip-Beiträge lässt sich analog zu den Beiträgen für einen Spin mit den in Abb. 4.3 gezeigten Schritten zusammenfassen. Wieder ist zu beachten, dass die Berechnung für beide Spin-Flip-Beiträge und für alle drei kartesischen Richtungen parallel erfolgt. Anders als bei $O_{ai}^{\sigma,w}$ treten die Orbitalrotationen gekoppelt voneinander auf, wie aus Gl. (3.127) ersichtlich wird. In der Implementierung erfolgt die Berechnung der Spin-Flip-Beiträge im Anschluss an die Berechnung der Beiträge für einen Spin, sodass die Integrale für die RHS in der AO-Basis wiederverwendet werden können.

- Verwende die vorher berechneten $h_{\mu\nu}^w$ als RHS
- Löse die CPKS-Gleichungen iterativ für die Berechnung von $O_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$
 - Berechne den Startvektor $\tilde{O}_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$ aus der RHS über

$$\tilde{O}_{ai}^{\sigma'\sigma,w} = \frac{1}{\epsilon_i^\sigma - \epsilon_a^{\sigma'}} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^{\sigma'} h_{\mu\nu}^w c_{\nu i}^\sigma \quad (4.9)$$

Nutze alternativ den aktuellen Vektor im iterativen Verfahren

- Berechne $\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',w}$ aus $\tilde{O}_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$ und $\tilde{O}_{ai}^{\sigma\sigma',w}$, analog zu Gl. (3.127), und zerlege $\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',w}$ in den symmetrischen ($\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',w,+}$) und antisymmetrischen ($\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',w,-}$) Teil
- Kontrahiere $\tilde{P}_{\mu\nu}^{\sigma\sigma',w}$ mit den Zweielektronen-Integralen der LHS analog zu Gl. (3.125), getrennt nach symmetrischem und antisymmetrischem Teil (siehe auch Gl. (2.47)–(2.48)), optional auch seminumerisch (Gl. (2.49)–(2.50)). Der magnetische Austausch-Korrelations-Kern wird nicht berechnet.
- Bilde die LHS in Gl. (3.123) für den aktuellen Vektor
- Löse die CPKS-Gleichungen im aktuellen Vektorunterraum
- Test die Konvergenz anhand der Norm des Residuums
- **Falls konvergiert:** Berechne die Koeffizienten $O_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$
- **Falls nicht konvergiert:** Erweitere den Vektorraum und beginne eine weitere Iteration mit einem neuen $\tilde{O}_{ai}^{\sigma'\sigma,w}$
- Berechne die Größe $P_{\mu\nu}^{\text{ZFS},(2),w}$ über Gl. (4.8) und bilde die Spur mit $h_{\mu\nu}^u$ *on the fly* (Gl. (4.7)), optional im (m)SNSO- oder SOMF-Ansatz

Abbildung 4.3: Algorithmus zur Berechnung der Beiträge $D^{\sigma\sigma'}$ zum ZFS-Tensor.

4.5 Spin-Dipol-Beitrag

Die Berechnung des SD-Beitrags in einem seminumerischen Verfahren (Gl. (3.66)–(3.70)) wurde in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikation [116] das erste Mal untersucht. Die Implementierung basiert auf den seminumerischen Integrationsroutinen, welche im Kontext von Referenz [167] entwickelt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im vorhandenen Programmcode die Option eingefügt, statt $A_{\mu\nu}^g$ aus Gl. (2.42) $A_{\mu\nu,uv}^{\text{SD},g}$ aus Gl. (3.67) zu berechnen. Hierfür wurde die Programminfrastruktur im Hinblick darauf erweitert, dass sechs Integralbeiträge gleichzeitig verarbeitet werden. Aufgrund der Symmetrie von $A_{\mu\nu,uv}^{\text{SD},g}$ müssen nur sechs der neun Einträge der Matrix berücksichtigt werden.

Für eine effiziente Berechnung der seminumerischen Integration wird unter anderem ein Screening abhängig von der Größe des maximalen Dichtematrixelements für ein *Shell*-Paar von Basisfunktionen durchgeführt. Eine *Shell* meint dabei eine kontrahierte Basisfunktion mit all ihren kartesischen Komponenten. Standardmäßig werden nun *Shell*-Paare bei einem maximalen Dichtematrixelement

unter 10^{-14} vernachlässigt. Dieser Wert kann vom Nutzer verändert werden. Das Integrationsgitter basiert wie in Referenz [167] beschrieben auf den Gittern, welche ebenfalls für DFT verwendet werden.^[281,282] Aus Effizienzgründen wird standardmäßig ein sehr kleines Gitter der Größe -2 gewählt. Dies liefert immer noch sehr akkurate Ergebnisse, wie in Abschnitt 4.8 gezeigt wird.

Motiviert von Referenz [257] wurde zudem auf Grundlage bereits vorhandener Routinen die Möglichkeit eingebunden, *Unrestricted Natural Orbitals* (kurz UNOs) zu berechnen und bei der Berechnung des SD-Terms statt der SCF-Spindichte zu verwenden. Dies wird im Folgenden als UNO-Methode bezeichnet. Hierfür wird zunächst die Dichtematrix transformiert über

$$\tilde{P} = S^{1/2} P S^{1/2}. \quad (4.10)$$

Dies entspricht einer Darstellung der Dichtematrix in der Basis von orthonormalen Basisfunktionen $\{\tilde{\chi}_\mu\}$, welche aus dem nichtorthonormalen Satz über^[123]

$$\tilde{\chi}_\mu = \sum_{\kappa} \chi_{\kappa} S_{\kappa\mu}^{-1/2} \quad (4.11)$$

berechnet werden. Die Berechnung von $S_{\kappa\mu}^{-1/2}$ und $S_{\kappa\mu}^{1/2}$ erfolgt aus den unitären Eigenvektoren V und Eigenwerten s der Überlappungsmatrix S über

$$S^{-1/2} = V s^{-1/2} V^\dagger, \quad (4.12)$$

$$S^{1/2} = V s^{1/2} V^\dagger. \quad (4.13)$$

Nach Lösen der Eigenwertgleichung für die transformierte Dichtematrix

$$\tilde{P} \tilde{c}^{\text{NO}} = \tilde{c}^{\text{NO}} n \quad (4.14)$$

werden die MO-Koeffizienten der NOs über

$$c^{\text{NO}} = S^{-1/2} \tilde{c}^{\text{NO}} \quad (4.15)$$

bestimmt. Auf n finden sich die Besetzungszahlen der NOs. Auch in einem UKS-Fall wird diese Transformation mit der Gesamtdichte durchgeführt. Aus den Koeffizienten c^{NO} wird die Spindichte $P^{\text{NO},S}$ erhalten, indem nur die NOs mit einer Besetzungszahl von eins berücksichtigt werden. In der Praxis werden die einfach besetzten NOs im Nachhinein mit einer Besetzungszahl n_i^S von exakt eins versehen, da diese ausgehend von Gl. (4.14) oft eine sehr geringe Abweichung von eins aufweisen. Alle anderen Besetzungszahlen werden auf null gesetzt. Dieses Verfahren wird im Output der Rechnung dokumentiert. Die Berechnung der Spindichte erfolgt im Anschluss über

$$P_{\mu\nu}^{\text{NO},S} = \sum_i n_i^S c_{\mu i}^{\text{NO}} c_{\nu i}^{\text{NO}}. \quad (4.16)$$

4.6 Output der ZFS-Rechnung

Am Ende der Berechnung werden die Beiträge D^{SD} , $(D^{\text{SO},\alpha} + D^{\text{SO},\beta})$ und $-(D^{\text{SO},\alpha\beta} + D^{\text{SO},\beta\alpha})$ nacheinander in cm^{-1} ausgegeben. Grundsätzlich sollten alle Beiträge zum ZFS-Tensor symmetrisch sein. Wird allerdings exakter Austausch berücksichtigt, kann es aufgrund der genäherten Lösung der CPKS-Gleichungen abhängig von den gewählten Konvergenzkriterien zu einer sehr geringfügigen Brechung der Symmetrie kommen.

Zusätzlich wird ein diagonalisierter Tensor für das Prinzipalachsensystem ausgegeben. Bei der Diagonalisierung wird nur der exakt symmetrische Anteil der Matrix berücksichtigt. Zusätzlich ausgegeben werden die Parameter D , E , sowie das Verhältnis E/D (Gl. (3.61)–(3.63)). Dies erfolgt zunächst auf Basis des totalen Tensors in Diagonalform. Für die Festlegung von D_{zz} werden alle drei Varianten für die Berechnung von D und $|E|$ getestet und die Variante gewählt, bei der die Bedingung $|E/D| \leq 1/3$ erfüllt wird. Sollte das bei mehreren Varianten der Fall sein, wird eine Warnung ausgegeben, was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet wurde. Anhand des Vorzeichens von $|E/D|$ erfolgt dann eine genaue Festlegung von D_{xx} und D_{yy} . Die Zuordnung der Prinzipalachsen wird auch im Output ausgegeben. Die Definition für den gesamten Tensor wird dann ebenfalls genutzt, um die Parameter für die Teilbeiträge D^{SD} und D^{SO} zu berechnen. Hierfür werden diese mit den Eigenvektoren vom kompletten D transformiert, um eine vergleichbare Zuordnung der Matrixelemente zu gewährleisten.

4.7 Weitere Details zur Implementierung

Das *Conductor-Like Screening Model* (COSMO)^[283,284] kann in Verbindung mit der ZFS-Implementierung verwendet werden. Dabei hat COSMO nur Einfluss auf die Molekülorbitale und wirkt sich nicht direkt auf die Berechnung des ZFS-Tensors aus. Die Näherungen RI-J und *Multipole-Accelerated Resolution of the Identity to the Coulomb Integrals* (MARI-J)^[275,285] können für die vorherige Rechnung der MOs verwendet werden, haben allerdings auf die eigentliche ZFS-Rechnung ebenfalls keinen Einfluss. Wie bereits erwähnt, können die Austauschintegrale bei der Lösung der CPKS-Gleichungen exakt oder seminumerisch berechnet werden. Der Beitrag D^{SD} kann sowohl mit der Spindichtematrix für die SCF-MOs P^S , als auch mit der Spindichtematrix für die UNOs $P^{\text{NO},S}$ berechnet werden. Implementierungsarbeiten von Yannick Franzke ermöglichen es, die Berechnungen auch für mGGAs und lokale Hybridfunktionale unter Berücksichtigung der Antwort der paramagnetischen Stromdichte durchzuführen. Eine Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie ist in der aktuellen Version nicht möglich. Für die nichtrelativistische Beschreibung sind der SOMF- und der SNSO-Ansatz implementiert. Für relativistische Rechnungen sind zusätzlich die verschiedenen mSNSO-Ansätze verfügbar.

4.8 Validierung und Effizienz

Zur Validierung der Implementierung der Nullfeldaufspaltung wurden Rechnungen am Molekül $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ (acac = Acetylacetonat) durchgeführt. An diesem Molekül wurde in Referenz [22] der Ansatz für die Berechnung der Nullfeldaufspaltung demonstriert, auf dem auch die Implementierung dieser Arbeit beruht. Die Struktur des Moleküls wurde wie auch in Referenz [22] aus Referenz [20] übernommen. Bei der Validierung werden zunächst die Gesamtergebnisse für die ZFS-Parameter mit der Literatur verglichen. Es wird auch gezeigt, dass die Ergebnisse stabil bleiben, wenn ein weit entferntes, geschlossenschaliges Molekül in der Rechnung miteinbezogen wird. In einem nächsten Schritt wird demonstriert, dass die seminumerische Näherung für die Spin-Dipol-Integrale sowohl bei Verwendung der SCF-Spindichte als auch für den UNO-Ansatz nur vernachlässigbare Fehler einführt. Dies wird auch für weitere Rechnungen an 15 diatomaren Molekülen beobachtet. Die Ergebnisse dieser Validierungen wurden bereits publiziert.^[116] Am Beispiel von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ wird zudem die SNSO-^[114] und die in dieser Arbeit verwendete mSNSO-Näherung^[115] mit dem SOMF-Ansatz^[237,238] im Hinblick auf Ergebnisse und Effizienz verglichen. Dabei werden neben nichtrelativistischen auch relativistische Rechnungen betrachtet, welche wie erwartet in guter Übereinstimmung miteinander sind. Abschließend werden Rechenzeiten und Ergebnisse für die unterschiedlichen Gitter bei den seminumerischen Näherungen für den SO- und den SD-Beitrag zu den ZFS-Parametern anhand von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ und $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ (H_2DABPBH = 1,1'-(Pyridin-2,6-Diyl)bis(Ethan-1-Yl-1-Yliden)Dibenzohydrazin) untersucht. Die Daten hierfür wurden im Rahmen einer gemeinsamen Publikation^[116] von Christof Holzer generiert und zur Verfügung gestellt.

In Tab. 4.1 werden die berechneten Werte aus Referenz [22] mit den Ergebnissen der Implementierung dieser Arbeit verglichen. Die Werte aus der Literatur werden im Rahmen von erwartbaren kleinen Abweichungen reproduziert. Wie in Referenz [22] wurde die Basis def-TZVP,^[286] sowie die Funktionale BP86^[178,179] und PBE0^[113,184] verwendet. Die Spin-Bahn-Störung wurde über die SOMF-Näherung beschrieben. Ansonsten wurden keine relativistischen Effekte berücksichtigt. Eine weitere Spezifizierung der Rechenparameter ist in Referenz [22] nicht angegeben. In dieser Arbeit wurde für die numerische Auswertung der DFT-Terme ein Gitter der Größe $3^{[281,282]}$ verwendet. Die SCF-Energie wurde auf einen Schwellwert von $10^{-8} E_h$, die CPKS-Gleichungen auf eine Norm des Residuums^[268] von 10^{-7} konvergiert. Diese beiden Schwellwerte wurden auch bei den anderen Rechnungen dieses Kapitels genutzt. Anders als in Referenz [22] erfolgte die Berechnung des SD-Beitrags mit dem neuen seminumerischen Ansatz bei einer Gittergröße von -2 .

Eine zentrales Argument für die Verwendung der in Referenz [22] vorgestellten Methode ist die Invarianz der Nullfeldaufspaltung des Komplexes $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ bei zusätzlicher Berücksichtigung eines weit entfernten, geschlossenschaligen Moleküls. Hiervon motiviert wurde ebenfalls untersucht, ob dieses Kriterium mit der neuen Implementierung erfüllt wird. Hierzu wurde $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ mit einem Abstand von ca. $100 a_0$ zwischen Pd und Mn zu der Struktur hinzugefügt und die Rechnung wiederholt. Der Komplex $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ wurde hierfür aus der internen Struktursammlung von TURBOMOLE übernommen. Die Atomkoordinaten des gesamten Systems finden sich im Anhang. Für Pd wurde dabei die Basis TZVPalls2^[287] verwendet, welche aktuell unter [288] zu finden ist.

In Tab. 4.2 wird gezeigt, dass wie erwartet die Mitberücksichtigung von $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ die berechneten ZFS-Parameter nicht verändert.

Tabelle 4.1: Vergleich der berechneten Werte für die ZFS-Parameter D und E (siehe Gl. (3.61) und (3.62), in cm^{-1}) von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ aus Referenz [22] mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Im Unterschied zu Referenz [22] wird der SD-Beitrag seminumerisch berechnet. Die Parameter E werden in Referenz [22] aufgrund einer anders gewählten Konvention mit anderem Vorzeichen angegeben.

Beitrag		BP86		PBE0	
		D	E	D	E
SO	Referenz [22]	-2,16	-0,25	-2,20	-0,22
	Diese Arbeit	-2,15	-0,25	-2,20	-0,22
SD	Referenz [22]	-0,34	-0,03	-0,39	-0,04
	Diese Arbeit	-0,35	-0,03	-0,39	-0,04

Tabelle 4.2: Berechnete ZFS-Parameter von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ mit und ohne einem weit entfernten $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ in cm^{-1} .

Beitrag		BP86		PBE0	
		D	E	D	E
SO	$[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	-2,15	-0,25	-2,20	-0,22
	$[\text{Mn}(\text{acac})_3] + [\text{Pd}(\text{CO})_4]$	-2,15	-0,24	-2,20	-0,22
SD	$[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	-0,35	-0,03	-0,39	-0,04
	$[\text{Mn}(\text{acac})_3] + [\text{Pd}(\text{CO})_4]$	-0,35	-0,03	-0,39	-0,04

Um die Genauigkeit der seminumerischen Näherungen auch für den UNO-Ansatz zu testen, wurden weitere Rechnungen am gleichen Molekül durchgeführt, und der jeweilige SD-Beitrag mit den analytischen Ergebnissen des Quantenchemieprogramms ORCA 5.0.4^[289–292] verglichen. Der Vollständigkeit halber wurde auch der Ansatz mit der SCF-Spindichtematrix, im Folgenden „direkter Ansatz“ genannt, auf diese Weise untersucht. Die Gitterkonvergenz der seminumerischen Integration wurde über einen Vergleich der Ergebnisse mit den Gittergrößen -2 und -1 überprüft. Hierfür wurden Rechnungen mit der def2-TZVP-Basis^[293] durchgeführt. Zusätzlich wurde die RI-J-Näherung mit der entsprechenden def2-Auxiliärbasis^[155] verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst, welche aus Referenz [116] übernommen wurde.

Wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, ist es gut möglich, dass die analytischen Werte in Tab. 4.3 im Vergleich mit den seminumerischen Ergebnissen einen zusätzlichen Faktor $g_e^2/4 \approx 1,0023$ enthalten. Um der Vollständigkeit halber den Einfluss dieses Faktors zu demonstrieren, wird in Tab. A.1 im Anhang der Vergleich aus Tab. 4.3 erneut gezeigt, wobei die seminumerischen Werte mit $g_e^2/4$ multipliziert wurden. Der Vorfaktor hat offensichtlich keinen relevanten Einfluss auf die Ergebnisse.

Tabelle 4.3: Vergleich seminumerisch (Sn, Gittergröße in Klammern) berechneter SD-Beiträge zu den ZFS-Parametern (D , E , in cm^{-1}) von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ mit analytisch berechneten (Programm ORCA 5.0.4.) für den direkten und den UNO-Ansatz auf def2-TZVP-Level. Adaptiert (Angabe der gewählten Gittergröße als Zahl) aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

Methode	Integrationsverfahren	D	E	$D(\text{UNO})$	$E(\text{UNO})$
HF	Analytisch	-0,529	-0,050	-0,521	-0,045
	Sn(-2)	-0,527	-0,051	-0,519	-0,046
	Sn(-1)	-0,527	-0,051	-0,519	-0,046
BP86	Analytisch	-0,355	-0,035	-0,387	-0,036
	Sn(-2)	-0,354	-0,035	-0,386	-0,036
	Sn(-1)	-0,354	-0,035	-0,386	-0,036
PBE0	Analytisch	-0,400	-0,038	-0,438	-0,039
	Sn(-2)	-0,399	-0,039	-0,437	-0,039
	Sn(-1)	-0,399	-0,039	-0,437	-0,039

Im Rahmen der Publikation [116] wurde der seminumerische Ansatz für den SD-Beitrag zum ZFS-Parameter D zudem an einem Satz von 15 diatomaren Molekülen im Vergleich zu analytischen Ergebnissen mit ORCA 5.0.4. untersucht. Betrachtet wurden dabei O_2 , OH^+ , S_2 , SO , NH , NF , NCl , NBr , PH , PF , SeO , SeS , Se_2 , AsH , und AsF . Die Abstände innerhalb der Moleküle finden sich in der SI von Referenz [116] und wurden aus der Literatur entnommen.^[294] In allen Rechnungen wurde die def2-TZVP-Basis sowohl als Orbital-^[293] als auch als RI-J-Auxiliärbasis^[155] genutzt. In den ORCA-Rechnungen wurde zusätzlich die COSX-Näherung^[164,165] verwendet. Es wurden die Methoden HF, BP86 und PBE0 genutzt. Für den DFT-Teil wurde in TURBOMOLE Gitter 3 und bei ORCA das Standard-Gitter gewählt. Es wurden sowohl der UNO-Ansatz als auch der direkte Ansatz für den SD-Term betrachtet. Für die seminumerische Integration wurden die Gitter -2 und -1 genutzt. Die prozentualen Abweichungen zwischen den seminumerischen und analytischen Ergebnissen in Fig. 4.4 zeigen bereits für Gitter -2 sehr gute Übereinstimmung. Die größten maximalen beobachteten Fehler der untersuchten Methoden liegen unter 0,5%, während die größten mittleren Fehler knapp über 0,2% liegen. Die Abweichungen sind insgesamt sehr stabil im Hinblick auf die genutzte Methode.

Im Bezug auf die Rechenzeiten scheint die seminumerische Näherung in einem explorativen Vergleich mit den analytischen Rechnungen mit ORCA 5.0.4 allerdings keine Verbesserung darzustellen. Auf einem CPU-Kern des Typs Intel® Xeon® Gold 6212U CPU @ 2,40 GHZ wird für die Berechnung des SD-Beitrags auf PBE0/def2-TZVP/UNO-Level mit ORCA 5.0.4 eine Zeit von etwa 4,4 Min. beobachtet, während der seminumerische Ansatz mit Gitter -1 etwa 9,2 Min. und mit dem standardmäßig genutzten Gitter -2 etwa 6,1 Min. benötigt. Für den direkten Ansatz werden jeweils 6,2 Min. mit ORCA 5.0.4, 9,4 Min. mit Gitter -1 und 6,1 Min. mit Gitter -2 beobachtet. Der merkbare Unterschied zwischen den direkten und den UNO-Ergebnissen mit ORCA weist auf einen gewissen Einfluss des Integralscreenings hin, was die Rechenzeiten aus ORCA

und TURBOMOLE nur bedingt vergleichbar macht. Trotzdem weisen die Ergebnisse klar darauf hin, dass der Vorteil des seminumerischen Ansatzes lediglich in der leichten Implementierung und weniger in einem Effizienzgewinn liegt. Zu beachten ist dabei außerdem, dass die Berechnung des SD-Beitrags im Vergleich zu den Gesamtrechnenzeiten (234 Min. für eine Rechnung auf einem CPU-Kernen des gleichen Typs mit SNSO ohne Verwendung von seminumerischem Austausch bei Berechnung des SO-Beitrags, 42 Min. bei Verwendung des seminumerischen Austauschs mit Gitter -1 für den SO-Beitrag) nicht der zeitbestimmende Schritt ist.

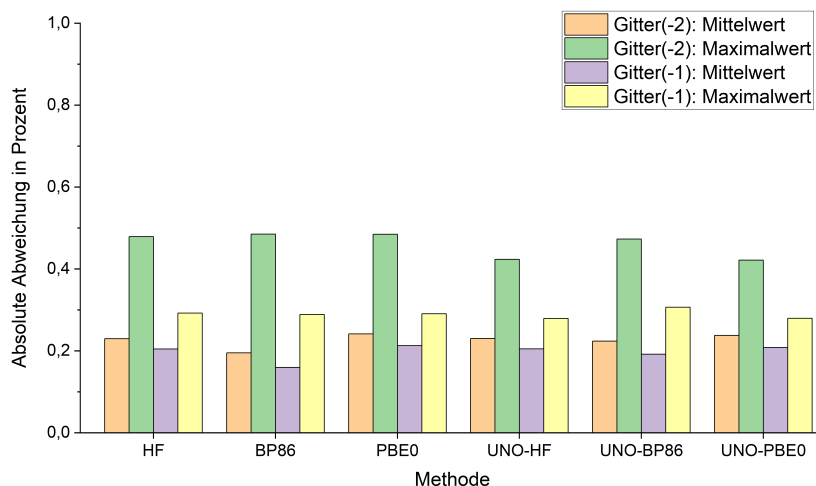


Abbildung 4.4: Mittlere und maximale absolute Fehler der SD-Beiträge zum ZFS-Parameter D in Prozent für den seminumerischen Ansatz mit Gitter -1 und -2 . Als analytische Referenz wurden Rechnungen mit ORCA 5.0.4 verwendet. Untersucht wurden 15 diatomare Systeme mit HF, BP86 und PBE0. Es wird sowohl der direkte als auch der UNO-Ansatz betrachtet. Siehe die SI von Referenz [116] für die individuellen Datenpunkte. Neu erstellte Adaption einer Abbildung aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

In Tab. 4.4 werden am Beispiel von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ Rechenzeiten und Ergebnisse für die Berechnung des vollständigen ZFS-Tensor im SOMF- und SNSO-Ansatz mit PBE0 gezeigt. Die Rechenparameter sind gleich gewählt wie in Tab. 4.3, wobei für den SD-Term der UNO-Ansatz mit Gitter -2 genutzt wurde. Beim Vergleich von SOMF und SNSO zeigt sich etwa eine Halbierung der Rechenzeit durch die Verwendung von SNSO bei einem eher geringfügigen Unterschied der Ergebnisse. Der Vergleich verschiedener Ansätze für die Spin-Bahn-Störung wird in Kapitel 6 noch ausführlich thematisiert.

In Tab. 4.5 werden die mit der X2C-Implementierung erhaltenen Ergebnisse und Rechenzeiten für die ZFS-Parameter von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ gezeigt. PBE0 mit dem Integrationsgitter $3a^{[281,282,295]}$ wurde zusammen mit x2c-TZVPall als Orbitalbasis und mit der dazugehörigen RI-J-Auxiliarbasis^[296] verwendet. Es wurde der DLU-X2C-Ansatz mit finiter, gaußförmiger Kernladungsverteilung, basierend auf der atomaren Masse genutzt (siehe Kap. 2.7.6). Der UNO-Ansatz mit Gitter -2 wurde für den SD-Term verwendet. Die Ergebnisse für den relativistischen Ansatz sind wie erwartet den nichtrelativistischen Ergebnissen sehr ähnlich. Zusätzlich zeigt sich, dass der mSNSO-Ansatz noch deutlich näher als der SNSO-Ansatz an die SOMF-Ergebnisse herankommt. Zudem hat bei dem

hier betrachteten System Verwendung des mSNSO-Beitrags mit Gl. (2.130) keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Dies ist für alle Systeme zu erwarten, bei denen das ungepaarte Elektron vor allem in einem d-Orbital verortet werden kann, da sich Gl. (2.130) nur auf Beiträge von p-Basisfunktionen auswirkt.

Tabelle 4.4: Ergebnisse und Rechenzeiten für die nichtrelativistische Berechnung der ZFS-Parameter (D , E , in cm^{-1}) von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ mit SNSO- und SOMF-Ansatz auf PBE0/def2-TZVP-Level, wobei der UNO-Ansatz mit Gitter -2 für den SD-Term verwendet wurde. Die Zeit für die Berechnung der SOMF-Integrale betrug dabei 36,6 Min, sodass sich der Unterschied in der Rechenzeit auf den Mehraufwand durch die SOMF-Integrale zurückführen lässt. Die Rechnungen erfolgten parallelisiert auf acht CPU-Kernen des Typs Intel® Xeon® Gold 6212U CPU @ 2,40 GHZ.

SO-Störung	D	E	Rechenzeit / Min.
SOMF	$-2,65$	$-0,26$	67,1
SNSO	$-3,12$	$-0,31$	32,0

Tabelle 4.5: Ergebnisse und Rechenzeiten für die relativistische Berechnung der ZFS-Parameter von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ auf DLU-X2C/PBE0/x2c-TZVPall-Level, mit SOMF-, SNSO-, mSNSO- und mSNSO-Ansatz aus Gl. (2.130). Für weitere Details siehe Tab. 4.4. Die Zeit für die Berechnung der SOMF-Integrale betrug 37,5 Min.

SO-Störung	D	E	Rechenzeit / Min
SOMF	$-2,62$	$-0,25$	69,6
SNSO	$-3,12$	$-0,30$	33,7
mSNSO	$-2,77$	$-0,27$	33,9
mSNSO (Gl. (2.130))	$-2,77$	$-0,27$	33,9

Zuletzt wird die Effizienz der seminumerischen Implementierung sowohl für den SD-Term als auch für die Austauschintegrale in den CPKS-Gleichungen zur Berechnung des SO-Terms am Molekül $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ für verschiedene Gittergrößen in Tab. 4.6 untersucht. Genutzt wurde dabei das PBE0-Funktional (Gitter 3) und die def2-QZVPP-Basis^[293] mit der RI-J-Näherung und der entsprechenden Auxiliärbasis.^[155] Es wurde der SNSO-Ansatz^[114] für den SO-Teil und der UNO-Ansatz für den SD-Teil genutzt. Zusätzlich wird an der experimentellen Struktur des Moleküls $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ (ohne Lösungsmittelmolekül)^[297] in Tab. 4.7 die gleiche Untersuchung für den DLU-X2C-Ansatz mit einem auf der atomaren Masse beruhenden gaußförmigen Kernmodell und mSNSO gezeigt. Als Orbital- und RI-J-Auxiliärbasis wurde hierfür x2c-TZVPall^[296] und für den DFT-Teil das Gitter 3a^[281,282,295] verwendet. Diese Rechnungen wurden von Christof Holzer im Rahmen der gemeinsamen Publikation [116] durchgeführt und die Ergebnisse von ihm zur Verfügung gestellt.

Beim SO-Term von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ in Tab. 4.6 zeigt sich schon beim Gitter 2 eine Verringerung der Rechenzeit um einen Faktor von fast vier. Von Gitter 2 zu Gitter -1 wird die Rechenzeit noch einmal um einen Faktor von über vier verringert. Währenddessen zeigt sich bei allen Gittern ein

vernachlässigbarer Fehler relativ zur sonstigen Genauigkeit der Methoden. Beim SD-Term werden die analytischen Integrale nicht betrachtet, da diese in TURBOMOLE nicht implementiert sind. Für den seminumerischen SD-Ansatz sind keine Gitterfehler im Rahmen der angegebenen Genauigkeit zu beobachten. Auch hier zeigt sich eine starke Verringerung der Rechenzeit bei der Reduktion der Gittergröße von 2 zu -1 und -2 . Der Vergleich zwischen SO- und SD-Beitrag demonstriert hier erneut, dass der SO-Beitrag den zeitbestimmenden Anteil an der Rechnung darstellt.

Tabelle 4.6: SO- und SD-Beiträge zu den ZFS-Parametern D und E von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ in cm^{-1} , sowie E/D , mit den jeweiligen Rechenzeiten, berechnet auf PBE0/def2-QZVPP-Level. Es werden sowohl die Gitterabhängigkeiten des seminumerischen Ansatzes für den UNO-SD-Term als auch des seminumerischen Austauschs für den SO-Term mit SNSO betrachtet. Die Rechnungen erfolgten auf acht CPU-Kernen des Typs AMD EPYC 7453. Die Daten wurden bereitgestellt von Christof Holzer und sind in der SI von Referenz [116] zu finden.

Gitter	SO-Beitrag				SD-Beitrag			
	Rechenzeit / Min	D	E	E/D	Rechenzeit / Min	D	E	E/D
Analytisch	437,1	$-2,736$	$-0,277$	$0,101$	–	–	–	–
2	115,8	$-2,736$	$-0,277$	$0,101$	21,8	$-0,441$	$-0,040$	$0,090$
1	55,3	$-2,736$	$-0,277$	$0,101$	11,1	$-0,441$	$-0,040$	$0,090$
0	31,4	$-2,736$	$-0,278$	$0,102$	6,6	$-0,441$	$-0,040$	$0,090$
-1	24,7	$-2,736$	$-0,278$	$0,102$	4,8	$-0,441$	$-0,040$	$0,090$
-2	15,8	$-2,739$	$-0,278$	$0,102$	3,2	$-0,441$	$-0,040$	$0,090$
tiny	11,1	$-2,748$	$-0,279$	$0,102$	2,3	$-0,441$	$-0,040$	$0,090$

Die gleiche Analyse für $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ im Rahmen des DLU-X2C-Ansatzes liefert sehr ähnliche Ergebnisse. Die Abweichungen für den SO- und den SD-Term sind etwas höher als in Tab. 4.6, allerdings immer noch sehr geringfügig. Auch hier zeigt sich, dass die Abweichungen für den SD-Term geringer ausfallen als für den SO-Term und dass der SO-Term die größeren Rechenzeiten benötigt. Die Untersuchung der Gittergrößen demonstriert insgesamt, dass das in TURBOMOLE standardmäßig gesetzte Gitter von -1 für den seminumerischen Austausch in den CPKS-Gleichungen und ein Gitter von -2 für den SD-Term stabile Ergebnisse liefert. Beim SO-Beitrag geht der seminumerische Ansatz dabei mit einer deutlichen Verringerung der Rechenzeit einher.

Tabelle 4.7: SO- und SD-Beiträge zu den ZFS-Paramtern D und E von $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ in cm^{-1} , sowie E/D , mit den jeweiligen Rechenzeiten, berechnet auf DLU-X2C/PBE0/x2c-TZVPall-Level. Siehe auch Tab. 4.6. Die Daten wurden bereitgestellt von Christof Holzer und sind in der SI von Referenz [116] zu finden.

Gitter	SO-Beitrag				SD-Beitrag			
	Rechenzeit / Min	D	E	E/D	Rechenzeit / Min	D	E	E/D
Analytisch	59,7	38,366	0,409	0,011	–	–	–	–
2	41,7	38,368	0,409	0,011	11,9	0,417	0,002	0,005
1	21,0	38,358	0,409	0,011	5,9	0,416	0,002	0,005
0	11,7	38,335	0,409	0,011	3,2	0,417	0,002	0,005
–1	9,4	38,333	0,409	0,011	2,4	0,417	0,002	0,005
–2	6,1	38,294	0,410	0,011	1,7	0,416	0,002	0,005
tiny	5,0	37,924	0,379	0,010	1,2	0,392	0,003	0,007

5 Implementierung der RI-MP2-Methode für NMR-Abschirmungstensoren

5.1 Verweis auf verwendete Vorarbeiten

Wie die ZFS-Implementierung wurde die Berechnung der RI-MP2-NMR-Abschirmungstensoren in das Modul `mpshift` eingebaut. Der Hartree-Fock-Teil der Rechnung wird mit der aktuellen Implementierung aus den Referenzen [251, 275] durchgeführt. Für den MP2-Teil wurde sowohl auf die vorhergehende konventionelle Implementierung der NMR-Abschirmungstensoren mit MP2 ohne RI,^[106,108,141] als auch auf die vorhandene RI-MP2 Implementierung für Energien und Gradienten im Modul `ricc2`^[156,159] zurückgegriffen. Das Lösen der ungestörten Z-Vektor-Gleichung für P_{ai}^{MP2} (Gl. (2.32)) wird in der aktuellen Implementierung komplett auf Grundlage der vorhandenen Infrastruktur des `ricc2`-Moduls durchgeführt. Auch waren die Integralroutinen für die Berechnung der Größen B_{pq}^P bereits vorhanden. Für die abgeleiteten Integrale B_{pq}^{P,B_u} konnte ebenfalls auf eine vorläufige Implementierung zurückgegriffen werden. Diese war aber nicht in einem funktionsfähigem Zustand und wurde überarbeitet. Die durchgeführten Implementierungen basieren bis auf kleine Unterschiede auf der Strategie, welche in Referenz [109] beschrieben wird.

5.2 Implementierungsstrategie

5.2.1 Berechnung der gestörten MP2-Amplituden

Ziel der Implementierung ist eine möglichst effiziente Berechnung der Größe $\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u}$ (Gl. (3.32)), und davon ausgehend P_{ij}^{MP2,B_u} (Gl. (3.28)), P_{ab}^{MP2,B_u} (Gl. (3.29)) und $Y_{ai}^{B_u}$ (Gl. (3.31)) für die Lösung der gestörten Z-Vektor-Gleichung (Gl. (3.30)). Hierbei soll möglichst wenig Festplatten- und Arbeitsspeicher verwendet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass grundsätzlich deutlich mehr Festplatten- als Arbeitsspeicher zur Verfügung steht. Allerdings ist das Schreiben auf und das Auslesen von der Festplatte mit einer zusätzlichen Rechenzeit verbunden.

Bei der Berechnung von $\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u}$ ist zu beachten, dass die Amplituden t_{ij}^{ab} (Gl. (2.29)) nicht alle gleichzeitig im Arbeitsspeicher oder auf der Festplatte gehalten werden sollten. Daher wäre es wünschenswert, immer nur einen Satz von t_{ij}^{ab} und $\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u}$ für ein festes i zu berechnen. Dies ist aufgrund des Beitrags

$$\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u} \leftarrow \frac{1}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \left(- \sum_k t_{kj}^{ab} \epsilon_{ki}^{B_u} \right) \quad (5.1)$$

allerdings nur für eine kanonische Wahl der gestörten Fockmatrix in der MO-Basis möglich, wobei $\epsilon_{ki}^{B_u} = \delta_{ki} \epsilon_{ii}^{B_u} = 0$ gilt. In diesem Fall werden die Koeffizienten $O_{ij}^{B_u}$ kanonisch über

$$O_{ij}^{B_u} = \frac{F_{ij}^{B_u} - S_{ij}^{B_u} \epsilon_i}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (5.2)$$

berechnet. Die Diagonale von $\epsilon_{ki}^{B_u}$ verschwindet aufgrund der Antisymmetrie der gestörten Matrix. Wenn allerdings der Nenner $|\epsilon_i - \epsilon_j|$ zu klein wird, ist eine kanonische Wahl numerisch nicht mehr stabil, sodass die nichtkanonische Wahl in Gl. (3.99) getroffen wird. Im Rahmen der bereits in der vorangegangenen Dissertation von Markus Kollwitz^[141] beschriebenen Strategie werden alle Fälle, bei denen $\epsilon_{ki}^{B_u} \neq 0$, abgespeichert, und die entstehenden Beiträge separat zu $\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u}$ addiert. Hierfür müssen die MP2-Amplituden jeweils neu ausgerechnet oder aus dem Speicher abgerufen werden. In der aktuellen Implementierung wird gefordert, dass $|\epsilon_i - \epsilon_j| \geq 10^{-5}$, in atomaren Einheiten. Zu numerischen Instabilitäten kann es auch kommen, wenn $O_{ij}^{B_u}$ zu groß wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kriterium aus der Dissertation von Markus Kollwitz^[141] übernommen, dass $|O_{ij}^{B_u}| < 25/(2c)$, was etwa $|O_{ij}^{B_u}| < 0,1$ entspricht. In der Praxis hat sich bewährt, für die Berechnung der auftretenden Beiträge die Amplituden

$$\tilde{t}_{ij}^{ab} = \frac{(ai|bj)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (5.3)$$

unter Vernachlässigung einiger redundanter Integrale komplett abzuspeichern, was zu einem Plattenspeicherbedarf von $N_{\text{virt}}^2 N_{\text{occ}}(N_{\text{occ}} + 1)/2$ führt. (Eine Reduktion dieses Speicherbedarfs um $N_{\text{occ}}(N_{\text{virt}}(N_{\text{virt}} + 1)/2 - N_{\text{virt}})$ ist theoretisch möglich, führt beim größten getesteten Fall mit 187 besetzten und 2333 virtuellen Orbitalen aber nur zu einer Erniedrigung des Speicherbedarfs für diesen Schritt um etwa 4 GiB oder 0,5%, bei einer merklich komplizierteren Implementierung.) Aus $\tilde{t}_{ij}^{ab}$ kann dann t_{ij}^{ab} berechnet werden. Ein alternatives Abspeichern von t_{ij}^{ab} für jeden nichtkanonischen Fall führte bei größeren System nicht unbedingt zu geringerem Speicheraufwand, während das komplette Neuberechnen der MP2-Amplituden zu einem sehr hohen rechnerischem Mehraufwand führt. Das Abspeichern dieser Größe stellt allerdings die höchsten Anforderungen an den Festplattenspeicher.

5.2.2 Berechnung der MP2-Amplituden-Beiträge zur gestörten RHS

Bei der Berechnung von $X_{ai}^{B_u}$ (Gl. (3.33)) ist zum einen zu beachten, dass diese Größe von $\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial B_u}$ abhängt und für jedes feste besetzte MO i direkt mitberechnet wird. Hierfür werden zunächst nur die Beiträge

$$X_{ai}^{B_u} \leftarrow \sum_j \sum_{bc} \left[\frac{\partial t_{ij}^{bc*}}{\partial B_u} (ba|cj) + t_{ij}^{bc*} \frac{\partial (ba|cj)}{\partial B_u} \right] - \sum_{jk} \sum_b \left[\frac{\partial t_{jk}^{ab*}}{\partial B_u} (ij|bk) + t_{jk}^{ab*} \frac{\partial (ij|bk)}{\partial B_u} \right] \quad (5.4)$$

berechnet. Die restlichen Beiträge werden in einem späteren Schritt in der AO-Basis hinzuaddiert, wie bereits für den exakten MP2-Ansatz im Rahmen von Referenz [141] beschrieben. Unterschieden werden soll hier zwischen den Beiträgen, welche drei besetzte MO-Indizes aufweisen (im Folgenden *3-Internals* genannt), und den *3-Externals* mit drei unbesetzten MO-Indizes. Die unterschiedliche Behandlung ergibt sich daraus, dass die Größen B_{ai}^P , B_{ij}^P , B_{ai}^{P,B_u} und B_{ij}^{P,B_u} gut auf der Festplatte gespeichert werden können, während Abspeichern von B_{ab}^P und B_{ab}^{P,B_u} einen merklichen erhöhten Speicherbedarf bedeutet. Auch ist das Auslesen dieser Integrale mit einer deutlich erhöhten Rechenzeit verbunden.

Im Fall der *3-Internals* ergibt sich im Rahmen der RI-Näherung der Ausdruck

$$\begin{aligned} & - \sum_{jk} \sum_b \left[\frac{\partial t_{jk}^{ab*}}{\partial B_u} \sum_P B_{ij}^P B_{bk}^P + t_{jk}^{ab*} \sum_P \left(B_{ij}^{P,B_u} B_{bk}^P + B_{ij}^P B_{bk}^{P,B_u} \right) \right] = \\ & - \sum_P \sum_j \left[B_{ij}^P \Gamma_{aj}^{P,B_u} + B_{ij}^{P,B_u} \Gamma_{aj}^P \right], \end{aligned} \quad (5.5)$$

wobei die Kontraktion mit Hilfe der Größen

$$\Gamma_{aj}^P = \sum_{bk} t_{jk}^{ab*} B_{bk}^P, \quad (5.6)$$

$$\Gamma_{aj}^{P,B_u} = \sum_{bk} \left[\frac{\partial t_{jk}^{ab*}}{\partial B_u} B_{bk}^P + t_{jk}^{ab*} B_{bk}^{P,B_u} \right] \quad (5.7)$$

durchgeführt wird.^[109,156]

Die *3-External*-Beiträge werden nicht analog zu Gl. (5.5) berechnet, da nie alle B_{ab}^P gleichzeitig im Speicher vorhanden sind. Stattdessen werden zunächst die Drei-Index-Größen in die AO-Basis über

$$\Gamma_{\nu i}^P = \sum_b c_{\nu b}^* \Gamma_{bi}^P, \quad (5.8)$$

$$\Gamma_{\nu i}^{P,B_u} = \sum_b \left[c_{\nu b}^* \Gamma_{bi}^{P,B_u} + c_{\nu b}^{B_u*} \Gamma_{bi}^P \right] \quad (5.9)$$

halbtransformiert. Diese Größen werden anders als in Referenz [109] nicht im Speicher gehalten, sondern auf Platte geschrieben.^[156,159] Damit werden keine wiederholten Rechenoperationen notwendig, falls nicht alle $\Gamma_{\nu i}^P$ gleichzeitig im Arbeitsspeicher gehalten werden können. Die Integrale $B_{\mu\nu}^P$ und $B_{\mu\nu}^{P,B_u}$ werden anschließend in der AO-Basis ausgerechnet und direkt mit den Drei-Index-Größen kontrahiert. Der *3-External*-Beitrag zur abgeleiteten RHS lässt sich damit über^[109]

$$X_{ai}^{B_u} \leftarrow \sum_{\mu} c_{\mu a}^{B_u} \sum_{P\nu} \Gamma_{\nu i}^P B_{\nu\mu}^P + \sum_{\mu} c_{\mu a} \sum_{P\nu} \left[\Gamma_{\nu i}^{P,B_u} B_{\nu\mu}^P + \Gamma_{\nu i}^P B_{\nu\mu}^{P,B_u} \right] \quad (5.10)$$

ausdrücken. Die Grundlagen für diese Rechenoperationen waren zu großen Teilen im Rahmen des *ricc2*-Moduls bereits vorhanden. Lediglich die Routine zur Berechnung von $B_{\nu\mu}^{P,B_u}$ musste modifiziert werden, um die Kontraktion *on the fly* mit $\Gamma_{\nu i}^P$ zu erlauben.

5.2.3 Berechnung der fockartigen Beiträge zur gestörten RHS

Zusätzlich zu den bisher hierhin thematisierten Beiträgen zur RHS tauchen fockartige Beiträge auf, welche sich als Kontraktionen von Dichtematrizen mit Zweielektronen-Integralen ergeben. Wie bereits in Referenz [141] beschrieben, können diese Beiträge zusammengefasst werden über

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2}Y_{ai}^{B_u} &\leftarrow \sum_{jk} P_{jk}^{\text{MP2}} \left(\frac{\partial(jk|ia)}{\partial B_u} - \frac{1}{2} \frac{\partial(ja|ik)}{\partial B_u} \right) + \sum_{bc} P_{bc}^{\text{MP2}} \left(\frac{\partial(bc|ia)}{\partial B_u} - \frac{1}{2} \frac{\partial(ba|ic)}{\partial B_u} \right) \\
&+ \sum_{bj} P_{bj}^{\text{MP2}} \left(\frac{\partial(bj|ia)}{\partial B_u} - \frac{1}{2} \frac{\partial(ba|ij)}{\partial B_u} \right) + \sum_{bj} P_{bj}^{\text{MP2}} \left(\frac{\partial(jb|ia)}{\partial B_u} - \frac{1}{2} \frac{\partial(ja|ib)}{\partial B_u} \right) \\
&+ \sum_{jk} P_{jk}^{\text{MP2}, B_u} \left((jk|ia) - \frac{1}{2} (ja|ik) \right) + \sum_{bc} P_{bc}^{\text{MP2}, B_u} \left((bc|ia) - \frac{1}{2} (ba|ic) \right) \\
&= \sum_{\kappa\lambda} c_{\kappa i}^{B_u*} \tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(1)} c_{\lambda a} + \sum_{\kappa\lambda} c_{\kappa i}^* \tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(1)} c_{\lambda a}^{B_u} + \sum_{\kappa\lambda} c_{\kappa i}^* \left[\tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(2), B_u} + \tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(3), B_u} \right] c_{\lambda a}
\end{aligned} \tag{5.11}$$

mit den Größen

$$\tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(1)} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\text{MP2}} \left[(\mu\nu|\kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\kappa\nu) \right], \tag{5.12}$$

$$\tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(2), B_u} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \tilde{P}_{\mu\nu}^{\text{MP2}, B_u} (\mu\lambda|\kappa\nu), \tag{5.13}$$

$$\tilde{Y}_{\kappa\lambda}^{(3), B_u} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\text{MP2}} \left[(\mu\nu|\frac{\partial(\kappa\lambda)}{\partial B_u}) - \frac{1}{2} (\frac{\partial(\mu\lambda)}{\partial B_u}|\kappa\nu) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\frac{\partial(\kappa\nu)}{\partial B_u}) \right], \tag{5.14}$$

$$P_{\mu\nu}^{\text{MP2}} = \sum_{pq} c_{\mu p}^* P_{pq}^{\text{MP2}} c_{\nu q}, \tag{5.15}$$

$$\tilde{P}_{\mu\nu}^{\text{MP2}, B_u} = \sum_{pq} [c_{\mu p}^{B_u*} P_{pq}^{\text{MP2}} c_{\nu q} + c_{\mu p}^* P_{pq}^{\text{MP2}} c_{\nu q}^{B_u}] + \sum_{ij} c_{\mu i}^* P_{ij}^{\text{MP2}, B_u} c_{\nu j} + \sum_{ab} c_{\mu a}^* P_{ab}^{\text{MP2}, B_u} c_{\nu b}. \tag{5.16}$$

Hierbei ist $\tilde{P}_{\mu\nu}^{\text{MP2}, B_u}$ die MP2-Dichtematrix in der AO-Basis, ohne Berücksichtigung des Relaxationsbeitrags zur gestörten MP2-Dichtematrix P_{ai}^{MP2, B_u} . Zusätzlich zu diesen Beiträgen wird

$$Y_{ai}^{B_u} \leftarrow - \sum_b P_{bi}^{\text{MP2}} \epsilon_{ba}^{B_u} + \sum_j P_{aj}^{\text{MP2}} \epsilon_{ij}^{B_u} \tag{5.17}$$

in der MO-Basis hinzugefügt. Die Berechnung dieser Beiträge erfolgt grundsätzlich genauso wie ursprünglich in TURBOMOLE für den konventionellen MP2-Ansatz implementiert.^[106,141] Allerdings wurden die Integralroutinen, welche für die Berechnung von Gl. (5.11) verwendet wurden, durch ebenfalls bereits in TURBOMOLE vorhandene Routinen ersetzt, welche mit OpenMP parallelisiert sind. Zudem wird für den Beitrag in Gl. (5.13) standardmäßig seminumerische Integration durchgeführt.

5.3 Übersicht über die Implementierung

In Abb. 5.1 ist der Algorithmus zur Berechnung der NMR-Abschirmungstensoren auf RI-MP2-Niveau skizziert. Dabei werden im Folgenden die ungestörten und gestörten MP2-Amplituden für eine Kombination der besetzten MOs i und j mit t_{ij} und $t_{ij}^{B_u}$ abgekürzt. Mit „Speichern“ ist immer das Schreiben auf Festplatte gemeint.

- Löse die CPHF-Gleichungen für $O_{ai}^{B_u}$ und berechne σ_N^{HF}
- Berechne $O_{ia}^{B_u}, O_{ab}^{B_u}, O_{ij}^{B_u}, \epsilon_{ij}^{B_u}, \epsilon_{ab}^{B_u}$. Speichere $O_{pq}^{B_u}, \epsilon_{ij}^{B_u}, \epsilon_{ab}^{B_u}$. Sammel die $\{i, j\}$ -Paare der nichtkanonischen $\epsilon_{ij}^{B_u}$. Speichere P^{HF, B_u} .
- Löse die Z-Vektor-Gleichung (Gl. (2.32)) und speichere D_{ai}^{MP2}
- Berechne und speichere $B_{ai}^P, B_{ai}^{P, B_u}, B_{ij}^P, B_{ij}^{P, B_u}$
- Berechne $t_{ij}^{B_u}$ (Gl. (3.32)) in einer Schleife über die besetzten Orbitale i . Berechne P_{ij}^{MP2, B_u} (Gl. (3.28)), P_{ab}^{MP2, B_u} (Gl. (3.29)), Beiträge zu $X_{ai}^{B_u}$ aus Gl. (5.5), $\Gamma_{\nu i}^P$ (Gl. (5.8)) und $\Gamma_{\nu i}^{P, B_u}$ (Gl. (5.9)) innerhalb der Schleifenstruktur. Speichere $\Gamma_{\nu i}^P, \Gamma_{\nu i}^{P, B_u}$. Berechne die Beiträge zu $X_{ai}^{B_u}$ aus Gl. (5.10). Siehe Abb. 5.2 für Details.
- Vervollständige die RHS über Gl. (5.11) und Gl. (5.17)
- Löse die gestörten Z-Vektor-Gleichungen (Gl. (3.30))
- Bilde die Gesamtdichte aus HF- und MP2-Dichte (Gl. (3.27)) und kontrahiere mit $h_{\mu\nu}^{B_u, \mu_N, w}$ und $h_{\mu\nu}^{\mu_N, w}$ zur Berechnung von σ_N (Gl. (3.26))

Abbildung 5.1: Algorithmus zur Berechnung der NMR-Abschirmungstensoren auf RI-MP2-Niveau. Mit „Speichern“ ist immer das Schreiben auf Festplatte gemeint.

Die Berechnung von $t_{ij}^{B_u}$ ist der Schritt, dessen Speicherbedarf und Rechenzeit am stärksten mit wachsender Systemgröße N skaliert. Das implementierte Vorgehen hierzu wird in Abb. 5.2 genau skizziert. Es wurden zwei Varianten dieses Verfahrens implementiert, welche abhängig vom verfügbaren Arbeitsspeicher aufgerufen werden. In der ersten Variante werden die Größen $B_{ai}^P, B_{ai}^{P, B_u}, B_{ij}^P, B_{ij}^{P, B_u}, \tilde{t}_{ij}, t_{ij}, t_{ij}^{B_u}$ für ein MO i komplett im Speicher gehalten, sodass der Arbeitsspeicher in $\mathcal{O}(N^3)$ skaliert. Sollte der verfügbare Speicherplatz dafür nicht ausreichen, wird automatisch eine Variante der Routine gerufen, bei der nur Größen im Arbeitsspeicher gehalten werden, welche in $\mathcal{O}(N^2)$ skalieren. Das hat zur Folge, dass innerhalb der Schleifen Größen wie B_{ai}^P für das aktuelle besetzte MO i neu ausgelesen werden müssen. Zudem werden die gestörten Amplituden $t_{ij}^{B_u}$ nach jedem Durchlauf über die j -Schleife auf die Festplatte geschrieben. Dies ist nötig, da für die Berechnung von P_{jk}^{MP2, B_u} einmal alle $t_{ij}^{B_u}$ für ein MO i gleichzeitig vorliegen müssen. Beide Varianten sind im Hinblick auf die Schleifen über die MOs i parallelisiert mit OpenMP.

```

Schleife über MOs  $i$ 
  Schleife über MOs  $j \leq i$ 
    Berechne  $\tilde{t}_{ij}$  (Gl. (5.3)) und speichere auf Festplatte
  Beende Schleife über MOs  $j$ 
Beende Schleife über MOs  $i$ 

Schleife über MOs  $i$ 
  Schleife über MOs  $j$ 
    Lies  $\tilde{t}_{ij}$  und berechne  $t_{ij}^{B_u}$ 
    Berechne  $t_{ij}^{B_u} \leftarrow 2 \frac{\partial(a_i|b_j)}{\partial B_u} - \frac{\partial(a_j|b_i)}{\partial B_u}$  aus  $B_{ai}^P/B_{ai}^{P,B_u}$ 
    Berechne  $t_{ij}^{B_u} \leftarrow \sum_c [\epsilon_{ac}^{B_u} t_{ij}^{cb} + \epsilon_{bc}^{B_u} t_{ij}^{ac}]$ 
    Schleife über MOs  $m$ , der nichtkanonischen  $\epsilon_{km}^{B_u}$ 
      Falls  $m = j$ : Lies  $\tilde{t}_{ik}$  und berechne  $t_{ij}^{B_u} \leftarrow t_{ik}^{ab} \epsilon_{kj}^{B_u}$ 
    Beende Schleife über MOs  $m$ 
    Schleife über MOs  $m$ , der nichtkanonischen  $\epsilon_{km}^{B_u}$ 
      Falls  $m = i$ : Lies  $\tilde{t}_{kj}$  und berechne  $t_{ij}^{B_u} \leftarrow t_{kj}^{ab} \epsilon_{ki}^{B_u}$ 
    Beende Schleife über MOs  $m$ 
    Vervollständige  $t_{ij}^{B_u}$  mit Orbitalenergienenner
    Berechne  $P_{ab}^{\text{MP2},B_u} \leftarrow \sum_c t_{ij}^{ac,B_u} \tilde{t}_{ij}^{bc}$ 
    Berechne Beiträge zu  $\Gamma_{ai}^P, \Gamma_{ai}^{P,B_u}$ 
  Beende Schleife über MOs  $j$ 
Schleife über MOs  $k$ 
  Schleife über MOs  $j$ 
    Berechne  $P_{jk}^{\text{MP2},B_u} \leftarrow - \sum_{ab} t_{ji}^{ab,B_u} \tilde{t}_{ki}^{ab}$ 
  Beende Schleife über MOs  $j$ 
Beende Schleife über MOs  $k$ 
  Berechne 3-Internal-Beitrag zu  $X_{aj}^{B_u}$  (Gl. (5.5))
  Berechne  $\Gamma_{\nu i}^P, \Gamma_{\nu i}^{P,B_u}$  und speichere auf Festplatte. Berücksichtige dabei bereits
  die Metrik  $(P|Q)^{-1/2}$  für  $B_{\mu\nu}^P, B_{\mu\nu}^{P,B_u}$ .
Beende Schleife über MOs  $i$ 

Berechne vollständiges  $P_{ab}^{\text{MP2},B_u}$  und  $P_{ij}^{\text{MP2},B_u}$  durch Antisymmetrisierung
Berechne 3-External-Beitrag zu  $X_{aj}^{B_u}$  (Gl. (5.10))

```

Abbildung 5.2: Schleifenstruktur bei der Berechnung von $t_{ij}^{B_u}$, und davon ausgehend von P_{ab}^{MP2,B_u} , P_{ij}^{MP2,B_u} und $X_{aj}^{B_u}$. Schleifen über die drei Komponenten des Magnetfeldes werden nicht explizit erwähnt. Bei den Berechnungen von $\Gamma_{ai}^P, \Gamma_{ai}^{P,B_u}, P_{ab}^{\text{MP2},B_u}, P_{ij}^{\text{MP2},B_u}$ erfolgt eine Summierung über die besetzten MOs jeweils im Rahmen des Schleifendurchlaufs. Die Aufspaltung der Schleife über die nichtkanonischen Fälle erfolgt für eine bessere Übersichtlichkeit im Code.

5.4 Weitere Details zur Implementierung

Für den HF-Teil der chemischen Verschiebungen kann zusätzlich die RI-J-Näherung verwendet werden. Allerdings bringt dies kaum Einsparungen, da der HF-Teil nicht zeitbestimmend ist und in den

Z-Vektor-Gleichungen des MP2-Teils die Vierzentren-Integrale konventionell ausgerechnet werden. Anders als bei der Implementierung der HF- und konventionellen MP2-Rechnungen kann in der aktuellen Implementierung des RI-MP2-Teils keine Punktgruppensymmetrie ausgenutzt werden. Die aus der Nutzung von COSMO resultierenden Terme sind nicht implementiert, weshalb die RI-MP2-Rechnung nur auf Grundlage einer SCF-Rechnung ohne COSMO genutzt werden sollte. Siehe Referenz [109] für eine Beschreibung auftretender Terme zur Berücksichtigung des zu COSMO ähnlichen *Conductor-Like Polarizable Continuum Models* (CPCM) in einer MP2-NMR-Rechnung. Dabei ist zu beachten, dass es mehrere Ansätze für die Berücksichtigung von Solvatationsmodellen wie COSMO in Elektronenkorrelationsmethoden gibt.^[298] Zudem kann grundsätzlich nicht davon ausgegangen werden, dass die für NMR-Verschiebungen relevanten Lösungsmittelleffekte durch Kontinuumsmodelle wie COSMO korrekt erfasst werden, wie im Übersichtsartikel [245] beschrieben. Daher dient die Verwendung von COSMO in der Praxis häufig vor allem dazu, die negativen Ladungen von Molekülen in der Rechnung zu kompensieren. Ohne eine solche Kompensation können positive Orbitalenergien für besetzte MOs auftreten. Im Anhang A.15 wird eine beispielhafte Übersicht über den Effekt von COSMO auf verschiedene DFT- und HF-Rechnungen gegeben, welche im Verlauf dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Im Vergleich zur konventionellen Implementierung wurden einige kleinere Änderungen eingeführt. In der bisherigen Implementierung wird bei der Berechnung von O_{ij}^{Bu} im Fall von $|\epsilon_i - \epsilon_j| < 10^{-5}$ zusätzlich geprüft, ob der Zähler $|F_{ij}^{Bu} - S_{ij}^{Bu} \epsilon_i| < 10^{-5}/(2c)$. Falls der Zähler den Schwellwert unterschreitet, wird O_{ij}^{Bu} auf null gesetzt, anstatt es nichtkanonisch zu berechnen. Dieses Vorgehen wird für die RI-Implementierung nicht verfolgt, da die Zahl der nichtkanonischen Fälle keinen übermäßig großen Einfluss auf die Rechenzeit oder den Speicher zu haben scheint. Allerdings wurden bisher auch keine nennenswerten Änderungen der Ergebnisse beobachtet, sodass dieser Ansatz für die konventionelle Implementierung beibehalten wird. Zudem werden die Z-Vektor-Gleichungen mit einem anderen Ansatz gelöst als in der ursprünglichen Implementierung, welche auf Referenz [261] beruht. Die ungestörte Z-Vektor-Gleichung wird mit den Routinen aus dem `ricc2-Modul`^[159] gelöst, während für die gestörten Z-Vektor-Gleichungen das für die CPHF-Gleichungen bereits implementierte Davidson-Verfahren^[265–267] genutzt wird. In der RI-MP2-Implementierung werden dabei die Konvergenzkriterien für die CPHF-Gleichungen und alle Z-Vektor-Gleichungen einheitlich gesetzt. In der konventionellen Implementierungen nutzen die CPHF-Gleichungen und die ungestörten Z-Vektor-Gleichungen das gleiche Konvergenzkriterium, während bei den gestörten Z-Vektor-Gleichungen das Konvergenzkriterium um eine Größenordnung strenger gesetzt wird. Dies scheint bei den unterschiedlichen Ansätzen zur Lösung der Gleichungen zu vergleichbaren Ergebnissen zu führen. Zusätzlich werden in der RI-MP2-Implementierung standardmäßig die Austauschintegrale für das Lösen der gestörten Z-Vektor-Gleichungen und für die Evaluierung von Gl. (5.13) seminumerisch berechnet.

5.5 Validierung und Effizienz

Zur Validierung der RI-MP2-Implementierung werden in Tab. 5.1 die mit RI-MP2 berechneten ^{11}B -NMR-Abschirmungskonstanten des Modellsystems $\text{B}_4(\text{CH}_3)_4$ mit den Ergebnissen der konventionellen Implementierung (konv. MP2) ohne RI-Näherung verglichen. Zusätzlich zu den berechneten Abschirmungskonstanten wird auch die Rechenzeit und der benötigte Festplattenspeicher verglichen. Dieses Molekül wurde bereits in den Referenzen [108, 141] thematisiert. Für diese Arbeit wurde die Struktur neu in T_d -Symmetrie optimiert. Die Optimierung erfolgte mit dem PBE-Funktional,^[113] einem Integrationsgitter der Größe 3,^[281,282] der Orbitalbasis def2-TZVP^[293] und der RI-J-Näherung mit der Auxiliärbasis def2-TZVP.^[155] Die SCF-Energie wurde auf einen Schwellwert von $10^{-8} E_h$ konvergiert. Die Standardschwellwerte für die Geometrieoptimierung mit TURBOMOLE V.8.0 wurden verwendet. Die resultierende Struktur ist im Anhang zu finden.

Die Berechnung der NMR-Abschirmungskonstanten erfolgte mit der def2-TZVP-Basis, einem SCF-Schwellwert von $10^{-8} E_h$ für die Energie und von 10^{-7} für die Einelektronen-Dichte. Der Schwellwert für die Norm des Residuums der CPHF- und Z-Vektor-Gleichungen betrug 10^{-7} . (Bei den konventionellen Rechnungen wurden die gestörten Z-Vektor-Gleichungen um eine Größenordnung strenger konvergiert, siehe Kap. 5.4.) Für die RI-MP2-Rechnung wurde die entsprechende def2-TZVP-Auxiliärbasis^[157] genutzt. Die RI-J-Näherung wurde nicht verwendet. Um den RI-Fehler in Vergleich zu dem Basissatz-Fehler zu setzen und die Skalierung der Rechenzeit und des Festplattenspeichers beider Methoden zu vergleichen, wurden Rechnungen mit der def2-QZVP-Orbitalbasis^[293] und -Auxiliärbasis^[299] durchgeführt. Die konventionelle Rechnung auf def2-QZVP-Level erfolgte nur unter Ausnutzung der T_d -Symmetrie. Der Vollständigkeit halber werden die def2-TZVP-Ergebnisse der konventionellen Implementierung auch unter Ausnutzung der Symmetrie angegeben. In der aktuellen RI-Implementierung ist die Berücksichtigung der Symmetrie nicht möglich, wie bereits erwähnt.

Bei den RI-MP2-Ergebnissen wird zudem unterschieden zwischen Ergebnissen, bei denen die gestörten Z-Vektor-Gleichungen genauso gelöst wurden wie bei der konventionellen MP2-Implementierung, und zwischen Ergebnissen, bei denen die gestörten Z-Vektor-Gleichungen wie die vorherigen CPHF-Gleichungen im Davidson-Verfahren^[265–267] gelöst wurden (Z-Vek. neu). Bei den Ergebnissen mit dem Davidson-Verfahren wurde zudem die seminumerische Näherung für die Austauschintegrale verwendet. Bei konventionellem MP2 basiert die Lösung der Z-Vektor-Gleichungen auf dem Ansatz aus Referenz [261].

Die Werte in Tab. 5.1 demonstrieren, dass die RI-Implementierung sehr ähnliche Ergebnisse zu der konventionellen Implementierung liefert. Der RI-Fehler (0,1 ppm) ist etwa um einen Faktor 40 kleiner als die Änderung beim Wechsel der Orbitalbasis von def2-TZVP auf def2-QZVP bei der konventionellen Rechnung (4,0 ppm). Die Effizienz der Rechnung wird mit dem RI-Ansatz sowohl im Hinblick auf die Rechenzeit als auch auf den benötigten Festplattenspeicher deutlich gesteigert. Unter Ausnutzung der Tetraeder-Symmetrie ist die Rechenzeit der konventionellen Implementierung für def2-TZVP zwar weniger als halb so groß wie die des RI-MP2-Ansatzes ohne Symmetrienausnutzung, aber die Anforderung an den Festplattenspeicher bleibt trotzdem etwa

Tabelle 5.1: Vergleich der mit RI-MP2 berechneten ^{11}B -NMR-Abschirmungskonstante σ des Moleküls $\text{B}_4(\text{CH}_3)_4$ mit der Implementierung ohne RI-Näherung (konv. MP2). Angegeben werden auch die Rechenzeiten auf einem CPU-Kern des Typs Intel® Xeon® Gold 6212U CPU @ 2,40 GHz, sowie der benötigte Festplattenspeicher. Die Angabe des Festplattenspeichers berücksichtigt die größten und relevantesten Dateien, sodass der real benötigte Speicherplatz geringfügig darüber liegen kann. Beim Vergleich zusätzlich berücksichtigt werden die konventionelle MP2-Implementierung unter Ausnutzung der T_d -Symmetrie, sowie eine veränderte Implementierung für die Lösung der gestörten Z-Vektor-Gleichungen mit dem Davidson-Verfahren, bei der zudem die Austauschintegrale seminumerisch berechnet werden (Z-Vek. neu). Zur Abschätzung des Basissatz-Fehlers und zum Vergleich des Skalierungsverhaltens der Methoden werden auch Ergebnisse auf def2-QZVP-Niveau gezeigt.

Methode	σ / ppm	Rechenzeit / Min.	Festplattenspeicher / MiB
konv. MP2	-20,68	81,8	15028
konv. MP2 (T_d)	-20,68	10,5	1416
konv. MP2 (def2-QZVP, T_d)	-24,64	380,1	19600
RI-MP2	-20,76	24,1	725
RI-MP2 (Z-Vek. neu)	-20,65	19,5	725
RI-MP2 (def2-QZVP)	-24,65	64,8	4622

um einen Faktor zwei höher. Für def2-QZVP zeigt sich dann die günstigere Skalierung des RI-Ansatzes. Trotz Ausnutzung der Symmetrie dauert konventionelles MP2 fast sechsmal so lang wie die RI-Rechnung, während der Festplattenbedarf mehr als viermal so hoch ist. Es wird außerdem demonstriert, dass die an das Lösen der CPHF-Gleichungen angepasste Implementierung der Z-Vektor-Gleichungen mit seminumerisch berechneten Austauschintegralen nur eine geringfügige Änderung der Werte (etwa 0,1 ppm) zur Folge hat, welche ähnlich wie der RI-Fehler mehr als eine Größenordnung unter der Änderung beim Wechsel der Orbitalbasis von def2-TZVP auf def2-QZVP liegt. Dieser Ansatz wurde, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, als Standard gesetzt und wird bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen immer genutzt.

6 Rechnungen zur Nullfeldaufspaltung

6.1 Details zu den Rechnungen

In diesem Kapitel wird die Qualität des im Rahmen dieser Arbeit implementierten Verfahrens für die Berechnung von ZFS-Parametern mit DFT anhand mehrerer Moleküle untersucht. In Kap. 6.2 werden jeweils drei Ni- und V-Komplexe betrachtet, für die in vorherigen Arbeiten^[91,92] mit DFT keine gute Übereinstimmung mit Messergebnissen erhalten wurde. An diesen Verbindungen soll gezeigt werden, dass mit dem in dieser Arbeit genutzten Verfahren, welches von dem in der vorherigen Literatur gebrauchten Ansatz abweicht, eine qualitative korrekte Beschreibung der Experimentalwerte erreicht werden kann. In Kap. 6.3 wird dann die Gruppe der untersuchten Moleküle um 4d- und 5d-Komplexe erweitert, bei denen aufgrund des zunehmenden Einflusses relativistischer Effekte Rechnungen auf DLU-X2C-Niveau durchgeführt wurden. Betrachtet werden dabei sowohl der Einfluss der relativistischen Beschreibung auf die Ergebnisse als auch die Qualität der Übereinstimmung mit Experimentalwerten. Sowohl in Kap. 6.2 als auch in Kap. 6.3 werden zudem der SNSO-^[114] und in Kap. 6.3 zusätzlich der in dieser Arbeit genutzte mSNSO-Ansatz^[115] im Vergleich zum SOMF-Ansatz^[237,238] untersucht.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse für die Berechnung der ZFS-Parameter sind mit wenigen Ausnahmen in Referenz [116] publiziert. Der Schwellwert für die SCF-Energie wurde bei allen Rechnungen auf 10^{-8} E_h gesetzt. Der Konvergenzschwellwert für die Norm des Residuums^[268] der CPKS-Gleichungen betrug 10^{-7} . Die Rechnungen erfolgten mit einer Entwicklerversion von TURBOMOLE V7.7,^[90] wenn nicht anders angegeben.

Zunächst wird die nichtrelativistische Implementierung an den drei Ni-Komplexen^[300] [Ni(*i*Prtacn)(NCS)₂], [Ni(*i*Prtacn)(Cl)₂] und [Ni(*i*Prtacn)(Br)₂], mit *i*Prtacn = 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-Triazacyclononan, sowie an den drei V-Komplexen^[92] [V(PS3⁺)(1-Me-Im)], [V(PS3⁺)(2,2'-bpy)] und [V(PS3^H)(1-Me-Im)₃], mit Me = Methyl, PS3⁺ = P(C₆H₄-5-Me-2-S)₃⁺, PS3^H = P(C₆H₄-2-S)₃⁺, Im = Imidazol, bpy = Bipyridin, untersucht. In vorherigen Arbeiten^[91,92] wurden die ZFS-Parameter dieser Komplexe bereits mit DFT-Methoden berechnet und es wurde keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gefunden. Da hierbei allerdings nicht der Formalismus aus Referenz [22] verwendet wurde, sind dies interessante Testsysteme für die Reevaluierung der Genauigkeit von mit DFT berechneten ZFS-Parametern. Zunächst wird auf PBE0^[113,184]/def2-TZVP^[293]-Level (Gitter 3^[281,282]) der SNSO-Ansatz^[114] mit SOMF^[237,238] und dem reinen Einelektronen-SO-Ansatz (1e-SO) verglichen, um die Validität des SNSO-Ansatzes auch für diese Komplexe zu demonstrieren. Für den SD-Term wurde dabei der UNO-Ansatz (Gitter –2) verwendet. Der Austausch innerhalb der CPKS-Gleichungen wurde seminumerisch (Gitter –1)

berechnet. Bei den SCF-Rechnungen wurde COSMO^[283,284] mit Standardparametern, also einer unendlichen Permittivität, sowie die RI-J-Näherung genutzt. Es wurden experimentelle Molekülstrukturen aus der Literatur^[92,300] verwendet, welche aus den cif-Dateien ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelmolekülen entnommen wurden. Ausgehend davon werden in einem nächsten Schritt die Ergebnisse unterschiedlicher Dichtefunktionale mit den experimentellen Ergebnissen^[92,300] unter Nutzung des SNSO-Ansatzes verglichen. In der Studie werden zum einen die populären Funktionale GGA-Funktionale PBE,^[113] BP86,^[178,179] PBE0 (25%)^[113,184] und B3LYP (20%)^[179,186,187] betrachtet, sowie BH&HLYP (50%)^[179,182,186] und das reichweitenseparierte ω B97X-D.^[191] In Klammern hinter den Funktionalen wird der Anteil des HF-Austauschs angegeben. Die Rechnungen mit PBE und B3LYP erfolgten nicht im Rahmen der Publikation [116] und wurden mit TURBOMOLE V7.8 durchgeführt. Um zudem den Einfluss der Stromdichteantwort auf die Ergebnisse in Kombination mit der Relevanz des HF-Austauschs zu untersuchen, werden Ergebnisse für die mGGAs und ihre Hybrid-Versionen TPSS,^[180] TPSSH (10%),^[180,185] TPSS0 (25%),^[180,301] r²SCAN,^[181] r²SCANh (10%),^[181,302] r²SCAN0 (25%),^[181,302] und r²SCAN50 (50%)^[181,302] gezeigt. Als Vertreter für lokale Hybrid-Funktionale werden auch LH20t^[194] und TMHF^[195] in der Studie betrachtet. Um zu kennzeichnen, dass in einer Rechnung die Stromdichte berücksichtigt wurde, wird das Präfix „c“, z. B. bei cTPSS, verwendet. Die Libxc-Bibliothek^[303–305] wurde für ω B97X-D, TPSS0 und die r²SCAN-Funktionale genutzt. Die lokalen Hybrid-Funktionale verwenden seminumerische Integration für die Austauschintegrale.^[166,167]

In einem nächsten Schritt wird der DLU-X2C-Ansatz für die ZFS-Parameter untersucht. Die DLU-X2C-Rechnungen erfolgten immer mit einem endlichen gaußförmigen Kernmodell, mit einer auf der atomaren Masse beruhenden Kernaushdehnung (siehe Kap. 2.7.6). Zunächst wird der Einfluss der relativistischen Beschreibung auf die Ergebnisse für die Ni- und V-Komplexe, sowie für weitere 4d- und 5d-Komplexe $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$, $[\text{ReF}_6]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$, $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ und $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$, mit ox = Oxalat, $\text{H}_2\text{DABPBH} = 1,1'-(\text{Pyridin-2,6-Diyl})\text{bis}(\text{Ethan-1-Yl-1-Yliden})\text{Dibenzohydrazid}$, betrachtet. Bei allen SCF-Rechnungen wurde dabei COSMO mit Standardparametern und die RI-J-Näherung genutzt. Für den DFT-Teil wurde das Gitter 3a^[281,282,295] verwendet. Der SD-Teil wurde mit dem UNO-Ansatz (Gitter –2) berechnet. Für die DLU-X2C-Rechnungen wurde die x2c-TZVPall-Basis^[296] verwendet. Für die nichtrelativistischen Rechnungen wurde die def2-TZVP-Basis^[155,293] genutzt, mit Ausnahme der Atome W, Re und Mo. Diese wurden mit der TZVPalls2-Orbitalbasis^[82,287] und der x2c-universal-Auxiliarbasis^[296,306] beschrieben. Die Rechnungen wurden an experimentellen Strukturen durchgeführt.^[297,307–311] Im Fall von $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ sind zwei Kristallstrukturen veröffentlicht^[297] und es wurde die Struktur ohne Lösungsmittelmolekül verwendet. Die Struktur von $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ wurde aus der SI von Referenz [310] übernommen und basiert auf der Kristallstruktur aus Referenz [311]. Die Struktur von $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ wurde aus der cif-Datei für die Kristallstruktur aus Referenz [310] entnommen. Damit weicht sie von der Struktur ab, welche in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikation^[116] genutzt wurde, da hier wie für $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ eine als experimentell deklarierte Struktur aus der SI von Referenz [310] verwendet wurde. Im Nachhinein fiel allerdings auf, dass die entsprechenden Daten offenbar falsch beschriftet sind und es sich nicht um die Kristallstruktur handelt. Die Neuberechnungen erfolgten mit TURBOMOLE V7.8. Alle anderen Strukturen stammen aus den cif-Dateien der jeweiligen Publikationen. Umgebungsmoleküle wurden dabei in

allen Fällen entfernt. Für alle Komplexe dieses Kapitels wird ebenfalls der Einfluss von SNSO,^[114] mSNSO^[115] und SOMF^[237,238] im DLU-X2C-Rahmen auf die ZFS-Parameter untersucht. Für die sechs 4d- und 5d-Metallkomplexe erfolgt zudem für die Funktionale BP86, PBE0, BH&HLYP und ω B97X-D ein Vergleich mit Literaturergebnissen.^[297,307–311] Hierbei werden sowohl Ergebnisse für die experimentellen als auch für die mit TURBOMOLE optimierten Strukturen betrachtet. Die Strukturoptimierungen erfolgten auf PBE0/def2-TZVP/COSMO-Level, unter Verwendung der RI-J-Näherung und der D4-Dispersionskorrektur.^[203,204] Dabei wurde für Mo ein ECP-28 und für Re und W ein ECP-60 verwendet.^[312] Der seminumerische Ansatz für den Austausch innerhalb der CPKS-Gleichungen wurde bei den relativistischen Rechnungen nicht verwendet.

6.2 Ni- und V-Komplexe

In Tab. 6.1 wird für die drei in diesem Kapitel betrachteten Ni- und V-Komplexe, welche in Abb. 6.1 gezeigt werden, die Auswirkung des SNSO- und SOMF-Ansatzes auf die ZFS-Parameter demonstriert. Dabei hat sowohl die Verwendung von SNSO als auch von SOMF eine starke Reduktion der ZFS-Parameter zur Folge. Der SOMF-Ansatz führt in allen Fällen zu einer etwas stärkeren Reduktion der Parameter, wie auch schon in Tab. 4.4 beobachtet. Die Parameter D , E und auch das Verhältnis E/D werden von beiden Methoden sehr ähnlich beschrieben. Ausgehend davon lässt sich festhalten, dass der SNSO-Ansatz eine gute Näherung für die Zweielektronen-Beiträge zu den Spin-Bahn-Effekten darstellt. Entsprechend wurde der SNSO-Ansatz in den folgenden Funktionalstudien genutzt.

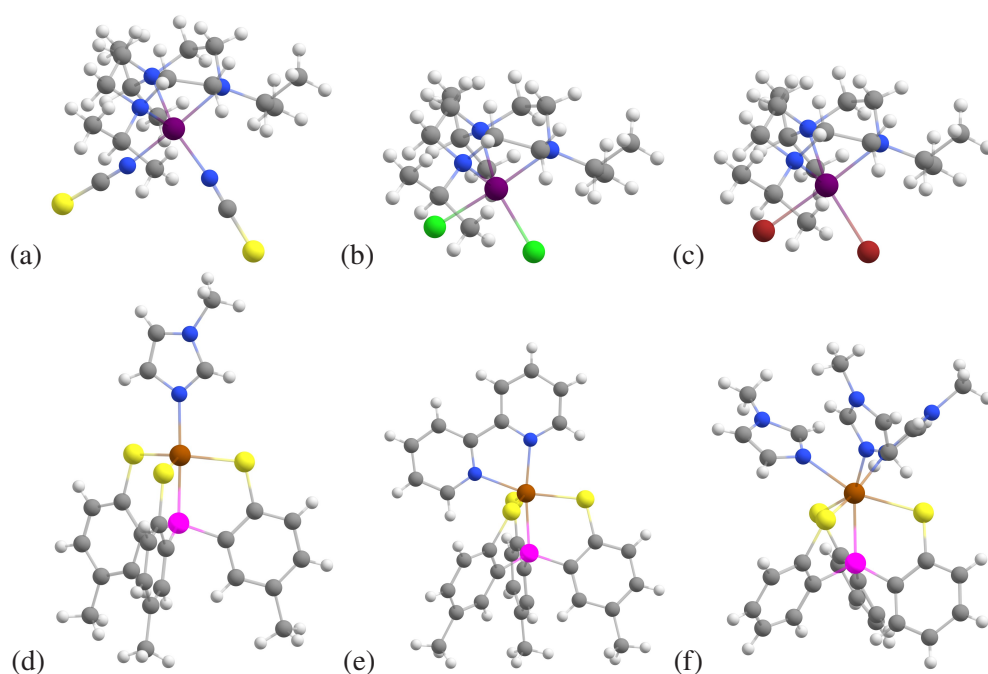


Abbildung 6.1: Darstellung der experimentellen Strukturen^[92,300] von $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{NCS})_2]$ (a), $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{Cl})_2]$ (b), $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{Br})_2]$ (c), $[\text{V}(\text{PS}3')(\text{1-Me-Im})]$ (d), $[\text{V}(\text{PS}3')(\text{2,2'-bpy})]$ (e) und $[\text{V}(\text{PS}3^{\text{H}})(\text{1-Me-Im})_3]$ (f). Weiß: H, grau: C, blau: N, pink: P, gelb: S, grün: Cl, dunkelviolett: Ni, braun: V, dunkelrot: Br.

Tabelle 6.1: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für V- und Ni-Komplexe (PBE0/def2-TZVP/COSMO-Level). Der SD-Term wurde mit dem UNO-Ansatz berechnet. Adaptiert (reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen) aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing

	[Ni(<i>i</i> Prtacn)(NCS) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Cl) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Br) ₂]		
SO	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
1e-SO	20,39	6,43	0,315	15,51	4,07	0,262	15,53	3,44	0,222
SNSO	8,34	2,48	0,298	6,39	1,57	0,247	6,68	1,30	0,194
SOMF	6,80	1,98	0,291	5,21	1,24	0,239	5,44	1,03	0,190

	[V(PS3')(1-Me-Im)]			[V(PS3')(2,2'-bpy)]			[V(PS3 ^H)(1-Me-Im) ₃]		
SO	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
1e-SO	3,69	0,14	0,037	4,48	0,28	0,062	2,09	0,37	0,175
SNSO	1,61	0,03	0,022	1,64	0,08	0,046	0,88	0,17	0,191
SOMF	1,41	0,02	0,018	1,34	0,06	0,047	0,76	0,15	0,198

In Tab. 6.2 werden experimentelle Daten^[300] für die drei Ni-Komplexe mit den DFT-Ergebnissen für einen Satz von Funktionalen verglichen. Während die meisten der betrachteten Funktionalen die experimentellen Ergebnisse unterschätzen, wird für $\text{cr}^2\text{SCAN50}$ (Abweichungen für D unter 6 cm^{-1} , bei einer minimalen Abweichung von etwa 2 cm^{-1} für $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{NCS})_2]$, Abweichungen für E von $1,3 \text{ cm}^{-1}$ und kleiner) und für $\text{BH\&HLYP}$ (Abweichungen für D unter 5 cm^{-1} , bei einer minimalen Abweichung von etwa 1 cm^{-1} für $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{NCS})_2]$, Abweichungen für E unter 1 cm^{-1}) eine vertretbare Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhalten. Allgemein zeigt sich, dass Beimischen von HF-Austausch zu größeren D - und E -Parametern führt, was in diesen Fällen eine Korrektur in die richtige Richtung darstellt. (Einzige Ausnahme hiervon ist der mit r^2SCANh berechnete Parameter E von $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{Br})_2]$, welcher etwas kleiner ist als der für r^2SCAN .) So sind z. B. die mit PBE, BP86 und cTPSS berechneten D -Parameter systematisch deutlich zu klein. Bei den mGGA-Funktionalen ist auffällig, dass die Berücksichtigung der Stromdichteantwort meist ebenfalls zu größeren ZFS-Parametern führt und damit eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse zur Folge hat. So ist die Übereinstimmung mit dem Experiment für $\text{r}^2\text{SCAN50}$ (Alle Abweichungen für D über 10 cm^{-1}) deutlich schlechter als für $\text{cr}^2\text{SCAN50}$. Bei den lokalen Hybrid-Funktionalen führt der Einbezug der Stromdichteantwort zu einer systematischen Reduzierung der Werte und damit zu schlechterer Übereinstimmung mit dem Experiment. Insgesamt lässt sich für die hier betrachteten lokalen Hybrid-Funktionale feststellen, dass diese trotz höheren Rechenaufwandes keine systematische Verbesserung der Ergebnisse liefern. So weichen zum Beispiel die Ergebnisse mit cTMHF etwas mehr von den Experimentalwerten ab als die PBE0-Ergebnisse.

Die stärkste Abweichung vom Experiment zeigt sich beim Ergebnis für $[\text{Ni}(\text{iPrtacn})(\text{NCS})_2]$ mit LH20t, bei dem das falsche Vorzeichen erhalten wird. An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass die Bestimmung des Vorzeichens von D für $E/D \approx 1/3$ sehr unverlässlich wird. In diesem

Fall sind die Hauptkomponenten des Tensors fast äquidistant. Leichte numerische Änderungen im Tensor können dann aufgrund der Definition von D über Gl. (3.61) und Gl. (3.63) zu einem Vorzeichenwechsel führen, wie bereits in Referenz [23] erwähnt. Dieser Effekt tritt beim Vergleich von LH20t mit cLH20t auf und wird auch in den folgenden Untersuchungen beobachtet.

Bei den V-Komplexen in Tab. 6.3 sind die experimentellen Ergebnisse für D und E deutlich kleiner. Dieser Befund wird auch von allen Funktionalen reproduziert. Ein Einfluss der Stromdichteantwort ist auch hier sichtbar, aber nie so dramatisch wie bei den Ni-Komplexen. Die Beimischung von HF-Austausch führt tendenziell zu größeren D -Parametern, für $[\text{V}(\text{PS}_3^{\text{H}})(1\text{-Me-Im})_3]$ allerdings nicht in allen Fällen. Sehr genaue Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abweichungen für D unter $0,1 \text{ cm}^{-1}$, für E von $0,03 \text{ cm}^{-1}$ und kleiner) wird mit $\omega\text{B97X-D}$ und cLH20t erhalten. Auch mit BH&HLYP, welches bei den Ni-Komplexen eine gute Beschreibung erlaubt, werden nur geringe Abweichungen von den Experimentalwerten (Abweichungen für D von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und kleiner, für E von $0,03 \text{ cm}^{-1}$ und kleiner) erhalten. Bei $\text{cr}^2\text{SCAN50}$ tritt erneut der Fall auf, dass das falsche experimentelle Vorzeichen für D bei $E/D \approx 1/3$ erhalten wird. An diesem Beispiel lässt sich außerdem zeigen, dass für eine eigentlich recht gute numerische Übereinstimmung für $|D|$ und $|E|$ ein stark vom Experiment abweichendes Verhältnis E/D erhalten werden kann.

Anhand der Ni- und V-Komplexe konnte demonstriert werden, dass sich mit dem Formalismus aus Referenz [22] eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen ZFS-Parameter erreichen lässt. Ein klares Versagen von DFT, wie in der Literatur beschrieben,^[91,92] lässt sich nicht beobachten. Zudem zeigt sich, dass für Funktionale einer gleichen Klasse, wie z. B. für PBE und BP86, PBE0 und B3LYP, cTPSS und cr^2SCAN , oft ähnliche Ergebnisse erhalten werden. Besonders für die Ni-Komplexe hängen die Ergebnisse allerdings stark vom Anteil des HF-Austauschs ab. Hier sind die Abweichungen von den Experimentalwerten für reine Dichtefunktionale relativ groß. Globale Hybride kommen erst mit 50% HF-Austausch näher an die Experimentalwerte heran. Über die sechs betrachteten Komplexe hinweg liefern BH&HLYP, $\omega\text{B97X-D}$ und cLH20t gute bis vertretbare Ergebnisse. An den ebenfalls akzeptablen Ergebnissen von $\text{cr}^2\text{SCAN50}$ offenbart sich allerdings eine zentrale Schwachstelle in der Methodik. Das Vorzeichen von D kann für $E/D \approx 1/3$ numerisch instabil werden. Der Parameter E/D wird zudem nicht besonders verlässlich beschrieben. Daher lassen sich stabile Aussagen nur über $|D|$ treffen, wobei allerdings für die meisten betrachteten Funktionale das Vorzeichen korrekt bestimmt wurde.

Tabelle 6.2: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für drei Ni-Komplexe (def2-TZVP/COSMO-Level). Der SO-Beitrag wurde mit dem SNSO-Ansatz, der SD-Beitrag mit dem UNO-Ansatz berechnet. Die experimentellen Daten (Expt.) sind entnommen aus Referenz [300] und wurden über *Frequency-Domain Magnetic Resonance Spectroscopy* (FDMRS) erhalten. In der gleichen Referenz werden auch Ergebnisse einer Messung mit *High-Field High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance* (HF-HFEPR) genannt, die den FDMRS-Werten sehr ähnlich sind. Adaptiert (reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen, modifizierte Auswahl an Funktionale, neue Daten für PBE und B3LYP) aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

	[Ni(<i>i</i> Prtacn)(NCS) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Cl) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Br) ₂]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
PBE	3,99	0,82	0,20	3,31	0,59	0,18	4,02	0,53	0,13
BP86	3,70	0,74	0,20	3,07	0,53	0,17	3,73	0,51	0,14
PBE0	8,34	2,48	0,30	6,39	1,57	0,25	6,68	1,30	0,19
B3LYP	7,13	2,00	0,28	5,57	1,32	0,24	6,09	1,08	0,18
BH&HLYP	14,89	4,83	0,32	11,40	2,97	0,26	10,34	2,51	0,24
ωB97X-D	9,87	3,14	0,32	7,75	2,14	0,28	8,06	1,76	0,22
TPSS	2,17	0,35	0,16	1,63	0,21	0,13	2,10	0,24	0,11
cTPSS	3,96	0,85	0,21	3,17	0,55	0,17	3,64	0,47	0,13
TPSSh	2,91	0,60	0,20	2,14	0,36	0,17	2,64	0,30	0,11
cTPSSh	5,16	1,27	0,25	4,01	0,79	0,20	4,41	0,66	0,15
TPSS0	4,51	1,12	0,25	3,26	0,66	0,20	3,48	0,59	0,17
cTPSS0	7,50	2,07	0,28	5,68	1,25	0,22	5,63	1,09	0,19
r ² SCAN	1,18	0,13	0,11	0,78	0,02	0,03	1,08	0,16	0,15
cr ² SCAN	6,38	1,50	0,23	4,89	0,78	0,16	5,15	0,82	0,16
r ² SCANh	1,51	0,20	0,13	1,01	0,06	0,06	1,30	0,12	0,09
cr ² SCANh	7,34	1,81	0,25	5,55	0,94	0,17	5,60	0,96	0,17
r ² SCAN0	2,31	0,41	0,18	1,57	0,17	0,11	1,74	0,24	0,14
cr ² SCAN0	9,14	2,40	0,26	6,82	1,25	0,18	6,46	1,25	0,19
r ² SCAN50	5,43	1,34	0,25	3,86	0,69	0,18	3,57	0,71	0,20
cr ² SCAN50	13,89	4,07	0,29	10,42	2,20	0,21	9,15	2,03	0,22
LH20t	−12,31	−4,10	0,33	10,22	2,91	0,28	9,85	2,05	0,21
cLH20t	11,05	3,61	0,33	9,14	2,55	0,28	8,86	1,81	0,20
TMHF	7,48	2,03	0,27	6,02	1,35	0,22	6,58	1,15	0,18
cTMHF	5,54	1,34	0,24	4,36	0,87	0,20	4,94	0,78	0,16
Expt. (FDMRS)	15,9	4,9	0,31	15,9	3,2	0,20	13,8	3,3	0,24

Tabelle 6.3: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für drei V-Komplexe (def2-TZVP/COSMO-Level). Der SO-Beitrag wurde mit dem SNSO-, der SD-Beitrag mit dem UNO-Ansatz berechnet. Experimentalwerte (Expt.) sind entnommen aus Referenz [92]. Adaptiert (teils reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen, modifizierte Auswahl an Funktionale, neue Daten für PBE und B3LYP) aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

	[V(PS3')(1-Me-Im)]			[V(PS3')(2,2'-bpy)]			[V(PS3 ^H)(1-Me-Im) ₃]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
PBE	1,31	0,012	0,01	1,14	0,026	0,02	0,97	0,11	0,11
BP86	1,33	0,011	0,01	1,14	0,023	0,02	0,94	0,11	0,12
PBE0	1,61	0,035	0,02	1,64	0,076	0,05	0,88	0,17	0,19
B3LYP	1,66	0,028	0,02	1,53	0,063	0,04	0,92	0,15	0,17
BH&HLYP	1,96	0,064	0,03	1,90	0,068	0,04	0,82	0,22	0,27
ω B97X-D	1,78	0,038	0,02	1,72	0,068	0,04	0,93	0,18	0,19
TPSS	1,16	0,008	0,01	0,94	0,021	0,02	0,76	0,09	0,12
cTPSS	1,10	0,017	0,02	1,00	0,034	0,03	0,78	0,12	0,16
TPSSh	1,25	0,012	0,01	1,04	0,037	0,04	0,74	0,11	0,14
cTPSSh	1,23	0,024	0,02	1,17	0,044	0,04	0,76	0,14	0,18
TPSS0	1,35	0,022	0,02	1,17	0,047	0,04	0,71	0,13	0,18
cTPSS0	1,40	0,038	0,03	1,40	0,054	0,04	0,74	0,17	0,23
r ² SCAN	1,17	0,006	0,00	0,92	0,031	0,03	0,69	0,10	0,15
cr ² SCAN	1,10	0,040	0,04	1,30	0,098	0,08	0,80	0,22	0,27
r ² SCANh	1,25	0,010	0,01	1,00	0,043	0,04	0,70	0,11	0,16
cr ² SCANh	1,29	0,050	0,04	1,54	0,096	0,06	0,80	0,23	0,29
r ² SCAN0	1,34	0,018	0,01	1,11	0,051	0,05	0,69	0,13	0,19
cr ² SCAN0	1,56	0,067	0,04	1,83	0,096	0,05	0,82	0,26	0,32
r ² SCAN50	1,59	0,045	0,03	1,47	0,050	0,03	0,70	0,18	0,26
cr ² SCAN50	1,96	0,097	0,05	2,24	0,100	0,04	-0,87	-0,29	0,33
LH20t	1,83	0,044	0,02	1,89	0,094	0,05	0,97	0,19	0,19
cLH20t	1,81	0,035	0,02	1,74	0,084	0,05	0,97	0,16	0,17
TMHF	1,90	0,036	0,02	1,89	0,095	0,05	1,10	0,18	0,16
cTMHF	1,89	0,022	0,01	1,67	0,083	0,05	1,10	0,14	0,12
Expt.	1,80	0,047	0,03	1,70	0,075	0,04	0,96	0,19	0,20

6.3 Anwendung des X2C-Ansatzes

In Tab. 6.4 werden die relativistischen DLU-X2C-Ergebnisse mit nichtrelativistischen Ergebnissen verglichen, um die Relevanz der relativistischen Effekte zu untersuchen. Dabei werden zum einen die 3d-Komplexe aus Kap. 6.2 betrachtet, bei denen kein nennenswerter Einfluss der relativistischen Beschreibung zu erwarten ist. Zum anderen werden die in Abb. 6.2 gezeigten 4d- und 5d-Komplexe in die Untersuchung einbezogen. In Tab. 6.4 wird unterschieden zwischen nichtrelativistischen Ergebnissen (NR), rein skalarrelativistischen Ergebnissen (ohne PCC), bei denen die *Picture-Change Correction*, also der Einfluss der Matrix U in Gl. (2.124), vernachlässigt wird, und den Ergebnissen im Rahmen der X2C-Spin-Bahn-Störtheorie (PCC).

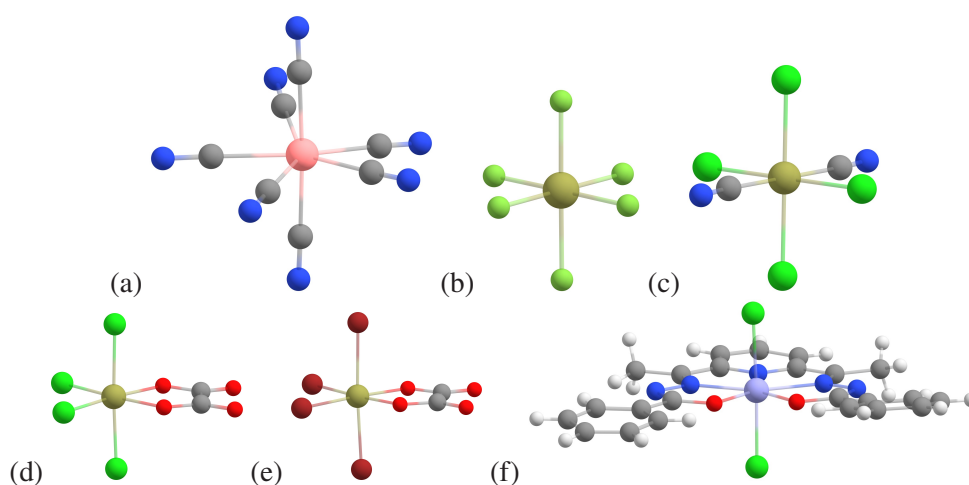


Abbildung 6.2: Darstellung der experimentellen Strukturen^[297,307–311] von $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ (a), $[\text{ReF}_6]^{2-}$ (b), $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (c), $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ (d), $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ (e) und $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ (f). Weiß: H, grau: C, blau: N, rot: O, grünelb: F, grün: Cl, dunkelrot: Br, hellviolett: Mo, hellrosa: W, olivgrün: Re.

Wie zu erwarten sind die in Tab. 6.4 gezeigten Einflüsse der relativistischen Effekte auf die ZFS-Parameter der 3d-Komplexe nur marginal. Die Änderung der Parameter D bleibt in allen betrachteten Fällen unter $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Bei den 4d- und 5d-Komplexen zeigt sich ein größerer Einfluss der relativistischen Beschreibung. Besonders beim 5d-Komplex $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ führt der relativistische Ansatz mit einer Differenz von $34,3 \text{ cm}^{-1}$ zwischen NR und DLU-X2C (PCC) zu einer merklichen Änderung der Ergebnisse. Bei den Re-Komplexen sind sich NR und DLU-X2C (PCC) sehr ähnlich. Dies wird auch dadurch begünstigt, dass sich die skalaren Effekte und der Einfluss der *Picture-Change Correction* mehr oder weniger stark kompensieren. Am deutlichsten zeigt sich dieser Effekt bei $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$. Einbezug der skalaren Effekte führt zu einer Erniedrigung von D um $4,6 \text{ cm}^{-1}$. Davon ausgehend führt Einbezug der *Picture-Change Correction* zu einer Erhöhung um $5,1 \text{ cm}^{-1}$, sodass NR und DLU-X2C (PCC) insgesamt sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Beim 4d-Komplex $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ zeigt sich auch nur ein geringfügiger Einfluss der relativistischen Beschreibung. Insgesamt ergibt sich damit, dass vor allem für die 5d-Komplexe eine relativistische der nichtrelativistischen Behandlung vorzuziehen ist, da es zu einem merklichen Einfluss auf die Ergebnisse kommen kann.

Tabelle 6.4: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für zwölf Ni-, V-, Mo-, W- und Re-Komplexe (PBE0/COSMO-Level), in einem nichtrelativistischen (NR) oder skalaren DLU-X2C-Rahmen. DLU-X2C nutzt die x2c-TZVPall-Basis, während die NR-Ergebnisse mit der TZVPalls2- (W, Re, Mo) und def2-TZVP-Basis (andere Elemente) erhalten wurden. Der SO-Beitrag wurde mit dem SNSO-, der SD-Beitrag mit dem UNO-Ansatz berechnet. Anwendung der relativistischen *Picture-Change Correction* (PCC) wird explizit angegeben. Adaptiert (teils reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen, hinzugefügte Daten für die Ni- und V-Komplexe aus der SI, neu berechnete Werte für $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ mit der korrekten Experimentalstruktur) aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

	[Ni(<i>i</i> Prtacn)(NCS) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Cl) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Br) ₂]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
NR	8,35	2,49	0,299	6,37	1,56	0,244	6,66	1,29	0,194
DLU-X2C (ohne PCC)	8,41	2,48	0,295	6,37	1,53	0,240	6,74	1,26	0,186
DLU-X2C (PCC)	8,36	2,47	0,296	6,33	1,52	0,241	6,62	1,26	0,191
	[V(PS3')(1-Me-Im)]			[V(PS3')(2,2'-bpy)]			[V(PS3 ^H)(1-Me-Im) ₃]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
NR	1,61	0,03	0,021	1,64	0,07	0,046	0,88	0,17	0,191
DLU-X2C (ohne PCC)	1,59	0,03	0,021	1,61	0,07	0,043	0,89	0,16	0,185
DLU-X2C (PCC)	1,59	0,03	0,021	1,61	0,07	0,043	0,88	0,16	0,186
	[W(CN) ₇] ³⁻			[ReF ₆] ²⁻			[ReCl ₄ (CN) ₂] ²⁻		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
NR	253,29	0,05	0,000	-15,52	-5,00	0,322	-36,84	-0,91	0,025
DLU-X2C (ohne PCC)	237,32	0,05	0,000	-15,93	-5,16	0,324	-37,47	-0,96	0,026
DLU-X2C (PCC)	219,01	0,05	0,000	-14,31	-4,62	0,323	-34,18	-0,85	0,025
	[ReCl ₄ (ox)] ²⁻			[ReBr ₄ (ox)] ²⁻			[MoCl ₂ (DAPBH)]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
NR	-55,98	-17,06	0,305	-51,70	-11,23	0,217	42,60	0,49	0,012
DLU-X2C (ohne PCC)	-56,47	-17,70	0,314	-56,31	-14,07	0,250	40,27	0,43	0,011
DLU-X2C (PCC)	-51,06	-15,85	0,310	-51,23	-12,80	0,250	39,36	0,42	0,011

In Tab. 6.5 werden analog zu Tab. 6.1 die unterschiedlichen Ansätze zur Beschreibung der Spin-Bahn-Störung untersucht. Hierbei wird auch der mSNSO-Ansatz^[115] aus Gl. (2.129) berücksichtigt. Wie in Tab. 6.1 zeigt sich ein sehr starker Einfluss der Korrekturen auf die Ergebnisse. In allen Fällen werden die absoluten ZFS-Parameter relativ zum 1e-SO-Ansatz deutlich reduziert. Zum Beispiel führen bei $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ die Ansätze SNSO, mSNSO und SOMF jeweils zu einer Reduktion um $77,3 \text{ cm}^{-1}$, $84,4 \text{ cm}^{-1}$ und $107,7 \text{ cm}^{-1}$. In allen Fällen bewegen sich die Ergebnisse für SNSO, mSNSO und SOMF in einem sehr ähnlichen Bereich, wobei mSNSO immer näher an SOMF liegt als SNSO. Damit bietet sich die Verwendung der effizienten semiempirischen mSNSO-Methode für die näherungsweise Berücksichtigung der Zweielektronen-Effekte auf die Spin-Bahn-Störung an.

Tabelle 6.5: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für zwölf V-, Ni-, W-, Re-, und Mo-Komplexe (DLU-X2C/PBE0/x2c-TZVPall/COSMO-Level). Der SD-Beitrag wurde mit dem UNO-Ansatz berechnet. Der mSNSO-Ansatz aus Gl. (2.129) wurde genutzt. Adaptiert (teils reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen, Werte für $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ berechnet mit der korrekten Experimentalstruktur) aus F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

	[Ni(<i>i</i> Prtacn)(NCS) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Cl) ₂]			[Ni(<i>i</i> Prtacn)(Br) ₂]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
1e-SO	20,47	6,42	0,314	15,38	3,95	0,257	15,37	3,37	0,219
SNSO	8,36	2,47	0,296	6,33	1,52	0,241	6,62	1,26	0,191
mSNSO	7,45	2,18	0,292	5,65	1,34	0,238	5,95	1,11	0,187
SOMF	6,74	1,95	0,289	5,11	1,19	0,232	5,34	1,00	0,187
	[V(PS3')(1-Me-Im)]			[V(PS3')(2,2'-bpy)]			[V(PS3 ^H)(1-Me-Im) ₃]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
1e-SO	3,65	0,13	0,037	4,39	0,26	0,060	2,10	0,35	0,169
SNSO	1,59	0,03	0,021	1,61	0,07	0,043	0,88	0,16	0,186
mSNSO	1,45	0,03	0,019	1,42	0,06	0,042	0,80	0,15	0,189
SOMF	1,38	0,02	0,017	1,31	0,06	0,042	0,75	0,15	0,193
	[W(CN) ₇] ³⁻			[ReF ₆] ²⁻			[ReCl ₄ (CN) ₂] ²⁻		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
1e-SO	296,33	0,07	0,000	-19,13	-6,17	0,322	-45,20	-1,15	0,025
SNSO	219,01	0,05	0,000	-14,31	-4,62	0,323	-34,18	-0,85	0,025
mSNSO	211,94	0,05	0,000	-13,86	-4,48	0,323	-33,04	-0,83	0,025
SOMF	188,58	0,05	0,000	-12,47	-4,04	0,324	-29,73	-0,74	0,025
	[ReCl ₄ (ox)] ²⁻			[ReBr ₄ (ox)] ²⁻			[MoCl ₂ (DAPBH)]		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
1e-SO	-68,52	-21,33	0,311	-69,26	-18,18	0,263	66,45	0,75	0,011
SNSO	-51,06	-15,85	0,310	-51,23	-12,80	0,250	39,36	0,42	0,011
mSNSO	-49,44	-15,36	0,311	-49,57	-12,33	0,249	37,00	0,40	0,011
SOMF	-44,42	-13,80	0,311	-44,45	-11,01	0,248	33,18	0,36	0,011

In Tab. 6.6 wird die Genauigkeit des DLU-X2C-Ansatzes anhand der sechs 4d- und 5d-Metalle im Vergleich zu den experimentellen Werten untersucht. Als Grundlage für die Berechnung wurden die experimentellen Strukturen genutzt. In Tab. 6.7 folgt die gleiche Untersuchung mit optimierten Strukturmodellen, um die Relevanz der genutzten Struktur zu untersuchen. Dabei werden die Funktionale BP86 und PBE0 als sehr populäre Vertreter von rein lokalen und hybriden GGA-Funktionalen betrachtet. Zusätzlich werden Ergebnisse für BH&HLYP und ω B97X-D gezeigt, welche jeweils eine gute Beschreibung der Ni- und V-Komplexe erlaubten.

Mit den experimentellen Strukturen (Tab. 6.6) ergibt sich für $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ und besonders für $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ mit den betrachteten Funktionalen eine insgesamt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. So betragen die maximalen beobachteten Abweichungen für D ca. 4 cm^{-1} bei $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ mit PBE0 und ca. 14 cm^{-1} bei $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ mit BP86, während auch die Werte für E mit den experimentellen Werten in guter Übereinstimmung sind (Abweichungen unter 1 cm^{-1} bei $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ und unter 4 cm^{-1} bei $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$). Die Abweichungen für D bei $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (Abweichungen über 16 cm^{-1}) und $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ (Abweichungen über 18 cm^{-1}) sind hingegen etwas größer, wobei in relativen Zahlen die berechneten Beträge von D für $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ um einen Faktor von zwei bis drei zu groß sind. Der experimentelle Unterschied zwischen $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ und $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ wird hier zudem nicht gut wiedergegeben. Bei den Molekülen $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ und $[\text{ReF}_6]^{2-}$ zeigen sich teils qualitativ falsche Ergebnisse. Für $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ werden zum einen besonders für BP86, PBE0 und BH&HLYP deutlich zu niedrige Werte für D erhalten, und zwar relativ zu beiden in der Referenz angegebenen experimentellen Werten. Zum anderen liefern die Methoden für E und E/D im Widerspruch zu den experimentellen Werten ein Ergebnis nahe null. Im Fall von $[\text{ReF}_6]^{2-}$ werden in allen Fällen systematisch zu kleine Absolutwerte für D mit einem falschen Vorzeichen erhalten. Hierbei gilt erneut $E/D \approx 1/3$.

Tabelle 6.6: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für sechs W-, Re-, und Mo-Komplexe (DLU-X2C/x2c-TZVPall/COSMO-Level). Für die Berechnung wurden experimentelle Strukturen genutzt.^[297,307–311] Der SO-Beitrag wurde mit dem mSNSO-Ansatz aus Gl. (2.129), der SD-Beitrag mit dem UNO-Ansatz berechnet. Experimentalwerte (Expt.) sind entnommen aus den Referenzen [297, 307–310]. Siehe Referenz [23] für vorhergehende ZFS-Rechnungen an $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ und $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$. Für $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ sind zwei experimentelle Ergebnisse angegeben.^[307] Adaptiert (reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen, Werte für $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ berechnet mit der korrekten Experimentalstruktur) aus F. Bruder, Y. J. Francke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159, 194117, mit der Erlaubnis von AIP Publishing.

	$[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$			$[\text{ReF}_6]^{2-}$			$[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
BP86	218,66	0,03	0,00	−14,03	−4,49	0,32	−42,11	−0,84	0,02
PBE0	211,94	0,05	0,00	−13,86	−4,48	0,32	−33,04	−0,83	0,03
BH&HLYP	249,85	0,08	0,00	−15,65	−5,07	0,32	−30,62	−1,10	0,04
ω B97X-D	274,55	0,06	0,00	−15,79	−5,14	0,33	−36,16	−1,12	0,03
Expt.	330; 430	110; 41	0,33; 0,10	23,6	2,6	0,11	−14,4	–	–
	$[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$			$[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$			$[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
BP86	−52,09	−15,27	0,29	−51,45	−8,64	0,17	35,76	0,28	0,01
PBE0	−49,44	−15,36	0,31	−49,57	−12,33	0,25	37,00	0,40	0,01
BH&HLYP	−52,06	−17,25	0,33	−53,08	−16,38	0,31	40,98	0,49	0,01
ω B97X-D	−54,46	−17,24	0,32	−54,59	−14,40	0,26	45,05	0,45	0,01
Expt.	−53	−14	0,26	−73	−15	0,205	50	0,025	0,00

Werden die auf PBE0-D4/def2-TZVP/COSMO-Level optimierten Strukturen genutzt (Tab. 6.7), ergibt sich für die berechneten ZFS-Parameter ein ähnliches Bild. Für $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ und besonders für $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ und $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ ändern sich die Ergebnisse nicht stark. Für $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$, welches unter diesen Molekülen noch die stärksten Änderungen aufweist (maximal ca. 8 cm^{-1} für $|D|$ mit BH&HLYP) werden die Übereinstimmungen mit den Experimentalwerten tendenziell ein bisschen schlechter. Zudem wird hier jetzt mit BH&HLYP und $\omega\text{B97X-D}$ ein falsches Vorzeichen für D bei $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ erhalten, was erneut die Vorzeicheninstabilität bei $E/D \approx 1/3$ demonstriert. Unter den beiden anderen Komplexen ergibt sich die größte Auffälligkeit für $[\text{ReF}_6]^{2-}$. Hier wird mit der optimierten Struktur unabhängig vom Funktional ein sehr kleiner Wert für den D -Parameter erhalten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die optimierte Struktur nahezu O_h -Symmetrie aufweist, während die experimentelle Struktur sehr leicht verzerrt ist. Die berechneten D -Parameter von $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ sind deutlich größer und damit näher an den Experimentalwerten, die E -Parameter sind aber weiterhin nicht mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar. Insgesamt zeigt sich, dass die Strukturunterschiede hier zwar zu eindeutigen Änderungen für die ZFS-Parameter führen, diese sich allerdings oft in einem ähnlichen Bereich wie die Methodenunterschiede bewegen. Für $[\text{ReF}_6]^{2-}$, wo es einen qualitativen Unterschied zwischen den Ergebnissen gibt, zeigt sich auch ein qualitativer Unterschied in der Symmetrie der Struktur.

Tabelle 6.7: ZFS-Parameter D und E in cm^{-1} , sowie E/D , für sechs W-, Re-, und Mo-Komplexe (DLU-X2C/x2c-TZVPall/COSMO-Level). Für die Berechnung wurden optimierte Strukturen (PBE0-D4/def2-TZVP/COSMO-Level) genutzt. Siehe auch Tab. 6.6. Die in dieser Tabelle dargestellten Daten finden sich in der SI von Referenz [116].

	$[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$			$[\text{ReF}_6]^{2-}$			$[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
BP86	258,40	0,00	0,00	-1,03	-0,27	0,26	-44,58	-0,13	0,00
PBE0	248,50	0,00	0,00	-1,03	-0,27	0,26	-34,04	-0,12	0,00
BH&HLYP	290,70	0,00	0,00	-1,16	-0,31	0,27	-30,78	-0,14	0,00
$\omega\text{B97X-D}$	319,59	0,00	0,00	-1,03	-0,24	0,23	-37,15	-0,17	0,00
Expt.	330; 430	110; 41	0,33; 0,10	23,6	2,6	0,11	-14,4	–	–
	$[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$			$[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$			$[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$		
	D	E	E/D	D	E	E/D	D	E	E/D
BP86	-57,37	-17,99	0,31	-51,01	-9,46	0,19	36,10	0,27	0,01
PBE0	-54,91	-18,06	0,33	-49,46	-13,39	0,27	37,09	0,36	0,01
BH&HLYP	59,68	19,02	0,32	-53,07	-17,69	0,33	41,05	0,39	0,01
$\omega\text{B97X-D}$	60,83	20,18	0,33	-54,44	-15,63	0,29	45,12	0,38	0,01
Expt.	-53	-14	0,26	-73	-15	0,205	50	0,025	0,00

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte zunächst am Beispiel von Ni- und V-Komplexen demonstriert werden, dass DFT mit dem Ansatz aus Referenz [22] eine gute oder zumindest qualitative Übereinstimmung mit experimentell bestimmten ZFS-Parametern von Übergangsmetallkomplexen liefern kann. In vorherigen Studien an diesen Komplexen mit einem anderen Formalismus war beobachtet worden, dass mit DFT eine qualitativ falsche Beschreibung der ZFS-Parameter erhalten wird.^[91,92] Allerdings zeigte sich im Rahmen von Funktionalstudien eine recht große Abhängigkeit der Ergebnisse von der gewählten Dichtefunktionalnäherung. Für mGGAs wurde bei den Ni-Komplexen beobachtet, dass die Berücksichtigung der Stromdichteanwort deutlich bessere Ergebnisse liefert. Auch scheint eine größere Beimischung von HF-Austausch besonders bei den Ni-Komplexen vorteilhaft für die Berechnung der ZFS-Parameter zu sein. Auch bei den V-Komplexen wurden die besten Übereinstimmungen mit Hybrid-Funktionalen erhalten. Es ist allerdings fraglich, ob diese Aussage auch auf andere Molekülgruppen übertragen werden kann. Für mit dem DLU-X2C-Ansatz untersuchte 4d- und 5d-Komplexe wurden Ergebnisse gemischter Qualität erhalten. Für einige der Komplexe werden die ZFS-Parameter eher schlecht beschrieben, besonders im Hinblick auf E und E/D . Zudem wurden im Verlauf der Untersuchungen immer wieder Instabilitäten im Bezug auf das Vorzeichen von D beobachtet, falls $E/D \approx 1/3$. Damit lässt sich zusammenfassend festhalten, dass ohne Kenntnis der Experimentalwerte DFT vor allem für eine qualitative Einschätzung der Größenordnung von $|D|$ für Übergangsmetallkomplexe anwendbar zu sein scheint. Teilweise konnte auch eine gute quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment für D und E beobachtet werden. Es wurde zudem demonstriert, dass der SNSO-, sowie der hier betrachtete mSNSO-Ansatz aus Gl. (2.129) eine sehr gute Alternative zum teureren SOMF-Ansatz darstellen.

7 Rechnungen zur paramagnetischen NMR-Verschiebung

7.1 Details zu den Rechnungen

In diesem Kapitel wird die Qualität der mit DFT auf DLU-X2C-Niveau berechneten pNMR-Verschiebungen anhand verschiedener Systeme untersucht. In Kap. 7.2 werden mit einer Gruppe von Metallocenen einfache und bereits quantenchemisch untersuchte^[97,313] Moleküle betrachtet, welche einen ausgeprägten temperaturabhängigen Anteil zur chemischen Verschiebung aufweisen. In Kap. 7.3 werden Rechnungen an den größeren Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ und $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ diskutiert, für die ebenfalls bereits quantenchemische Untersuchungen in der Literatur vorliegen.^[98,99,313,314] Dabei ist $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ ein Beispiel für ein Molekül, dessen pNMR-Verschiebungen sich nur unter Berechnung des ZFS- und g-Tensors auf NEVPT2-Niveau gut beschreiben lassen. In Kap. 7.4 werden dann Rechnungen an den noch nicht quantenchemisch betrachteten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ diskutiert, um auch Beispiele für noch nicht berechnete 4d- und 5d-Komplexe in die Untersuchung aufzunehmen. In Kap. 7.5 werden mit $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ zwei Lanthanidverbindungen betrachtet.

Die in den Kapiteln 7.2–7.4 vorgestellten Ergebnisse für die pNMR-Rechnungen auf Basis der NMR- und EPR-Parameter (Gl. (3.74)–(3.76)) sind in Referenz [117] publiziert. Dabei weichen einige Daten aus unterschiedlichen Gründen von den publizierten Werten ab, was jeweils in den Tabellenüberschriften kenntlich gemacht wird. Für die Berechnung der pNMR-Abschirmungskonstanten wurde das Programm PNMShift^[62,96,97,100] genutzt, welches es erlaubt, aus den mit TURBO-MOLE oder mit anderen Programmen berechneten Größen σ_N^{orb} , A_N , g und D die pNMR-Abschirmungskonstanten zu erhalten. Für alle in Kap. 7.2–7.4 vorgestellten Rechnungen wurde der DLU-X2C-Ansatz mit der RI-J-Näherung und den auf die x2c-Basissätze zugeschnittenen Auxiliärbasen^[296,306] genutzt. Der Schwellwert für die SCF-Energien wurde auf $10^{-8} E_h$ gesetzt. Der Konvergenzschwellwert für die Norm des Residuums^[268] der CPKS-Gleichungen betrug 10^{-7} . Für die Hybrid-Funktionale wurde seminumerischer Austausch bei Lösung der CPKS-Gleichungen mit Gitter -1 ^[281,282] verwendet. Die DLU-X2C-Rechnungen erfolgten mit einem endlichen gaußförmigen Kernmodell für das skalare und das Vektorpotential, mit einer auf der atomaren Masse beruhenden Kernaussdehnung (siehe Kap. 2.7.6). Die DFT-Rechnungen erfolgten mit dem Gitter 3a.^[281,282,295] Bei der Berechnung der EPR-Parameter wurde der mSNSO-Ansatz^[115] aus Gl. (2.129) verwendet. Die DFT-Rechnungen erfolgten mit einer Entwicklerversion von TURBO-MOLE V7.7.^[90] Für die Rechnungen in Kap. 7.5 wurden leicht andere Rechenparameter genutzt, die in einem späteren Absatz genannt werden.

Um die pNMR-Ergebnisse mit der neu implementierten Nullfeldaufspaltung an einem verhältnismäßig simplen System zu untersuchen, wird in Kap. 7.2 zunächst eine Gruppe von Metallocenen $[\text{Cp}_2\text{M}]$, mit Cp = Cyclopentadienyl und $\text{M} = \text{Ni}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$, betrachtet, die bereits in Referenz [313] untersucht wurden. (Dabei weist $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ nur ein ungepaartes Elektron und entsprechend keine Nullfeldaufspaltung auf.) Rechnungen zu $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, $[\text{Cp}_2\text{V}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ finden sich auch in Referenz [97]. Diese Systeme weisen große paramagnetische Verschiebungen auf, die bei einer Referenzierung gegen Ferrocen aufgrund ähnlicher Orbitalbeiträge von dem temperaturabhängigen Beitrag in Gl. (3.76) dominiert werden. Die Strukturen sind jeweils mit dem Funktional BP86^[178,179] und der x2c-QZVPall-s-Basis^[306] unter Verwendung der D4-Dispersionskorrektur^[203,204] optimiert. Ferrocen wurde unter Ausnutzung der D_{5h} -Symmetrie optimiert. Die Metallocene wurden in der ekliptischen Konformation untersucht. Die Berechnung der pNMR-Verschiebungen erfolgte relativ zu Ferrocen mit der x2c-QZVPall-s-Basis. Die große Basis wurde verwendet, um eine hinreichende Beschreibung der HFC-Tensoren sicherzustellen. COSMO^[283,284] mit der Permittivität von Toluol (2,4) wurde verwendet. Zunächst wird eine Funktionalstudie an $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ für die EPR-Parameter A^{iso} für die ^1H -Kerne, g^{iso} und D , sowie die Beiträge δ^{orb} , δ^{FC} und δ^{PC} zur ^1H -pNMR-Verschiebung diskutiert. Dabei werden die bereits in Kap. 6 verwendeten GGA-Funktionale BP86^[178,179] PBE,^[113] PBE0 (25%),^[113,184] B3LYP (20%),^[179,186,187] BH&HLYP (50%),^[179,182,186] das reichweitenseparierte $\omega\text{B97X-D}$,^[191] sowie die mGGA-Funktionale TPSS,^[180] TPSSh (10%),^[180,185] $r^2\text{SCAN}$,^[181] und das lokale Hybrid-Funktional LH20t^[194] betrachtet. Zusätzlich werden Ergebnisse für das GGA-Funktional KT3^[315] gezeigt, welches für die Berechnung von NMR-Abschirmungskonstanten entwickelt wurde. In Klammern wird jeweils der Anteil des HF-Austauschs angegeben. Diese Funktionale wurden auch bei den Rechnungen in den Kapiteln 7.3–7.4 betrachtet. Die Libxc^[303–305] wurde für KT3, $\omega\text{B97X-D}$, und $r^2\text{SCAN}$ verwendet. Das lokale Hybrid-Funktional nutzt seminumerische Integration.^[166,167] Für die mGGAs und LH20t wurde die Stromdichteantwort bei den Rechnungen berücksichtigt. Anders als in Kap. 6 wird dies nicht mit einem zusätzlichen „c“ vor dem Funktional gekennzeichnet. Im Anschluss an die Betrachtung von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ werden die mit den gleichen Funktionalen berechneten chemischen Verschiebungen an $[\text{Cp}_2\text{V}]$, $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$, $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ diskutiert. Der Gesamtspin und die Temperatur bei den pNMR-Rechnungen sind jeweils $S = 1$, 297,7 K für $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, $S = 3/2$, 297,7 K für $[\text{Cp}_2\text{V}]$, $S = 1$, 297,7 K für $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$, $S = 5/2$, 298,2 K für $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ und $S = 1/2$, 298 K für $[\text{Cp}_2\text{Co}]$. Für das Vorzeichen der chemischen Verschiebung wird die Konvention aus Referenz [316] verwendet, welche zu einem negativen Vorzeichen relativ zu der Definition in Gl. (3.25) führt.

In einem zweiten Schritt werden mit der DLU-X2C-Implementierung berechnete pNMR-Verschiebungen größerer, bereits quantenchemisch untersuchter Metallkomplexe diskutiert. Zunächst wird ein Quinolyfunktionalisierter Cyclopentadienyl-Cr(III)-Komplex $[\text{Cp}^{\text{Q}}\text{CrCl}_2]$ ($S = 3/2$, 298 K) betrachtet, welcher in den Referenzen [98, 313, 314] berechnet wurde. Für die Rechnung wurde die in Referenz [98] auf B3LYP/def2-TZVP^[293]-Level optimierte Struktur genutzt. COSMO wurde mit einer Permittivität von 4,8 für Chloroform verwendet. Als Referenz wurde Tetramethylsilan (TMS) auf BP86-D4/DLU-X2C-Level mit der Basis x2c-TZVPall-s^[295] und mit COSMO (Permittivität 4,8) in T_d -Symmetrie optimiert. Ansonsten wurden die gleichen Rechenparameter wie bei der Metallocen-Studie genutzt. Zusätzlich wird der Co(II)-Pyrazolylborat-Komplex $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ ($S = 3/2$,

298 K), wobei $\text{Tp} = [\text{HB}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3]^-$, welcher bereits in den Referenzen [98, 99, 313] betrachtet wurde, untersucht. Bei diesem Komplex zeigt sich eine für die pNMR-Rechnung unzureichende Beschreibung von $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ mit DFT. Eine Berechnung dieser Größen mit Multikonfigurationsmethoden erlaubte hingegen in der Literatur eine gute Übereinstimmung mit Experimentaldaten. Dieses Vorgehen wurde auch in dieser Arbeit genutzt. Die Berechnung von $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ erfolgte mit der stark-kontrahierten (SC) NEVPT2-Methode, implementiert in ORCA 5.0.4.^[289,290] Die Rechnung wurden im DKH2-Formalismus mit einem finiten Kernmodell durchgeführt. Für Cobalt und die direkten Nachbarn wurde die x2c-TZVPall-Basis^[296] verwendet. Die weiter entfernten Atome wurden mit der x2c-SVPall-Basis^[296] beschrieben. Ein solches Vorgehen, im Folgenden lokal-dichter Ansatz genannt, wurde auch in den Referenzen [98, 99, 313] verfolgt. Die Auswertung der EPR-Parameter erfolgte über die Extraktion aus einem effektiven Hamiltonoperator, siehe Referenzen [28, 35] für eine genaue Beschreibung. Die x2c-universal-Auxiliärbasis^[296,306] wurde für die RI-Näherung des Spin-Dipol-Terms genutzt. Der aktive Raum für die CASSCF-Rechnung wurde gewählt wie in Referenzen [98, 99]. Es wurden alle 40 Dublett- und zehn Quartett-Zustände des CAS(7,5)-Ansatzes mit sieben Elektronen in fünf 3d-Orbitalen in einem zustandsgemittelten Ansatz berücksichtigt. Die Struktur des Komplexes stammt aus Referenz [99] und ist auf B3LYP/def2-TZVP-Level optimiert. Die restlichen Rechenparameter wurden gleich gewählt wie für den Cr-Komplex.

In einem weiteren Schritt werden Moleküle untersucht, welche nach Kenntnis des Verfassers dieser Arbeit bisher noch nicht quantenchemisch betrachtet wurden. Als erstes Beispiel dient hierzu der Mo(III)-Komplex $[\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$, $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$, $\text{Me} = \text{Methyl}$) ($S = 3/2$, 298 K).^[317] Die Struktur wurde auf BP86-D4/DLU-X2C/x2c-SVPall-Level optimiert. Hierbei wurde COSMO mit einer Permittivität von 2,28 für Benzol verwendet. TMS wurde mit gleichen Parametern in T_d -Symmetrie optimiert. Die Berechnung der pNMR-Verschiebungen erfolgte mit COSMO (Permittivität von 2,28) und ansonsten mit den gleichen Rechenparameter wie bei der Metallocen-Studie. Der Isotop-Effekt des Deuteriums im Vergleich zu H wurde bei den Rechnungen vernachlässigt, sodass Ergebnisse für $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$, mit $t\text{Bu} = \text{tert-Butyl}$, gezeigt werden. So wird der Komplex im Folgenden auch genannt. Als zwei zusätzliche Beispiele werden berechnete pNMR-Verschiebungen der Mo(IV)- und Re(III)-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ ($S = 1$, 298 K), und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ ($S = 1$, 298 K), wobei $\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$, $\text{Ph} = \text{Phenyl}$, $\text{py} = \text{Pyridin}$, mit experimentellen Daten^[318,319] verglichen. Die Strukturen wurden auf BP86-D4/DLU-X2C/x2c-TZVPall-s-Level mit den COSMO-Parametern für Aceton (Permittivität 21,01, Mo-Komplex) und Chloroform (Permittivität 4,8, Re-Komplex) optimiert. Die Struktur der TMS-Referenz wurde jeweils mit den gleichen Einstellungen in T_d -Symmetrie optimiert. Die Berechnung der pNMR-Verschiebungen erfolgte (mit Ausnahme der geänderten Permittivitäten für COSMO) mit den gleichen Rechenparameter wie bei der Metallocen-Studie. Zusätzlich wurde die Möglichkeit einer unzureichenden Beschreibung der Parameter $\mathbf{D}$ und $\mathbf{g}$ in Betracht gezogen, indem diese wie für $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ mit CASSCF/SC-NEVPT2 mit ORCA berechnet wurden. Die Rechenparameter wurden gleich gewählt wie für $[\text{Tp}_2\text{Co}]$, lediglich der CAS-Raum wurde anders definiert. Für $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ wurden zwei Elektronen in fünf 4d-Orbitalen in einem

CAS(2,5)-Raum mit allen 15 Singulett- und zehn Triplett-Zuständen zustandgemittelt berücksichtigt. Für $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ wurden alle 50 Singulett-, 45 Triplett- und fünf Quintett-Zustände des CAS(4,5)-Ansatzes für vier Elektronen in fünf 5d-Orbitalen zustandgemittelt einbezogen.

Neben den publizierten Ergebnissen werden auch Rechnungen an den zwei Lanthanidkomplexen $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ (DPA = Pyridin-2,6-Dicarboxylat, OiPr = Isopropanolat) diskutiert. Bei beiden Fällen liegt ein ungepaartes Elektron vor, welches einem f-Orbital zugeordnet werden kann. Für die Abschätzung der Genauigkeit einer Methode zur Behandlung von pNMR-Verschiebungen sind solche Systeme interessant, da es mit den jeweiligen La-Komplexen ein geschlossenschaliges Analogon gibt, vergleichbar zu $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ für die Metallocene. Die berechneten Orbitalbeiträge der La- und Ce-Verbindungen sind sehr ähnlich (siehe Tab. A.11 für Details zu $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$) und die experimentelle Differenz der chemischen Verschiebungen der Systeme mit Cer und Lanthan kann näherungsweise als eine experimentelle paramagnetische Verschiebung δ^{para} betrachtet werden. Ein Vergleich mit dem berechneten δ^{para} erlaubt eine Untersuchung der Methode ohne größere Fehlerkompensation durch σ^{orb} . Zudem handelt es sich um potentiell herausfordernde Systeme für eine Beschreibung mit DFT. Für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ wurden in Referenz [61] vielversprechende Ergebnisse für paramagnetische Verschiebungen im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung^[320] unter Verwendung eines mit DFT berechneten g-Tensors erzielt. Im Folgenden soll daher untersucht werden, wie gut eine vollständige Beschreibung der pNMR-Verschiebungen mit DFT, sowie mit dem hybriden DFT/NEVPT2-Ansatz funktioniert. Das Molekül $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ wurde bereits in der vorhergehenden Masterarbeit^[85] bzw. in Referenz [84] thematisiert, und es wurden signifikante Abweichungen zwischen Experiment und DFT-Ergebnissen beobachtet. Hier wird zusätzlich die Anwendbarkeit des hybriden DFT/NEVPT2-Ansatzes untersucht.

Im Kontext einer Fitting-Prozedur zur Berechnung von pNMR-Verschiebungen eines Tb(III)-Komplexes wurde zudem in Referenz [321] vorgeschlagen, die HFC-Konstanten für den analogen Gd(III)-Komplex zu berechnen und diese für den Tb-Komplex zu verwenden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die HFC-Konstanten an den Liganden für eine Reihe von Lanthaniden sehr ähnlich sind, der Gd(III)-Komplex aufgrund des symmetrischen Spinzustandes aber leichter zu beschreiben ist. Dadurch motiviert wurde die Verwendung der HFC-Tensoren des Gd(III)-Komplexes für die Berechnung der pNMR-Verschiebungen an den Ce(III)-Verbindungen untersucht.

Im Anhang A.5 wird anhand berechneter Verschiebungen an $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ zudem gezeigt, wie es durch willkürliches Ausprobieren verschiedener Ansätze möglich sein kann, für ein bestimmtes System eine gute Übereinstimmung mit Experimentalwerten zu erhalten. Bei den hier betrachteten Lanthanidverbindungen weichen die berechneten g-Tensoren sehr stark von einer isotropen Diagonalmatrix bestehend aus g_e ab. Im Programm PNMRShift ist die Option eingebaut, den HFC-Tensor mit g/g_e zu skalieren, was hier einen großen Einfluss auf das Ergebnis hat. (In der Nomenklatur von Gl. (3.76) wäre es g^T/g_e .) Motivation hierfür war das Ziel, den Ausdruck für die paramagnetische NMR-Verschiebung mit einem ohne Spin-Bahn-Effekte berechneten HFC-Tensor mit der Punkt-Dipol-Näherung^[320] in Übereinstimmung zu bringen.^[62] Nach aktuellem Wissensstand gibt es nach Verständnis des Verfassers dieser Arbeit allerdings für eine Skalierung des vollständig berechneten HFC-Tensors mit g/g_e keine formale Grundlage. Siehe Referenzen [322,

323] für eine mathematisch strenge Herleitung der Punkt-Dipol-Näherung ausgehend von einem quantenchemischen Formalismus. Wie im Anhang A.5 gezeigt, lassen sich mit diesem Ansatz trotzdem die meisten Verschiebungen an $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ in gute Übereinstimmung mit dem Experiment bringen. Die Ergebnisse für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ weichen dabei allerdings stärker vom Experiment ab als ohne die Skalierung.

Für die Rechnungen an den Lanthanidkomplexen wurde eine Entwicklerversion von TURBO-MOLE V8.0 verwendet. Die Geometrieoptimierungen von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ erfolgten auf PBE0-D4/def2-TZVP-Level mit Gitter 4a in D_3 -Symmetrie. Der Schwellwert für die SCF-Energien wurden bei allen Rechnungen auf $10^{-8} E_h$ gesetzt. Es wurde die RI-J-Näherung mit der def2-TZVP-Auxiliarbasis,^[155] sowie die MARI-J-Näherung^[285] genutzt. Die Optimierung berücksichtigte die Ableitungen der Quadraturgewichte. Zur Kompensation der negativen Ladung wurde COSMO mit der Permittivität von Wasser (80,1) und mit gaußförmigen Ladungen verwendet. Lanthan und Cer wurden mit effektiven Kernpotentialen (ECPs) beschrieben, welche jeweils 46-^[324,325] (La) und 28-Elektronen^[326] (Ce) beinhalten. Die Berechnung der NMR- und EPR-Tensoren erfolgte auf DLU-X2C/PBE0/x2c-TZVPall-s-Level im Rahmen der RI-J- und MARI-J-Näherung. Ergebnisse mit der x2c-QZVPall-s-Basis und entsprechender Auxiliarbasis für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ werden zudem im Anhang A.9 in Tab. A.12 gezeigt, um zu demonstrieren, dass sich mit der größeren Basis die paramagnetischen Verschiebungen nur geringfügig ändern. Die Rechnungen erfolgten mit einem endlichen gaußförmigen Kernmodell für das skalare und das Vektorpotential, mit einer auf der atomaren Masse beruhenden Kernaushdehnung. Bei der Berechnung von HFC-Tensoren und g-Tensor wurde die mSNSO-Näherung^[234] mit den Parametern aus Gl. (2.130) verwendet. Ansonsten wurden die gleichen Rechenparameter wie für die Optimierung genutzt. Die Berechnung des Gd(III)-Analog zu $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ erfolgte in der gleichen Struktur und mit gleichen Rechenparametern. Bei $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ wurde für die Berechnung der NMR-Abschirmungstensoren der Schwellwert für das Integralscreening auf 10^{-18} gesetzt, da ansonsten Konvergenzprobleme beim Lösen der CPKS-Gleichungen (Schwellwert von 10^{-7} für die Norm des Residuums) beobachtet wurden. Die CASSCF/NEVPT2-Rechnungen für den g-Tensor erfolgten mit ORCA 6.0.1^[289,327] auf DLU-X2C-Level mit einer lokal-dichten x2c-SVPall-s/x2c-TZVPall-s-Basis. Hierbei wurde konkret SC-NEVPT2 mit der RI-C-Näherung verwendet. Die Auxiliarbasis wurde mit der „AutoAux“-Funktion generiert. Es wurde ein endliches Kernmodell verwendet. Die *Picture-Change Correction* wurde berücksichtigt („picturechange 2“). Der CAS(1,7)-Raum beinhaltet ein Elektron in den sieben f-Orbitalen. In einem zustandsgemittelten Ansatz wurden die sieben Dublett-Zustände berücksichtigt.

Die Strukturen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ wurden aus Referenz [84] übernommen. Die DFT-Rechnungen erfolgten ohne Symmetriberücksichtigung, ohne COSMO, und aufgrund der Größe des Moleküls mit einem DFT-Gitter von 3a. Ansonsten wurden die gleichen Parametern wie für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ genutzt. Die CASSCF/NEVPT2-Rechnungen erfolgten ebenfalls auf die gleiche Weise wie für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$.

Neben den Details zu den in diesem Kapitel gezeigten Ergebnissen finden sich auch die Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu den CH_3 -Gruppen von 2,2-Dimethyl-2-Silapentan-5-Sulfonat (DSS), sowie von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und dem entsprechenden

Ce-Komplex relativ zu TMS im Anhang A.9, im Vergleich zu den jeweiligen experimentellen Werten.^[328,329] Für TMS wurde die Struktur aus Referenz [84] verwendet. DSS wurde mit den gleichen Parametern wie $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ optimiert. In Tab. A.19 zeigt sich zum Beispiel an der α -C Verschiebung von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$, dass zwar für PBE0 eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten wird, diese aber auf eine Kompensation des Fehlers von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ zurückzuführen ist. Wie in Tab. A.11 zu sehen, wird die Differenz zwischen den Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ nicht gut erfasst. Dies ist allerdings die Größe, welche eigentlich im Rahmen der pNMR-Rechnung korrekt beschrieben werden soll.

Die DFT-Rechnungen an den Metallocenen, sowie an $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$, $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ und $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ wurden von Yannick Franzke im Rahmen der gemeinsamen Publikation^[117] und auf Grundlage von Implementierungen, an denen der Verfasser dieser Arbeit maßgeblich beteiligt war, durchgeführt, ausgewertet und die Ergebnisse bereitgestellt. Vereinzelt durchgeführte Neuauswertungen im Rahmen dieser Arbeit werden in den Tabellenüberschriften kenntlich gemacht. Alle CASSCF/NEVPT2-Rechnungen, sowie die DFT-Berechnungen für $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$, $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ und die Lanthanidkomplexe wurden vom Autor dieser Arbeit durchgeführt. Bei den CASSCF/NEVPT2-Rechnungen für $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ wurden dabei die Standardparameter für die Berücksichtigung relativistischer Effekte genutzt, d. h. es wurde keine *Picture-Change Correction* und kein generalisierter kinetischer Energieoperator im DKH-Hamiltonoperator bei der Berechnung von $\mathbf{g}$ berücksichtigt. Der Effekt dieser Näherung wird im Anhang A.4 gezeigt. Ein merklicher Einfluss zeigt sich nur auf $\mathbf{D}$ von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$. Verwendung der neu berechneten EPR-Parameter führt allerdings zu keiner relevanten Verbesserung der pNMR-Ergebnisse.

7.2 Metallocene

$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ ist ein bereits mehrfach untersuchtes^[96–98,313] Beispiel für ein Molekül mit ausgeprägter paramagnetischer NMR-Verschiebung. Da es zwei ungepaarte Elektronen aufweist, sollte bei der theoretischen Beschreibung die Nullfeldaufspaltung grundsätzlich berücksichtigt werden. In Referenz [96] konnte keine gute Übereinstimmung für den ZFS-Parameter D mit den experimentellen Daten erhalten werden, sodass hierfür experimentelle Werte als Grundlage genommen wurden. Entsprechend stellt dies ein gutes Testsystem für die Anwendung der ZFS-Implementierung auf pNMR-Verschiebungen dar. In Tab. 7.1 wird dabei zum einen die Funktionalabhängigkeit der EPR-Parameter $A^{\text{iso}}(^1\text{H})$, g^{iso} und D untersucht, welche in die berechneten pNMR-Verschiebungen einfließen. Die Parameter g^{iso} und D werden zudem mit experimentellen Daten^[330] und CASSCF und NEVTP2-Ergebnissen^[98] verglichen. In der zweiten Hälfte der Tabelle wird die Genauigkeit der erhaltenen chemischen Verschiebungen anhand eines experimentellen Ergebnisses überprüft. Zur Abschätzung der Relevanz einzelner Beiträge wird die Verschiebung aufgeteilt in den Orbitalbeitrag δ^{orb} , den Fermi-Kontakt-Teil δ^{FC} und den Pseudokontakt-Teil δ^{PC} aufgelistet.

Bei der Betrachtung der HFC-Konstanten lässt sich festhalten, dass über die gezeigten Funktionale hinweg Ergebnisse in einem Bereich von $-3,0$ MHz (BH&HLYP) bis $-5,2$ MHz (KT3) erhalten

werden. Auf der einen Seite zeigt dies eine recht große Funktionalabhängigkeit, wenn es um eine exakte quantitative Beschreibung geht. Auf der anderen Seite wird mit allen Funktionalen qualitativ ein ähnliches Ergebnis erhalten. Bei der Berechnung von g^{iso} wird mit DFT der experimentelle Wert besser getroffen als mit CASSCF und NEVPT2. Die berechneten Parameter D bewegen sich in einem Bereich von $17,1 \text{ cm}^{-1}$ (KT3) bis $40,7 \text{ cm}^{-1}$ (BH&HLYP). Damit sind viele Funktionale in vertretbarer Übereinstimmung mit dem experimentellen Referenzwert^[330] von $33,6 \text{ cm}^{-1}$. Zudem bewegen sich die Abweichungen vom Experiment für DFT häufig in einem ähnlichen Bereich wie die Abweichung für NEVPT2. Bei der Auswertung der chemischen Verschiebungen zeigt sich zunächst, dass die gesamte Verschiebung von δ^{FC} dominiert wird. Bei einem Experimentalwert von ca. 257 ppm reicht das Spektrum der DFT-Ergebnisse von 222 ppm (LH20t) bis 372 ppm (KT3). Der größte Wert wird dabei für das gleiche Funktional erhalten, welches schon für $A^{\text{iso}}(^1\text{H})$ den absolut größten Wert liefert. Die mit LH20t berechnete HFC-Konstante liegt mit $-3,1 \text{ MHz}$ in absoluten Zahlen nur knapp über der absolut kleinsten HFC-Konstante für BH&HLYP, welches mit 224 ppm auch eine Verschiebung liefert, die sehr nah an LH20t liegt. Dieser Zusammenhang ist darin begründet, dass die HFC-Konstante sehr prominent in die Berechnung des dominanten δ^{FC} -Beitrags einfließt. Das Funktional PBE0 beschreibt δ^{Total} am Besten. Eine gute Übereinstimmung mit einer Abweichung von unter 10 ppm wird auch für B3LYP und $\omega\text{B97X-D}$ erhalten. Diese drei Funktionale liefern recht ähnliche HFC-Konstanten von $-3,6 \text{ MHz}$ (PBE0), $-3,7 \text{ MHz}$ (B3LYP) und $-3,5 \text{ MHz}$ ($\omega\text{B97X-D}$), was bestätigt, dass dies hier die relevante Größe ist. Der eigentliche ZFS-Beitrag auf die pNMR-Verschiebung ist hier nur sehr gering. Am Beispiel von PBE0 ändert sich die gesamte chemische Verschiebung um etwa 0,2 ppm, wenn die Nullfeldaufspaltung vernachlässigt wird (siehe Tab. A.26).

Tabelle 7.1: EPR-Parameter und paramagnetische ^1H -Verschiebungen δ relativ zu Ferrocen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ ($S = 1$, 297,7 K), berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalen (DLU-X2C/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level) im Vergleich zu experimentellen und CASSCF/NEVPT2-Ergebnissen. COSMO wurde mit der Permittivität für Toluol (2,4) verwendet. A^{iso} ist in MHz, D in cm^{-1} und die pNMR-Verschiebungen sind in ppm angegeben. Der ZFS-Parameter E verschwindet für $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$. Experimentelle Ergebnisse (Expt.) der EPR-Parameter sind entnommen aus Referenz [330]. Aus einer anderen Messung in der Literatur wurde ein Wert von $32,5 \text{ cm}^{-1}$ für D erhalten.^[331] Die CASSCF- und NEVPT2-Ergebnisse mit der def2-TZVP-Basis wurden entnommen aus Referenz [98]. Der experimentelle Wert für die ^1H -Verschiebung ist entnommen aus Referenz [316]. Die Vorzeichenkonvention für die Verschiebungen wurde aus dieser Referenz übernommen. Mit Erlaubnis adaptiert (teils reduzierte Zahl an angegebenen Nachkommastellen, modifizierte Auswahl an Funktionalen, Daten der chemischen Verschiebung für andere Temperatur, neuere experimentelle Referenz für g^{iso} und D) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Funktional	$A^{\text{iso}}(^1\text{H})$	g^{iso}	D	δ^{orb}	δ^{FC}	δ^{PC}	δ^{Total}
KT3	−5,22	2,025	17,1	−1,35	373,13	0,02	371,79
BP86	−4,21	2,024	19,7	−1,37	300,86	0,11	299,60
PBE	−3,94	2,024	20,2	−1,38	281,87	0,14	280,63
TPSS	−3,87	2,025	18,9	−1,33	276,55	0,05	275,27
r ² SCAN	−4,99	2,033	23,7	−1,41	358,29	0,32	357,21
B3LYP	−3,65	2,043	25,1	−1,33	263,51	0,26	262,44
BH&HLYP	−3,05	2,086	40,7	−1,32	224,36	1,04	224,07
PBE0	−3,59	2,049	26,8	−1,35	259,44	0,45	258,53
TPSSh	−3,77	2,042	21,1	−1,32	270,65	0,14	269,47
$\omega\text{B97X-D}$	−3,50	2,049	27,7	−1,30	253,03	0,21	251,94
LH20t	−3,09	2,045	26,9	−1,20	223,13	0,16	222,09
Expt.	–	2,07	33,6	–	–	–	257,44
CASSCF ^[98]	–	2,253	70,1	–	–	–	–
NEVPT2 ^[98]	–	2,125	40,1	–	–	–	–

In Tab. 7.2 wird die Genauigkeit der berechneten pNMR-Verschiebungen für vier weitere Metallocene betrachtet. Der Komplex $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ enthält nur ein ungepaartes Elektron und weist daher keine Nullfeldaufspaltung auf. In allen Fällen wird hier die Verschiebung vom temperaturabhängigen Beitrag dominiert, wie in der SI von Referenz [117], sowie am Beispiel von PBE0 in Tab. A.26 im Anhang gezeigt wird. In Tab. A.26 ist zudem zu sehen, dass wie bei $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ die Nullfeldaufspaltung nur einen sehr geringen Einfluss auf die berechneten Ergebnisse hat. Für die Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ ergibt sich mit allen Funktionalen eine Abweichung unter 30 ppm. Eine sehr gute Übereinstimmung unter 5 ppm wird mit TPSSh, B3LYP, $\omega\text{B97X-D}$ und PBE0 erhalten. Für $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ werden abhängig vom Funktional sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten. So liegen die Abweichungen für TPSS, PBE, BP86 über 50 ppm, für r²SCAN über 70 ppm und für KT3 sogar über 100 ppm. Für $\omega\text{B97X-D}$, LH20t und BH&HLYP hingegen ergeben sich Abweichungen unter 10 ppm. Für $[\text{Cp}_2\text{V}]$ werden insgesamt größere Fehler beobachtet, wobei nur LH20t und BH&HLYP mit jeweils 25 ppm und 35 ppm unter einer Abweichung von 50 ppm bleiben. Zudem wird das Verhältnis der experimentellen Verschiebung von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ in keinem Fall richtig wiedergegeben, da

Tabelle 7.2: Berechnete paramagnetische ^1H -NMR-Verschiebungen in ppm relativ zu Ferrocen von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ ($S = 3/2$, 297,7 K), $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ ($S = 1$, 297,7 K), $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ ($S = 5/2$, 298,2 K) und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ ($S = 1/2$, 297,7 K) auf DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 2,4 (Toluol). Die experimentellen Ergebnisse (Expt.) sind entnommen aus Referenz [316]. Die Vorzeichenkonvention für die Verschiebungen wurde aus dieser Referenz übernommen. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionalen, Daten der chemischen Verschiebung für andere Temperatur, neuere Referenz für $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$, korrigierte Auswertung für $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Funktional	$[\text{Cp}_2\text{V}]$	$[\text{Cp}_2\text{Cr}]$	$[\text{Cp}_2\text{Mn}]$	$[\text{Cp}_2\text{Co}]$
KT3	−433,40	−423,83	62,44	81,54
BP86	−392,57	−374,84	18,59	74,88
PBE	−393,21	−371,72	6,33	70,94
TPSS	−390,68	−370,66	21,78	62,75
$r^2\text{SCAN}$	−398,70	−388,09	99,62	81,58
B3LYP	−381,77	−344,63	15,98	55,29
BH&HLYP	−349,82	−307,83	28,62	38,24
PBE0	−369,88	−342,62	12,48	50,19
TPSSh	−381,20	−357,68	24,15	55,21
$\omega\text{B97X-D}$	−365,11	−313,13	36,00	55,85
LH20t	−339,09	−309,34	12,18	49,46
Expt.	−314,58	−316,52	−23,06	54,80

die berechneten Werte für $[\text{Cp}_2\text{V}]$ merklich über denen von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ liegen. Im Fall von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ ist die chemische Verschiebung verhältnismäßig klein. Es werden Abweichungen vom Experiment in einer Spannweite von 29 ppm (PBE) bis 123 ppm ($r^2\text{SCAN}$) beobachtet, wobei B3LYP, PBE0, LH20t und PBE unter einem Fehler von 40 ppm liegen. Dabei liefern alle Funktionalen das falsche Vorzeichen. Da die Verschiebung vor allem auf dem temperaturabhängigen Beitrag basiert, lässt sich der Fehler im Vorzeichen hier auf eine falsche Beschreibung der HFC-Konstante, und damit auf die Spindichte an den Positionen der Wasserstoffe, zurückführen, welche hier die Vorzeicheninformation enthält.

Insgesamt konnte am Beispiel von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ erneut gezeigt werden, dass mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Implementierung gute Ergebnisse für den ZFS-Parameter D erhalten werden können. Eine Anwendung auf die pNMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ und weiteren Metallocenen ergab in vielen Fällen ebenfalls eine vertretbare Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei spielt die ZFS allerdings keine Rolle, sondern vor allem eine korrekte Beschreibung der HFC-Konstante. Im Fall von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ wird diese offenbar fehlerhaft beschrieben, sodass ein falsches Vorzeichen für die pNMR-Verschiebung erhalten wird. Es zeigt sich insgesamt eine starke Funktionalabhängigkeit der Ergebnisse, wobei Hybrid-Funktionalen tendenziell eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen.

7.3 Cr- und Co-Komplexe

In Abb. 7.1 sind die in diesem Kapitel betrachteten Cr(III)- und Co(III)-Komplexe mit den jeweiligen Zuweisungen der H-Positionen dargestellt. Beide Komplexe wurden bereits in Referenz [98] mit dem hybriden PBE0/NEVPT2-Verfahren untersucht und stellen einen komplizierteren Testfall für den DFT-DLU-X2C-Ansatz dieser Arbeit dar.

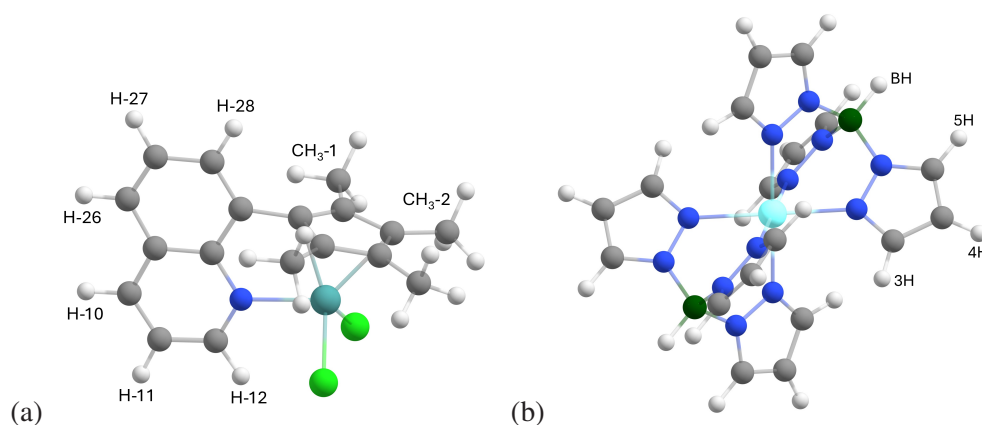


Abbildung 7.1: Strukturen von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ (a) und von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ (b) mit Kennzeichnung der H-Positionen. Weiß: H, dunkelgrün: B, grau: C, blau: N, grün: Cl, türkis: Cr, cyan: Co. Mit Erlaubnis neu erstellte Adaptionen von Abbildungen aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Vor der Evaluierung der pNMR-Verschiebungen werden in Tab. 7.3 der Parameter g^{iso} , die Prinzipalkomponenten des g -Tensors, D und E/D von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ mit CASSCF- und NEVTP2-Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Der isotrope g -Faktor für die Funktionale liegt in einem sehr engen Bereich von 1,986 bis 1,996, während CASSCF und NEVTP2 jeweils 1,958 und 1,970 liefern. Ähnliche Ergebnisse werden auch für die Prinzipalkomponenten erhalten. Für eine Betrachtung von Δg im Kontext einer EPR-Messung sind das sehr große Abweichungen. Im Rahmen einer pNMR-Rechnung wirken sich solche Unterschiede allerdings nicht besonders stark aus. Auch die Werte für D und E/D sind den Ergebnissen der Multikonfigurationsmethoden sehr ähnlich, sodass bei diesem System nicht davon auszugehen ist, dass DFT eine unzureichende Beschreibung für g und D liefert.

Wie in der SI von Referenz [117], sowie für PBE0 in Tab. A.27 gezeigt, werden die pNMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ in den meisten Fällen vom FC-Term dominiert. Aus Tab. A.27 ergibt sich auch hier, dass die Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung die berechneten Ergebnisse nur geringfügig beeinflusst. Die Qualität der Beschreibung mit den verschiedenen DFT-Funktionalen, gezeigt in Tab. 7.4, hängt stark von der betrachteten Verschiebung und dem Funktional ab. Eine insgesamt gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich für H-11 und H-27. Größere absolute Abweichungen für H-11 zeigen sich mit BH&HLYP (16,6 ppm), LH20t (17,1 ppm) und $r^2\text{SCAN}$ (38,2 ppm). Bei H-27 werden die größten absoluten Abweichungen mit $r^2\text{SCAN}$ (19,6 ppm) und BH&HLYP (24,2 ppm) erhalten. Die Fehler bei H-10, H-12 und H-26 sind

Tabelle 7.3: Berechnete EPR-Parameter von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ auf DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 4,8 (Chloroform). Die CASSCF- und NEVPT2-Ergebnisse mit einer lokal-dichten def2-TZVP/def2-SVP-Basis sind entnommen aus Referenz [98]. Der ZFS-Parameter D ist in cm^{-1} angegeben. Es werden der isotrope g-Faktor g^{iso} und die Prinzipalkomponenten des g-Tensors genannt. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionale) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Funktional	g^{iso}	g_{11}	g_{22}	g_{33}	D	E/D
KT3	1,996	1,992	1,995	2,000	1,78	0,013
BP86	1,996	1,992	1,995	2,001	1,88	0,002
PBE	1,996	1,992	1,995	2,001	1,91	0,001
TPSS	1,996	1,992	1,995	2,001	1,84	0,001
r ² SCAN	1,994	1,990	1,993	1,999	1,71	0,021
B3LYP	1,992	1,987	1,991	1,998	2,28	0,019
BH&HLYP	1,986	1,979	1,984	1,994	2,58	0,037
PBE0	1,991	1,985	1,990	1,998	2,27	0,032
TPSSh	1,994	1,990	1,993	1,999	1,98	0,013
ω B97X-D	1,990	1,984	1,989	1,997	2,54	0,019
LH20t	1,991	1,985	1,990	1,998	2,47	0,023
CASSCF ^[98]	1,958	1,944	1,952	1,979	2,97	0,047
NEVPT2 ^[98]	1,970	1,959	1,966	1,985	2,85	0,032

insgesamt deutlich höher. Positive Ausnahmen sind hier B3LYP (Abweichungen von 4 ppm für H-10, 7 ppm für H-12, 9,3 ppm für H-26) und ω B97X-D (2 ppm für H-10, 8 ppm für H-12, 6,8 ppm für H-26). Große Abweichungen finden sich auch für CH₃-1 und CH₃-2. Hervorzuheben ist hier, dass bei CH₃-1 das Vorzeichen der NMR-Verschiebung sehr instabil ist. Eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment findet sich hier für PBE (Abweichungen von 1,7 ppm für CH₃-1, 6,5 ppm für CH₃-2), sowie mit Abstrichen für BP86 (5,5 ppm für CH₃-1, 13,7 ppm für CH₃-2), TPSS (15,7 ppm für CH₃-1, 1,4 ppm für CH₃-2) und TPSSh (8,5 ppm für CH₃-1, 21,6 ppm für CH₃-2). Allerdings weisen BP86 und PBE starke Abweichungen für H-10 und H-12 auf. Die stabilste Übereinstimmung mit dem Experiment über alle betrachteten Verschiebungen hinweg liefern tendenziell ω B97X-D und TPSSh. Werden die reinen PBE0-Ergebnisse mit den PBE0/NEVPT2-Ergebnissen verglichen, so ist die Übereinstimmung mit dem Experiment für PBE0/NEVPT2 mit Ausnahme von H-11 und H-27, wo die Werte sehr ähnlich sind, leicht besser. Allerdings ist die Beschreibung von H-12 und vor allem von CH₃-1 und CH₃-2 auch nicht gut, sodass von keiner qualitativen Verbesserung der Ergebnisse durch den DFT/NEVPT2-Ansatz gesprochen werden kann.

Für den Co(II)-Pyrazolylborat-Komplex [Tp₂Co] kommt der Ein-Determinanten-Ansatz an seine Grenzen, sodass die ZFS-Parameter sowie der g-Tensor mit DFT nicht gut beschrieben werden. Für g ergeben sich die drei sehr unterschiedliche Prinzipalkomponente 1,5, 1,7 und 3,2, während mit DFT ziemlich unabhängig vom Funktional ein annähernd isotroper g-Tensor mit Hauptkomponenten nahe 2,1 erhalten wird (siehe SI von Referenz [117]). Der Parameter D liegt abhängig vom

Tabelle 7.4: ^1H -NMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}^{*\text{Q}}\text{CrCl}_2]$ ($S = 3/2$, 298 K) relativ zu TMS in ppm auf DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 4,8 (Chloroform). Die Benennung der Atompositionen wurde aus Referenz [98] übernommen, siehe auch Abb. 7.1 (a). Zusätzlich werden PBE0/NEVPT2-Ergebnisse aus Referenz [98] angegeben. Dabei wurden $\mathbf{A}_N$ und σ^{orb} auf PBE0/def2-TZVP-Level berechnet, während CASSCF/NEVPT2 mit einer lokal-dichten def2-TZVP/def2-SVP-Basis für $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ genutzt wurde. Die experimentellen Daten (Expt.) sind entnommen aus Referenz [332]. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionalen, ältere berechnete Verschiebungen aus Referenz [314] sind nicht gezeigt, bei CH_3 -1 und CH_3 -2 wird über jeweils beide CH_3 -Gruppen gemittelt) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Funktional	H-10	H-11	H-12	H-26	H-27	H-28	CH_3 -1	CH_3 -2
KT3	−107,1	58,8	−162,9	−43,8	13,2	−7,4	−32,1	−114,3
BP86	−101,0	59,8	−134,0	−33,5	13,6	−8,5	22,1	−54,8
PBE	−93,6	56,1	−121,4	−31,5	11,8	−7,9	25,9	−47,6
TPSS	−90,4	62,4	−110,6	−33,3	14,4	−7,8	43,3	−39,7
$r^2\text{SCAN}$	−131,8	90,0	−182,1	−56,9	34,9	−27,3	6,8	−93,8
B3LYP	−59,8	48,8	−85,4	−25,1	17,2	−5,7	−8,8	−76,0
BH&HLYP	−74,8	68,4	−96,9	−41,9	39,5	−23,8	−22,4	−83,6
PBE0	−67,0	52,0	−105,4	−32,0	22,2	−8,2	−23,3	−91,5
TPSSh	−75,7	58,0	−103,5	−32,6	18,0	−6,6	19,1	−62,7
$\omega\text{B97X-D}$	−54,5	49,7	−69,6	−22,6	21,6	−7,8	0,8	−60,0
LH20t	−40,2	34,7	−59,2	−17,9	11,9	−0,7	−22,5	−70,0
Expt.	−56	51,8	−78	−15,8	15,3	−	27,6	−41,1
PBE0/NEVPT2 ^[98]	−65,1	53,6	−98,7	−28,4	22,1	−7,5	−12,0	−79,3

Funktional etwa im Bereich -4 cm^{-1} bis -13 cm^{-1} , während mit dem NEVPT2-Ansatz ein Wert von -112 cm^{-1} erhalten wird. Für eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ist es hier also notwendig, die mit NEVPT2 berechneten Tensoren $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ zu verwenden, wie am Beispiel von PBE0 in Tab. A.28 gezeigt. In Tab. 7.5 werden die sich ergebenden ^1H -pNMR-Verschiebungen für die mit verschiedenen DFT-Funktionalen berechneten Tensoren σ^{orb} und $\mathbf{A}$ im Vergleich zum Experiment aufgelistet. Die NEVPT2-Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit berechnet. Zum Vergleich werden auch PBE0/NEVPT2-Ergebnisse aus der Literatur^[98] gezeigt. Wie in Tab. A.28 zu sehen, ist bei der PBE0/NEVPT2-Methode die Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung relevant für den Erhalt einer insgesamt guten Übereinstimmung mit den Experimentalwerten.

Mit den Dichtefunktionalen ohne HF-Austausch werden die 4H- und 5H-Verschiebungen merklich überschätzt, während die absolute Verschiebung von 3H unterschätzt wird. Hybrid-Funktionale erlauben tendenziell eine bessere Beschreibung. Je nach Funktional finden sich die größeren Abweichungen bei den 3H-, 4H- oder BH-Verschiebungen. Stabile Übereinstimmung mit dem Experiment über alle Verschiebungen hinweg mit maximalen Abweichungen unter 15 ppm ergeben sich mit $\omega\text{B97X-D}$ und PBE0. Die Literaturwerte für den PBE0/NEVPT2-Ansatz werden insgesamt reproduziert, mit einer maximalen Abweichung von 5,3 ppm für 3H. Anders als in den bisher

betrachteten Fällen hat hier der PC-Term einen deutlichen Einfluss auf die pNMR-Verschiebungen (siehe SI von Referenz [117] sowie Tab. A.28).

Tabelle 7.5: ^1H -NMR-Verschiebungen von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ ($S = 3/2$, 298 K) relativ zu TMS in ppm. Für die Positionen der Wasserstoffe siehe Abb. 7.1 (b). Die Zuordnung der Verschiebungen basiert auf den hier gezeigten Ergebnissen, welche im Rahmen von Referenz [117] erhalten wurden, und ist wie in Referenz [313] im Einklang mit der experimentellen Angabe^[333] gewählt. Die ZFS und g-Tensoren wurden auf NEVPT2/DKH2-Level mit einer lokal-dichten x2c-TZVPall/x2c-SVPall-Basis berechnet. Die Tensoren σ^{orb} und A_N wurden auf DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 4,8 (Chloroform) berechnet. Die experimentellen Daten (Expt.) sind entnommen aus Referenz [333]. Siehe auch Referenz [334] für weitere experimentelle Untersuchungen. Zusätzlich werden Ergebnisse mit dem PBE0/NEVPT2-Ansatz aus der Literatur gezeigt.^[98] Hierbei wurde die def2-TZVP-Basis für die DFT-Berechnung von σ^{orb} und A_N genutzt, während die lokal-dichte def2-TZVP/def2-SVP-Basis zum Erhalt der NEVPT2-Ergebnisse für ZFS- und g-tensor verwendet wurde. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionalen, hinzugefügte Nachkommastelle für Expt. von 4H) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Funktional	3H	4H	5H	BH
KT3/NEVPT2	−89,6	63,5	115,8	114,6
BP86/NEVPT2	−75,0	61,4	113,6	122,7
PBE/NEVPT2	−75,7	62,6	115,2	124,0
TPSS/NEVPT2	−86,9	66,4	115,6	121,4
r ² SCAN/NEVPT2	−87,3	53,0	109,0	117,4
B3LYP/NEVPT2	−93,2	42,8	101,0	129,5
BH&HLYP/NEVPT2	−108,5	25,9	92,4	136,6
PBE0/NEVPT2	−98,2	39,3	97,9	131,5
TPSSh/NEVPT2	−93,7	55,2	106,8	124,4
ω B97X-D/NEVPT2	−104,0	36,3	98,3	133,8
LH20t/NEVPT2	−111,3	34,8	98,8	142,6
Expt.	−111,0	42,0	94,2	122,0
PBE0/NEVPT2 ^[98]	−92,9	37,9	95,2	128,3

7.4 Mo- und Re-Komplexe

In Abb. 7.2 sind die in diesem Kapitel betrachteten Komplexe mit den jeweiligen Zuweisungen der H-Positionen dargestellt. Diese Moleküle dienen als in der Literatur noch nicht betrachtete Testfälle für die Berechnung von pNMR-Verschiebungen mit DFT-Methoden.

In Tab. 7.6 werden für $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ die mit DFT berechneten chemischen Verschiebungen mit experimentellen Referenzdaten verglichen. Bei diesem Komplex dominiert der FC-Term die Ergebnisse (siehe SI von Referenz [117], sowie Tab. A.29 für Ergebnisse mit PBE0). Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung ändert die berechneten Werte nicht merklich, wie in Tab. A.29 an PBE0-Ergebnissen gezeigt. Über alle Funktionalen hinweg werden die Verschiebungen für $t\text{Bu}$, ArCH_3

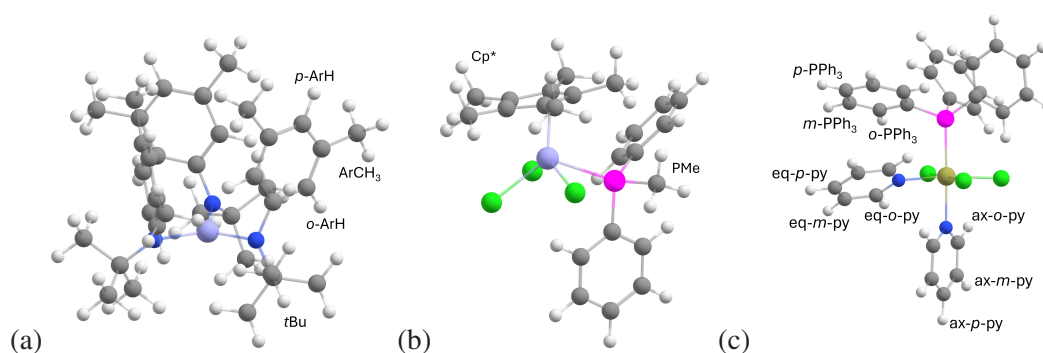


Abbildung 7.2: Strukturen von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ (a), $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ (b) und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ (c), mit Kennzeichnung der H-Positionen. Weiß: H, grau: C, blau: N, pink: P, grün: Cl, hellviolett: Mo, olivgrün: Re. Mit Erlaubnis neu erstellte Adaptionen von Abbildungen aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

und *p*-ArH qualitativ richtig erfasst, allerdings mit großen funktionalabhängigen Unterschieden, besonders bei *p*-ArH. Die absoluten Abweichungen vom Experiment reichen von 13,1 ppm (KT3) bis 36,9 ppm (ω B97X-D) für *t*Bu, 5,7 ppm (PBE) bis 52,6 ppm (BH&HLYP) für ArCH₃ und von 11,4 ppm (LH20t) bis 87,8 ppm (r^2 SCAN) für *p*-ArH. Für *o*-ArH wird in allen Fällen das falsche Vorzeichen für die Verschiebung erhalten. Der Orbitalbeitrag bei *o*-ArH liegt für alle Methoden bei etwa 6 ppm. Entsprechend ist der Fehler hier vermutlich auf eine falsches Vorzeichen des FC-Terms zurückzuführen. Dies deutet wie bei $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ auf eine unkorrekte Beschreibung der HFC-Konstante hin. Die noch geringsten Fehler für die *o*-ArH-Position werden mit LH20t (50 ppm) und mit PBE (58 ppm) erhalten. Diese beiden Funktionale liefern auch die mit besten Ergebnisse für eine gesammelte Betrachtung der anderen drei Verschiebungen. Der größte Fehler von 112 ppm für *o*-ArH ergibt sich mit BH&HLYP. Bei diesem Molekül liefern Hybrid-Funktionale keine besseren Ergebnisse als die reinen Dichtefunktionale.

In Tab. 7.7 werden die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ untersucht. Die experimentellen Ergebnisse für die Phenyl-Liganden werden dabei nicht diskutiert, da diese in der experimentellen Referenz^[318] nicht eindeutig zugeordnet wurden. Die Vorzeichen und Größenordnungen der berechneten pNMR-Verschiebungen dieses Komplexes lassen sich wie bei $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ vor allem auf den FC-Beitrag zurückführen (siehe SI von Referenz [117], bzw. Tab. A.30 für PBE0-Ergebnisse). Zudem zeigt sich in Tab. A.30, dass die Nullfeldaufspaltung auch hier nur einen sehr geringfügigen Einfluss hat. Insgesamt ergibt sich keine gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Verschiebungen für den Cp^* - und den PMe-Liganden. Für Cp^* werden stark funktionalabhängige Ergebnisse erhalten, bei denen mit BP86 und PBE ein anderes Vorzeichen erhalten wird als mit den anderen Funktionalen und dem Experiment. Dabei ist der absolute Fehlerbereich von 2,1 ppm (TPSSh) bis 29,7 ppm (BH&HLYP) kleiner als für die *t*Bu-Verschiebung von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$. Aufgrund der kleinen experimentell beobachteten paramagnetischen Verschiebung kann hier in den meisten Fällen trotzdem nicht von einer qualitativen Übereinstimmung gesprochen werden. Die absoluten PMe-Verschiebungen werden mit allen Funktionalen in einem relativ ähnlichen Ausmaß überschätzt, weisen allerdings das korrekte Vorzeichen auf. Der absolute Fehlerbereich reicht hier von 20,3 ppm (LH20t) bis 36,5 ppm (r^2 SCAN). Es

Tabelle 7.6: ^1H -NMR-Verschiebungen des Komplexes $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ ($S = 3/2$, 298 K), relativ zu TMS in ppm (DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von mit einer Permittivität von 2,28 für Benzol). Für die Positionen der Wasserstoffe siehe Abb. 7.2 (a). Die experimentellen Daten (Expt.) sind entnommen aus Referenz [317]. Die experimentelle ^2H (D)-Verschiebung der *t*Bu-Gruppe beträgt 64,6 ppm. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionalen, korrigierte Auswertung für *p*-ArH) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Funktional	<i>t</i> Bu	<i>o</i> -ArH	ArCH ₃	<i>p</i> -ArH
KT3	77,1	−68,9	−22,5	−116,6
BP86	80,7	−42,0	−18,0	−95,3
PBE	87,0	−35,4	−15,3	−87,2
TPSS	83,9	−48,9	−24,5	−88,3
$r^2\text{SCAN}$	100,5	−79,0	−49,7	−139,4
B3LYP	90,5	−44,6	−28,4	−89,4
BH&HYLP	86,7	−89,4	−62,2	−127,3
PBE0	77,7	−52,7	−33,7	−95,0
TPSSh	80,4	−54,9	−31,8	−91,6
$\omega\text{B97X-D}$	100,9	−47,0	−31,3	−81,6
LH20t	87,5	−26,8	−17,7	−63,1
Expt.	64,0	ca. 23	−9,63	−51,67

wird zudem untersucht, ob ein hybrider PBE0/NEVTP2-Ansatz eine verbesserte Beschreibung der experimentellen Daten erlaubt. Dies kann nicht beobachtet werden, da sich die PBE0- und PBE0/NEVTP2-Ergebnisse sowohl für g^{iso} und D als auch für die pNMR-Verschiebungen stark ähneln ($g^{\text{iso}} = 1,984$ und $D = 2,29 \text{ cm}^{-1}$ für PBE0, $g^{\text{iso}} = 1,938$ und $D = 2,79 \text{ cm}^{-1}$ für NEVTP2). Den relevanten Einfluss auf die Ergebnisse scheint hier also eine ungenügende Beschreibung der HFC-Konstante zu haben. Positiv lässt sich hingegen festhalten, dass die relative Position der Cp^* - und der PMe-Verschiebung zueinander in allen Fällen korrekt erfasst wird.

In Tab. 7.8 werden die mit DFT berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ mit Experimentalwerten verglichen. Damit werden die bisherigen Untersuchungen an 3d- und 4d-Komplexen um das Beispiel eines 5d-Komplexes erweitert. Hierbei wird für die chemischen Verschiebungen an den drei Positionen der PPh_3 -Liganden insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Experimentalwerten für alle Funktionalen erhalten. Die absoluten Fehler dabei liegen zwischen 2,3 ppm (LH20t) und 6,4 ppm ($r^2\text{SCAN}$) für *o*- PPh_3 , zwischen 0,1 ppm ($\omega\text{B97X-D}$) und 2,4 ppm (TPSS) für *m*- PPh_3 und zwischen 0,1 ppm (LH20t) und 3,6 ppm ($r^2\text{SCAN}$) für *p*- PPh_3 . Bei *o*- PPh_3 tragen δ^{orb} , δ^{FC} und δ^{PC} etwa in ähnlichem Ausmaß bei, während bei *m*- PPh_3 und *p*- PPh_3 δ^{orb} etwas größer ist als δ^{FC} und δ^{PC} (siehe SI von Referenz [117], bzw. Tab. A.31 für PBE0-Ergebnisse). Bei den py-Liganden wurde in der experimentellen Referenz jeweils nicht zwischen der ax- und eq-Position unterschieden, weshalb hierbei immer zwei Literaturwerte gemeinsam betrachtet werden. Bei den *m*-py-Liganden zeigt sich noch eine realistische Beschreibung der chemischen Verschiebung. Werden die Ergebnisse für die ax- und die eq-Position mit dem Referenzwert 37,18 ppm

Tabelle 7.7: ^1H -NMR-Verschiebungen des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ ($S = 1$, 298 K) relativ zu TMS in ppm (DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 21,01 für Aceton). Zusätzlich werden Ergebnisse des PBE0/NEVPT2-Ansatzes gezeigt. Für die Positionen der Wasserstoffe siehe Abb. 7.2 (b). Die experimentellen Daten (Expt.) sind entnommen aus Referenz [318]. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionalen) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Methode	Cp^*	PMe
KT3	−18,0	−46,2
BP86	4,1	−36,4
PBE	7,9	−35,2
TPSS	11,4	−34,3
$r^2\text{SCAN}$	−12,2	−49,9
B3LYP	−7,5	−36,5
BH&HLYP	−32,2	−41,3
PBE0	−19,8	−43,7
TPSSh	−0,4	−38,0
$\omega\text{B97X-D}$	−12,7	−36,2
LH20t	−7,5	−33,7
PBE0/NEVPT2	−19,3	−42,6
Expt.	−2,5	−13,4

verglichen, was bei beiden Positionen weiter von den berechneten Werten entfernt ist, ergeben sich Abweichungen im Bereich von 2,1 ppm ($r^2\text{SCAN}$) bis 8,9 ppm (PBE) für *ax-m-py* und von 9,1 ppm (TPSS) bis 21,7 ppm (LH20t). Für die *o-py*- und *p-py*-Liganden wird für alle Funktionalen allerdings eine qualitativ falsche Beschreibung erhalten. Diese Fehler lassen sich nicht auf einen Beitrag zur pNMR-Verschiebung eingrenzen, da über alle *py*-Positionen hinweg δ^{orb} , δ^{FC} und δ^{PC} deutliche Beiträge zur berechneten Verschiebung liefern. Die konkrete Gewichtung hängt von der genauen Position ab (siehe SI von Referenz [117], bzw. Tab. A.31 und Tab. A.32 für PBE0-Ergebnisse). Besonders groß ist der PC-Beitrag bei *ax-o-py*. Hier liegt er für alle Funktionalen über 26 ppm.

Es wird zudem untersucht, ob mit dem hybriden PBE0/NEVPT2-Ansatz eine Verbesserung der Ergebnisse für die *o-py*- und *p-py*-Positionen erreicht wird. Sowohl der ZFS- als auch der g-Tensor werden mit dem NEVPT2-Ansatz ($g^{\text{iso}} = 1,942$, $D = 1816 \text{ cm}^{-1}$) deutlich anders beschrieben als mit PBE0 ($g^{\text{iso}} = 2,158$, $D = 717 \text{ cm}^{-1}$). Entsprechend werden auch sichtbar andere Werte für die pNMR-Verschiebung erhalten. Eine Verbesserung der Ergebnisse wird allerdings nicht beobachtet. An dieser Stelle soll zudem darauf hingewiesen werden, dass die berechneten Werte für D extrem groß sind im Vergleich zu den in Kap. 6.3 betrachteten Re-Komplexen. Es ist daher wahrscheinlich, dass hier keine korrekte Beschreibung der Nullfeldaufspaltung erhalten wird. Um auch für diese Molekül den Einfluss von D abzuschätzen sind in Tab. A.31 und Tab. A.32 zusätzlich die Ergebnisse für PBE0 und PBE0/NEVPT2 unter Vernachlässigung der Nullfeldaufspaltung gezeigt. Dabei zeigen sich für PBE0 besonders für *ax-o-py* und *ax-p-py* große absolute Abweichungen vom

Tabelle 7.8: ^1H -NMR-Verschiebungen des Komplexes $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ ($S = 1$, 298 K) für verschiedene Dichtefunktionale relativ zu TMS in ppm (DLU-X2C/DFT/x2c-QZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 4,8 für Chloroform). Zusätzlich werden Ergebnisse des PBE0/NEVPT2-Ansatzes gezeigt. Für die Positionen der Wasserstoffe siehe Abb. 7.2 (c). Die experimentellen Daten (Expt.) sind entnommen aus Referenz [319] und wurden in Chloroform gemessen. Die Experimentalwerte für die Pyridin-Liganden (py) wurden nur der *o*-, *m*- und *p*-Position, aber nicht der axialen (ax) oder äquatorialen (eq) Position zugeordnet. Entsprechend werden jeweils zwei Werte gruppiert angegeben. Mit Erlaubnis adaptiert (modifizierte Auswahl an Funktionalen) aus Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 670–686. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society.

Methode	<i>o</i> -PPh ₃	<i>m</i> -PPh ₃	<i>p</i> -PPh ₃	ax- <i>o</i> -py	eq- <i>o</i> -py	ax- <i>m</i> -py	eq- <i>m</i> -py	ax- <i>p</i> -py	eq- <i>p</i> -py
KT3	23,96	11,61	12,77	22,63	1,08	28,91	24,73	14,95	27,50
BP86	21,85	11,99	11,48	22,59	−2,01	28,73	25,65	13,09	17,42
PBE	22,14	12,16	11,34	24,32	−0,72	28,24	25,61	13,32	16,43
TPSS	22,78	12,52	11,28	22,76	1,39	30,07	28,03	9,84	15,23
r ² SCAN	24,44	10,86	14,49	9,66	4,43	35,07	25,66	8,89	35,77
B3LYP	20,89	10,75	11,17	22,79	−3,18	29,19	20,03	10,18	13,69
BH&HLYP	23,04	9,09	12,87	8,78	−15,30	41,84	19,48	−0,16	6,76
PBE0	22,24	10,42	12,22	19,72	−1,76	30,72	19,54	8,87	17,89
TPSSh	22,62	11,63	11,59	20,93	1,33	30,49	24,97	8,61	16,71
ωB97X-D	21,81	10,21	11,53	21,17	−12,24	31,65	16,01	9,19	8,56
LH20t	20,33	10,90	10,83	27,19	−9,80	28,50	15,46	12,84	8,62
PBE0/NEVPT2	14,87	8,94	9,57	11,32	2,00	16,92	11,87	9,27	11,65
Expt.	18,06	10,09	10,88	(−58,59; −76,53)		(34,17; 37,18)		(−46,88; −77,66)	

Ergebnis mit Berücksichtigung der ZFS von jeweils 38,9 ppm und 15,2 ppm. Für die ebenfalls nicht gut beschriebenen Verschiebungen an den Positionen eq-*o*-py und eq-*p*-py ergeben sich kleinere Abweichungen von jeweils 5,9 ppm und 3,5 ppm. Die entsprechenden absoluten Abweichungen für PBE0/NEVPT2 betragen 24,2 ppm (ax-*o*-py), 11,7 ppm (ax-*p*-py), 14,6 ppm (eq-*o*-py) und 7,4 ppm (eq-*p*-py). Damit zeigt sich zunächst, dass ein Einbezug der Nullfeldaufspaltung insgesamt einen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben kann. Es ist allerdings unklar, ob eine andere und potentiell korrektere Beschreibung der Nullfeldaufspaltung für alle Positionen deutlich bessere Ergebnisse liefern könnte.

7.5 Lanthanidkomplexe

In Abb. 7.3 sind die beiden in diesem Kapitel betrachteten Ce-Moleküle mit einem ungepaarten Elektron dargestellt. In beiden Fällen gibt es ein geschlossenschaliges La-Analogon. Die Differenz zwischen den berechneten NMR-Abschirmungskonstanten für die La- und die Ce-Verbindung können mit der experimentellen Differenz der NMR-Verschiebungen verglichen werden, um eine Überprüfung des theoretisch vorhergesagten Effekts des ungepaarten Elektrons auf die NMR-Verschiebungen zu erhalten. Das Molekül $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ wurde bereits in Referenz [61] thematisiert. Unter Vernachlässigung einer berechneten HFC-Konstante wurde dabei im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung^[320] eine gute Abschätzung für die experimentelle pNMR-Verschiebung

nur aufgrund eines mit DFT berechneten g-Tensors erhalten. Die pNMR-Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ wurden im Rahmen von Referenz [84] mit DFT untersucht, wobei keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten wurde.

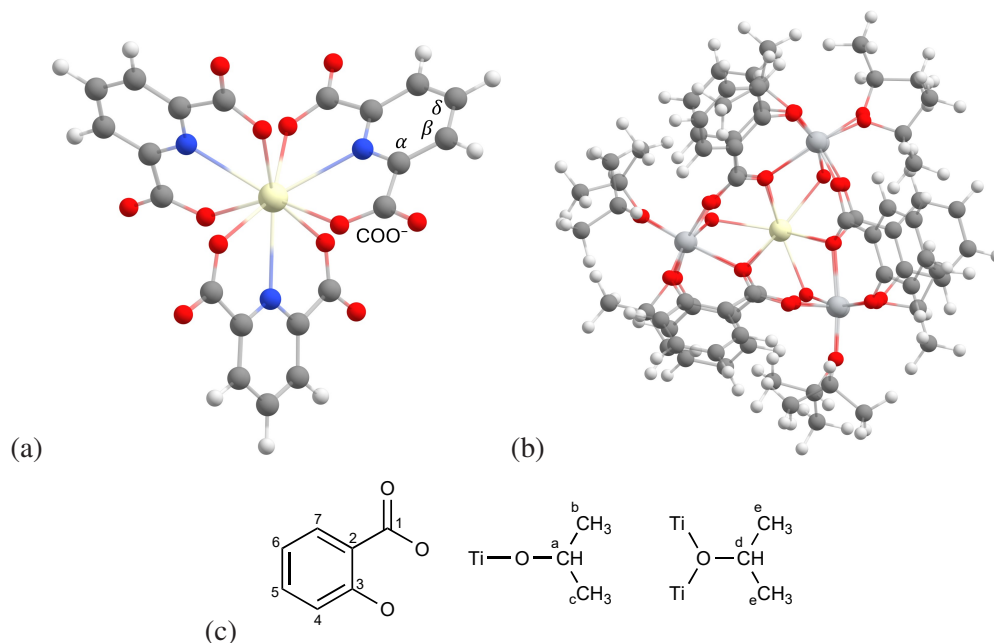


Abbildung 7.3: Strukturen von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit Benennung der relevanten Atompositionen (a) und von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ (b). Weiß: H, grau: C, blau: N, rot: O, hellgrau: Ti, gelb: Ce. Die Benennung der Atompositionen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ wird in (c) gezeigt, wobei die Darstellung in (c) aus der vorhergehenden Masterarbeit [85] übernommen wurde.

In Abb. 7.4 sind die Differenzen zwischen den berechneten ^1H - und ^{13}C -NMR-Abschirmungskonstanten von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ gegen die experimentelle Differenz der chemischen Verschiebungen^[328] aufgetragen. Dabei ergibt sich δ^{para} aus der Differenz $\delta(\text{Ce}) - \delta(\text{La})$ zwischen den Verschiebungen des Ce- und La-Komplexes, beziehungsweise aus der Differenz $\sigma(\text{La}) - \sigma(\text{Ce})$ der Abschirmungskonstanten. Für die Berechnung der Abschirmungskonstanten des Ce-Komplexes werden dabei verschiedene Ansätze aus der Literatur untersucht. Zum einen wird ein reiner DFT-Ansatz betrachtet, sowie der PBE0/NEVPT2-Hybridansatz. Motiviert von Referenz [321] wird zudem getestet, ob die Verwendung von HFC-Tensoren, welche am Gd(III)-Analog der Ce-Verbindung berechnet wurden, eine gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse erlaubt. Hintergrund dieses Ansatzes ist die These, dass sich HFC-Konstanten in einer Reihe von strukturell gleichen Lanthanidverbindungen nur geringfügig unterscheiden, die Gd(III)-Verbindung aufgrund des symmetrischen Grundzustandes aber leichter theoretisch zu beschreiben ist.

Insgesamt ergibt sich für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit keiner der genutzten Methoden eine durchgängig gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die besten Ergebnisse werden für den PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2-Ansatz erhalten, welcher allerdings die Verschiebung an $\beta\text{-C}$ etwas unter- und an COO^- etwas überschätzt. Für $\alpha\text{-C}$ ist dies der einzige Ansatz, welcher die Verschiebung sinnvoll beschreibt. Die reinen DFT-Ansätze funktionieren hier nicht gut und liefern in einigen Fällen das falsche Vorzeichen. Aufgrund der ähnlichen Orbitalbeiträge für die beiden

Verbindungen (siehe Tab. A.11 für Details zu Abb. 7.4) lassen sich die Fehler in großen Teilen auf eine falsche Beschreibung des temperaturabhängigen Beitrags zum Abschirmungstensors zurückführen. Lediglich bei COO^- hat die Differenz der Orbitalbeiträge einen prozentual relevanten Einfluss im Vergleich zur Größe des experimentellen Werts.

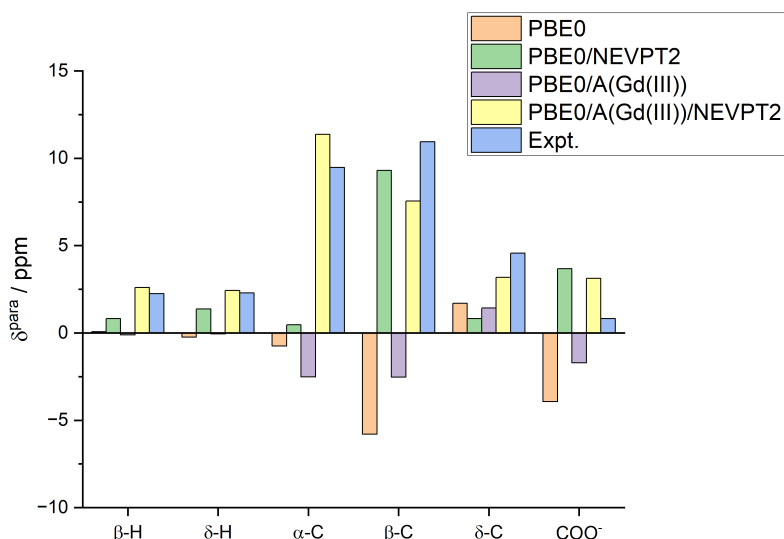


Abbildung 7.4: Vergleich der experimentellen^[328] paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ (Expt.), welche aus den Differenzen zu den chemischen Verschiebungen des geschlossenschaligen $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ erhalten werden, mit berechneten Werten. Betrachtet wird hier ein reiner PBE0-Ansatz (DLU-X2C/x2c-TZVPall-s/COSMO-Level, mit einer Permittivität von 80,1 für Wasser), der hybride PBE0/NEVPT2-Ansatz mit dem g-Tensor aus der NEVPT2-Rechnung, ein PBE0-Ansatz, bei dem die HFC-Tensoren an $[\text{Gd}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit PBE0 berechnet wurden, und eine Kombination der HFC-Tensoren von $[\text{Gd}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und dem NEVPT2-g-Tensor.

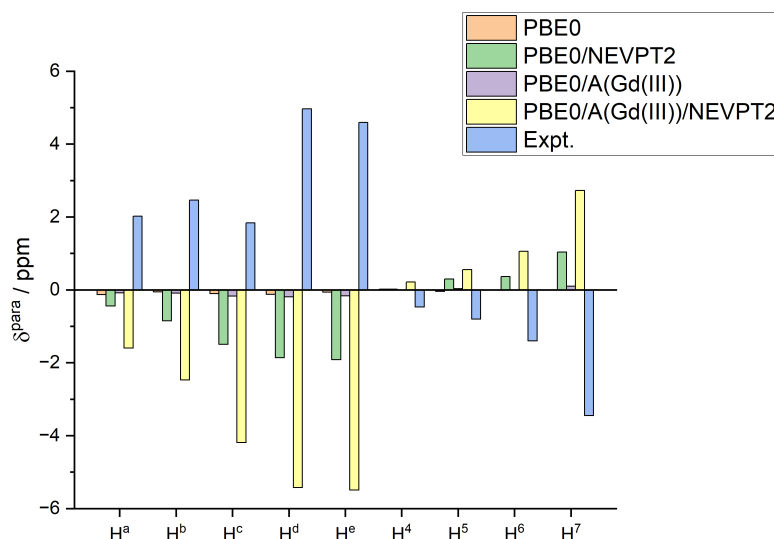
In Tab. 7.9 werden die Hauptkomponenten der in dieser Arbeit mit PBE0 und NEVPT2 berechneten g-Tensoren mit den Werten aus der vorherigen Untersuchung aus Referenz [61] verglichen. Um den Einfluss des HF-Austauschs zu demonstrieren, ist zudem das Ergebnis mit dem reinen DFT-Funktional PBE gezeigt. Es ergeben sich qualitative Unterschiede der g-Tensoren, sowohl zwischen PBE0 und NEVPT2 als auch zwischen den PBE0-Ergebnissen dieser Arbeit und Referenz [61]. Der Hintergrund der starken Abweichungen zwischen den PBE0-Ergebnissen ist hierbei nicht klar. Mit PBE werden die Hauptkomponenten zwar im Vergleich zu PBE0 etwas größer, der Tensor bleibt allerdings annähernd isotrop. Der zentrale Unterschied zwischen den PBE0-Ergebnissen aus Referenz [61] und den NEVPT2-Ergebnissen ist das umgedrehte Größenverhältnis zwischen $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$. Ohne experimentelle Vergleichswerte lässt sich nicht abschließend sagen, wie gut die einzelnen Methoden den g-Tensor beschreiben. Da die Verwendung des g-Tensors aus der NEVPT2-Rechnung allerdings eher zu einer besseren Übereinstimmung mit den Experimentalwerten führt, ist es plausibel davon auszugehen, dass der annähernd isotrope g-Tensor aus den DFT-Rechnungen kein sinnvolles Ergebnis ist.

In Abb. 7.5 und 7.6 wird die gleiche Analyse für die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen des Komplexes $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ aus Referenz [329] durchgeführt. Die in den Auftragungen

Tabelle 7.9: Vergleich der Hauptkomponenten der mit PBE, PBE0 und NEVPT2 berechneten g-Tensoren von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit den Ergebnissen aus Referenz [61].

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
ZORA/PBE0 ^[61]	-0,2948	-1,940
PBE	1,194	1,128
PBE0	0,795	0,771
NEVPT2	-2,305	-0,530

genutzten Werte finden sich in Tab. A.14 und Tab. A.15 im Anhang. Die DFT-Analyse aus der vorherigen Publikation [84] wird hier mit leicht anderen Rechenparametern reproduziert und um die Betrachtung des PBE0/NEVPT2-Ansatzes, sowie um die Verwendung der HFC-Tensoren des Gd-Analogons erweitert. Insgesamt zeigt sich auch hier mit keiner Methode eine gute Übereinstimmung mit den Experimentalwerten. Die reinen DFT-Ansätze liefern in fast allen Fällen eine viel zu geringe paramagnetische Verschiebung. Für C^1 führt PBE0 zwar zu einem größeren δ^{para} , allerdings mit einem falschen Vorzeichen im Vergleich zum Experiment. Sowohl PBE0/NEVPT2 als auch die PBE0/NEVPT2-Variante mit den am Gd-Molekül berechneten HFC-Tensoren liefern fast immer Ergebnisse mit falschem Vorzeichen. Die einzigen Ausnahmen ist hier das PBE0/NEVPT2-Ergebnis für C^1 . Zur Einordnung des Effekts der Beschreibung des g-Tensors auf die Ergebnisse werden die Hauptkomponenten der PBE0- und der NEVPT2-Rechnung in Tab. 7.10 verglichen. Zudem wird das PBE-Ergebnis gezeigt. Wie für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ werden mit PBE0 und NEVPT2 qualitativ unterschiedliche g-Tensoren erhalten, während die Werte für PBE etwas größer sind als für PBE0.

**Abbildung 7.5:** Vergleich der experimentellen^[329] paramagnetischen ^1H -Verschiebungen δ^{para} für $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ (Expt.), welche aus den Differenzen zu den chemischen Verschiebungen des geschlossenschaligen $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ erhalten werden, mit berechneten Werten. Die DFT-Rechnungen erfolgten auf DLU-X2C/x2c-TZVPall-s-Level. Siehe auch Abb. 7.4.

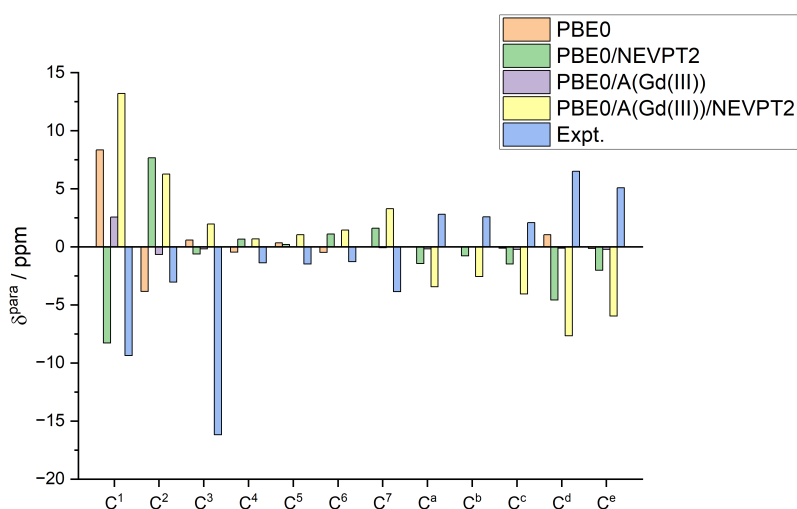


Abbildung 7.6: Vergleich der experimentellen^[329] paramagnetischen ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} für $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$, welche aus den Differenzen zu den chemischen Verschiebungen des geschlossenschaligen $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ erhalten werden, mit berechneten Werten. Die DFT-Rechnungen erfolgten auf DLU-X2C/x2c-TZVPall-s-Level. Siehe auch Abb. 7.4.

Tabelle 7.10: Vergleich der Hauptkomponenten der mit PBE, PBE0 und NEVPT2 berechneten g-Tensoren von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$.

	g_{11}	g_{22}	g_{33}
PBE	1,044	1,049	1,252
PBE0	0,677	0,692	0,952
NEVPT2	-2,545	-2,241	1,013

7.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mit DFT berechnete ZFS-Tensoren mit den Tensoren σ^{orb} , $\mathbf{g}$ und $\mathbf{A}_N$ für die Berechnung von paramagnetischen Verschiebungen im DLU-X2C-Ansatz kombiniert. Für eine bereits in der Literatur^[97,313] untersuchte Gruppe von Metallocenen wurde mit Hybrid-Funktionalen wie PBE0 insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten beobachtet. Lediglich für $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ wurde mit allen beobachteten Funktionalen ein falsches Vorzeichen erhalten, was primär auf eine falsche Beschreibung der HFC-Konstante zurückgeführt werden kann. Der Co(II)-Komplex $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ wurde als ein bekanntes Beispiel^[99] betrachtet, bei dem ein hybrider DFT/NEVPT2-Ansatz für eine korrekte Beschreibung der NMR-Verschiebung notwendig ist. Hieran wurde demonstriert, dass die DLU-X2C-Rechnungen für σ^{orb} und $\mathbf{A}_N$ in einem solchen Ansatz gute Übereinstimmung mit dem Experiment erlauben können.

Für den bereits in den Referenzen [98, 313] untersuchten Komplex $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$, sowie für die Komplexe $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$, zeigte sich insgesamt eine hohe Abhängigkeit der Qualität der Ergebnisse vom gewählten Funktional, sowie von der betrachteten H-Position. Dabei wurden teils starke Abweichungen von den Experimentalwerten beobachtet. Für $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ waren dabei die PBE0-Ergebnisse von vergleichbarer Qualität wie die PBE0/NEVPT2-Ergebnisse aus der Literatur. Für $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ wurden PBE0/NEVPT2-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit angefertigt, welche auch keine eindeutige Verbesserung der Ergebnisse lieferten.

Anhand der beiden Moleküle $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ wurden zudem die Grenzen sowohl des DFT- als auch des DFT/NEVPT2-Hybridansatzes bei der Berechnung von pNMR-Verschiebungen an Lanthanidverbindungen aufgezeigt. Bei diesen Systemen weichen die mit NEVPT2 und PBE0 berechneten g-Tensoren sehr stark qualitativ voneinander ab. Allerdings wird auch mit dem hybriden PBE0/NEVPT2-Ansatz keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten. Die Verwendung von an einem Gd(III)-Analogon berechneten HFC-Tensoren, wie in Referenz [321] in einem anderen Kontext durchgeführt, lieferte ebenfalls keine guten Ergebnisse.

Über alle betrachteten Komplexe zeigt sich damit eine hohe Unzuverlässigkeit der DFT für die Berechnung von pNMR-Verschiebungen, selbst wenn eine Multikonfigurationsmethode wie NEVPT2 für die Berechnung von ZFS- und g-Tensor genutzt wird. In den meisten beobachteten Fällen hatte der FC-Term, und damit die HFC-Konstante A^{iso} , einen dominanten Einfluss auf die pNMR-Verschiebung. Die Komplexe $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ sind hingegen Fälle mit relevanten PC-Beiträgen. Dass für $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ auch mit einer NEVPT2-Beschreibung von $\mathbf{g}$ und $\mathbf{D}$ keine Verbesserung der Ergebnisse erreicht werden konnte, spricht für eine insgesamt sehr hohe Relevanz des HFC-Tensors für eine korrekte Beschreibung der pNMR-Verschiebungen. Dies gilt besonders für A^{iso} im Fall eines dominierenden FC-Terms. Dabei handelt es sich allerdings um eine theoretisch schwer zu beschreibende und oft numerisch sehr kleine Größe, welche von der Spindichte an den Atompositionen abhängt. Zudem ist sie für Ligandenatome wie die Wasserstoffe praktisch nicht experimentell zugänglich, sodass diese Größe für sich genommen nicht validiert werden kann. Eine hohe Abhängigkeit der pNMR-Verschiebungen von A_N ist ein Erklärungsansatz für die teils sehr unterschiedliche Qualität der Ergebnisse innerhalb eines Moleküls, da aus einer guten Beschreibung von A_N für einen Kern in einem Molekül nicht direkt eine gute Beschreibung an einer anderen Stelle folgt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen auch keine eindeutigen Aussagen über die Qualität einzelner Funktionale zu. Während zum Beispiel für $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ in Tab. 7.5 Hybrid-Funktionale im DFT/NEVPT2-Ansatz allgemein gesprochen bessere Ergebnisse liefern als reine Dichtefunktionale, lässt sich dies bei den DFT-Rechnungen an $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ nicht beobachten. An $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ in Tab. 7.4 zeigt sich zudem, dass einzelne Funktionale sehr unterschiedliche Übereinstimmungen mit dem Experiment für verschiedene H-Positionen liefern können, sodass sich selbst für ein Molekül teils nicht klar sagen lässt, welches Funktional vorzuziehen ist.

Zur Einordnung der Ergebnisse soll an dieser Stelle betont werden, dass bei der Berechnung von pNMR-Verschiebungen grundsätzlich mit höheren Fehlern gerechnet werden muss, da der Bereich

der Verschiebung insgesamt deutlich größer ist als bei geschlossenschaligen NMR-Rechnungen. Zudem ist die Bewertung der Genauigkeit der Rechnungen in einem gewissen Ausmaß subjektiv. Abhängig davon, welche Fehlerbereiche als tolerabel betrachtet werden, oder ob der Fokus auf einer richtigen Sortierung der Signale oder dem richtigen Vorzeichen einer Verschiebung liegt, können unterschiedliche Urteile über die Methoden gefällt werden. Allerdings zeigen die Ergebnisse über die betrachteten Moleküle hinweg, dass die Rechnungen nicht verlässlich dazu dienen können, gemessene NMR-Verschiebungen den Atompositionen zuzuordnen, was das zentrale Ziel dieser Methode ist.

8 Skalare Berechnung von Hyperfeinkopplungskonstanten mit der RPA

8.1 Details zu den Rechnungen

In diesem Kapitel wird die Anwendung der relaxierten RPA-Dichte (siehe Kap. 2.6) für die Berechnung der skalaren Beiträge zum HFC-Tensor unter Vernachlässigung des PSO-Terms anhand verschiedener Testsysteme untersucht. In Kap. 8.2 werden sehr kleine Hauptgruppenverbindungen, in Kap. 8.3 etwas größere Hauptgruppenverbindungen, in Kap. 8.4 Übergangsmetallverbindungen und in Kap. 8.5 Lanthanidverbindungen betrachtet. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf der HFC-Konstante, welche im nichtrelativistischen Fall durch den FC-Term in Gl. (3.47) berechnet wird. Die Schnittstelle für die Verwendung der relaxierten RPA-Dichte mit den Integralen für die Berechnung des FC- und SD-Beitrags wurde von Yannick Franzke implementiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen und Auswertungen wurden vom Verfasser dieser Arbeit durchgeführt. Es wurde eine Entwicklerversion von TURBOMOLE V7.8^[90] verwendet, wenn nicht anders angegeben. Der Schwellwert für die SCF-Energie wurde dabei auf $10^{-8} E_h$, der Schwellwert für die Konvergenz der Einelektronen-Dichte wurde, wenn nicht anders erwähnt, auf 10^{-7} gesetzt. Die numerische Frequenzintegration für die Berechnung der RPA-Dichte wurde mit der Gauss-Legendre-Quadratur durchgeführt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden bereits publiziert.^[118]

Zunächst wird der RPA-Ansatz für nichtrelativistische HFC-Konstanten an zwei Testsätzen aus der DFT-Studie für HFC-Konstanten aus Referenz [101] untersucht. Die Molekülstrukturen wurden aus dieser Referenz entnommen. Um Vergleichbarkeit mit der CCSD(T)-Referenz für den ersten Testsatz und mit der CCSD-Referenz für den zweiten Testsatz zu gewährleisten, wurde die aug-cc-pVTZ-J-Basis^[335–337] wie in der ursprünglichen Studie genutzt. Der Basissatz wurde aus der *Basis-Set-Exchange*-Bibliothek (BSE-Bibliothek)^[338–341] entnommen. Bei den Rechnungen wurden Moleküle aus den Testsätzen, welche Beryllium enthalten, sowie Zn-Porphycen nicht berücksichtigt, um komplett einheitliche Basissätze verwenden zu können. Im Fall des Moleküls Diethylaminyl werden anders als in Referenz [101] die Atome H6, H7, H10 und H11 aufgrund der Molekülsymmetrie als ein Datenpunkt statt als zwei Datenpunkte behandelt. Für die RPA-Rechnungen wurden die reinen GGA-Funktionale BP86,^[178,179] BLYP,^[179,186] PBE,^[113] die reinen mGGA-Funktionale TPSS,^[180] r²SCAN^[181] und das Hybrid-Funktional PBE0 (25% HF-Austausch)^[113,184] als KS-Referenz, sowie zusätzlich Hartree-Fock als Referenz verwendet. RPA-Ergebnisse ausgehend von einem Dichtefunktional (DF) werden in der Form RPA@DF abgekürzt. Zum Vergleich wurden

zudem die KS-Ergebnisse mit denselben Funktionalen berechnet. Um zusätzliche Vergleichswerte für Dichtefunktionale verschiedenen Typs zu erhalten, wurden in der Studie auch KS-Rechnungen mit den Hybrid-Funktionalen TPSSh (10% HF-Austausch),^[180,185] r²SCANh (10% HF-Austausch),^[181,302] mit dem reichweitenseparierte Hybrid-Funktional LC- ω PBE^[192] und mit den lokalen Hybrid-Funktionalen LH14t-calPBE,^[342] LH20t^[194] und TMHF^[195] berücksichtigt. Um zudem Ergebnisse für das Doppelhybrid-Funktional DSD-PBEP86^[198,199] in die Untersuchung einzubeziehen, wurden HFC-Rechnungen mit ORCA 5.0.4.^[289,290] durchgeführt. Die Funktionale BLYP, PBE, PBE0, TPSS und TPSSh wurden bereits in Referenz [101] untersucht. Die Libxc^[303–305] wurde für die Funktionale r²SCAN, r²SCANh und LC- ω PBE verwendet. Die lokalen Hybrid-Funktionale nutzen seminumerische Integration.^[166,167] Um bei der Studie Fehler aufgrund zu kleiner Gittergrößen bei der numerischen Integration im DFT-Part auszuschließen, wurden Gitter der Größe 5a^[281,282,295] ohne die ansonsten übliche Verringerung von Gitterpunkten in Kernnähe genutzt. Neben DFT und RPA wurden Rechnungen mit HF, MP2, CC2, sowie mit den jeweiligen *Scaled Same-Spin*- (SCS-) und *Scaled Opposite-Spin*- (SOS-)Varianten mit Standardparametern^[343,344] durchgeführt. MP2, CC2 und RPA nutzten zudem die RI-C-Näherung mit der aug-cc-pV6Z-RIFIT-Auxiliärbasis,^[299] welche aus der BSE-Bibliothek entnommen wurde. Die RPA-Rechnungen verwendeten die RI-J-Näherung für die Berechnung der HF-Energie mit der universal-Auxiliärbasis.^[155] Die Z-Vektor-Gleichung für die RPA-Rechnungen wurde auf eine Norm des Residuums^[268] von 10^{-5} konvergiert. Für die Z-Vektor-Gleichungen der MP2- und CC2-Rechnungen wurde ein Schwellwert von 10^{-6} gewählt. Die Frequenzintegration der RPA-Rechnungen wurde mit 120 Gitterpunkten durchgeführt. Bei den DSD-PBEP86-Rechnungen mit ORCA 5.0.4. wurde die RI-J-Näherung mit der universal-Auxiliärbasis (def2/J in ORCA) für den DFT-Part verwendet. Als Orbitalbasis wurde die aug-cc-pVTZ-J-Basis und für den RI-MP2-Part die aug-cc-pV6Z-RIFIT-Auxiliärbasis genutzt. Austausch wurde seminumerisch mit der COSX-Näherung^[164,165] berechnet. Die Integrationsgitter wurden wie in Referenz [101] gewählt (IntAcc = 6, AngularGrid = 7). Die Rechnungen erfolgten ohne Verwendung der *Frozen-Core*-Näherung. Der Schwellwert für die SCF-Energie wurde auf 10^{-8} E_h gesetzt. Ansonsten wurden die Standardparameter verwendet. Bei den beiden Testsätzen werden die *Mean Absolute Errors* (MAEs), *Mean Signed Errors* (MSEs) und *Root Mean Square Errors* (RMSEs) angegeben. Die RMSEs berechnen sich aus allen N Abweichungen x_i von der jeweiligen Referenz über

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_i^N x_i^2}{N}}. \quad (8.1)$$

Detaillierte Ergebnisse für die ersten beiden Testsätze finden sich in der SI der Publikation [118].

In einem zweiten Schritt werden die HFC-Konstanten der Metallatome in den Verbindungen ScO, TiF₃, MnF, MnO₃, [Mn(CO)₅], [Fe(CO)₅]⁺ betrachtet. Diese Moleküle stellen einen Auszug einer größeren Gruppe an Übergangsmetallverbindungen dar, welche in Referenz [345] untersucht wurden. Die Strukturen wurden auf dem Level TPSS/def2-TZVP^[293] mit Gittergröße 5 und der D4-Dispersionskorrektur^[203,204] unter Berücksichtigung der Ableitungen der Quadraturgewichte mit den Standardparametern in TURBOMOLE optimiert. Der Schwellwert für die SCF-Energie wurde auch dabei auf 10^{-8} E_h gesetzt, während ein Konvergenzschwellwert für die Einelektronen-Dichte

nicht explizit vorgegeben wurde. Die RI-J-Näherung wurde mit der def2-TZVP-Auxiliärbasis^[155] verwendet. Bei den Strukturoptimierungen wurden die Punktgruppensymmetrien D_{3h} für TiF_3 , C_{3v} für MnO_3 und C_{4v} für $[Mn(CO)_5]$ und $[Fe(CO)_5]^+$ genutzt. ScO und MnF wurden ohne Symmetrieanforderungen optimiert. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass in der Literatur für MnO_3 D_{3h} -Symmetrie postuliert wird.^[346] Diese Symmetrie wird mit dem PBE0-Funktional erhalten, allerdings unter Auftreten starker Spin-Kontamination von $\langle S^2 \rangle = 0,97$, weshalb hier die TPSS-Struktur in C_{3v} -Symmetrie genutzt wurde. Die Berechnung der HFC-Konstanten erfolgte mit den gleichen Rechenparametern und Methoden wie für die ersten beiden Testsätze. Lediglich die Auxiliärbasis wurde modifiziert, da aug-cc-pV6Z-RIFIT für die Metallatome nicht verfügbar ist und nur für die leichten Elemente verwendet werden konnte. Für die Metallatome wurde aug-cc-pV5Z-RIFIT^[347] aus der BSE-Bibliothek genutzt. Das Funktional DSD-PBEP86 wurde in dieser Studie nicht berücksichtigt. Die Punktgruppensymmetrie wurde bei der Berechnung der HFC-Konstanten nicht ausgenutzt. Der PSO-Term wurde auch bei den Metallverbindungen nicht berücksichtigt. Eine Darstellung der Einflüsse des PSO-Terms auf die KS-DFT-Ergebnisse finden sich im Anhang A.11. Die Spin-Bahn-Störung wurde dabei im Rahmen der SNSO-Näherung^[114] beschrieben. Der Konvergenzschwellwert für die Norm des Residuums^[268] der CPKS-Gleichungen betrug 10^{-7} . Für mGGAs und lokale Hybride wurde die Stromdichteantwort berücksichtigt.

Zum Schluss wird die Anwendbarkeit der RPA-Methode auf große Systeme anhand der drei Lanthanidverbindungen $[La(OAr^*)_3]^-$, $[Lu(NR_2)_3]^-$ und $[Lu(OAr^*)_3]^-$ mit $OAr^* = 2,6\text{-}Ad_2\text{-}4\text{-}tBu\text{-}C_6H_2O$, $Ad = \text{Adamantyl}$, $tBu = \text{tert-Butyl}$, $R = SiMe_3$ mit $Me = \text{Methyl}$, demonstriert. Die genutzten optimierten Molekülstrukturen und experimentellen Ergebnisse stammen aus Referenz [348]. Die Rechnungen erfolgten im skalarrelativistischen DLU-X2C-Rahmen mit einem endlichen gaußförmigen Kernmodell für das skalare und das Vektorpotential, mit einer auf der atomaren Masse beruhenden Kernaussdehnung (siehe Kap. 2.7.6). Es wurde eine lokal-dichte Basis verwendet, bei der x2c-TZVPall-2c für das zentrale Lanthanid und x2c-SVPall-2c für die leichten Atome verwendet wurde.^[296] Für die numerische Integration im DFT-Teil der Rechnung wurde ein Gitter der Größe 4a ohne die ansonsten übliche Verringerung von Gitterpunkten in Kernnähe genutzt. Untersucht werden hier die Methoden PBE, TPSS, r^2SCAN , PBE0, TPSSh, r^2SCANh , LC- ω PBE, LH14t-calPBE, RPA@PBE, RPA@TPSS, RPA@ r^2SCAN und RPA@PBE0. Bei den DFT-Rechnungen wurde COSMO^[283,284] mit einer Permittivität von 7,52 für Tetrahydrofuran (THF) genutzt. Für die RI-C-Näherung wurde eine von Michael Harding und Yannick Franzke bereitgestellte, auf die x2c-Basen zugeschnittene Auxiliärbasis genutzt, welche in der SI von Referenz [118] sowie im Anhang A.17 dieser Arbeit zu finden ist. Für die RI-J-Näherung bei der Berechnung der HF-Energie im RPA-Teil wurde die x2c-universal-Auxiliärbasis^[296,306] verwendet. Die Frequenzintegration der RPA-Rechnungen wurde mit 80 Gitterpunkten durchgeführt. COSMO wird bei der Berechnung der relaxierten RPA-Dichte aktuell allerdings nicht berücksichtigt. Der dadurch eingeführte Fehler wird zum einen durch einen Vergleich mit DFT und RPA-Rechnungen komplett ohne COSMO im Anhang A.12 abgeschätzt. Zum anderen wird dort anhand von HF- und MP2-Rechnungen mit und ohne COSMO in den Kombinationen HF(ohne COSMO)/MP2(ohne COSMO), HF(COSMO)/MP2(ohne COSMO) und HF(COSMO)/MP2(COSMO) der Effekt einer solchen Näherung am Beispiel von MP2 demonstriert. Diese MP2-Rechnungen wurden am Molekül mit dem größten beobachteten COSMO-Effekt im Rahmen von DFT, $[Lu(NR_2)_3]^-$, durchgeführt.

8.2 Kleine Hauptgruppenmoleküle

In Abb. 8.1 werden MSEs, RMSEs und MAEs verschiedener Dichtefunktionale, post-KS-, und post-HF-Methoden relativ zu CCSD(T)-Ergebnissen anhand eines Testsatzes kleiner Hauptgruppenmoleküle verglichen. Die CCSD(T)-Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Werten,^[101] sodass sich die Ergebnisse als Grundlage für eine solche Untersuchung eignen. Die RPA-Ergebnisse reihen sich im Bezug auf die Größe der MAEs direkt hinter CCSD ein. Lediglich der MAE von RPA@BLYP (10,5 MHz) wird vom Dichtefunktional LH14t-calPBE (9,7 MHz) unterboten. Insgesamt liegen die MAEs der RPA-Ansätze mit einem Bereich von 7,1 MHz (RPA@PBE0) bis 10,5 MHz (RPA@BLYP) relativ nah beieinander. Die MAEs der entsprechenden Funktionale reichen hingegen von 11,7 MHz (PBE0) bis 17,3 MHz (BLYP). Allerdings lässt sich von nahe beieinander liegenden MAEs nicht grundsätzlich auf eine hohe Ähnlichkeit einzelner betrachteter HFCs schließen. So werden beispielsweise die HFC-Konstanten von CH deutlich anders mit RPA@TPSS (−96,7 MHz für ^1H , 29,5 MHz für ^{13}C) als mit den anderen RPA@DF-Methoden (−53,8 MHz bis −58,6 MHz für ^1H , 56,8 MHz bis 66,1 MHz für ^{13}C) beschrieben. Die CCSD(T)-Ergebnisse hierbei sind −59,2 MHz für ^1H und 39,6 MHz für ^{13}C , sodass RPA@TPSS das bessere Ergebnis für ^{13}C liefert, während die anderen Methoden ^1H besser beschreiben. Mit Ungleichgewichten dieser Art bei der Betrachtung einzelner Fälle muss trotz der geringen und eng beieinanderliegenden MAEs grundsätzlich gerechnet werden.

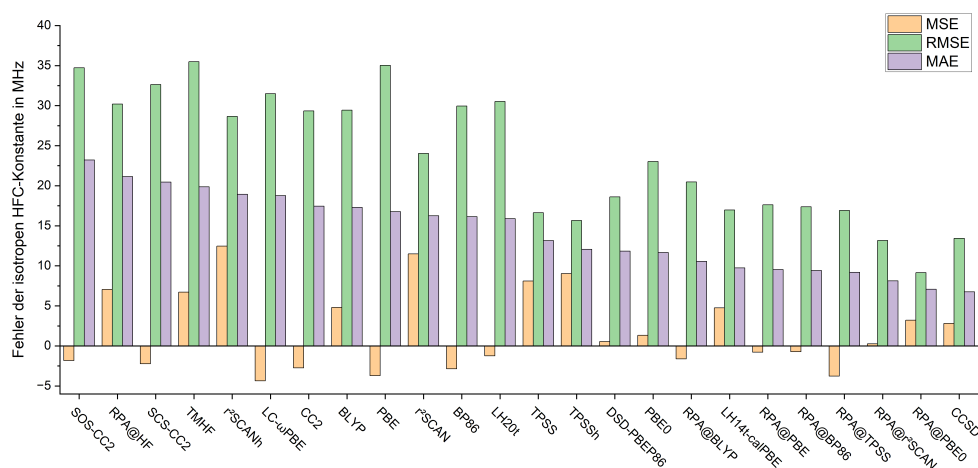


Abbildung 8.1: Untersuchung der Genauigkeit verschiedener DFT-, post-HF- und post-KS-Methoden mit der aug-cc-pVTZ-J-Basis für die Berechnung isotroper HFC-Konstanten an 23 kleinen Hauptgruppenmoleküle des Testsatzes 1 aus Referenz [101]. Der Testsatz enthält folgende chemisch unterschiedliche Kerne: 22 ^1H , zwei ^{11}B , 17 ^{13}C , vier ^{14}N , acht ^{17}O , ein ^{19}F , ein ^{31}P , zwei ^{33}S , ein ^{35}Cl . Es werden der *Mean Signed Error* (MSE), der *Root Mean Square Error* (RMSE) und der *Mean Absolute Error* (MAE) relativ zu CCSD(T)-Ergebnissen^[101] in MHz gegeben. Die CCSD-Ergebnisse sind aus der gleichen Referenz. Die HF- und MP2-Ergebnisse werden aufgrund großer Fehler nicht gezeigt. Siehe die SI von Referenz [118] für die individuellen Datenpunkte. Mit Erlaubnis neu erstellte Adaption einer Abbildung aus F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 7298–7310. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society unter einer CC-BY 4.0 Lizenz.

Die guten Ergebnisse für den RPA-Ansatz lassen sich auch im Vergleich mit den einzelnen Funktionalen demonstrieren. Die reinen Dichtefunktionale bewegen sich in einem MAE-Bereich von 13,1 MHz (TPSS) bis 17,3 MHz (BLYP), während die betrachteten globalen Hybride einen Bereich von 11,7 MHz (PBE0) bis 18,9 MHz (r^2 SCANh) aufspannen. Das reichweitenseparierte LC- ω PBE liefert mit einem MAE von 18,8 MHz keine Verbesserung gegenüber PBE0 (11,7 MHz) oder PBE (16,8 MHz). Die drei betrachteten lokalen Hybride liefern sehr unterschiedliche MAEs mit 9,7 MHz für LH14t-calPBE, 15,9 MHz für LH20t und 19,9 MHz für TMHF. Das getestete Doppelhybrid ist mit einem MAE von 11,8 MHz auf einem etwa ähnlichen Level zu PBE0, bei einem etwas kleineren RMSE von 18,6 MHz (im Vergleich zu 23,0 MHz für PBE0).

Noch deutlicher ist der Vergleich der RPA-Ergebnisse mit den post-HF-Methoden, besonders mit MP2. Die MP2- und HF-Ergebnisse werden aufgrund großer Fehler nicht in Abb. 8.1 gezeigt, sondern sind in der SI von Referenz [118] zu finden. Die MAEs der MP2-Methoden reichen von 38,5 MHz (MP2) bis 56,4 MHz (SOS-MP2). Für CC2 ergibt sich ein Bereich von 17,4 MHz (CC2) bis 23,2 MHz (SOS-CC2). Die Spinskalierungsmethoden führen hier also zu keiner Verbesserung. Auch RPA@HF weist einen recht hohen MAE von 21,1 MHz auf. Das schlechte Abschneiden der post-HF-Methoden lässt sich vermutlich auf die sehr hohen Fehler der korrelationsfreien Hartree-Fock-Methode zurückführen, die in einem MAE von 80,2 MHz resultieren.

Mit Blick auf die RMSEs ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die MAEs. Die RMSEs der RPA-Methoden, welche auf reinen Dichtefunktionalen basieren, bewegen sich von 13,2 MHz (RPA@ r^2 SCAN) bis 20,5 MHz (RPA@BLYP). RPA@PBE0 liefert neben dem niedrigsten MAE unter den RPA-Methoden auch den niedrigsten RMSE von 9,2 MHz. Der Bereich für die reinen DFs geht von 16,6 MHz (TPSS) bis 35,0 MHz (PBE). Für globale Hybride reichen die RMSEs von 15,7 MHz (TPSSh) bis 28,7 MHz (r^2 SCANh). Damit ist der Bereich hier etwas kleiner, während das Spektrum für lokale Hybride mit 17,0 MHz für LH14t-calPBE und 35,5 MHz für TMHF sich ähnlich zu den reinen DFs verhält. Die RMSEs für HF und MP2 sind analog zu den MAEs sehr groß, mit Werten von 111,3 (HF) und einem Bereich von 57,9 MHz (MP2) bis 79,0 MHz (SOS-MP2). Die CC2-Ergebnisse (29,3 MHz für CC2, 34,7 MHz für SOS-CC2) bewegen sich in einem ähnlichen Rahmen wie die größeren beobachteten DFT-RMSEs.

Zusammenfassend lässt sich für den betrachteten Testsatz mit kleinen Hauptgruppenmolekülen festhalten, dass hier der RPA-Ansatz zu einer deutlichen Verbesserung der statistischen Übereinstimmung mit CCSD(T)-Referenzdaten führt. Dies äußert sich zum einen in verringerten MAEs im Vergleich zu den KS-Referenzen. Zum anderen werden die MAEs durch die Verwendung des RPA-Ansatzes einheitlicher, hängen also nicht so stark von der gewählten KS-Referenz ab. Dies ist deshalb eine wertvolle Beobachtung, da der RPA-Ansatz hier die Varianz zwischen den oft willkürliche gewählten Dichtefunktionalen vermindert.

8.3 Größere Hauptgruppenmoleküle

In Abb. 8.2 werden die Fehler der bereits in Kap. 8.2 untersuchten Methoden relativ zu den CCSD-Ergebnissen aus Referenz [101] für einen Satz an größeren organischen Molekülen gezeigt.

Aufgrund großer Fehler werden HF-, MP2- und CC2-Ergebnisse nicht in dieser Abbildung erfasst, sind aber in der SI von Referenz [118] zu finden. Wie in Kap. 8.2 wird die beste Übereinstimmung mit CCSD für RPA@PBE0 mit einem MAE von 1,0 MHz erhalten. Der MAE-Bereich der untersuchten RPA@DF-Methoden für die reinen Dichtefunktionale reicht von 2,6 MHz (RPA@TPSS) bis 3,1 MHz (RPA@ r^2 SCAN). Innerhalb des MAE-Bereichs aller RPA@DF-Methoden liegen die MAEs der Funktionale LH14tcal-PBE (2,0 MHz), PBE0 (2,0 MHz), TMHF (2,8 MHz) und TPSSh (2,9 MHz).

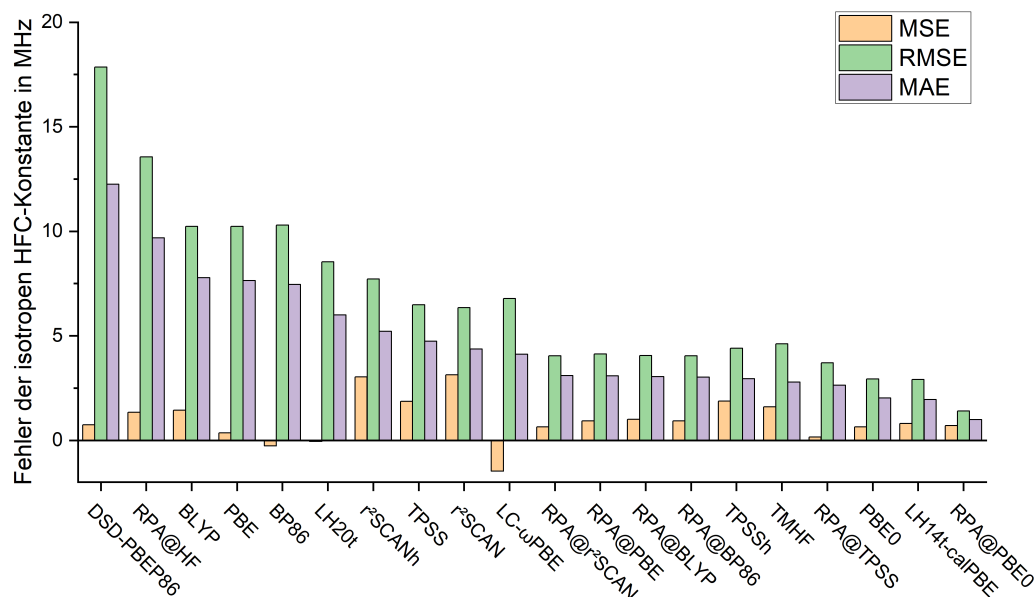


Abbildung 8.2: Untersuchung der Genauigkeit verschiedener DFT-, post-HF- und post-KS-Methoden mit der aug-cc-pVTZ-J-Basis für die Berechnung isotroper HFC-Konstanten an acht größeren Hauptgruppenmolekülen des Testsatzes 2 aus Referenz [101]. Der Testsatz enthält folgende chemisch unterschiedlichen Kerne: 33 ¹H, 32 ¹³C, sechs ¹⁴N, ein ¹⁷O, ein ³³S. Es werden der MSE, der RMSE und der MAE relativ zu CCSD-Ergebnissen^[101] in MHz gegeben. Die HF-, MP2- und CC2-Ergebnisse werden aufgrund großer Fehler nicht gezeigt. Siehe die SI von Referenz [118] für die individuellen Datenpunkte. Mit Erlaubnis neu erstellte Adaption einer Abbildung aus F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 7298–7310. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society unter einer CC-BY 4.0 Lizenz.

Die reinen Dichtefunktionale spannen einen MAE-Bereich von 4,4 MHz (r^2 SCAN) bis 7,8 MHz (BLYP) auf. Währenddessen befinden sich die MAEs der globalen Hybrid-Funktionale zwischen 2,0 MHz (PBE0) und 5,2 MHz (r^2 SCANh). In allen Fällen verbessert der RPA-Ansatz die Ergebnisse der KS-Referenz. Das reichweitenseparierte Hybrid LC- ω PBE verbessert mit einem MAE von 4,1 MHz die PBE-Ergebnisse (7,6 MHz), aber nicht die von PBE0 (2,0 MHz). Die Aufspaltung der Ergebnisse für die drei lokalen Hybrid-Funktionale LH14t-calPBE (2,0 MHz), TMHF (2,8 MHz) und LH20t (6,0 MHz) ist etwas größer als die der globalen Hybrid-Funktionale. Das Doppelhybrid DSD-PBEP86 verbessert die MP2-Ergebnisse deutlich, liegt mit einem MAE von 12,3 MHz aber hinter den anderen DFT-Methoden. Die Fehlerbereiche der MP2-Methoden (33,2 MHz für MP2 bis 40,4 MHz für SOS-MP2), der CC2-Methoden (17,6 MHz für CC2 bis 19,0 MHz für SOS-CC2) und der MAE für HF mit 44,1 MHz liegen deutlich über denen der restlichen Ansätze. RPA@HF

liefert einen MAE von 9,7 MHz, was immer noch über den meisten DFT-Ansätzen liegt. Wie in Kap. 8.2 verbessert die Spinskalierung die MP2- und CC2-Ergebnisse nicht.

Die RMSEs zeichnen insgesamt ein ähnliches Bild wie die MAEs. Bei den RPA-Varianten der reinen Dichtefunktionale bewegen sie sich nah beieinanderliegend zwischen 3,7 MHz (RPA@TPSS) und 4,1 MHz (RPA@PBE). Für RPA@PBE0 ist der RMSE mit 1,4 MHz nochmal deutlich darunter. Die Fehlerbereiche für die reinen Dichtefunktionale liegen zwischen 6,4 MHz (r^2 SCAN) und 10,3 MHz (BP86), für die globalen Hybrid-Funktionale zwischen 2,9 MHz (PBE0) und 7,7 MHz (r^2 SCANh), und für die lokalen Hybrid-Funktionale zwischen 2,9 MHz (LH14t-calPBE) und 8,5 MHz (LH20t). Der RMSE für LC- ω PBE liegt bei 6,8 MHz und befindet sich damit zwischen den Werten für PBE (10,2 MHz) und PBE0 (2,9 MHz), wie es auch bei dem MAE der Fall ist. Die RMSE-Bereiche der MP2-Methoden (46,8 MHz für MP2 bis 54,1 MHz für SOS-MP2), der CC2-Methoden (24,8 MHz für CC2 bis 25,4 MHz für SOS-CC2) und von HF (58,2 MHz) liegen wie die MAEs deutlich über den restlichen Fehlern. Die RMSEs für RPA@HF (13,6 MHz) und DSD-PBEP86 (17,9 MHz) liegen merklich unter den MP2- und CC2-Fehlern, allerdings über den DFT-basierten Methoden.

Nimmt man die Ergebnisse aus diesem Kapitel und aus dem Testsatz in Kap. 8.2 zusammen, zeigt sich, dass die RPA@DF-Rechnungen insgesamt sehr gute MAEs und RMSEs relativ zu den CCSD(T)- bzw. CCSD-Referenzen liefern. Zudem verbessert der RPA-Ansatz in allen Fällen die Ergebnisse der KS-Referenz. Ein weiterer Vorteil des RPA-Ansatzes ist die verminderte Abhängigkeit von der KS-Referenz, was die Relevanz der Wahl des spezifischen Dichtefunktional abmildert. Diese Beobachtung gilt bei den hier getesteten Fällen besonders, wenn nur die RPA-Ansätze auf Basis reiner Dichtefunktionale betrachtet werden. RPA@PBE0 hebt sich besonders bei dem in diesem Kapitel betrachteten Testsatz etwas von den anderen RPA-Methoden ab. Die Beimischung von HF-Austausch scheint hier für die gemittelten Fehler relevanter zu sein als der konkrete Aufbau des reinen Dichtefunktional. Neben den guten Ergebnissen für den RPA@DF-Ansatz zeigen zudem die Funktionalen LH14tcal-PBE, PBE0 und TPSSh eine gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten. Dies wurde für PBE0 und TPSSh bereits in Referenz [101] beobachtet.

8.4 Übergangsmetallverbindungen

Motiviert von der guten Übereinstimmung der RPA-Ansätze mit berechneten Referenzdaten in den vorherigen Kapiteln werden in diesem Kapitel die mit RPA berechneten HFC-Konstanten von Metallatomen in kleineren Verbindungen mit den in Referenz [345] gesammelten experimentellen Daten^[346,349–353] verglichen. Dabei tritt bei den Molekülen ScO, TiF₃, MnO₃, [Mn(CO)₅] und [Fe(CO)₅]⁺ ein ungepaartes Elektron auf, während MnF sechs ungepaarte Elektronen enthält. Es ist zu beachten, dass in der folgenden Untersuchung der PSO-Beitrag zur isotropen Konstante vernachlässigt wird, da dieser für den RPA-Ansatz nicht implementiert ist. Wie im Anhang in Abschnitt A.11 gezeigt, ist der PSO-Beitrag bei den DFT-Methoden für die hier betrachteten Moleküle meist klein gegen den FC-Beitrag. Lediglich bei [Mn(CO)₅] und [Fe(CO)₅]⁺ trägt er aufgrund der kleinen HFC-Konstanten trotz geringer Absolutwerte in einem prozentual deutlichen Ausmaß bei. Dies ändert allerdings nicht die Beobachtungen für die DFT-Methoden, welche im

Verlauf dieses Kapitels gemacht werden. Trotzdem geben die Abweichungen vom Experiment hier eher einen Richtwert im Bezug auf die Qualität der Methode, und keine quantitative Aussage.

In Tab. 8.1 werden die berechneten Ergebnisse für die in den vorherigen Abschnitten untersuchten Dichtefunktionale und die RPA-Methoden, sowie für HF gezeigt. Die MP2-, CC2-Methoden, sowie DSD-PBEP86 werden hier nicht untersucht. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Größenordnungen der experimentellen Ergebnisse werden in der Tabelle Farbcodes zur übersichtlichen Darstellung der Abweichungen vom Experiment gewählt. Bei $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ werden aufgrund der sehr kleinen Werte Einschätzungen der Qualität der Ergebnisse anhand absoluter Abweichungen gegeben, bei allen anderen Molekülen anhand prozentualer Abweichungen.

Die RPA-Methoden auf Basis reiner Dichtefunktionale liefern, wie in den vorherigen Kapiteln für die mittleren Abweichungen beobachtet, sehr einheitliche Ergebnisse, die nicht stark von der KS-Referenz abhängen. Die Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen für TiF_3 und MnO_3 liegen dabei unter 6%. Die Ergebnisse für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ bewegen sich in der richtigen Größenordnung und weisen auch das erwartete Vorzeichen auf. Die Abweichungen für ScO und MnF liegen allerdings zwischen 12% und 15%. RPA@PBE0 hebt sich wie in den vorherigen Kapiteln von den anderen RPA@DF-Methoden für reine Funktionale ab. Die Ergebnisse für ScO (Abweichung unter 12%) und für TiF_3 und MnO_3 (Abweichungen unter 3%) werden im Vergleich zu den anderen Ergebnissen verbessert. Die Ergebnisse für MnF , $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ sind hingegen sehr ähnlich zu den restlichen RPA@DF-Methoden. RPA@HF beschreibt ScO etwas besser (Abweichung unter 6%) als die RPA@DF-Ansätze, dafür alle anderen HFC-Konstanten deutlich schlechter. Dies lässt sich auch auf die großen Abweichungen für die HF-Referenz zurückführen, mit der zum Beispiel $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ qualitativ sehr falsch beschrieben wird.

Vergleicht man die RPA-Ergebnissen mit ihren KS-Referenzen ergibt sich kein eindeutiges Bild. Für TiF_3 , MnO_3 , $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ führt der RPA-Ansatz tendenziell zu einer verbesserten Beschreibung, während sich die Ergebnisse für ScO deutlich verschlechtern. Bei MnF kommt es teils zu einer marginalen Verbesserung der Ergebnisse (BLYP, $r^2\text{SCAN}$), teils zu einer Verschlechterung, besonders für PBE0. Insgesamt variiert die Qualität der Ergebnisse bei den reinen Dichtefunktionale abhängig von Molekül und Funktional relativ stark.

Eine gute Beschreibung über alle Moleküle hinweg wird mit den lokalen Hybrid-Funktionalen LH14t-calPBE und LH20t erhalten. TMHF hingegen führt zu einer größeren Abweichung für MnF und einer falsche Größenordnung für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$. Für $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ wird zudem das falsche Vorzeichen erhalten. Die globalen Hybride verbessern tendenziell die Ergebnisse der jeweiligen reinen Dichtefunktionale. Dabei weisen PBE0 und TPSSh akzeptable Ergebnisse über alle Moleküle hinweg auf, mit jeweils nur einem Fall, bei dem die Abweichung zwischen 9% und 12% liegt. Das Funktional LC- ω PBE liefert für ScO , TiF_3 , MnF und MnO_3 akzeptable bis sehr gute Ergebnisse, weicht aber für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ stark von der experimentellen Referenz ab. Für $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ wird das falsche Vorzeichen erhalten, was (anders als bei PBE0 für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$) nicht durch den PSO-Term behoben wird (siehe Tab. A.34).

Tabelle 8.1: Mit der aug-cc-pVTZ-J-Basis berechnete HFC-Konstanten von ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{55}Mn und ^{57}Fe in MHz im Vergleich mit experimentellen Daten (Expt.), welche in Referenz [345] gesammelt wurden. Der Eintrag -0 bedeutet, dass eine Rundung auf 0 ausgehend vom negativen Zahlenbereich erfolgte. MP2 und CC2 Ergebnisse sind in der SI von Referenz [118] zu finden. Für ScO , TiF_3 , MnF und MnO_3 wird eine Farbmarkierung basierend auf der prozentuellen Abweichung der berechneten Ergebnisse von den Experimentalwerten genutzt: Grün (unter 3%), blaugrün (unter 6%), gelb (unter 9%), orange (unter 12%), rot (unter 15%), violett (15% und größer). Für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ werden aufgrund der kleinen Zahlen absolute Abweichungen für die Farbmarkierungen genutzt: Grün (unter 3 MHz), blaugrün (unter 6 MHz), gelb (unter 9 MHz), orange (unter 12 MHz), rot (unter 15 MHz), violett (15 MHz und größer). Mit Erlaubnis adaptiert (teils geänderte Farben, eckige Klammern bei den Komplexen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$) aus F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 7298–7310. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society unter einer CC-BY 4.0 Lizenz.

	ScO	TiF ₃	MnF	MnO ₃	[Mn(CO) ₅]	[Fe(CO) ₅] ⁺
HF	1568	−116	273	1248	253	−18
BP86	1936	−220	492	1851	12	1
BLYP	2016	−224	520	1898	18	2
PBE	1872	−216	478	1844	10	0
TPSS	1762	−205	480	1792	15	2
r ² SCAN	1832	−223	522	1777	26	5
PBE0	1834	−184	434	1466	−1	−5
TPSSh	1758	−192	462	1669	10	−0
r ² SCANh	1841	−211	503	1646	22	3
LC-ωPBE	1863	−184	486	1649	31	1
LH14t-calPBE	1946	−192	464	1621	5	−4
LH20t	1899	−180	441	1547	2	−4
TMHF	1889	−195	504	1676	41	4
RPA@HF	1797	−158	374	695	−53	−7
RPA@BP86	1663	−193	384	1682	5	−4
RPA@BLYP	1664	−192	384	1681	7	−4
RPA@PBE	1665	−193	384	1683	5	−4
RPA@TPSS	1694	−193	384	1687	9	−3
RPA@r ² SCAN	1684	−192	383	1669	6	−4
RPA@PBE0	1766	−186	386	1641	7	−5
Expt.	1947	−185	442	1613	6	−2

Aus dieser Untersuchung ergibt sich zum einen, dass der RPA-Ansatz auch für die HFC-Konstanten an Übergangsmetallen grundsätzlich funktioniert und akzeptable Ergebnisse liefert. Die in den vorherigen Kapiteln beobachtete Unabhängigkeit der RPA@DF-Berechnungen für die reinen Dichtefunktionale zeigt sich auch hier. Der größte Unterschied zwischen den unterschiedlichen RPA-Methoden wurde bei Beimischung von HF-Austausch beobachtet. Die Beschreibung der kleinen HFC-Konstanten an $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ funktionierte systematisch besser mit der RPA-Methode als mit den jeweiligen Referenzen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass bei diesen

Molekülen der größte relative Einfluss durch den fehlenden PSO-Beitrag zu erwarten ist. Eine grundsätzliche Verbesserung für die Ergebnisse aller Moleküle durch den RPA-Ansatz lässt sich nicht beobachten. Die Ergebnisse stellen allerdings eine Motivation dar, den RPA-Ansatz um den PSO-Term zu erweitern und an einem größeren Testsatz an Übergangsmetallverbindungen zu testen, um umfassendere Aussagen über die Genauigkeit dieser Methode treffen zu können.

8.5 Lanthanidkomplexe

In Abb. 8.3 sind die in diesem Kapitel thematisierten Verbindungen $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$, und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ aus Referenz [348] abgebildet. Es handelt sich um Moleküle mit einem ungepaarten Elektron. Das einfach besetzte Orbital hat einen s/d-Charakter. Die Moleküle weisen eine sehr große HFC-Konstante auf, die vom FC-Beitrag dominiert wird. Spin-Bahn-Effekte haben nur einen geringen Einfluss auf die HFC-Konstante,^[77,84] sodass ein rein skalarrelativistischer Ansatz eine gute Näherung darstellt. Diese Moleküle dienen als Testfall für eine Kombination des RPA-Ansatzes im DLU-X2C-Rahmen für die Berechnung der HFC-Konstante. Zudem lässt sich an diesen Molekülen die Anwendbarkeit des RPA-Ansatz auf größere Systeme demonstrieren. Neben der HFC-Konstante werden hier auch die Prinzipalkomponenten betrachtet, welche die Symmetrie der Moleküle widerspiegeln.

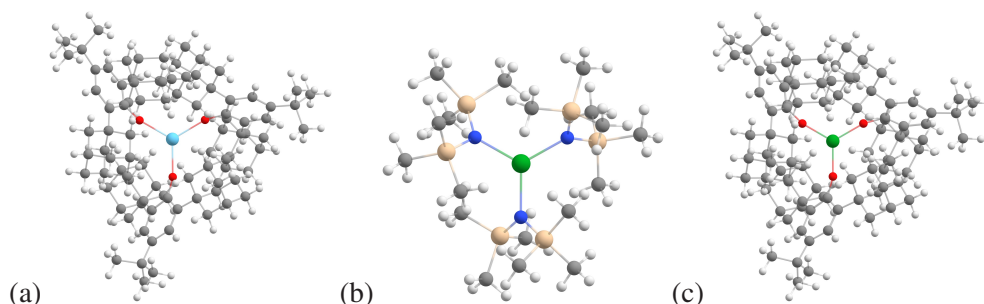


Abbildung 8.3: Darstellungen von $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$ (a), $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ (b) und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ (c). Weiß: H, grau: C, blau: N, rot: O, braun: Si, hellblau: La, grün: Lu. Die Abbildungen wurden neu erstellt und sind in ähnlicher Form in der vorhergehenden Masterarbeit [85] zu finden.

In Tab. 8.2 werden die Ergebnisse für einen Teil der an den Übergangsmetallen getesteten Funktionale und RPA-Methoden dargestellt. Es werden sowohl die Prinzipalkomponenten als auch die isotropen HFC-Konstanten mit dem Experiment verglichen. Der Farbcode zur Abschätzung der Genauigkeit basiert dabei auf den experimentellen Unsicherheiten.^[348] Für die Ergebnisse in der Tabelle wurde COSMO für die DFT-Rechnungen genutzt, auch für die Berechnung der KS-Referenzen für die RPA. Die RPA-Rechnungen selbst wurden unter Vernachlässigung von COSMO durchgeführt. Der Unterschied zwischen Ergebnissen, die komplett ohne COSMO gerechnet wurden, und welchen, bei denen COSMO nur für den KS-DFT-Teil genutzt wurde, sind in Tab. A.35 im Anhang dokumentiert.

Bei der Betrachtung der Prinzipalkomponenten ist zunächst zu beobachten, dass die Symmetrie der experimentellen Komponenten korrekt wiedergegeben wird. Die Differenz zwischen der axialen

und den beiden anderen Hauptkomponenten wird allerdings in fast allen Fällen tendenziell unterschätzt. Für $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ gilt das auch dann, wenn man die Differenz zwischen den Komponenten um die doppelte experimentelle Unsicherheit reduziert.

Tabelle 8.2: Berechnete isotrope HFC-Konstanten und Prinzipalkomponenten der HFC-Tensoren von ^{139}La und ^{175}Lu in MHz für die drei La(II)- und Lu(II)-Moleküle $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$, und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ auf skalarrelativistischem DLU-X2C/x2c-TZVPall-2c/x2c-SVPall-2c-Level. COSMO mit einer Permittivität von 7,52 für THF wurde für die KS-DFT-Rechnungen verwendet, jedoch bei den darauf folgenden RPA-Rechnungen nicht berücksichtigt. Experimentalwerte (Expt.) sind entnommen aus Referenz [348]. Die experimentellen Unsicherheiten für die Prinzipalkomponenten sowie für die isotropen Konstanten sind ± 25 MHz für $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$ und ± 50 MHz sowohl für $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ als auch für $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$. Die folgenden Farbmarkierungen werden für die Abweichung abhängig von der experimentellen Unsicherheit genutzt: Grün (innerhalb der experimentellen Unsicherheit), blaugrün (innerhalb der zweifachen experimentellen Unsicherheit), gelb (innerhalb der dreifachen experimentellen Unsicherheit), orange (innerhalb der vierfachen experimentellen Unsicherheit), rot (innerhalb der fünffachen experimentellen Unsicherheit), violett (außerhalb der fünffachen experimentellen Unsicherheit). Mit Erlaubnis adaptiert (teils geänderte Farben) aus F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke, *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 7298–7310. Copyright 2024 die Autoren. Publiziert von der American Chemical Society unter einer CC-BY 4.0 Lizenz.

	$[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$				$[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$				$[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$			
	A_{11}	A_{22}	A_{33}	A_{iso}	A_{11}	A_{22}	A_{33}	A_{iso}	A_{11}	A_{22}	A_{33}	A_{iso}
PBE	1777	1777	1761	1772	2221	2221	2211	2218	3192	3192	3167	3184
TPSS	1763	1763	1733	1753	2266	2266	2240	2258	3189	3189	3145	3174
r ² SCAN	1808	1808	1739	1785	2386	2386	2328	2367	3269	3269	3189	3242
PBE0	1844	1844	1793	1827	2268	2268	2234	2257	3278	3278	3217	3257
TPSSh	1787	1787	1746	1773	2275	2275	2241	2264	3216	3216	3161	3198
r ² SCANh	1844	1844	1766	1818	2394	2394	2330	2373	3304	3305	3215	3275
LC- ω PBE	2038	2038	1944	2007	2396	2396	2372	2388	3534	3535	3463	3510
LH14t-calPBE	1969	1969	1936	1958	2459	2459	2439	2452	3450	3450	3407	3436
RPA@PBE	2031	2031	1986	2016	2450	2450	2413	2437	3388	3388	3331	3369
RPA@TPSS	2014	2014	1967	1998	2431	2431	2393	2418	3353	3353	3296	3334
RPA@r ² SCAN	2003	2003	1953	1986	2413	2413	2375	2400	3354	3354	3296	3335
RPA@PBE0	2033	2033	1972	2013	2484	2485	2434	2468	3412	3412	3339	3387
Expt.	1870	1870	1780	1840	2480	2550	2300	2443	3500	3500	3400	3467

Beim Vergleich der RPA-Werte mit den KS-Referenzen ergibt sich wie in den vorherigen Kapiteln, dass im RPA-Ansatz der Bereich der Ergebnisse kleiner ist als mit den KS-Referenzen, sodass eine geringere Abhängigkeit vom gewählten Funktional beobachtet wird. Es zeigt sich allerdings keine klare systematische Verbesserung durch den RPA-Ansatz. Für $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$ wird insgesamt eine größere Abweichung vom Experiment erhalten. Dies zeigt sich besonders am Beispiel PBE0, welches die experimentellen Werte ziemlich gut trifft, während RPA@PBE0 deutlich vom Experiment abweicht. Für $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ und besonders für $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ hingegen verbessern sich die Ergebnisse mit RPA tendenziell gegenüber den KS-Referenzen.

Über alle Werte hinweg werden für $r^2\text{SCANh}$ und LH14tcal-PBE die besten Übereinstimmungen mit dem Experiment unter den hier betrachteten Methoden erhalten. Mit $r^2\text{SCANh}$ finden sich die größten Abweichungen für $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$, welche innerhalb der vierfachen experimentellen Unsicherheit liegen. LH14tcal-PBE hingegen erfasst die Ergebnisse für $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ innerhalb der experimentellen Unsicherheit, weist dafür größere Abweichungen für $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$ auf.

Zusammengefasst konnte an den Lanthanidkomplexen gezeigt werden, dass der RPA-Ansatz auch für die Beschreibung größerer Systeme genutzt werden kann. Für die sehr großen HFC-Konstanten werden insgesamt akzeptable Ergebnisse erhalten. Zwar liefert der RPA-Ansatz nicht die beste Übereinstimmung mit dem Experiment im Rahmen dieser Untersuchung, allerdings wird wie in den vorherigen Kapiteln eine verminderte Abhängigkeit vom gewählten Dichtefunktional beobachtet. Für die Lu-Komplexe ergibt sich zudem meist eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Experiment gegenüber der KS-Referenz, während für den La-Komplex die Abweichungen vom Experiment größer werden.

8.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde demonstriert, dass die in Kap. 2.6 beschriebene RPA-Methode in einem post-KS-Rahmen ein vielversprechender Ansatz für die Berechnung von HFC-Konstanten ist. An zwei Testsätzen mit kleinen und etwas größeren Hauptgruppenmolekülen wurde eine Verbesserung der Übereinstimmung mit CCSD(T)- und CCSD-Referenzen im Vergleich zu KS-DFT-Rechnungen beobachtet. Zudem hängen die RPA-Ergebnisse weniger von dem gewählten Dichtefunktional ab als die ursprünglichen DFT-Ergebnisse, was die Wahl eines „korrekten“ Dichtefunktional weniger bedeutend macht. Es konnte zudem gezeigt werden, dass auch die HFC-Konstanten an Übergangsmetallen in kleinen Molekülen unter Vernachlässigung der PSO-Beiträge mit der RPA akzeptabel bis gut beschrieben werden können, wobei allerdings keine eindeutige Verbesserung gegenüber den KS-Referenzen beobachtet wurde. Für eine genauere Einschätzung der Qualität des Ansatzes ist hier die Berücksichtigung des PSO-Beitrags sowie eine größer angelegte Untersuchung notwendig. An drei Lanthanidverbindungen wurde demonstriert, dass auch große Systeme noch mit dem RPA-Ansatz berechnet werden können. Dabei wurden skalarrelativistische Effekte über den DLU-X2C-Ansatz einbezogen. Der RPA-Ansatz lieferte wie die KS-DFT-Rechnungen teils quantitative, teils eher qualitative Übereinstimmung mit den sehr großen experimentellen HFC-Konstanten, allerdings keine systematische Verbesserung gegenüber den KS-Referenzen. Sowohl bei den Übergangsmetallverbindungen als auch bei den Lanthanidkomplexen wurde eine größere Unabhängigkeit der RPA-Ergebnisse vom gewählten Funktional im Vergleich zu den KS-Rechnungen festgestellt, so dass dieser Mehrwert des RPA-Ansatzes sich bei allen hier durchgeführten Untersuchungen zeigt. Das macht die RPA zu einer potentiell attraktiven Methode in Fällen, bei denen es qualitative Widersprüche zwischen unterschiedlichen Funktionalen gibt. (Allerdings ergibt sich mit Nutzung der RPA auch nicht zwangsläufig eine Auflösung von Unterschieden zwischen Funktionalen in einzelnen Fällen, wie am Beispiel von CH in Kap. 8.2 erläutert.) Insgesamt stellt dieses Kapitel eine Motivation für weitere Entwicklungen und Untersuchungen auf diesem Feld dar.

9 Berechnung von pNMR-Verschiebungen mit HFC-Tensoren auf RPA-Level

9.1 Details zu den durchgeführten Rechnungen

In diesem Kapitel wird an einigen Beispielen aus Kap. 7 die Verwendungen der mit RPA berechneten HFC-Tensoren für die Berechnung von pNMR-Verschiebungen untersucht. Betrachtet werden mit den Metallocenen, $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$, $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ und $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ Fälle, bei denen der FC-Term die Verschiebung dominiert. Sowohl die Berechnung der HFC-Tensoren mit RI-RPA als auch eine Neuberechnung der NMR- und EPR-Parameter mit KS-DFT erfolgte mit einer lokalen Version von TURBOMOLE V8.0^[90] ausgehend von den in Kap. 7 vorgestellten Rechnungen. Dabei wurden grundsätzlich die gleichen Parameter gewählt wie in Kap. 7, allerdings ohne die Verwendung von COSMO, da das Solvationsmodell in der aktuellen RPA-Implementierung noch nicht berücksichtigt wird. Betrachtet werden die Funktionale KT3^[315] und BH&HLYP (50% HF-Austausch),^[179,182,186] welche für $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern, sowie PBE^[113] und PBE0 (25% HF-Austausch).^[113,184] Als Auxiliärbasis für die RI-RPA-Rechnungen diente wie in Kap. 8 eine von Michael Harding und Yannick Franzke bereitgestellte, auf die x2c-Basen zugeschnittene Auxiliärbasis. Diese ist im Anhang A.17 zu finden. Die Frequenzintegration für die Berechnung der RPA-Dichte wurde mit der Gauss-Legendre-Quadratur und 80 Gitterpunkten durchgeführt. Die Z-Vektor-Gleichung für die RPA-Rechnungen wurde auf eine Norm des Residuums^[268] von 10^{-5} konvergiert. Wie bereits in Kap. 8 erwähnt fehlt der PSO-Term bei der Berechnung der RPA-HFC-Tensoren, sodass die gezeigten Ergebnisse eher qualitativ als quantitativ zu verstehen sind. In den hier betrachteten Fällen liefert der PSO-Term allerdings keinen großen Beitrag zur KS-HFC-Konstante.

9.2 Metallocene

In Tab. 9.1 und Tab. 9.2 werden die mit den Dichtefunktionalen im KS-Rahmen (KS-DF) berechneten HFC-Konstanten der Metallocene mit dem RPA@DF-Ansatz verglichen. Gezeigt werden zunächst die rein skalaren HFC-Beiträge zur KS-Referenz $A^{\text{KS-SR}}$, welche sowohl in die KS- als auch in die gesamten RPA-Ergebnisse einfließen und in beiden Fällen gleich sind. Nebeneinander gezeigt werden zudem die PSO-Beiträge A^{PSO} aus der KS-DF-Rechnung und die Beiträge A^{RPA} , welche sich aus dem RPA-Ansatz als post-KS-Methode ergeben. Trägt A^{PSO} in einem relevanten Ausmaß zum gesamten HFC-Tensor bei, hat der Vergleich der Methoden nur eine begrenzte Aussagekraft, da der PSO-Beitrag bei den RPA-Ergebnissen nicht berücksichtigt wird. Bei den

hier betrachteten Metallocenen ist der RPA-Beitrag meist deutlich relevanter als der PSO-Beitrag. Ausnahmen hierfür sind die PBE0-Ergebnisse für $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ und die PBE-, BH&HLYP- und PBE0-Ergebnisse für $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$, bei denen beide Beiträge nur sehr klein sind. Der Unterschied zwischen KS-DF und RPA@DF lässt sich hier also sinnvoll diskutieren. Dabei wird über alle Metallocene hinweg wie in Kap. 8 eine geringere Streuung der Ergebnisse mit RPA@DF relativ zu KS-DF beobachtet. Am deutlichsten zeigt sich dies bei $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, wo sich mit KS-DF Ergebnisse in einem Bereich von etwa 2,2 MHz ergeben, während mit RPA@DF die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Wert 0,4 MHz beträgt. Bei $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ ist dieser Effekt bei insgesamt kleineren HFC-Konstanten sehr viel geringfügiger (Bereich von etwa 0,2 MHz mit KS-DF und 0,1 MHz mit RPA@DF).

Tabelle 9.1: Vergleich der auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechneten HFC-Konstanten an den H-Liganden von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, $[\text{Cp}_2\text{V}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ für die KS-DFT-Rechnungen (KS-DF) und RPA@DF. Gezeigt werden die skalaren KS-Ergebnisse ($A^{\text{KS-SR}}$), welche in die HFC-Konstanten beider Methoden einfließen und in beiden Fällen den gleichen Wert aufweisen. Nebeneinander gezeigt werden zudem der PSO-Beitrag (A^{PSO}) für KS-DF und der RPA-Beitrag (A^{RPA}) für RPA@DF, um zu überprüfen, ob hier eine Vernachlässigung von A^{PSO} bei den RPA-Ergebnissen gerechtfertigt ist. A^{Total} sind jeweils die gesamten HFC-Konstanten. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Bei Rundungen auf 0,00 oder -0,00 wird das Vorzeichen der gerundeten Zahl beibehalten. Alle Angaben sind in MHz.

		$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$		$[\text{Cp}_2\text{V}]$		$[\text{Cp}_2\text{Cr}]$	
		KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF
KT3	$A^{\text{KS-SR}}$	-5,20	-5,20	3,29	3,29	5,93	5,93
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,02	1,99	0,00	-0,96	0,01	-2,01
	A^{Total}	-5,23	-3,21	3,29	2,33	5,94	3,92
PBE	$A^{\text{KS-SR}}$	-3,92	-3,92	2,97	2,97	5,18	5,18
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,02	0,28	0,00	-0,47	0,01	-0,91
	A^{Total}	-3,94	-3,65	2,98	2,50	5,19	4,27
BH&HLYP	$A^{\text{KS-SR}}$	-3,01	-3,01	2,66	2,66	4,26	4,26
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,04	-0,43	0,01	-0,11	0,02	0,27
	A^{Total}	-3,05	-3,44	2,66	2,55	4,28	4,53
PBE0	$A^{\text{KS-SR}}$	-3,56	-3,56	2,80	2,80	4,77	4,77
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,03	-0,07	0,01	-0,27	0,01	-0,27
	A^{Total}	-3,59	-3,63	2,81	2,54	4,78	4,50

In Tab. 9.3 werden die mit den DFT-Rechnungen erhaltenen pNMR-Verschiebungen verglichen mit den DFT/RPA-Ergebnissen, bei denen die HFC-Tensoren aus der RPA-Rechnung verwendet werden. Die verminderte Streuung der mit dem RPA-Ansatz berechneten HFC-Konstanten überträgt sich auf den Bereich der berechneten pNMR-Verschiebungen. Der stärkste Effekt zeigt sich auch hier bei $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, wofür sich mit DFT ein Bereich von 148 ppm ergibt, während mit DFT/RPA die Streuung der Werte 33 ppm beträgt. Im Vergleich zum Experiment ergibt sich in vielen Fällen eine Verbesserung der Übereinstimmung durch die Verwendung der RPA bei der Berechnung der HFC-Konstanten, allerdings nicht immer. Leicht vergrößerte Abweichungen mit RPA zeigen sich für PBE0 bei $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ (Abweichung steigt um 3 ppm) und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ (Abweichung steigt um 1 ppm),

Tabelle 9.2: Vergleich der auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechneten HFC-Konstanten an den H-Liganden von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ für die KS-DFT-Rechnungen (KS-DF) und RPA@DF. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Alle Angaben sind in MHz. Siehe auch Tab. 9.1.

		$[\text{Cp}_2\text{Mn}]$		$[\text{Cp}_2\text{Co}]$	
		KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF
KT3	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,21	-0,21	-3,13	-3,13
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,00	0,19	-0,00	0,66
	A^{Total}	-0,21	-0,01	-3,13	-2,46
PBE	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,02	-0,02	-2,73	-2,73
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,00	-0,06	-0,00	0,14
	A^{Total}	-0,02	-0,09	-2,73	-2,59
BH&HLYP	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,10	-0,10	-1,40	-1,40
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,00	0,03	-0,02	-0,20
	A^{Total}	-0,10	-0,07	-1,43	-1,61
PBE0	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,04	-0,04	-1,90	-1,90
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,00	-0,03	-0,01	-0,38
	A^{Total}	-0,04	-0,07	-1,91	-2,28

sowie für BH&HLYP bei $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ (Abweichung steigt um 2 ppm). Eine stärkere Abweichung vom Experiment mit RPA bei $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ wird für PBE0 (Abweichung steigt um 8 ppm) und besonders für PBE (Abweichung steigt um 20 ppm) beobachtet. Zudem wird das mit DFT erhaltene falsche Vorzeichen für die Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ auch mit DFT/RPA nicht korrigiert. Die Spindichte wird also auch hier falsch beschrieben.

Tabelle 9.3: Auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ ($S = 1$, 297,7 K), $[\text{Cp}_2\text{V}]$ ($S = 3/2$, 297,7 K), $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ ($S = 1$, 297,7 K), $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ ($S = 5/2$, 298,2 K) und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ ($S = 1/2$, 297,7 K) relativ zu Ferrocen in ppm (ohne COSMO). Experimentelle Ergebnisse (Expt.) sind entnommen aus Referenz [316] und es wird die Vorzeichenkonvention aus dieser Referenz verwendet. Bei DFT/RPA wurden die HFC-Tensoren mit dem RPA-Ansatz berechnet.

Funktional	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	$[\text{Cp}_2\text{V}]$	$[\text{Cp}_2\text{Cr}]$	$[\text{Cp}_2\text{Mn}]$	$[\text{Cp}_2\text{Co}]$
KT3	372,29	-436,66	-424,82	61,06	82,06
PBE	280,76	-395,33	-372,40	4,81	71,19
BH&HLYP	224,34	-352,68	-308,50	27,27	38,37
PBE0	258,71	-372,24	-343,14	10,97	50,42
KT3/RPA	228,54	-309,48	-280,97	1,06	64,48
PBE/RPA	259,42	-332,35	-306,76	24,51	67,30
BH&HLYP/RPA	252,53	-337,74	-326,55	17,77	43,06
PBE0/RPA	261,48	-336,43	-323,24	18,88	60,07
Expt.	257,44	-314,58	-316,52	-23,06	54,80

9.3 $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$

In Tab. 9.4 und Tab. 9.5 werden die KS-Ergebnisse mit den im RPA@DF-Ansatz berechneten HFC-Konstanten von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ verglichen. In allen Fällen ist der PSO-Beitrag entweder klein gegen den RPA-Beitrag oder beide Beiträge sind sehr gering. Anders als bei den Metallocenen lässt sich hier allerdings keine klar verringerte Abhängigkeit vom gewählten Funktional feststellen, da die Streuung der Ergebnisse z. B. für H-26 mit RPA leicht ansteigt (Ergebnisbereich über 0,15 MHz mit RPA@DF, über 0,09 MHz mit KS-DF), während sie für H-11 (Bereich über 0,11 MHz mit RPA@DF, über 0,12 MHz mit KS-DF), CH_3 -1 (Bereich über 0,37 MHz mit RPA@DF, über 0,36 MHz mit KS-DF) auf ähnlichem Niveau bleibt wie für die KS-Ergebnisse.

Tabelle 9.4: Vergleich der auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechneten HFC-Konstanten an den Positionen H-10, H-11, H-12 und H-26 von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ für die KS-DFT-Rechnungen (KS-DF) und RPA@DF. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Alle Angaben sind in MHz. Siehe auch Tab. 9.1.

		H-10		H-11		H-12		H-26	
		KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF
KT3	$A^{\text{KS-SR}}$	-1,01	-1,01	0,46	0,46	-1,43	-1,43	-0,39	-0,39
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	0,95	0,00	-0,33	0,01	1,27	-0,00	0,38
	A^{Total}	-1,01	-0,05	0,47	0,14	-1,42	-0,16	-0,39	-0,00
PBE	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,94	-0,94	0,43	0,43	-1,15	-1,15	-0,31	-0,31
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	0,78	0,00	-0,22	0,01	0,75	0,00	0,25
	A^{Total}	-0,94	-0,16	0,43	0,20	-1,14	-0,40	-0,31	-0,07
BH&HLYP	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,65	-0,65	0,50	0,50	-0,82	-0,82	-0,38	-0,38
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,00	0,38	0,00	-0,39	0,01	0,26	-0,00	0,34
	A^{Total}	-0,65	-0,27	0,50	0,11	-0,80	-0,56	-0,38	-0,04
PBE0	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,61	-0,61	0,38	0,38	-0,90	-0,90	-0,30	-0,30
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	0,22	0,00	-0,16	0,01	0,30	-0,00	0,15
	A^{Total}	-0,61	-0,38	0,38	0,22	-0,88	-0,60	-0,30	-0,15

In Tab. 9.6 werden die mit den DFT-Rechnungen erhaltenen pNMR-Verschiebungen mit den DFT/RPA-Ergebnissen verglichen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass hier die Nichtverwendung von COSMO (anders als bei den Metallocenen) zu teils größeren Änderungen der Verschiebungen führt, wie sich im Vergleich zu Tab. 7.4 zeigt. Zum Beispiel ändert sich die mit BH&HLYP berechnete Verschiebung von CH_3 -1 um über 20 ppm. Es sollte also bedacht werden, dass die Qualität der hier gezeigten Ergebnisse mit RPA sich unter Einbezug von COSMO entsprechend ändern könnte.

Der DFT/RPA-Ansatz liefert im Vergleich zur reinen DFT-Rechnung Ergebnisse von gemischter Qualität. Wie bei den HFC-Konstanten lässt sich keine klare Verringerung der Abhängigkeit vom Dichtefunktional feststellen. Auch die Abweichungen vom Experiment entwickeln sich unter Verwendung des RPA-Ansatzes für die HFC-Konstanten in unterschiedliche Richtungen abhängig vom betrachteten Fall. So wird die Übereinstimmung mit dem Experiment für H-12, H-26 und H-27

Tabelle 9.5: Vergleich der auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechneten HFC-Konstanten an den Positionen H-27, H-28, CH₃-1 und CH₃-2 von [Cp^{*Q}CrCl₂] für die KS-DFT-Rechnungen (KS-DF) und RPA@DF. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Alle Angaben sind in MHz. Siehe auch Tab. 9.1.

		H-27		H-28		CH ₃ -1		CH ₃ -2	
		KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF
KT3	$A^{\text{KS-SR}}$	0,05	0,05	−0,13	−0,13	−0,08	−0,08	−0,74	−0,74
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	−0,00	0,02	−0,00	0,14	−0,00	0,22	0,00	0,45
	A^{Total}	0,05	0,06	−0,14	0,01	−0,08	0,14	−0,74	−0,30
PBE	$A^{\text{KS-SR}}$	0,03	0,03	−0,14	−0,14	0,28	0,28	−0,30	−0,30
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	−0,00	0,05	−0,00	0,14	−0,00	−0,22	0,00	−0,14
	A^{Total}	0,03	0,08	−0,14	−0,01	0,27	0,05	−0,30	−0,43
BH&HLYP	$A^{\text{KS-SR}}$	0,25	0,25	−0,25	−0,25	−0,02	−0,02	−0,52	−0,52
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	−0,00	−0,32	−0,00	0,33	−0,00	−0,22	0,00	−0,14
	A^{Total}	0,25	−0,07	−0,25	0,08	−0,02	−0,24	−0,52	−0,66
PBE0	$A^{\text{KS-SR}}$	0,12	0,12	−0,13	−0,13	−0,03	−0,03	−0,58	−0,58
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	−0,00	−0,08	−0,00	0,10	−0,00	−0,04	0,00	0,04
	A^{Total}	0,12	0,03	−0,13	−0,03	−0,03	−0,07	−0,58	−0,55

allgemein besser (z. B. für PBE0 um 23,8 ppm für H-12, um 10,6 ppm für H-26, um 5,1 ppm für H-27,), für H-11 schlechter (um 9,8 ppm für PBE0). An den anderen Positionen entwickeln sich die Fehler qualitativ anders für unterschiedliche Funktionale. So ergibt sich beispielsweise für CH₃-1 eine klar bessere Übereinstimmung mit dem Experimentalwert mit KT3/RPA (Abweichung um 7,9 ppm) relativ zu KT3 (Abweichung um 36,6 ppm), während die Abweichung mit BH&HLYP/RPA (57,2 ppm) gegenüber BH&HLYP (28,7 ppm) deutlich ansteigt.

Tabelle 9.6: Auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechnete ¹H-Verschiebungen von [Cp^{*Q}CrCl₂] ($S = 3/2$, 298 K) relativ zu TMS in ppm (ohne COSMO). Experimentelle Ergebnisse (Expt.) sind entnommen aus Referenz [332]. Bei DFT/RPA wurden die HFC-Tensoren mit dem RPA-Ansatz berechnet.

Funktional	H-10	H-11	H-12	H-26	H-27	H-28	CH ₃ -1	CH ₃ -2
KT3	−124,5	68,7	−179,4	−43,4	14,0	−10,5	−9,0	−95,9
PBE	−115,5	63,9	−142,8	−33,1	11,4	−11,5	37,9	−37,0
BH&HLYP	−76,7	73,2	−98,2	−41,7	40,7	−25,1	−1,1	−65,8
PBE0	−71,1	57,8	−108,9	−30,8	23,1	−9,4	−2,7	−74,4
KT3/RPA	1,4	25,1	−13,3	7,3	16,2	8,3	19,7	−36,9
PBE/RPA	−12,3	34,2	−44,7	−0,6	18,5	6,8	8,8	−55,1
BH&HLYP/RPA	−27,1	21,8	−65,8	3,1	−1,8	18,0	−29,6	−84,6
PBE0/RPA	−41,6	36,0	−70,9	−11,4	12,5	3,5	−7,9	−70,0
Expt.	−56	51,8	−78	−15,8	15,3	−	27,6	−41,1

9.4 [Mo(NtBuAr)₃]

In Tab. 9.7 werden die KS-Ergebnisse mit den im RPA@DF-Ansatz berechneten HFC-Konstanten von [Mo(NtBuAr)₃] verglichen. Auch hier ist der PSO-Beitrag in allen Fällen sehr klein. Für alle vier betrachteten Atompositionen verringert der RPA-Ansatz den Bereich der erhaltenen HFC-Konstanten. Am deutlichsten zeigt sich dies bei *o*-ArH, wo sich der Bereich der Ergebnisse von 0,43 MHz mit KS-DF auf 0,18 MHz mit RPA@DF reduziert. Bei *t*Bu ist der Effekt hingegen kleiner bei Streuungen von 0,08 MHz mit KS-DF und 0,01 MHz mit RPA@DF.

Tabelle 9.7: Vergleich der auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechneten HFC-Konstanten von [Mo(NtBuAr)₃] für die KS-DFT-Rechnungen (KS-DF) und RPA@DF. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Alle Angaben sind in MHz. Siehe auch Tab. 9.1.

		<i>t</i> Bu		<i>o</i> -ArH		ArCH ₃		<i>p</i> -ArH	
		KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF
KT3	$A^{\text{KS-SR}}$	0,58	0,58	-0,57	-0,57	-0,19	-0,19	-0,94	-0,94
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	-0,07	0,00	0,38	0,00	0,08	0,00	0,55
	A^{Total}	0,58	0,51	-0,57	-0,19	-0,19	-0,11	-0,94	-0,40
PBE	$A^{\text{KS-SR}}$	0,66	0,66	-0,31	-0,31	-0,14	-0,14	-0,72	-0,72
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	-0,14	0,00	0,05	0,00	-0,00	0,00	0,21
	A^{Total}	0,65	0,52	-0,31	-0,27	-0,14	-0,14	-0,72	-0,51
BH&HLYP	$A^{\text{KS-SR}}$	0,66	0,66	-0,74	-0,74	-0,51	-0,51	-1,06	-1,06
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	-0,15	0,00	0,62	0,00	0,53	0,00	0,65
	A^{Total}	0,66	0,51	-0,74	-0,13	-0,51	0,01	-1,06	-0,40
PBE0	$A^{\text{KS-SR}}$	0,59	0,59	-0,45	-0,45	-0,28	-0,28	-0,78	-0,78
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	-0,00	-0,06	0,00	0,14	0,00	0,15	0,00	0,22
	A^{Total}	0,59	0,52	-0,45	-0,30	-0,28	-0,13	-0,78	-0,57

In Tab. 9.8 werden die mit den DFT erhaltenen pNMR-Verschiebungen verglichen mit den DFT/RPA-Ergebnissen. Wie bei den Metallocenen zeigt sich relativ zu Tab. 7.6, dass COSMO hier die DFT-Werte nur geringfügig ändert. Ausgehend von dem Einfluss des RPA-Ansatzes auf die HFC-Konstanten ergibt sich auch hier für die vier betrachteten Positionen eine verringerte Streuung der Ergebnisse abhängig vom gewählten Dichtefunktional mit DFT/RPA (z. B. 57 ppm mit DFT und 23 ppm mit DFT/RPA bei *o*-ArH). In fast allen Fällen ergibt sich mit DFT/RPA auch eine geringere Abweichung vom Experiment, wobei sich die größte Korrektur um 81 ppm für BH&HLYP an *o*-ArH zeigt. Lediglich an der Position ArCH₃ mit PBE ändert sich das Ergebnis fast gar nicht. Allerdings wird hier mit BH&HLYP/RPA das falsche Vorzeichen für die Verschiebung erhalten, was sich auf ein falsches Vorzeichen des FC-Beitrags zur Abschirmungskonstante (siehe Tab. A.43 im Anhang) und damit der Spindichte zurückführen lässt. Zudem werden die falschen Vorzeichen für die Verschiebungen an *o*-ArH auch mit dem RPA-Ansatz für den HFC-Tensor nicht korrigiert, was ebenfalls auf eine falsche Beschreibung der Spindichte hindeutet.

Tabelle 9.8: Auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechnete ¹H-Verschiebungen von [Mo(NtBuAr)₃] (*S* = 3/2, 298 K) relativ zu TMS in ppm (ohne COSMO). Experimentelle Ergebnisse (Expt.) sind entnommen aus Referenz [317]. Bei DFT/RPA wurden die HFC-Tensoren mit dem RPA-Ansatz berechnet.

Funktional	<i>t</i> Bu	<i>o</i> -ArH	ArCH ₃	<i>p</i> -ArH
KT3	76,5	−69,2	−22,5	−116,3
PBE	86,8	−35,5	−15,3	−86,8
BH&HLYP	86,6	−92,3	−64,1	−129,7
PBE0	77,6	−53,1	−33,8	−94,8
KT3/RPA	67,6	−19,5	−11,5	−44,5
PBE/RPA	68,8	−29,6	−15,4	−59,1
BH&HLYP/RPA	67,2	−11,3	4,8	−44,6
PBE0/RPA	69,2	−34,3	−14,5	−66,5
Expt.	64,0	ca. 23	−9,63	−51,67

9.5 [Cp*MoCl₃(PMePh₂)]

In Tab. 9.9 werden die KS-Ergebnisse mit den im RPA@DF-Ansatz berechneten HFC-Konstanten von [Cp*MoCl₃(PMePh₂)] verglichen. Betrachtet werden hier wie in Kap. 7.4 nur die Atompositionen, an denen eine eindeutige Zuordnung der berechneten pNMR-Verschiebungen im Vergleich zu experimentellen Daten möglich war. Wieder ist der PSO-Beitrag in allen Fällen sehr klein. Für beide betrachteten Atompositionen verringert hier der RPA-Ansatz den Bereich der erhaltenen HFC-Konstanten, bei PMe allerdings nur in einem geringfügigen Ausmaß (Bereich mit KS-DF von 0,15 MHz, mit RPA@DF bei 0,13 MHz).

In Tab. 9.10 werden die mit den DFT-Rechnungen erhaltenen pNMR-Verschiebungen verglichen mit den DFT/RPA-Ergebnissen. Dabei ist ähnlich wie bei [Cp*^QCrCl₂] zu beachten, dass COSMO hier einen größeren Einfluss auf die Verschiebungen an der Position Cp* hat, wie sich im Vergleich mit Tab. 7.7 ergibt. So ändert sich beispielsweise die mit KT3 berechnete Verschiebung um etwa 9 ppm. Daher sollte in Betracht gezogen werden, dass eine volle Berücksichtigung von COSMO die RPA-Ergebnisse merklich verändern kann.

Aus den RPA-Ergebnissen für die HFC-Konstanten ergibt sich auch hier eine verminderte Abhängigkeit der Verschiebungen vom Dichtefunktional. So reduziert sich der Bereich der Ergebnisse von 36 ppm auf 20 ppm an der Position Cp* und von 10 ppm auf 4 ppm an der Position PMe. Die Verwendung der mit RPA berechneten HFC-Tensoren führt zudem in allen Fällen zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in unterschiedlichem Ausmaß. So ergibt sich bei KT3 eine um 15 ppm verbesserte Beschreibung an der Position PMe, während mit PBE nur eine Änderung um unter 1 ppm beobachtet wird. Bei der mit RPA/KT3 berechneten Verschiebung an Cp* ändert sich allerdings das Vorzeichen des FC-Beitrags zur Abschirmungskonstante in die falsche Richtung (siehe Tab. A.44 im Anhang), sodass auch insgesamt ein falsches Vorzeichen erhalten wird. Dies ist ein erneutes Indiz dafür, dass auch mit dem RPA-Ansatz potentiell eine qualitativ falsche Beschreibung der Spindichte auftreten kann.

Tabelle 9.9: Vergleich der auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechneten HFC-Konstanten von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ für die KS-DFT-Rechnungen (KS-DF) und RPA@DF. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Alle Angaben sind in MHz. Siehe auch Tab. 9.1.

		Cp^*		PMe	
		KS-DF	RPA@DF	KS-DF	RPA@DF
KT3	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,16	-0,16	-0,66	-0,66
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,01	0,20	-0,00	0,21
	A^{Total}	-0,16	0,03	-0,66	-0,45
PBE	$A^{\text{KS-SR}}$	0,16	0,16	-0,51	-0,51
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,01	-0,22	-0,00	0,00
	A^{Total}	0,17	-0,06	-0,51	-0,51
BH&HLYP	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,35	-0,35	-0,61	-0,61
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,01	0,10	-0,00	0,04
	A^{Total}	-0,35	-0,26	-0,61	-0,57
PBE0	$A^{\text{KS-SR}}$	-0,20	-0,20	-0,64	-0,64
	$A^{\text{PSO}}/A^{\text{RPA}}$	0,01	0,07	-0,00	0,11
	A^{Total}	-0,20	-0,13	-0,64	-0,53

Tabelle 9.10: Auf DLU-X2C/x2c-QZVPall-s-Level berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ ($S = 1$, 298 K) relativ zu TMS in ppm (ohne COSMO). Experimentelle Ergebnisse (Expt.) sind entnommen aus Referenz [318]. Bei DFT/RPA wurden die HFC-Tensoren mit dem RPA-Ansatz berechnet.

Funktional	Cp^*	PMe
KT3	-9,4	-44,4
PBE	13,6	-34,0
BH&HLYP	-22,5	-40,6
PBE0	-12,1	-42,5
KT3/RPA	3,9	-29,6
PBE/RPA	-2,4	-33,6
BH&HLYP/RPA	-16,3	-38,0
PBE0/RPA	-7,6	-35,0
Expt.	-2,5	-13,4

9.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde untersucht, ob die Verwendung der RPA bei der Berechnung der HFC-Tensoren eine verbesserte Beschreibung einiger der in Kap. 7 thematisierten chemischen Verschiebungen ermöglicht. Dabei wurden Ergebnisse von gemischter Qualität erhalten. Für die Metallocene, $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ und $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ ergab sich insgesamt eine eher bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und eine verminderte Abhängigkeit vom gewählten

Dichtefunktional. Allerdings konnte für schwer zu beschreibende Verschiebungen, wie an den Wasserstoffen von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$, sowie an der Position *o*-ArH von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$, welche mit KS-DFT aufgrund eines falschen Vorzeichens des FC-Terms ebenfalls ein falsches Vorzeichen tragen, keine qualitative Verbesserung erreicht werden. Eine verlässlich korrekte Beschreibung der Spindichte an den Liganden scheint also auch mit dem RPA-Ansatz nicht zu gelingen. Am Komplex $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ zeigte sich zudem, dass die Verwendung des RPA-Ansatzes für den HFC-Tensor weder eine verminderte Funktionalabhängigkeit noch eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten garantiert. Entsprechend scheint die Verwendung der RPA bei der Berechnung von HFC-Tensoren für pNMR-Verschiebungen keine Lösung der in Kap. 7 aufgezeigten Probleme zu sein. Aufgrund des nur kleinen PSO-Beitrags in den KS-DFT-Rechnungen ist zudem nicht davon auszugehen, dass eine vollständige Beschreibung des HFC-Tensors im RPA-Ansatz zu einer qualitativen Verbesserung der hier gezeigten Ergebnisse führen würde.

10 Berücksichtigung des HALA-Effekts mit einer Kombination aus 1c-MP2- und 2c-SCF-Rechnungen

10.1 Details zu den Rechnungen

Befindet sich ein leichtes Atom in der Nähe eines schweren Atoms, so kann es durch Spin-Bahn-Effekte zu einer starken Änderung der chemischen Verschiebung des leichten Atoms kommen. Dies wird als *Heavy-Atom-Effect-on-the-Light-Atom* (HALA-Effekt) bezeichnet. In diesem Kapitel wird untersucht, ob experimentelle Ergebnisse, bei denen der HALA-Effekt eine Rolle spielt, gut mit einer Kombinationsmethode aus einkomponentigen MP2-Rechnungen (mit dem implementierten RI-MP2-Ansatz) und dem jeweiligen Spin-Bahn-Beitrag (SO-Beitrag) aus zweikomponentigen HF- oder PBE-Rechnungen beschrieben werden können. Die Ergebnisse dieser Kombinationsmethode werden zudem mit 2c-HF- und 2c-DFT-Rechnungen verglichen. In Kap. 10.2 wird mit den Wasserstoffhalogeniden HF, HCl, HBr und HI ein bekanntes Beispiel^[250,354,355] für einen zunehmenden HALA-Effekt betrachtet. In Kap. 10.3 werden Cyanat (OCN^-) und die entsprechenden Verbindungen mit den schwereren Chalkogenen (SCN^- , SeCN^- und TeCN^-) untersucht, für deren ^{13}C -Verschiebungen ebenfalls ein deutlicher HALA-Effekt beobachtet wurde.^[356] Zuletzt werden in Kap. 10.4 mit den Molekülen $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ Beispiele betrachtet, bei denen sich der HALA-Effekt auf die ^{29}Si -Verschiebungen auswirkt.^[357] Für die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurde eine Entwicklerversion von TURBOMOLE V8.0^[90] genutzt.

Die Strukturen der zunächst untersuchten Wasserstoffhalogenide HF, HCl, HBr und HI, sowie der Referenz CH_4 , wurden auf skalarem DLU-X2C/PBE0-D4^[113,184,203,204]/x2c-TZVPall^[296]-Level mit Gittergröße 4a^[281,282,295] optimiert. Die Rechnungen erfolgten mit einem endlichen gaußförmigen, auf der atomaren Masse beruhenden Kernmodell (siehe Kap. 2.7.6) für das Kernpotential. Die Ableitungen der Quadraturgewichte wurden bei den Optimierungen berücksichtigt. Der Schwellwert für die SCF-Energie wurden bei allen Rechnungen auf $10^{-8} E_h$, der Schwellwert für die Konvergenz der Eielektronen-Dichte auf 10^{-7} gesetzt. Es wurde die RI-J-Näherung mit der auf x2c-TZVPall angepassten Auxiliärbasis^[296] verwendet.

Die Berechnung der ^1H -Abschirmungskonstanten erfolgte auf DLU-X2C-Level mit einem endlichen gaußförmigen, auf der atomaren Masse beruhenden Kernmodell für das skalare und das Vektorpotential. In allen Fällen wurde dabei die x2c-TZVPPall-2c-Basis^[296] sowohl als Orbitalbasis als auch Auxiliärbasis im Rahmen der RI-J-Näherung genutzt. Neben MP2 wurden die Methoden HF, PBE,^[113] PBE0 (25% HF-Austausch)^[113,184] und das reichweitenseparierte LC- ω PBE,^[192]

sowohl im Rahmen von 1c- als auch 2c-Rechnungen, betrachtet. Bei den 2c-DFT-Rechnungen wurden immer der volle Austausch-Korrelations-Kern unter Berücksichtigung der Spindichten und die GIAO-Terme einbezogen.^[76] Die 2c-Rechnungen erfolgten zudem unter Ausnutzung der Kramers-Symmetrie und im Rahmen der mSNSO-Näherung^[234] aus Gl. (2.130). 2c-MP2-Ergebnisse wurden angenähert, indem die 1c-MP2-Ergebnisse mit dem Spin-Bahn-Anteil der HF- und PBE-Rechnungen kombiniert wurden. Die Spin-Bahn-Anteile wurden jeweils aus der Differenz der 1c- und 2c-Ergebnisse erhalten. Der Schwellwert für die SCF-Energie wurden bei allen Rechnungen auf 10^{-8} E_h, der Schwellwert für die Konvergenz der Einelektronen-Dichte auf 10^{-7} gesetzt. Die numerische Integration bei den DFT-Rechnungen erfolgte auf einem Gitter der Größe 4a. Der Konvergenzschwellwert für die Norm des Residuums^[268] der CPKS-Gleichungen betrug 10^{-7} . Die RI-MP2-Rechnungen erfolgten mit Standardeinstellungen, d. h. mit dem Davidson-Solver und der seminumerischen Näherung für die Lösung der gestörten Z-Vektor-Gleichungen mit Gitter -1 , sowie mit einem Konvergenzschwellwert von 10^{-7} für die Z-Vektor-Gleichungen. Die Auxiliärbasis für die RI-C-Näherung wurde von Michael Harding und Yannick Franzke bereitgestellt, und wurde bereits bei den Rechnungen in Kap. 8.5 und Kap. 9 verwendet. Die Basis ist im Anhang A.17 zu finden.

In einem zweiten Schritt werden die ^{13}C -Verschiebungen der in Referenz [356] untersuchten Moleküle OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- relativ zu TMS betrachtet, an denen der HALA-Effekt ebenfalls zu beobachten ist, sich allerdings deutlich stärker in absoluten Zahlen auswirkt. Die Rechnungen erfolgten mit den gleichen Parametern wie für die Wasserstoffhalogenide. Bei der Geometrieoptimierung wurde lediglich für die Kompensation der negativen Ladung COSMO^[283,284] mit unendlicher Permittivität und gaußförmigen Ladungen genutzt.

Mit den gleichen Methoden werden zudem die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Verschiebungen an den SiMe_3 -Gruppen der Moleküle $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ untersucht. Die Strukturen dieser Moleküle, sowie die Struktur von TMS, wurden aus Referenz [357] übernommen. Der HALA-Effekt wirkt sich hier merklich auf die experimentell beobachteten ^{29}Si -Verschiebungen aus, da die Si-Atome direkt am schweren Zentralatom gebunden sind.

Um zudem die 1c-DFT- und 1c-MP2-Ergebnisse im Vergleich zur Funktionsklasse der Doppelhybride einzuordnen, sind im Anhang A.16 skalare Ergebnisse mit DSD-PBEP86^[198,199] auf DLU-X2C-Level für die in diesem Kapitel betrachteten Fälle mit nur geringer Relevanz des Spin-Bahn-Effekts zu finden. Die DSD-PBEP86-Rechnungen erfolgten mit ORCA 6.1.1.^[289,327] Die Rechenparameter sind im Anhang A.16 zu finden.

10.2 ^1H -Verschiebungen an Wasserstoffhalogeniden

In Tab. 10.1 werden die berechneten Verschiebungen der Wasserstoffhalogenide mit Experimentalwerten verglichen. Für HBr und HI wird dabei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für eine qualitativ korrekte Beschreibung notwendig, wie bereits in vorherigen Untersuchungen gezeigt.^[250,354,355] Diese führt in allen Fällen zu einer Änderung der Verschiebungen in einen positiveren Bereich. Sowohl mit den betrachteten 2c-Methoden als auch mit der Kombinationsmethode

aus 1c-MP2 und HF-SO bzw. PBE-SO wird der experimentelle Trend korrekt wiedergegeben und insgesamt gute Übereinstimmung mit den Experimentalwerten erhalten. Größere Abweichungen von über 2 ppm zeigen sich lediglich für die mit 2c-HF und der Kombination aus 1c-MP2 mit dem Spin-Bahn-Beitrag des HF-Ansatzes (HF-SO) berechneten Verschiebungen an HI. Für 2c-HF zeigt sich zudem ein falsches Vorzeichen bei HCl, wobei die absolute Abweichung allerdings lediglich ca. 0,7 ppm beträgt. Die 1c-Ansätze liefern für HCl ebenfalls das falsche Vorzeichen, wobei sich die größte Abweichung von 1,6 ppm mit 1c-HF zeigt. Werden zudem die drei betrachteten DFT-Ansätze für die Moleküle mit den eindeutigeren Experimentalwerten für HCl, HBr und HI untereinander verglichen, zeigt sich keine eindeutig zu bevorzugende Methode.

Tabelle 10.1: Auf DLU-X2C/x2c-TZVPall-2c-Level berechnete ¹H-Verschiebungen von HF, HCl, HBr und HI relativ zu CH₄ in ppm, im Vergleich zu experimentellen Daten (Expt.).^[358] Die experimentelle Vorzeichenkonvention wurde übernommen, sodass hier gilt $\delta = \sigma(\text{HX}) - \sigma(\text{CH}_4)$. 2c-MP2-Ergebnisse werden angenähert mit der Kombination aus 1c-MP2-Ergebnissen mit der Differenz der 1c- und 2c-HF (HF-SO) bzw. 1c- und 2c-PBE-Ergebnisse (PBE-SO).

	HF	HCl	HBr	HI
1c-HF	−3,12	−1,15	−0,93	−0,49
1c-PBE	−1,32	−0,14	0,14	0,42
1c-PBE0	−1,84	−0,51	−0,27	0,02
1c-LC- ω PBE	−1,87	−0,63	−0,36	−0,09
1c-MP2	−2,24	−0,80	−0,64	−0,38
2c-HF	−2,99	−0,23	4,35	15,49
2c-PBE	−1,19	0,69	4,76	13,34
2c-PBE0	−1,71	0,30	4,28	12,94
2c-LC- ω PBE	−1,75	0,19	4,36	13,40
1c-MP2 + HF-SO	−2,11	0,12	4,63	15,60
1c-MP2 + PBE-SO	−2,11	0,02	3,98	12,54
Expt.	ca. −2,5	0,45	4,35	13,25

Die Extrapolation der 1c-MP2-Ergebnisse mit Hilfe des Spin-Bahn-Effekts der 2c-HF-Rechnungen liefert eine Übereinstimmung mit dem Experiment von ähnlicher Qualität wie die reinen 2c-HF-Ergebnisse, wobei die Abweichung bei HBr und HI mit dem 1c-MP2-Ansatz etwas größer ist. Die 2c-DFT-Rechnung sind in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment. Um zu untersuchen, ob sich eine Verbesserung der Ergebnisse ergibt, wenn 1c-MP2 mit dem Spin-Bahn-Effekt einer Methode kombiniert wird, welche ebenfalls Elektronenkorrelation in einem gewissen Ausmaß berücksichtigt, wurde der PBE-Spin-Bahn-Beitrag (PBE-SO) zu den 1c-MP2-Ergebnissen addiert. Für HI sinkt der Abstand zu den Experimentalwerten um ca. 1,6 ppm, während er für HCl und HBr um etwa 0,1 ppm steigt. Damit scheint die Extrapolation mit PBE-SO hier der passendere Ansatz zu sein, was gegen die Validität einer Methode spricht, bei der Spin-Bahn-Effekte unabhängig von der Beschreibung der Elektronenkorrelation und des Austauschs behandelt werden.

10.3 ^{13}C -Verschiebungen an ECN^- (E = O, S, Se, Te)

In Tab. 10.2 werden die mit den verschiedenen Methoden berechneten ^{13}C -Verschiebungen der Moleküle OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- gezeigt. Es wird dabei das Ergebnis aus Referenz [356] reproduziert, dass für eine qualitativ korrekte Beschreibung der NMR-Verschiebungen eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung notwendig ist. Der Effekt wird deutlich für SeCN^- und besonders für TeCN^- . Wie in Referenz [356] mit leicht anders gewählten Rechenparametern beobachtet, wird für 2c-PBE0 eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten. Im Vergleich dazu unterschätzt 2c-PBE die NMR-Verschiebungen etwas. Zudem liegen hier die Verschiebungen von OCN^- und SCN^- zu nah beieinander. Mit LC- ω PBE hingegen werden die Verschiebungen überschätzt. Es wird also ein Anstieg der Werte von PBE bis LC- ω PBE beobachtet. In allen Fällen führt die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zu einer Reduktion der chemischen Verschiebung relativ zu den 1c-Ergebnissen.

Tabelle 10.2: Auf DLU-X2C/x2c-TZVPPall-2c-Level berechnete ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- relativ zu TMS in ppm, im Vergleich zu den in Referenz [356] gesammelten experimentellen Daten (Expt.).^[356,359,360] 2c-MP2-Ergebnisse werden angenähert mit der Kombination aus 1c-MP2-Ergebnissen mit der Differenz der 1c- und 2c-HF (HF-SO) bzw. 1c- und 2c-PBE-Ergebnisse (PBE-SO).

	OCN^-	SCN^-	SeCN^-	TeCN^-
1c-HF	138,0	152,3	155,5	156,6
1c-PBE	126,8	129,8	132,1	131,1
1c-PBE0	131,3	137,8	140,7	140,5
1c-LC- ω PBE	137,2	146,8	149,8	149,7
1c-MP2	129,8	129,7	129,1	126,7
2c-HF	137,5	148,0	128,3	69,8
2c-PBE	126,6	126,7	111,5	69,7
2c-PBE0	131,0	134,6	119,2	75,7
2c-LC- ω PBE	136,9	143,3	126,9	81,6
1c-MP2 + HF-SO	129,3	125,4	102,0	39,9
1c-MP2 + PBE-SO	129,6	126,6	108,5	65,3
Expt.	129,7	134,0	120,7	77,8

Aufgrund der starken Spin-Bahn-Effekte führt 1c-MP2 für TeCN^- zu einem qualitativ falschen Ergebnis. Auch das Verhältnis der Experimentalwerte zwischen OCN^- und SCN^- wird ähnlich zum 2c-PBE-Fall nicht gut widergegeben. Zudem wird die kleinere Verschiebung an SeCN^- relativ zu OCN^- und SCN^- nicht gut reproduziert. Eine Annäherung der 2c-MP2-Ergebnisse über die Kombination mit dem HF-Spin-Bahn-Beitrag (HF-SO) führt zu keinen guten Ergebnissen. Die Verschiebung an SCN^- wird in die falsche Richtung korrigiert, während die Werte für SeCN^- und TeCN^- zu stark verringert werden. Für SeCN^- und TeCN^- liefert 2c-HF eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei ist auffällig, dass 1c-HF besonders für SCN^- ,

SeCN^- und TeCN^- deutlich größere Verschiebungen liefert als 1c-MP2. Da sich für 2c-HF eine sinnvolle Beschreibung der Verschiebungen an SeCN^- und TeCN^- ergibt, lässt sich die Differenz aus 1c-HF und 2c-HF nicht sinnvoll auf die 1c-MP2-Ergebnisse aufschlagen.

Die hier ebenfalls betrachtete Kombination aus 1c-MP2 mit PBE-SO führt für SeCN^- und besonders für TeCN^- zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment, die allerdings trotzdem hinter den 2c-DFT-Methoden zurückbleibt. Zudem ergibt sich für SCN^- eine größere Abweichung mit den experimentellen Daten im Vergleich zu 1c-MP2, was allerdings auch für 2c-PBE relativ zu 1c-PBE beobachtet wird. Insgesamt zeigt sich hier noch deutlicher als in Kap. 10.2, dass es kein zielführende Ansatz zu sein scheint, den Spin-Bahn-Effekt unabhängig von der Beschreibung der Elektronenkorrelation und des Austauschs zu behandeln. So ergibt sich ein großer Unterschied zwischen den HF-SO- und PBE-SO-Beiträgen, wobei mit PBE-SO wie in Kap. 10.2 eine bessere Korrektur der MP2-1c-Ergebnisse erhalten wird als mit HF-SO. Allerdings können die 2c-MP2-Ergebnisse vermutlich grundsätzlich nicht verlässlich mit den Spin-Bahn-Effekten anderer Methoden angenähert werden. An der Stelle sei zudem betont, dass bei den Molekülen OCN^- und SCN^- , an denen Spin-Bahn-Effekte noch geringfügig sind, sich mit 1c-PBE und 1c-PBE0 Ergebnisse von ähnlicher Qualität wie mit 1c-MP2 ergeben. Entsprechend ist hier die günstigere DFT die attraktivere Methode. An den etwas größeren Abweichungen mit 1c-LC- ω PBE für OCN^- und SCN^- zeigt sich allerdings auch, dass sich Ergebnisse bei Verwendung eines anderen Ansatzes für die Berücksichtigung des HF-Austauschs merklich ändern können.

10.4 ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Verschiebungen an Bi- und Sb-Verbindungen

In Abb. 10.1 werden sind die in diesem Kapitel behandelten Moleküle $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ gezeigt. Es werden jeweils die chemischen Verschiebungen an den SiMe_3 -Gruppen betrachtet.

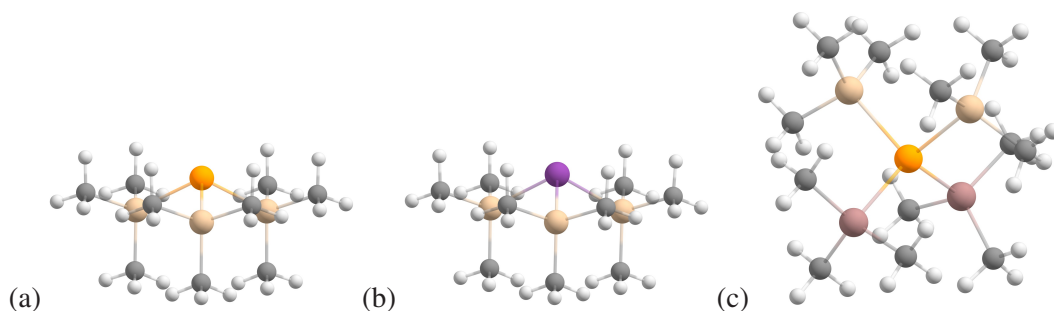


Abbildung 10.1: Strukturen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ (a), $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ (b) und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ (c). Weiß: H, grau: C, braun: Si, dunkelrosa: Ga, orange: Sb, violett: Bi. Die optimierten Strukturen stammen aus Referenz [357].

In Tab. 10.3 werden zunächst die mit den unterschiedlichen Methoden berechneten ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen im Vergleich zu experimentellen Werten^[357] gezeigt. Wie erwartet führt die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zu keinen größeren Änderungen der berechneten Verschiebungen. Es wird auch keine systematische Verbesserung der Ergebnisse durch Verwendung

der 2c-Methoden beobachtet. Beim Vergleich der DFT-Methoden untereinander zeigt sich eine Reduktion der Verschiebungen von PBE über PBE0 zu 1c-LC- ω PBE. Bei den ^1H -Verschiebungen ist die Übereinstimmung der drei Funktionale mit dem Experiment sehr ähnlich. Bei den ^{13}C -Werten zeigt sich für $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ eine etwas größere Abweichung von etwa 2,6 ppm mit 1c- und 2,7 ppm mit 2c-LC- ω PBE. Über alle Verschiebungen hinweg werden tendenziell bessere Ergebnisse für DFT und MP2 als für HF erhalten. Dies gilt vor allem für die ^{13}C -Verschiebung von $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$, wo 1c-HF und 2c-HF mit je 2,7 ppm die größten Abweichungen vom Experiment aufweisen, welche sowohl im 1c- als auch 2c-Rahmen leicht größer sind als für LC- ω PBE. Insgesamt sind die ^{13}C -Verschiebungen für HF und LC- ω PBE allerdings relativ ähnlich und die HF-Ergebnisse sind auch noch in guter Übereinstimmung mit den Experimentalwerten. Beim Vergleich von PBE, PBE0 und MP2 lässt sich anhand der hier erhaltenen Ergebnisse keine klare Methodenpräferenz feststellen. LC- ω PBE liegt hingegen wie bereits erwähnt näher an der Qualität von HF.

Tabelle 10.3: Auf DLU-X2C/x2c-TZVPPall-2c-Level berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ relativ zu TMS in ppm, im Vergleich zu experimentellen Daten (Expt.).^[357] 2c-MP2-Ergebnisse werden angenähert mit der Kombination aus 1c-MP2-Ergebnissen mit der Differenz der 1c- und 2c-HF bzw. 1c- und 2c-PBE-Ergebnisse.

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-HF	0,27	4,50	0,29	4,95	0,15	4,04
1c-PBE	0,40	6,53	0,42	6,94	0,30	5,72
1c-PBE0	0,36	5,94	0,37	6,33	0,25	5,25
1c-LC- ω PBE	0,30	4,72	0,31	5,03	0,18	4,19
1c-MP2	0,35	6,16	0,37	6,64	0,25	5,62
2c-HF	0,33	4,67	0,53	5,90	0,21	4,01
2c-PBE	0,48	6,81	0,73	8,57	0,39	5,83
2c-PBE0	0,43	6,14	0,67	7,63	0,33	5,27
2c-LC- ω PBE	0,36	4,81	0,59	5,91	0,26	4,08
1c-MP2 + HF-SO	0,41	6,34	0,61	7,59	0,31	5,59
1c-MP2 + PBE-SO	0,43	6,44	0,68	8,26	0,33	5,72
Expt.	0,43	5,43	0,66	6,68	0,31	6,75

In Tab. 10.4 werden berechnete ^{29}Si -Verschiebungen der Moleküle $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ im Vergleich zu Experimentaldaten gezeigt. Diese wurden in Referenz [357] bereits experimentell und mit quantenchemischen Rechnungen untersucht. Hier wird zusätzlich die Näherungsmethode für 2c-MP2 über die Kombination von 1c-MP2 mit HF-SO und PBE-SO getestet. Aus Tab. 10.4 lässt sich zunächst ablesen, dass einkomponentige Rechnungen qualitativ falsche Ergebnisse produzieren, während sich für 2c-PBE0 eine sehr gute Übereinstimmung mit

den experimentellen Daten ergibt. Dies wurde bereits in Referenz [357] beobachtet. Für 2c-LC- ωPBE hingegen zeigt sich die größte Abweichung aller hier betrachteten Methoden, sogar relativ zu 2c-HF. Wie in Tab. 10.3 wird ein klarer Trend von PBE über PBE0 zu LC- ωPBE beobachtet, wobei die Verschiebungen sich immer weiter in Richtung negativer Werte bewegen. Die Kombination von 1c-MP2 mit HF-SO führt zu einer starken Korrektur in die richtige Richtung. Eine größere Abweichung von über 5 ppm ergibt sich dabei für $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$. Ansonsten ist die Übereinstimmung mit dem Experiment vergleichbar mit 2c-PBE. Eine Kombination von 1c-MP2 mit PBE-SO führt zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment im Vergleich zu HF-SO, wie in den vorherigen Kapiteln beobachtet. Die Abweichung für $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ sinkt hier auf 0,8 ppm. Insgesamt ist die Kombination aus 1c-MP2 und PBE-SO in allen Fällen näher am Experiment als 2c-PBE. Das rechnerisch deutlich günstigere 2c-PBE0 bleibt allerdings für $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ näher an den gemessenen Werten, und ist für $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ sehr ähnlich zu der Kombinationsmethode aus 1c-MP2 und 2c-PBE. Insgesamt ist also auch hier die günstigere und für den Nutzer weniger aufwändige DFT-Methode mit 2c-PBE und 2c-PBE0 die bessere Wahl. Beachtlich ist außerdem die sehr gute Übereinstimmung von 2c-HF für $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ (0,6 ppm), sowie die immer noch vertretbaren Abweichungen von 2,8 ppm und 2,3 ppm für $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$. Anders als in Tab. 10.3 ist hier die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung deutlich relevanter als die Beschreibung von Elektronenkorrelation und Austausch.

Tabelle 10.4: Auf DLU-X2C/x2c-TZVPPall-2c-Level berechnete ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ relativ zu TMS in ppm, im Vergleich zu experimentellen Daten (Expt.).^[357] 2c-MP2-Ergebnisse werden angenähert mit der Kombination aus 1c-MP2-Ergebnissen mit der Differenz der 1c- und 2c-HF bzw. 1c- und 2c-PBE-Ergebnisse.

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$
1c-HF	5,58	10,85	4,92
1c-PBE	12,44	18,99	10,51
1c-PBE0	9,84	15,89	8,24
1c-LC- ωPBE	3,00	8,03	1,84
1c-MP2	10,45	16,73	9,62
2c-HF	-11,26	-21,10	-16,61
2c-PBE	-6,23	-17,43	-12,28
2c-PBE0	-8,03	-19,08	-13,82
2c-LC- ωPBE	-14,78	-24,71	-20,63
1c-MP2 + HF-SO	-6,38	-15,22	-11,91
1c-MP2 + PBE-SO	-8,21	-19,70	-13,17
Expt.	-8,44	-20,54	-14,33

10.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden skalarrelativistische 1c-MP2-Rechnungen mit den Spin-Bahn-Effekten von 2c-HF- und 2c-PBE-Rechnungen kombiniert, um angenäherte 2c-MP2-Werte zu erhalten. Diese wurden mit experimentellen Befunden für die Wasserstoffhalogenide, für Cyanat und die entsprechenden Verbindungen mit den schwereren Chalkogenen, sowie für drei Bi-/Sb-Hauptgruppenverbindungen verglichen. Die Korrektur mit HF-SO für Moleküle mit großem HALA-Effekte führte zwar tendenziell zu Änderungen in die richtige Richtung. Allerdings wurde im Vergleich zu den 2c-PBE- und 2c-PBE0-Rechnungen eine oft schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment beobachtet, besonders für SeCN^- und TeCN^- . Etwas bessere Ergebnisse lieferte bei allen betrachteten Molekülgruppen die Kombination mit PBE-SO. Dies spricht dafür, dass eine Berücksichtigung der Elektronenkorrelation bei der Berechnung des Spin-Bahn-Anteils zu NMR-Verschiebungen nicht vernachlässigt werden sollte. In keinem Fall wurde eine Verbesserung gegenüber den deutlich günstigeren 2c-PBE0-Ergebnissen erhalten. Zudem sind die 2c-PBE0-Ergebnisse in den hier betrachteten Fällen auch in so guter Übereinstimmung mit dem Experiment, dass eine Verbesserung durch eine deutlich teurere 2c-MP2-Rechnung nicht zu erwarten ist. Entsprechend handelt es sich bei der hier betrachteten Kombinationsmethode um keinen praktikablen Ansatz für die Berechnung von NMR-Verschiebungen unter dem HALA-Effekt. Auch für die in diesem Kapitel thematisierten Verschiebungen, bei denen die Spin-Bahn-Effekte vernachlässigbar sind, führt MP2 zu keiner systematisch verbesserten Beschreibung gegenüber PBE oder PBE0. An dieser Stelle sei angemerkt, dass für das reichweitenseparierte 2c-LC- ω PBE im Vergleich zu 2c-PBE, 2c-PBE0 und sogar zu 2c-HF größere Abweichungen vom Experiment bei den ^{29}Si -Verschiebungen der Bi-/Sb-Verbindungen beobachtet wurden. Dies demonstriert die potentiell große Abhängigkeit von DFT-Rechnungen im Hinblick auf die Wahl der Dichtefunktionalnäherung.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit erweitert das Feld der quantenchemischen Beschreibung von EPR- und NMR-Parametern in mehrere Richtungen. Zunächst wurde die Berechnung des Nullfeldaufspaltungstensors (ZFS-Tensors) im DFT-Formalismus^[22] in TURBOMOLE^[90] implementiert. Neu im Vergleich zu vorherigen Implementierungen ist dabei die Möglichkeit, die Spin-Bahn-Störung mit der skalarrelativistischen Theorie der exakten Entkopplung (X2C) zu beschreiben. Zudem wurden die Spin-Dipol-Integrale zum ersten Mal in einem seminumerischen Ansatz hergeleitet und genutzt. Wenn die entsprechenden Eielektronen-Integrale und die Infrastruktur für die seminumerische Integration bereits vorliegen, kann die Implementierung auf diese Weise sehr elegant durchgeführt werden. Die dadurch eingeführten Fehler sind vernachlässigbar. Eine Verringerung der Rechenzeit gegenüber analytischen Integralen wurde allerdings nicht beobachtet. Die seminumerische Behandlung des Austauschterms beim Lösen der *Coupled-Perturbed-Kohn-Sham*-Gleichungen hingegen erlaubt eine klare Effizienzsteigerung. Eine weitere Neuerung ist die Verwendung der *Screened-Nuclear-Spin-Orbit*-Näherung^{-[114]} bzw. eines davon ausgehenden modifizierten Ansatzes^[115] für die empirische Korrektur des Eielektronen-Spin-Bahn-Terms bei der Berechnung des ZFS-Tensors. Im Gegensatz zu dem gebräuchlichen *Spin-Orbit-Mean-Field*-Ansatz^[237,238] ist dieser mit einem geringen Implementierungsaufwand und einer deutlich niedrigeren Rechenzeit verbunden. Dabei sind die Abweichungen der verschiedenen Ansätze klein gegenüber dem Einfluss des gewählten Dichtefunktional.

Das im Rahmen dieser Arbeit implementierte Verfahren zur Berechnung der ZFS wurde an verschiedenen Metallkomplexen mit unterschiedlichen Dichtefunktionalen untersucht. Dabei konnte für einige 3d-Komplexe im Gegensatz zu vorherigen Ergebnissen^[91,92] demonstriert werden, dass mit DFT grundsätzlich eine vertretbare Übereinstimmung mit dem Experiment für die ZFS-Parameter D und E erhalten werden kann. Allerdings wurde eine große Abhängigkeit vom gewählten Dichtefunktional, sowie eine potentielle Instabilität des Vorzeichens von D bei $E/D \approx 1/3$ beobachtet. Letzteres lässt sich auf die Konvention zur Berechnung von D zurückführen. Für betrachtete 4d- und 5d-Komplexe zeigte sich eine gemischte Qualität der Ergebnisse, wobei sich der Betrag $|D|$ in fast allen Fällen in der richtigen Größenordnung bewegte. Entsprechend lässt sich die DFT vor allem für eine schnelle Abschätzung der Größenordnung von $|D|$ nutzen. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen zudem nahe, DFT standardmäßig bei der Berechnung von ZFS-Parametern zu untersuchen, um über eine größere Zahl an betrachteten Systemen ein umfassenderes Bild über die Genauigkeit zu erhalten.

Die so berechneten ZFS-Tensoren können über das PNMShift-Programm^[100] mit berechneten Hyperfeinkopplungs- (HFC-) und g-Tensoren kombiniert werden, um paramagnetische NMR-Abschirmungstensoren (pNMR-Abschirmungstensoren) für Systeme mit mehr als einem ungepaarten Elektron zu erhalten. Deren Qualität wurde an mehreren Metallkomplexen untersucht. Über alle Moleküle hinweg zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Ergebnisse vom gewählten Dichtefunktional. Dabei ergab sich aus den Daten keine zu bevorzugende Dichtefunktionalnäherung. Zudem wurden teils sehr unterschiedlich gute Übereinstimmungen mit dem Experiment beobachtet, auch innerhalb eines Moleküls. Dies gilt ebenfalls für den DFT/NEVPT2-Ansatz, bei dem ZFS- und g-Tensor mit der *Second Order N-Electron Valence State Perturbation Theory* berechnet werden, welcher in Multireferenz-Fällen eine Verbesserung gegenüber dem reinen DFT-Ansatz darstellen kann. Oftmals hatte die Nullfeldaufspaltung nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse, während der Fermi-Kontakt-Beitrag den temperaturabhängigen Anteil der Verschiebung häufig dominierte. In diesen Fällen lassen sich die großen Abweichungen von den Experimentalwerten auf eine schlechte Beschreibung der HFC-Konstante, und damit der Spindichte, zurückführen. In Fällen, bei denen auch der Pseudokontakt-Beitrag relevant wird, der DFT/NEVPT2-Ansatz allerdings versagt, ist zudem plausibel, dass der ganze HFC-Tensor mit DFT nicht ausreichend gut beschrieben wird. Dies ist ein Erklärungsansatz für die beobachtete Instabilität der Methode. Selbst wenn bei Einordnung der Ergebnisse die sehr große Bandbreite von pNMR-Verschiebungen berücksichtigt wird, scheint aufgrund der potentiell sehr unterschiedlichen qualitativen Beschreibung verschiedener Atompositionen in einem Molekül aktuell keine verlässliche Signalzuordnung im pNMR-Spektrum mit einer Rechnung möglich zu sein. Dies bedeutet allerdings nicht, dass eine solche Zuordnung nie gelingen kann.

Ein zentrales Ziel für die Verbesserung der pNMR-Rechnungen im Rahmen der DFT ist die Entwicklung von Dichtefunktionalen, welche eine verlässliche Beschreibung der Spindichte und davon ausgehend der HFC-Tensoren an den Liganden erlauben. Dies gilt insbesondere für die auf der Spindichte am Kernort beruhenden HFC-Konstanten, welche häufig einen großen Einfluss auf die berechneten Verschiebungen haben und für deren Berechnung es im Fall größerer Systeme aktuell keine Alternative zur DFT gibt.

Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal die Nutzung der *Random-Phase Approximation* (RPA) als post-Kohn-Sham-Methode (post-KS-Methode) für die Berechnung von skalaren HFC-Konstanten untersucht. An zwei modifizierten Testsätzen aus der Literatur,^[101] bestehend aus sehr kleinen und etwas größeren Hauptgruppenverbindungen, wurde eine sehr gute Übereinstimmung des RPA-Ansatzes ausgehend von verschiedenen Dichtefunktionalen mit den CCSD(T)/CCSD-Referenzen beobachtet. Die RPA-Rechnungen stellten im statistischen Mittel eine Verbesserung gegenüber den KS-Referenzen dar. Es wurde zudem eine verminderte Abhängigkeit der Ergebnisse vom gewählten Dichtefunktional beobachtet. Bei weiteren Rechnungen an bereits quantenchemisch untersuchten 3d-Metallverbindungen^[345] und Lanthanidkomplexen^[77,348] wurde keine systematische Verbesserung der RPA-Ergebnisse gegenüber KS-DFT beobachtet. Die RPA lieferte trotzdem eine mit KS-DFT vergleichbare Übereinstimmung mit dem Experiment, wobei die verminderte Abhängigkeit gegenüber dem gewählten Funktional bestehen blieb. An den Lanthanidkomplexen wurde zudem die Anwendbarkeit des RPA-Ansatzes im Rahmen einer lokal genäherten

X2C-Rechnung (DLU-X2C) an größeren Systemen demonstriert. Damit ist der RPA-Ansatz eine vielversprechende Erweiterung zu KS-DFT für die Berechnung von HFC-Konstanten. Dies gilt besonders bei qualitativen Widersprüchen zwischen unterschiedlichen Dichtefunktionalen. Eine Anwendung der RPA-HFC-Tensoren bei der Berechnung von pNMR-Verschiebungen lieferte allerdings keine eindeutige Verbesserung der Ergebnisse. Für eine vollständige Beschreibung des HFC-Tensors mittels RPA muss in Zukunft noch der *Paramagnetic Spin-Orbit Term* (PSO-Term) implementiert werden, welcher allerdings bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systemen keinen großen Einfluss auf die mit KS-DFT berechneten HFC-Konstanten hatte.

Bei der Berechnung chemischer Verschiebungen leichter Elemente an elektronisch geschlossenschaligen Systemen wird eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung dann nötig, wenn sich ein schweres Atom in der Nähe des gemessenen leichten Kerns befindet (HALA-Effekt). Eine Beschreibung mit Dichtefunktionalmethoden hat z. B. in den Referenzen [356, 357] eine gute Übereinstimmung mit den Experimentalwerten ergeben. In dieser Arbeit wurde untersucht, ob für Hauptgruppenverbindungen noch bessere Ergebnisse durch eine Kombination einkomponentig (1c) berechneter Verschiebungen auf MP2-Niveau mit auf HF- oder DFT-Niveau berechneten Spin-Bahn-Effekten erhalten werden. Hierfür wurde die einkomponentige RI-MP2-Methode^[107,109] in TURBOMOLE implementiert. Für verschiedene Systeme wurde dann der Spin-Bahn-Anteil der chemischen Verschiebungen von zweikomponentigen (2c) HF- und PBE-Rechnungen zu den Ergebnissen von 1c-MP2-Rechnungen addiert. Dabei wurde beobachtet, dass die Spin-Bahn-Effekte von HF und PBE sehr unterschiedlich sind, sodass eine entkoppelte Beschreibung von Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Effekt fragwürdig erscheint. Insgesamt wurden mit 2c-PBE und 2c-PBE0 die besseren Ergebnisse im Vergleich zur Kombinationsmethode aus 2c-HF/2c-PBE und 1c-MP2 erhalten. Für eine vollständige Beschreibung des HALA-Effekts innerhalb von MP2 ist eine Herleitung und Implementierung des 2c-MP2-Ansatzes für NMR-Verschiebungen notwendig.

A Anhang

A.1 Verweis auf offen zugängliche Daten

In diesem Anhang werden Molekülstrukturen, detaillierte Daten wie Abschirmungskonstanten und ergänzende Rechnungen, welche nicht direkt im Hauptteil vorkommen, gezeigt. Nicht aufgelistet sind Daten, welche bereits über die *Supporting Information* von im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichten Publikationen frei zur Verfügung stehen. Eine Ausnahme stellt dabei Kap. A.10 dar, in welcher der Übersichtlichkeit wegen ein paar Werte aus der SI von Referenz [117] gezeigt werden. In Kap. A.6–A.8 werden zudem die Abschirmungskonstanten der Referenzsubstanzen aus der SI von Referenz [117] der Vollständigkeit halber angegeben. Die optimierten Molekülstrukturen aus Kap. 6 finden sich in der SI von Referenz [116]. Dies gilt auch für die Daten der in Abb. 4.4 gezeigten statistischen Auswertung, sowie die intermolekularen Abstände^[294] der zweiatomigen Verbindungen. Die Molekülstrukturen, Abschirmungskonstanten und berechneten EPR-Größen zu den paramagnetischen Verschiebungen in Kap. 7.2–7.4 sind über die SI von Referenz [117] zugänglich. Gezeigt werden hier lediglich im Vergleich dazu geänderte Werte. Dies betrifft die Abschirmungskonstanten der Metallocene, sowie die HFC-Konstanten von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ aus Kap. 7.2 (Abschnitt A.6), die neu berechneten HFC- und Abschirmungskonstanten von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ an den Positionen CH_3 -1 und CH_3 -2 aus Kap. 7.3 (Abschnitt A.7) und HFC- und Abschirmungskonstanten der Position p -ArH von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ aus Kap. 7.4 (Abschnitt A.8). Die Gründe für die Neuberechnungen sind jeweils in den Abschnitten genannt. Die Daten zu den statistischen Auswertungen in Kap. 8.2–8.3 sind in der SI von Referenz [118] veröffentlicht. Dies gilt auch für die Molekülstrukturen der in Kap. 8.2–8.4 durchgeführten Rechnungen, wobei die Strukturen für Kap. 8.2–8.3 aus Referenz [101] übernommen wurden.

Neben den Ergebnissen aus Kap. 8.2–8.3 werden einige weitere Rechnungen in der Arbeit diskutiert, welche auf Grundlage bereits publizierter Molekülstrukturen durchgeführt wurden. Dies wird im Haupttext immer klar gekennzeichnet, soll an dieser Stelle aber nochmal gesammelt erwähnt werden. Die Struktur von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ für einige Rechnungen aus Kap. 4.8 stammt aus Referenz [20]. Die Atomabstände der diatomaren Moleküle aus Kap. 4.8 wurden aus Referenz [294] übernommen. Die in Kap. 6 genutzten experimentellen Strukturen sind als Kristallstrukturdaten im Rahmen der Publikationen [92, 297, 300, 307–311] veröffentlicht. Dies gilt auch für die in Kap. 4.8 verwendete experimentelle Struktur von $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$. Im Fall von $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ sind zwei Kristallstrukturen veröffentlicht^[297] und es wurde die ohne Lösungsmittelmolekül verwendet. Die Strukturdaten wurden in fast allen Fällen aus den cif-Dateien entnommen, wobei Umgebungsmoleküle entfernt wurden. Einzige Ausnahme dabei stellt $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ dar, dessen Struktur aus der SI von Referenz [310] entnommen wurde. Diese basiert auf der Kristallstruktur aus Referenz [311].

In der gleichen SI finden sich als experimentell gekennzeichnete Strukturdaten zu $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$, welche für die im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikation [116] genutzt wurden. Die Daten weichen allerdings von den Kristallstrukturdaten ab, weshalb eine fehlerhafte Beschriftung vorzuliegen scheint. Daher werden in Kap. 6.3 für $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ neu berechnete Ergebnisse gezeigt. Die in Kap. 7.5 genutzten Strukturen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$, $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und TMS wurden in Referenz [84] veröffentlicht. Die optimierten Strukturen von $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ aus Kap. 8.5 stammen aus Referenz [348]. Die in Kap. 10.4 verwendeten Strukturen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ und TMS wurden in Referenz [357] publiziert.

Zusätzlich zu diesem Anhang werden die Input-Dateien für die Rechnungen mit dem Programm PNMShift^[100] aus Kap. 7.5 und Kap. 9 online über KITopen bereitgestellt. Diese enthalten die mit TURBOMOLE berechneten EPR-Tensoren, sowie die Atomnummern, über die für die einzelnen chemischen Verschiebungen gemittelt wird. Die Daten können unter dem folgenden Link abgerufen werden: <https://doi.org/10.35097/qbr2aux59ha5wcg1>

A.2 Molekülstrukturen

Alle Molekülstrukturen werden in Ångström angegeben. Es wird ein Dezimalpunkt verwendet.

[Mn(acac)₃] + [Pd(CO)₄]

Mn	0.1452990	-0.0317300	-0.0325610
O	0.4212930	1.8214770	0.9474480
O	-1.0561260	0.8727700	-1.2535240
O	-0.3195370	-1.8277270	-1.0431620
O	-1.3330000	-0.4234100	1.2012970
O	1.3117740	-0.9419820	1.2038980
O	1.6416100	0.3890720	-1.2383600
C	-0.1323360	3.9565120	1.7951920
C	-0.3399570	2.8114170	0.8444100
C	-1.3466670	2.9197180	-0.1173300
C	-1.6407870	1.9897040	-1.0884520
C	-2.7122130	2.2591330	-2.1045270
C	-1.5834090	-3.6652160	-1.8210140
C	-1.3590090	-2.5298680	-0.8546650
C	-2.3112410	-2.3114330	0.1675010
C	-2.2523690	-1.3211390	1.1123100
C	-3.3300570	-1.2534600	2.1917100
C	3.2074210	-1.8434200	2.2385530
C	2.5704510	-1.0683700	1.1032260
C	3.3461550	-0.5603870	0.0441450
C	2.8753970	0.1358280	-1.0538460

C	3.8138380	0.7023580	-2.1249650
H	-0.7799960	3.8503490	2.4892380
H	0.5532860	3.9434050	2.1534750
H	-0.3342850	4.8609070	1.3394110
H	-1.9205040	3.6864760	-0.1278110
H	-3.4767610	1.6276490	-1.8110800
H	-3.0470660	2.9287720	-1.9361780
H	-2.3290150	2.3319310	-3.0317030
H	-0.9606820	-4.1209190	-1.8787960
H	-2.3105370	-4.2093620	-1.5972300
H	-2.0302010	-3.2643330	-2.6645800
H	-3.0506530	-2.9083210	0.2706720
H	-2.9907200	-1.1335830	2.9545560
H	-3.9185360	-0.5832050	2.0400070
H	-3.8635210	-2.0994380	2.2417510
H	3.2322570	-2.7682480	2.1998280
H	4.1343270	-1.8422990	2.1924830
H	2.8161340	-1.6547440	3.0260320
H	4.2136400	-0.7146770	0.0240500
H	3.2207400	1.0570530	-3.0531500
H	4.1245170	1.5612420	-1.9152450
H	4.4639350	0.2856110	-2.2048980
Pd	52.9177259	0.0000028	-0.0000063
C	54.0731863	1.1554635	1.1554680
C	51.7622616	-1.1554589	1.1554591
C	54.0731874	-1.1554704	-1.1554673
C	51.7622522	1.1554642	-1.1554669
O	54.7384315	1.8207087	1.8207263
O	51.0970106	-1.8206978	1.8207280
O	54.7384408	-1.8207299	-1.8207206
O	51.0969932	1.8207178	-1.8207204

B₄(CH₃)₄

B	-0.5979114	0.5979114	0.5979114
C	-1.4980642	1.4980642	1.4980642
H	-1.3154712	1.3154712	2.5696821
H	-2.5696821	1.3154712	1.3154712
H	-1.3154712	2.5696821	1.3154712
B	-0.5979114	-0.5979114	-0.5979114
B	0.5979114	-0.5979114	0.5979114
B	0.5979114	0.5979114	-0.5979114
C	-1.4980642	-1.4980642	-1.4980642

C	1.4980642	-1.4980642	1.4980642
C	1.4980642	1.4980642	-1.4980642
H	-1.3154712	-1.3154712	-2.5696821
H	1.3154712	-1.3154712	2.5696821
H	1.3154712	1.3154712	-2.5696821
H	2.5696821	-1.3154712	1.3154712
H	-2.5696821	-1.3154712	-1.3154712
H	2.5696821	1.3154712	-1.3154712
H	1.3154712	2.5696821	-1.3154712
H	1.3154712	-2.5696821	1.3154712
H	-1.3154712	-2.5696821	-1.3154712

[La(DPA)₃]³⁻

La	-0.0000000	0.0000000	-0.0000000
C	2.7116234	-4.6966694	0.0000000
C	1.6742077	-4.4861541	0.8942034
C	1.0067249	-3.2706665	0.8620795
N	1.3368042	-2.3154128	-0.0000000
C	2.3291179	-2.5071826	-0.8620795
C	3.0480195	-3.6929835	-0.8942034
H	3.2535716	-5.6353514	0.0000000
H	1.3757528	-5.2397731	1.6105026
C	-0.1394324	-2.9529431	1.8068983
C	2.6270400	-1.3557195	-1.8068983
H	3.8499002	-3.8113234	-1.6105026
O	-0.6395944	-1.7959010	1.6898300
O	-0.4945023	-3.8272765	2.6049218
C	2.7116234	4.6966694	0.0000000
C	-5.4232467	0.0000000	-0.0000000
C	3.0480195	3.6929835	0.8942034
C	-4.7222273	0.7931706	0.8942034
C	-4.7222273	-0.7931706	-0.8942034
C	1.6742077	4.4861541	-0.8942034
C	2.3291179	2.5071826	0.8620795
C	-3.3358427	0.7634839	0.8620795
C	-3.3358427	-0.7634839	-0.8620795
C	1.0067249	3.2706665	-0.8620795
N	1.3368042	2.3154128	0.0000000
N	-2.6736084	0.0000000	-0.0000000
H	3.2535716	5.6353514	-0.0000000
H	-6.5071433	0.0000000	-0.0000000
H	3.8499002	3.8113234	1.6105026

H	-5.2256530	1.4284497	1.6105026
H	-5.2256530	-1.4284497	-1.6105026
H	1.3757528	5.2397731	-1.6105026
C	2.6270400	1.3557195	1.8068983
C	-2.4876075	1.5972236	1.8068983
C	-2.4876075	-1.5972236	-1.8068983
C	-0.1394324	2.9529431	-1.8068983
O	1.8750930	0.3440455	1.6898300
O	-1.2354987	1.4518555	1.6898300
O	1.8750930	-0.3440455	-1.6898300
O	-1.2354987	-1.4518555	-1.6898300
O	-0.6395944	1.7959010	-1.6898300
O	3.5617698	1.4853867	2.6049218
O	-3.0672675	2.3418898	2.6049218
O	3.5617698	-1.4853867	-2.6049218
O	-3.0672675	-2.3418898	-2.6049218
O	-0.4945023	3.8272765	-2.6049218

[Ce(DPA)₃]³⁻

Ce	0.0000000	0.0000000	0.0000000
C	2.6960870	-4.6697598	-0.0000000
C	1.6811972	-4.4468154	0.9173773
C	1.0131417	-3.2317809	0.8830763
N	1.3223830	-2.2904345	0.0000000
C	2.2922335	-2.4932969	-0.8830763
C	3.0104565	-3.6793672	-0.9173773
H	3.2380410	-5.6084516	0.0000000
H	1.4016809	-5.1904819	1.6516543
C	-0.1098264	-2.8882781	1.8440065
C	2.5562354	-1.3490265	-1.8440065
H	3.7942488	-3.8091322	-1.6516543
O	-0.6106409	-1.7338862	1.7011766
O	-0.4484386	-3.7364197	2.6765070
C	2.6960870	4.6697598	0.0000000
C	-5.3921741	0.0000000	0.0000000
C	3.0104565	3.6793672	0.9173773
C	-4.6916537	0.7674482	0.9173773
C	-4.6916537	-0.7674482	-0.9173773
C	1.6811972	4.4468154	-0.9173773
C	2.2922335	2.4932969	0.8830763
C	-3.3053752	0.7384840	0.8830763
C	-3.3053752	-0.7384840	-0.8830763

C	1.0131417	3.2317809	-0.8830763
N	1.3223830	2.2904345	0.0000000
N	-2.6447660	-0.0000000	0.0000000
H	3.2380410	5.6084516	0.0000000
H	-6.4760821	0.0000000	0.0000000
H	3.7942488	3.8091322	1.6516543
H	-5.1959296	1.3813497	1.6516543
H	-5.1959296	-1.3813497	-1.6516543
H	1.4016809	5.1904819	-1.6516543
C	2.5562354	1.3490265	1.8440065
C	-2.4464089	1.5392515	1.8440065
C	-2.4464089	-1.5392515	-1.8440065
C	-0.1098264	2.8882781	-1.8440065
O	1.8069100	0.3381126	1.7011766
O	-1.1962691	1.3957736	1.7011766
O	1.8069100	-0.3381126	-1.7011766
O	-1.1962691	-1.3957736	-1.7011766
O	-0.6106409	1.7338862	-1.7011766
O	3.4600537	1.4798506	2.6765070
O	-3.0116151	2.2565691	2.6765070
O	3.4600537	-1.4798506	-2.6765070
O	-3.0116151	-2.2565691	-2.6765070
O	-0.4484386	3.7364197	-2.6765070

DSS

Si	0.0452842	-0.0014988	0.1138722
C	1.3441054	-0.9785846	1.0508967
H	0.9089104	-1.8759186	1.4999508
H	2.1526033	-1.2916661	0.3841078
H	1.7808429	-0.3768166	1.8531168
C	-1.3246863	0.5070791	1.2920348
C	-0.6733963	-1.0651124	-1.2554753
C	0.8537904	1.5262194	-0.6285305
H	-2.1004366	1.0777112	0.7739742
H	0.1035677	-1.3595118	-1.9669072
H	1.2942417	2.1116626	0.1889345
H	-1.4498500	-0.5272451	-1.8064013
H	-1.7962709	-0.3719364	1.7407273
H	-0.9302186	1.1292498	2.1006937
H	1.6928196	1.1983896	-1.2503919
H	-1.1201390	-1.9754584	-0.8455437
C	-0.0875271	2.4067612	-1.4424499

H	-0.9257600	2.7236372	-0.8126885
H	-0.5291320	1.8324279	-2.2625385
C	0.5294822	3.6733735	-2.0185228
H	-0.2482246	4.3201943	-2.4325299
H	1.0707864	4.2408974	-1.2566846
S	1.6750398	3.4378505	-3.3667971
O	1.9293983	4.7844663	-3.8830072
O	2.8826154	2.8162618	-2.8214760
O	0.9944766	2.5813370	-4.3399450

HF

H	0.0000000	0.0000000	0.4600438
F	0.0000000	0.0000000	-0.4600438

HCl

H	0.0000000	-0.0000000	0.6394544
Cl	-0.0000000	0.0000000	-0.6394544

HBr

H	-0.0000000	-0.0000000	-0.7091831
Br	0.0000000	0.0000000	0.7091831

HI

H	0.0000000	0.0000000	0.8051478
I	-0.0000000	0.0000000	-0.8051478

CH₄

C	-0.0000000	-0.0000000	-0.0000000
H	0.6290487	0.6290487	0.6290487
H	-0.6290487	0.6290487	-0.6290487
H	-0.6290487	-0.6290487	0.6290487
H	0.6290487	-0.6290487	-0.6290487

OCN⁻

O	-0.0000000	0.0000000	-1.2037895
C	0.0000000	-0.0000000	0.0094827
N	-0.0000000	0.0000000	1.1943068

SCN⁻

S	-0.0000000	0.0000000	-1.4862395
C	-0.0000000	-0.0000000	0.1571948
N	0.0000000	0.0000000	1.3290447

SeCN⁻

Se	-0.0000000	0.0000000	-1.5895782
C	0.0000000	-0.0000000	0.2111501
N	-0.0000000	0.0000000	1.3784282

TeCN⁻

Te	-0.0000000	0.0000000	-1.7393221
C	0.0000000	-0.0000000	0.2875237
N	-0.0000000	0.0000000	1.4517984

TMS (Kap. 10.3)

Si	0.0000000	0.0000000	0.0000000
C	1.0830901	1.0830901	1.0830901
C	-1.0830901	-1.0830901	1.0830901
C	-1.0830901	1.0830901	-1.0830901
C	1.0830901	-1.0830901	-1.0830901
H	1.7252641	1.7252641	0.4736917
H	1.7252641	0.4736917	1.7252642
H	0.4736917	1.7252641	1.7252642
H	-1.7252641	-1.7252641	0.4736917
H	-0.4736917	-1.7252641	1.7252642
H	-1.7252641	-0.4736917	1.7252642
H	-1.7252641	0.4736917	-1.7252642
H	-0.4736917	1.7252641	-1.7252642
H	-1.7252641	1.7252641	-0.4736917
H	0.4736917	-1.7252641	-1.7252642
H	1.7252641	-0.4736917	-1.7252642
H	1.7252641	-1.7252641	-0.4736917

A.3 Verwendung von g_e bei der Berechnung des SD-Beitrags zur ZFS

Tabelle A.1: Vergleich der seminumerisch berechneten Werte (Sn) für den SD-Beitrag zu den ZFS-Parametern von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ mit den analytischen Integralen aus dem Programm ORCA 5.0.4, siehe auch Tab. 4.3. Die seminumerischen Werte wurden im Vergleich zu Tab. 4.3 mit dem Faktor $g_e^2/4 \approx 1,0023$ multipliziert.

Methode	Integrationsverfahren	D	E	$D(\text{UNO})$	$E(\text{UNO})$
HF	Analytisch	−0,529	−0,050	−0,521	−0,045
	Sn(−2)	−0,529	−0,051	−0,521	−0,046
	Sn(−1)	−0,529	−0,051	−0,521	−0,046
BP86	Analytisch	−0,355	−0,035	−0,387	−0,036
	Sn(−2)	−0,355	−0,035	−0,387	−0,036
	Sn(−1)	−0,355	−0,035	−0,387	−0,036
PBE0	Analytisch	−0,400	−0,038	−0,438	−0,039
	Sn(−2)	−0,400	−0,039	−0,438	−0,039
	Sn(−1)	−0,400	−0,039	−0,438	−0,039

A.4 Effekt der *Picture-Change Correction* auf NEVPT2-Ergebnisse

In Tab. A.2 werden die mit den Standard-Einstellungen von ORCA 5.0.4^[289,290] auf NEVPT2-Level berechneten ZFS- und g -Tensoren für die Moleküle $[\text{Tp}_2\text{Co}]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ mit Werten verglichen, welche unter Berücksichtigung der *Picture-Change Correction* (PCC) und des generalisierten Impulses $\vec{\pi}$ im DKH-Hamiltonoperator erhalten werden. Die entsprechenden Keywords im ORCA-Input dafür sind „picturechange 2“ und „fpFWtrafo false“ in der %rel Umgebung. Allerdings wurde für „fpFWtrafo false“ im Vergleich zu den Standardeinstellungen kein sichtbarer Unterschied der Ergebnisse beobachtet. Für die Berechnung der pNMR-Verschiebungen in Kap. 7 und in Referenz [117] wurden die Werte in der linken Spalte der Tabelle ohne Berücksichtigung der PCC und des generalisierten Impulsoperators genutzt.

Für den 3d-Metallkomplex $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ und den 4d-Metallkomplex $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ wirkt sich die Näherung nur sehr geringfügig auf D und g aus. Die größten Abweichungen zeigen sich für den 5d-Metallkomplex $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$, was für den Einfluss der relativistischen PCC auch zu erwarten ist. In Tab. A.3 werden die mit beiden Methoden erhaltenen Werte für die pNMR-Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass trotz der numerisch größeren Änderung von D die pNMR-Verschiebungen nur geringfügig anders beschrieben werden. Zudem ist

auch mit Berücksichtigung der PCC der Parameter D extrem groß, was immer noch eine fehlerhafte theoretische Beschreibung nahelegt. Insgesamt zeigt sich damit, dass die Vernachlässigung der PCC (und die Verwendung von $\vec{p}$) keinen relevanten Einfluss auf die Ergebnisse hat.

Tabelle A.2: Effekt der *Picture Change Correction* (PCC) auf die mit NEVPT2 berechneten ZFS- (in cm^{-1}) und g-Tensoren von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$. In der rechten Spalte wird bei der Berechnung des g-Tensors zudem der generalisierte Impuls $\vec{\pi}$ im DKH-Hamiltonoperator berücksichtigt, was allerdings keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben scheint.

	Ohne PCC	PCC
ZFS-Tensor		
$[\text{Tp}_2\text{Co}]$	$\begin{pmatrix} 61,28 & -14,49 & -10,41 \\ -14,49 & -12,49 & 52,06 \\ -10,41 & 52,06 & 44,40 \end{pmatrix}$ $D = -112,4 \text{ cm}^{-1}, E/D = 0,16$	$\begin{pmatrix} 60,98 & -14,37 & -10,27 \\ -14,37 & -12,44 & 51,77 \\ -10,27 & 51,77 & 44,11 \end{pmatrix}$ $D = -111,8 \text{ cm}^{-1}, E/D = 0,16$
$[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$	$\begin{pmatrix} 1,88 & 0,80 & -0,96 \\ 0,80 & -0,19 & -0,40 \\ -0,96 & -0,40 & 1,10 \end{pmatrix}$ $D = 2,8 \text{ cm}^{-1}, E/D = 0,17$	$\begin{pmatrix} 1,81 & 0,77 & -0,93 \\ 0,77 & -0,18 & -0,39 \\ -0,93 & -0,39 & 1,06 \end{pmatrix}$ $D = 2,7 \text{ cm}^{-1}, E/D = 0,17$
$[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$	$\begin{pmatrix} 35,37 & -127,98 & -52,68 \\ -127,98 & 1724,60 & -383,38 \\ -52,68 & -383,38 & 55,77 \end{pmatrix}$ $D = 1815,7 \text{ cm}^{-1}, E/D = 0,05$	$\begin{pmatrix} 30,92 & -109,27 & -47,61 \\ -109,27 & 1468,46 & -326,44 \\ -47,61 & -326,44 & 46,61 \end{pmatrix}$ $D = 1546,0 \text{ cm}^{-1}, E/D = 0,05$
g-Tensor		
$[\text{Tp}_2\text{Co}]$	$\begin{pmatrix} 1,612 & 0,169 & 0,003 \\ 0,133 & 2,742 & -0,704 \\ 0,017 & -0,782 & 1,984 \end{pmatrix}$ $g^{\text{iso}} = 2,11$	$\begin{pmatrix} 1,612 & 0,168 & 0,003 \\ 0,133 & 2,742 & -0,704 \\ 0,017 & -0,781 & 1,984 \end{pmatrix}$ $g^{\text{iso}} = 2,11$
$[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$	$\begin{pmatrix} 1,881 & 0,799 & -0,964 \\ 0,799 & -0,188 & -0,400 \\ -0,964 & -0,400 & 1,101 \end{pmatrix}$ $g^{\text{iso}} = 1,94$	$\begin{pmatrix} 1,808 & 0,769 & -0,926 \\ 0,769 & -0,184 & -0,386 \\ -0,926 & -0,386 & 1,064 \end{pmatrix}$ $g^{\text{iso}} = 1,94$
$[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$	$\begin{pmatrix} 1,995 & 0,054 & 0,139 \\ 0,058 & 1,768 & 0,092 \\ 0,137 & 0,085 & 2,063 \end{pmatrix}$ $g^{\text{iso}} = 1,94$	$\begin{pmatrix} 2,012 & 0,052 & 0,136 \\ 0,056 & 1,795 & 0,088 \\ 0,134 & 0,081 & 2,079 \end{pmatrix}$ $g^{\text{iso}} = 1,96$

Tabelle A.3: Effekt der PCC und der Berücksichtigung von $\vec{\pi}$ auf die mit dem hybriden PBE0/NEVPT2-Ansatz berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des Komplexes $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ ($S = 1$, 298 K) in ppm.

Methode	<i>o</i> -PPh ₃	<i>m</i> -PPh ₃	<i>p</i> -PPh ₃	ax- <i>o</i> -py	eq- <i>o</i> -py	ax- <i>m</i> -py	eq- <i>m</i> -py	ax- <i>p</i> -py	eq- <i>p</i> -py
(keine PCC, $\vec{p}$)	14,87	8,94	9,57	11,32	2,00	16,92	11,87	9,27	11,65
(PCC, $\vec{\pi}$)	16,03	9,18	9,90	11,66	0,88	18,55	12,76	9,43	12,38
Expt.	18,06	10,09	10,88	(−58,59; −76,53)		(34,17; 37,18)		(−46,88; −77,66)	

A.5 Skalierung des HFC-Tensors mit dem g-Tensor bei der Berechnung der pNMR-Verschiebungen der Lanthanidkomplexe

In den folgenden Abbildungen werden zu Kap. 7.5 analoge Ergebnisse für die paramagnetischen Verschiebungen der Komplexe $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ gezeigt. Dabei werden die HFC-Tensoren mit dem PNMRShift-Programm so skaliert, dass sie den g-Tensor statt g_e beinhalten. Wie im Haupttext bereits erwähnt gibt es für diesen Ansatz keine formale Grundlage. Siehe Referenzen [322, 323] für eine Herleitung des Zusammenhangs von HFC- und g-Tensor im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung. Der größte Einfluss zeigt sich auf die Ergebnisse, welche den g-Tensor auf NEVPT2-Level verwenden, da dieser sehr stark von $g_e \mathbf{I}_3$ abweicht. Diskutiert werden sollen hier die Ergebnisse für den PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2-Ansatz. Für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ werden damit die Ergebnisse schlechter und weichen qualitativ von den gemessenen Werten ab (siehe Abb. A.1), während für $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ die Ergebnisse oft viel besser werden und teils sehr gute Übereinstimmung mit den Experimentalwerten erhalten wird (siehe Abb. A.2 und Abb. A.3). Im letzteren Fall wird lediglich die Verschiebung an C³ qualitativ falsch beschrieben. Insgesamt zeigt sich hier, dass es für ein einzelnes System möglich sein kann, durch willkürliches Austesten verschiedener Rechenparameter eine deutlich verbesserte Beschreibung der pNMR-Verschiebungen zu erhalten. Dies kann auch gelingen, wenn es für das Vorgehen keine formale Grundlage gibt. Mit dem hier beschriebenen Ansatz wird allerdings keine allgemein verbesserte Beschreibung der paramagnetischen Verschiebung erreicht.

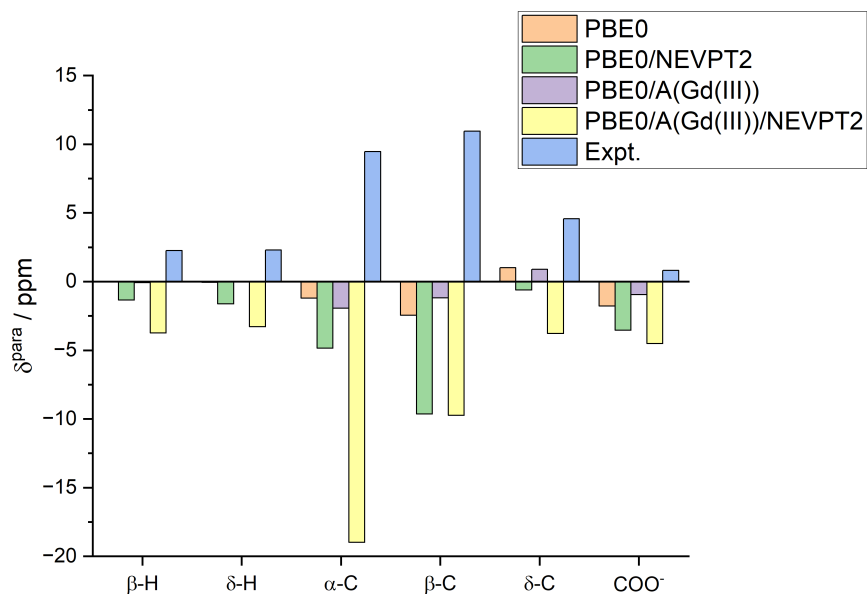


Abbildung A.1: Vergleich der experimentellen^[328] paramagnetischen ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} für $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$, welche aus den Differenzen zu den chemischen Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ erhalten werden, mit berechneten Werten. Anders als in Abb. 7.4 wurden die HFC-Tensoren jeweils mit g/g_e im PNMRSht-Programm skaliert. Siehe Tab. A.13 für die genauen Zahlenwerte.

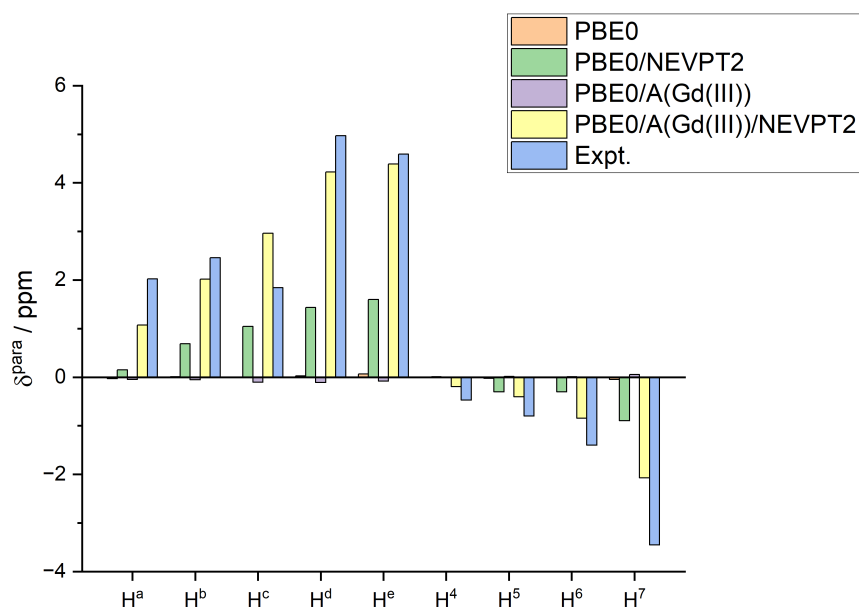


Abbildung A.2: Vergleich der experimentellen^[329] paramagnetischen ^1H -Verschiebungen δ^{para} für $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$, welche aus den Differenzen zu den chemischen Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ erhalten werden, mit berechneten Werten. Anders als in Abb. 7.5 wurden die HFC-Tensoren jeweils mit g/g_e im PNMRSht-Programm skaliert. Siehe Tab. A.16 für die genauen Zahlenwerte.

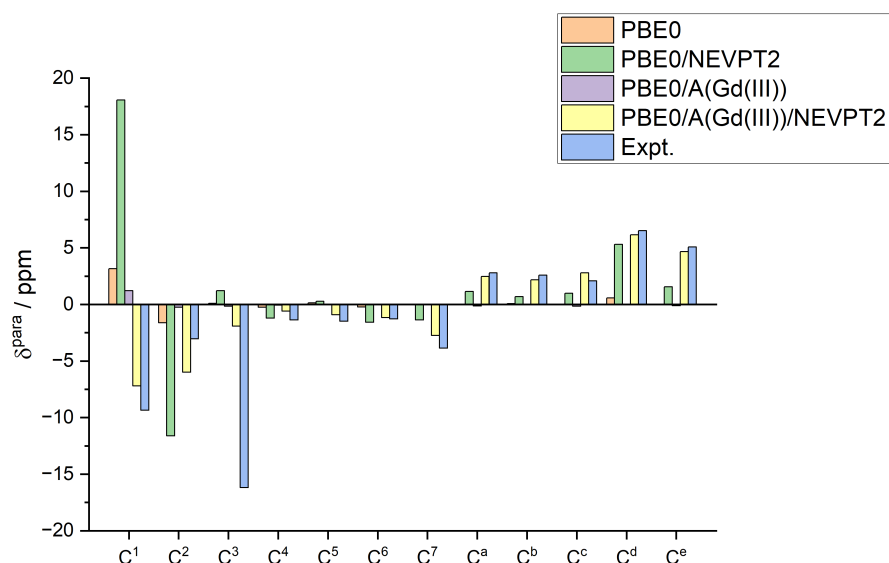


Abbildung A.3: Vergleich der experimentellen^[329] paramagnetischen ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} für $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$, welche aus den Differenzen zu den chemischen Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ erhalten werden, mit berechneten Werten. Anders als in Abb. 7.6 wurden die HFC-Tensoren jeweils mit g/g_e im PNMRSht-Programm skaliert. Siehe Tab. A.17 für die genauen Zahlenwerte.

A.6 Details zu den Verschiebungen der Metallocene

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auswertung der Metallocene neu durchgeführt, damit die Temperaturen bei der theoretischen Beschreibung genau zu den in der experimentellen Referenz^[316] angegeben Werten passen. Dabei handelte es sich nur um sehr geringfügig Abweichungen (297,7 K statt 298 K). Für $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ wird in dieser Arbeit zudem ein Vergleich mit den Daten aus Referenz [316] statt aus der älteren Referenz [361] durchgeführt, in welcher bei 298,2 K statt bei 390 K gemessen wurde. Im Fall von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ wurde bei der Neuauswertung eine Korrektur vorgenommen, da in Referenz [117] bei der Mittelwertbildung über die Wasserstoffe eine Atomposition doppelt gezählt wurde. Laut dem PNMRSht-Manual^[100] sollte eine Doppelnennung bei der Mittelwertbildung keine Auswirkung auf die Ergebnisse haben. Dies scheint in dem hier getesteten Fall allerdings nicht zu stimmen. Entsprechend sind für $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ auch die neu berechneten HFC-Konstanten angegeben.

Tabelle A.4: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 7.1 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ in ppm. Zusätzlich gezeigt werden die Abschirmungskonstanten der Referenz Ferrocen, welche ebenfalls in der SI von Referenz [117] zu finden sind.

	$\sigma^{\text{orb}}([\text{Cp}_2\text{Fe}])$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	27,36	26,00	373,13	0,02	399,15
BP86	27,20	25,84	300,86	0,11	326,81
PBE	27,15	25,77	281,87	0,14	307,77
TPSS	27,46	26,13	276,55	0,05	302,73
r ² SCAN	27,32	25,92	358,29	0,32	384,54
B3LYP	27,45	26,13	263,51	0,26	289,89
BH&HLYP	27,81	26,49	224,36	1,04	251,89
PBE0	27,33	25,97	259,44	0,45	285,86
TPSSh	27,48	26,16	270,65	0,14	296,95
$\omega\text{B97X-D}$	27,38	26,08	253,03	0,21	279,32
LH20t	27,10	25,90	223,13	0,16	249,19

Tabelle A.5: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 7.2 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ in ppm. Die Abschirmungskonstanten der Referenz Ferrocen sind in Tab. A.4 und der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	25,90	−432,33	0,39	−406,05
BP86	25,70	−391,48	0,42	−365,36
PBE	25,61	−392,09	0,42	−366,06
TPSS	26,00	−389,62	0,39	−363,22
r ² SCAN	25,75	−397,45	0,33	−371,38
B3LYP	25,95	−380,66	0,40	−354,32
BH&HLYP	26,14	−348,50	0,36	−322,01
PBE0	25,78	−368,72	0,38	−342,56
TPSSh	26,02	−380,12	0,38	−353,72
$\omega\text{B97X-D}$	25,88	−364,03	0,42	−337,73
LH20t	25,72	−338,13	0,42	−311,99

Tabelle A.6: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 7.2 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ in ppm. Die Abschirmungskonstanten der Referenz Ferrocen sind in Tab. A.4 und der SI von Referenz [117] zu finden. Zudem werden die HFC-Konstanten gezeigt, da diese sich aufgrund eines korrigierten Tippfehlers im Auswertungsskript leicht von denen in der SI von Referenz [117] unterscheiden.

	$A^{\text{iso}}(^1\text{H})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	5,93	26,09	-422,20	-0,36	-396,47
BP86	5,23	25,83	-373,05	-0,41	-347,63
PBE	5,18	25,74	-369,89	-0,42	-344,57
TPSS	5,18	26,15	-368,97	-0,39	-343,21
r ² SCAN	5,42	25,91	-386,30	-0,38	-360,77
B3LYP	4,80	25,89	-342,57	-0,50	-317,18
BH&HLYP	4,27	25,80	-305,16	-0,66	-280,02
PBE0	4,77	25,75	-340,54	-0,50	-315,29
TPSSh	5,00	26,11	-355,89	-0,42	-330,20
$\omega\text{B97X-D}$	4,34	25,60	-310,69	-0,66	-285,75
LH20t	4,26	25,27	-306,69	-0,82	-282,24

Tabelle A.7: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 7.2 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ in ppm. Die Abschirmungskonstanten der Referenz Ferrocen sind in Tab. A.4 und der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	24,99	64,76	0,04	89,79
BP86	24,78	21,27	-0,25	45,79
PBE	24,70	9,07	-0,29	33,48
TPSS	25,11	24,24	-0,12	49,23
r ² SCAN	24,77	102,11	0,07	126,94
B3LYP	24,94	18,79	-0,30	43,43
BH&HLYP	24,99	31,75	-0,31	56,43
PBE0	24,74	15,29	-0,23	39,80
TPSSh	25,08	26,69	-0,13	51,63
$\omega\text{B97X-D}$	24,85	38,90	-0,38	63,37
LH20t	24,72	15,06	-0,50	39,28

Tabelle A.8: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 7.2 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ in ppm. Die Abschirmungskonstanten der Referenz Ferrocen sind in Tab. A.4 und der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	27,00	81,79	0,11	108,90
BP86	26,93	75,03	0,13	102,09
PBE	26,88	71,07	0,14	98,09
TPSS	27,15	62,94	0,13	90,21
r ² SCAN	26,93	81,76	0,21	108,90
B3LYP	27,12	55,38	0,24	82,75
BH&HLYP	27,37	38,18	0,50	66,05
PBE0	26,98	50,26	0,29	77,52
TPSSh	27,14	55,36	0,18	82,69
$\omega\text{B97X-D}$	27,05	55,96	0,22	83,23
LH20t	26,89	49,49	0,18	76,56

A.7 Details zu den Verschiebungen an CH₃-1 und CH₃-2 von [Cp^{*Q}CrCl₂]

Die Daten in Tab. 7.4 für [Cp^{*Q}CrCl₂] weichen für die Positionen CH₃-1 und CH₃-2 von den publizierten Werten aus Referenz [117] aufgrund eines geänderten Inputs für das PNMShift-Programm ab. In der vorherigen Version wurde jeweils nur eine der beiden symmetriegleichen CH₃-Gruppen berücksichtigt. Da die molekulare Struktur nicht unter Berücksichtigung der Punktgruppensymmetrie optimiert wurde, führt das Bilden des Mittelwertes über beide CH₃-Gruppen jeweils zu geringfügigen Änderungen. Die neu bestimmten HFC- und Abschirmungskonstanten sind in Tab. A.9 aufgelistet.

Tabelle A.9: Die HFC- (A^{iso} , in MHz) und Abschirmungskonstanten (σ , in ppm) zu den in Tab. 7.4 gezeigten ¹H-Verschiebungen an CH₃-1 und CH₃-2 von [Cp^{*Q}CrCl₂]. Die Abschirmungskonstanten der Referenz TMS sind ebenfalls aufgelistet und auch in der SI von Referenz [117] zu finden.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{TMS})$	$A^{\text{iso}}(^1\text{H})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
CH ₃ -1						
KT3	31,33	−0,26	29,57	33,85	0,02	63,43
BP86	31,18	0,15	29,42	−20,35	0,06	9,12
PBE	31,13	0,18	29,37	−24,16	0,06	5,28
TPSS	31,41	0,32	29,64	−41,62	0,04	−11,94
r ² SCAN	31,26	0,04	29,50	−5,01	0,02	24,51
B3LYP	31,34	−0,08	29,59	10,54	0,01	40,13
BH&HLYP	31,40	−0,18	29,66	24,22	−0,03	53,84
PBE0	31,19	−0,19	29,47	24,98	−0,00	54,45
TPSSh	31,40	0,13	29,66	−17,38	0,02	12,29
ωB97X-D	31,30	−0,01	29,59	0,91	−0,01	30,48
LH20t	31,16	−0,18	29,41	24,31	−0,01	53,71
CH ₃ -2						
KT3	31,33	−0,26	29,38	116,37	−0,15	145,59
BP86	31,18	0,15	29,24	56,93	−0,20	85,97
PBE	31,13	0,18	29,20	49,74	−0,20	78,74
TPSS	31,41	0,32	29,45	41,85	−0,18	71,11
r ² SCAN	31,26	0,04	29,30	95,85	−0,14	125,02
B3LYP	31,34	−0,08	29,42	78,12	−0,16	107,38
BH&HLYP	31,40	−0,18	29,53	85,54	−0,12	114,95
PBE0	31,19	−0,19	29,31	93,56	−0,14	122,73
TPSSh	31,40	0,13	29,46	64,76	−0,16	94,06
ωB97X-D	31,30	−0,01	29,43	61,99	−0,16	91,26
LH20t	31,16	−0,18	29,27	72,08	−0,16	101,18

A.8 Details zu den Verschiebungen an *p*-ArH von [Mo(NtBuAr)₃]

Die Daten in Tab. 7.6 für [Mo(NtBuAr)₃] weichen für die Position *p*-ArH von den publizierten Werten aus Referenz [117] aufgrund eines korrigierten Tippfehlers im Input für das PNMRShift-Program ab. In der vorherigen Version wurde eine der drei Positionen von *p*-ArH, über die gemittelt wird, falsch zugeordnet. Die neu bestimmten HFC- und Abschirmungskonstanten sind in Tab. A.10 aufgelistet.

Tabelle A.10: Die HFC- (A^{iso} , in MHz) und Abschirmungskonstanten (σ , in ppm) zu den in Tab. 7.6 gezeigten ¹H-Verschiebungen an der Position *p*-ArH von [Mo(NtBuAr)₃]. Die Abschirmungskonstanten der Referenz TMS sind ebenfalls aufgelistet und auch in der SI von Referenz [117] zu finden.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{TMS})$	$A^{\text{iso}}(^1\text{H})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	31,01	−0,95	24,37	124,46	−1,20	147,64
BP86	30,86	−0,78	24,12	103,24	−1,20	126,16
PBE	30,81	−0,72	24,04	95,21	−1,23	118,02
TPSS	31,09	−0,73	24,40	96,18	−1,22	119,36
r ² SCAN	30,75	−1,12	24,11	147,06	−1,01	170,15
B3LYP	31,02	−0,74	24,22	97,86	−1,62	120,46
BH&HLYP	31,07	−1,04	24,18	136,28	−2,06	158,40
PBE0	30,87	−0,79	23,96	103,23	−1,37	125,83
TPSSh	31,08	−0,76	24,33	99,65	−1,28	122,70
ωB97X-D	30,98	−0,69	24,05	90,66	−2,11	112,60
LH20t	30,84	−0,55	23,92	71,85	−1,85	93,92

A.9 Details zu den paramagnetischen Verschiebungen der Lanthanidkomplexe

Tabelle A.11: Einzelne Beiträge zu den in Abb. 7.4 gezeigten paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$. $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ ist der mit PBE0 berechnete Orbitalbeitrag des La-Komplexes. Expt. gibt die experimentelle Differenz^[328] zwischen den Verschiebungen des Ce- und des La-Moleküls an.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{para}
$\beta\text{-H}$						
PBE0	22,91	22,95	-0,13	0,01	22,83	0,07
PBE0/NEVPT2	22,91	22,95	0,19	-1,04	22,09	0,82
PBE0/A(Gd(III))	22,91	22,95	0,04	0,04	23,02	-0,12
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	22,91	22,95	-0,06	-2,58	20,31	2,60
Expt.	-	-	-	-	-	2,25
$\delta\text{-H}$						
PBE0	22,98	22,93	0,27	0,01	23,21	-0,24
PBE0/NEVPT2	22,98	22,93	-0,39	-0,94	21,60	1,37
PBE0/A(Gd(III))	22,98	22,93	0,08	0,03	23,04	-0,06
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	22,98	22,93	-0,11	-2,29	20,54	2,44
Expt.	-	-	-	-	-	2,29
$\alpha\text{-C}$						
PBE0	26,10	27,58	-0,78	0,04	26,85	-0,75
PBE0/NEVPT2	26,10	27,58	1,12	-3,06	25,64	0,47
PBE0/A(Gd(III))	26,10	27,58	0,88	0,16	28,62	-2,51
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	26,10	27,58	-1,26	-11,59	14,73	11,37
Expt.	-	-	-	-	-	9,47
$\beta\text{-C}$						
PBE0	51,98	52,29	5,47	0,02	57,78	-5,80
PBE0/NEVPT2	51,98	52,29	-7,88	-1,74	42,67	9,31
PBE0/A(Gd(III))	51,98	52,29	2,16	0,06	54,52	-2,53
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	51,98	52,29	-3,11	-4,75	44,43	7,56
Expt.	-	-	-	-	-	10,95
$\delta\text{-C}$						
PBE0	36,96	36,37	-1,13	0,03	35,27	1,69
PBE0/NEVPT2	36,96	36,37	1,62	-1,85	36,14	0,82
PBE0/A(Gd(III))	36,96	36,37	-0,90	0,05	35,53	1,43
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	36,96	36,37	1,29	-3,89	33,77	3,19
Expt.	-	-	-	-	-	4,57
COO^-						
PBE0	5,84	6,28	3,49	-0,01	9,76	-3,92
PBE0/NEVPT2	5,84	6,28	-5,03	0,91	2,16	3,68
PBE0/A(Gd(III))	5,84	6,28	1,24	0,02	7,55	-1,71
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	5,84	6,28	-1,79	-1,78	2,71	3,13
Expt.	-	-	-	-	-	0,82

Tabelle A.12: Einzelne Beiträge zu den paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$, wobei die DFT-Rechnungen mit der x2c-QZVPall-s-Basis erfolgten. $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ ist der mit PBE0 berechnete Orbitalbeitrag des La-Komplexes. Anders als bei der Rechnung mit x2c-TZVPall-s wurde das Integralscreening bei der Berechnung von $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ nicht verändert. Expt. gibt die experimentelle Differenz^[328] zwischen den Verschiebungen des Ce- und des La-Moleküls an.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{para}
$\beta\text{-H}$						
PBE0	22,73	22,78	-0,13	0,01	22,66	0,08
PBE0/NEVPT2	22,73	22,78	0,18	-1,11	21,85	0,88
PBE0/A(Gd(III))	22,73	22,78	0,07	0,02	22,88	-0,14
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	22,73	22,78	-0,10	-2,58	20,10	2,63
Expt.	-	-	-	-	-	2,25
$\delta\text{-H}$						
PBE0	22,83	22,80	0,28	0,01	23,09	-0,26
PBE0/NEVPT2	22,83	22,80	-0,38	-1,00	21,42	1,41
PBE0/A(Gd(III))	22,83	22,80	0,06	0,02	22,89	-0,05
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	22,83	22,80	-0,09	-2,28	20,43	2,40
Expt.	-	-	-	-	-	2,29
$\alpha\text{-C}$						
PBE0	24,14	25,71	-0,94	0,03	24,81	-0,67
PBE0/NEVPT2	24,14	25,71	1,26	-3,31	23,66	0,47
PBE0/A(Gd(III))	24,14	25,71	1,04	0,10	26,85	-2,72
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	24,14	25,71	-1,40	-11,60	12,72	11,42
Expt.	-	-	-	-	-	9,47
$\beta\text{-C}$						
PBE0	50,23	50,54	5,70	0,02	56,25	-6,02
PBE0/NEVPT2	50,23	50,54	-7,66	-1,86	41,01	9,22
PBE0/A(Gd(III))	50,23	50,54	2,17	0,04	52,75	-2,51
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	50,23	50,54	-2,91	-4,74	42,89	7,35
Expt.	-	-	-	-	-	10,95
$\delta\text{-C}$						
PBE0	35,11	34,52	-1,24	0,02	33,30	1,81
PBE0/NEVPT2	35,11	34,52	1,66	-1,97	34,20	0,90
PBE0/A(Gd(III))	35,11	34,52	-0,82	0,03	33,73	1,37
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	35,11	34,52	1,10	-3,90	31,72	3,39
Expt.	-	-	-	-	-	4,57
COO^-						
PBE0	3,96	4,43	3,71	-0,01	8,13	-4,17
PBE0/NEVPT2	3,96	4,43	-5,00	0,88	0,31	3,65
PBE0/A(Gd(III))	3,96	4,43	1,11	0,02	5,55	-1,59
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	3,96	4,43	-1,49	-1,77	1,17	2,80
Expt.	-	-	-	-	-	0,82

Tabelle A.13: Einzelne Beiträge zu den in Abb. A.1 gezeigten paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$. Die HFC-Tensoren wurden jeweils mit g/g_e im PNMRSht-Programm skaliert. $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ ist der mit PBE0 berechnete Orbitalbeitrag des La-Komplexes. Expt. gibt die experimentelle Differenz^[328] zwischen den Verschiebungen des Ce- und des La-Moleküls an.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{para}
$\beta\text{-H}$						
PBE0	22,91	22,95	-0,05	0,01	22,91	0,00
PBE0/NEVPT2	22,91	22,95	-0,16	1,47	24,26	-1,35
PBE0/A(Gd(III))	22,91	22,95	0,02	0,03	22,99	-0,08
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	22,91	22,95	0,05	3,65	26,65	-3,75
Expt.	–	–	–	–	–	2,25
$\delta\text{-H}$						
PBE0	22,98	22,93	0,10	0,01	23,05	-0,07
PBE0/NEVPT2	22,98	22,93	0,34	1,33	24,60	-1,62
PBE0/A(Gd(III))	22,98	22,93	0,03	0,02	22,98	-0,01
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	22,98	22,93	0,09	3,24	26,26	-3,28
Expt.	–	–	–	–	–	2,29
$\alpha\text{-C}$						
PBE0	26,10	27,58	-0,30	0,03	27,31	-1,21
PBE0/NEVPT2	26,10	27,58	-0,97	4,34	30,95	-4,84
PBE0/A(Gd(III))	26,10	27,58	0,34	0,12	28,05	-1,94
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	26,10	27,58	1,10	16,41	45,09	-18,99
Expt.	–	–	–	–	–	9,47
$\beta\text{-C}$						
PBE0	51,98	52,29	2,13	0,02	54,44	-2,45
PBE0/NEVPT2	51,98	52,29	6,87	2,46	61,62	-9,64
PBE0/A(Gd(III))	51,98	52,29	0,84	0,05	53,18	-1,20
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	51,98	52,29	2,71	6,73	61,73	-9,75
Expt.	–	–	–	–	–	10,95
$\delta\text{-C}$						
PBE0	36,96	36,37	-0,44	0,02	35,95	1,01
PBE0/NEVPT2	36,96	36,37	-1,42	2,63	37,58	-0,62
PBE0/A(Gd(III))	36,96	36,37	-0,35	0,04	36,06	0,90
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	36,96	36,37	-1,12	5,51	40,75	-3,79
Expt.	–	–	–	–	–	4,57
COO^-						
PBE0	5,84	6,28	1,36	-0,01	7,63	-1,79
PBE0/NEVPT2	5,84	6,28	4,39	-1,29	9,38	-3,54
PBE0/A(Gd(III))	5,84	6,28	0,48	0,02	6,78	-0,95
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	5,84	6,28	1,56	2,51	10,36	-4,52
Expt.	–	–	–	–	–	0,82

Tabelle A.14: ^1H -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ für die verschiedenen betrachteten Methoden in Abb. 7.5. 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/A(Gd(III)), 4: PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2. $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ ist die mit PBE0 berechnete Konstante des La-Komplexes. Die Differenz zwischen $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ und σ ergibt jeweils δ^{para} . Expt. gibt die experimentelle Differenz^[329] zwischen den Verschiebungen des Ce- und des La-Moleküls an.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^1	σ^2	σ^3	σ^4	$\delta^{\text{para},1}$	$\delta^{\text{para},2}$	$\delta^{\text{para},3}$	$\delta^{\text{para},4}$	Expt.
H ^a	25,85	25,98	26,30	25,93	27,45	-0,13	-0,44	-0,08	-1,59	2,02
H ^b	29,98	30,04	30,84	30,07	32,46	-0,06	-0,85	-0,09	-2,47	2,46
H ^c	29,96	30,06	31,45	30,13	34,15	-0,10	-1,49	-0,17	-4,19	1,84
H ^d	26,35	26,47	28,21	26,54	31,77	-0,12	-1,86	-0,19	-5,42	4,97
H ^e	30,23	30,30	32,15	30,40	35,72	-0,06	-1,92	-0,16	-5,49	4,59
H ⁴	24,33	24,31	24,31	24,34	24,11	0,02	0,02	-0,01	0,22	-0,47
H ⁵	23,63	23,67	23,33	23,60	23,07	-0,04	0,30	0,03	0,55	-0,80
H ⁶	24,28	24,27	23,91	24,27	23,22	0,00	0,36	0,01	1,06	-1,40
H ⁷	22,69	22,71	21,66	22,59	19,97	-0,02	1,04	0,10	2,72	-3,45

Tabelle A.15: ^{13}C -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ für die verschiedenen betrachteten Methoden in Abb. 7.6. 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/A(Gd(III)), 4: PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2. Siehe auch Tab. A.14.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^1	σ^2	σ^3	σ^4	$\delta^{\text{para},1}$	$\delta^{\text{para},2}$	$\delta^{\text{para},3}$	$\delta^{\text{para},4}$	Expt.
C ¹	0,37	-7,96	8,65	-2,19	-12,84	8,33	-8,27	2,56	13,21	-9,36
C ²	58,09	61,92	50,41	58,74	51,82	-3,83	7,67	-0,65	6,27	-3,05
C ³	7,00	6,41	7,62	7,19	5,04	0,59	-0,62	-0,19	1,96	-16,19
C ⁴	58,41	58,86	57,74	58,42	57,73	-0,45	0,67	-0,01	0,67	-1,37
C ⁵	39,29	38,95	39,09	39,33	38,24	0,34	0,20	-0,05	1,05	-1,48
C ⁶	58,34	58,81	57,23	58,33	56,91	-0,47	1,11	0,01	1,44	-1,28
C ⁷	40,28	40,31	38,68	40,37	37,01	-0,03	1,60	-0,09	3,28	-3,87
C ^a	97,58	97,60	99,02	97,75	101,01	-0,02	-1,44	-0,17	-3,43	2,80
C ^b	158,80	158,83	159,58	158,84	161,36	-0,03	-0,77	-0,04	-2,56	2,59
C ^c	157,75	157,88	159,24	157,96	161,81	-0,13	-1,49	-0,21	-4,05	2,09
C ^d	98,72	97,68	103,30	98,84	106,38	1,03	-4,58	-0,12	-7,66	6,51
C ^e	158,70	158,84	160,72	158,91	164,65	-0,14	-2,02	-0,21	-5,95	5,08

Tabelle A.16: ^1H -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ für die verschiedenen betrachteten Methoden in Abb. A.2. Die HFC-Tensoren wurden jeweils mit g/g_e im PNMRSht-Programm skaliert. 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/A(Gd(III)), 4: PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2. Siehe auch Tab. A.14.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^1	σ^2	σ^3	σ^4	$\delta_{\text{para},1}$	$\delta_{\text{para},2}$	$\delta_{\text{para},3}$	$\delta_{\text{para},4}$	Expt.
H ^a	25,85	25,89	25,70	25,90	24,78	−0,03	0,15	−0,05	1,07	2,02
H ^b	29,98	29,97	29,30	30,04	27,96	0,01	0,69	−0,05	2,02	2,46
H ^c	29,96	29,96	28,92	30,07	27,00	0,00	1,04	−0,11	2,96	1,84
H ^d	26,35	26,32	24,91	26,46	22,12	0,02	1,44	−0,11	4,22	4,97
H ^e	30,23	30,17	28,63	30,31	25,84	0,07	1,60	−0,08	4,39	4,59
H ⁴	24,33	24,33	24,32	24,34	24,52	0,00	0,01	−0,01	−0,19	−0,47
H ⁵	23,63	23,65	23,93	23,61	24,03	−0,02	−0,30	0,02	−0,40	−0,80
H ⁶	24,28	24,29	24,58	24,27	25,12	−0,01	−0,30	0,01	−0,85	−1,40
H ⁷	22,69	22,74	23,59	22,64	24,77	−0,05	−0,90	0,05	−2,07	−3,45

Tabelle A.17: ^{13}C -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ für die verschiedenen betrachteten Methoden in Abb. A.3. Die HFC-Tensoren wurden jeweils mit g/g_e im PNMRSht-Programm skaliert. 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/A(Gd(III)), 4: PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2. Siehe auch Tab. A.14.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^1	σ^2	σ^3	σ^4	$\delta_{\text{para},1}$	$\delta_{\text{para},2}$	$\delta_{\text{para},3}$	$\delta_{\text{para},4}$	Expt.
C ¹	0,37	−2,78	−17,68	−0,84	7,57	3,15	18,05	1,22	−7,19	−9,36
C ²	58,09	59,70	69,69	58,33	64,08	−1,62	−11,61	−0,24	−6,00	−3,05
C ³	7,00	6,90	5,79	7,17	8,92	0,10	1,21	−0,17	−1,92	−16,19
C ⁴	58,41	58,67	59,62	58,47	59,01	−0,26	−1,22	−0,06	−0,60	−1,37
C ⁵	39,29	39,16	39,00	39,31	40,20	0,13	0,28	−0,02	−0,91	−1,48
C ⁶	58,34	58,57	59,92	58,35	59,50	−0,23	−1,58	0,00	−1,16	−1,28
C ⁷	40,28	40,29	41,64	40,27	43,03	−0,01	−1,36	0,01	−2,75	−3,87
C ^a	97,58	97,58	96,45	97,71	95,11	0,00	1,13	−0,13	2,47	2,80
C ^b	158,80	158,73	158,11	158,79	156,63	0,07	0,69	0,01	2,17	2,59
C ^c	157,75	157,79	156,76	157,91	154,96	−0,04	0,99	−0,15	2,79	2,09
C ^d	98,72	98,15	93,41	98,76	92,56	0,56	5,31	−0,04	6,15	6,51
C ^e	158,70	158,67	157,14	158,82	154,03	0,03	1,56	−0,12	4,66	5,08

Tabelle A.18: Abschirmungskonstanten der CH_3 -Gruppen von DSS und TMS in ppm, berechnet auf DLU-X2C/PBE0/x2c-TZVPall-s-Level. Für DSS werden zudem Ergebnisse mit der x2c-QZVPall-s-Basis gezeigt. Die Rechnungen an DSS erfolgten mit COSMO bei einer Permittivität von 80,1.

DSS (TZVP)		DSS (QZVP)		TMS	
^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
31,53	189,61	31,42	188,88	31,55	186,55

Tabelle A.19: Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS (DFT-Rechnungen auf x2c-TZVPall-s-Level) in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[328]

	$\beta\text{-H}$	$\delta\text{-H}$	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\delta\text{-C}$	COO^-
$[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,68	8,58	164,75	138,65	153,77	184,92
Expt.	8,16	8,24	150,48	126,83	141,36	173,08
$[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,76	8,33	164,07	132,63	155,58	180,75
PBE0/NEVPT2	9,57	9,99	165,22	147,87	154,68	188,57
PBE0/A(Gd(III))	8,54	8,53	162,03	136,14	155,15	183,33
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	11,31	10,98	176,17	145,99	157,16	187,72
Expt.	10,41	10,53	159,95	137,78	145,93	173,90

Tabelle A.20: Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS (DFT-Rechnungen auf x2c-QZVPall-s-Level) in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[328]

	$\beta\text{-H}$	$\delta\text{-H}$	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\delta\text{-C}$	COO^-
$[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,62	8,55	163,51	137,63	152,65	183,77
Expt.	8,16	8,24	150,48	126,83	141,36	173,08
$[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,70	8,32	162,76	131,83	154,34	179,85
PBE0/NEVPT2	9,44	9,93	163,98	146,94	153,47	187,45
PBE0/A(Gd(III))	8,51	8,49	160,99	135,10	154,09	182,06
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	11,22	10,99	174,88	145,19	155,84	186,90
Expt.	10,41	10,53	159,95	137,78	145,93	173,90

Tabelle A.21: Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS (DFT-Rechnungen auf x2c-TZVPall-s-Level) in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[328] Die HFC-Tensoren wurden jeweils mit g/g_e im PNMShift-Programm skaliert.

	$\beta\text{-H}$	$\delta\text{-H}$	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\delta\text{-C}$	COO^-
$[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,62	8,55	163,51	137,63	152,65	183,77
Expt.	8,16	8,24	150,48	126,83	141,36	173,08
$[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,62	8,48	162,30	135,18	153,66	181,98
PBE0/NEVPT2	7,27	6,93	158,67	127,99	152,03	180,23
PBE0/A(Gd(III))	8,54	8,54	161,56	136,43	153,55	182,83
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	4,88	5,27	144,52	127,88	148,86	179,26
Expt.	10,41	10,53	159,95	137,78	145,93	173,90

Tabelle A.22: Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[329] 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/A(Gd(III)), 4: PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2.

	La		Ce				
	δ^1	Expt.	δ^1	δ^2	δ^3	δ^4	Expt.
H ^a	5,70	5,33	5,57	5,26	5,62	4,11	7,35
H ^b	1,57	1,40	1,51	0,72	1,48	−0,91	3,86
H ^c	1,59	1,31	1,49	0,10	1,42	−2,60	3,15
H ^d	5,20	4,91	5,08	3,34	5,01	−0,22	9,88
H ^e	1,32	1,17	1,26	−0,60	1,15	−4,17	5,76
H ⁴	7,22	6,76	7,24	7,24	7,21	7,44	6,29
H ⁵	7,92	7,39	7,88	8,22	7,95	8,48	6,59
H ⁶	7,28	6,77	7,28	7,64	7,28	8,33	5,37
H ⁷	8,86	8,03	8,84	9,89	8,96	11,58	4,58

Tabelle A.23: Berechnete ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[329] 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/A(Gd(III)), 4: PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2.

	La		Ce				
	δ^1	Expt.	δ^1	δ^2	δ^3	δ^4	Expt.
C ¹	186,17	172,38	194,51	177,90	188,73	199,38	163,02
C ²	128,46	118,29	124,63	136,13	127,81	134,73	115,24
C ³	179,54	165,83	180,13	178,93	179,36	181,50	149,64
C ⁴	128,14	119,11	127,69	128,81	128,13	128,81	117,74
C ⁵	147,26	135,22	147,59	147,45	147,21	148,30	133,74
C ⁶	128,20	118,80	127,73	129,31	128,22	129,64	117,52
C ⁷	146,27	133,21	146,24	147,87	146,18	149,54	129,34
C ^a	88,97	81,86	88,95	87,53	88,80	85,54	84,66
C ^b	27,74	24,82	27,72	26,97	27,71	25,19	27,41
C ^c	28,79	24,90	28,66	27,30	28,58	24,74	26,99
C ^d	87,83	78,51	88,86	83,25	87,71	80,17	85,02
C ^e	27,85	24,22	27,71	25,82	27,64	21,90	29,30

Tabelle A.24: Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[329] Die HFC-Tensoren wurden jeweils mit g/g_e im PNMShift-Programm skaliert. 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/ $A(\text{Gd(III)})$, 4: PBE0/ $A(\text{Gd(III)})$ /NEVPT2.

	La		Ce				
	δ^1	Expt.	δ^1	δ^2	δ^3	δ^4	Expt.
H ^a	5,70	5,33	5,67	5,85	5,65	6,77	7,35
H ^b	1,57	1,40	1,58	2,26	1,51	3,59	3,86
H ^c	1,59	1,31	1,59	2,64	1,48	4,55	3,15
H ^d	5,20	4,91	5,23	6,64	5,09	9,43	9,88
H ^e	1,32	1,17	1,39	2,92	1,24	5,71	5,76
H ⁴	7,22	6,76	7,22	7,23	7,21	7,03	6,29
H ⁵	7,92	7,39	7,90	7,62	7,94	7,52	6,59
H ⁶	7,28	6,77	7,26	6,97	7,28	6,43	5,37
H ⁷	8,86	8,03	8,81	7,96	8,91	6,79	4,58

Tabelle A.25: Berechnete ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS in ppm im Vergleich mit experimentellen Daten.^[329] Die HFC-Tensoren wurden jeweils mit g/g_e im PNMShift-Programm skaliert. 1: PBE0, 2: PBE0/NEVPT2, 3: PBE0/ $A(\text{Gd(III)})$, 4: PBE0/ $A(\text{Gd(III)})$ /NEVPT2.

	La		Ce				
	δ^1	Expt.	δ^1	δ^2	δ^3	δ^4	Expt.
C ¹	186,17	172,38	189,33	204,22	187,39	178,98	163,02
C ²	128,46	118,29	126,84	116,85	128,22	122,46	115,24
C ³	179,54	165,83	179,64	180,75	179,38	177,63	149,64
C ⁴	128,14	119,11	127,88	126,92	128,08	127,54	117,74
C ⁵	147,26	135,22	147,39	147,54	147,24	146,35	133,74
C ⁶	128,20	118,80	127,97	126,63	128,20	127,05	117,52
C ⁷	146,27	133,21	146,26	144,90	146,28	143,51	129,34
C ^a	88,97	81,86	88,97	90,10	88,84	91,44	84,66
C ^b	27,74	24,82	27,81	28,44	27,76	29,91	27,41
C ^c	28,79	24,90	28,75	29,78	28,64	31,59	26,99
C ^d	87,83	78,51	88,39	93,14	87,79	93,98	85,02
C ^e	27,85	24,22	27,87	29,41	27,73	32,51	29,30

A.10 Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf berechnete paramagnetische Verschiebungen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten paramagnetischen Verschiebungen der verschiedenen in Kap. 7 untersuchten Systeme demonstriert, indem PBE0-Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung gezeigt werden. Bei $[\text{Tp}_2\text{Co}]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ werden zudem auch PBE0/NEVPT2-Ergebnisse gezeigt. Die Abschirmungskonstanten sind zudem aufgeschlüsselt nach den einzelnen Beiträgen angegeben. Die PBE0-Ergebnisse mit ZFS aus A.27, A.29, A.30, sowie die NEVPT2/PBE0-Ergebnisse mit ZFS aus Tab. A.28 und fast alle Ergebnisse aus Tab. A.31 und A.32 stammen aus der SI von Referenz [117]. Ausnahmen stellen die in Kap. A.7 und Kap. A.8 diskutierten Abweichungen von Referenz [117] dar. In den Tabellen A.31 und A.32 finden sich zudem leicht korrigierte Verschiebungen für PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS), da diese in der SI von Referenz [117] versehentlich gegen die mit TPSSh berechneten Abschirmungskonstanten von TMS referenziert wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit neu gezeigten Werte in den Tabellen A.26–A.29 basieren auf Daten, welche von Yannick Franzke zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle A.26: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen der Metallocene in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ berechnet mit PBE0 beträgt 27,33 ppm. Siehe auch Tab. 7.1 und Tab. 7.2.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$					
PBE0 (ZFS)	25,97	259,44	0,45	285,86	258,53
PBE0 (ohne ZFS)	25,97	259,56	0,16	285,69	258,36
Expt.	–	–	–	–	257,44
$[\text{Cp}_2\text{V}]$					
PBE0 (ZFS)	25,78	–368,72	0,38	–342,56	–369,88
PBE0 (ohne ZFS)	25,78	–368,73	–0,17	–343,12	–370,44
Expt.	–	–	–	–	–314,58
$[\text{Cp}_2\text{Cr}]$					
PBE0 (ZFS)	25,75	–340,54	–0,50	–315,29	–342,62
PBE0 (ohne ZFS)	25,75	–340,53	–0,46	–315,25	–342,57
Expt.	–	–	–	–	–316,52
$[\text{Cp}_2\text{Mn}]$					
PBE0 (ZFS)	24,74	15,29	–0,23	39,80	12,48
PBE0 (ohne ZFS)	24,74	15,29	–0,01	40,03	12,70
Expt.	–	–	–	–	–23,06

Tabelle A.27: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz TMS berechnet mit PBE0 beträgt 31,19 ppm. Siehe auch Tab. 7.4. Die Daten für PBE0 (ZFS) sind auch in der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
H-10					
PBE0 (ZFS)	22,40	76,07	-0,27	98,20	-67,0
PBE0 (ohne ZFS)	22,40	76,07	-0,04	98,43	-67,2
Expt.	-	-	-	-	-56
H-11					
PBE0 (ZFS)	23,45	-44,24	-0,02	-20,81	52,0
PBE0 (ohne ZFS)	23,45	-44,24	-0,19	-20,99	52,2
Expt.	-	-	-	-	51,8
H-12					
PBE0 (ZFS)	22,85	112,62	1,16	136,62	-105,4
PBE0 (ohne ZFS)	22,85	112,62	-1,14	134,32	-103,1
Expt.	-	-	-	-	-78
H-26					
PBE0 (ZFS)	22,81	40,60	-0,17	63,24	-32,0
PBE0 (ohne ZFS)	22,81	40,60	0,02	63,43	-32,2
Expt.	-	-	-	-	-15,8
H-27					
PBE0 (ZFS)	23,05	-13,99	-0,05	9,02	22,2
PBE0 (ohne ZFS)	23,05	-13,99	0,01	9,08	22,1
Expt.	-	-	-	-	15,3
H-28					
PBE0 (ZFS)	23,12	16,13	0,19	39,44	-8,2
PBE0 (ohne ZFS)	23,12	16,13	-0,02	39,24	-8,0
Expt.	-	-	-	-	-
CH ₃ -1					
PBE0 (ZFS)	29,47	24,98	-0,00	54,45	-23,3
PBE0 (ohne ZFS)	29,47	24,98	0,28	54,73	-23,5
Expt.	-	-	-	-	27,6
CH ₃ -2					
PBE0 (ZFS)	29,31	93,56	-0,14	122,73	-91,5
PBE0 (ohne ZFS)	29,31	93,56	-0,19	122,68	-91,5
Expt.	-	-	-	-	-41,1

Tabelle A.28: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen von [Tp₂Co] in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz TMS berechnet mit PBE0 beträgt 31,19 ppm. Siehe auch Tab. 7.5. Gezeigt werden zudem Ergebnisse ohne die Verwendung von NEVPT2 für g- und ZFS-Tensor um zu demonstrieren, dass eine reine DFT-Rechnung keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Die Daten für PBE0/NEVPT2 (ZFS) sind auch in der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
3H					
PBE0 (ZFS)	25,16	-30,97	4,28	-1,53	32,7
PBE0 (ohne ZFS)	25,16	-30,97	2,36	-3,45	34,6
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	25,16	-33,50	137,74	129,39	-98,2
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	25,16	-31,16	69,13	63,12	-31,9
Expt.	-	-	-	-	-111,0
4H					
PBE0 (ZFS)	24,91	-40,98	0,35	-15,72	46,9
PBE0 (ohne ZFS)	24,91	-40,98	0,19	-15,88	47,1
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	24,91	-44,34	11,33	-8,09	39,3
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	24,91	-41,24	5,69	-10,64	41,8
Expt.	-	-	-	-	42
5H					
PBE0 (ZFS)	22,73	-30,71	-1,73	-9,70	40,9
PBE0 (ohne ZFS)	22,73	-30,71	-0,96	-8,93	40,1
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	22,73	-33,22	-56,18	-66,67	97,9
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	22,73	-30,90	-28,19	-36,36	67,6
Expt.	-	-	-	-	94,2
BH					
PBE0 (ZFS)	25,17	10,73	-4,21	31,68	-0,5
PBE0 (ohne ZFS)	25,17	10,73	-2,36	33,53	-2,3
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	25,17	11,61	-137,04	-100,27	131,5
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	25,17	10,80	-68,76	-32,80	64,0
Expt.	-	-	-	-	122,0

Tabelle A.29: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz TMS berechnet mit PBE0 beträgt hier 30,87 ppm. Siehe auch Tab. 7.6. Die Daten für PBE0 (ZFS) sind auch in der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
<i>t</i> Bu					
PBE0 (ZFS)	29,71	−77,18	0,63	−46,83	77,7
PBE0 (ohne ZFS)	29,71	−77,19	0,06	−47,42	78,3
Expt.	–	–	–	–	64,0
<i>o</i> -ArH					
PBE0 (ZFS)	25,00	58,17	0,41	83,58	−52,7
PBE0 (ohne ZFS)	25,00	58,19	0,04	83,22	−52,3
Expt.	–	–	–	–	ca. 23
ArCH ₃					
PBE0 (ZFS)	28,73	36,43	−0,55	64,60	−33,7
PBE0 (ohne ZFS)	28,73	36,44	−0,05	65,11	−34,2
Expt.	–	–	–	–	−9,63
<i>p</i> -ArH					
PBE0 (ZFS)	23,96	103,23	−1,37	125,83	−95,0
PBE0 (ohne ZFS)	23,96	103,25	−0,12	127,09	−96,2
Expt.	–	–	–	–	−51,67

Tabelle A.30: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz TMS berechnet mit PBE0 beträgt hier 31,18 ppm. Siehe auch Tab. 7.7. Die Daten für PBE0 (ZFS) und PBE0/NEVPT2 (ZFS) sind auch in der SI von Referenz [117] zu finden.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
Cp^*					
PBE0 (ZFS)	29,51	21,45	0,01	50,97	−19,8
PBE0 (ohne ZFS)	29,51	21,45	0,00	50,96	−19,8
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	29,51	20,95	0,01	50,47	−19,3
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	29,51	20,95	0,00	50,46	−19,3
Expt.	–	–	–	–	−2,5
PMe					
PBE0 (ZFS)	29,21	45,80	−0,11	74,90	−43,7
PBE0 (ohne ZFS)	29,21	45,80	0,03	75,04	−43,9
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	29,21	44,73	−0,18	73,77	−42,6
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	29,21	44,73	−0,08	73,87	−42,7
Expt.	–	–	–	–	−13,4

Tabelle A.31: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ an den Positionen *o*-PPh₃, *m*-PPh₃, *p*-PPh₃, *ax-o*-py und *eq-o*-py in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz TMS berechnet mit PBE0 beträgt hier 31,19 ppm. Siehe auch Tab. 7.8. Die Daten sind auch in der SI von Referenz [117] zu finden, wobei für δ^{Total} mit PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS) leicht korrigierte Werte gezeigt werden (Referenz gegen die TMS-Ergebnisse für PBE0 statt für TPSSh).

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
<i>o</i> -PPh ₃					
PBE0 (ZFS)	22,74	−6,40	−7,39	8,95	22,24
PBE0 (ohne ZFS)	22,74	−11,09	−1,12	10,53	20,66
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	22,74	−2,41	−4,01	16,32	14,87
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	22,74	−9,99	−2,38	10,37	20,82
Expt.	–	–	–	–	18,06
<i>m</i> -PPh ₃					
PBE0 (ZFS)	23,54	−0,74	−2,02	20,78	10,42
PBE0 (ohne ZFS)	23,54	−1,28	−0,31	21,95	9,24
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	23,54	−0,28	−1,01	22,25	8,94
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	23,54	−1,15	−0,57	21,82	9,38
Expt.	–	–	–	–	10,09
<i>p</i> -PPh ₃					
PBE0 (ZFS)	23,42	−2,84	−1,60	18,98	12,22
PBE0 (ohne ZFS)	23,42	−4,93	−0,25	18,24	12,95
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	23,42	−1,07	−0,73	21,62	9,57
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	23,42	−4,44	−0,48	18,50	12,69
Expt.	–	–	–	–	10,88
<i>ax-o</i> -py					
PBE0 (ZFS)	21,97	19,17	−29,67	11,47	19,72
PBE0 (ohne ZFS)	21,97	33,22	−4,78	50,41	−19,22
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	21,97	7,21	−9,31	19,87	11,32
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	21,97	29,90	−7,63	44,24	−13,05
Expt.	–	–	–	–	(−58,59; −76,53)
<i>eq-o</i> -py					
PBE0 (ZFS)	22,93	9,01	1,02	32,95	−1,76
PBE0 (ohne ZFS)	22,93	15,61	0,33	38,86	−7,66
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	22,93	3,39	2,88	29,20	2,00
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	22,93	14,05	7,07	44,04	−12,85
Expt.	–	–	–	–	(−58,59; −76,53)

Tabelle A.32: Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die mit PBE0 berechneten chemischen Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ an den Positionen ax-*m*-py, eq-*m*-py, ax-*p*-py und eq-*p*-py in ppm. Der Orbitalbeitrag der Referenz TMS berechnet mit PBE0 beträgt hier 31,19 ppm. Siehe auch Tab. 7.8. Die Daten sind auch in der SI von Referenz [117] zu finden, wobei für δ^{Total} mit PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS) leicht korrigierte Werte gezeigt werden (Referenz gegen die TMS-Ergebnisse für PBE0 statt für TPSSh).

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{Total}
ax- <i>m</i> -py					
PBE0 (ZFS)	23,27	-11,05	-11,74	0,48	30,72
PBE0 (ohne ZFS)	23,27	-19,15	-1,88	2,25	28,95
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	23,27	-4,16	-4,84	14,27	16,92
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	23,27	-17,24	-4,00	2,04	29,16
Expt.	–	–	–	–	(34,17; 37,18)
eq- <i>m</i> -py					
PBE0 (ZFS)	24,19	-9,21	-3,33	11,65	19,54
PBE0 (ohne ZFS)	24,19	-15,97	-0,41	7,82	23,38
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	24,19	-3,47	-1,40	19,33	11,87
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	24,19	-14,37	1,41	11,23	19,96
Expt.	–	–	–	–	(34,17; 37,18)
ax- <i>p</i> -py					
PBE0 (ZFS)	22,93	9,35	-9,96	22,32	8,87
PBE0 (ohne ZFS)	22,93	16,21	-1,59	37,55	-6,36
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	22,93	3,52	-4,52	21,93	9,27
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	22,93	14,59	-3,65	33,86	-2,67
Expt.	–	–	–	–	(-46,88; -77,66)
eq- <i>p</i> -py					
PBE0 (ZFS)	23,52	-7,76	-2,46	13,30	17,89
PBE0 (ohne ZFS)	23,52	-13,44	-0,31	9,77	21,42
PBE0/NEVPT2 (ZFS)	23,52	-2,92	-1,06	19,55	11,65
PBE0/NEVPT2 (ohne ZFS)	23,52	-12,10	0,98	12,40	18,79
Expt.	–	–	–	–	(-46,88; -77,66)

A.11 PSO-Beitrag zu den HFC-Konstanten der Übergangsmetalle

In Tab. A.33 werden die PSO-Beiträge zu den in Tab. 8.1 untersuchten Methoden und Molekülen aufgelistet. Diese wurden mit den gleichen Rechenparametern erhalten, wobei der SNSO-Ansatz (Gl. (2.127)) für die Spin-Bahn-Störung verwendet wurde. Die Stromdichteantwort wurde für die mGGAs und lokalen Hybridfunktionale berücksichtigt. Die sich aus der Summe der Werte in Tab. 8.1 und Tab. A.33 ergebenden gesamten HFC-Konstanten im Vergleich zu den Experimentalwerten sind in Tab. A.34 aufgelistet. Dabei wird der gleiche Farbcode zur Veranschaulichung der Genauigkeit der Ergebnisse wie in Tab. 8.1 genutzt. Für die Moleküle ScO, TiF₃ und MnF ist der PSO-Beitrag klein, und zwar sowohl in absoluten Zahlen als auch im Vergleich zur gesamten HFC-Konstante. Bei MnO₃ sind die absoluten Werte etwas größer, allerdings klein gegen die gesamte Konstante. Die Beiträge zu [Mn(CO)₅] und [Fe(CO)₅]⁺ sind zwar klein, wirken sich aufgrund der kleinen HFC-Konstanten besonders für [Fe(CO)₅]⁺ aber stärker auf die prozentuale Abweichung aus. Trotzdem wird für die kompletten isotropen HFC-Konstanten in Tab. A.34 unter Berücksichtigung des PSO-Beitrags ein sehr ähnliches Bild erhalten wie für die rein skalaren Beiträge, welche in Tab. 8.1 diskutiert werden.

Tabelle A.33: In Tab. 8.1 vernachlässigte PSO-Beiträge zu den mit KS-DFT berechneten isotropen HFC-Konstanten der Übergangsmetalle in MHz.

	ScO	TiF ₃	MnF	MnO ₃	[Mn(CO) ₅]	[Fe(CO) ₅] ⁺
HF	-1,4	5,5	-1,9	-39,9	9,3	4,0
BP86	-0,6	2,3	-3,3	-16,5	2,0	1,6
BLYP	-0,5	2,3	-3,2	-16,5	2,2	1,7
PBE	-0,5	2,3	-3,2	-17,0	2,2	1,7
TPSS	-0,6	2,1	-3,2	-15,5	1,8	1,6
r ² SCAN	-0,8	2,5	-3,6	-18,4	1,5	1,6
PBE0	-0,6	3,2	-3,0	-19,4	1,8	2,4
TPSSh	-0,6	2,4	-3,1	-16,4	1,7	1,8
r ² SCANh	-0,9	2,8	-3,5	-19,8	1,3	1,8
LC-ωPBE	-0,9	3,3	-3,0	-14,2	4,8	2,6
LH14t-calPBE	-0,7	3,1	-3,4	-17,0	2,9	2,4
LH20t	-0,6	3,7	-2,5	-15,6	3,6	2,8
TMHF	-0,6	3,3	-2,6	-15,2	4,1	2,5

Tabelle A.34: Isotrope HFC-Konstanten der Übergangsmetalle aus Tab. 8.1 in MHz unter Berücksichtigung des PSO-Beitrags im Vergleich zu den experimentellen Werten, welche in Referenz [345] gesammelt wurden. Es wird die Farbcodierung für die Abweichung von den experimentellen Ergebnissen aus Tab. 8.1 genutzt: Grün (unter 3%), blaugrün (unter 6%), gelb (unter 9%), orange (unter 12%), rot (unter 15%), violett (15% und größer). Für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ werden aufgrund der kleinen Werte absolute Abweichungen für die Farbmarkierungen genutzt: Grün (unter 3 MHz), blaugrün (unter 6 MHz), gelb (unter 9 MHz), orange (unter 12 MHz), rot (unter 15 MHz), violett (15 MHz und größer).

	ScO	TiF ₃	MnF	MnO ₃	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$
HF	1567	−110	271	1208	262	−14
BP86	1935	−218	488	1835	14	2
BLYP	2015	−222	517	1881	21	4
PBE	1872	−214	475	1827	12	2
TPSS	1762	−202	477	1777	17	3
r ² SCAN	1831	−221	518	1759	28	7
PBE0	1834	−181	431	1446	1	−2
TPSSh	1757	−190	459	1653	12	2
r ² SCANh	1841	−208	500	1626	23	5
LC-ωPBE	1862	−181	483	1634	35	4
LH14t-calPBE	1946	−189	461	1604	7	−1
LH20t	1898	−176	439	1532	5	−1
TMHF	1889	−192	502	1660	45	7
Expt.	1947	−185	442	1613	6	−2

A.12 Effekt von COSMO auf die HFC der Lanthanidkomplexe

In Tab. A.35 wird der Einfluss von COSMO auf die in Tab. 8.2 gezeigten HFC-Konstanten, welche mit KS-DFT und darauf aufbauend mit RPA berechnet wurden, untersucht. Bei den eigentlichen RPA-Rechnungen wurde COSMO in keinem der Fälle berücksichtigt. Auf die RPA-Ergebnisse hat die Nutzung von COSMO bei Berechnung der KS-Referenz fast keinen Einfluss. Die größten Abweichungen liegen etwa bei 5 MHz. Bei den KS-Rechnungen führt die Nutzung von COSMO abhängig vom Molekül zu unterschiedlich großen Änderungen, wie sich am Beispiel von PBE0 zeigt. Die absoluten Abweichungen sind hier 2 MHz für $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, 70 MHz für $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ (der größte beobachtete Effekt in dieser Tabelle) und 16 MHz für $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$. Für $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$ und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ sind damit die Effekte von COSMO auf die KS-Referenz vernachlässigbar im Rahmen der Genauigkeit von DFT, bei $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ ist er immer noch geringfügig.

Um eine Abschätzung für die mögliche Größenordnung des COSMO-Effektes auf die RPA-Rechnungen zu erhalten, wurden MP2-Rechnungen komplett ohne COSMO, MP2-Rechnungen mit COSMO nur für den HF-Teil und MP2-Rechnungen mit vollem Einbezug von COSMO (im *Perturbation-Theory-on-Energy*-Ansatz) durchgeführt an $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$, welches den größten COSMO-Effekt mit KS-DFT aufweist. Die jeweiligen HFC-Konstanten sind 2589 MHz, 2542 MHz

und 2474 MHz. Damit führt die Inklusion von COSMO insgesamt zu einer Verringerung der HFC-Konstante um 115 MHz, wobei eine Reduktion um 47 MHz durch die Berücksichtigung von COSMO im HF-Teil entsteht. Insgesamt ergibt sich durch die volle Berücksichtigung von COSMO mit MP2 ein Effekt, welcher unter 5% der experimentellen Referenz liegt. Es ist entsprechend keine qualitative Änderung der diskutierten Ergebnisse zu erwarten.

Tabelle A.35: Berechnete isotrope HFC-Konstanten für die Zentralatome der drei La(II)- und Lu(II)-Moleküle $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$, und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$ aus Tab. 8.2 in MHz. Verglichen werden Ergebnisse, bei denen COSMO für die KS-Referenz genutzt wurde (links), mit Ergebnissen, bei denen COSMO nicht verwendet wurde (rechts). Bei den eigentlichen RPA-Rechnungen wurde COSMO nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse mit COSMO wurden bereits in Tab. 8.2 gezeigt. Experimentelle Ergebnisse (Expt.) stammen aus Referenz [348].

	$[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$		$[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$		$[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$	
	COSMO	ohne COSMO	COSMO	ohne COSMO	COSMO	ohne COSMO
PBE	1772	1768	2218	2278	3184	3165
TPSS	1753	1751	2258	2316	3174	3158
r ² SCAN	1785	1782	2367	2425	3242	3226
PBE0	1827	1825	2257	2327	3257	3241
RPA@PBE	2016	2020	2437	2440	3369	3374
RPA@TPSS	1998	2000	2418	2417	3334	3336
RPA@r ² SCAN	1986	1987	2400	2398	3335	3335
RPA@PBE0	2013	2013	2468	2463	3387	3389
Expt.	1840		2443		3467	

A.13 Abschirmungskonstanten zu Kap. 9

Tabelle A.36: Die ohne COSMO berechneten Abschirmungskonstanten der Referenzen Ferrocen und TMS für die ¹H-Verschiebungen in Kap. 9 in ppm. 1: TMS optimiert mit COSMO (Permittivität von 4,8 für Chloroform), verwendet für $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ in Tab. 9.6, 2: TMS optimiert mit COSMO (Permittivität von 2,28 für Benzol), verwendet für $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ in Tab. 9.8, 3: TMS optimiert mit COSMO (Permittivität von 21,01 für Aceton), verwendet für $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ in Tab. 9.10.

	$\sigma^{\text{orb}}([\text{Cp}_2\text{Fe}])$	$\sigma^{\text{orb}}(\text{TMS}^1)$	$\sigma^{\text{orb}}(\text{TMS}^2)$	$\sigma^{\text{orb}}(\text{TMS}^3)$
KT3	27,47	31,35	31,02	31,35
PBE	27,26	31,16	30,83	31,15
BH&HLYP	27,94	31,42	31,09	31,41
PBE0	27,45	31,22	30,89	31,21

Tabelle A.37: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.3 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz Ferrocen.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	26,12	373,63	0,02	399,77
PBE	25,88	282,01	0,13	308,02
BH&HLYP	26,62	224,64	1,02	252,28
PBE0	26,10	259,63	0,44	286,17
KT3/RPA	26,12	229,81	0,07	256,01
PBE/RPA	25,88	260,75	0,05	286,69
BH&HLYP/RPA	26,62	253,37	0,49	280,48
PBE0/RPA	26,10	262,66	0,18	288,93

Tabelle A.38: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.3 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz Ferrocen.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	26,01	-435,58	0,39	-409,18
PBE	25,72	-394,21	0,42	-368,06
BH&HLYP	26,26	-351,35	0,36	-324,73
PBE0	25,90	-371,07	0,38	-344,79
KT3/RPA	26,01	-308,40	0,38	-282,01
PBE/RPA	25,72	-331,24	0,43	-305,09
BH&HLYP/RPA	26,26	-336,46	0,40	-309,80
PBE0/RPA	25,90	-335,27	0,39	-308,97

Tabelle A.39: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.3 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz Ferrocen.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	26,20	-423,18	-0,36	-397,35
PBE	25,85	-370,57	-0,42	-345,14
BH&HLYP	25,92	-305,82	-0,66	-280,56
PBE0	25,86	-341,05	-0,50	-315,69
KT3/RPA	26,20	-279,33	-0,36	-253,49
PBE/RPA	25,85	-304,88	-0,46	-279,49
BH&HLYP/RPA	25,92	-323,77	-0,76	-298,61
PBE0/RPA	25,86	-321,10	-0,55	-295,79

Tabelle A.40: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.3 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz Ferrocen.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	25,10	63,40	0,04	88,53
PBE	24,81	7,57	-0,30	32,07
BH&HLYP	25,11	30,42	-0,31	55,21
PBE0	24,85	13,80	-0,23	38,42
KT3/RPA	25,10	3,39	0,04	28,53
PBE/RPA	24,81	27,27	-0,31	51,77
BH&HLYP/RPA	25,11	20,93	-0,33	45,71
PBE0/RPA	24,85	21,71	-0,23	46,33

Tabelle A.41: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.3 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz Ferrocen.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
KT3	27,12	82,30	0,11	109,53
PBE	27,01	71,31	0,14	98,45
BH&HLYP	27,51	38,31	0,50	66,32
PBE0	27,11	50,47	0,29	77,87
KT3/RPA	27,12	64,78	0,05	91,95
PBE/RPA	27,01	67,51	0,05	94,57
BH&HLYP/RPA	27,51	43,15	0,34	71,00
PBE0/RPA	27,11	60,27	0,14	87,52

Tabelle A.42: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.6 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^{*\text{Q}}\text{CrCl}_2]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz TMS.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
	H-10				H-11			
KT3	23,39	132,80	-0,30	155,89	24,18	-61,45	-0,07	-37,34
PBE	23,08	123,96	-0,38	146,67	23,80	-56,45	-0,10	-32,75
BH&HLYP	22,88	85,52	-0,28	108,12	24,01	-65,72	-0,04	-41,75
PBE0	22,80	79,84	-0,28	102,36	23,73	-50,25	-0,05	-26,57
KT3/RPA	23,39	6,71	-0,20	29,91	24,18	-17,91	-0,04	6,22
PBE/RPA	23,08	20,61	-0,21	43,48	23,80	-26,77	-0,09	-3,06
BH&HLYP/RPA	22,88	35,83	-0,23	58,49	24,01	-14,45	0,01	9,57
PBE0/RPA	22,80	50,28	-0,24	72,83	23,73	-28,49	-0,03	-4,78
	H-12				H-26			
KT3	22,91	187,14	0,71	210,77	23,65	51,23	-0,14	74,75
PBE	22,73	150,59	0,60	173,93	23,31	41,13	-0,16	64,28
BH&HLYP	23,07	105,40	1,19	129,66	23,34	49,98	-0,20	73,12
PBE0	22,69	116,45	0,99	140,12	23,14	39,02	-0,17	62,00
KT3/RPA	22,91	20,97	0,74	44,63	23,65	0,48	-0,12	24,02
PBE/RPA	22,73	52,47	0,65	75,86	23,31	8,62	-0,13	31,80
BH&HLYP/RPA	23,07	72,95	1,22	97,24	23,34	5,13	-0,14	28,34
PBE0/RPA	22,69	78,44	1,00	102,13	23,14	19,61	-0,15	42,60
	H-27				H-28			
KT3	23,78	-6,44	-0,03	17,31	23,82	17,90	0,18	41,89
PBE	23,39	-3,58	-0,03	19,78	23,46	19,00	0,20	42,66
BH&HLYP	23,59	-32,81	-0,06	-9,27	23,53	32,83	0,19	56,56
PBE0	23,32	-15,20	-0,05	8,07	23,33	17,10	0,19	40,61
KT3/RPA	23,78	-8,55	-0,03	15,20	23,82	-0,93	0,17	23,05
PBE/RPA	23,39	-10,72	-0,04	12,63	23,46	0,70	0,18	24,35
BH&HLYP/RPA	23,59	9,68	-0,06	33,22	23,53	-10,30	0,15	13,39
PBE0/RPA	23,32	-4,59	-0,05	18,68	23,33	4,22	0,18	27,73
	CH ₃ -1				CH ₃ -2			
KT3	29,61	10,71	0,05	40,38	29,44	97,96	-0,18	127,22
PBE	29,42	-36,31	0,10	-6,78	29,27	39,08	-0,24	68,11
BH&HLYP	29,70	2,86	-0,00	32,55	29,60	67,80	-0,15	97,25
PBE0	29,51	4,39	0,03	33,93	29,38	76,39	-0,17	105,59
KT3/RPA	29,61	-18,05	0,04	11,61	29,44	38,99	-0,19	68,24
PBE/RPA	29,42	-7,19	0,10	22,33	29,27	57,22	-0,25	86,23
BH&HLYP/RPA	29,70	31,29	-0,00	60,99	29,60	86,59	-0,15	116,04
PBE0/RPA	29,51	9,61	0,02	39,15	29,38	71,97	-0,18	101,18

Tabelle A.43: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.8 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz TMS.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
	<i>t</i> Bu				<i>o</i> -ArH			
KT3	29,84	-75,87	0,53	-45,50	25,40	74,52	0,29	100,21
PBE	29,59	-86,17	0,56	-56,02	25,05	40,97	0,33	66,35
BH&HLYP	29,97	-86,36	0,85	-55,54	25,29	97,36	0,72	123,37
PBE0	29,72	-77,09	0,63	-46,74	25,02	58,53	0,41	83,96
KT3/RPA	29,84	-66,92	0,54	-36,54	25,40	24,84	0,28	50,51
PBE/RPA	29,59	-68,18	0,57	-38,02	25,05	35,08	0,30	60,42
BH&HLYP/RPA	29,97	-67,00	0,88	-36,16	25,29	16,73	0,34	42,37
PBE0/RPA	29,72	-68,69	0,64	-38,33	25,02	39,81	0,33	65,17
	ArCH ₃				<i>p</i> -ArH			
KT3	28,92	25,11	-0,46	53,57	24,45	124,05	-1,19	147,30
PBE	28,70	17,87	-0,47	46,10	24,12	94,71	-1,23	117,60
BH&HLYP	28,95	66,96	-0,76	95,15	24,26	138,62	-2,08	160,80
PBE0	28,76	36,45	-0,55	64,65	24,04	103,03	-1,37	125,71
KT3/RPA	28,92	14,10	-0,48	42,54	24,45	52,07	-1,01	75,51
PBE/RPA	28,70	17,99	-0,50	46,18	24,12	66,91	-1,07	89,95
BH&HLYP/RPA	28,95	-1,88	-0,78	26,29	24,26	52,95	-1,53	75,68
PBE0/RPA	28,76	17,19	-0,57	45,38	24,04	74,60	-1,24	97,40

Tabelle A.44: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 9.10 gezeigten ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ in ppm. Siehe Tab. A.36 für die Referenz TMS.

	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}
	Cp [*]				PMe			
KT3	29,72	11,05	0,01	40,78	29,47	46,32	-0,08	75,71
PBE	29,55	-12,04	0,01	17,52	29,25	35,96	-0,09	65,12
BH&HLYP	29,78	24,16	0,00	53,94	29,60	42,48	-0,11	71,97
PBE0	29,61	13,71	0,00	43,32	29,35	44,51	-0,10	73,76
KT3/RPA	29,72	-2,26	0,00	27,46	29,47	31,54	-0,08	60,93
PBE/RPA	29,55	4,04	0,00	33,59	29,25	35,61	-0,09	64,77
BH&HLYP/RPA	29,78	17,89	0,00	47,67	29,60	39,92	-0,11	69,41
PBE0/RPA	29,61	9,21	0,00	38,82	29,35	36,92	-0,11	66,17

A.14 Abschirmungskonstanten zu Kap. 10

Tabelle A.45: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 10.1 gezeigten ^1H -Verschiebungen in ppm.

	CH_4	HF	HCl	HBr	HI
1c-HF	31,48	28,36	30,33	30,56	31,00
1c-PBE	31,39	30,07	31,25	31,53	31,81
1c-PBE0	31,35	29,52	30,84	31,08	31,37
1c-LC- ω PBE	31,34	29,47	30,71	30,98	31,24
1c-MP2	31,29	29,04	30,49	30,65	30,91
2c-HF	31,48	28,49	31,25	35,83	46,97
2c-PBE	31,38	30,19	32,07	36,15	44,72
2c-PBE0	31,35	29,64	31,65	35,63	44,28
2c-LC- ω PBE	31,33	29,58	31,52	35,69	44,73

Tabelle A.46: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 10.2 gezeigten ^{13}C -Verschiebungen in ppm.

	TMS	OCN^-	SCN^-	SeCN^-	TeCN^-
1c-HF	193,3	55,3	41,1	37,9	36,8
1c-PBE	184,1	57,3	54,3	51,9	53,0
1c-PBE0	188,0	56,8	50,2	47,3	47,5
1c-LC- ω PBE	192,5	55,3	45,7	42,7	42,8
1c-MP2	197,2	67,4	67,5	68,0	70,5
2c-HF	194,4	56,8	46,3	66,0	124,6
2c-PBE	185,2	58,6	58,5	73,7	115,5
2c-PBE0	189,1	58,1	54,5	70,0	113,4
2c-LC- ω PBE	193,6	56,7	50,3	66,7	112,0

Tabelle A.47: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 10.3 gezeigten ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen in ppm.

	TMS		$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-HF	31,95	193,33	31,68	188,84	31,66	188,39	31,80	189,30
1c-PBE	31,43	184,06	31,03	177,53	31,02	177,13	31,13	178,34
1c-PBE0	31,50	187,98	31,14	182,05	31,13	181,65	31,25	182,73
1c-LC- ω PBE	31,56	192,47	31,27	187,75	31,26	187,44	31,38	188,28
1c-MP2	31,52	197,15	31,17	190,98	31,15	190,51	31,27	191,53
2c-HF	31,94	194,35	31,62	189,68	31,41	188,46	31,73	190,34
2c-PBE	31,41	185,21	30,94	178,40	30,68	176,64	31,03	179,38
2c-PBE0	31,48	189,10	31,05	182,96	30,82	181,47	31,15	183,82
2c-LC- ω PBE	31,55	193,57	31,18	188,76	30,96	187,66	31,29	189,49

Tabelle A.48: Die Abschirmungskonstanten zu den in Tab. 10.4 gezeigten ^{29}Si -Verschiebungen in ppm.

	TMS	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$
1c-HF	386,31	380,73	375,45	381,39
1c-PBE	325,42	312,98	306,43	314,91
1c-PBE0	343,58	333,74	327,68	335,34
1c-LC- ω PBE	347,13	344,13	339,10	345,29
1c-MP2	366,13	355,68	349,40	356,52
2c-HF	377,04	388,30	398,14	393,65
2c-PBE	316,00	322,23	333,44	328,28
2c-PBE0	334,19	342,22	353,27	348,01
1c-LC- ω PBE	337,88	352,66	362,59	358,51

A.15 Effekt von COSMO auf verschiedene NMR-Verschiebungen

In diesem Kapitel wird der Einfluss von COSMO im HF-/DFT-Rahmen auf die paramagnetischen NMR-Verschiebungen von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ aus Kap. 7.5, sowie auf die Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- , TeCN^- , $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ aus Kap. 10 betrachtet. Für das Molekül $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ werden hierzu Ergebnisse ohne COSMO in Tab. A.49 aufgelistet. Die Differenzen zu Rechnungen mit COSMO (Permittivität 80,1, gaußförmige Ladungen) sind in Tab. A.50 gezeigt. Für die Moleküle aus Kap. 10 werden jeweils die Abschirmungskonstanten und chemischen Verschiebungen mit COSMO (unendliche Permittivität, gaußförmige Ladungen), sowie die Differenzen zu den Rechnungen ohne COSMO aus Kap. 10 aufgelistet.

Es zeigt sich insgesamt ein sichtbarer Einfluss von COSMO auf die Ergebnisse, welcher teils sehr klein, teils größer ausfällt. Für die Orbitalbeiträge der hoch geladenen Moleküle $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ergeben sich besonders für die Kohlenstoffpositionen größere Änderungen (siehe

Tab. A.50). Für δ -C wird dabei die größte absolute Änderung von über 10 ppm beobachtet. Bei einer Referenzierung gegen DSS führt das zu einer merklichen Änderung der Verschiebung, wie in Tab. A.52 zu sehen. Dabei zeigt sich im Vergleich von Tab. A.19 und Tab. A.51, dass mit COSMO die Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ an δ -H und α -C besser beschrieben werden, während die anderen berechnete Verschiebungen ohne COSMO näher am experimentellen Wert liegen. Die Abweichungen vom Experiment scheinen allerdings mit COSMO etwas systematischer zu sein. Der Effekt auf δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ist kleiner und bleibt in allen Fällen unter 2 ppm, da sich der COSMO-Effekt auf die Orbitalbeiträge von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ in großen Teilen kompensiert.

Für die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der Bi-/Sb-Verbindungen (Tab. A.58) liegen alle Änderungen unter 1 ppm. Ein etwas größerer Einfluss zeigt sich für die ^{29}Si -Verschiebungen derselben Verbindungen (Tab. A.61), bei denen sich für 2c-PBE bei $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ die maximale Abweichung von 3,5 ppm ergibt. Dies führt hier allerdings zu einer schlechteren Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert im Vergleich zu Tab. 10.4. Auch die 2c-PBE0 -Rechnung weicht mit COSMO stärker vom Experiment ab, während die Übereinstimmung für 2c-HF und $2\text{c-LC}\omega\text{PBE}$ besser wird. Einen großen Effekt hat COSMO auf Cyanat und die entsprechenden Verbindungen mit den schwereren Chalkogenen (Tab. A.55), und zwar ansteigend mit der Ordnungszahl des Chalkogens. Hier wird für 2c-HF bei TeCN^- eine Änderung von 9,6 ppm beobachtet und damit die Übereinstimmung zum Experiment im Vergleich zu Tab. 10.2 verbessert. Auch die 2c-PBE -, 2c-PBE0 - und $2\text{c-LC}\omega\text{PBE}$ -Ergebnisse ändern sich mit jeweils 7,8 ppm, 7,6 ppm und 6,7 ppm deutlich, sodass hier anders als in Tab. 10.2 2c-PBE die bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Allerdings führt auch hier COSMO zu keiner systematischen Verbesserung der Ergebnisse. So wird für das Molekül TeCN^- eine besser Übereinstimmung für 2c-PBE und 2c-HF bei einer Verschlechterung für 2c-PBE0 und $2\text{c-LC}\omega\text{PBE}$ erhalten. Auch innerhalb einer Methode ergibt sich kein klares Bild, da für 2c-HF lediglich die Verschiebung von TeCN^- in die richtige Richtung korrigiert wird. Zusammenfassend legen die Ergebnisse nahe, dass die Nutzung von COSMO gewisse Änderungen der berechneten NMR-Verschiebungen hervorruft, die dann abhängig von der Methode die Abweichungen von Experimentalwerten verkleinern oder vergrößern können.

Tabelle A.49: Einzelne Beiträge zu den paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$. $\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$ ist der mit PBE0 berechnete Orbitalbeitrag des La-Komplexes. Die Rechnungen erfolgten ohne COSMO. Expt. gibt die experimentellen Differenzen^[328] zwischen den Verschiebungen des Ce- und des La-Moleküls an.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{para}
$\beta\text{-H}$						
PBE0	23,66	23,78	-0,30	-0,02	23,47	0,19
PBE0/NEVPT2	23,66	23,78	0,43	-0,99	23,22	0,43
PBE0/A(Gd(III))	23,66	23,78	-0,01	-0,05	23,73	-0,07
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	23,66	23,78	0,01	-2,58	21,21	2,45
Expt.	-	-	-	-	-	2,25
$\delta\text{-H}$						
PBE0	24,28	24,27	0,43	-0,02	24,68	-0,39
PBE0/NEVPT2	24,28	24,27	-0,62	-0,96	22,68	1,61
PBE0/A(Gd(III))	24,28	24,27	0,07	-0,04	24,29	-0,01
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	24,28	24,27	-0,10	-2,28	21,88	2,40
Expt.	-	-	-	-	-	2,29
$\alpha\text{-C}$						
PBE0	21,36	23,40	-0,54	-0,04	22,83	-1,46
PBE0/NEVPT2	21,36	23,40	0,78	-2,21	21,98	-0,62
PBE0/A(Gd(III))	21,36	23,40	1,13	-0,22	24,32	-2,96
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	21,36	23,40	-1,65	-11,59	10,17	11,19
Expt.	-	-	-	-	-	9,47
$\beta\text{-C}$						
PBE0	59,80	60,32	6,55	-0,03	66,84	-7,04
PBE0/NEVPT2	59,80	60,32	-9,52	-1,71	49,10	10,70
PBE0/A(Gd(III))	59,80	60,32	2,25	-0,09	62,48	-2,69
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	59,80	60,32	-3,27	-4,78	52,27	7,52
Expt.	-	-	-	-	-	10,95
$\delta\text{-C}$						
PBE0	47,31	46,62	-1,85	-0,04	44,73	2,58
PBE0/NEVPT2	47,31	46,62	2,69	-2,04	47,27	0,04
PBE0/A(Gd(III))	47,31	46,62	-1,05	-0,07	45,50	1,81
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	47,31	46,62	1,52	-3,89	44,25	3,06
Expt.	-	-	-	-	-	4,57
COO^-						
PBE0	9,04	9,63	2,98	0,02	12,63	-3,59
PBE0/NEVPT2	9,04	9,63	-4,32	1,09	6,40	2,64
PBE0/A(Gd(III))	9,04	9,63	1,01	-0,03	10,61	-1,58
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	9,04	9,63	-1,47	-1,75	6,41	2,63
Expt.	-	-	-	-	-	0,82

Tabelle A.50: Änderungen der Beiträgen zu den paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit der Verwendung von COSMO in ppm. Hierfür wurden die Werte aus Tab. A.49 (kein COSMO) von den Werten aus Tab. A.11 (COSMO) abgezogen.

	$\sigma^{\text{orb}}(\text{La})$	σ^{orb}	σ^{FC}	σ^{PC}	σ^{Total}	δ^{para}
$\beta\text{-H}$						
PBE0	-0,75	-0,83	0,17	0,03	-0,63	-0,12
PBE0/NEVPT2	-0,75	-0,83	-0,24	-0,05	-1,13	0,38
PBE0/A(Gd(III))	-0,75	-0,83	0,05	0,08	-0,71	-0,04
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	-0,75	-0,83	-0,07	-0,00	-0,90	0,15
$\delta\text{-H}$						
PBE0	-1,31	-1,33	-0,16	0,03	-1,46	0,15
PBE0/NEVPT2	-1,31	-1,33	0,23	0,02	-1,08	-0,23
PBE0/A(Gd(III))	-1,31	-1,33	0,01	0,07	-1,25	-0,05
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	-1,31	-1,33	-0,01	-0,00	-1,34	0,03
$\alpha\text{-C}$						
PBE0	4,74	4,18	-0,24	0,08	4,02	0,72
PBE0/NEVPT2	4,74	4,18	0,34	-0,86	3,66	1,08
PBE0/A(Gd(III))	4,74	4,18	-0,26	0,38	4,30	0,44
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	4,74	4,18	0,38	-0,00	4,56	0,18
$\beta\text{-C}$						
PBE0	-7,82	-8,03	-1,08	0,06	-9,06	1,24
PBE0/NEVPT2	-7,82	-8,03	1,64	-0,03	-6,42	-1,39
PBE0/A(Gd(III))	-7,82	-8,03	-0,09	0,16	-7,97	0,15
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	-7,82	-8,03	0,16	0,03	-7,85	0,03
$\delta\text{-C}$						
PBE0	-10,35	-10,25	0,73	0,06	-9,46	-0,89
PBE0/NEVPT2	-10,35	-10,25	-1,07	0,19	-11,13	0,78
PBE0/A(Gd(III))	-10,35	-10,25	0,15	0,13	-9,97	-0,38
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	-10,35	-10,25	-0,23	0,00	-10,48	0,13
COO^-						
PBE0	-3,20	-3,35	0,52	-0,03	-2,87	-0,33
PBE0/NEVPT2	-3,20	-3,35	-0,71	-0,18	-4,24	1,04
PBE0/A(Gd(III))	-3,20	-3,35	0,23	0,06	-3,07	-0,13
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	-3,20	-3,35	-0,32	-0,02	-3,70	0,50

Tabelle A.51: ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS (DFT-Rechnungen auf x2c-TZVPall-s-Level) in ppm im Vergleich zu experimentellen Daten.^[328] Berechnet ohne COSMO. Die Abschirmungskonstanten der Referenz ohne COSMO sind jeweils 31,68 ppm für ^1H und 188,31 ppm für ^{13}C .

	$\beta\text{-H}$	$\delta\text{-H}$	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\delta\text{-C}$	COO^-
$[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,02	7,39	166,95	128,51	141,00	179,27
Expt.	8,16	8,24	150,48	126,83	141,36	173,08
$[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	8,21	7,00	165,48	121,47	143,58	175,68
PBE0/NEVPT2	8,45	9,00	166,33	139,21	141,04	181,91
PBE0/A(Gd(III))	7,95	7,39	163,99	125,82	142,81	177,69
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	10,47	9,80	178,14	136,03	144,05	181,90
Expt.	10,41	10,53	159,95	137,78	145,93	173,90

Tabelle A.52: Änderungen der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit der Verwendung von COSMO in ppm. Hierfür wurden die Werte aus Tab. A.51 (kein COSMO) von den Werten aus Tab. A.19 (COSMO) abgezogen.

	$\beta\text{-H}$	$\delta\text{-H}$	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\delta\text{-C}$	COO^-
$[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	0,60	1,16	-3,44	9,12	11,65	4,50
$[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$						
PBE0	0,49	1,31	-2,72	10,36	10,77	4,17
PBE0/NEVPT2	0,99	0,93	-2,35	7,73	12,44	5,54
PBE0/A(Gd(III))	0,56	1,11	-3,00	9,27	11,28	4,37
PBE0/A(Gd(III))/NEVPT2	0,75	1,19	-3,26	9,15	11,79	5,00

Tabelle A.53: Mit COSMO berechnete ^{13}C -Abschirmungskonstanten für die Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- in ppm.

	TMS	OCN^-	SCN^-	SeCN^-	TeCN^-
1c-HF	194,5	54,0	37,9	34,5	31,9
1c-PBE	185,3	56,6	51,1	48,2	47,5
1c-PBE0	189,2	55,8	47,1	43,8	42,4
1c-LC ω PBE	193,7	54,3	42,9	39,7	38,6
2c-HF	195,5	55,5	43,1	62,0	116,1
2c-PBE	186,5	57,8	55,3	69,7	109,0
2c-PBE0	190,4	57,1	51,5	66,2	107,1
2c-LC ω PBE	194,8	55,6	47,5	63,5	106,5

Tabelle A.54: Mit COSMO berechnete ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- relativ zu TMS in ppm im Vergleich zu den in Referenz [356] gesammelten experimentellen Daten.^[356,359,360]

	OCN^-	SCN^-	SeCN^-	TeCN^-
1c-HF	140,5	156,6	160,0	162,6
1c-PBE	128,8	134,2	137,1	137,8
1c-PBE0	133,4	142,2	145,4	146,8
1c-LC ω PBE	139,4	150,7	153,9	155,1
2c-HF	140,0	152,4	133,5	79,4
2c-PBE	128,7	131,1	116,8	77,5
2c-PBE0	133,2	138,9	124,2	83,3
2c-LC ω PBE	139,1	147,3	131,3	88,2
Expt.	129,7	134,0	120,7	77,8

Tabelle A.55: Änderungen der ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- mit der Verwendung von COSMO in ppm. Hierfür wurden die Werte aus Tab. 10.2 (kein COSMO) von den Werten aus Tab. A.54 (COSMO) abgezogen.

	OCN^-	SCN^-	SeCN^-	TeCN^-
1c-HF	2,4	4,3	4,5	6,0
1c-PBE	2,0	4,4	5,0	6,7
1c-PBE0	2,2	4,3	4,8	6,3
1c-LC ω PBE	2,2	4,0	4,2	5,4
2c-HF	2,5	4,3	5,2	9,6
2c-PBE	2,0	4,4	5,2	7,8
2c-PBE0	2,2	4,3	5,0	7,6
2c-LC ω PBE	2,2	4,0	4,4	6,7

Tabelle A.56: Mit COSMO berechnete Abschirmungskonstanten für die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ in ppm.

	TMS		$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-HF	31,93	194,46	31,65	190,04	31,63	189,58	31,72	190,12
1c-PBE	31,41	185,31	30,98	178,75	30,97	178,35	31,03	178,92
1c-PBE0	31,47	189,22	31,08	183,27	31,07	182,88	31,14	183,38
1c-LC ω PBE	31,53	193,65	31,20	188,92	31,20	188,61	31,26	188,95
2c-HF	31,93	195,52	31,58	190,89	31,39	189,71	31,65	191,15
2c-PBE	31,40	186,46	30,89	179,63	30,64	177,95	30,92	179,97
2c-PBE0	31,46	190,35	31,00	184,19	30,77	182,77	31,04	184,47
2c-LC ω PBE	31,52	194,75	31,12	189,94	30,91	188,89	31,17	190,14

Tabelle A.57: Mit COSMO berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ relativ zu TMS in ppm im Vergleich zu experimentellen Daten.^[357]

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-HF	0,29	4,42	0,30	4,88	0,22	4,34
1c-PBE	0,43	6,56	0,44	6,96	0,38	6,39
1c-PBE0	0,39	5,95	0,40	6,35	0,33	5,84
1c-LC ω PBE	0,33	4,73	0,34	5,05	0,27	4,70
2c-HF	0,35	4,63	0,54	5,81	0,28	4,37
2c-PBE	0,51	6,83	0,76	8,51	0,47	6,49
2c-PBE0	0,47	6,16	0,69	7,58	0,42	5,88
1c-LC ω PBE	0,40	4,82	0,61	5,87	0,35	4,61
Expt.	0,43	5,43	0,66	6,68	0,31	6,75

Tabelle A.58: Änderungen der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit COSMO in ppm. Hierfür wurden die Werte aus Tab. 10.3 (kein COSMO) von den Werten aus Tab. A.57 (COSMO) abgezogen.

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-HF	0,02	-0,08	0,02	-0,06	0,07	0,31
1c-PBE	0,03	0,03	0,02	0,02	0,08	0,67
1c-PBE0	0,03	0,01	0,03	0,01	0,08	0,59
1c-LC ω PBE	0,03	0,01	0,03	0,02	0,09	0,51
2c-HF	0,02	-0,04	0,01	-0,08	0,07	0,36
2c-PBE	0,03	0,02	0,03	-0,06	0,09	0,66
2c-PBE0	0,04	0,02	0,03	-0,05	0,09	0,61
2c-LC ω PBE	0,03	0,01	0,02	-0,05	0,09	0,53

Tabelle A.59: Mit COSMO berechnete Abschirmungskonstanten für die ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ in ppm.

	TMS	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$
1c-HF	386,30	379,79	374,11	380,72
1c-PBE	325,15	311,43	304,62	312,99
1c-PBE0	343,37	332,35	325,99	333,77
1c-LC ω PBE	347,03	342,93	337,58	344,23
2c-HF	376,75	387,13	398,04	391,16
2c-PBE	315,44	320,43	332,29	324,22
2c-PBE0	333,70	340,54	352,30	344,34
2c-LC ω PBE	337,79	351,10	362,08	355,19

Tabelle A.60: Mit COSMO berechnete ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ relativ zu TMS in ppm im Vergleich zu experimentellen Daten.^[357]

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$
1c-HF	6,51	12,20	5,58
1c-PBE	13,72	20,53	12,16
1c-PBE0	11,03	17,38	9,60
1c-LC ω PBE	4,10	9,45	2,80
2c-HF	-10,38	-21,29	-14,41
2c-PBE	-5,00	-16,85	-8,79
2c-PBE0	-6,84	-18,60	-10,64
2c-LC ω PBE	-13,31	-24,29	-17,40
Expt.	-8,44	-20,54	-14,33

Tabelle A.61: Änderungen der ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit COSMO in ppm. Hierfür wurden die Werte aus Tab. 10.4 (kein COSMO) von den Werten aus Tab. A.60 (COSMO) abgezogen.

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$	$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$
1c-HF	0,94	1,35	0,66
1c-PBE	1,28	1,54	1,65
1c-PBE0	1,19	1,49	1,37
1c-LC ω PBE	1,10	1,42	0,96
2c-HF	0,88	-0,18	2,21
2c-PBE	1,23	0,58	3,49
2c-PBE0	1,19	0,48	3,18
2c-LC ω PBE	1,47	0,41	3,22

A.16 Rechnungen mit DSD-PBEP86

Wie in Kap. 2.5 beschrieben findet MP2 auch Anwendung bei der Konstruktion von Doppelhybrid-Funktionalen, welche eine Verbesserung gegenüber DFT-Funktionalen und dem MP2-Ansatz darstellen sollen. So wird in Referenz [109] für das Funktional DSD-PBEP86^[198,199] eine sehr gute Übereinstimmung mit CCSD(T)-Referenzdaten für einen Testsatz aus 15 kleinen Molekülen beobachtet. Davon motiviert werden hier skalare PBE0- und MP2-Ergebnisse für die Moleküle aus Kap. 10, bei denen Spin-Bahn-Effekte keine besonders große Rolle spielen, mit DSD-PBEP86-Ergebnissen verglichen. Die Doppelhybrid-Rechnungen erfolgten mit Orca 6.1.1^[289,327] ohne Verwendung der *Frozen-Core*-Näherung. Die Energie wurde auf 10^{-8} E_h konvergiert. Die Rechnungen erfolgten auf DLU-X2C-Level mit endlicher Kernaussdehnung und unter Berücksichtigung der *Picture-Change Correction* („picturechange 2“). Es wurden die gleichen Basissätze wie bei den PBE0-/MP2-Rechnungen verwendet, also x2c-TZVPPall-2c^[296] als Orbital- und RI-J-Auxiliarbasis (in ORCA „x2c/J“ genannt), sowie die von Michael Harding und Yannick Franzke bereitgestellte Auxiliarbasis für den RI-C-Ansatz beim MP2-Teil (siehe Kap. A.17). Austausch wurde seminumerisch mit der COSX-Näherung^[164,165] berechnet.

Sowohl bei den ¹H-Verschiebungen von HF und HCl (Tab. A.63) als auch bei den ¹³C-Verschiebungen von OCN[−] und SCN[−] (Tab. A.65) liegt das Ergebnis für DSD-PBEP86 zwischen den PBE0- und MP2-Ergebnissen. Bei den ¹H-Verschiebungen der Bi- und Sb-Verbindungen (Tab. A.67) zeigt sich nur ein marginaler Unterschied zwischen den drei Methoden. Bei den ¹³C-Verschiebungen (Tab. A.67) sind die Unterschiede auch sehr klein, wobei die Ergebnisse fürs Doppelhybrid sehr nah an den PBE0-Ergebnissen liegen. Eine maximale Abweichung von etwa 0,1 ppm wird hier bei Sb(GaMe₃)₂(SiMe₃)₂[−] beobachtet. Über alle hier betrachteten Verbindungen hinweg stellt DSD-PBEP86 keine klare Verbesserung gegenüber den PBE0-Ergebnissen dar.

Tabelle A.62: Berechnete Abschirmungskonstanten für die ¹H-Verschiebungen von HF und HCl mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2 in ppm.

	CH ₄	HF	HCl
1c-PBE0	31,35	29,52	30,84
1c-DSD-PBEP86	31,32	29,20	30,64
1c-MP2	31,29	29,04	30,49

Tabelle A.63: Berechnete ¹H-Verschiebungen von HF und HCl mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2 in ppm.

	HF	HCl
1c-PBE0	−1,84	−0,51
1c-DSD-PBEP86	−2,12	−0,68
1c-MP2	−2,24	−0,80
Expt.	ca. −2,50	0,45

Tabelle A.64: Berechnete Abschirmungskonstanten für die ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- und SCN^- mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2 in ppm.

	TMS	OCN^-	SCN^-
1c-PBE0	188,0	56,8	50,2
1c-DSD-PBEP86	193,5	63,5	60,4
1c-MP2	197,2	67,4	67,5

Tabelle A.65: Berechnete ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- und SCN^- mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2 in ppm.

	OCN^-	SCN^-
1c-PBE0	131,3	137,8
1c-DSD-PBEP86	130,0	133,1
1c-MP2	129,8	129,7
Expt.	129,7	134,0

Tabelle A.66: Berechnete Abschirmungskonstanten für die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2 in ppm.

	TMS		$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-PBE0	31,50	187,98	31,14	182,05	31,13	181,65	31,25	182,73
1c-DSD-PBEP86	31,53	193,44	31,19	187,57	31,17	187,12	31,30	188,10
1c-MP2	31,52	197,15	31,17	190,98	31,15	190,51	31,27	191,53

Tabelle A.67: Berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2 in ppm.

	$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$		$\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1c-PBE0	0,36	5,94	0,37	6,33	0,25	5,25
1c-DSD-PBEP86	0,35	5,87	0,37	6,33	0,24	5,34
1c-MP2	0,35	6,16	0,37	6,64	0,25	5,62
Expt.	0,43	5,43	0,66	6,68	0,31	6,75

A.17 x2c-Auxiliarbasis für die RI-C-Näherung

Im Folgenden werden die Exponenten für die jeweiligen l-Quantenzahlen der in dieser Arbeit für die DLU-X2C-Rechnungen genutzten RI-C-Auxiliarbasis aufgelistet. Da es sich um eine dekontrahierte Basis handelt, ist sie über die Exponenten vollständig definiert. Der Basissatz wurde von Michael Harding und Yannick Franzke bereitgestellt. Es handelt sich um eine vorläufige Version, welche noch zukünftigen Änderungen unterliegen kann. Die Daten für H, C, N, O, Si, La und Lu sind auch in der SI von Referenz [118] zu finden. Bei den Angaben der Exponenten wird ein Dezimalpunkt verwendet.

H

s 9.3352160900, 1.8611070400, 0.59512466000, 0.26448099000
 p 2.4524982100, 1.3540383000, 0.59522394000
 d 1.5816376600, 0.62743960000
 f 1.8714510300

C

s 370.87039000, 78.156184001, 22.017406000, 16.060079000, 6.2211351999, 1.2237769000,
 1.0199303000, 0.85003408002, 0.70847562003, 0.59053729003, 0.18542869000
 p 28.253237002, 7.5177166003, 2.0555946000, 0.97272255001, 0.49255495000,
 0.23304722000
 d 7.5091669004, 2.8778599003, 1.4431735000, 0.56544446002, 0.22690744999
 f 5.1534020001, 1.5309910000, 1.0308940000, 0.45880655000
 g 1.1846793999, 0.72786860000

N

s 647.90955000, 146.16199000, 55.938669000, 13.226043000, 8.7944710003,
 0.95611405001, 0.79641584001, 0.66351338000, 0.55295348000, 0.46082047001,
 0.69296549000E-01
 p 41.051174002, 11.011021001, 3.1743797001, 1.6843920001, 0.67707768999,
 0.33204098000
 d 9.7551470003, 3.1984875001, 2.0935594001, 0.80711253000, 0.34066063999
 f 7.3618122001, 2.5370347001, 1.3953711000, 0.77181540999
 g 1.8392409999, 0.99946946000

O

s 428.98236002, 93.002179001, 16.166403001, 13.483379001, 1.6535897000, 1.3098309000,
 0.94415157000, 0.17856196999, 0.14882118000, 0.12370748000, 0.10309601000
 p 55.632422002, 14.887740001, 4.9161755002, 2.3884189000, 0.93850589998,
 0.44230013000
 d 12.853924000, 4.1396653003, 2.9328837001, 1.1066725999, 0.43711732000

f 8.1733792002, 3.2674568000, 2.0078917000, 0.97799585996

g 3.5733445001, 1.6401561000

F

s 548.90945006, 120.17209001, 21.584638000, 17.153114000, 1.8148793001, 1.4771209000,
1.2108241000, 1.0023925000, 0.83537693003, 0.19672616000, 0.16276810000

p 73.555214997, 18.976781001, 6.5128679006, 3.2764861000, 1.1373708000,
0.56455100000

d 14.694637000, 4.4099523001, 2.2154729000, 1.0303433001, 0.49326470999

f 10.634676000, 4.8112365002, 2.5410208000, 1.2990365001

g 4.9878313011, 2.5685358002

Si

s 3011.2900000, 2513.3362000, 266.01499000, 194.76142001, 45.804308000, 38.560818002,
8.6790160133, 2.4712055010, 2.2703972007, 0.44690484997, 0.20602254998,
0.21109388996, 0.98222597949E-02

p 455.92861001, 109.90100001, 38.085501997, 11.713549000, 3.6006720003, 2.2314640997,
0.89631020971, 0.40696080000, 0.18378827998

d 118.26303998, 43.161544991, 14.318789009, 4.5073981994, 2.3760918018,
0.67404929978, 0.37359596017, 0.19337703997

f 12.476864000, 4.9953695999, 2.5758052000, 1.1420226999, 0.50149555000,
0.22157753989

g 2.6372059000, 1.0028244000, 0.48485588007

P

s 789.20642000, 657.89081000, 548.36564000, 115.63354000, 21.271030000, 17.693043000,
7.4093277001, 3.8590201000, 2.1981984001, 0.55801212998, 0.47544880004,
0.23563772999, 0.14864635996E-01

p 487.47456000, 112.29420000, 32.762491001, 13.394955001, 4.6446451000, 2.5711241001,
1.0117406000, 0.52441190000, 0.24189535999

d 125.28559000, 39.714218000, 14.422224000, 5.5207633001, 2.9931274999,
0.94627339997, 0.50542943994, 0.28636169003

f 12.790396000, 5.6824374000, 2.9770398999, 0.61552884996, 0.60782508999,
0.58212082004

g 3.3751322000, 1.3852138000, 0.67524455993

S

s 1189.5441000, 215.87428000, 74.463517999, 45.712037001, 13.413506000, 7.2669275002,
3.8477359000, 3.2151831000, 0.78621208001, 0.35170704998, 0.31036125001,
0.27589113998E-01, 0.23152384999E-01

p 521.91570000, 123.51502000, 34.297265000, 15.691487000, 5.6537465000, 2.9246183000,
1.2913729000, 0.62274543000, 0.28637889000

d 135.31211000, 43.056277000, 15.762481000, 6.6329366000, 3.5743971000, 1.1604982000,
0.62263380000, 0.28964351000

f 19.244197000, 7.7705554000, 3.6298737000, 1.8338632000, 0.82300590000,
0.35864165000

g 3.9527310000, 1.7029153000, 0.85363552002

CI

s 2143.8761000, 462.68830001, 131.40392001, 38.176368001, 15.649132000,
4.8467225003, 2.1584050001, 1.7965385001, 1.4961844001, 1.2472631001, 1.0397225001,
0.86701218008, 0.19577859000

p 562.38950000, 135.74952000, 38.141238000, 17.753415000, 6.8637573999, 3.6049244000,
1.3094921000, 0.76866227002, 0.40670178998

d 147.80035000, 47.693564000, 17.630031000, 7.9147767000, 4.2187657000, 1.4675618001,
0.80161425002, 0.31380665000

f 21.144684002, 9.1427814005, 5.1691338000, 1.4856549000, 1.2080545000,
0.58373294002

g 4.7626482001, 1.9078634000, 0.98655863001

V

s 1011.1986000, 274.50828001, 55.113588001, 26.962272000, 7.3878499000, 5.9058503001,
1.9458598001, 1.6039384001, 0.78716101999, 0.53046194999, 0.15363677000,
0.82135527000E-01

p 1308.1582001, 290.21135000, 69.912465000, 28.056263000, 12.415769000, 5.7306526000,
2.2729328999, 1.3758164000, 0.48942746000, 0.24048129001, 0.11175245000

d 338.01987000, 92.167061005, 33.220306000, 13.816959000, 6.4827403000, 2.5977901999,
1.4349861000, 0.70771760001, 0.26258173001, 0.11818979000

f 66.603549001, 22.984491000, 10.145629000, 6.0875053003, 2.8251375001, 1.6476306001,
1.0296818001, 0.47382599001, 0.19823157000

g 21.243569001, 7.3342407002, 3.3202202000, 1.9617287000, 0.97936184000,
0.36506136000, 0.15302008000

h 4.6510750003, 2.2025280001, 1.0389983001, 0.54743177998, 0.37341996000,
0.31120245000

i 2.3621591000, 1.2634277000

Cr

s 1289.5801002, 351.75996007, 67.355907012, 30.459978001, 8.4526653009, 7.0075217008,
2.3784673003, 1.9829317005, 1.1584312004, 0.54370291989, 0.16501099001,
0.98292586993E-01

- p 1490.6172001, 326.99728002, 79.545307002, 31.368764999, 14.183034000, 6.4288910998, 2.6078747001, 1.4778707001, 0.61590222999, 0.25549613999, 0.11535274000
- d 387.85726002, 106.47399002, 37.250623999, 15.965452000, 7.3699357003, 3.0392745006, 1.3609280000, 0.69274924998, 0.24532541001, 0.10332117000
- f 64.183912019, 21.876308005, 8.5445250013, 4.1641030008, 2.0299170007, 1.2180252003, 1.0166384008, 0.58949839993, 0.21581524999
- g 15.904472004, 6.0540030014, 3.2172793007, 1.9571804005, 1.1242152002, 0.47196441999, 0.19973232998
- h 8.2939380005, 3.3493551001, 1.9582969002, 1.1435115000, 0.95319922006, 0.59889508997
- i 3.9329809013, 1.9966611003

Mn

- s 1449.1577003, 403.28889007, 75.715872008, 33.083742002, 8.9501507008, 7.3903242008, 3.7768706003, 1.6487126003, 1.3742606003, 0.53383716994, 0.22979978001, 0.75029401006E-01
- p 1635.2028003, 353.94013001, 84.597289002, 33.802169000, 15.093897000, 6.4171062999, 3.0188621001, 1.4844686001, 0.67312988995, 0.26586922998, 0.13152410000
- d 430.26464005, 118.92650000, 40.128873000, 17.976089001, 7.4442524000, 3.6221181999, 1.5709124001, 0.89893426996, 0.33426230999, 0.14183907000
- f 68.002268008, 23.159194002, 9.1901150006, 4.5970302003, 2.6243521003, 1.6493690002, 0.75996632003, 0.31219634998, 0.52342340996E-01
- g 32.922375004, 12.386681001, 4.9906808006, 2.8899382002, 1.5690254005, 0.85476921990, 0.34247575998
- h 10.143951000, 5.0941832006, 2.7656799002, 0.96581147999, 0.80406744000, 0.66979731000
- i 4.4610938003, 2.4155821002

Co

- s 2207.1991999, 552.06180013, 97.329118028, 41.217807002, 11.303416006, 9.3886159051, 6.1871431010, 2.2559881003, 1.8810635006, 0.66566923000, 0.29481099006, 0.88432050005E-01
- p 1981.5326006, 424.99285000, 102.44227000, 40.365386999, 18.583600000, 7.6227854997, 3.8715122999, 1.7267773001, 0.84236020995, 0.32828165998, 0.16242415998
- d 513.21948001, 142.30260002, 48.014493998, 21.740935000, 8.8181082001, 4.6140452003, 1.9664067000, 1.0801983000, 0.39305352995, 0.16990144001
- f 83.541632046, 28.772920010, 11.277113001, 5.9484717014, 3.5767801007, 2.1320615000, 1.0236415001, 0.39947265000, 0.12468673998
- g 19.564067000, 6.9395621005, 4.3567106002, 2.0801306003, 1.1617504001, 0.45341804999

h 11.420010003, 5.7671396015, 3.4519652008, 1.4375580002, 1.0003032001

i 5.2972234003, 2.9790058000

Ni

s 1623.8174001, 415.15786001, 88.336159004, 41.104887001, 11.553349000, 9.6315016007,
2.9443253001, 2.4454786001, 1.1283261000, 0.50939179998, 0.24287005999,
0.97205522000E-01

p 2167.3280001, 462.05583000, 111.39050000, 43.660538000, 20.464112000, 7.5557090001,
4.6486626000, 1.7397305001, 1.1465861000, 0.42178160000, 0.19880267000

d 534.65356003, 147.85539001, 52.453536001, 21.686233001, 10.186222000, 4.6891313000,
2.3110246000, 1.2182446000, 0.47663511000, 0.18263434000

f 99.106593006, 34.028344002, 13.202894001, 6.8472948004, 4.5523182003, 2.4807347001,
1.4003470001, 0.56115997999, 0.25581208999

g 20.436643000, 7.3587293999, 3.9218540000, 1.8273351000, 0.77982619999,
0.30190948000

h 12.777878001, 6.2014091003, 3.4480322002, 1.7542040001, 1.1892847000

i 8.7704107004, 4.1223610000

Ga

s 2834.5374001, 742.10644013, 120.22477001, 46.249870999, 13.191824002, 8.8099191010,
4.3409971007, 3.6202411009, 3.0179086008, 1.4404870999, 0.42832287989,
0.23301524998, 0.12712563997

p 2620.5557997, 540.84155000, 119.88846000, 47.357209006, 20.610002003, 7.3574750000,
4.1119378002, 1.8662227992, 1.5748864004, 0.40125602996, 0.15594669000

d 603.03206999, 171.09333000, 53.655286000, 21.469838000, 10.745584000, 3.8748151002,
2.5705163001, 0.71320641998, 0.45995541998, 0.20445307000

f 139.29806001, 45.142228012, 19.081013004, 9.6394193017, 4.6115976998, 2.2644026001,
0.78138771996, 0.42836507997

g 26.006511001, 8.7799479003, 2.3044621004, 1.5166825001, 0.66541535005

h 2.2385825002, 0.83768960993

Se

s 295150.50988, 2031.4227001, 418.94232005, 107.84317001, 58.872299012, 16.877666000,
11.456810003, 4.6090872011, 3.4817087007, 1.3301937006, 0.91613923939,
0.28238467998, 0.70669941999E-01

p 3287.1254001, 680.67353996, 156.15781001, 61.854001999, 26.443607998, 12.075022998,
4.6244655997, 3.0808738003, 0.90499228018, 0.56072022001, 0.27469997993

d 757.73704001, 208.45197002, 76.418521994, 29.928040000, 13.551083001, 5.7117788991,
2.8938608985, 1.2176623996, 0.70564228011, 0.34738210004

f 134.95476000, 44.651565999, 16.936109999, 6.5832723999, 3.5508097000, 1.3431919001,
0.72863354001, 0.33617073000

g 36.244808001, 12.881309000, 2.9506317001, 2.1649182002, 0.74401653016

h 3.7435909006, 1.4409730002

Br

s 491592.86000, 7799.2150002, 954.65953000, 411.23026002, 71.479937001,
56.835458002, 12.978832999, 12.531809001, 5.4698675003, 1.3689717000, 1.1810353000,
0.34542582991, 0.21589507998

p 3331.7957000, 700.42829000, 162.41214000, 63.426452005, 28.474630002, 11.736382000,
6.0632039999, 2.5710304001, 1.0115864001, 0.70279324999, 0.30613238992

d 464.12922998, 80.939546989, 80.625159011, 15.413378000, 6.8288931001, 6.7889249003,
1.4744624000, 1.0315127000, 0.59973709001, 0.24194130001

f 142.29999000, 47.119246000, 18.321325000, 7.1462786000, 3.9780316000, 1.4519217000,
0.84657396000, 0.38222473000

g 39.507059000, 14.212726000, 3.4137931000, 2.3403820000, 0.84482374000

h 4.4053894000, 1.7054513000

Mo

s 6047.9852043, 1981.3950007, 154.60398961, 146.61876990, 24.529282940,
21.069327994, 15.889707980, 4.3299208109, 3.6226427114, 1.7200802073, 1.4627582092,
0.40719751648, 0.37561372881, 0.36906816127, 0.39527403774

p 6321.1857958, 1230.6161001, 286.31043026, 102.76774995, 55.163784953,
18.466456998, 15.609359998, 7.1445155918, 3.1551159992, 2.2919696997, 1.3321778999,
0.61653938029, 0.45847199027, 0.26153200013

d 737.94929569, 166.23716936, 94.199334369, 26.258914954, 15.268789977, 13.108730972,
2.9873250664, 2.9747436687, 1.6408811228, 0.59724233351, 0.59703791350,
0.25918114201

f 223.32629978, 83.817410988, 34.283974970, 15.140414999, 9.7734757060, 3.8929174020,
1.9633778994, 1.1770357989, 0.61356201094, 0.32956959006

g 86.726324063, 31.020979041, 21.033580047, 6.6997973038, 2.9764327972, 1.6592262102,
0.74286556619, 0.31739560902

h 10.074957001, 4.3134958006, 2.0001972000, 1.0914554999, 0.59477138999,
0.23321208000

i 2.1915645997, 1.0395002003

Sb

s 10376.396004, 3234.1345985, 223.73398020, 219.76932044, 130.75094010, 44.390088954,
34.815258043, 14.064632017, 10.767268011, 5.6518807979, 3.2962414049, 1.6150717065,
0.69391545532, 0.55779912529, 0.20496021007, 0.11149204856E-01, 0.95141051947E-02

p 10493.169070, 1994.5613728, 478.24862025, 167.56886017, 95.448687090, 27.945604983,
26.480630036, 14.001388999, 5.3826967955, 4.6275890993, 2.3162156995, 1.0576034034,
0.46827261110, 0.22167492029

d 1149.2976060, 243.09751057, 151.22321913, 32.612498919, 32.662313904, 16.952010013,
5.4921387989, 5.3913055053, 2.2140648032, 0.89012396297, 0.58643976783,
0.26547282169

f 302.44653008, 108.28621005, 49.467468924, 24.866580960, 11.040209006, 7.7862313089,
3.3545311082, 1.6365643961, 0.61325545808, 0.29396125186

g 177.86679000, 72.487411006, 21.538529982, 19.101213012, 5.7461505000, 2.5904061989,
1.3101787986, 0.45153640164

h 10.382839000, 4.0401230997, 2.0042368000, 0.87501726995

Te

s 23839.605995, 1794.8058986, 1521.3449992, 1339.7503005, 1229.7125019, 161.88066004,
54.260172010, 32.824507002, 28.392688028, 8.5557337918, 6.1601228026, 4.7521585102,
2.3069292043, 0.83011878450, 0.60665867244, 0.47206926077, 0.14343286988

p 10964.826015, 2065.3905975, 545.73984980, 174.12405006, 102.22778004, 28.748223988,
27.707634028, 15.260702003, 5.5801833004, 4.5762194021, 2.2992064008, 1.0274582006,
0.63140718018, 0.21573533966

d 1207.8388995, 249.66305981, 158.08407978, 34.343776998, 34.147457046, 17.397257996,
7.4097740944, 4.0521462971, 2.6417114978, 1.0497135005, 0.47751017973,
0.22844129007

f 369.09958999, 134.33022000, 55.970969032, 26.352146004, 13.956381998, 9.3376635991,
3.4618493996, 2.2557671996, 0.73483506901, 0.31056961019

g 175.44843000, 73.118849001, 24.782718001, 18.183398000, 7.1919599011, 3.4966557985,
1.7046231999, 0.57413721994

h 14.175592000, 4.9146592001, 2.9110073001, 1.0993549000

I

s 40909.073003, 7434.4607003, 969.72856005, 671.91337998, 554.24928999, 119.88807000,
85.016014000, 25.696500999, 20.986625000, 13.870040000, 6.2099604998, 3.3970158001,
1.7136613000, 1.3220506000, 0.60518983997, 0.35909216003, 0.22618919000

p 11179.804000, 2121.1711000, 528.91324001, 183.41700001, 100.78167000, 30.695509997,
29.619197004, 15.850114000, 5.8223276996, 4.8916602000, 2.7302621996, 1.1299123000,
0.70339330996, 0.25062067000

d 2447.9249001, 679.44839999, 227.90673000, 112.61078000, 41.970193999,
29.370492999, 12.058035999, 10.502181001, 3.4403539997, 3.1246145002, 1.1418563000,
0.56434879999, 0.26310832000

f 393.41309000, 142.73325000, 59.222512001, 28.138022000, 15.571645000, 9.7310091999,
3.7641623999, 2.5019536000, 0.82075486002, 0.34222271999

g 186.13602000, 77.465270000, 26.384117000, 19.251391000, 7.6761577000, 3.9406661000,
1.9078557000, 0.66886671000

h 15.802829000, 5.5600926000, 3.3642503000, 1.2730258000

La

- s 74682.109002, 11458.741000, 1081.7139996, 1047.0591004, 230.51251992, 192.44788998, 72.795484982, 34.297453993, 28.776168999, 11.085580000, 8.3873716995, 7.0233609003, 5.3610107024, 2.7877397991, 0.79491586982, 0.69711904029, 0.36936131996, 0.90689626007E-01, 0.52117362002E-01
- p 23157.527007, 4172.7033019, 1004.7736002, 402.31397008, 127.93952994, 110.96180003, 75.321911980, 31.853798003, 26.621924004, 11.215391999, 7.3720349994, 4.4523441992, 2.5297551994, 1.1155792998, 0.57353585998, 0.17796512000, 0.11486015000, 0.50177945998E-01
- d 2932.6947999, 734.28946978, 348.93450009, 142.13653998, 129.96057007, 37.652858009, 37.669321982, 11.963549999, 7.4992160955, 7.0023574046, 3.2844114999, 1.2835377000, 0.75364342995, 0.46000598002, 0.13837460006, 0.66033541990E-01
- f 592.63765993, 174.18420000, 148.27041994, 42.593996021, 42.724620985, 14.717907999, 8.6053678008, 6.3053214004, 3.0575225009, 1.4100381006, 0.77724933060, 0.43714529988, 0.16615404000
- g 380.41713000, 133.60444001, 55.845017998, 29.605761000, 16.112955001, 7.9524403999, 4.8981390998, 1.8656373000, 0.75191232000, 0.21889370000
- h 37.041324002, 16.072334001, 7.2393283005, 3.6329233003, 1.6235399001, 0.84060520002, 0.46850389001, 0.16864564000
- i 14.909579000, 8.7540395000, 1.4953526000, 0.40888971000
- k 2.6372758000, 0.33397631000

Lu

- s 180044.97000, 23964.302000, 2516.5283000, 1448.3965000, 379.48118000, 313.19893000, 158.80312000, 132.42345000, 74.272692000, 33.097440001, 26.601645001, 17.578707000, 9.6536041001, 7.6232809001, 4.5309549000, 1.7713897000, 1.0235606000, 0.55455819999, 0.17484382000, 0.10479330000, 0.74659916001E-01
- p 165678.13000, 26673.762000, 6575.6652001, 2027.6982000, 573.54696001, 478.69594001, 228.98657000, 192.85401002, 73.021332999, 60.700774001, 31.691000001, 17.577340000, 14.682245000, 5.7925854993, 4.9575776005, 2.0564892999, 0.87572305001, 0.33200570999, 0.17566808000, 0.73229673999E-01
- d 12975.153000, 3266.6134000, 1123.9378000, 560.41242001, 280.50466000, 212.51459000, 89.016035000, 74.615724004, 38.703131000, 23.428931000, 13.122008000, 10.987869001, 5.6228848000, 2.7001330000, 2.1631508000, 0.91443759000, 0.60452029000, 0.18915848000, 0.77280270000E-01
- f 2025.5576000, 762.89217000, 310.85111000, 237.06784000, 90.677151996, 76.483617005, 37.524244000, 20.840129000, 17.452008000, 7.2291185000, 5.1698103001, 2.7101285000, 1.0422342000, 0.48264847000
- g 675.96979000, 246.66164000, 100.61964000, 56.489820000, 28.769235000, 18.183366000, 7.3584520000, 4.4232259000, 1.3639886000, 0.79505084000

- h 179.17174000, 80.347574000, 32.578348000, 18.255143000, 7.5839258000, 4.3403385000,
1.6369992000, 0.98365971000
- i 52.011897000, 20.237309000, 8.0595794000, 2.4178280000, 1.0901569000
- k 23.295517995, 7.7727476997, 1.9149993000

Bi

- s 339986.93000, 41337.301000, 5541.0210000, 1762.0576000, 951.47583999, 287.91091998,
249.54328002, 205.47772000, 65.871570996, 44.124132009, 26.704329001, 16.435091002,
12.277378001, 5.7272101000, 2.9831139006, 1.6325275998, 0.53697238029,
0.46412937031, 0.27409449027, 0.69273879022E-01, 0.40669177007E-01,
0.29099490003E-01
- p 470219.51002, 66788.376002, 15500.379001, 4751.1067002, 2020.2602001, 826.75981999,
522.19946003, 291.83754000, 185.08927000, 85.861505005, 72.269396007, 41.945801003,
21.859807001, 15.356638999, 9.3342547004, 3.6147129000, 3.0486449002, 1.2420757000,
0.76100611003, 0.45335629001, 0.18988553000
- d 17499.175001, 4319.6475001, 1478.5283000, 647.35774001, 352.53927000, 211.10522001,
101.65771000, 86.015745006, 43.269520998, 26.592079005, 16.103910996, 9.9357876016,
4.5908128997, 2.2523771002, 1.8370263999, 0.70283548001, 0.37823333999,
0.17825322001
- f 2893.8226000, 987.89054000, 437.16245000, 241.83447000, 116.51307000, 99.121115007,
46.269612002, 33.141765001, 15.395725999, 12.388617001, 5.0722886999, 3.2607611002,
1.6976944000, 1.0607622000, 0.53957178001, 0.25340825000
- g 782.22600000, 291.43854000, 129.70576000, 73.106821998, 35.612433001, 14.403101998,
13.706510002, 5.0348964000, 2.3990547000, 1.1793163000, 0.46567632001
- h 229.36303000, 95.611041000, 40.764872000, 17.460897000, 10.000895000, 5.6320830000,
2.1157951000, 0.80707377000
- i 34.649469000, 3.3626122990, 2.9564026005, 2.5213070010

Abbildungsverzeichnis

4.1	Darstellung des Davidson-Verfahrens	56
4.2	Algorithmus zur Berechnung der Beiträge D^σ zum ZFS-Tensor	57
4.3	Algorithmus zur Berechnung der Beiträge $D^{\sigma\sigma'}$ zum ZFS-Tensor	59
4.4	Validierung des seminumerischen SD-Terms für 15 diatomare Systeme	65
5.1	Algorithmus zur Berechnung der NMR-Abschirmungstensoren auf RI-MP2-Niveau . . .	73
5.2	Schleifenstruktur bei der Berechnung von $t_{ij}^{B_u}$, P_{ab}^{MP2,B_u} , P_{ij}^{MP2,B_u} und $X_{aj}^{B_u}$	74
6.1	Strukturen von $[\text{Ni}(i\text{Prtacn})(\text{NCS})_2]$, $[\text{Ni}(i\text{Prtacn})(\text{Cl})_2]$, $[\text{Ni}(i\text{Prtacn})(\text{Br})_2]$, $[\text{V}(\text{PS3}')(\text{1-Me-Im})]$, $[\text{V}(\text{PS3}')(2,2'\text{-bpy})]$ und $[\text{V}(\text{PS3}^{\text{H}})(\text{1-Me-Im})_3]$	81
6.2	Strukturen von $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$, $[\text{ReF}_6]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$, $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ und $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$	86
7.1	Strukturen von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ und $[\text{Tp}_2\text{Co}]$	102
7.2	Strukturen von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$	106
7.3	Strukturen von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$	110
7.4	Berechnete Differenzen der NMR-Verschiebungen von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen	111
7.5	Berechnete Differenzen der ^1H -Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen	112
7.6	Berechnete Differenzen der ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen	113
8.1	DFT- und RPA-Studie für HFC-Konstanten von kleinen Hauptgruppenmolekülen . . .	120
8.2	DFT- und RPA-Studie für HFC-Konstanten von größeren Hauptgruppenmolekülen . .	122
8.3	Strukturen von $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$ und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$	126
10.1	Strukturen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	143
A.1	Berechnete Differenzen der NMR-Verschiebungen von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	162
A.2	Berechnete Differenzen der ^1H -Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e .	162
A.3	Berechnete Differenzen der ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e .	163

Tabellenverzeichnis

4.1	Validierung der Implementierung am Molekül $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	63
4.2	Untersuchung des Einflusses eines weit entfernten $[\text{Pd}(\text{CO})_4]$ -Komplexes auf die ZFS-Parameter von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	63
4.3	Validierung der seminumerischen Implementierung am Beispiel der SD-ZFS-Parameter von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	64
4.4	Vergleich der Ergebnisse und Rechenzeiten für SOMF und SNSO bei der ZFS-Berechnung an $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	66
4.5	Vergleich der Ergebnisse und Rechenzeiten für SOMF, SNSO und mSNSO bei der relativistischen ZFS-Berechnung an $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	66
4.6	Gitterabhängigkeit der SO- und SD-Beiträge zu den ZFS-Parametern von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ mit den jeweiligen Rechenzeiten	67
4.7	Gitterabhängigkeit der SO- und SD-Beiträge zu den ZFS-Parametern von $[\text{MoCl}_2(\text{DAPBH})]$ mit den jeweiligen Rechenzeiten	68
5.1	Validierung der RI-MP2-Implementierung am Beispiel von $\text{B}_4(\text{CH}_3)_4$	77
6.1	Vergleich von SNSO und SOMF für nichtrelativistische ZFS-Rechnungen	82
6.2	Funktionalstudie für ZFS-Parameter von Ni-Komplexen	84
6.3	Funktionalstudie für ZFS-Parameter von V-Komplexen	85
6.4	Effekt der Berücksichtigung von relativistischen Effekten auf berechnete ZFS-Parameter	87
6.5	Vergleich von SNSO, mSNSO und SOMF für relativistische ZFS-Rechnungen	88
6.6	Vergleich von relativistisch berechneten ZFS-Parametern mit experimentellen Daten für experimentelle Strukturen	89
6.7	Vergleich von relativistisch berechneten ZFS-Parametern mit experimentellen Daten für optimierte Strukturen	90
7.1	Berechnete EPR-Parameter und ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ im Vergleich mit experimentellen Daten	100
7.2	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{V}]$, $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$, $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ im Vergleich mit experimentellen Daten	101
7.3	Mit DFT berechnete EPR-Parameter von $[\text{Cp}^{*\text{Q}}\text{CrCl}_2]$ im Vergleich mit CASSCF- und NEVPT2-Ergebnissen	103
7.4	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^{*\text{Q}}\text{CrCl}_2]$ im Vergleich mit NEVPT2-Ergebnissen und experimentellen Daten	104
7.5	Mit der DFT/NEVPT2-Methode berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$ im Vergleich mit experimentellen Daten	105
7.6	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ im Vergleich mit experimentellen Daten	107

7.7	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ im Vergleich mit experimentellen Daten	108
7.8	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ im Vergleich mit experimentellen Daten	109
7.9	Berechnete g-Tensoren von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$	112
7.10	Berechnete g-Tensoren von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{O}i\text{Pr})_9(\text{Salicylat})_6]$	113
8.1	Test des RPA-Ansatzes für HFC-Konstanten von Übergangsmetallverbindungen	125
8.2	Test des RPA-Ansatzes für HFC-Prinzipalkomponenten und -Konstanten von $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$, und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$	127
9.1	Vergleich der mit KS-DFT und mit RPA berechneten HFC-Konstanten von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, $[\text{Cp}_2\text{V}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$	130
9.2	Vergleich der mit KS-DFT und mit RPA berechneten HFC-Konstanten von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$	131
9.3	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$, $[\text{Cp}_2\text{V}]$, $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$, $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ unter Einbezug von mit RPA berechneten HFC-Tensoren	131
9.4	Vergleich der mit KS-DFT und mit RPA berechneten HFC-Konstanten für die Positionen H-10, H-11, H-12 und H-26 von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$	132
9.5	Vergleich der mit KS-DFT und mit RPA berechneten HFC-Konstanten für die Positionen H-27, H-28, CH_3 -1 und CH_3 -2 von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$	133
9.6	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{QCrCl}_2]$ unter Einbezug von mit RPA berechneten HFC-Tensoren	133
9.7	Vergleich der mit KS-DFT und mit RPA berechneten HFC-Konstanten von $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$	134
9.8	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Mo}(\text{N}t\text{BuAr})_3]$ unter Einbezug von mit RPA berechneten HFC-Tensoren	135
9.9	Vergleich der mit KS-DFT und mit RPA berechneten HFC-Konstanten von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$	136
9.10	Berechnete ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ unter Einbezug von mit RPA berechneten HFC-Tensoren	136
10.1	Berechnete ^1H -Verschiebungen von HF, HCl, HBr und HI	141
10.2	Berechnete ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^-	142
10.3	Berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	144
10.4	Berechnete ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	145
A.1	Validierung der seminumerischen Implementierung des SD-Beitrags am Beispiel von $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ unter Einbezug von g_e	159
A.2	Effekt der PCC und Berücksichtigung von $\vec{\pi}$ auf mit NEVPT2 berechnete ZFS- und g-Tensoren von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$, $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ und $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$	160
A.3	Effekt der PCC und Berücksichtigung von $\vec{\pi}$ auf die pNMR-Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ auf PBE0/NEVPT2-Level	161
A.4	Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ in Tab. 7.1	164

A.5	Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ in Tab. 7.2	164
A.6	HFC- und Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ in Tab. 7.2	165
A.7	Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ in Tab. 7.2	165
A.8	Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ in Tab. 7.2	166
A.9	HFC- und Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen an CH_3 -1 und CH_3 -2 von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ in Tab. 7.4	167
A.10	HFC- und Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen an p -ArH von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ in Tab. 7.6	168
A.11	Einzelne Beiträge zu den paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$	169
A.12	Einzelne Beiträge zu den paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$, mit DFT-Rechnungen auf x2c-QZVPall-s-Level	170
A.13	Einzelne Beiträge zu den paramagnetischen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	171
A.14	^1H -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$	172
A.15	^{13}C -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$	172
A.16	^1H -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	173
A.17	^{13}C -Abschirmungskonstanten und paramagnetische Verschiebungen von $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	173
A.18	Abschirmungskonstanten der Referenzen DSS und TMS für die Berechnung der Verschiebungen der Lanthanidkomplexe	173
A.19	Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS, mit DFT-Rechnungen auf x2c-TZVPall-s-Level	174
A.20	Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS, mit DFT-Rechnungen auf x2c-QZVPall-s-Level	174
A.21	Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS, mit DFT-Rechnungen auf x2c-TZVPall-s-Level. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	174
A.22	^1H -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS	175
A.23	^{13}C -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS	175
A.24	^1H -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	176
A.25	^{13}C -Verschiebungen von $[\text{LaTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ und $[\text{CeTi}_6\text{O}_3(\text{OiPr})_9(\text{Salicylat})_6]$ relativ zu TMS. Die HFC-Tensoren beinhalten den g-Tensor statt g_e	176
A.26	Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen der Metallocene	177
A.27	Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$	178

A.28 Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{Tp}_2\text{Co}]$	179
A.29 Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$	180
A.30 Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$	180
A.31 Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ an den Positionen <i>o</i> -PPh ₃ , <i>m</i> -PPh ₃ , <i>p</i> -PPh ₃ , <i>ax-o</i> -py und <i>eq-o</i> -py	181
A.32 Einfluss der Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auf die berechneten pNMR-Verschiebungen von $[\text{ReCl}_3\text{py}_2(\text{PPh}_3)]$ an den Positionen <i>ax-m</i> -py, <i>eq-m</i> -py, <i>ax-p</i> -py und <i>eq-p</i> -py	182
A.33 PSO-Beiträge zu den isotropen HFC-Konstanten der Übergangsmetalle	183
A.34 Isotrope HFC-Konstanten der Übergangsmetalle mit berücksichtigtem PSO-Beitrag	184
A.35 Einfluss der Nutzung von COSMO bei Berechnung der KS-Referenz auf die RPA-HFC-Konstanten von $[\text{La}(\text{OAr}^*)_3]^-$, $[\text{Lu}(\text{NR}_2)_3]^-$, und $[\text{Lu}(\text{OAr}^*)_3]^-$	185
A.36 Abschirmungskonstanten der Referenzen Ferrocen und TMS für die berechneten ¹ H-Verschiebungen in Kap. 9	185
A.37 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ in Tab. 9.3	186
A.38 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{V}]$ in Tab. 9.3	186
A.39 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ in Tab. 9.3	186
A.40 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$ in Tab. 9.3	187
A.41 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ in Tab. 9.3	187
A.42 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]$ in Tab. 9.6	188
A.43 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Mo}(\text{NtBuAr})_3]$ in Tab. 9.8	189
A.44 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen von $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_3(\text{PMePh}_2)]$ in Tab. 9.10	189
A.45 Abschirmungskonstanten für die ¹ H-Verschiebungen der Wasserstoffhalogenid-Verbindungen in Tab. 10.1	190
A.46 Abschirmungskonstanten für die ¹³ C-Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- in Tab. 10.2	190
A.47 Abschirmungskonstanten für die ¹ H- und ¹³ C-Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ in Tab. 10.3	191
A.48 Abschirmungskonstanten für die ²⁹ Si-Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ in Tab. 10.4	191
A.49 Einzelne Beiträge zu den paramagnetischen ¹ H- und ¹³ C-Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$, berechnet ohne COSMO	193
A.50 Änderungen der Beiträgen zu den ¹ H- und ¹³ C-Verschiebungen δ^{para} von $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ mit der Verwendung von COSMO	194
A.51 Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS, mit DFT-Rechnungen auf x2c-TZVPall-s-Level, berechnet ohne COSMO	195
A.52 Änderungen der ¹ H- und ¹³ C-Verschiebungen von $[\text{La}(\text{DPA})_3]^{3-}$ und $[\text{Ce}(\text{DPA})_3]^{3-}$ relativ zu DSS mit COSMO	195
A.53 Mit COSMO berechnete Abschirmungskonstanten für die ¹³ C-Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^-	195

A.54 Mit COSMO berechnete ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^-	196
A.55 Änderungen der ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- , SCN^- , SeCN^- und TeCN^- mit der Verwendung von COSMO	196
A.56 Mit COSMO berechnete Abschirmungskonstanten für die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	196
A.57 Mit COSMO berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	197
A.58 Änderungen der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der SiMe_3 -Gruppen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit COSMO	197
A.59 Mit COSMO berechnete Abschirmungskonstanten für die ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	198
A.60 Mit COSMO berechnete ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$	198
A.61 Änderungen der ^{29}Si -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit COSMO	198
A.62 Vergleich berechneter Abschirmungskonstanten für die ^1H -Verschiebungen von HF und HCl mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2	199
A.63 Vergleich berechneter ^1H -Verschiebungen von HF und HCl mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2	199
A.64 Vergleich berechneter Abschirmungskonstanten für die ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- und SCN^- mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2	200
A.65 Vergleich berechneter ^{13}C -Verschiebungen von OCN^- und SCN^- mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2	200
A.66 Vergleich berechneter Abschirmungskonstanten für die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2	200
A.67 Vergleich berechneter ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{GaMe}_3)_2(\text{SiMe}_3)_2^-$ mit PBE0, DSD-PBEP86 und MP2	200

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

1c	einkomponentig
2c	zweikomponentig
4c	vierkomponentig
AC	<i>Adiabatic Connection</i>
AO	Atomorbital
a. u.	<i>Atomic Units</i>
BSE	<i>Basis Set Exchange</i> (Verweis auf die <i>Basis Set Exchange Library</i> ^[341])
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster Singles, Doubles, and Perturbative Triples</i>
CPHF	<i>Coupled-Perturbed Hartree-Fock</i>
CPKS	<i>Coupled-Perturbed Kohn-Sham</i>
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
DF	Dichtefunktional
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DKH	Douglas-Kroll-Hess
DLU	<i>Diagonal Local Approximation to the Unitary Decoupling Transformation</i>
DSS	2,2-Dimethyl-2-Silapentan-5-Sulfonat
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
FC	<i>Fermi Contact</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GIAO	<i>Gauge-Including Atomic Orbital</i>

HALA-Effekt	<i>Heavy Atom Effect on the Light Atom</i>
HF	Hartree-Fock (vereinzelt auch Fluorwasserstoff, aus dem Kontext ersichtlich)
HFC	<i>Hyperfine Coupling</i>
KS	Kohn-Sham
LHS	Linke-Hand-Seite
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
MAE	<i>Mean Absolute Error</i>
MARI-J	<i>Multipole-Accelerated Resolution of the Identity to the Coulomb Integrals</i>
mGGA	<i>meta-Generalized Gradient Approximation</i>
MSE	<i>Mean Signed Error</i>
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
mSNSO	<i>modified Screened Nuclear Spin-Orbit</i>
NESC	<i>Normalized Elimination of the Small Component</i>
NEVPT2	<i>Second Order N-Electron Valence-State Perturbation Theory</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PC	<i>Pseudocontact</i>
PCC	<i>Picture-Change Correction</i>
PKE	<i>Pauli Kinetic Energy</i>
pNMR	paramagnetisches NMR
PSO	<i>Paramagnetic Spin-Orbit</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RHS	Rechte-Hand-Seite
RI	<i>Resolution of the Identity</i>
RI-J	<i>Resolution of the Identity for the Coulomb Integrals J</i>
RI-K	<i>Resolution of the Identity for the Exchange Integrals K</i>
RI-C	<i>Resolution of the Identity for Correlation</i>
RKB	<i>Restricted Kinetic Balance</i>
RMB	<i>Restricted Magnetic Balance</i>

RMC	<i>Relativistic Mass Correction</i>
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
RPA	<i>Random-Phase Approximation</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SCS	<i>Scaled Same-Spin</i>
SC-NEVPT2	<i>Strongly Coupled NEVPT2</i>
SD	<i>Spin-Dipol</i>
SI	<i>Supporting Information</i>
SNSO	<i>Screened Nuclear Spin-Orbit</i>
SO	<i>Spin-Orbit</i>
SOMF	<i>Spin-Orbit Mean-Field</i>
SOS	<i>Scaled Opposite-Spin</i>
TMS	<i>Tetramethylsilan</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UKS	<i>Unrestricted Kohn-Sham</i>
UNO	<i>Unrestricted Natural Orbital</i>
X2C	<i>Exact Two-Component Theory</i>
ZFS	<i>Zero-Field Splitting</i>
ZORA	<i>Zeroth Order Regular Approximation</i>

Konstanten

Die Werte für die Naturkonstanten sind entnommen aus Referenz [119] und werden ohne Unsicherheiten angegeben.

g_e	g-Faktor des freien Elektrons: 2,00231930436092
c	Lichtgeschwindigkeit: $299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ / 137,035999177 a.u.
h	Planck-Konstante: $6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
k_B	Boltzmann-Konstante: $1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
μ_B	Bohrsches Magneton: $9,2740100657 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$
μ_N	Kernmagneton: $5,0507837393 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}}$

Im Folgenden sind zudem die im Rahmen der TURBOMOLE-Rechnungen genutzten gyromagnetischen Verhältnisse γ_N für die in dieser Arbeit betrachteten Kerne in der Einheit $10^7 \frac{\text{rad}}{\text{sT}}$ aufgelistet:

^1H	26,7522208
^{11}B	8,584707
^{13}C	6,728286
^{14}N	1,9337798
^{17}O	−3,62806
^{19}F	25,1815
^{31}P	10,8394
^{33}S	2,055685
^{35}Cl	2,6241991
^{45}Sc	6,508800
^{47}Ti	−1,51054
^{55}Mn	6,64525453
^{57}Fe	0,8680627
^{139}La	3,8083331
^{175}Lu	3,0552

Abdruckgenehmigungen

Einige Abbildungen und Tabellen dieser Arbeit sind bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften publiziert worden. Die entsprechenden Abdruckgenehmigungen wurden von den jeweiligen Rechteinhabern eingeholt, wie bereits an entsprechenden Tabellen und Abbildungen im Haupttext angegeben. Vorgenommene Änderungen an Tabellen und Abbildungen werden dort ebenfalls kenntlich gemacht. Im Folgenden werden die betroffenen Kapitel gesammelt genannt:

- Kapitel 4.8 und 6: Reprinted (adapted) from Zero-field splitting parameters within exact two-component theory and modern density functional theory using seminumerical integration, F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2023**, *159*, 194117, with the permission of AIP Publishing.
- Kapitel 7.1, 7.2, 7.3 und 7.4: Reproduced (adapted) with permission from Paramagnetic Nuclear Magnetic Resonance Shifts for Triplet Systems and Beyond with Modern Relativistic Density Functional Methods, Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 670–686. Copyright 2024 The Authors. Published by American Chemical Society.
- Kapitel 8: Reproduced (adapted) with permission from Application of the Adiabatic Connection Random Phase Approximation to Electron–Nucleus Hyperfine Coupling Constants, F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 7298–7310. Copyright 2024 The Authors. Published by American Chemical Society. The publication is licensed under CC-BY 4.0. The link to the CC-BY 4.0 license is <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (retrieved May 3rd, 2026).

Publikationsliste

Korrespondenzautoren werden mit einem Sternchen (*) markiert.

1. Paramagnetic NMR Shielding Tensors Based on Scalar Exact Two-Component and Spin–Orbit Perturbation Theory
F. Bruder, Y. J. Franzke*, F. Weigend*
J. Phys. Chem. A **2022**, *126*, 5050–5069.
2. TURBOMOLE: Today and Tomorrow
Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, **F. Bruder**, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst, S. Gillhuber, R. Grotjahn, M. Kaupp, M. Kehry, M. Krstić, F. Mack, S. Majumdar, B. D. Nguyen, S. M. Parker, F. Pauly, A. Pausch, E. Perlt, G. S. Phun, A. Rajabi, D. Rappoport, B. Samal, T. Schrader, M. Sharma, E. Tapavicza, R. S. Treß, V. Voora, A. Wodyński, J. M. Yu, B. Zerulla, F. Furche*, C. Hättig*, M. Sierka*, D. P. Tew*, F. Weigend*
J. Chem. Theory Comput. **2023**, *19*, 6859–6890.
3. Zero-field splitting parameters within exact two-component theory and modern density functional theory using seminumerical integration
F. Bruder, Y. J. Franzke*, C. Holzer, F. Weigend*
J. Chem. Phys. **2023**, *159*, 194117.
4. Paramagnetic Nuclear Magnetic Resonance Shifts for Triplet Systems and Beyond with Modern Relativistic Density Functional Methods
Y. J. Franzke*, **F. Bruder***, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend
J. Phys. Chem. A **2024**, *128*, 670–686.
5. Application of the Adiabatic Connection Random Phase Approximation to Electron–Nucleus Hyperfine Coupling Constants
F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke*
J. Phys. Chem. A **2024**, *128*, 7298–7310.
6. Isolation of a planar π -aromatic Bi_5^- ring in a cobalt-based inverse-sandwich-type complex
J. Rienmüller, B. Peerless, S. Paul, **F. Bruder**, W. Wernsdorfer, F. Weigend*, S. Dehnen*
Nature Chemistry **2025**, *17*, 547–555.
7. Rare earth stibolyl and bismolyl sandwich complexes
N. Schwarz, **F. Bruder**, V. Bayer, E. Moreno-Pineda, S. Gillhuber, X. Sun, J. van Slageren*, F. Weigend*, P. W. Roesky*
Nature Communications **2025**, *16*, 983.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9th ed., W. H. Freeman und Company, New York, NY, USA, **2010**, Kap. 14.
- [2] M. M. Roessler, E. Salvadori, Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 2534–2553.
- [3] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2007**.
- [4] A. J. Pell, G. Pintacuda, C. P. Grey, Paramagnetic NMR in solution and the solid state, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, 111, 1–271.
- [5] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, NY, USA, **1978**.
- [6] *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, (Hrsg.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **2004**.
- [7] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, Relativistic Heavy-Neighbor-Atom Effects on NMR Shifts: Concepts and Trends Across the Periodic Table, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7065–7103.
- [8] R. Ditchfield, Self-consistent perturbation theory of diamagnetism, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
- [9] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260.
- [10] A. M. Lee, N. C. Handy, S. M. Colwell, The density functional calculation of nuclear shielding constants using London atomic orbitals, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 10095–10109.
- [11] G. Schreckenbach, T. Ziegler, Calculation of NMR Shielding Tensors Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Modern Density Functional Theory, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 606–611.
- [12] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497–5509.
- [13] G. Schreckenbach, T. Ziegler, Density functional calculations of NMR chemical shifts and ESR g-tensors, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 71–82.

- [14] F. Neese, Metal and ligand hyperfine couplings in transition metal complexes: The effect of spin–orbit coupling as studied by coupled perturbed Kohn–Sham theory, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3939–3948.
- [15] A. V. Arbuznikov, J. Vaara, M. Kaupp, Relativistic spin-orbit effects on hyperfine coupling tensors by density-functional theory, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2127–2139.
- [16] S. Kossmann, B. Kirchner, F. Neese, Performance of modern density functional theory for the prediction of hyperfine structure: meta-GGA and double hybrid functionals, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2049–2071.
- [17] G. Schreckenbach, T. Ziegler, Calculation of the G-Tensor of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3388–3399.
- [18] F. Neese, Prediction of electron paramagnetic resonance *g* values using coupled perturbed Hartree–Fock and Kohn–Sham theory, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11080–11096.
- [19] M. R. Pederson, S. N. Khanna, Magnetic anisotropy barrier for spin tunneling in $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ molecules, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566–9572.
- [20] F. Neese, Importance of Direct Spin–Spin Coupling and Spin-Flip Excitations for the Zero-Field Splittings of Transition Metal Complexes: A Case Study, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10213–10222.
- [21] F. Neese, Calculation of the zero-field splitting tensor on the basis of hybrid density functional and Hartree-Fock theory, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164112.
- [22] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, Zero-field splittings from density functional calculations: Analysis and improvement of known methods, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194113.
- [23] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Quasi-Restricted Orbital Treatment for the Density Functional Theory Calculations of the Spin–Orbit Term of Zero-Field Splitting Tensors, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 9857–9866.
- [24] F. Neese, Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563.
- [25] F. Neese, E. I. Solomon, Calculation of Zero-Field Splittings, *g*-Values, and the Relativistic Nephelauxetic Effect in Transition Metal Complexes. Application to High-Spin Ferric Complexes, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6568–6582.
- [26] H. Bolvin, An Alternative Approach to the *g*-Matrix: Theory and Applications, *ChemPhys-Chem* **2006**, *7*, 1575–1589.
- [27] D. Ganyushin, F. Neese, First-principles calculations of zero-field splitting parameters, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 024103.
- [28] R. Maurice, R. Bastardis, C. D. Graaf, N. Suaud, T. Mallah, N. Guihéry, Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2977–2984.

- [29] D. Ganyushin, N. Gilka, P. R. Taylor, C. M. Marian, F. Neese, The resolution of the identity approximation for calculations of spin-spin contribution to zero-field splitting parameters, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 144111.
- [30] C. Duboc, D. Ganyushin, K. Sivalingam, M.-N. Collomb, F. Neese, Systematic Theoretical Study of the Zero-Field Splitting in Coordination Complexes of Mn(III). Density Functional Theory versus Multireference Wave Function Approaches, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10750–10758.
- [31] K. Sharkas, B. Pritchard, J. Autschbach, Effects from Spin–Orbit Coupling on Electron–Nucleus Hyperfine Coupling Calculated at the Restricted Active Space Level for Kramers Doublets, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 538–549.
- [32] T. N. Lan, J. Chalupský, T. Yanai, Molecular *g*-tensors from analytical response theory and quasi-degenerate perturbation theory in the framework of complete active space self-consistent field method, *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1750–1767.
- [33] M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese, First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 177–214.
- [34] L. Lang, F. Neese, Spin-dependent properties in the framework of the dynamic correlation dressed complete active space method, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 104104.
- [35] L. Lang, *Development of New Multistate Multireference Perturbation Theory Methods and Their Application*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Dissertation, Bonn, Deutschland, **2020**.
- [36] R. Feng, T. J. Duignan, J. Autschbach, Electron–Nucleus Hyperfine Coupling Calculated from Restricted Active Space Wavefunctions and an Exact Two-Component Hamiltonian, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 255–268.
- [37] F. Gendron, K. Sharkas, J. Autschbach, Calculating NMR Chemical Shifts for Paramagnetic Metal Complexes from First-Principles, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2183–2188.
- [38] P. Pykkö, Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45–64.
- [39] J. Autschbach, Perspective: Relativistic effects, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150902.
- [40] S. Komorovsky, Relativistic Theory of EPR and (p)NMR, in *Comprehensive Computational Chemistry*, Vol. 3, (Hrsg.: K. Ruud, A. Laaksonen, F. Mocci), Elsevier, Oxford, UK, **2024**, S. 280–314.
- [41] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, Regular Two-Component Pauli-Like Effective Hamiltonians in Dirac Theory, *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394–404.
- [42] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, Relativistic regular two-component Hamiltonians, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [43] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, Relativistic total energy using regular approximations, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792.

- [44] M. Douglas, N. M. Kroll, Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium, *Ann. Phys. (NY)* **1974**, 82, 89–155.
- [45] B. A. Hess, Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators, *Phys. Rev. A* **1986**, 33, 3742–3748.
- [46] G. Jansen, B. A. Hess, Revision of the Douglas-Kroll transformation, *Phys. Rev. A* **1989**, 39, 6016–6017.
- [47] M. Reiher, Relativistic Douglas-Kroll-Hess theory, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 139–149.
- [48] W. Kutzelnigg, W. Liu, Quasirelativistic theory equivalent to fully relativistic theory, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 241102.
- [49] W. Liu, W. Kutzelnigg, Quasirelativistic theory. II. Theory at matrix level, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 114107.
- [50] W. Liu, D. Peng, Infinite-order quasirelativistic density functional method based on the exact matrix quasirelativistic theory, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 044102.
- [51] M. Iliaš, T. Saue, An infinite-order two-component relativistic Hamiltonian by a simple one-step transformation, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 064102.
- [52] W. Liu, D. Peng, Exact two-component Hamiltonians revisited, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 031104.
- [53] D. Peng, W. Liu, Y. Xiao, L. Cheng, Making four- and two-component relativistic density functional methods fully equivalent based on the idea of “from atoms to molecule”, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 104106.
- [54] K. G. Dyall, Interfacing relativistic and nonrelativistic methods. I. Normalized elimination of the small component in the modified Dirac equation, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9618–9626.
- [55] K. G. Dyall, Interfacing relativistic and nonrelativistic methods. II. Investigation of a low-order approximation, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 4201–4208.
- [56] K. G. Dyall, T. Enevoldsen, Interfacing relativistic and nonrelativistic methods. III. Atomic 4-spinor expansions and integral approximations, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 10000–10007.
- [57] K. G. Dyall, Interfacing relativistic and nonrelativistic methods. IV. One- and two-electron scalar approximations, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 9136–9143.
- [58] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, Density functional calculations of nuclear magnetic shieldings using the zeroth-order regular approximation (ZORA) for relativistic effects: ZORA nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7689–7698.
- [59] E. van Lenthe, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, Density functional calculations of molecular *g*-tensors in the zero-order regular approximation for relativistic effects, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 2488–2498.

- [60] E. van Lenthe, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4783–4796.
- [61] J. Autschbach, B. Pritchard, Calculation of molecular g -tensors using the zeroth-order regular approximation and density functional theory: expectation value versus linear response approaches, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 453–466.
- [62] J. Autschbach, S. Patchkovskii, B. Pritchard, Calculation of Hyperfine Tensors and Paramagnetic NMR Shifts Using the Relativistic Zeroth-Order Regular Approximation and Density Functional Theory, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2175–2188.
- [63] F. Aquino, N. Govind, J. Autschbach, Scalar Relativistic Computations of Nuclear Magnetic Shielding and g -Shifts with the Zeroth-Order Regular Approximation and Range-Separated Hybrid Density Functionals, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3278–3292.
- [64] F. Aquino, B. Pritchard, J. Autschbach, Scalar Relativistic Computations and Localized Orbital Analyses of Nuclear Hyperfine Coupling and Paramagnetic NMR Chemical Shifts, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 598–609.
- [65] P. Verma, J. Autschbach, Relativistic Density Functional Calculations of Hyperfine Coupling with Variational versus Perturbational Treatment of Spin–Orbit Coupling, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1932–1948.
- [66] P. Verma, J. Autschbach, Variational versus Perturbational Treatment of Spin–Orbit Coupling in Relativistic Density Functional Calculations of Electronic g Factors: Effects from Spin-Polarization and Exact Exchange, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1052–1067.
- [67] R. Fukuda, M. Hada, H. Nakatsuji, Quasirelativistic theory for the magnetic shielding constant. I. Formulation of Douglas-Kroll-Hess transformation for the magnetic field and its application to atomic systems, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1015–1026.
- [68] E. Malkin, I. Malkin, O. L. Malkina, V. G. Malkin, M. Kaupp, Scalar relativistic calculations of hyperfine coupling tensors using the Douglas–Kroll–Hess method with a finite-size nucleus model, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4079–4085.
- [69] I. Malkin, O. L. Malkina, V. G. Malkin, M. Kaupp, Relativistic two-component calculations of electronic g -tensors that include spin polarization, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 244103.
- [70] R. Reviakine, A. V. Arbuznikov, J.-C. Tremblay, C. Remenyi, O. L. Malkina, V. G. Malkin, M. Kaupp, Calculation of zero-field splitting parameters: Comparison of a two-component noncolinear spin-density-functional method and a one-component perturbational approach, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054110.
- [71] A. Wolf, M. Reiher, Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. III. Molecular properties, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064102.
- [72] T. Yoshizawa, M. Hada, The Douglas–Kroll–Hess method based on vector-potential-including Foldy–Wouthuysen transformation: Application to NMR shielding tensor, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *580*, 145–151.

- [73] T. Yoshizawa, S. Sakaki, NMR shielding constants of CuX, AgX, and AuX (X = F, Cl, Br, and I) investigated by density functional theory based on the Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1013–1023.
- [74] T. Yoshizawa, W. Zou, D. Cremer, Calculations of atomic magnetic nuclear shielding constants based on the two-component normalized elimination of the small component method, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 134109.
- [75] T. Yoshizawa, M. Hada, Calculations of nuclear magnetic shielding constants based on the exact two-component relativistic method, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 154104.
- [76] Y. J. Franzke, C. Holzer, Exact two-component theory becoming an efficient tool for NMR shieldings and shifts with spin–orbit coupling, *J. Chem. Phys.* **2023**, *159*, 184102.
- [77] Y. J. Franzke, J. M. Yu, Hyperfine Coupling Constants in Local Exact Two-Component Theory, *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 323–343.
- [78] Y. J. Franzke, J. M. Yu, Quasi-Relativistic Calculation of EPR *g* Tensors with Derivatives of the Decoupling Transformation, Gauge-Including Atomic Orbitals, and Magnetic Balance, *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 2246–2266.
- [79] L. Cheng, J. Gauss, J. F. Stanton, Treatment of scalar-relativistic effects on nuclear magnetic shieldings using a spin-free exact-two-component approach, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 054105.
- [80] J. Autschbach, Relativistic Effects on Electron–Nucleus Hyperfine Coupling Studied with an Exact 2-Component (X2C) Hamiltonian, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 710–718.
- [81] A. Wodyński, M. Kaupp, Density Functional Calculations of Electron Paramagnetic Resonance *g*- and Hyperfine-Coupling Tensors Using the Exact Two-Component (X2C) Transformation and Efficient Approximations to the Two-Electron Spin–Orbit Terms, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5660–5672.
- [82] Y. J. Franzke, F. Weigend, NMR Shielding Tensors and Chemical Shifts in Scalar-Relativistic Local Exact Two-Component Theory, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1028–1043.
- [83] S. Gillhuber, Y. J. Franzke, F. Weigend, Paramagnetic NMR Shielding Tensors and Ring Currents: Efficient Implementation and Application to Heavy Element Compounds, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 9707–9723.
- [84] F. Bruder, Y. J. Franzke, F. Weigend, Paramagnetic NMR Shielding Tensors Based on Scalar Exact Two-Component and Spin–Orbit Perturbation Theory, *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 5050–5069.
- [85] F. Bruder, *Störungstheoretische Beschreibung des *g*-Tensors und Pseudokontakt-Terms für EPR- und paramagnetische NMR-Spektroskopie in einem relativistischen einkomponentigen Ansatz*, Philipps-Universität Marburg, Masterarbeit, Marburg, Deutschland, **2022**.
- [86] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system TURBOMOLE, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.

- [87] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, Turbomole, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.
- [88] 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. Karbalaee 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, J. M. Yu, TURBOMOLE: Modular program suite for *ab initio* quantum-chemical and condensed-matter simulations, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- [89] Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, F. Bruder, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst, S. Gillhuber, R. Grotjahn, M. Kaupp, M. Kehry, M. Krstić, F. Mack, S. Majumdar, B. D. Nguyen, S. M. Parker, F. Pauly, A. Pausch, E. Perlt, G. S. Phun, A. Rajabi, D. Rappoport, B. Samal, T. Schrader, M. Sharma, E. Tapavicza, R. S. Treß, V. Voora, A. Wodyński, J. M. Yu, B. Zerulla, F. Furche, C. Hättig, M. Sierka, D. P. Tew, F. Weigend, TURBOMOLE: Today and Tomorrow, *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19*, 6859–6890.
- [90] TURBOMOLE GmbH, Lokale Version von TURBOMOLE V7.7.–V8.0, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter <https://www.turbomole.org> (aufgerufen am 24.04.2026), **2023-2026**.
- [91] A. Kubica, J. Kowalewski, D. Kruk, M. Odelius, Zero-field splitting in nickel(II) complexes: A comparison of DFT and multi-configurational wavefunction calculations, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 064304.
- [92] S. Ye, F. Neese, A. Ozarowski, D. Smirnov, J. Krzystek, J. Telser, J.-H. Liao, C.-H. Hung, W.-C. Chu, Y.-F. Tsai, R.-C. Wang, K.-Y. Chen, H.-F. Hsu, Family of V(III)-Trithiolato Complexes Relevant to Functional Models of Vanadium Nitrogenase: Synthesis and Electronic Structure Investigations by Means of High-Frequency and -Field Electron Paramagnetic Resonance Coupled to Quantum Chemical Computations. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 977–988.
- [93] W. Van den Heuvel, A. Soncini, NMR Chemical Shift in an Electronic State with Arbitrary Degeneracy, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 073001.
- [94] A. Soncini, W. Van den Heuvel, Communication: Paramagnetic NMR chemical shift in a spin state subject to zero-field splitting, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 021103.
- [95] W. Van den Heuvel, A. Soncini, NMR chemical shift as analytical derivative of the Helmholtz free energy, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 054113.
- [96] B. Martin, J. Autschbach, Temperature dependence of contact and dipolar NMR chemical shifts in paramagnetic molecules, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 054108.
- [97] B. Martin, J. Autschbach, Kohn–Sham calculations of NMR shifts for paramagnetic 3d metal complexes: protocols, delocalization error, and the curious amide proton shifts of a high-spin iron(II) macrocycle complex, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 21051–21068.

- [98] J. Vaara, S. A. Rouf, J. Mareš, Magnetic Couplings in the Chemical Shift of Paramagnetic NMR, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 4840–4849.
- [99] S. A. Rouf, J. Mareš, J. Vaara, ^1H Chemical Shifts in Paramagnetic Co(II) Pyrazolylborate Complexes: A First-Principles Study, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1683–1691.
- [100] B. Pritchard, B. Martin, J. Autschbach, PNMRSht Program (git commit dc2b8c5), verfügbar unter <https://github.com/jautschbach/pnmr-shift/tree/master> (aufgerufen am 05.06.2026), **2022**.
- [101] Z. W. Windom, A. Perera, R. J. Bartlett, Benchmarking isotropic hyperfine coupling constants using (QTP) DFT functionals and coupled cluster theory, *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 094107.
- [102] H. Eshuis, J. Yarkony, F. Furche, Fast computation of molecular random phase approximation correlation energies using resolution of the identity and imaginary frequency integration, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 234114.
- [103] A. M. Burow, J. E. Bates, F. Furche, H. Eshuis, Analytical First-Order Molecular Properties and Forces within the Adiabatic Connection Random Phase Approximation, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 180–194.
- [104] J. Gauss, Calculation of NMR chemical shifts at second-order many-body perturbation theory using gauge-including atomic orbitals, *Chem Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614–620.
- [105] J. Gauss, Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643.
- [106] M. Kollwitz, J. Gauss, A direct implementation of the GIAO-MBPT(2) method for calculating NMR chemical shifts. Application to the naphthalenium and anthracenium ions, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639–646.
- [107] S. Loibl, M. Schütz, NMR shielding tensors for density fitted local second-order Møller-Plesset perturbation theory using gauge including atomic orbitals, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 084107.
- [108] M. Kollwitz, M. Häser, J. Gauss, Non-Abelian point group symmetry in direct second-order many-body perturbation theory calculations of NMR chemical shifts, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8295–8301.
- [109] G. L. Stoychev, A. A. Auer, F. Neese, Efficient and Accurate Prediction of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors with Double-Hybrid Density Functional Theory, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4756–4771.
- [110] S. Burger, F. Lipparini, J. Gauss, S. Stopkowicz, NMR chemical shift computations at second-order Møller-Plesset perturbation theory using gauge-including atomic orbitals and Cholesky-decomposed two-electron integrals, *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 074105.
- [111] D. Flaig, M. Maurer, M. Hanni, K. Braunger, L. Kick, M. Thubauville, C. Ochsenfeld, Benchmarking Hydrogen and Carbon NMR Chemical Shifts at HF, DFT, and MP2 Levels, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 572–578.

- [112] C. J. Schattenberg, M. Kaupp, Extended Benchmark Set of Main-Group Nuclear Shielding Constants and NMR Chemical Shifts and Its Use to Evaluate Modern DFT Methods, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 7602–7621.
- [113] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [114] J. C. Boettger, Approximate two-electron spin-orbit coupling term for density-functional-theory DFT calculations using the Douglas-Kroll-Hess transformation, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7809–7815.
- [115] M. Filatov, W. Zou, D. Cremer, Spin-orbit coupling calculations with the two-component normalized elimination of the small component method, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 014106.
- [116] F. Bruder, Y. J. Franzke, C. Holzer, F. Weigend, Zero-field splitting parameters within exact two-component theory and modern density functional theory using seminumerical integration, *J. Chem. Phys.* **2023**, *159*, 194117.
- [117] Y. J. Franzke, F. Bruder, S. Gillhuber, C. Holzer, F. Weigend, Paramagnetic Nuclear Magnetic Resonance Shifts for Triplet Systems and Beyond with Modern Relativistic Density Functional Methods, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 670–686.
- [118] F. Bruder, F. Weigend, Y. J. Franzke, Application of the Adiabatic Connection Random Phase Approximation to Electron–Nucleus Hyperfine Coupling Constants, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 7298–7310.
- [119] CODATA Internationally recommended 2022 values of the Fundamental Physical Constants, <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> (aufgerufen am 21.01.2026).
- [120] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- [121] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- [122] V. Fock, „Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium, *Z. Physik* **1930**, *62*, 795–805.
- [123] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola, NY, USA, **1996**.
- [124] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2017**.
- [125] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, 5., überarb. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, Deutschland, **2015**.
- [126] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361–376.
- [127] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 489–527.
- [128] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* **1926**, *385*, 437–490.
- [129] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* **1926**, *386*, 109–139.

- [130] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457–484.
- [131] J. C. Slater, The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293–1322.
- [132] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Z. Phys.* **1925**, 31, 765–783.
- [133] C. C. J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69–89.
- [134] G. G. Hall, The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials, *Proc. R. Soc. A* **1951**, 205, 541–552.
- [135] J. A. Pople, R. K. Nesbet, Self-Consistent Orbitals for Radicals, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571–572.
- [136] C. Møller, M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622.
- [137] D. Cremer, Møller-Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, 509–530.
- [138] E. Salter, G. W. Trucks, G. Fitzgerald, R. J. Bartlett, Theory and application of MBPT(3) gradients: The density approach, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 61–70.
- [139] G. W. Trucks, E. Salter, C. Sosa, R. J. Bartlett, Theory and implementation of the MBPT density matrix. An application to one-electron properties, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 147, 359–366.
- [140] E. A. Salter, G. W. Trucks, R. J. Bartlett, Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1752–1766.
- [141] M. Kollwitz, *Direkte Berechnung chemischer NMR-Verschiebungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit dem GIAO-MP2-Verfahren*, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **1997**.
- [142] N. C. Handy, H. F. Schaefer, On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 5031–5033.
- [143] J. Almlöf, K. Fægri, K. Korsell, Principles for a direct SCF approach to LICAO–MO *ab-initio* calculations, *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 385–399.
- [144] D. Cremer, J. Gauss, An Unconventional SCF Method for Calculations on Large Molecules, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 274–282.
- [145] M. Häser, R. Ahlrichs, Improvements on the direct SCF method, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 104–111.
- [146] H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, Prescreening of Two-Electron Integral Derivatives in SCF Gradient and Hessian Calculations, *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 1058–1064.
- [147] C. Ochsenfeld, C. A. White, M. Head-Gordon, Linear and sublinear scaling formation of Hartree–Fock-type exchange matrices, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 1663–1669.

-
- [148] J. L. Whitten, Coulombic potential energy integrals and approximations, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 4496–4501.
- [149] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 359–363.
- [150] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, Integral approximations for LCAO-SCF calculations, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 514–518.
- [151] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290.
- [152] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [153] R. A. Kendall, H. A. Früchtl, The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 158–163.
- [154] F. Weigend, A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285–4291.
- [155] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [156] F. Weigend, M. Häser, RI-MP2: first derivatives and global consistency, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331–340.
- [157] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.
- [158] F. Weigend, M. Kattannek, R. Ahlrichs, Approximated electron repulsion integrals: Cholesky decomposition versus resolution of the identity methods, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 164106.
- [159] C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Møller-Plesset perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1159–1169.
- [160] R. A. Friesner, Solution of self-consistent field electronic structure equations by a pseudospectral method, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 116, 39–43.
- [161] R. A. Friesner, Solution of the Hartree–Fock equations by a pseudospectral method: Application to diatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1462–1468.
- [162] R. A. Friesner, Solution of the Hartree–Fock equations for polyatomic molecules by a pseudospectral method, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3522–3531.
- [163] M. N. Ringnalda, M. Belhadj, R. A. Friesner, Pseudospectral Hartree–Fock theory: Applications and algorithmic improvements, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3397–3407.

- [164] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98–109.
- [165] B. Helmich-Paris, B. de Souza, F. Neese, R. Izsák, An improved chain of spheres for exchange algorithm, *J. Chem. Phys.* **2021**, 155, 104109.
- [166] P. Plessow, F. Weigend, Seminumerical calculation of the Hartree–Fock exchange matrix: Application to two-component procedures and efficient evaluation of local hybrid density functionals, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 810–816.
- [167] C. Holzer, An improved seminumerical Coulomb and exchange algorithm for properties and excited states in modern density functional theory, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, 184115.
- [168] A. D. Becke, Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 18A301.
- [169] K. Burke, Perspective on density functional theory, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 150901.
- [170] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals, *Mol. Phys.* **2017**, 115, 2315–2372.
- [171] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253–1266.
- [172] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
- [173] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the *v*-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 6062–6065.
- [174] M. Levy, On the simple constrained-search reformulation of the Hohenberg–Kohn theorem to include degeneracies and more (1964–1979), *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 3140–3144.
- [175] E. H. Lieb, Density functionals for coulomb systems, *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 24, 243–277.
- [176] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138.
- [177] J. P. Perdew, K. Schmidt, Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conf. Proc.* **2001**, 577, 1–20.
- [178] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [179] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [180] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.

-
- [181] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, J. Sun, Accurate and Numerically Efficient r^2 SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8208–8215.
- [182] A. D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [183] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [184] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [185] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [186] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [187] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [188] P. M. W. Gill, R. D. Adamson, J. A. Pople, Coulomb-attenuated exchange energy density functionals, *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 1005–1009.
- [189] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, A. Savin, Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 151–160.
- [190] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, A long-range-corrected time-dependent density functional theory, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [191] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [192] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, Assessment of a long-range corrected hybrid functional, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- [193] J. Jaramillo, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Local hybrid functionals, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1068–1073.
- [194] M. Haasler, T. M. Maier, R. Grotjahn, S. Gückel, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, A Local Hybrid Functional with Wide Applicability and Good Balance between (De)Localization and Left–Right Correlation, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 5645–5657.
- [195] C. Holzer, Y. J. Franzke, A local hybrid exchange functional approximation from first principles, *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 034108.
- [196] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.

- [197] S. Grimme, M. Steinmetz, A computationally efficient double hybrid density functional based on the random phase approximation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20926–20937.
- [198] S. Kozuch, J. M. L. Martin, DSD-PBEP86: in search of the best double-hybrid DFT with spin-component scaled MP2 and dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20104–20107.
- [199] S. Kozuch, J. M. L. Martin, Spin-component-scaled double hybrids: An extensive search for the best fifth-rung functionals blending DFT and perturbation theory, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2327–2344.
- [200] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [201] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [202] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [203] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, Extension of the D3 dispersion coefficient model, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [204] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [205] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [206] D. Bohm, D. Pines, A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 625–634.
- [207] D. C. Langreth, J. P. Perdew, The exchange-correlation energy of a metallic surface, *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 1425–1429.
- [208] D. C. Langreth, J. P. Perdew, Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2884–2901.
- [209] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274–4298.
- [210] F. Furche, Molecular tests of the random phase approximation to the exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195120.
- [211] F. Furche, T. Van Voorhis, Fluctuation-dissipation theorem density-functional theory, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164106.
- [212] F. Furche, Developing the random phase approximation into a practical post-Kohn–Sham correlation model, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 114105.

- [213] H. Eshuis, F. Furche, A Parameter-Free Density Functional That Works for Noncovalent Interactions, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 983–989.
- [214] H. Eshuis, J. E. Bates, F. Furche, Electron correlation methods based on the random phase approximation, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, 131, 1084.
- [215] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, M. Scheffler, Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science, *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 7447–7471.
- [216] G. P. Chen, V. K. Voora, M. M. Agee, S. G. Balasubramani, F. Furche, Random-Phase Approximation Methods, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2017**, 68, 421–445.
- [217] S. Fauser, *Development of accurate and efficient Kohn-Sham methods based on the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, Erlangen, Nürnberg, Deutschland, **2025**.
- [218] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross, Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 1212–1215.
- [219] K. G. Dyall, K. Fægri, Jr., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, New York, NY, USA, **2007**.
- [220] M. Reiher, A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*, WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **2009**.
- [221] T. Saue, Relativistic Hamiltonians for Chemistry: A Primer, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 3077–3094.
- [222] A. Einstein, Zur Elektrodynamik bewegter Körper, *Ann. Phys.* **1905**, 322, 891–921.
- [223] P. A. M. Dirac, The Quantum Theory of the Electron, *Proc. R. Soc. A* **1928**, 117, 610–624.
- [224] F. Mack, *Effiziente Implementierung und Berechnung von NMR-Kopplungskonstanten im Rahmen von nichtrelativistischer und quasirelativistischer Theorie*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **2021**.
- [225] Y. J. Franzke, *Calculation of NMR Parameters in a Modern Relativistic Density Functional Framework: Theory, Implementation, and Application*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **2021**.
- [226] Y. J. Franzke, NMR Spectroscopic Parameters in Local Exact Two-component Theory, in *NMR Spectroscopic Parameters: Theories and Models, Computational Codes and Calculations*, (Hrsg.: G. A. Aucar), Royal Society of Chemistry, London, UK, **2025**, S. 98–134.
- [227] K. G. Dyall, An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2118–2127.
- [228] D. Peng, M. Reiher, Local relativistic exact decoupling, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 244108.
- [229] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher, An efficient implementation of two-component relativistic exact-decoupling methods for large molecules, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 184105.

- [230] Y. J. Franzke, N. Middendorf, F. Weigend, Efficient implementation of one- and two-component analytical energy gradients in exact two-component theory, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 104410.
- [231] D. Peng, M. Reiher, Exact decoupling of the relativistic Fock operator, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1081.
- [232] C. van Wüllen, C. Michauk, Accurate and efficient treatment of two-electron contributions in quasirelativistic high-order Douglas-Kroll density-functional calculations, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 204113.
- [233] W. Zou, M. Filatov, D. Cremer, Analytical energy gradient for the two-component normalized elimination of the small component method, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 214106.
- [234] T. Yoshizawa, W. Zou, D. Cremer, Calculations of electric dipole moments and static dipole polarizabilities based on the two-component normalized elimination of the small component method, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 184104.
- [235] J. Ehrman, E. Martinez-Baez, A. J. Jenkins, X. Li, Improving One-Electron Exact-Two-Component Relativistic Methods with the Dirac–Coulomb–Breit-Parameterized Effective Spin–Orbit Coupling, *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19*, 5785–5790.
- [236] TURBOMOLE GmbH, Manual von TURBOMOLE V8.0, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter <https://www.turbomole.org/turbomole/turbomole-documentation/> (aufgerufen am 02.03.2026), **2025**.
- [237] B. A. Heß, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371.
- [238] F. Neese, Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular *g*-tensor calculations, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 034107.
- [239] M. Repisky, S. Komorovsky, L. Konecny, M. Kadek, T. Moitra, M. Joosten, D. Misenkova, R. Vikhamar-Sandberg, M. Kaupp, K. Ruud, O. L. Malkina, V. G. Malkin, X2C Hamiltonian Models in ReSpect: Bridging Accuracy and Efficiency, *J. Phys. Chem. A* **2025**, *129*, 7980–7998.
- [240] O. Visser, P. J. C. Aerts, D. Hegarty, W. C. Nieuwpoort, The use of gaussian nuclear charge distributions for the calculation of relativistic electronic wavefunctions using basis set expansions, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 34–38.
- [241] L. Visscher, K. G. Dyall, Dirac-Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions, *At. Data Nucl. Data Tables* **1997**, *67*, 207–224.
- [242] K. G. Dyall, K. Fægri Jr., Finite nucleus effects on relativistic energy corrections, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 27–32.
- [243] G. H. Lushington, The Effective Spin Hamiltonian Concept from a Quantum Chemical Perspective, in *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, (Hrsg.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **2004**, S. 33–41.

- [244] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud, Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants, *Chem Rev.* **1999**, 99, 293–352.
- [245] J. Vaara, Theory and computation of nuclear magnetic resonance parameters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5399–5148.
- [246] A. C. Hennum, W. Klopper, T. Helgaker, Direct perturbation theory of magnetic properties and relativistic corrections for the point nuclear and Gaussian nuclear models, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7356–7363.
- [247] Y. J. Franzke, F. Mack, F. Weigend, NMR Indirect Spin–Spin Coupling Constants in a Modern Quasi-Relativistic Density Functional Framework, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 3974–3994.
- [248] F. London, Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397–409.
- [249] R. Ditchfield, Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 5688–5691.
- [250] S. Komorovský, M. Repiský, O. L. Malkina, V. G. Malkin, I. Malkin Ondřík, M. Kaupp, A fully relativistic method for calculation of nuclear magnetic shielding tensors with a restricted magnetically balanced basis in the framework of the matrix Dirac-Kohn-Sham equation, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 104101.
- [251] K. Reiter, *Weiterentwicklung und Anwendung von quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Molekülen im Magnetfeld*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **2018**.
- [252] C. van Wüllen, Chemical Shifts with Hartree–Fock and Density Functional Methods, in *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, (Hrsg.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **2004**, S. 85–100.
- [253] J. Autschbach, T. Ziegler, Double perturbation theory: a powerful tool in computational coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 83–126.
- [254] V. A. Tran, F. Neese, Double-hybrid density functional theory for g-tensor calculations using gauge including atomic orbitals, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, 054105.
- [255] S. Patchkovskii, G. Schreckenbach, Calculation of EPR g-Tensors with Density Functional Theory, in *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, (Hrsg.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **2004**, S. 505–532.
- [256] C. van Wüllen, Magnetic anisotropy from density functional calculations. Comparison of different approaches: Mn₁₂O₁₂ acetate as a test case, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 194109.
- [257] S. Sinnecker, F. Neese, Spin–Spin Contributions to the Zero-Field Splitting Tensor in Organic Triplets, Carbenes and Biradicals—A Density Functional and Ab Initio Study, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12267–12275.
- [258] P.-O. Löwdin, Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474–1489.

- [259] R. M. Stevens, R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, Perturbed Hartree–Fock Calculations. I. Magnetic Susceptibility and Shielding in the LiH Molecule, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 550–560.
- [260] J. Gerratt, I. M. Mills, Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree–Fock Calculations. I, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1719–1729.
- [261] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Derivative Studies in Hartree–Fock and Møller–Plesset Theories, *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, *16*, 225–241.
- [262] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, Direct computation of second-order SCF properties of large molecules on workstation computers with an application to large carbon clusters, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455–470.
- [263] B. G. Johnson, M. J. Fisch, An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7429–7442.
- [264] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- [265] E. R. Davidson, The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices, *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 87–94.
- [266] E. R. Davidson, Super-matrix methods, *Comput. Phys. Commun.* **1989**, *53*, 49–60.
- [267] M. Crouzeix, B. Philippe, M. Sadkane, The Davidson Method, *SIAM J. Sci. Comput.* **1994**, *15*, 62–76.
- [268] F. Furche, B. T. Krull, B. D. Nguyen, J. Kwon, Accelerating molecular property calculations with nonorthonormal Krylov space methods, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 174105.
- [269] J. F. Dobson, Alternative expressions for the Fermi hole curvature, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8870–8872.
- [270] A. D. Becke, Current density in exchange-correlation functionals: Application to atomic states, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6935–6938.
- [271] J. Tao, Explicit inclusion of paramagnetic current density in the exchange-correlation functionals of current-density functional theory, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 205107.
- [272] J. E. Bates, F. Furche, Harnessing the meta-generalized gradient approximation for time-dependent density functional theory, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 164105.
- [273] C. Holzer, Y. J. Franzke, M. Kehry, Assessing the Accuracy of Local Hybrid Density Functional Approximations for Molecular Response Properties, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 2928–2947.
- [274] S. N. Maximoff, G. E. Scuseria, Nuclear magnetic resonance shielding tensors calculated with kinetic energy density-dependent exchange-correlation functionals, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 408–412.

- [275] K. Reiter, F. Mack, F. Weigend, Calculation of Magnetic Shielding Constants with meta-GGA Functionals Employing the Multipole-Accelerated Resolution of the Identity: Implementation and Assessment of Accuracy and Efficiency, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 191–197.
- [276] M. Kehry, Y. J. Franzke, C. Holzer, W. Klopper, Quasirelativistic two-component core excitations and polarisabilities from a damped-response formulation of the Bethe–Salpeter equation, *Mol. Phys.* **2020**, *118*, e1755064.
- [277] OpenMP Architecture Review Boards, OpenMP API shared-memory parallel programming, <https://www.openmp.org> (zuletzt aufgerufen am 12.02.2026).
- [278] C. Holzer, Y. J. Franzke, OpenMP version of ridft, rdgrad, and egrad with contributions to mpshift, dscf, and grad; improved OpenMP version of aoforce and escf, released with TURBOMOLE V7.4 and further improved in TURBOMOLE V7.5, siehe <https://www.turbomole.org/turbomole/release-notes-turbomole-7-5/> (aufgerufen am 24.04.2026).
- [279] B. Helmich-Paris, C. Hättig, C. van Wüllen, Spin-Free CC2 Implementation of Induced Transitions between Singlet Ground and Triplet Excited States, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1892–1904.
- [280] F. Mack, C. J. Schattenberg, M. Kaupp, F. Weigend, Nuclear Spin–Spin Couplings: Efficient Evaluation of Exact Exchange and Extension to Local Hybrid Functionals, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 8529–8539.
- [281] O. Treutler, *Entwicklung und Anwendung von Dichtefunktionalmethoden*, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, Karlsruhe, Deutschland, **1995**.
- [282] O. Treutler, R. Ahlrichs, Efficient molecular numerical integration schemes, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [283] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *22*, 799–805.
- [284] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
- [285] M. Sierka, A. Hoge Kamp, R. Ahlrichs, Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [286] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [287] R. Ahlrichs, K. May, Contracted all-electron Gaussian basis sets for atoms Rb to Xe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 943–945.
- [288] TURBOMOLE basis set library II, <https://basissets.turbomole.org> (aufgerufen am 18.02.2026).

- [289] F. Neese, ORCA – an ab initio, density functional and semiempirical program package, Version 5.0.4, 6.0.1, 6.1.1, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr (Deutschland), verfügbar unter <https://orcaforum.kofo.mpg.de/> (aufgerufen am 24.04.2026), **2023–2025**.
- [290] F. Neese, Software update: The ORCA program system—Version 5.0, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, 12, e1606.
- [291] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
- [292] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [293] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [294] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Springer New York, New York, NY, USA, **1979**, siehe auch <https://webbook.nist.gov/> (aufgerufen am 01.08.2023).
- [295] Y. J. Franzke, R. Treß, T. M. Pazdera, F. Weigend, Error-consistent segmented contracted all-electron relativistic basis sets of double- and triple-zeta quality for NMR shielding constants, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 16658–16664.
- [296] P. Pollak, F. Weigend, Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Double- and Triple- ζ Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 3696–3705.
- [297] V. S. Mironov, T. A. Bazhenova, Y. V. Manakin, K. A. Lyssenko, A. D. Talantsev, E. B. Yagubskii, A new Mo(IV) complex with the pentadentate (N₃O₂) Schiff-base ligand: the first non-cyanide pentagonal-bipyramidal paramagnetic 4d complex, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 14083–14087.
- [298] F. J. Olivares del Valle, J. Tomasi, Electron correlation and solvation effects. I. Basic formulation and preliminary attempt to include the electron correlation in the quantum mechanical polarizable continuum model so as to study solvation phenomena, *Chem. Phys.* **1991**, 150, 139–150.
- [299] C. Hättig, Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple- ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 59–66.
- [300] J.-N. Rebilly, G. Charron, E. Rivière, R. Guillot, A.-L. Barra, M. D. Serrano, J. van Slageren, T. Mallah, Large Magnetic Anisotropy in Pentacoordinate Ni^{II} Complexes, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1169–1177.
- [301] S. Grimme, Accurate Calculation of the Heats of Formation for Large Main Group Compounds with Spin-Component Scaled MP2 Methods, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3067–3077.

- [302] M. Bursch, H. Neugebauer, S. Ehlert, S. Grimme, Dispersion corrected r^2 SCAN based global hybrid functionals: r^2 SCANh, r^2 SCAN0, and r^2 SCAN50, *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 134105.
- [303] M. A. L. Marques, M. J. T. Oliveira, T. Burnus, Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory, *Comput. Phys. Commun.* **2012**, *183*, 2272–2281.
- [304] S. Lehtola, C. Steigemann, M. J. T. Oliveira, M. A. L. Marques, Recent developments in Libxc — A comprehensive library of functionals for density functional theory, *SoftwareX* **2018**, *7*, 1–5.
- [305] Libxc, Version 6.0.0, verfügbar unter <https://libxc.gitlab.io/> (aufgerufen am 05.06.2026).
- [306] Y. J. Franzke, L. Spiske, P. Pollak, F. Weigend, Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Quadruple- ζ Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 5658–5674.
- [307] F. J. Birk, D. Pinkowicz, K. R. Dunbar, The Heptacyanotungstate(IV) Anion: A New 5d Transition-Metal Member of the Rare Heptacyanometallate Family of Anions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11368–11371.
- [308] K. S. Pedersen, M. Sigrist, M. A. Sørensen, A.-L. Barra, T. Weyhermüller, S. Piligkos, C. A. Thuesen, M. G. Vinum, H. Mutka, H. Weihe, R. Clérac, J. Bendix, $[\text{ReF}_6]^{2-}$: A Robust Module for the Design of Molecule-Based Magnetic Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1351–1354.
- [309] T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clérac, J. R. Long, $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$: A High Magnetic Anisotropy Building Unit Giving Rise to the Single-Chain Magnets $(\text{DMF})_4\text{MReCl}_4(\text{CN})_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3980–3988.
- [310] J. Martínez-Lillo, T. F. Mastropietro, E. Lhotel, C. Paulsen, J. Cano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, S. Nellutla, J. Krzystek, Highly Anisotropic Rhenium(IV) Complexes: New Examples of Mononuclear Single-Molecule Magnets, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13737–13748.
- [311] A. Tomkiewicz, T. J. Bartczak, R. Kruszyński, J. Mroziński, Magnetic properties, crystal and molecular structure of $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$, *J. Mol. Struct.* **2001**, *595*, 225–231.
- [312] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [313] S. A. Rouf, J. Mareš, J. Vaara, Relativistic Approximations to Paramagnetic NMR Chemical Shift and Shielding Anisotropy in Transition Metal Systems, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3731–3745.
- [314] H. Liimatainen, T. O. Pennanen, J. Vaara, ^1H chemical shifts in nonaxial, paramagnetic chromium(III) complexes — Application of novel pNMR shift theory, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 954–964.

- [315] T. W. Keal, D. J. Tozer, A semiempirical generalized gradient approximation exchange-correlation functional, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5654–5660.
- [316] N. Hebdanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, NMR Spectroscopy of Paramagnetic Complexes. Part 36— ^2H NMR of Paramagnetic Metallocenes: Primary and Secondary Isotope Effects and Signal Narrowing, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 798–802.
- [317] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, Dinitrogen Cleavage by Three-Coordinate Molybdenum(III) Complexes: Mechanistic and Structural Data¹, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623–8638.
- [318] F. Abugideiri, J. C. Gordon, R. Poli, B. E. Owens-Waltermire, A. L. Rheingold, New Phosphine-Containing Cyclopentadienylmolybdenum(IV) Complexes with an 18- and a 16-Electron Count. X-ray Structure of $\text{CpMoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ and $\text{Cp}^*\text{MoCl}_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PMePh_2), *Organometallics* **1993**, *12*, 1575–1582.
- [319] C. Pearson, A. L. Beauchamp, ^1H NMR study of paramagnetic rhenium(III) monomers with nitrogen heterocycles. Crystal structures of $\text{ReCl}_3\text{L}_2(\text{PPh}_3)$ complexes ($\text{L} = \text{pyridine}$, 3-picoline, and 1-methylimidazole), *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 220–231.
- [320] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2002**, *40*, 249–273.
- [321] A. Rodríguez-Rodríguez, D. Esteban-Gómez, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, M. Botta, R. Tripier, C. Platas-Iglesias, Solution Structure of Ln(III) Complexes with Macrocyclic Ligands Through Theoretical Evaluation of ^1H NMR Contact Shifts, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13419–13429.
- [322] L. Lang, E. Ravera, G. Parigi, C. Luchinat, F. Neese, Solution of a Puzzle: High-Level Quantum-Chemical Treatment of Pseudocontact Chemical Shifts Confirms Classic Semiempirical Theory, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8735–8744.
- [323] L. Lang, E. Ravera, G. Parigi, C. Luchinat, F. Neese, Theoretical analysis of the long-distance limit of NMR chemical shieldings, *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 154115.
- [324] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173–194.
- [325] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441–450.
- [326] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted *ab-initio* pseudopotentials for the rare earth elements, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730–1734.
- [327] F. Neese, Software Update: The ORCA Program System—Version 6.0, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2025**, *15*, e70019.
- [328] N. Ouali, B. Bocquet, S. Rigault, P.-Y. Morgantini, J. Weber, C. Piguet, Analysis of Paramagnetic NMR Spectra of Triple-Helical Lanthanide Complexes with 2,6-Dipicolinic Acid Revisited: A New Assignment of Structural Changes and Crystal-Field Effects 25 Years Later, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1436–1445.

- [329] N. Li, R. García-Rodríguez, P. D. Matthews, H.-K. Luo, D. S. Wright, Synthesis, structure and paramagnetic NMR analysis of a series of lanthanide-containing $[\text{LnTi}_6\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_9(\text{salicylate})_6]$ cages, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4287–4295.
- [330] P. Baltzer, A. Furrer, J. Hulliger, A. Stebler, Magnetic Properties of Nickelocene. A Reinvestigation Using Inelastic Neutron Scattering and Magnetic Susceptibility, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1543–1548.
- [331] S. Li, Y. M. Hamrick, R. J. Van Zee, W. Weltner, Jr., Far-Infrared Magnetic Resonance of Matrix-Isolated Nickelocene, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4433–4434.
- [332] P. Fernández, H. Pritzkow, J. J. Carbó, P. Hofmann, M. Enders, ^1H NMR Investigation of Paramagnetic Chromium(III) Olefin Polymerization Catalysts: Experimental Results, Shift Assignment and Prediction by Quantum Chemical Calculations, *Organometallics* **2007**, 26, 4402–4412.
- [333] K. Długopolska, T. Ruman, M. Danilczuk, D. Pogocki, Analysis of NMR shifts of high-spin cobalt(II) pyrazolylborate complexes, *Appl. Magn. Reson.* **2009**, 35, 271–283.
- [334] W. K. Myers, E. N. Duesler, D. L. Tierney, Integrated Paramagnetic Resonance of High-Spin Co(II) in Axial Symmetry: Chemical Separation of Dipolar and Contact Electron–Nuclear Couplings, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6701–6710.
- [335] P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, The effect of lone pairs and electronegativity on the indirect nuclear spin–spin coupling constants in CH_2X ($\text{X}=\text{CH}_2$, NH , O , S): *Ab initio* calculations using optimized contracted basis sets, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 1324–1334.
- [336] P. F. Provasi, S. P. A. Sauer, Optimized basis sets for the calculation of indirect nuclear spin–spin coupling constants involving the atoms B, Al, Si, P, and Cl, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 054308.
- [337] E. D. Hedegård, J. Kongsted, S. P. A. Sauer, Optimized Basis Sets for Calculation of Electron Paramagnetic Resonance Hyperfine Coupling Constants: aug-cc-pVTZ-J for the 3d Atoms Sc–Zn, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 4077–4087.
- [338] D. Feller, The role of databases in support of computational chemistry calculations, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 1571–1586.
- [339] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, 47, 1045–1052.
- [340] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, 59, 4814–4820.
- [341] Basis Set Exchange Library, <https://www.basissetexchange.org/> (aufgerufen am 09.04.2024).
- [342] A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, Towards improved local hybrid functionals by calibration of exchange-energy densities, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 204101.

- [343] S. Grimme, Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [344] Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi, M. Head-Gordon, Scaled opposite-spin second order Møller–Plesset correlation energy: An economical electronic structure method, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9793–9802.
- [345] D. A. Pantazis, First-Principles Calculation of Transition Metal Hyperfine Coupling Constants with the Strongly Constrained and Appropriately Normed (SCAN) Density Functional and its Hybrid Variants, *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 69.
- [346] R. F. Ferrante, J. L. Wilkerson, W. R. M. Graham, W. Weltner, Jr., ESR spectra of the MnO, MnO₂, MnO₃, and MnO₄ molecules at 4 °K, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5904–5913.
- [347] D. H. Bross, J. G. Hill, H.-J. Werner, K. A. Peterson, Explicitly correlated composite thermochemistry of transition metal species, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094302.
- [348] K. Kundu, J. R. K. White, S. A. Moehring, J. M. Yu, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, S. Hill, A 9.2-GHz clock transition in a Lu(II) molecular spin qubit arising from a 3,467-MHz hyperfine interaction, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 392–397.
- [349] W. J. Childs, T. C. Steimle, A molecular-beam-optical and radio frequency-optical double-resonance study of the A ²Π_r–X ²Σ⁺ band system of scandium monoxide, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6168–6174.
- [350] T. C. DeVore, W. Weltner, Jr., TiF₂ and TiF₃ Molecules: Electron Spin Resonance Spectra in Rare-Gas Matrices at 4 K, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4700–4703.
- [351] T. C. DeVore, R. J. Van Zee, W. Weltner, Jr., High spin molecules: ESR of MnF and MnF₂ at 4°K, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3522–3527.
- [352] J. A. Howard, J. R. Morton, K. F. Preston, The EPR spectrum of Mn(CO)₅, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 226–228.
- [353] T. Lionel, J. R. Morton, K. F. Preston, The EPR spectrum of a single crystal of chromium hexacarbonyl doped with Fe(CO)₅, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 234–239.
- [354] V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, Spin-orbit correction to NMR shielding constants from density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 335–345.
- [355] M. Olejniczak, R. Bast, T. Saue, M. Pecul, A simple scheme for magnetic balance in four-component relativistic Kohn–Sham calculations of nuclear magnetic resonance shielding constants in a Gaussian basis, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 014108.
- [356] H. Günther, F. Weigend, X. Xie, W. Cao, X.-F. Gao, X.-B. Wang, F. Tambornino, A Thorough Characterization of the Tellurocyanate Anion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202507543.
- [357] K. Dollberg, C. Jakobi, H. Schmücker, R.-M. Richter, F. Weigend, C. von Hänisch, Synthesis of Lewis Acid–Base Adducts between Trialkyltriels and Heavy Bis(trimethylsilyl)pnictogenides, *Organometallics* **2024**, *43*, 2812–2820.

- [358] W. G. Schneider, H. J. Bernstein, J. A. Pople, Proton Magnetic Resonance Chemical Shift of Free (Gaseous) and Associated (Liquid) Hydride Molecules, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 601–607.
- [359] J. A. Kargol, R. W. Crecely, J. L. Burmeister, Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of coordinated thiocyanate, selenocyanate, and cyanate, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2532–2535.
- [360] G. E. Maciel, D. A. Beatty, Carbon-13 Magnetic Resonance Study of Alkyl Cyanides, Isocyanides, Isocyanates, and Isothiocyanates, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3920–3924.
- [361] N. Hebendanz, F. H. Koehler, G. Mueller, J. Riede, Electron spin adjustment in mangano-cenes. Preparative, paramagnetic NMR and X-ray study on substituent and solvent effects, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3281–3289.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Florian Weigend bedanken für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die hervorragende Betreuung, sowohl während der vorherigen Vertiefer- und Masterarbeit als auch über den Verlauf der Promotion hinweg. Dabei bin ich besonders dankbar für die immerwährende Bereitschaft, über fachliche Probleme aller Art zu diskutieren, sowie die unglaublich angenehme und wertschätzende Arbeitsatmosphäre.

Ich danke Prof. Dr. Willem Klopper für die Übernahme des Korreferats sowie die Zweitbetreuung im Rahmen des SFB 1573. Speziell möchte ich mich dafür bedanken, dass er mich auf die *European Summerschool in Quantum Chemistry* aufmerksam gemacht hat. Die Teilnahme an dieser Sommerschule war für mich ein sehr lehrreiches und schönes Erlebnis.

Ich danke Prof. Dr. Manfred Kappes für das von ihm zur Verfügung gestellte Büro am Campus Süd. In dem Zusammenhang danke ich auch Dipl.-Ing. (FH) Holger Halberstadt und Dipl.-Ing. (BA) Regina Fischer für die freundliche Aufnahme auf dem gemeinsamen Flur und das Aushelfen in allerlei Situationen, sei es mit einem zur Verfügung gestellten Staubsauger, Klebeband oder mit der Vermittlung eines Posaunenlehrers.

Ein großer Dank geht an Dr. Yannick Franzke, welcher mich bereits unermüdlich während der Masterarbeit betreut hat. Die Erfahrungen in dieser Zeit haben die Grundlage für meine Arbeiten während der Promotion gelegt. Zudem bin ich dankbar für die Zusammenarbeit und Unterstützung bei den gemeinsamen Publikationen.

Ein besonderer Dank geht an die AG Roling, die mich sehr offen aufgenommen hat, als ich allein in meinem Marburger Büro gearbeitet habe. Namentlich danken möchte ich deshalb Prof. Dr. Bernhard Roling, Ole Weiershäuser, Elias Möller, Hendrik Kilian, Annalena Duncker, Dennis Körmer, Viktor Lehmann, Asvitha Ramanayagam, Dr. Vanessa Miß, Dr. Isabel Pantenburg, Dr. Falk Krauß, Dr. Andrea Jaegermann, Dr. Lars Pescara, Dr. Christoph König und Dr. Tabita Pothmann. Der Zugang zur hervorragenden Kaffeemaschine, die Spieleabende, die Weihnachts- und Promotionsfeiern, die teils absurden Mengen an Kuchen und die Gespräche im Kaffeeraum haben die Marburger Phase meiner Promotion zu einer wirklich schönen Zeit gemacht.

In dem Zusammenhang möchte ich ebenfalls Dr. Jon Both und Dr. Lara Heidrich für die unzähligen gemeinsamen Mittagessen danken. Auch das hat dazu beigetragen, dass trotz fehlender Arbeitsgruppe in Marburg nie Einsamkeit aufgekommen ist.

Ich möchte zudem den Mitgliedern der Theoretischen Chemie in Karlsruhe für die freundliche Aufnahme nach meinem Wechsel danken. Dazu gehören insbesondere Dr. Christian Pacht, Maximilian Kronenberger, Dominik Steinmetz, Anja Appenzeller, Nina Rauwolf und Roman Zielke. Zudem

danke ich PD Dr. Michael Harding für die Arbeiten am für diese Dissertation unverzichtbaren Rechencluster. Für das angenehme neue Arbeitsumfeld in Karlsruhe danken möchte ich zudem meinen Bürokollegen Marcel Lukanowski, Florian Bogdain, Adrian Ellinger und PD Dr. Christof Holzer. An Christof Holzer geht dabei ein besonderer Dank für die geduldigen Antworten auf unterschiedlichste fachliche und technische Nachfragen, sowie für die Versorgung mit Kaffee.

Ein Dank für die kritische Durchsicht meiner Arbeit geht an Dr. Yannick Franzke und PD Dr. Christof Holzer. Zudem möchte ich Maximilian Kronenberger und Dr. Christian Pachl für hilfreiche Kommentare zur Arbeit danken.

Für die Finanzierung meiner Arbeit danke ich dem SFB 1573 „4f for Future“.

Eine großer Dank geht an meine Eltern für die immerwährende bedingungslose Unterstützung über meine Kindheit und Ausbildungszeit hinweg.

Zuletzt möchte ich den Freundinnen und Freunden außerhalb meines Promotionsumfeldes, also aus meiner Schulzeit, der Studienzeit in Marburg und meiner Zeit in Karlsruhe, für die schönen gemeinsamen Erlebnisse und aufmunternden Gespräche danken.